



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

Diplomarbeit

Auswirkungen von Schwefel- und Stickstoffverunreinigungen bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe mittels Chemical Looping Combustion unter Verwendung eines kupferbasierten Sauerstoffträgers

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs (DI) eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften von

Mario Anton KOLLERITS, B.Sc.

0925523

unter der Leitung von

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

Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan Penthor

Projektass. Dipl.-Ing. Robert Pachler

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften, E166

Wien, Mai 2019

.....
Mario Anton Kollerits

Für meine Eltern.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt natürlich meinen Betreuern Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan Penthor und Dipl.-Ing. Robert Pachler für die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für die motivierenden Worte, die Arbeit fertigzuschreiben. Außerdem möchte ich Michael für das Korrekturlesen und seinen tollen Input danken.

Weiters möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe Zero Emission Technologies, besonders bei Stephan Piesenberger und Karl Mayer, für das tolle Klima und die Unterstützung bedanken.

Es ist mir außerdem ein Bedürfnis, all jenen danke zu sagen, die mir viel bedeuten und mich schon seit langem auf meinem Lebensweg begleiten. Allen voran möchte ich meinen Eltern, Anton und Monika, danke sagen, nicht nur für die finanzielle Unterstützung und die schöne Kindheit, die sie uns ermöglicht haben, sondern auch dafür, dass ich immer auf sie zählen konnte. Auch meinem Bruder Christoph, der es nicht immer leicht mit mir gehabt aber immer zu mir gehalten hat, gebührt Dank, sowie meiner zukünftigen Schwägerin Viktoria und meiner Nichte Valentina für die tolle Zeit und Ablenkung und die tollen Spieleabende. Meiner Oma Hermine und meinen bereits verstorbenen Großeltern Fritz, Erna und Anton, die mich immer unterstützt haben und immer ein offenes Ohr für mich hatten, möchte ich hier ebenfalls danken.

Großer Dank gilt neben meiner Familie auch meinen Freunden Bea, Michael, Peter, Sophie, Nadja, Philipp, Martin, Wolfgang, Stefanie und meinen Wegbegleitern im Studium an der TU und WU, die zu Freunden wurden, Teresa, Markus, Martin, Philipp, Jakob, Dominik, Jeremias, Michael, Daniel, Elâ, Valentina, Kani, Katja und Florian für die unzähligen tollen Abende und, dass ich mich immer auf sie verlassen konnte. Ein riesiges Dankeschön geht auch an jene Menschen, die mich auf wichtigen Etappen meines Lebens begleitet und geprägt haben, meine Tante Burgi, Prof. Lang, Gina und Barbara.

Und meinen ehemaligen RHI Arbeitskollegen Karl, Markus, Jossé und Alexander für die tolle Zeit, in der ich so viel lachen und lernen durfte. Abschließend bedanke ich mich natürlich auch bei meinem Chef Renè und dem gesamten Team vom Kraftwerk der Raffinerie Schwechat für ein tolles Arbeitsklima, spannende Aufgaben und die Möglichkeit mich sowohl beruflich als auch persönlich zu entwickeln.

Abstract

In order to cover the global energy demand, fossil fuels are still widely used. Many industrialized countries have committed themselves to prevent climate change and reduce greenhouse gases in various agreements by reducing their emissions. Carbon capture storage (CCS) is an important process to reduce CO₂ emissions into the atmosphere by separating CO₂ from the flue gas, transporting it to storage facilities and storing it there.

Chemical Looping Combustion (CLC) is a second-generation CCS technology. The advantage of this sustainable and innovative combustion technology is that air and fuel are not mixed and therefore no energy intensive gas-gas separation is necessary. The oxygen needed for combustion is transferred through the bed material which circulates between two fluidized bed units. This so-called oxygen carrier is oxidized in the air reactor (AR) and reduced in the fuel reactor (FR). This method allows combustion of the fuel without having to mix it with air. As a result, in the FR ideally only water vapor, which can be separated by a condenser, and carbon dioxide (CO₂) is formed.

Since fossil fuels, in addition to hydrocarbons may also contain other impurities such as sulfur or nitrogen, their remaining regarding emissions is of particular importance. Therefore, within this diploma thesis the effects of fuel contamination at the 120 kW_{th} pilot plant of the Vienna University of Technology are investigated and discussed. The tests were carried out under standard conditions at a nominal load of 73 kW, an FR temperature of 800 °C and an air to fuel ratio of 1.5.

A copper-based oxygen carrier called Cu15, which was prepared by impregnating CuO on a highly porous carrier (Al₂O₃) was used. Natural gas from the Viennese natural gas grid served as fuel. In order to analyze the influence of sulfur and fuel-bound nitrogen, H₂S was added at a concentration of up to 2000 ppm and NH₃ at a concentration of up to 16200 ppm.

In order to examine the effects and the remaining of sulfur and fuel-bound nitrogen on the particles, a sample of the oxygen carrier was taken at each operating point. The exhaust gas flows of AR and FR were analyzed for H₂S, SO₂ and NH₃ and NO_x. In all experiments, a drop in the methane conversion and the CO₂ yield could be detected as soon as H₂S and NH₃ was added to the fuel stream. H₂S could be completely converted into SO₂ in the FR. NH₃ was almost completely converted and reduced to N₂.

Kurzfassung

Um den weltweiten Energiebedarf decken zu können, werden nach wie vor fossile Brennstoffe verwendet. Im Kampf gegen den Klimawandel und zur Reduktion der Treibhausgase haben sich viele Industriestaaten in unterschiedlichen Abkommen dazu verpflichtet ihre Emissionen zu reduzieren. Carbon Capture Storage (CCS) ist dabei ein Prozess zur Reduktion von CO₂-Emissionen in die Atmosphäre, indem CO₂ aus dem Rauchgas abgeschieden, in Lagerstätten transportiert und dort gelagert wird.

Chemical Looping Combustion (CLC) stellt eine CCS Technologie zweiter Generation dar. Der Vorteil dieser nachhaltigen und innovativen Verbrennungstechnologie ist die, dass Luft und Brennstoff nicht vermischt werden und dadurch keine aufwendige Gas-Gas Trennung notwendig ist. Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wird durch das Bettmaterial, das zwischen zwei Wirbelschichteneinheiten zirkuliert, übertragen. Dieser sogenannte Sauerstoffträger wird dabei in einem Luftreaktor (engl. air reactor; AR) oxidiert und im Brennstoffreaktor (engl. fuel reactor; FR) reduziert. Diese Methode ermöglicht eine Verbrennung des Brennstoffes, ohne diesen mit Luft vermischen zu müssen. Dadurch entsteht im FR idealerweise nur Wasserdampf, der durch einen nachgeschalteten Kondensator abgetrennt werden kann, und Kohlenstoffdioxid (CO₂).

Da fossile Brennstoffe, neben Kohlenwasserstoffen auch andere Verunreinigungen wie Schwefel oder Stickstoff enthalten können, ist deren Verbleib hinsichtlich Emissionen von besonderer Bedeutung. In der vorliegenden Diplomarbeit werden deshalb die Auswirkungen von Brennstoffverunreinigungen an der 120 kW_{th} Pilotanlage der TU Wien untersucht und diskutiert. Die Versuche wurden unter Standardbedingungen bei einer Nennlast von 73 kW, einer FR Temperatur von 800 °C und einer Luftzahl von 1,5 durchgeführt.

Dabei wurde ein auf Kupfer basierender Sauerstoffträger, namens Cu₁₅, verwendet, der durch Imprägnierung von CuO auf einem hochporösen Trägermaterial (Al₂O₃) hergestellt wurde. Als Brennstoff dient Erdgas aus dem Wiener Erdgasnetz, dem H₂S in einer Konzentration von bis zu 2000 ppm und NH₃ in einer Konzentration von bis zu 16200 ppm zu dosiert wurde, um den Einfluss von Schwefel und brennstoffgebundenem Stickstoff zu analysieren.

Um die Auswirkungen und den Verbleib von Schwefel und brennstoffgebundenem Stickstoff auf die Partikel untersuchen zu können, wurde bei jedem Betriebspunkt eine Probe des Sauerstoffträgers genommen. Die Abgasströme des AR und FR wurden auf H₂S, SO₂ sowie NH₃ und NO_x analysiert. Bei allen Versuchen konnte ein Abfall des Methanumsatzes und der CO₂-Ausbeute festgestellt werden, sobald H₂S und NH₃ in den Brennstoffstrom zu dosiert wurden. H₂S konnte im FR vollständig in SO₂ umgesetzt werden. NH₃ wurde nahezu vollständig umgesetzt und zu N₂ reduziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Klimawandel	1
1.2	Klimaschutzstrategien und der globale Energiebedarf	2
1.3	Kohlenstoffdioxid – Abscheidung, Transport und Speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS)	4
1.4	Zielsetzung der Arbeit	7
2	Theoretischer Hintergrund	8
2.1	Wirbelschicht	8
2.1.1	Charakterisierung von Partikel	8
2.1.2	Strömungsformen und Existenzbereich von Wirbelschichten	10
2.2	Chemical Looping Combustion	14
2.2.1	Sauerstoffträger (Oxygen Carrier)	15
2.2.2	Reaktorsystem	20
2.2.3	Einfluss von Brennstoffverunreinigungen	21
3	Empirischer Teil	25
3.1	120 kW _{th} CLC Pilotanlage	25
3.1.1	Gasanalyse	28
3.2	Charakterisierung Sauerstoffträger (Oxygen Carrier)	29
3.2.1	Kupferbasierter Sauerstoffträger Cu ₁₅	29
3.2.2	Bestimmung des Oxidationsgrades des Sauerstoffträgers	29
3.2.3	SEM - Rasterelektronenmikroskop	30
3.2.4	TGA - Thermogravimetrische Analyse	31
3.2.5	XRF - Röntgenfluoreszenzanalyse	31
3.3	Prozesssimulation und Datenevaluierung	31
3.3.1	Prozessmodellierungssoftware IPSEpro	31
3.3.2	Die AET Bibliothek	33
3.3.3	IPSEpro Modell der 120 kW _{th} Pilotanlage	34
4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	CLC Betriebsbedingungen und Parameter	35
4.1.1	H ₂ S im Brennstoffstrom	37
4.1.2	NH ₃ im Brennstoffstrom	37
4.2	Parameter zur Beschreibung des CLC Prozesses	38
4.3	Partikelanalyse des Sauerstoffträgers Cu ₁₅	39
4.3.1	Rasterelektronenmikroskop (SEM)	39
4.3.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	41

4.4	Performanceanalyse unter Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff	43
4.4.1	Effekt von H_2S im Brennstoffstrom	43
4.4.2	Effekt von NH_3 im Brennstoffstrom	46
4.4.3	Einfluss des Feststoffinventars	48
4.4.4	Einfluss des globalen Feststoffumlaufs, bzw. Massenstromdichte G_S	49
4.4.5	Einfluss der Unreinheiten auf den Feststoffumsatz	51
4.4.6	Massenbilanzen für Schwefel und Stickstoff.....	52
4.5	Auswirkungen auf die Gaszusammensetzung und Emissionen	56
4.5.1	Effekt von H_2S	56
4.5.2	Effekt von NH_3	59
5	Zusammenfassung.....	61
	Nomenklatur.....	62
	Literaturverzeichnis	64
	Abbildungsverzeichnis	69
	Tabellenverzeichnis	71

1 Einführung

1.1 Klimawandel

Mit Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert reichten traditionelle Primärenergieträger nicht länger aus, um den erforderlichen Energiebedarf zu decken. Aus diesem Grund machte die Förderung von fossilen Primärenergieträgern, wie Kohle und Rohöl, große Fortschritte. Mit ihnen war es, durch die großen Mengen, möglich, die steigende Energienachfrage zu erfüllen. Das Wirtschaftswachstum und die steigende Weltbevölkerung führten zu einem Anstieg des globalen Primärenergiebedarfs, von 34 EJ in 1890 auf 570 EJ in 2016 [1-3].

Der Klimawandel umfasst die globale Erwärmung, bezieht sich aber auf eine größere Bandbreite an Veränderungen, die sich auf unserem Planeten ereignen. Dazu gehören der Anstieg des Meeresspiegels, höhere Temperaturen in der Atmosphäre und den Ozeanen, aber auch schrumpfende Berggletscher. In jedem der drei letzten Jahrzehnte wurde die Erdoberfläche sukzessive wärmer als in allen vorherigen Jahrzehnten seit 1850. Die global gemittelten Land- und Meeresoberflächentemperaturdaten zeigen eine Erwärmung von 0,85 °C im Zeitraum von 1880 bis 2012. Im Zeitraum von 1901 bis 2010 stieg der globale mittlere Meeresspiegel um 19 cm und damit um den größten Wert der letzten zwei Jahrtausenden [4].

Durch Beobachtungen des Klimawandels ist der Treibhauseffekt allgemein bekannt geworden. Doch bereits im frühen 19. Jahrhundert beschreibt der französische Mathematiker Jean Baptiste Joseph Fourier Prinzipien und wissenschaftliche Hintergründe in *Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires* [5]. Dabei skizziert er den Einfluss der Gasatmosphäre auf die Temperatur der Erdatmosphäre und erwähnte die Auswirkungen der menschlichen Industrie auf das Klima. Tyndall baut auf den Prinzipien Fouriers, Energie aus dem sichtbaren Licht der Sonne als Wärme in verschiedenen Gasen einzufangen, auf und erforscht solche experimentell. 1861 identifizierte er Wasserdampf (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) als solche Gase [6]. Arrhenius stellte einen Zusammenhang zwischen CO₂-Konzentration und Erdoberflächentemperatur her [7].

Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) schlussfolgert, dass der Einfluss des Menschen auf das Klimasystem bewiesen ist und die jüngsten anthropogenen Emissionen von Treibhausgasen die höchsten in der Geschichte sind. Neben den natürlichen Treibhausgasen, wie Wasserdampf, die Leben auf der Erde erst ermöglichen, sind die vom Menschen verursachten Treibhausgase (CO₂, CH₄, N₂O, etc.) die wesentliche Triebkraft des Treibhauseffekts. Aufgrund der großen Mengen ist CO₂, das als Nebenprodukt bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe auftritt, am kritischsten. So stieg die CO₂-Konzentration von

ca. 280 ppm vor der Industrialisierung auf ca. 400 ppm im Jahr 2015. Diese Gase bleiben in der Erdatmosphäre, absorbieren den langwelligen Anteil der Sonnenstrahlung und reduzieren damit die Wärme, die ins Weltall zurückgestrahlt wird, siehe Abbildung 1.1 [4, 8].

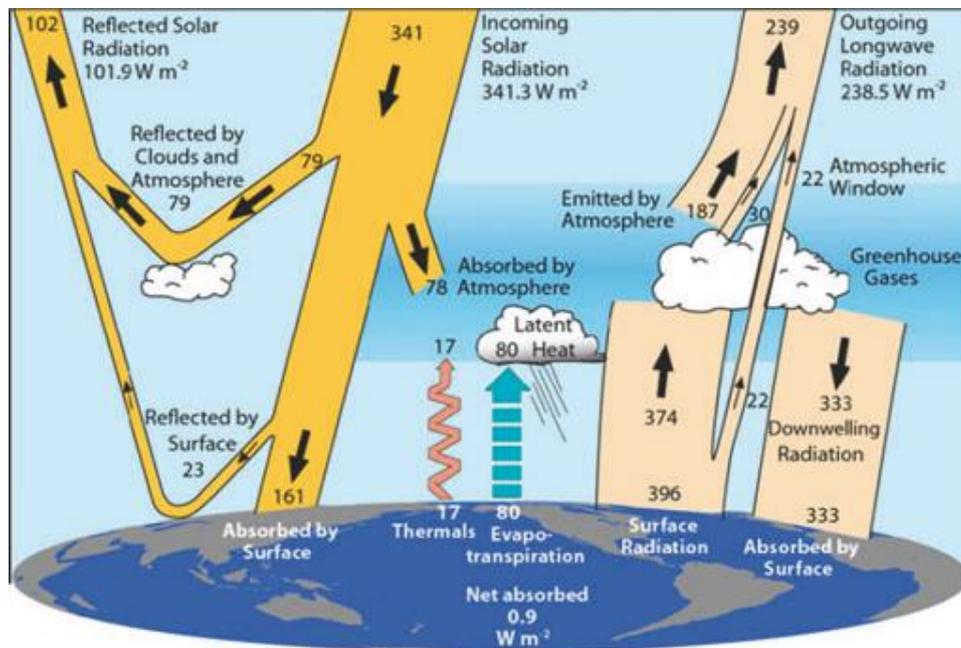


Abbildung 1.1: Übersicht der Energiebilanz der Erde [9].

1.2 Klimaschutzstrategien und der globale Energiebedarf

Seit mehr als zwei Dekaden gibt es Anstrengungen und verschiedene Abkommen (Rio 1992, Kyoto 1997, Bali 2007, Kopenhagen 2009 und Doha 2013), mit dem Ziel, die Treibhausgase in der Atmosphäre zu reduzieren. So verpflichteten sich die unterzeichnenden Staaten 1997 in Kyoto, ihre Treibhausgasemissionen bis 2020 um mindestens 18% gegenüber 1990 zu reduzieren.

Im Dezember 2015 wurde, im Zuge der Pariser United Nations Frameworks Convention in Climate Change (UNFCCC) Konferenz (COP21), ein neuer Meilenstein erreicht. Dieses Pariser Abkommen setzt das Ziel, den Anstieg der globalen mittleren Durchschnittstemperatur auf unter 2°C über vorindustriellem-Level zu halten und beschreibt Wege, mit denen dies erreicht werden kann [3].

So definiert die International Energy Agency (IAE) drei Hauptszenarien:

- Das „Current Policies Scenario“: Zeigt jenen Weg, in dem die Strategieziele wenig ehrgeizig oder gar nicht erreicht werden. Außerdem gibt es keine neuen Maßnahmen oder Adaptierungen, bzw. Verbesserungen, der bestehenden Strategie.
- Das „New Policies Scenario“: Hier wird der Weg widerspiegelt, der von Regierungen erwartet wird, wenn sie bereits bestehende Richtlinien, auch wenn noch nicht umgesetzt, erfüllen. Diese Maßnahmen würden zu einem reduzierten Zuwachs an energiebezogenen CO₂-Emissionen von durchschnittlich 2,4% jährlich bis 2040 führen und damit weiter steigen. Dies würde bedeuten, dass die Durchschnittstemperatur bis 2100 um 2,7 °C steigt.
- Das „450-Scenario“: Hier wird, im Gegensatz zu den beiden bereits erwähnten Szenarien, von einer Vision, wo der Energiesektor 2040 stehen soll, zurückgerechnet. Dabei stehen die Dekarbonisierung des Energiesystems und Effizienzverbesserungen im Mittelpunkt. So sollen 2040 fast 60% der gesamten Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien stammen, die Hälfte davon aus Photovoltaik und Windkraft. Dieses Szenario entspricht einer 50%-Wahrscheinlichkeit das 2 °C-Ziel zu erreichen.

Erneuerbare Energien und Energieeffizienz sind die wichtigsten Faktoren, um die Pariser Klimaschutzziele zu erreichen, siehe Abbildung 1.2. Im Speziellen werden im World Energy Outlook drei Hauptpfeiler zur Erreichung der Ziele beschrieben, die Elektrifizierung des Straßenverkehrs, die Entkarbonisierung des Energiesektors und eine bessere Gebäudedämmung hinsichtlich Heiz- und Kühlbedarf. Weitere Ansätze sind die vermehrte Verwendung emissionsarmer Brennstoffe, wie H₂ und Erdgas oder nuklearer Energie, aber auch CO₂-Abscheidung und dessen Speicherung.

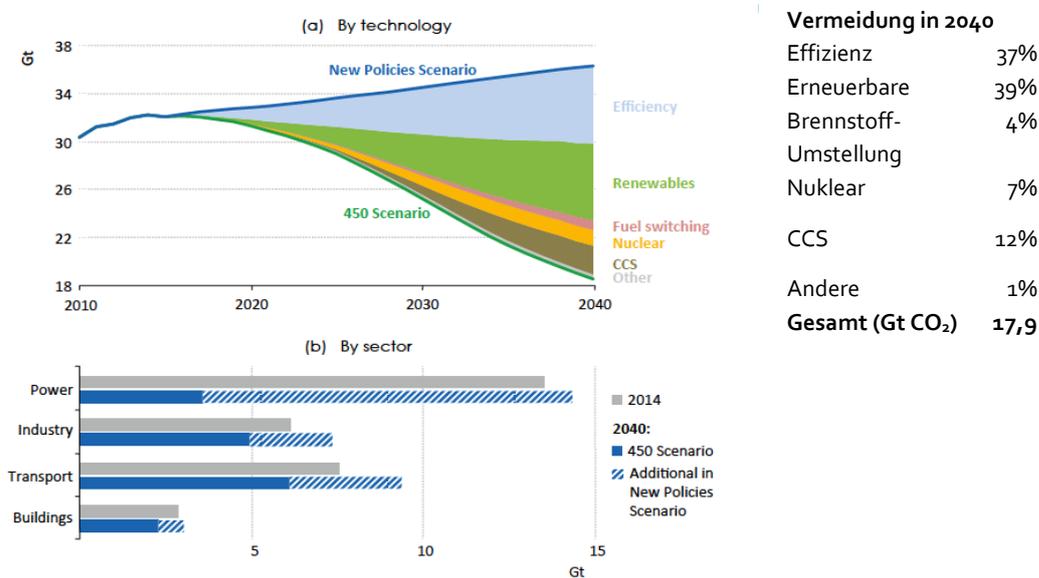


Abbildung 1.2: Globale CO₂-Emissionsreduzierung im „New Policies“ und „450 Szenarios“[3].

1.3 Kohlenstoffdioxid – Abscheidung, Transport und Speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS)

Um die Ziele des Pariser Abkommens erreichen zu können, ist eine schnelle und umfangreiche Bereitstellung aller emissionsarmen Technologien erforderlich. Gerade bei industriellen Prozessen und bei der Energieerzeugung durch Nutzung fossiler Brennstoffe ist Carbon Capture and Storage (CCS) die einzige Technologie, die in der Lage ist, signifikante Emissionsreduktionen zu erzielen [10].

Der Begriff CCS beinhaltet ein ganzes Portfolio an Technologien. Es beschreibt Verfahren zur CO₂ Abscheidung, zur Trennung, zum Transport, zur Speicherung und zur Überwachung. Bei den Verfahren zur Abscheidung zählt man die Post-Combustion-, die Pre-Combustion- und die Oxyfuel-Technologie zu jenen der ersten Generation, den Chemical Looping-Prozess zur zweiten [11-13], siehe Abbildung 1.3.

- „Post-Combustion“: Hier wird CO₂ vom Rauchgas getrennt, das bei der Verbrennung von Primärbrennstoffen entsteht. Zur Trennung können unterschiedliche Prozesse, wie Membranverfahren, Destillation und Adsorption verwendet werden. Die gängigste Methode ist jedoch die Absorption mittels Aminwäsche. Durch die hohe Reaktionsrate und ihre Anwendbarkeit bei niedrigen CO₂-Partialdruck, sind Aminwäscher bestens geeignet, um selektiv Gaskomponenten aus Abgasen auszuwaschen. Durch den hohen Stickstoffanteil im Rauchgas, ist die CO₂-Konzentration üblicherweise relativ niedrig und reicht, je nach Brennstoff, von 4% bis 15%.
- „Pre-Combustion“: In einem der Verbrennung vorangehenden Schritt wird fester Brennstoff, überwiegend Kohle, vergast. Dabei entsteht Synthesegas, hauptsächlich aus Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO). In einem weiteren Schritt, der Wassergas-Shift-Reaktion, mit Wasserdampf erhält man CO₂ und H₂, das im folgenden Verbrennungsprozess verwendet wird. Gegenüber der Post-Combustion Technologie sind hier höhere CO₂-Konzentrationen (>20%) möglich.
- „Oxy-Fuel Combustion“: Hier wird reiner Sauerstoff, anstelle von Luft, mit rezirkulierendem Abgas zur Verbrennung verwendet. Damit wird der Stickstoffgehalt reduziert und erhält so ein Rauchgas, das im Wesentlichen aus CO₂, Wasserdampf, Partikel und SO₂ besteht. Einer hohen tolerierbaren CO₂-Konzentration, je nach verwendetem Brennstoff zwischen 80-98%, stehen hier hohe Kosten für die Produktion von Sauerstoff gegenüber.
- „Unmixed Combustion“: Beschreibt eine Form der Verbrennung, bei der Luft und Brennstoff nicht vermischt werden. Der große Vorteil dieser Technologie liegt darin, dass keine Gas-Gas Trennung notwendig ist. In Kapitel 2.2 wird diese Technologie anhand von Chemical Looping Combustion erläutert, bei der der Sauerstofftransport durch Metalloxide stattfindet.

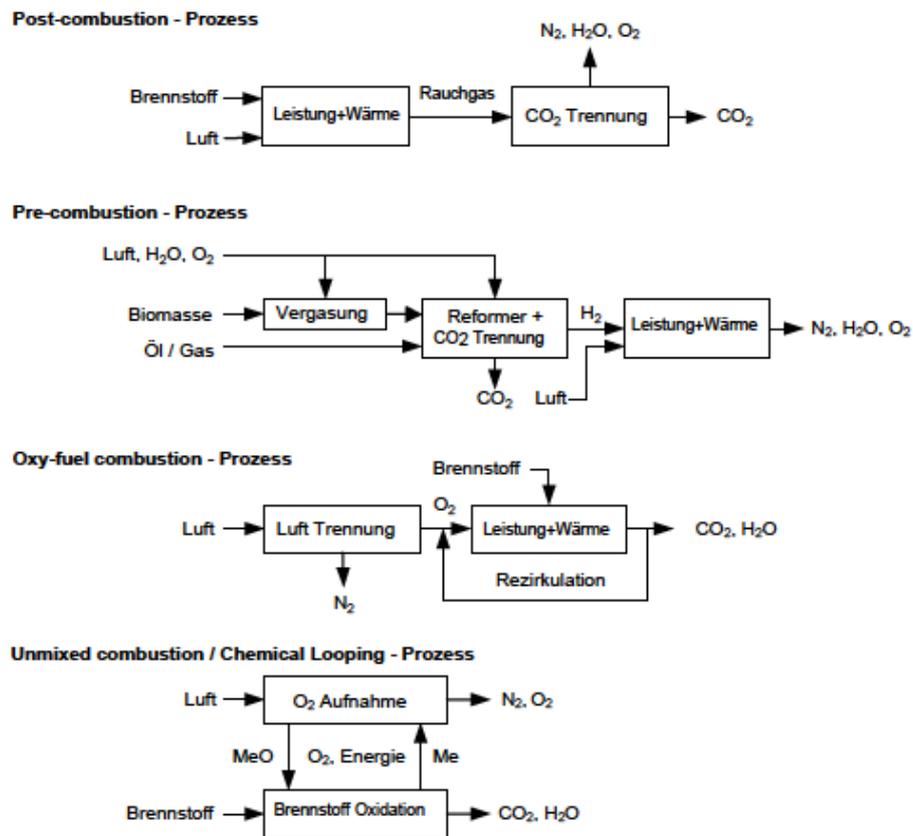


Abbildung 1.3: CCS – Prozesse, adaptiert von [12-14].

Nach der Verflüssigung (typischerweise über 80 bar um 2-Phasenströmungen zu vermeiden) von CO₂ erfolgt der weitere Transport, unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Faktoren, bevorzugt über Pipelines, bei weiteren Entfernungen der Speicherstätte auch per Schiff.

CO₂ kann einerseits in geologischen Speichern, mittels Injizieren in poröse Gesteinsformen unterhalb der Erdoberfläche und andererseits in Meeresspeichern, in Tiefen größer als 1km, gelagert werden. Bei der geologischen Speicherung unterscheidet man drei Arten, Öl- und Gaslagerstätten, tiefe saline Formationen (in 0,7-1 km Tiefe) und nicht abbaubare Kohlelagerstätten [11, 13]. Abbildung 1.4 zeigt die CCS Kette, vom Brennstoff bis hin zur Lagerung.

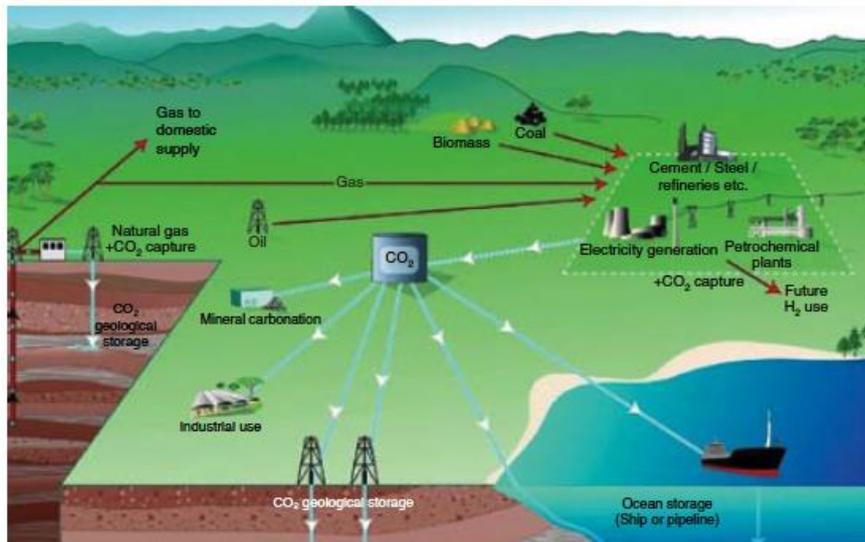


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung von CO₂-Capture von industriellen Quellen.

Abbildung 1.5 zeigt die erhöhte CO₂-Produktion von Kraftwerken mit CCS. Dies resultiert aus dem zusätzlichen Energiebedarf (ca. 10-40% mehr), der für die Abscheidung, den Transport und die Speicherung benötigt wird. Kraftwerke können den CO₂ Ausstoß, der durch Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht, allerdings mit Hilfe von CCS deutlich senken.

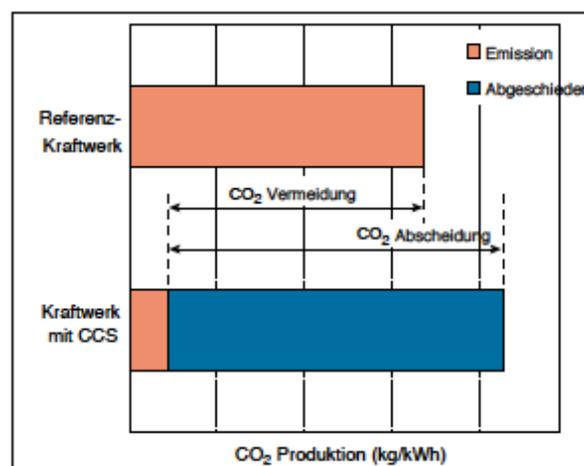


Abbildung 1.5: CCS von Kraftwerken [13].

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Chemical Looping Combustion (CLC) ist eine innovative und nachhaltige Verbrennungstechnologie, die großes Potential besitzt CO_2 aus Rauchgas abzutrennen. Diese Technologie konnte über die letzten Jahre in mehreren tausend Betriebsstunden mit unterschiedlichen Sauerstoffträgern getestet und weiterentwickelt werden. Im Fokus standen hier vor allem die Performance hinsichtlich des Brennstoffumsatzes und des Sauerstoffträgers.

Neben der generellen Performance des Prozesses sind auch die Auswirkungen von Brennstoffverunreinigungen von besonderem Interesse, da sie einen wesentlichen Einfluss auf die Performance des Prozesses und die Emissionen haben können. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Diplomarbeit Versuche mit einem kupferbasierter Sauerstoffträger (Cu_{15}) an der $120 \text{ kW}_{\text{th}}$ Pilotanlage der TU Wien durchgeführt.

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden die Auswirkungen von Brennstoffverunreinigungen mit Schwefel und brennstoffgebundenem Stickstoff untersucht und diskutiert. Dabei wurden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Partikelanalyse von Cu_{15} ,
- Auswirkungen auf die Prozessperformance und
- Verbleib und Einfluss auf Gaszusammensetzung und Emissionen.

Teile dieser Diplomarbeit zugrundeliegenden Versuche und die daraus generierten Ergebnisse wurden zusammen mit Robert F. Pachler, Stefan Penthor, Karl Mayer und Hermann Hofbauer publiziert [41].

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Wirbelschicht

Die Anwendungsgebiete von Wirbelschichten erstrecken sich über weite Bereiche industrieller Prozesse und können dabei in chemische und physikalische Prozesse unterteilt werden. Beispiele für Anwendungen physikalischer Prozesse reichen von rein mechanischen (Mischen) bis Wärme- und Stoffübergang (Trocknen, Beschichten). Chemische Prozesse wären beispielsweise Vergasung oder Verbrennung. Von einer Wirbelschicht spricht man, wenn in einem zylinderförmigen Behälter mit einem porösen Boden ein Bettmaterial von unten nach oben von einem Fluid (Gas, Flüssigkeit) durchströmt wird und die Fluidgeschwindigkeit über der Lockerungsgeschwindigkeit liegt.

2.1.1 Charakterisierung von Partikel

Das Bettmaterial besteht aus einer hohen Anzahl an sich bewegenden Einzelpartikel und wird auch als Haufenwerk bezeichnet. Für etwaige Berechnungen ist es notwendig, die Partikel hinsichtlich Größe, Form, Dichte, Verteilung sowie Porosität und Schüttdichte des Haufwerks zu charakterisieren. Aus diesem Grund werden verschiedene Äquivalentdurchmesser definiert, die sich auf das Volumen und/oder die Oberfläche beziehen.

Tabelle 2.1: Partikeleigenschaften.

Symbol	Name	Formel
d_p	Siebdurchmesser	-
d_s	oberflächenbezogener Durchmesser	$d_s = \sqrt{S_p/\pi}$
d_v	volumenbezogener Durchmesser	$d_v = \sqrt[3]{6V_p/\pi}$
d_{sv}	oberflächen/volumenbezogener Durchmesser	$d_{sv} = 6V_p/S_p$
ρ_p	Partikeldichte	$\rho_p = m_p/V_p$
ρ_b	Schüttdichte	$\rho_b = \Sigma m_p/V_p$
ε_b	Festbettporosität	$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}$
ψ	Formfaktor	$\psi = \left(\frac{d_v}{d_s}\right)^2$

Üblicherweise besitzen reale Partikel keine perfekte Kugelform. Für diesen Fall wird ein Formfaktor ψ verwendet, der Werte von $\psi = 1$ für perfekt kugelförmig bis nahe $\psi = 0$ für stark deformierte Partikel annimmt.

Geldart unterteilt Schüttgüter hinsichtlich ihres Fluidisierungsverhaltens in vier Gruppen (A bis D). Abbildung 2.1 zeigt die Klassifizierung der Feststoffpartikel anhand ihres mittleren Partikeldurchmessers und der Dichtedifferenz zwischen Feststoffpartikel und Fluidisierungsgas ($\rho_s - \rho_f$) [15]. Molerus zeigte, dass zwischen den Gruppen keine scharfen Grenzen, sondern Übergangsbereiche existieren [16].

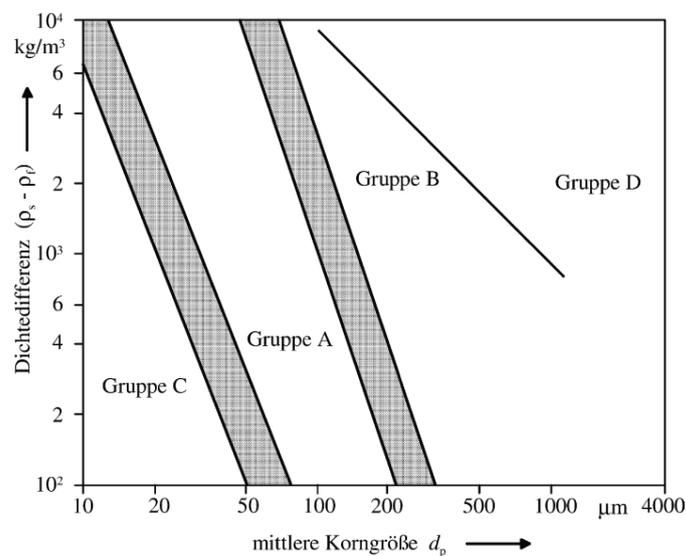


Abbildung 2.1: Abgrenzung der Schüttguttypen nach Geldart [15], Grenzlinien nach Molerus [16] aus [17].

Die Schüttguttypen können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- Gruppe C (0-30 μm , *cohesive*)
Hier fasst man feinkörniges, kohäsives Gut zusammen, das nur schwer oder gar nicht fluidisierbar ist, da die Haftkraft zwischen den Partikeln größer ist als die Strömungskraft vom Gas, beispielsweise bei Zement oder Mehl.
- Gruppe A (30-100 μm , *aeratable*)
Bei Überschreiten des Lockerungspunktes expandieren Wirbelschichten dieser Gruppe zunächst homogen. Bei höheren Gasgeschwindigkeiten tritt Blasenbildung auf. Ein Beispiel wären hier Katalysatoren im Bereich des Fluid Catalytic Cracking (FCC).

- Gruppe B (100-1000 μm , *sand-like*)
Direkt beim Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit tritt Blasenbildung auf und sorgt damit für gute Feststoffdurchmischung (zum Beispiel Sand).
- Gruppe D (>1000 μm , *sputable*)
Kennzeichnet Partikel mit großem Durchmesser und hoher Dichte, die das Fluidisieren erschweren. Als Beispiel wären hier Kaffeebohnen zu nennen.

2.1.2 Strömungsformen und Existenzbereich von Wirbelschichten

Zur Beschreibung der Strömungsformen und den Grenzgeschwindigkeiten, die die Bereiche Festbett/Wirbelschicht und Wirbelschicht/Transport trennen, eignet sich ein Druck/Geschwindigkeitsdiagramm (Abbildung 2.2).

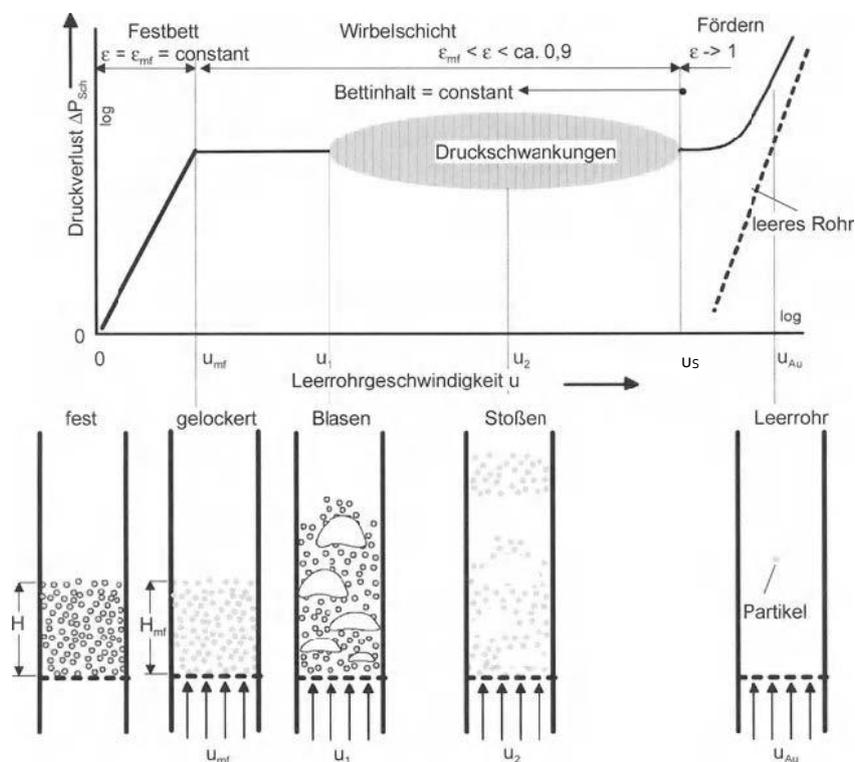


Abbildung 2.2: Druck/Geschwindigkeitsprofil und Strömungsregime für Wirbelschichten [18, 19].

Betrachtet man einen mit Feststoffpartikel gefüllten Behälter und bringt von unten, durch einen porösen Boden ein Fluid ein, so beobachtet man zunächst ein Festbett. Das Fluid strömt bei niedriger Geschwindigkeit durch die Hohlräume der Schüttung, ohne die Packungsstruktur zu ändern. Die Leerrohrgeschwindigkeit (U) ist über den Gasvolumenstrom pro

Rohrquerschnitt definiert. Mit dieser lassen sich die einzelnen Bereiche einer Wirbelschicht beschreiben.

Der Druckabfall im Festbett wird abhängig von der Reynoldszahl (siehe Tabelle 2.2) mittels Carman-Kozeny Gleichung oder der Gleichung nach Ergun, bei der auch ein turbulenter Term berücksichtigt werden muss, berechnet. Die nachstehenden Formeln enthalten Variablen, die im Kapitel Nomenklatur näher erläutert werden.

- Carman-Kozeny Gleichung für $Re < 1$

$$\frac{\Delta p}{H} = 180 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{SV}^2} \quad (2.1)$$

- Gleichung nach Ergun für $Re > 1$

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{SV}^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g U^2}{d_{SV}} \quad (2.2)$$

Bei zunehmender Gasgeschwindigkeit steigt der Druckverlust an. Erreicht man die Lockerungsgeschwindigkeit (u_{mf} , Minimalfluidisationsgeschwindigkeit) geht das Festbett in den Wirbelschichtzustand über. Für den Bereich der Wirbelschicht ergibt sich der Druckverlust, der unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und daher für den Bereich zwischen Lockerungspunkt und Schwebegeschwindigkeit nahezu konstant ist, zu Formel (2.3).

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot H \quad (2.3)$$

In diesem Bereich können Blasenströmungen (u_1) und Stoßströmungen (u_2) beobachtet werden, die zu minimalen Druckschwankungen führen. Bei einer Blasenströmung expandiert das Bett und die Schüttung wird von Gasblasen durchströmt, die sich am Boden bilden und nach oben strömen. Bei einer stoßenden Strömung vereinen sich die Gasblasen beim Aufsteigen und werden so groß, dass sie den ganzen Wirbelschichtquerschnitt ausfüllen. Steigt die Leerrohrgeschwindigkeit weiter an, vereinigen sich die Gasblasen bei hohen Gasmengen und es sind Feststoffstrahlen beobachtbar. Man spricht hier von einer turbulenten Wirbelschicht. Bei Geschwindigkeiten über der Schwebegeschwindigkeit u_s werden Partikel aus der Wirbelschicht ausgetragen, u_{Au} .

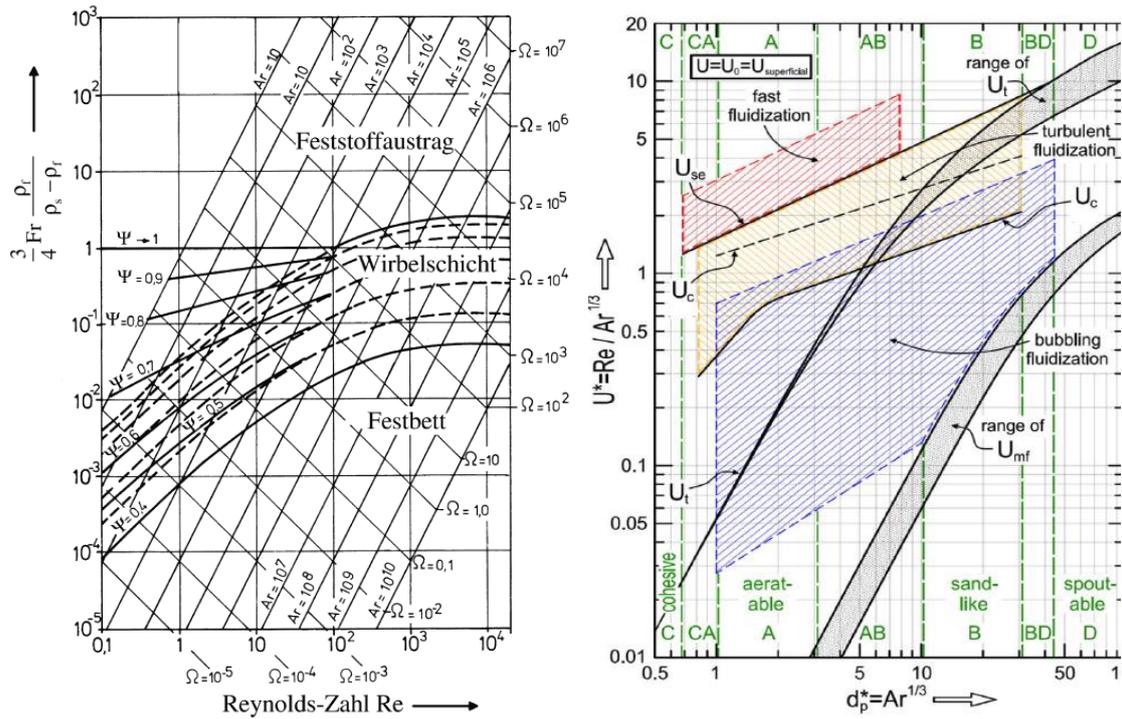


Abbildung 2.3: Zustandsdiagramm nach Reh (links) [20] und nach Grace (rechts) [21-23].

Zur Beschreibung des Strömungsverhaltens werden Zustandsdiagramme verwendet. Die praktisch nützlichsten und weitest verbreiteten davon sind das Diagramm von Reh, beziehungsweise von Bi und Grace, siehe Abbildung 2.3. Beide Zustandsdiagramme basieren auf dimensionslosen Kennzahlen, die das Strömungsverhalten, unabhängig von anlagenspezifischen Größen, beschreiben, siehe Tabelle 2.2. Im Diagramm von Bi und Grace wird die dimensionslose Geschwindigkeit U^* über dem dimensionslosen Partikeldurchmesser d_p^* dargestellt und zeigt eine Differenzierung von blasenbildender und turbulenter Wirbelschicht. Der Existenzbereich von stoßenden Wirbelschichten kann in keinem der beiden Zustandsdiagramme dargestellt werden, da dieser von der Bettgeometrie abhängt und damit dimensionsbehaftet ist [21-24].

Tabelle 2.2: Dimensionslose Kennzahlen in der Wirbelschichttechnik [17].

Symbol	Name	Formel
Ar	Archimedes Zahl	$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{SV}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}$
Fr	Froude Zahl	$Fr = \frac{U^2}{g \cdot d_p}$
Re	Reynolds Zahl	$Re = \frac{\rho_g \cdot U \cdot d_p \cdot \psi}{\mu}$
Ω	Kennzahl im Zustandsdiagramm	$\Omega = \frac{u^3 \cdot \rho_g^2}{g \cdot \mu \cdot (\rho_p - \rho_g)}$

2.2 Chemical Looping Combustion

Das grundlegende Prinzip zu Chemical Looping Combustion geht auf ein Patent von Gilliland und Lewis aus dem Jahr 1954 zurück [24]. Sie zeigen in „Production of Pure Carbon Dioxide“ eine Methode zur Erzeugung von reinem CO₂ aus oxidierbarem kohlenstoffhaltigem Material, also auch aus festen Brennstoffen.

Die Bezeichnung Chemical Looping Combustion wurde erstmals von Ishida et al. [25] im Jahr 1987 im Zuge einer Untersuchung eines nicht gemischten Verbrennungsprozesses (unmixed combustion, siehe Abbildung 1.3) verwendet, bei dem Metalloxide selektiv Sauerstoff von einem Reaktor zu einem anderen transportierten. Das Verfahren besteht aus zwei Schritten. Zunächst transportiert ein Sauerstoffträger (Oxygen Carrier) den für die Oxidation notwendigen Sauerstoff von einem AR in den FR, um den Brennstoff vollständig zu CO₂ und H₂O zu oxidieren. Dieser Sauerstoffträger verlässt den FR in reduziertem Zustand und wird im AR erneut oxidiert. Abbildung 2.4 zeigt das Grundkonzept der Verbrennung. Durch Kondensation von Dampf, mittels Kühlung, kann konzentriertes CO₂ aus dem FR-Abgasstrom erhalten werden. Der AR Abgasstrom enthält den restlichen Sauerstoff (O₂) und Stickstoff (N₂).

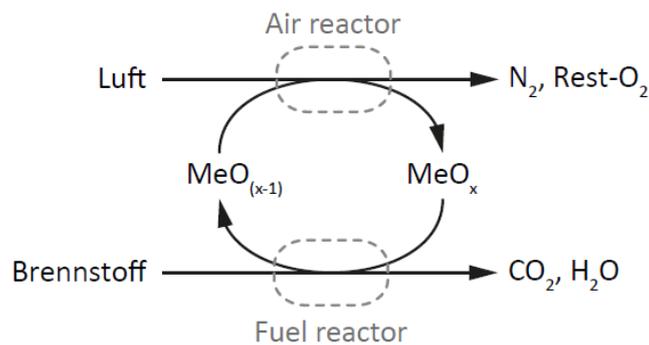


Abbildung 2.4: Grundkonzept von Chemical Looping Combustion.

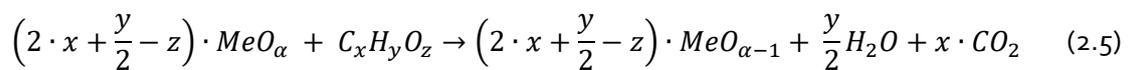
Gas-Gas Abscheidungsprozesse, die bei der CO₂ Abscheidung (Pre- und Post-Combustion) oder der O₂ Abscheidung von Luft (Oxyfuel Combustion) nötig sind, erfordern einen enormen Energiebedarf. In der Chemical Looping Combustion werden Brennstoff und Luft allerdings nie vermischt weshalb dieser Prozess als „unmixed combustion“ klassifiziert werden kann [26].

Wenn ein geeignetes Metalloxid als Sauerstoffträger verwendet wird, kann der Chemical Looping Combustion Prozess so betrieben werden, dass das Abgas aus dem FR nur aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid besteht und nach Kondensation des Dampfes eine Verdichtung und Speicherung von CO₂ möglich ist.

Im AR wird der Sauerstoffträger im Kontakt mit freiem O_2 aus dem zugeführten Luftstrom oxidiert, Formel (2.4).



Analog dazu wird der Sauerstoffträger im FR reduziert und der Brennstoff oxidiert. Dies lässt sich mit Reaktionsgleichung (2.5) beschreiben.



2.2.1 Sauerstoffträger (Oxygen Carrier)

Das Ziel der Chemical Looping Combustion ist es, einen CO_2/H_2O Strom aus dem FR bereitzustellen, der idealerweise frei von anderen Gasbestandteilen ist und keinen Kohlenstoff in den AR verliert.

Dabei sind zwei Bestandteile essentiell, um dieses Ziel zu erreichen:

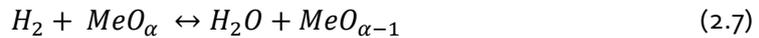
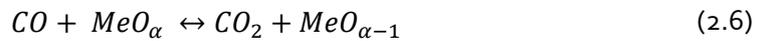
- ein passender Sauerstoffträger und
- ein passendes Reaktorsystem (siehe Kapitel 2.2.2).

Der Sauerstoffträger (engl. oxygen carrier; OC) ist dafür verantwortlich, dass der Sauerstoff vom AR in den FR transportiert wird. Dabei ist das Material aus dem dieser besteht von entscheidender Bedeutung für den gesamten Prozess und dessen Performance. Hunderte Materialien wurden bisher, überwiegend im Festbett (fixed beds), getestet [27]. Viele davon auch unter Laborbedingungen in Wirbelschichten. Bedeutend weniger allerdings wurden unter kontinuierlichen Bedingungen untersucht. Labortests geben zwar einen Hinweis darauf, welche Materialien voraussichtlich nicht funktionieren, aber keinen Beweis, dass die Eigenschaften auch im realen Langzeitbetrieb ausreichend Beständigkeit bieten.

Hier rücken vor allem vier Metalle, Fe, Ni, Cu und Mn in den Fokus der Forschung. Gestützt werden sie durch ein inertes Trägermaterial, wie Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, TiO_2 oder ZrO_2 . Der Grund dafür ist, dass durch das Trägermaterial die Eigenschaften (u.a. mechanische Festigkeit) wesentlich verbessert werden.

Eine Übersicht über getestete Sauerstoffträger findet man in Adànez et al. [27]. Die Anforderungen an Sauerstoffträger sind [12, 27]:

- Thermodynamische Voraussetzungen zur Oxidation von CO und H₂ zu CO₂ und H₂O, aber auch um selbst oxidiert zu werden im AR



- Hohe Sauerstofftransportkapazität
- Hohe Festigkeit der Struktur zur Aufrechterhaltung der Reaktivität trotz häufigen Oxidierens und Reduzierens
- Hohe mechanische Stabilität (Abriebfestigkeit)
- Keine Agglomeration in Wirbelschichten bei hohen Temperaturen
- Geringe Toxizität für Mensch und Umwelt
- Niedriger Preis im Verhältnis zur Lebensdauer

Ni-basierte Sauerstoffträger sind die am ausführlichsten und intensivsten getesteten OCs. Sie zeichnen sich durch hohe Reaktivität, gute Performance bei hohen Temperaturen und durch nahezu vollständigen CH₄ Umsatz aus. Nickel ist aber teurer als andere Metalle und toxisch.

Um unterschiedliche Sauerstoffträger vergleichen zu können, werden Parameter eingeführt. Der wichtigste Parameter ist die Sauerstofftransportkapazität R_{OC} . Mithilfe dieser Kennzahl lässt sich bestimmen, wieviel Sauerstoff durch den Sauerstoffträger aufgenommen werden kann. Die Masse m_{ox} ist dabei die vollständig oxidierte und m_{red} die vollständig reduzierte Probe.

$$R_{OC} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (2.8)$$

Um den durchschnittlichen Oxidationszustand des Bettmaterials zu quantifizieren wird der relative Oxidationsgrad X_s definiert. Der Wert von X_s liegt im Bereich von 0, für vollständig reduziert, und 1 für vollständig oxidiert.

$$X_s = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad (2.9)$$

ΔX_s ist dann die Differenz der X_s der Proben von ULS und LLS. Sie ist ein wichtiger Kennwert für die Berechnung des globalen Feststoffumlaufs (G_s).

$$\Delta X_s = X_{S_ULS} - X_{S_LLS} \quad (2.10)$$

Abbildung 2.5 zeigt Werte von R_{OC} für ausgewählte Redoxsysteme. Hohe Sauerstoffkapazitäten R_{OC} haben beispielsweise CaSO_4 , Co_3O_4 , NiO und CuO .

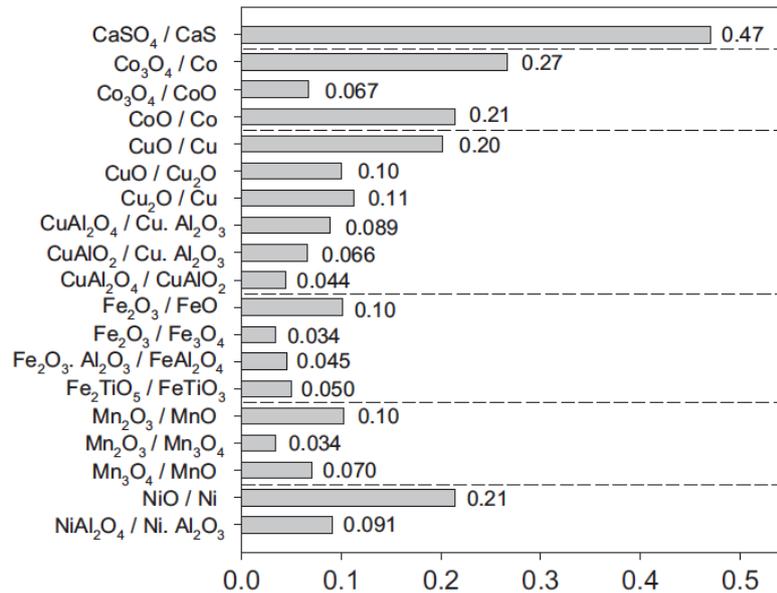


Abbildung 2.5: Sauerstoffkapazität (R_{OC}) ausgewählter Sauerstoffträger [27].

2.2.1.1 Kupferbasierte Sauerstoffträger

Kupferbasierte Sauerstoffträger sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität und der hohen O_2 -Transportkapazität sehr attraktiv. Neben den wirtschaftlichen und gesundheitlichen Vorteilen gegenüber Nickel bietet Kupfer, aufgrund fehlender thermodynamischer Einschränkungen vollständigen Umsatz von Kohlenwasserstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser/Dampf. Abbildung 2.6 zeigt die maximal mögliche Brennstoffumwandlung in CLC für fünf gewählte Sauerstoffträgersysteme.

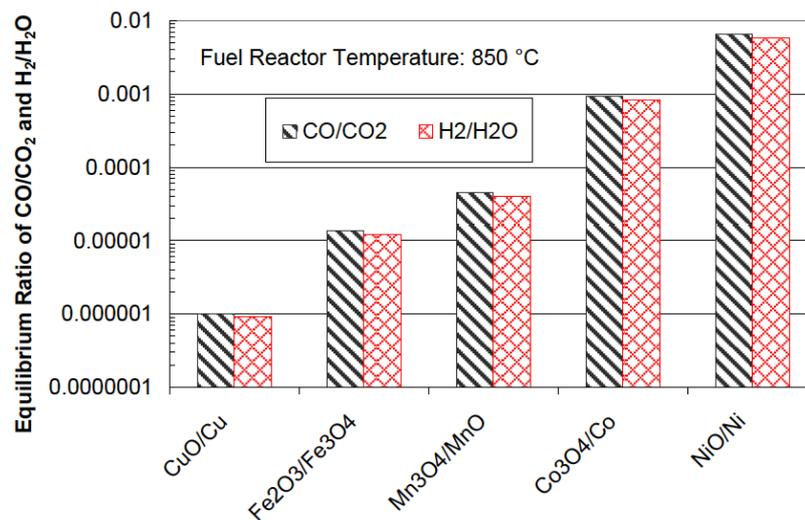


Abbildung 2.6: Thermodynamisches Gleichgewichtszusammensetzung von FR-Abgasen für unterschiedliche Sauerstoffträger [28].

Die Reaktion im FR ist bei CH₄ als Brennstoff für alle Sauerstoffträgersysteme endotherm, außer für jene, die auf Kupfer basieren, siehe Abbildung 2.7. Dadurch, dass kupferbasierte OCs exotherm reagieren, ergibt sich der Vorteil, dass die Zirkulationsrate des Materials, verglichen mit anderen OCs niedriger sein kann, um große Temperaturunterschiede zwischen AR und FR zu vermeiden. Typischerweise liegt die Temperaturdifferenz zwischen AR und FR in einem Bereich von 5-20 °C. Da die Verbrennungsreaktion grundsätzlich exotherm passiert, muss dem System Wärme entzogen werden, um eine bestimmte Betriebstemperatur halten zu können. Dies kann beispielsweise durch indirekten Wärmetausch der Wirbelschichtreaktoren passieren.

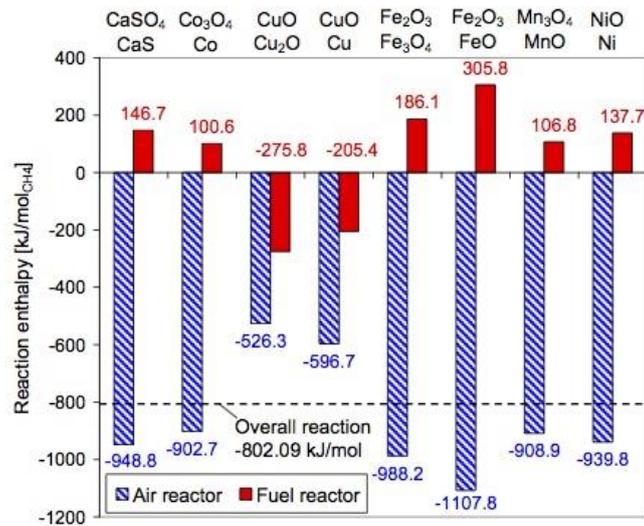


Abbildung 2.7: Reaktionsenthalpie ΔH von CH_4 für unterschiedliche OCs [28].

Die größten Bedenken bei der Verwendung von kupferbasierten OC lagen im niedrigen Schmelzpunkt von Kupfer (ca. 1085°C) und der damit einhergehenden Affinität zur Agglomeration. Durch optimale Vorbereitung und Behandlung des Trägermaterials mittels trockener Imprägnierung konnten die ursprünglichen Probleme jedoch beseitigt werden. Für synthetisch produzierte Partikel wird ein CuO-Anteil von unter 20 wt% benötigt, um Agglomeration während des Betriebs zu vermeiden [27].

2.2.1.2 Chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU)

Der Prozess des Chemical Looping with oxygen uncoupling (CLOU) basiert auf der Strategie jene Sauerstoffträgermaterialien zu verwenden, die wegen ihrer thermodynamischen Eigenschaften gasförmigen Sauerstoff im FR freigegeben können. Dieser kann so direkt mit dem Brennstoff reagieren, der mit dem OC im FR gemischt wird. Der reduzierte Sauerstoffträger wird dann in den AR transportiert [29]. Erste Versuche zur Realisierbarkeit mit Sauerstoffträgern wurden bei niedrigen Temperaturen (Kupfer bei 850°C) durchgeführt [30]. Durch höhere Temperaturen kann eine vollständige Reduktion auf Cu vermieden werden. CuO und Cu₂O haben verglichen mit reinem Cu einen höheren Schmelzpunkt. Einen wesentlichen Vorteil von CLOU zeigen Versuche bei höheren Temperaturen, die einen ausgezeichneten Umsatz unterstreichen [29]. Mattisson et al. [31] haben festgestellt, dass die Redox-Paare CuO/Cu₂O, Mn₂O₃/Mn₃O₄ und Co₃O₄/CoO die Fähigkeit besitzen, bei diesen Temperaturen Sauerstoff zu bilden.

2.2.2 Reaktorsystem

Neben dem Sauerstoffträger ist das passende Reaktorsystem eine Grundvoraussetzung für einen erfolgreichen Prozess.

Die allgemeine Funktionsweise, die für CLC benötigt wird, kann mit einer Gas-Feststoff Kontaktvorrichtung erreicht werden, bei der der Sauerstoffträger entweder in einem *fixed bed* verweilt oder in Bewegung ist (*rotating bed* und *fluidized bed*). Eine weitere Art des Gas-Feststoffkontakts kann als Kombination von *fluidized bed* – System und *fixed bed* – System verstanden werden und wird *moving bed* – System genannt.

Die fundamentalen Anforderungen an das CLC Reaktorsystem sind:

- ausgezeichneter Kontakt zwischen Fluid und Sauerstoffträger, sowohl im AR als auch im FR, um ausreichenden Umsatz zu erreichen,
- ausreichende Zirkulation des Sauerstoffträgers zwischen den Reaktoren um den erforderlichen Sauerstoff- und Wärmetransport zu ermöglichen,
- funktionierende Gasabdichtung zwischen AR und FR, um eine Verdünnung des CO₂ (FR) und einen Verlust von Kohlenstoff (AR) zu vermeiden,
- effiziente Trennung von Fluid und Feststoff,
- kontrollierte Wärmeabfuhr aus dem Reaktorsystem,
- Robustheit hinsichtlich Betriebsstabilität und Steuerbarkeit sowie
- die Möglichkeit eines Scale-up in den industriellen Maßstab.

Eine wesentliche Herausforderung für die CLC Reaktorsysteme besteht im Wärmemanagement, da die im AR erzeugte Wärme abgeführt und in den meisten Fällen der Brennstoffreaktion wieder zugeführt werden muss. Die effektive Übertragung von Wärme auf oder vom Sauerstoffträger ist bei allen Gas-Feststoff Kontaktsystemen sehr schwierig, mit Ausnahme von *fluidized bed*-Systemen [12, 32]. Lyngfelt et al. [33] schlugen den Einsatz eines kontinuierlich betriebenen Dual Fluidized Bed (DFB)-Systems, auf Basis von Erfahrungen in der Kesseltechnik, vor. Dabei handelt es sich um zwei zusammenhängende Wirbelschichten (DFB) bei dem der Sauerstoffträger als Bettmaterial fungiert. Eine Vielzahl an Reaktorsystemen unterschiedlicher Forschungsgruppen für CLC wurde von Adànez et al. [27] zusammengefasst.

Dual circulated fluidized bed (DCFB)

Die Pilotanlage (siehe Abbildung 2.8), an der die Versuche durchgeführt wurden, besteht aus zwei zusammenhängenden Reaktoren (AR und FR), die über fluidisierende Loop Seals miteinander verbunden sind. Sie wurde 2008 an der TU Wien entwickelt und gebaut [32, 34, 35]. Die Aufgabe der Loop Seals ist es, den Gasaustausch zwischen AR und FR zu verhindern. Der AR bestimmt den Feststoffumlauf und wird im oberen Bereich des Regimes der turbulenten Wirbelschicht betrieben. Das Bettmaterial wird durch einen Zyklon von der Gasphase getrennt

und die Partikel des Sauerstoffträgers gelangen über den Upper Loop Seal (ULS) in den FR. Im FR herrscht ein Regime zwischen einer blasenbildenden und einer turbulenten Wirbelschicht, wobei letztere einen besseren Gas-Feststoffkontakt im Vergleich zu einer blasenbildenden Wirbelschicht aufweist [27]. Der Sauerstoffträger gelangt, nachdem er durch den Brennstoff reduziert wurde, über den Lower Loop Seal (LLS) wieder in den AR.

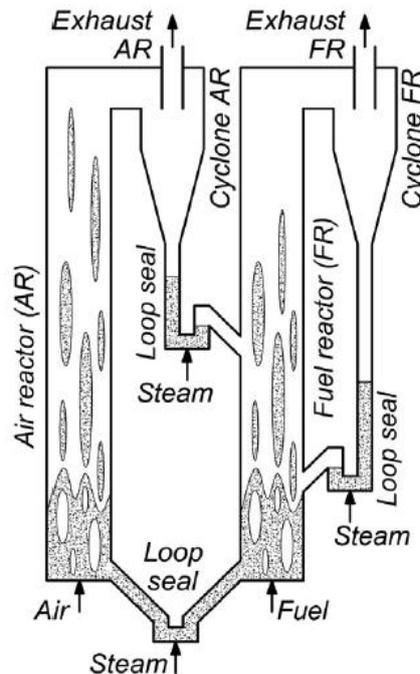


Abbildung 2.8: Das Dual Circulating Fluidized Bed Konzept (DCFB) [32].

2.2.3 Einfluss von Brennstoffverunreinigungen

Die Gewerbeordnung (GewO) regelt für Industrieanlagen, dass Luftschadstoffemissionen durch Verminderung ihrer Massenkonzentrationen möglichst niedrig gehalten werden und Emissionsgrenzwerte, abhängig vom Aggregatzustand des Brennstoffs, nicht überschritten werden. So betragen die Grenzwerte für gasförmige Emissionen bei SO_2 und NO_2 bis zu 350 mg/Nm^3 , bei CO_2 maximal 150 mg/Nm^3 .

2.2.3.1 Verbleib von Schwefel

In der Regel enthalten gasförmige Brennstoffe, sei es Erdgas, Synthesegas, Raffineriegas oder Sauggas, unterschiedliche Mengen an Schwefelverbindungen. Der H_2S -Gehalt in Brennstoffen kann sich je nach Herkunft doch erheblich unterscheiden und reicht bis zu 800 ppm. Dieser Wert kann beispielsweise in Synthesegas auf bis zu 8000 ppm ansteigen und in Sauggas rund

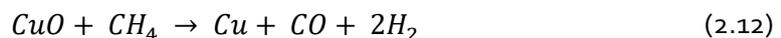
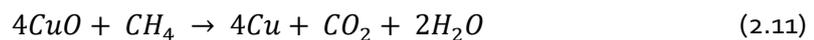
10%vol betragen. Abhängig vom verwendeten Sauerstoffträger können Verunreinigungen wie H_2S oder NH_3 das Design und den Betrieb beeinflussen. Werden sie in das System eingespeist, können sie mit dem Sauerstoffträger reagieren und Sulfide/Nitride bilden, die Auswirkungen auf die Reaktivität des Sauerstoffträgers haben [27].

Der Einfluss von Schwefel wurde bisher überwiegend mit Sauerstoffträgern untersucht, die jedoch nicht auf Kupfer basieren. Studien bezüglich des Vorhandenseins von H_2S im Brennstoff findet man beispielsweise mit Sauerstoffträgern auf Nickelbasis [36, 37], Eisenbasis [38] und Manganbasis mit Perovskite –Struktur [39]. Eine Übersicht veröffentlichter Studien, die den Verbleib von Schwefel behandeln ist in Adànez et al. [27] zu finden.

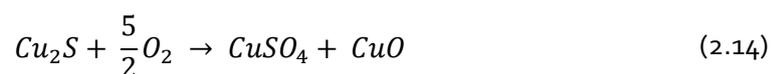
Forero et al. [40] untersuchten das Verhalten eines Sauerstoffträgers auf Kupferbasis in einer 500 W_{th} CLC Anlage hinsichtlich des Verbleibes von Schwefel. Das Sauerstoffträger-Brennstoff-Verhältnis (ϕ) wurde als Hauptbetriebsparameter identifiziert. Die vollständige Verbrennung wurde bei ϕ größer 1,5 und 1073 K im FR erreicht. Die Anwesenheit von H_2S mit einer Konzentration von 1300 ppm führte allerdings zu keiner Verringerung der Verbrennungseffizienz. Auch die Reaktivität des Sauerstoffträgers wurde nicht beeinflusst, da kein Kupfersulfid gebildet wurde. Unter diesen Bedingungen wurden ca. 95% des eingespeisten Schwefels im FR zu SO_2 umgesetzt, das die Qualität des erzeugten CO_2 beeinflusste. Im AR Abgasstrom konnten 5 ppm SO_2 nachgewiesen werden. Obwohl bei ϕ unter 1,5 Kupfersulfid nachgewiesen wurde, konnten keine Agglomerationsprobleme im Wirbelbett beobachtet werden.

Die möglichen Reaktionen, die im Betrieb mit schwefelhaltigem Brennstoff unter Verwendung eines kupferbasierten Sauerstoffträgers im CLC auftreten können, sind [41]:

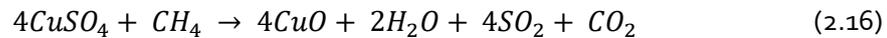
Im FR wird der Sauerstoffträger auf seine metallische Form reduziert. Metallisches Kupfer entsteht unter der Reaktion von Methan oder H_2S mit CuO , das zu Beginn vorhanden war.



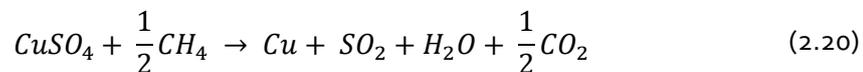
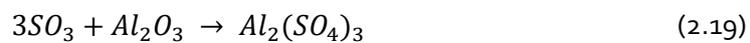
Im AR kann der Sauerstoff für eine Reaktion von Kupfersulfid, wenn es vom FR mittransportiert wird, zu Kupfersulfat oder SO_2 führen.



Anschließend wird das Kupfersulfat im FR mit Methan wieder zu CuO reduziert und es entsteht Schwefeldioxid.



Gleichung (2.17)-(2.20) folgen unter der Anwesenheit von SO_2 [40-43]:



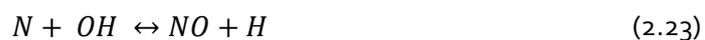
2.2.3.2 Verbleib von Stickstoff

Bei einem Verbrennungsprozess können Stickstoffoxide (NO , NO_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O) entstehen, wobei Stickstoffmonoxid (NO) den größten Teil einnimmt (>90%). NO_2 entsteht hauptsächlich durch Oxidation von NO in der Atmosphäre.

Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes, der Verbrennungstemperatur, des Luftüberschusses und des herrschenden Druckes können unterschiedliche Reaktionen zur Bildung von Stickoxiden führen [60]:

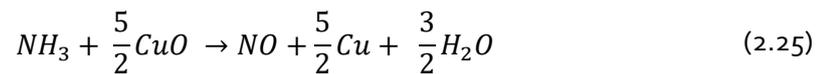
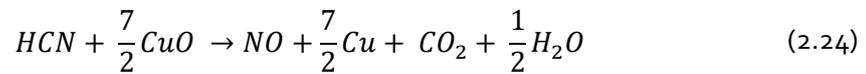
- prompte NO Bildung (Fenimore- NO) bei hohem („fetter“) Luftüberschuss,
- über Distickstoffmonoxid (N_2O) bei mageren Bedingungen und erhöhtem Druck,
- über NNH Radikale bei mageren Bedingungen (Luftüberschuss < 1),
- Konversion von brennstoffgebundenem Stickstoff und
- Thermische NO_x -Bildung (Zeldovich- NO) bei hohen Temperaturen mit leichtem Luftüberschuss.

Die Bildung von thermischem NO (Zeldovich- NO) ist dabei auf drei Arten möglich:



Die Auswirkungen von Stickstoff (bis zu 1,36 wt% im Brennstoff) in CLC wurden von Penthor et al. [44] untersucht. Dabei wurde ein Sauerstoffträger auf Nickelbasis (40% NiO-Gehalt) und NH_3 als Modellschubstanz für Stickoxidvorgänger verwendet. Es konnte ein praktisch vollständiger NH_3 -Umsatz mit unter 8 ppmv NH_3 im FR Abgas beobachtet werden. Im AR wurden NO-Konzentrationen von unter 6 ppmv gemessen und im FR Abgasstrom konnte kein NO detektiert werden. Das NH_3 im Brennstoffstrom konnte nahezu vollständig in N_2 umgewandelt werden. Darüber hinaus konnte bei 120 kW und 960 °C kein Einfluss auf die Performance festgestellt werden.

Song et al. [45] zeigt die wesentlichen Reaktionen hinsichtlich Bildung von NO im CLC Prozess für insgesamt sechs verschiedene Sauerstoffträger (Fe_2O_3 , CuO , CoO , NiO , Mn_3O_4 und CaSO_4). Die beiden Reaktionen hinsichtlich CuO sind:



Eine Übersicht veröffentlichter Studien, die von Brennstoffverunreinigungen mit Schwefel oder Stickstoff handeln ist in Pachler et al. [41] zu finden. Dabei wird zwischen Sauerstoffträgern auf Kupferbasis [40, 42, 43, 46, 47], auf Nickelbasis [44, 48] und auf Eisenbasis unterschieden [49]. Darüber hinaus konnte keine spezifische Literatur hinsichtlich Verbleib von Stickstoff mit einem kupferbasierten Sauerstoffträger in CLC gefunden werden.

3 Empirischer Teil

3.1 120 kW_{th} CLC Pilotanlage

Die 120 kW_{th} Chemical Looping Combustion Pilotanlage wurde ursprünglich für einen Ni-basierten Sauerstoffträger entwickelt und gebaut [32, 34]. Sie basiert auf dem DCFB – Konzept, ein in Kapitel 2.2.2 Reaktorsystem vorgestelltes System mit zwei verbundenen Wirbelschichten. Abbildung 3.1 zeigt das Schema der Pilotanlage der TU Wien. Beide Reaktoren (AR und FR) sind über so genannte Loop Seals miteinander verbunden, um einen Gasaustausch zu vermeiden. Die Loop Seals werden während des Betriebs mit Dampf (alternativ mit Stickstoff) beaufschlagt. Die Anlage wurde 2015 an die Anforderungen für moderne Sauerstoffträger angepasst und das Design adaptiert. Hierzu wurde ein perovskitbasierter Sauerstoffträger als Referenzmaterial verwendet.

Beide Reaktoren besitzen einen Zyklon, um den Feststoff vom Gas zu trennen. Die Partikel werden im FR reduziert und gelangen anschließend über den LLS in den AR. Der FR hat einen eigenen internen Loop Seal (ILS), der dazu benötigt wird, die Zirkulationsrate zu kontrollieren und um eine flexible Betriebsführung zu ermöglichen. Über den ULS gelangen die Partikel in den vom Brennstoff fluidisierten FR. Um eine ausreichende Wärmeabfuhr zu ermöglichen und die Temperatur zu kontrollieren, sind Kühlmäntel am AR angebracht.

Um die Performance des Prozesses quantifizieren zu können, werden Teile der Abgasströme aus AR und FR für die Gas-Analyse bereitgestellt, siehe Kapitel 3.1.1. Anfallendes Wasser und Kondensat wird zum Schutz der Ausrüstung zuvor abgeschieden. Das restliche Abgas wird einer Nachbrennkammer (Firetube Boiler, FTB) zugeführt um dort nicht umgesetzten Brennstoff zu verbrennen. Der in der Nachbrennkammer erzeugt Dampf wird im Zuge einer Effizienzsteigerung zur Kühlung des AR eingesetzt. Als letzter Verfahrensschritt wird der Staub über einen Schlauchfilter abgeschieden, um die Emission der Partikel über den Kamin in die Atmosphäre zu verhindern.

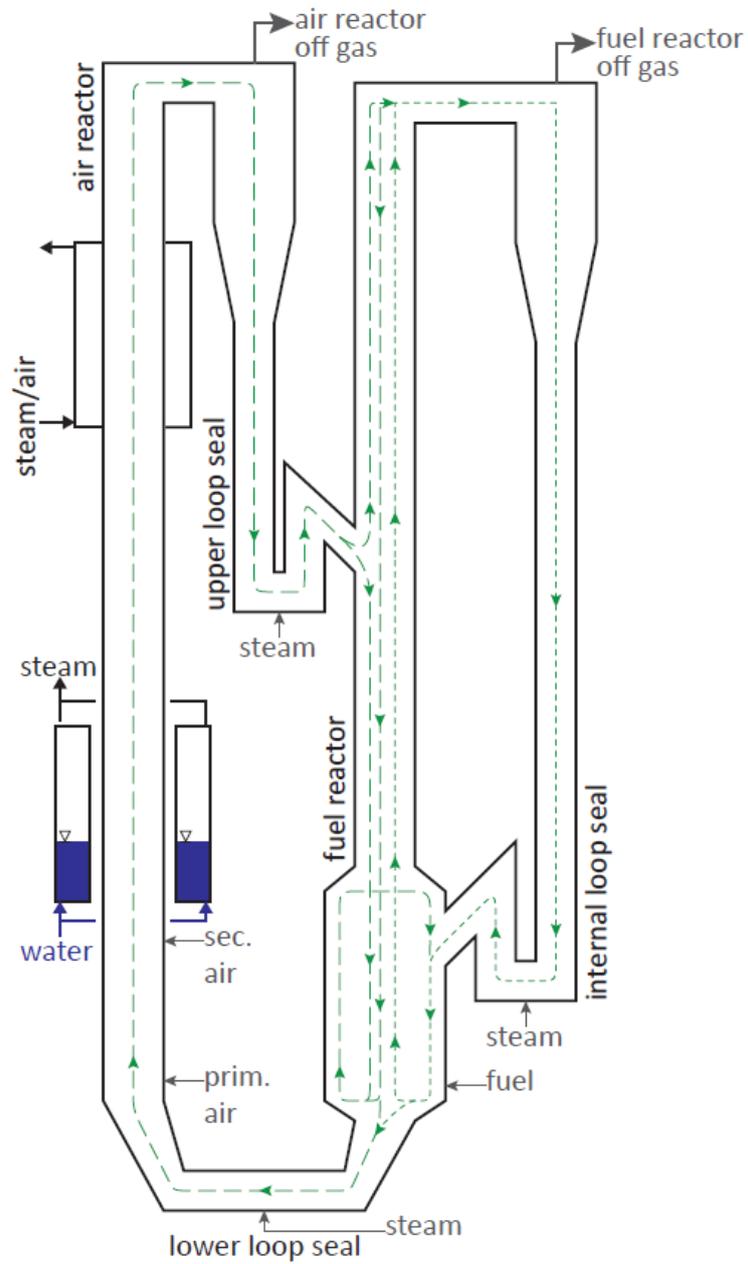


Abbildung 3.1: Schema der 120 kW Chemical Looping Combustion Pilotanlage (aktuelle Konfiguration).

Als Brennstoff für den FR wurde das Erdgas aus dem Wiener Gasnetz gespeist. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung von Erdgas des Wiener Gasnetzes.

Komponente	Konzentration [Vol.-%]
CH ₄	96,607
C ₂ H ₆	1,494
C ₃ H ₈	0,428
C ₄ H ₁₀	0,075
C ₅ H ₁₂	0,031
C ₆ H ₁₄	0,015
CO ₂	0,303
N ₂	1,047

Die 120 kW_{th} CLC Pilotanlage wurde für gasförmige Brennstoffe und einem auf perovskitbasierten Sauerstoffträger designt. Tabelle 3.2 zeigt einen Überblick über wesentliche Designdaten und Parameter. Die Partikeleigenschaften des in unseren Versuchen verwendeten Cu₁₅ - Sauerstoffträgers weichen hinsichtlich Schüttdichte und Partikelgröße von jenen im ursprünglich konzipierten System (Ni/NiO; NiAl₂O₄) ab, siehe Tabelle 3.4.

Tabelle 3.2: Designdaten und Parameter der CLC Pilotanlage.

Parameter	Einheit	AR	FR
Reaktorinnendurchmesser	[m]	0,1297	0,1795 (unterer Teil) 0,1023 (oberer Teil)
Reaktorhöhe	[m]	4,03	3,8
Eingangs-Gasvolumenstrom	[Nm ³ /h]	140	12
Ausgangs-Gasvolumenstrom	[Nm ³ /h]	114	36
Temperatur	[°C]	950	950
Archimedes Zahl	-	6,9	6,78
Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]	9,8	1,8 (unterer Teil) 5,5 (oberer Teil)
Brennstoffleistung	[kW]		120
Lambda	-		1,2
unterer Heizwert H _u (LHV), Erdgas	[MJ/kg]		48,8

3.1.1 Gasanalyse

Als Gasanalysatoren werden Rosemount NGA 2000 eingesetzt, der O_2 , CO_2 , CO , NO , NO_2 und N_2O im AR, sowie CH_4 , CO , CO_2 , H_2 und O_2 im FR und CO , CO_2 und O_2 im FTB detektiert und aufzeichnet.

Tabelle 3.3: Messbereiche von Rosemount NGA 2000.

Komponente	AR	FR	FTB
CH_4		0-100%	
O_2	0-25%	0-25%	0-25%
H_2		0-100%	
CO	0-100%	0-100%	0-5000 ppm
CO_2	0-100%	0-100%	0-100%
SO_2		0-1000 ppm	

Abbildung 3.2 zeigt das Schema der Gas-Probennahme. Der H_2S -Gehalt wird gemäß DIN EN ISO 6326-3 bestimmt. Die NH_3 -Konzentration wird mit einer Adsorptionsmethode bestimmt, indem die in 0,05 molarer Schwefelsäure gelösten NH_4^+ -Ionen mittels Ionen-Chromatographie detektiert werden. SO_2 wird im AR und FR gemäß DIN EN ISO 14791 bestimmt [50]. Während des Betriebs werden gasförmige Proben im AR und FR genommen und mittels Gaschromatographie, einem Perkin Elmer Arbel Clarus 500, analysiert. Darüber hinaus wird damit auch der N_2 -Gehalt im FR Abgas bestimmt.

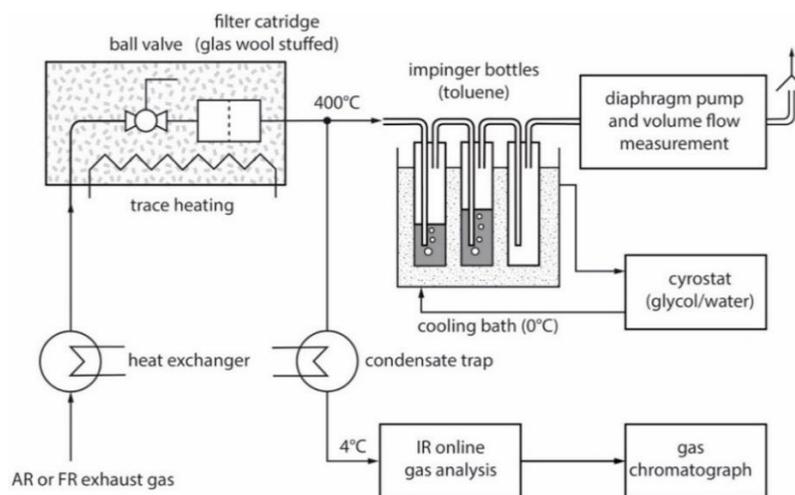


Abbildung 3.2: Schema der Abgasanalyse.

3.2 Charakterisierung Sauerstoffträger (Oxygen Carrier)

3.2.1 Kupferbasierter Sauerstoffträger Cu15

Für die Versuche in dieser Diplomarbeit wurde ein Sauerstoffträger auf Kupferbasis verwendet, der durch Imprägnierung von CuO auf einem hochporösen Al₂O₃ Trägermaterial hergestellt wurde. Das Bettmaterial wurde von CSIC entwickelt und bereits an diversen Pilotanlagen ausgiebig getestet [51, 52]. Die hier verwendete Charge wurde von Johnson Matthey produziert [53]. Der Sauerstoffträger kann nach der Klassifizierung von Adànez eingestuft werden [27]. Da dieser OC keinen reinen Sauerstoff im FR freigeben kann, handelt es sich hier um kein CLOU. Bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C reagiert das CuO mit dem Trägermaterial Al₂O₃ und bildet ein CuAl₂O₄-Spinell und das Redoxsystem ändert sich von CuO-Cu₂O zu CuO-Cu [41, 54].

Tabelle 3.4: Eigenschaften des frischen Sauerstoffträgers.

Parameter	Einheit	Wert
CuO	[wt%]	23,62
Trägermaterial Al ₂ O ₃	[wt%]	76,38
XRF	-	CuO, γ-Al ₂ O ₃
mittlerer Partikeldurchmesser	[µm]	153
Schüttdichte	[kg/m ³]	841

3.2.2 Bestimmung des Oxidationsgrades des Sauerstoffträgers

Zur Bestimmung der Performance wurden im Zuge der Versuche während jedes Betriebspunktes Feststoffproben im laufenden Betrieb aus dem ULS und LLS genommen, um den Oxidationsgrad des Sauerstoffträgers nach dem AR und FR bestimmen zu können. Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der Probeentnahme. Mayer beschreibt die einzelnen Schritte und Funktionsweise detailliert [55].

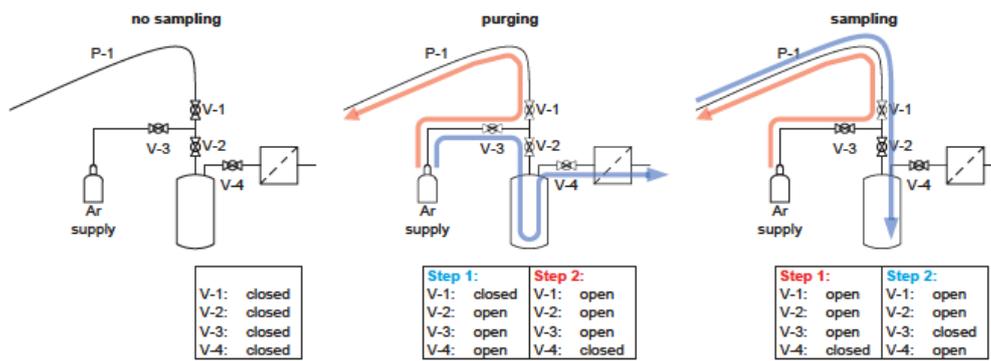


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Probeentnahme im ULS und LLS zur Bestimmung des Oxidationsgrades und des Reduktionsgrades im AR und FR [55].

Die Proben werden nach dem Sampling auf Raumtemperatur abgekühlt und in weiterer Folge werden je zwei Proben (ULS und LLS) in einem hitzebeständigen Keramiktiegel zu 15-20 g eingewogen (siehe Abbildung 3.4). Die dafür verwendete Analysenwaage wies eine Genauigkeit von mindestens $\pm 0,1$ mg auf. Um den Feuchtegehalt zu bestimmen, wurden die Proben bei 105 °C für 12 Stunden im Trockenschrank getrocknet und erneut abgewogen. Abschließend werden die Proben in einem Muffelofen bei 950 °C für 24 Stunden oxidiert und wiederum gewogen. Unter Verwendung der Formeln (4.1), (4.2) und (4.3) konnte so X_S und ΔX_S ermittelt werden.

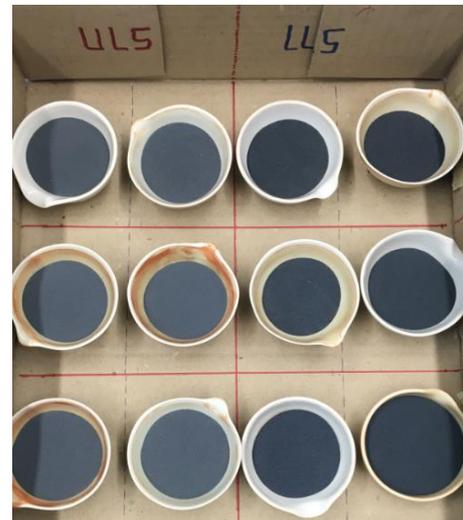


Abbildung 3.4: Keramiktiegel mit Proben aus ULS und LLS.

3.2.3 SEM - Rasterelektronenmikroskop

Ein Rasterelektronenmikroskop wird üblicherweise dazu verwendet, um hochauflösende Bilder von Objekten im unteren μm -Bereich zu erzeugen. Bei Verwendung geeigneter Detektoren kann auch eine räumliche Änderung der chemischen Zusammensetzung analysiert werden.

3.2.4 TGA - Thermogravimetrische Analyse

Die Sauerstoffträgerkapazität R_{OC} wird mittels eines thermogravimetrischen Messverfahrens, mithilfe einer TGA NETZSCH STA 409, bestimmt. Dabei wird eine Probe (ca. 50 mg) in einen Keramiktiegel eingewogen und auf 950 °C erhitzt, um das Material vollständig zu oxidieren. Anschließend wird die Probe in einem Gemisch aus 30 Vol.-% H_2 in Stickstoff so lange reduziert, bis keine Massenänderung mehr beobachtet wird. Mithilfe von Formel (2.8) kann dann R_{OC} errechnet werden.

3.2.5 XRF - Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (engl. XRF-spectroscopy) wird zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Sauerstoffträgermaterials eingesetzt.

Für diese Versuche wurden die Proben des frischen und des verwendeten Materials herangezogen. Das Prinzip basiert darauf, dass die Probe mit primärer Röntgenstrahlung angeregt und dabei kernnahe Elektronen der inneren Schalen des Atoms gelöst werden. Die dadurch entstehenden Lücken werden durch Elektronen weiter außenliegender Atomschalen gefüllt. Die bei diesem Elektronenübergang freiwerdende Energie wird in Form charakteristischer Fluoreszenzstrahlung emittiert, welche Detektor registriert und in weiterer Folge ausgewertet wird.

Der CuO-Gehalt wurde mit einem PANalytical Axios Advanced wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer bestimmt [55].

3.3 Prozesssimulation und Datenevaluierung

Um die Versuchsergebnisse der CLC Pilotanlage entsprechend auswerten zu können, wurde ein Modell zur Berechnung der Massen- und Energiebilanzen erstellt. Neben diesem mathematischen Modell wird gemäß der gängigen Ingenieurpraxis auch ein physikalisches Modell verwendet. Diese physikalischen Modelle finden ihren Einsatz in der Wirbelschichttechnik in Form so genannter Kaltflussmodelle (Cold Flow Model) mit dem Ziel, das strömungsdynamische Verhalten des Fluids darzustellen und zu optimieren.

3.3.1 Prozessmodellierungssoftware IPSEpro

IPSEpro ist ein Programm der Firma SimTech Simulation Technology zur Modellierung und Simulation von verfahrens- und energietechnischen Prozessen. Es handelt sich dabei um eine stationäre, gleichungsorientierte Simulationssoftware, die modulbasiert aufgebaut ist, wie in Abbildung 3.5 dargestellt. Dabei stellt die Benutzeroberfläche PSE (Process Simulation Environment) die Hauptkomponente dar, da hier der Prozess modelliert und Daten

eingegeben/ingelesen werden können. Während der Berechnung werden die Daten, wie Einstellungen und Parameter, von PSE an den Gleichungslöser Kernel gesendet. Kernel ruft Daten aus der Modellbibliothek auf, die alle Informationen über die innere Struktur der im Prozess verwendeten Geräte enthält.

Die Modellbibliothek kann in einem weiteren Modul, dem Model Development Kit (MDK), geändert oder erstellt werden. Thermodynamische Parameter wie Temperatur und Druck und deren Funktionen werden aus Eigenschaftsbibliotheken (engl. DLLs) importiert.

IPSEpro ermöglicht dem Anwender individuelle Modelle zu erstellen und zu simulieren, um so schnelle Vorabberechnungen, Detailengineering aber auch Optimierungen an bestehenden Anlagen durchführen zu können. Das Simulationsergebnis stellt einen stationären Betriebspunkt einer Anlage dar. Bei der Simulation entsteht aus den eingegebenen Parametern, den Datenbanken, den Bibliotheken und den Informationen zum Flussdiagramm ein Gleichungssystem, das durch numerische Verfahren (zum Beispiel den Newton-Raphson Algorithmus) gelöst wird. Gleichungsorientierte Verfahren bieten den Vorteil, dass schnelle Berechnungen durchgeführt werden können.

Bei einem überbestimmten System, bei dem es mehr Gleichungen als Variablen gibt, könnte beispielsweise die Methode des Lagrange Multiplikators verwendet werden und zu der Methode der kleinsten Quadrate für die Abweichung zwischen Messwert und Ausgleichslösung führen:

$$\sum_i \left(\frac{x_i - \bar{x}_i}{tol_{xi}} \right)^2 \rightarrow Min \quad (3.1)$$

Die absolute Toleranz tol_{xi} berücksichtigt statistisch unterschiedliche Einheiten und wird je nach Qualität des Messsignals individuell formuliert. Der Vergleich von berechneten Fehlern und geschätzten Toleranzen kann Aufschlüsse über systematische Fehler in der Simulation oder Messung geben. Auch auf nicht messbare Prozessgrößen, wie Feststoffzirkulationsrate oder Wärmeverlust an die Umgebung, kann so geschlossen werden. Die ausgeglichene Lösung von Messdaten berücksichtigt die wahrscheinlichsten Betriebsbedingungen der untersuchten Anlage innerhalb der Modellstruktur zur Erfüllung der Massen- und Energiebilanzen [56].

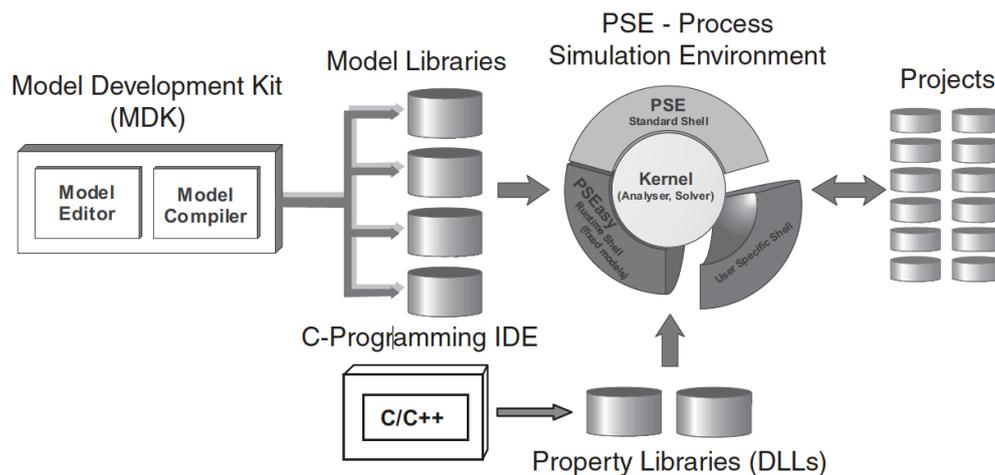


Abbildung 3.5: Schema der IPSEpro Prozesssimulation Software [56, 57].

3.3.2 Die AET Bibliothek

Voraussetzung für die Berechnungen der Massen- und Energiebilanzen und des thermodynamischen Systems ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe. Die oben beschriebenen Werkzeuge eines Simulationsprogrammes bieten ebensolche. Die Forschungsgruppe um Bolhar-Nordenkamp, Pröll und Kolbitsch stand 2009 vor der Aufgabe, dass die kommerziellen Systeme noch keine Möglichkeit boten, Feststoffströme oder Gas-Feststoff-Reaktionen zu behandeln. Es wurde eine neue Modellbibliothek, die Advanced Energy Technology (AET) Bibliothek, speziell für den CLC Prozess entwickelt, um unterschiedliche Fragestellungen behandeln und analysieren zu können.

In der AET werden vier Stoffklassen unterschieden, die am CLC Prozess beteiligt sind:

- Wasser/Dampf
- Mischen idealer Gase
- Organische Stoffe (feste oder flüssige Brennstoffe, bestehend aus C, H, O, N, S und Cl) und
- Anorganische Feststoffe (z.B.: Bettmaterial oder Aschebestandteile)

Neben diesen beinhaltet die Bibliothek auch diverse Redoxreaktionen, basierend auf Cu, Fe, Mn, Ni, CaS und Co, aber auch weitere wichtige Reaktionen, wie die Wasser-Gas-Shift Reaktion oder die Interaktionen zwischen den Sauerstoffträgern und CO und der Oxidation im AR [12, 56].

3.3.3 IPSEpro Modell der 120 kW_{th} Pilotanlage

Abbildung 3.6 zeigt das Fließbild des CLC Prozesses am Standort der TU Wien. Es enthält Massen- und Energiebilanzen, aber keine fluiddynamischen Berechnungen.

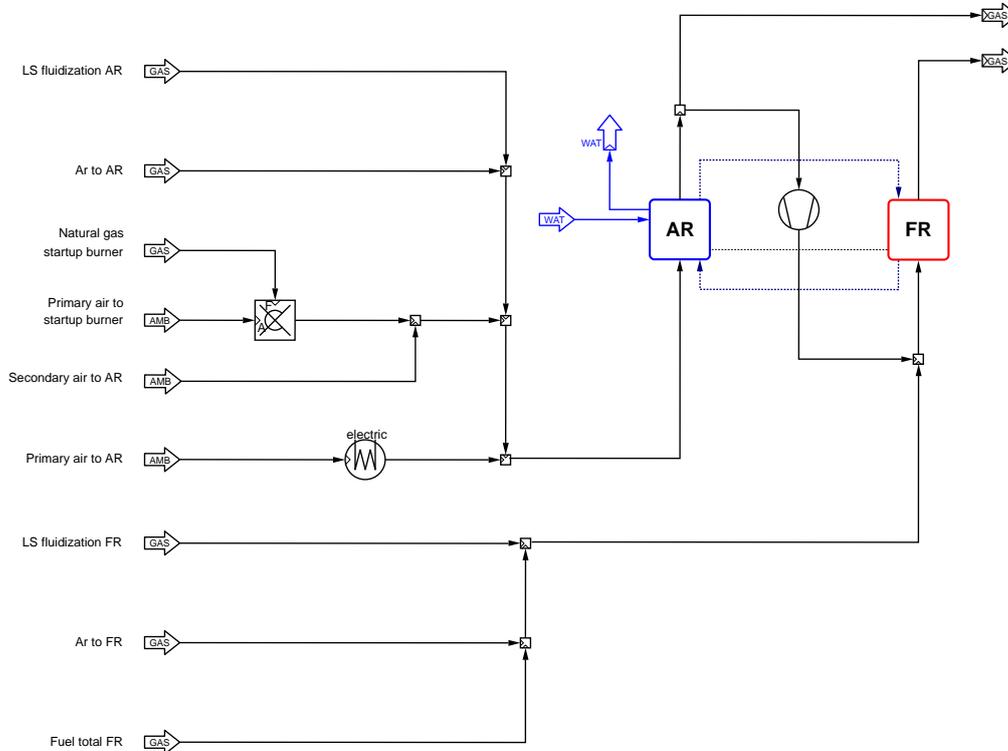


Abbildung 3.6: IPSEpro Fließbild der 120 kW_{th} CLC Pilotanlage.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel gliedert sich in fünf Teile. Das erste Unterkapitel behandelt die den Versuchen zugrundeliegenden Betriebsbedingungen der 120 kW_{th} CLC Pilotanlage und eine Übersicht der verwendeten Parameter. Das zweite Unterkapitel zeigt die wesentlichen Formeln zur Quantifizierung eines CLC Prozesses. In Kapitel 4.3 werden die Ergebnisse der Partikelanalyse (SEM und XRF) des Sauerstoffträgers Cu₁₅ diskutiert.

In Kapitel 4.4 und Kapitel 4.5 werden die Versuchsergebnisse des CLC Prozesses hinsichtlich der Auswirkungen von Brennstoffverunreinigungen (mit H₂S und NH₃) unter anderem auf den Brennstoffumsatz (X_{CH_4}), den Kohlenstoffdioxid-Ausbeute (γ_{CO_2}) und die entstehenden Emissionen diskutiert.

Die grundsätzliche Leistungsfähigkeit des in dieser Diplomarbeit verwendeten Sauerstoffträgers Cu₁₅ hinsichtlich Brennstoffumsatz wird in der Diplomarbeit von Jeremias Pröll weiter beschrieben [58]. Dabei werden unter anderem die Auswirkungen von höheren Kohlenwasserstoffen im Brennstoffstrom auf die Performance aufgezeigt und eine Sensitivitätsanalyse präsentiert.

4.1 CLC Betriebsbedingungen und Parameter

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurde die 120 kW_{th} CLC Pilotanlage auf Basis eines auf perovskitbasierenden Sauerstoffträgers ausgelegt und designt (siehe Tabelle 3.2). Bei der Verwendung von anderen Sauerstoffträgern sind deshalb Auswirkungen auf den Prozess und den Betriebsbereich zu erwarten. Wesentlichen Einfluss haben hier vor allem die unterschiedlichen strömungstechnischen Eigenschaften der Partikel, sowie die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Daraus ergeben sich abweichende minimale Feststoffbestände, die durch den geringeren Anteil an aktivem Metall verursacht werden. Darüber hinaus sind kupferbasierte Sauerstoffträger nicht in der Lage die gleichen Temperaturniveaus wie perovskitbasierte Sauerstoffträger zu erreichen [59].

Diese aufgezeigten Punkte führen dazu, dass die ursprünglichen Betriebsparameter an den neuen Sauerstoffträger angepasst werden müssen. Aufgrund der praktischen Erfahrungen wurde der maximale Feststoffbestand für kupferbasierte Sauerstoffträger (verglichen mit den 50-65 kg für auf perovskitbasierende) auf 35-45 kg und die Brennstoffleistung auf 70 kW festgelegt.

Das Feststoffinventar ist ein wesentlicher Parameter für die Performance des Prozesses. Im Zusammenhang mit dem Feststoffinventar unterscheidet man die Begriffe

- *gesamtes Inventar*, das das gesamte Bettmaterial darstellt, das sich in der Pilotanlage (AR, FR und den Loop Seals) befindet.
- *gesamtes aktives Inventar*, das nur jene Menge darstellt, die sich in den beiden Reaktoren (AR und FR) befindet.
- *aktives FR Inventar*, das nur die Menge im FR darstellt und
- *spezifisches Inventar*, das das aktive Inventar in ein Verhältnis zur eingesetzten Brennstoffleistung P_{th} setzt.

Nach dem Start-Up der Anlage wurden Standardbetriebsbedingungen für einen stabilen Betrieb eingestellt. Die wichtigsten Betriebsdaten zeigt Tabelle 4.1. Der Erdgasvolumenstrom für die drei durchgeführten Versuche beträgt $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und enthält keine Schwefelverunreinigungen.

Tabelle 4.1: Standardbetriebsbedingungen der 120 kW_{th} CLC Pilotanlage.

Parameter	Einheit	Wert
λ	-	1,5
P_{th}	[kW]	73
T_{FR}	[°C]	800
$m_{\text{gesamtesInventar}}$	[kg]	40
Brennstoff	-	Erdgas
\dot{V}_{ARprim}	[Nm ³ /h]	101

Grundsätzlich wird die Pilotanlage mit Erdgas aus dem Wiener Erdgasnetz, dessen Zusammensetzung in Tabelle 3.1 aufgezeigt wird, betrieben. Üblicherweise enthalten natürliche Erdgase und andere Rohstoffe, die als geeignete Brennstoffe für zukünftige Anwendungen der CLC gesehen werden, Spuren von Schwefel, Stickstoff und anderen Verunreinigungen. Am Beispiel einer Raffinerie, in der Rückstände aus der Rohölaufbereitung zur Dampferzeugung verbrennt werden sollen, können diese Verunreinigungen sehr hohe Konzentrationen aufweisen. Das Verhalten eines Sauerstoffträgers hinsichtlich Reaktivität gegenüber solchen Verunreinigungen im Brennstoff muss daher für ein geeignetes Prozessdesign bekannt sein.

4.1.1 H₂S im Brennstoffstrom

Um den Einfluss von Schwefelverunreinigungen zu untersuchen, wurde dem Brennstoffstrom H₂S in unterschiedlichen Konzentrationen zu dosiert (Versuch 1 und Versuch 3). Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht über die, im Versuch 1 und Versuch 3, Betriebspunkte mit den entsprechenden Volumenströmen von H₂S, in einem Bereich von 500 – 2.000 ppm (C_{H₂S_Feed}).

Tabelle 4.2: Übersicht Betriebspunkte: H₂S-Verunreinigung.

Versuch	Betriebspunkt	Volumenstrom H ₂ S [NI/h]
Versuch 1	E1.01	0
	E1.02	3,5
	E1.03	3,5
	E1.04	3,5
	E1.05	3,5
	E1.06	7
	E1.07	0
Versuch 3	E3.01	0
	E3.02	14
	E3.03	7
	E3.04	7
	E3.05	0

4.1.2 NH₃ im Brennstoffstrom

Um den Einfluss von Stickstoffverunreinigungen zu untersuchen, wurde dem Brennstoffstrom NH₃ in unterschiedlichen Konzentrationen zu dosiert (Versuch 2). Hierbei wird nur das NH₃ berücksichtigt, das dem Brennstoffstrom zu dosiert wird, wobei der Anteil an N₂, den das Erdgas bereits enthält, nicht mitgerechnet wird. Die Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht über den in Versuch 2 zugesetzten NH₃-Strom, der Konzentrationen von 4.000 – 16.000 ppm im Feed (C_{NH₃_Feed}) entspricht.

Tabelle 4.3: Übersicht Betriebspunkte: NH₃-Verunreinigung.

Versuch	Betriebspunkt	Volumenstrom NH ₃ [NI/h]	N-Anteil [wt%]
Versuch 2	E2.01	0	0
	E2.02	32	0,38
	E2.03	58,5	0,7
	E2.04	115	1,38
	E2.05	0	0

4.2 Parameter zur Beschreibung des CLC Prozesses

Aufbauend auf den Formeln (2.8) - (2.10), die den Sauerstoffträger klassifizieren, sollen noch weitere prozessspezifische Parameter eingeführt und beschrieben werden. Diese werden dazu verwendet, um die Performance einzelner Betriebspunkte miteinander vergleichen zu können.

Die Luftzahl λ ist das Verhältnis von Luft zu Brennstoff. Sie beschreibt die Relation zwischen dem verfügbaren Sauerstoff und dem mindestens notwendigen Sauerstoffbedarf für einen stöchiometrischen, vollständigen Umsatz ($\lambda=1$) des Brennstoffes zu CO_2 und H_2O . Bei λ größer eins spricht man von einer überstöchiometrischen Verbrennung (Sauerstoffüberschuss), hingegen bei Lambda kleiner eins von einer unterstöchiometrischen Verbrennung (Sauerstoffmangel).

$$\lambda = \frac{O_{2,supply}}{O_{2,stoich}} = \frac{\dot{m}_{AR,O_2}}{\dot{m}_{O_2,FR,stoich}} \quad (4.1)$$

Der globale Feststoffumlauf wird durch das Verhältnis des Massenstroms zur Querschnittsfläche des Reaktors (AR) definiert und wird daher auch als Massenstromdichte bezeichnet.

$$G_S = \frac{\dot{m}_{OC}}{A_{AR}} \quad (4.2)$$

Da es zu keinem Kontakt zwischen Luft und Brennstoff kommt und der Sauerstoff, der im FR benötigt wird, vom Sauerstoffträger geliefert wird, hat sich das Sauerstoffträger/Brennstoff – Verhältnis ϕ als wichtiger Parameter etabliert. Dieses beschreibt die Relation des verfügbaren Sauerstoffs des Sauerstoffträgers zum, für vollständigen Umsatz, benötigten Sauerstoff.

$$\phi = \frac{\dot{m}_{OC} \cdot R_O \cdot X_{S,ULS}}{\dot{m}_{O_2,stöchiometrisch}} \quad (4.3)$$

$$\phi = \frac{\text{verfügbarer Sauerstoff des Sauerstoffträgers}}{\text{benötigter Sauerstoff}} \quad (4.4)$$

Bei der Verwendung von Methan als Brennstoff ist der Methanumsatz X_{CH_4} ein geeigneter Parameter, um die Performance des Bettmaterials zu beschreiben.

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{\dot{n}_{FR,exh} \cdot \gamma_{CH_4,FR,exh}}{\dot{n}_{FR,feed} \cdot \gamma_{CH_4,FR,in}} \quad (4.5)$$

Die Kohlenstoffdioxidausbeute γ_{CO_2} zeigt die Selektivität der Reaktion gegenüber CO_2 und ist ein guter Indikator für die Eignung des Sauerstoffträgers hinsichtlich Carbon Capture Storage (CCS). Sie beschreibt bei einem unvollständigen Umsatz, wie viel Kohlenstoff im FR Abgas als CO_2 vorhanden ist.

$$\gamma_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,FR,exh}}{\dot{n}_{C_{FR},feed}} \quad (4.6)$$

Der Wirkungsgrad der Verbrennung η_{comb} definiert den Brennstoffumsatz in Bezug auf den unteren Heizwert (Lower Heat Value, LHV) des Brennstoffes, bzw. des FR-Abgases.

$$\eta_{comb} = 1 - \frac{\dot{n}_{FR,exh} \cdot LHV_{FR,exh}}{\dot{n}_{FR,feed} \cdot LHV_{FR,feed}} \quad (4.7)$$

4.3 Partikelanalyse des Sauerstoffträgers Cu15

Um den Cu15 hinsichtlich physikalischer und chemischer Eigenschaften analysieren zu können, wurden im Betrieb über die beiden Loop Seals Proben gezogen. Die Methode zur Probennahme wird in Kapitel 3.2.2 näher beschrieben. Das verwendete Bettmaterial Cu15 wurde von Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CSIC) entwickelt und von Johnson Matthey produziert.

Die Schüttdichte des verwendeten Bettmaterials beträgt 841 kg/m^3 und der mittlere Partikeldurchmesser $153 \text{ }\mu\text{m}$.

4.3.1 Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Wie bereits beschrieben, werden Rasterelektronenmikroskop üblicherweise dazu verwendet, um hochauflösende Bilder von Objekten im unteren μm -Bereich zu erzeugen. Bei Verwendung geeigneter Detektoren kann auch eine räumliche Änderung der chemischen Zusammensetzung analysiert werden. Abbildung 4.1 zeigt das SEM – Bild eines frischen (a) und eines gebrauchten (b) Sauerstoffträgers nach ungefähr 16 Betriebsstunden. Bei den frischen

Partikeln zeigt sich eine ungleichmäßige Verteilung des Kupfers auf der Oberfläche des Trägermaterials $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Auf der Oberfläche und an den äußeren Stellen der Partikel ist von einem höheren Kupfergehalt auszugehen als im Kern des Sauerstoffträgers. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für Sauerstoffträgermaterialien, die durch Imprägnierung hergestellt werden. Auf dem Bild der gebrauchten Partikel zeigt sich eine gleichmäßigere Verteilung der Kupferimprägnierung auf der Oberfläche.

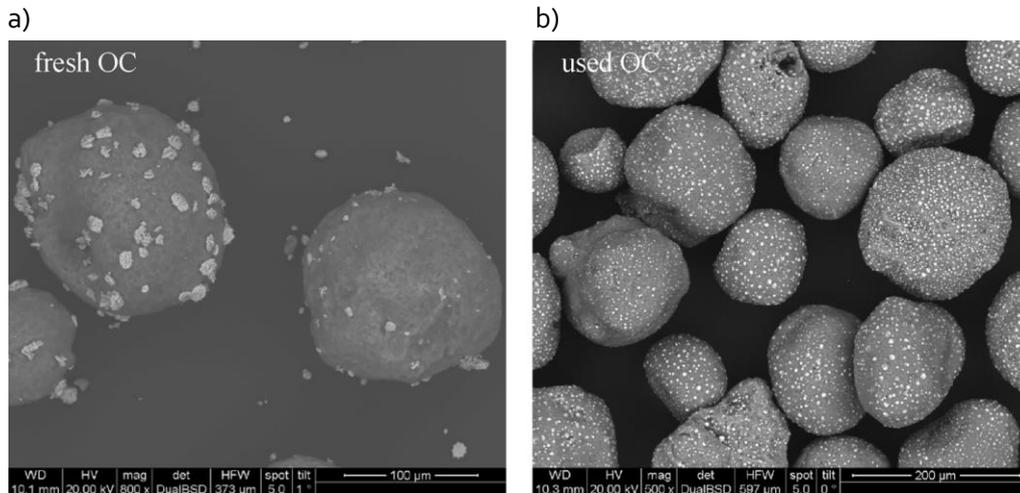


Abbildung 4.1: SEM-Bild eines frischen a) und eines gebrauchten Partikels Cu₁₅ b) [41].

Für die Anfertigung von Querschnittsbildern wurden die Partikel in ein organisches Material (Kunstharz) eingebettet, geschnitten und poliert, um eine angeschliffene Fläche zu erhalten. Betrachtet man die entsprechenden Querschnittsbilder (Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3), so zeigt sich, dass Kupfer sukzessive in das Trägermaterial diffundiert. Dieses Verhalten führt zu einer weiteren Reduzierung des aktiven Kupfergehalts, beeinflusst die Sauerstofftransportfähigkeit und führt letzten Endes zu einer Verschlechterung der Performance. Die beiden rechten Bilder in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 zeigen Kupfer, der durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) hervorgehoben ist. Je intensiver der Gelbton, desto höher ist die Kupferkonzentration in der Probe.

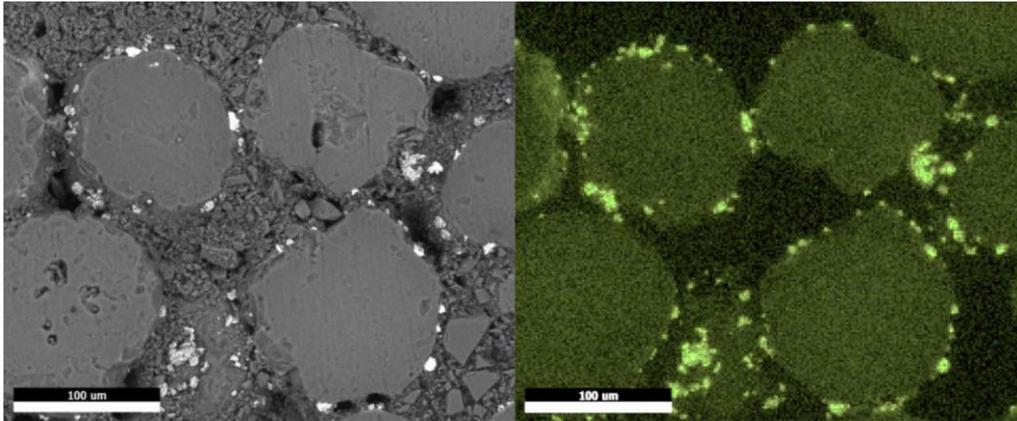


Abbildung 4.2: SEM - Querschnittsbild der frischen Partikel (links) und Bild mit einem kupferspezifischem EDS Signal (rechts) [41].

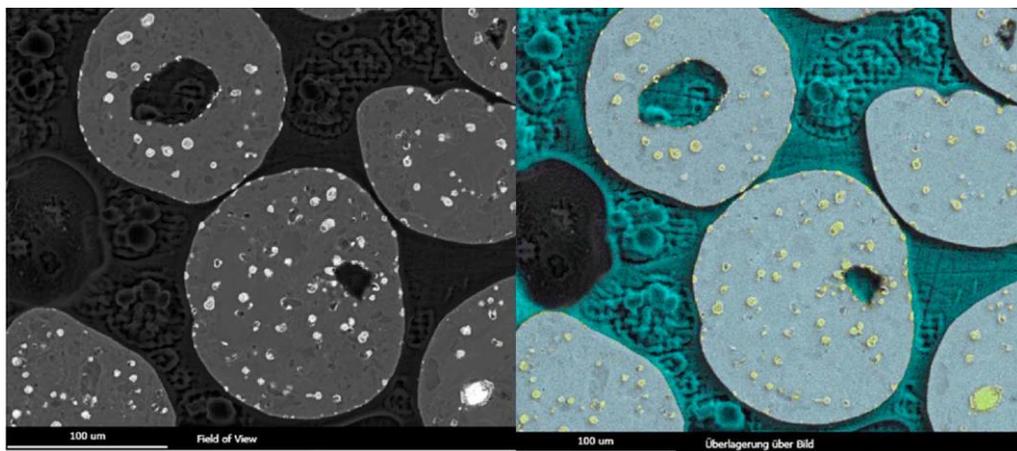


Abbildung 4.3: SEM – Querschnittsbild der gebrauchten Partikel (links) und Bild mit einem kupferspezifischem EDS Signal (rechts) [41].

4.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Der aktive CuO-Gehalt des Sauerstoffträger ist von entscheidender Bedeutung für die Performance des gesamten Prozesses. Um die zeitliche Entwicklung des Kupferoxidgehalts zu beschreiben, wurden die Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) auf ihre elementare Zusammensetzung hin analysiert und ausgewertet. Wesentlicher Bestandteil ist, neben CuO, natürlich das Trägermaterial Al_2O_3 . Tabelle 4.4 zeigt beispielhaft die Ergebnisse aus der XRF – Analyse für einen Betriebspunkt nach ungefähr 20 Betriebsstunden.

Tabelle 4.4: XRF – Analyse am Beispiel von Betriebspunkt E_{3.04} (ULS).

Komponente	Anteil [%]
Al ₂ O ₃	82,15
CuO	16,52
SiO ₂	0,31
Cl	0,24
CaO	0,16
TiO ₂	0,15
Fe ₂ O ₃	0,13
K ₂ O	0,11
SO ₃	0,06
P ₂ O ₅	0,05
weitere	0,11

Vor Beginn von Versuch 2 (E₂) wurde frisches Sauerstoffträgermaterial aus derselben Produktionscharge wie zuvor in die Pilotanlage eingebracht. Abbildung 4.4 zeigt den aktiven CuO-Gehalt des Sauerstoffträgers über die Betriebszeit. In den ersten Betriebsstunden des CLC-Prozesses ist ein signifikanter Verlust von CuO beobachtbar. So beträgt der CuO-Gehalt des frischen Sauerstoffträgermaterials zu Beginn 23,62% und fällt nach 6 bis 7 Stunden auf etwa 16,5%. Dieses Verhalten konnte bereits bei früheren Versuchen und bei Sauerstoffträgern auf anderer Metallbasis beobachtet werden und führt dazu, dass die Versuche erst anschließend, in einem stationären Betrieb, gestartet wurden. Der höhere Anteil an aktivem Kupferoxid würde zu höheren Methanumsätzen und Kohlenstoffdioxidträgen führen und die Ergebnisse beeinflussen.

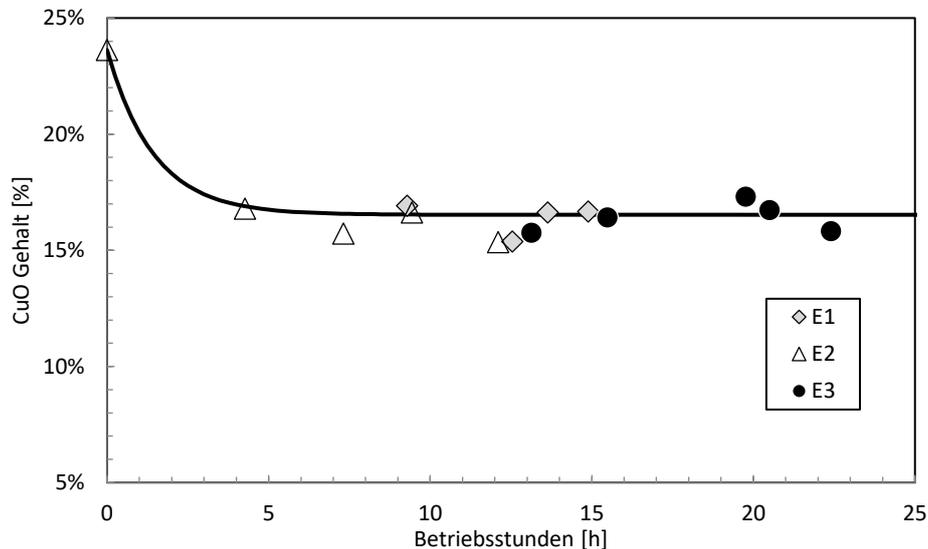


Abbildung 4.4: Entwicklung des CuO-Gehalts des Sauerstoffträgers über die Betriebsstunden.

4.4 Performanceanalyse unter Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff

Um die Auswirkungen von Brennstoffverunreinigungen zu untersuchen, wurde dem verwendeten Erdgas gezielt H_2S und NH_3 in unterschiedlichen Konzentrationen zudosiert. Im Folgenden sollen diese, in Anlehnung an reale industrielle Prozesse, in denen unterschiedliche Rohstoffe als Energielieferant eingesetzt werden und diese Bestandteile enthalten, die zu Stickstoff- und Schwefelemissionen führen, speziell betrachtet werden.

4.4.1 Effekt von H_2S im Brennstoffstrom

Während der Versuche mit H_2S betrug die Brennstoffleistung $72 (\pm 1,4)$ kW, die Brennstoffreakortemperatur $T_{\text{FR}} 803 (\pm 3)$ °C und die Luftzahl $\lambda 1,5$. Abbildung 4.5 zeigt die Messdaten aus der Onlineaufzeichnung der 120 kW_{th} CLC Pilotanlage von Versuch 3 mit zwei unterschiedlichen H_2S Strömen. Nachdem sich ein stationärer Betrieb eingestellt hatte, wurde der H_2S -Strom von zunächst 0 auf 14 l/h H_2S (~2.000 ppm) gestellt. Unmittelbar nach Beginn der H_2S -Zufuhr in den Brennstoffstrom kann ein starker Rückgang der CO_2 -Ausbeute beobachtet werden. Ungefähr fünf Minuten später konnten mittels Gasanalytik (siehe Kapitel 3.1.1) erstmals Schwefel im Brennstoffabgas und in weiterer Folge auch in der Nachbrennkammer (FTB), allerdings in bedeutend geringerer Konzentration, detektiert werden. Nach ca. 60 min wurde der H_2S -Strom von 14 l/h auf 7 l/h reduziert. Dies führte zu einem Abfall der gemessenen SO_2 -Konzentrationen. Das aktive Inventar nahm über den dargestellten Messbereich von 14,9 kg auf 12,3 kg ab, da mechanisch beanspruchte Partikel leichter über die Zyklone ausgetragen wurden. Dies führte zu einem Rückgang der CO_2 -Ausbeute.

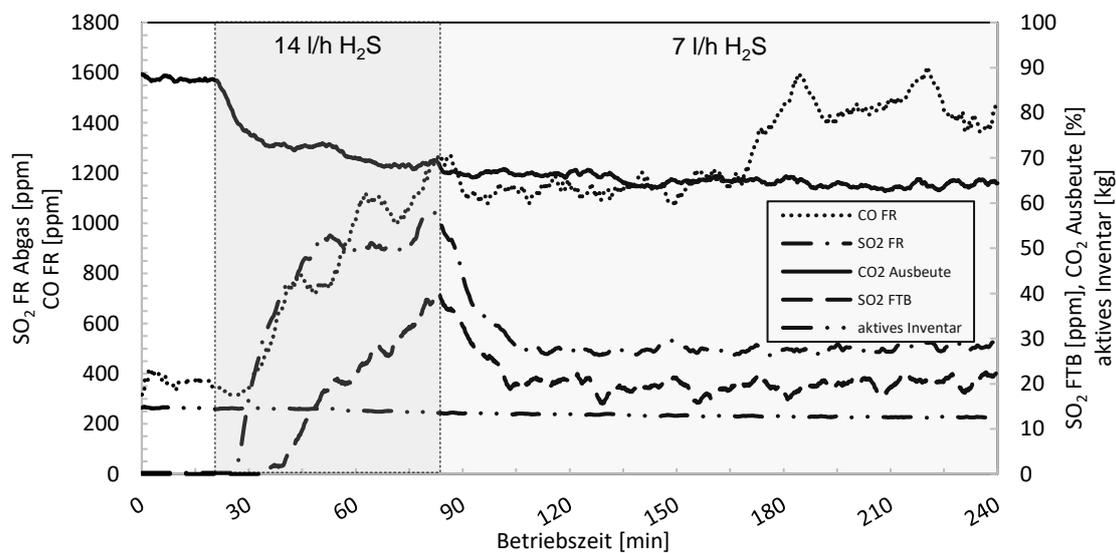


Abbildung 4.5: Onlinemessdaten der CLC Performance bei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im FR-Brennstoffstrom von Versuch 3.

Für die Performanceanalyse des Cu15 wurde H₂S in Konzentrationen von ~500-2000 ppm im Brennstoffstrom zu dosiert. Abbildung 4.6 zeigt den Methanumsatz als Funktion der Betriebszeit. Der CH₄-Umsatz nahm mit zunehmender Betriebszeit sowohl bei Versuch 1 (E1) und Versuch 3 (E3) ab.

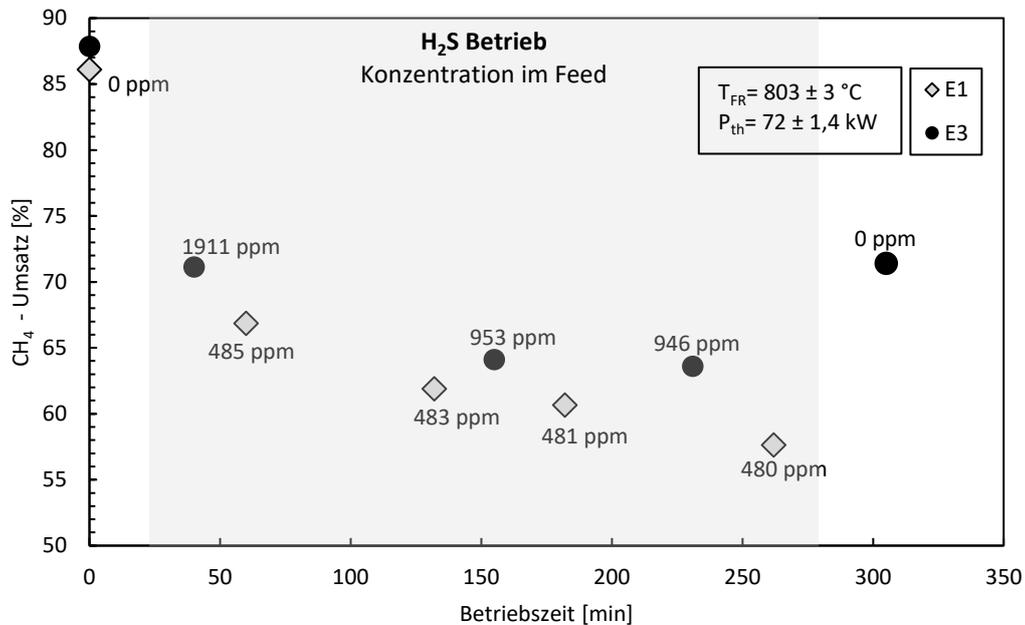


Abbildung 4.6: CH₄-Umsatz bei H₂S im FR Feed als Funktion der Betriebszeit.

Bei Versuch 1 betrug der Methanumsatz 86,1% (E1.01) zu Beginn nur mehr 57,7% (E1.05) nach über vier Stunden, bei Versuch 3 sank der Umsatz von anfänglichen 87,9% (E3.01) auf 63,6% (E3.04).

Bei jedem der aufgezeigten Datenpunkte handelt es sich um validierte stationäre Betriebspunkte mit entsprechendem H₂S-Gehalt, siehe Tabelle 4.2. Bei dem Punkt nach 305 Minuten handelt es sich um einen Betriebspunkt (E3.05) außerhalb des H₂S-Betriebs. Dieser zeigt eine Verbesserung beim CH₄-Umsatz (auf 71,4%) bei reinem Erdgasbetrieb. Es konnte über den gesamten Bereich mit H₂S-Zufuhr (grauer Bereich) ein stabiler Betrieb erreicht werden.

Generell fällt ein niedrigerer Umsatz bei niedrigerer H₂S-Konzentration (Versuch 1) auf. Dies kann dadurch begründet sein, dass der Sauerstoffträger durch den Versuch 2, bei dem neben NH₃-Betriebspunkte auch Punkte mit höheren Kohlenwasserstoffen betrieben wurde, weniger an Reaktivität verloren hat als jener von Versuch 1.

Abbildung 4.7 zeigt den CH_4 -Umsatz und die CO_2 -Ausbeute als Funktion der H_2S -Konzentration im FR Brennstoffstrom. Ein kausaler Zusammenhang ist allerdings nicht ableitbar, da die Deaktivierungseigenschaft des Sauerstoffträgers eine zeitabhängige Funktion ist und daher keine Aussage ermöglicht. Dies liegt daran, dass die Performance der Partikel durch vorausgehende Ablagerungen von Verunreinigungen beeinträchtigt sein könnte. Es ist jedoch klar ersichtlich, dass die Performance des Sauerstoffträgers durch Vorhandensein von Schwefel negativ beeinflusst wird.

Ein interessanter Aspekt ist, dass bei Versuch 1 die CO_2 -Ausbeute der Betriebspunkte über den jeweiligen Methanumsätzen liegen. Aus der Kohlenstoffbilanz lässt sich deshalb auf CO im FR Abgas schließen. Ist die Abweichung der Werte für den Methanumsatz und für die Kohlenstoffdioxidausbeute gering, kann man von einer besseren Reaktivität des Sauerstoffträgers hinsichtlich Kohlenmonoxid ausgehen.

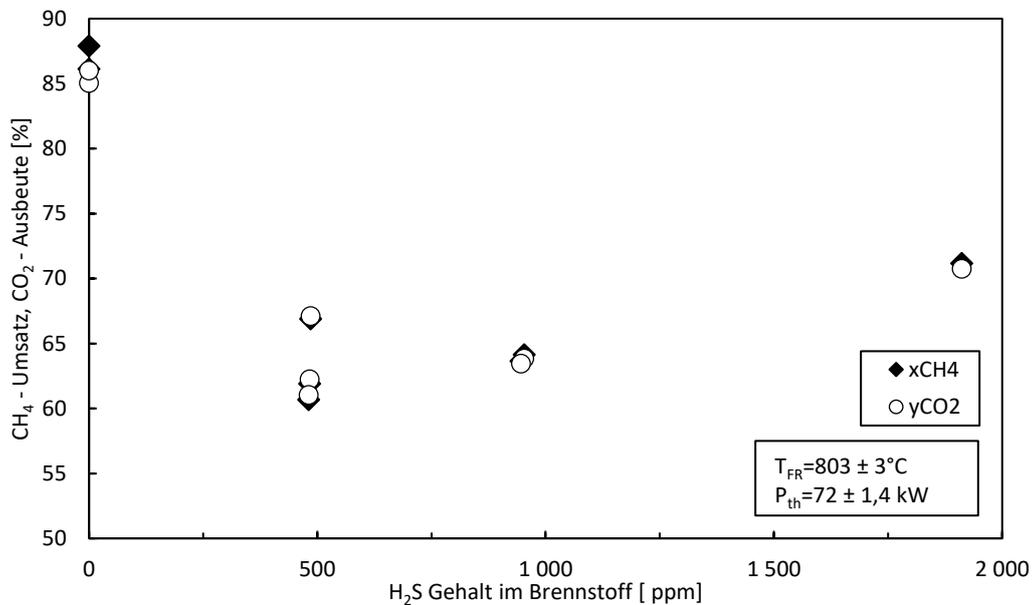


Abbildung 4.7: CH_4 -Umsatz und CO_2 -Ausbeute als Funktion der H_2S -Konzentration im FR Brennstoffstrom.

4.4.2 Effekt von NH_3 im Brennstoffstrom

Während der Versuche mit gasförmiger NH_3 -Zufuhr betrug die Brennstoffleistung 70 kW, die FR Temperatur $805 (\pm 2) ^\circ\text{C}$ und die Luftzahl 1,5.

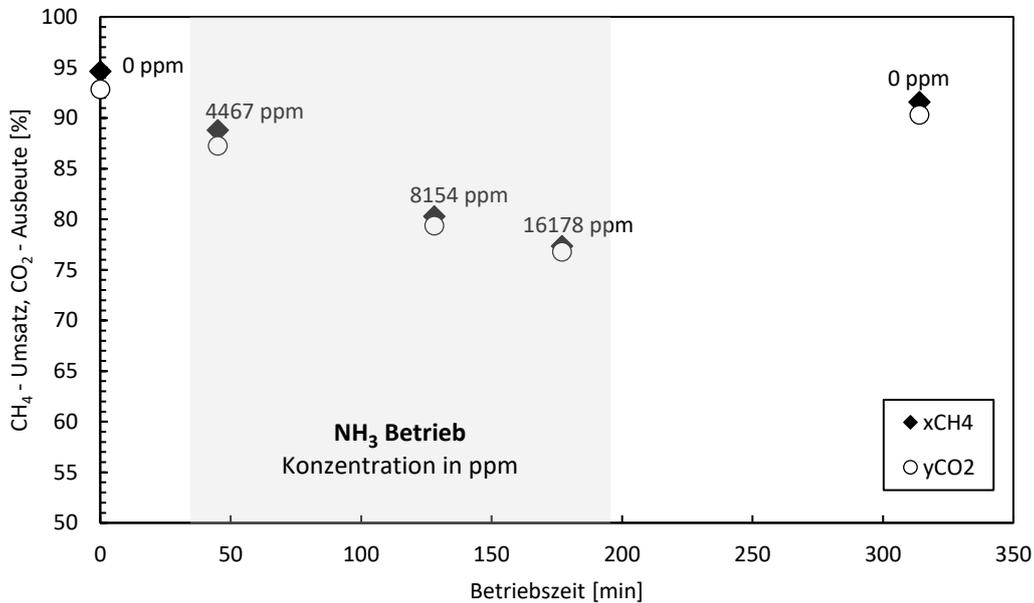


Abbildung 4.8: CH_4 -Umsatz bei NH_3 im FR Brennstoffstrom als Funktion der Betriebszeit.

Die Performanceanalyse von Cu15 wurde neben H_2S auch mit unterschiedlichen NH_3 -Konzentrationen ($\sim 4000 - 16.200$ ppm) getestet.

Abbildung 4.8 zeigt den Methanumsatz als Funktion der Betriebszeit. Der CH_4 -Umsatz nahm mit zunehmender Betriebszeit stetig ab. Bei jedem der aufgezeigten Datenpunkte handelt es sich um validierte stationäre Betriebspunkte mit entsprechendem NH_3 -Gehalt, siehe Tabelle 4.3.

Es konnte über den gesamten NH_3 -Bereich (grau hinterlegt) ein stabiler Betrieb erreicht werden. Der Methanumsatz (und die CO_2 -Ausbeute) nahmen von zu Beginn (reinem Erdgasbetrieb) 94,6% (92,9%) über die Zeit und bei höheren Konzentrationen über 88,8% bei 4400 ppm (87,3%) und 80,3% bei 8200 ppm (79,4%) stetig ab. Eine Stunde nach Beendigung der NH_3 -Zufuhr zum Brennstoffstrom und mit ursprünglicher Erdgasfahrweise konnte, auch durch kontinuierliches Make-up, eine Verbesserung des CH_4 -Umsatzes festgestellt werden. So zeigt der Betriebspunkt E2.05 einen Methanumsatz von 91,6% und eine CO_2 -Ausbeute von 90,3% gegenüber 77,4%, bzw. 76,8% bei 16.178 ppm NH_3 Zusatz.

Abbildung 4.9 zeigt den NH_3 -Umsatz für alle Betriebspunkte bei gasförmiger NH_3 -Zufuhr im Brennstoffstrom. Der NH_3 -Umsatz im FR betrug für alle Betriebspunkte nahezu 100%, wurde auf N_2 reduziert und konnte im FR Abgas nicht mehr detektiert werden. Die Stickstoffkonzentration im FR Abgas ging von 5,26 vol% auf trockener Basis (dry basis; db) auf 3,63 vol% (db) zurück.

Die Massenbilanzen für Stickstoff im AR und FR sind in Abbildung 4.16 -Abbildung 4.18 dargestellt.

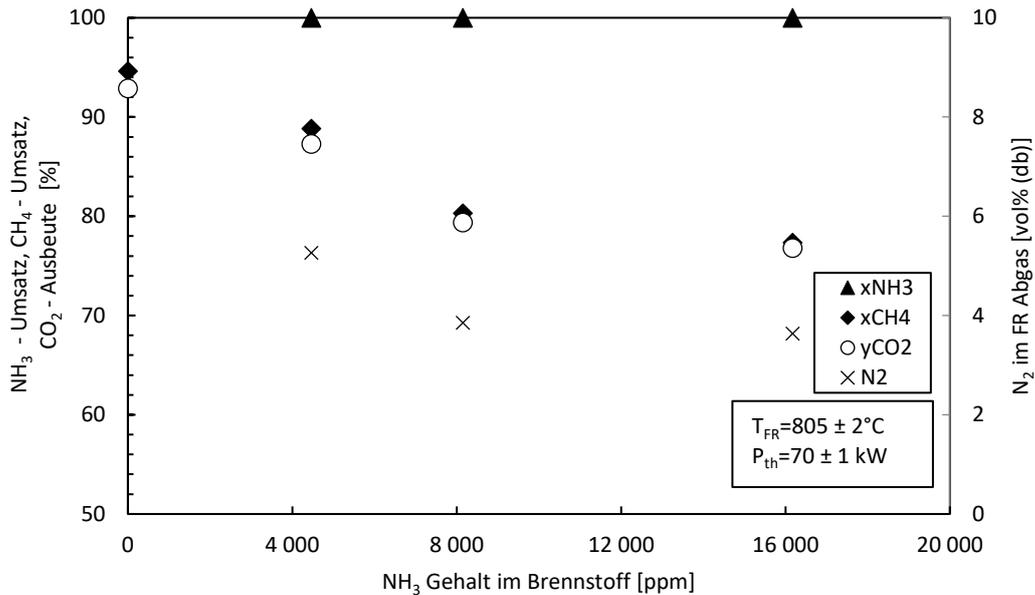


Abbildung 4.9: NH_3 -Umsatz und N_2 -Konzentration im FR Abgas bei steigendem NH_3 -Gehalt im Brennstoffstrom.

4.4.3 Einfluss des Feststoffinventars

Das Inventar der CLC Pilotanlage hat einen wesentlichen Einfluss auf die Performance des Prozesses. So hängt die Kontaktzeit zwischen der Gasphase und des Feststoffes aber auch die Verweilzeit in den beiden Reaktoren entscheidend vom Bettmaterialinventar in den Reaktoren ab. Durch mechanische und chemische Beanspruchung nimmt die Partikelgröße ab und sie werden über die Zyklone aus den Reaktoren ausgetragen. Dadurch, und durch die Probenahmen am Ende der Betriebspunkte, wird das Inventar verringert. Dem kann jedoch durch Zugabe von Bettmaterial während des Betriebs entgegengesteuert werden.

Abbildung 4.10 zeigt den Einfluss des spezifischen FR Inventars auf den Methanumsatz und die CO₂-Ausbeute am Beispiel von Versuch 1 und Versuch 2. Sowohl bei Versuch 1 als auch bei Versuch 2 (Betriebspunkte mit H₂S, bzw. NH₃-Zufuhr im grauen Bereich hervorgehoben) ist ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Performance und spezifischem FR Inventar erkennbar. Steigendes Inventar führt neben höherem verfügbarem aktivem CuO im FR auch zu einer höheren Verweilzeit des Sauerstoffträgers und damit zur verbesserten Kontaktzeit zwischen Sauerstoffträger und Brennstoff.

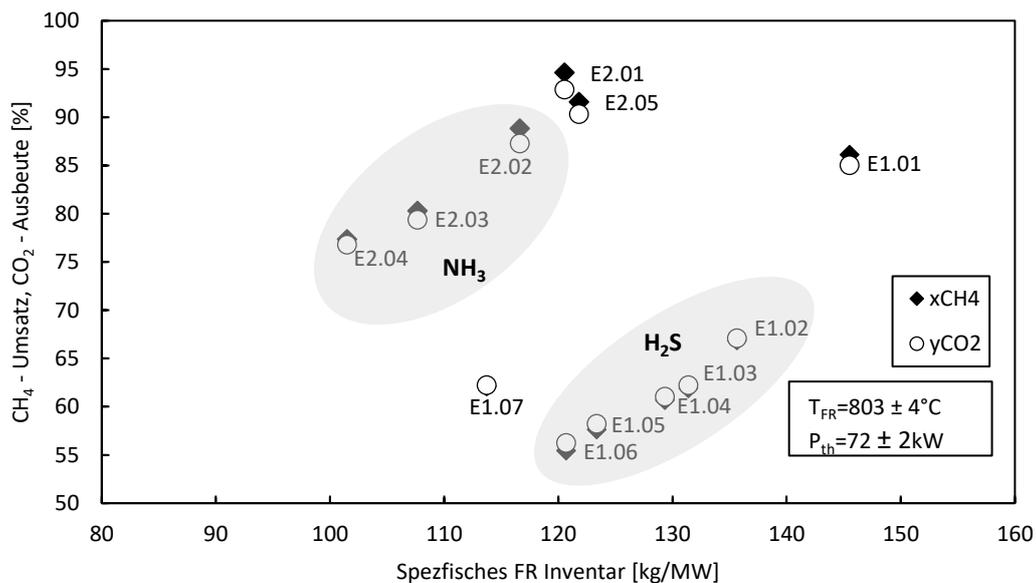


Abbildung 4.10: Einfluss des spezifischen FR Inventars auf den Methanumsatz und die CO₂-Ausbeute am Beispiel von Versuch 1 und Versuch 2.

Bei Versuch 2 konnte, im Vergleich mit Versuch 1, bei niedrigerem spezifischem FR Inventar (100 – 122 kg/MW) ein höherer Methanumsatz (77,3 – 94,6%) und eine höhere CO₂-Ausbeute (76,7 – 92,9%), beobachtet werden. Es zeigt sich jedoch, dass die Betriebspunkte im NH₃-Betrieb ein deutlich geringeres spezifisches FR Inventar aufweisen. Nach dem NH₃-Betrieb ist eine

Erholung auf nahezu ursprüngliches Niveau ersichtlich. Dies kann mit der Zugabe von Bettmaterial nach Betriebspunkt E2.04 erklärt werden.

Das spezifische FR Inventar bei Versuch 1 liegt in einem Bereich von 113 – 146 kg/MW. Entgegen der Beobachtung in Versuch 2 kann nach Beendigung des H₂S Betriebs zwar eine Verbesserung der Performance hinsichtlich des Methanumsatzes und der Kohlenstoffdioxidausbeute festgestellt werden, allerdings nahm das spezifische FR Inventar weiter auf 113,7 kg/MW ab.

4.4.4 Einfluss des globalen Feststoffumlaufs, bzw. Massenstromdichte G_S

Neben dem aktiven Inventar ist der globale Feststoffumlauf ein weiterer wichtiger Parameter mit Auswirkungen auf das Sauerstoffangebot und die Sauerstoffverfügbarkeit im FR, sowie auf die Verweilzeit des Sauerstoffträgers in den Reaktoren.

Größten Einfluss auf den globalen Feststoffumlauf hat die Gasleerrohrgeschwindigkeit im AR. Neben der Primärluft im AR wirken sich auch die Reaktortemperatur, das Inventar und die Querschnittsfläche (Geometrie) auf den globalen Feststoffumlauf aus, siehe Formel (4.2).

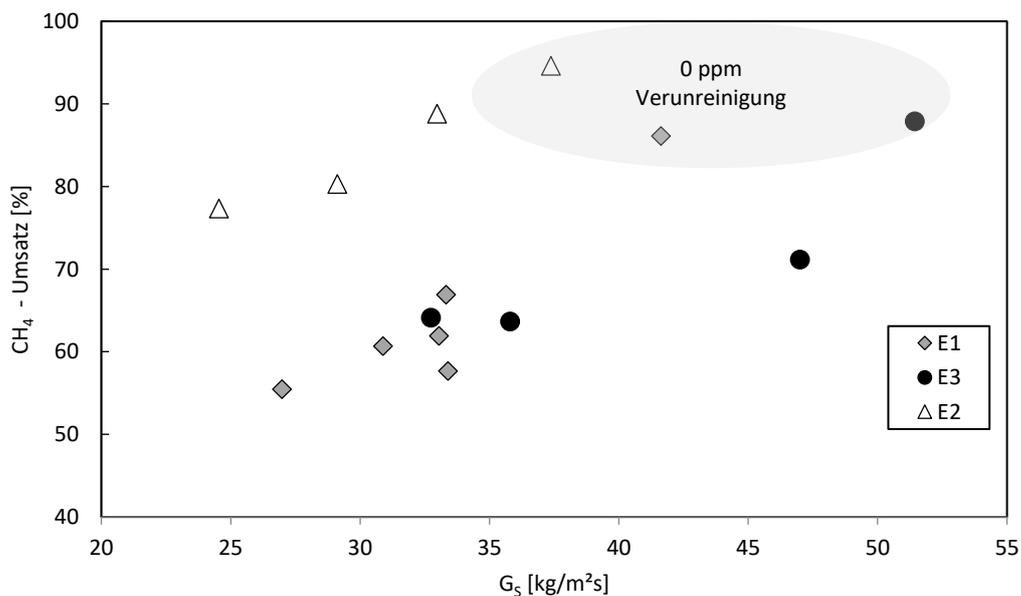


Abbildung 4.11: Einfluss des globalen Feststoffumlaufs auf den Methanumsatz der Versuche 1, 2 und 3.

Abbildung 4.11 zeigt den Einfluss des globalen Feststoffumlaufs auf den Methanumsatz für die drei Versuche. Der globale Feststoffumlauf hat einen signifikanten Einfluss auf den Methanumsatz, wobei vollständiger Brennstoffumsatz nicht erreicht werden konnte. So liegt

G_s für Versuch 2 in einem Bereich zwischen 24,5 und 37,4 kg/m²s und für die Versuche 1 und 3 in einem Bereich von 26,99 bis zu 51,5 kg/m²s.

4.4.5 Einfluss der Unreinheiten auf den Feststoffumsatz

Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 stellen die Ergebnisse des Feststoffumsatzes der einzelnen Betriebspunkte dar. Sie zeigen den Oxidationsgrad im FR (X_{S_LLS}), im AR (X_{S_ULS}) und den Feststoffumsatz ΔX_S . Pröll zeigt mittels Sensitivitätsanalyse, dass die Oxidationszahlen X_S mit großen Unsicherheiten behaftet und deswegen nicht besonders belastbar sind [58].

In Abbildung 4.12 und Versuch 1 sieht man einen leicht fallenden Oxidationsgrad des Sauerstoffträgers im AR und FR. Von anfänglichen ~ 83% ging der Oxidationsgrad im AR und FR während des H_2S -Betriebs stetig leicht zurück und fällt dann von 78,19% (E1.05) auf 71,83% bei Verdoppelung des H_2S -Stroms. ΔX_S konnte hier nahezu konstant gehalten werden.

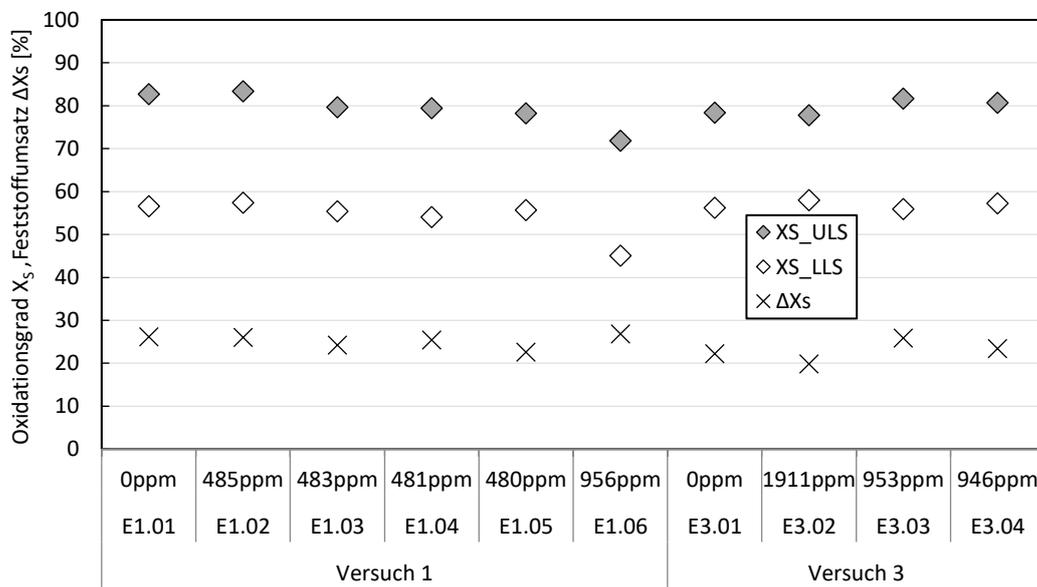


Abbildung 4.12: Oxidationsgrad X_{S_ULS} , X_{S_LLS} und Feststoffumsatz ΔX_S von Cu15 aller Betriebspunkte von Versuch 1 und Versuch 3.

Bei Versuch 3 zeigt sich ein etwas anderes Bild. So zeigen die Proben aus dem ULS zwar eine Erhöhung des Oxidationsgrades bei Halbierung des H_2S -Stroms. Es gibt einen Trend nach oben, der allerdings innerhalb der Messtoleranz liegt und daher keine belastbare Aussage zulässt.

Bei den Betriebspunkten in Versuch 2 lässt sich aus dem Feststoffumsatz im AR und FR kein Trend erkennen. Es zeigt sich allerdings eine deutliche Zunahme von ΔX_S . Im Vergleich zu Versuch 1 und 3 ist ΔX_S auf einem deutlich höheren Niveau. Ein Grund hierfür wäre, dass der Sauerstoffträger durch einen geringeren Massenstrom und damit einer längeren Verweilzeit im FR insgesamt stärker reduziert werden konnte.

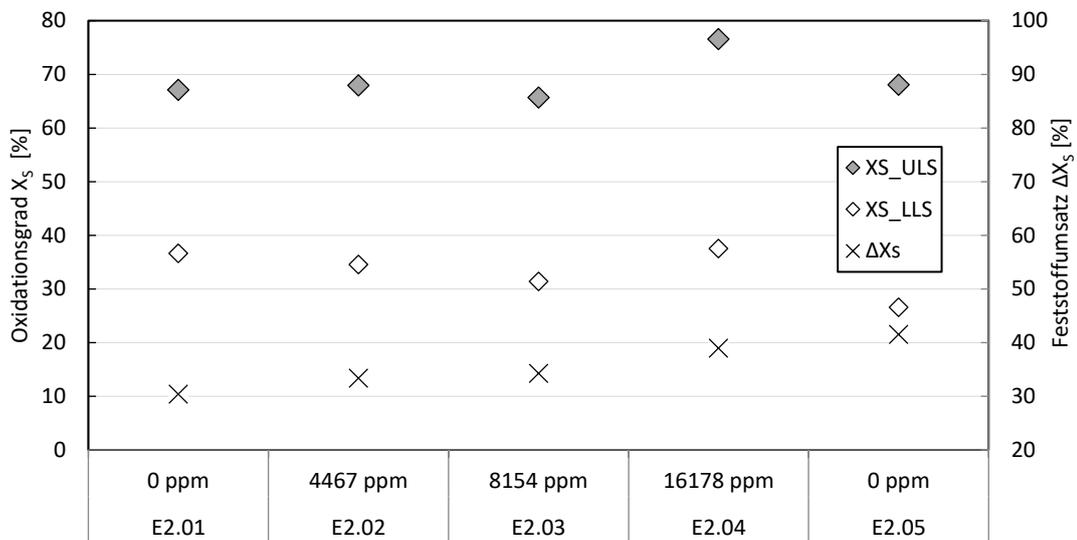


Abbildung 4.13: Oxidationsgrad X_{S_ULS} , X_{S_LLS} und Feststoffumsatz ΔX_S von Cu_{15} aller Betriebspunkte von Versuch 2.

4.4.6 Massenbilanzen für Schwefel und Stickstoff

Im Folgenden werden die Massenbilanzen für die Betriebspunkte mit Schwefel- und Stickstoffverunreinigungen gezeigt. Beachtlich ist hier, dass keine Verunreinigungen in den AR gehen.

4.4.6.1 Schwefelbilanz im FR

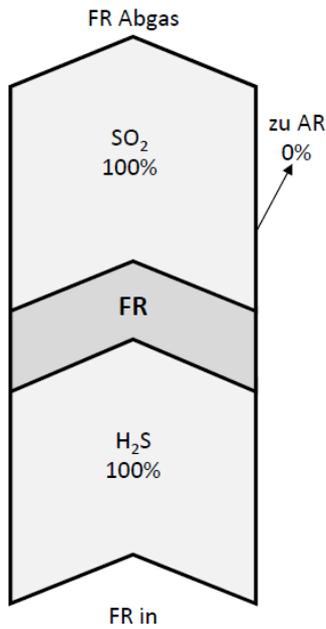


Tabelle 4.5: Übersicht von Gesamt S in „FR in“, Versuch 1.

Gesamt S	[mol/h]	[kg/h]
E1.02	0,1686	0,00509
E1.03	0,1677	0,00506
E1.04	0,1669	0,00504
E1.05	0,1681	0,00507
E1.06	0,3337	0,01007

Abbildung 4.14: Bilanz von Schwefel für Versuch 1 bei verschiedenen Betriebspunkten.

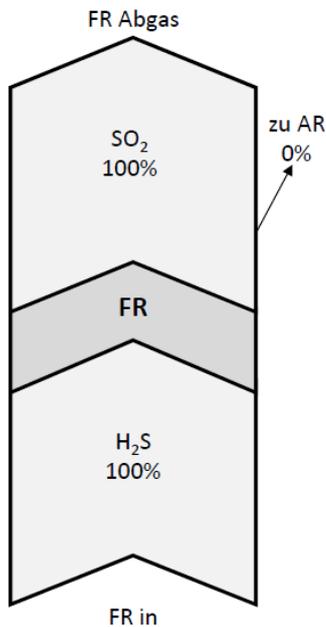


Tabelle 4.6: Übersicht von Gesamt S in „FR in“, Versuch 3.

Gesamt S	[mol/h]	[kg/h]
E3.02	0,6725	0,02029
E3.03	0,3374	0,01018
E3.04	0,3352	0,01011

Abbildung 4.15: Bilanz von Schwefel für Versuch 3 im FR bei verschiedenen Betriebspunkten.

4.4.6.2 Stickstoffbilanz im AR und FR

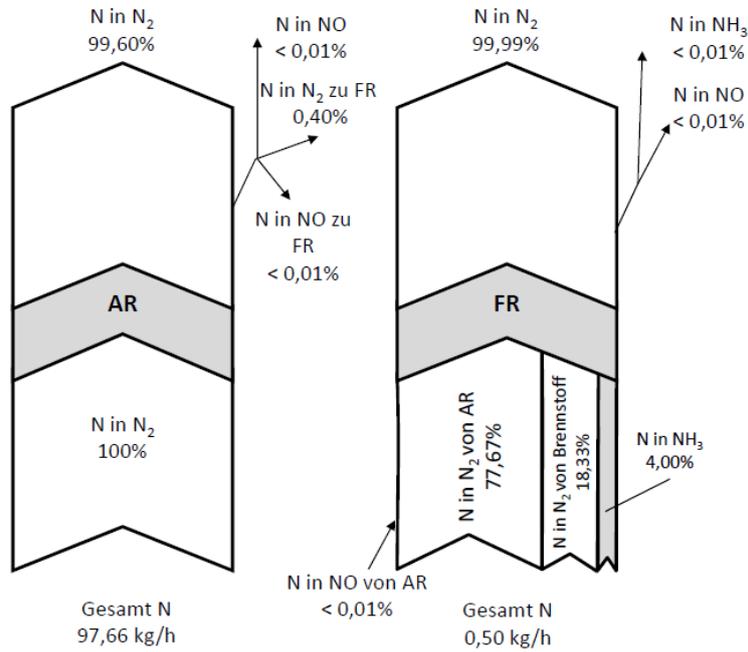


Abbildung 4.16: Massenbilanz für Stickstoffkomponenten für beide Reaktoren (N-Gehalt im Brennstoff von 0,38 wt%, E2.02).

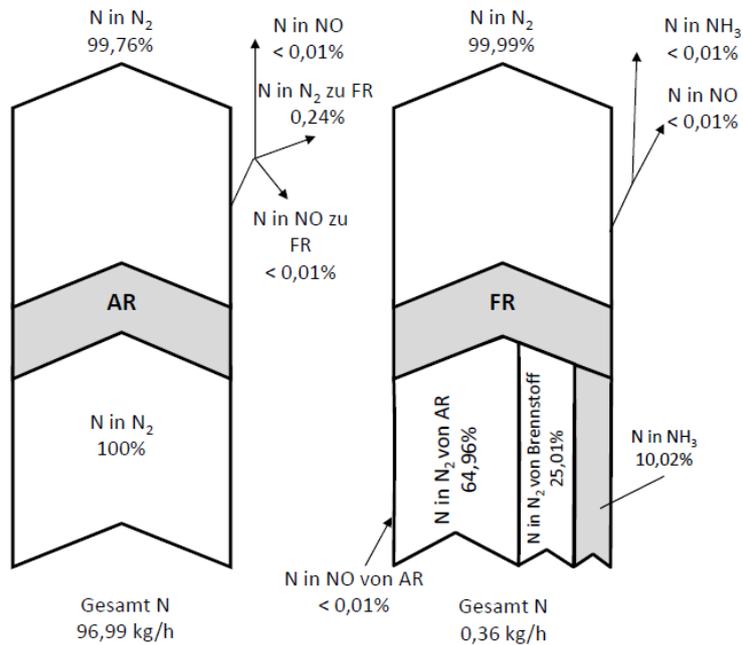


Abbildung 4.17: Massenbilanz für Stickstoffkomponenten für beide Reaktoren (N-Gehalt im Brennstoff von 0,70 wt%, E2.03).

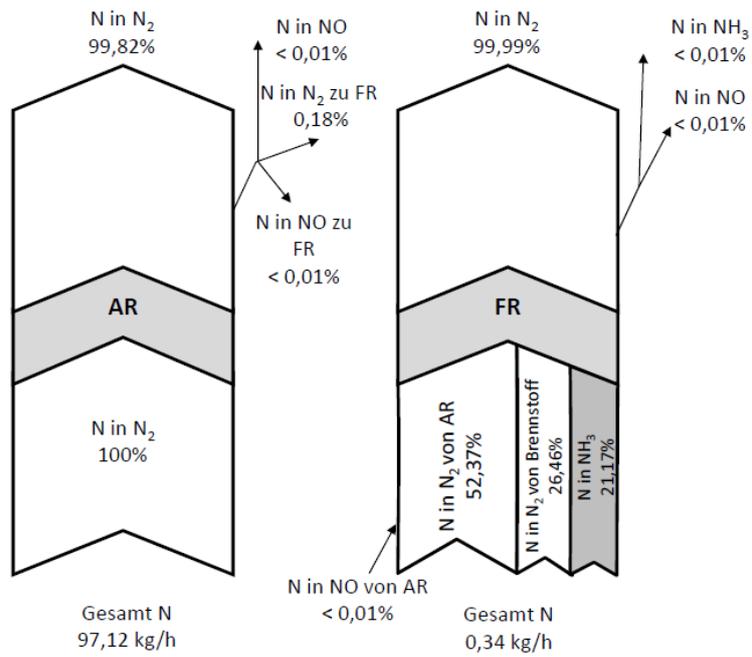


Abbildung 4.18: Massenbilanz für Stickstoffkomponenten für beide Reaktoren (N-Gehalt im Brennstoff von 1,38 wt%, E2.04).

4.5 Auswirkungen auf die Gaszusammensetzung und Emissionen

Neben der generellen Performance des Sauerstoffträgers Cu15 ist ein weiterer Punkt von wesentlicher Bedeutung: Im Zuge des steigenden Bewusstseins in der Politik und Industrie sind die Begriffe Emissionen und deren Regulierung allgegenwärtig. In diesem Unterkapitel sollen nun die Ergebnisse hinsichtlich Emissionen und Gaszusammensetzung aufgezeigt und diskutiert werden.

4.5.1 Effekt von H₂S

Der Transport von Schwefel erfolgt über den physikalischen Transport in den Poren des kupferbasierten Sauerstoffträgers. Ein wesentlicher Beitrag der Verbrennung von H₂S zur Energieerzeugung ist nicht zu erwarten, allerdings machen die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte eine genauere Betrachtung erforderlich. Während SO₂ im Abgas des FR geringe negative Auswirkungen mit sich bringen, müssten SO₂-Emissionen aus dem AR weiterverarbeitet werden und sollten daher aus monetären Gründen vermieden werden. Im AR steht genügend Sauerstoff zur Verfügung, um H₂S in SO₂ bei typischen Betriebstemperaturen umzuwandeln. Kommt es zu einem Transport des Sauerstoffträgers über das LLS in den AR, sollten deshalb keine H₂S Emissionen zu erwarten sein.

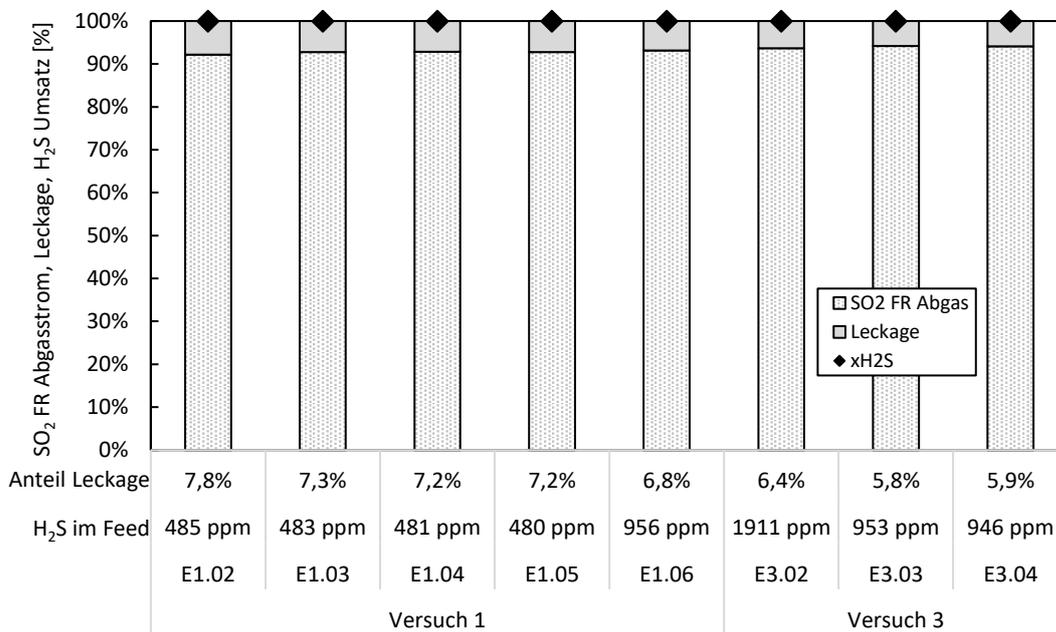


Abbildung 4.19: SO₂-Konzentration im FR Abgasstrom für H₂S-Konzentrationen im FR Feed (ppm) bei unterschiedlichen Betriebspunkten mit Leakage.

Um den Verbleib von Schwefel zu untersuchen, wurden Messungen während des Betriebs durchgeführt. Kapitel 3.1.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Messmethoden. Im Zuge der Messungen konnte kein SO_2 , das den AR verlässt, detektiert werden.

Abbildung 4.19 zeigt die Betriebspunkte der Versuche mit H_2S im Brennstoffstrom. SO_2 konnte nur im FR Abgas gemessen werden. Über alle Betriebspunkte hinweg konnte kein H_2S -Schlupf beobachtet und gemessen werden, somit betrug der Umsatz 100%. Die Differenz zwischen den validierten H_2S -Konzentrationen und den berechneten SO_2 -Daten wird hier als Leckage aufgezeigt und beträgt $\sim 6,8 (\pm 1)\%$. Eine mögliche Erklärung dieser Fehlmenge wird in der Sättigungszeit von SO_2 gesehen. So könnte diese Fehlmenge im Kondensatabscheider des Analysegerätes zu finden sein [41].

Im Gegensatz zu Ni-basierten Sauerstoffträgern, die eine geringe H_2S -Toleranz aufweisen, zeigt Kupfer eine beachtliche Performance unter Bedingungen mit H_2S .

Die Bildung von festem Cu_2S ist nur bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken möglich. Bei einem Sauerstoffträger zu Brennstoffverhältnis (φ) von größer 1 sollte genügend Sauerstoff für eine Umwandlung in SO_2 vorhanden sein, sodass kein Cu_2S vom FR in den AR gelangen sollte. Im Zuge der Probenahmen konnte allerdings, trotz eines Sauerstoffträger zu Brennstoffverhältnisses von 1,49 bis 3,1, kristallines Cu_2S in der Probe vom Betriebspunkt E1.02 (ULS) und in jener nach Versuch 3 nachgewiesen werden.

Die Bildung von Kupfersulfat (CuSO_4) ist hingegen, aufgrund der geringeren Temperaturbeständigkeit (nur bis zu $650\text{ }^\circ\text{C}$) und unabhängig von der Sauerstoffkonzentration, unwahrscheinlich [40].

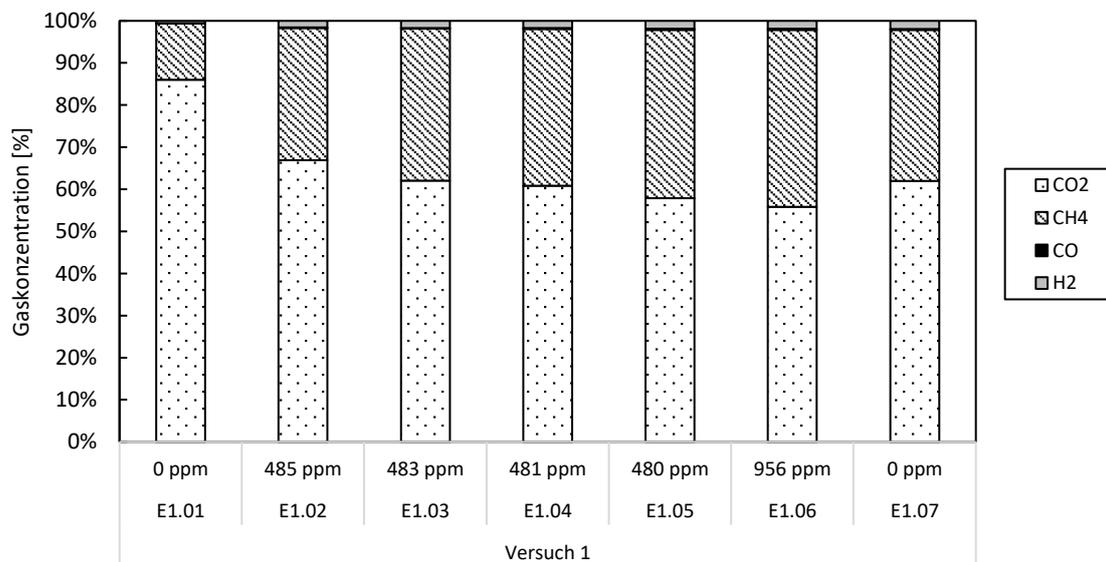


Abbildung 4.20: Gaszusammensetzung des FR Abgasstroms bei unterschiedlichen Betriebspunkten und H_2S -Konzentrationen von Versuch 1.

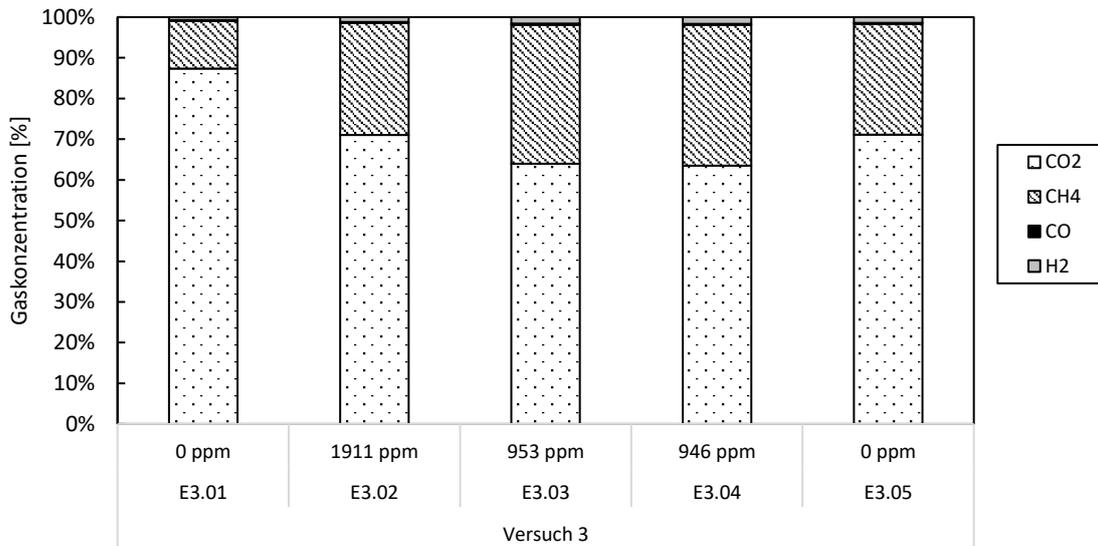


Abbildung 4.21: Gaszusammensetzung des FR Abgasstroms bei unterschiedlichen Betriebspunkten und H₂S-Konzentrationen von Versuch 3.

Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 zeigen die Gaszusammensetzungen im FR Abgasstrom für die Betriebspunkte in Versuch 1 und Versuch 3. Auf der horizontalen Achsenbeschriftung ist zusätzlich die H₂S-Konzentration im Feed aufgetragen.

Wie bereits in Abbildung 4.7 aufgezeigt, sinkt der Methanumsatz und die CO₂-Ausbeute unter Anwesenheit von Schwefel. Wie in Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 zu sehen, führt dies analog zu einer geringeren Konzentration von CO₂ und zu einem höheren Anteil an CH₄ im FR Abgasstrom.

Am Beispiel von Versuch 1 zeigt sich ein sinkender Anteil an CO₂ von 78,8% bei 0 ppm H₂S (E1.01) zunächst bis auf 52,2% (E3.06) und stieg dann wieder auf 58% bei 0 ppm H₂S (E1.07). Der Anteil von CH₄ stieg von 12,2% (E1.01) auf 39,3% (E1.06). Nachdem die H₂S-Zufuhr ausgeschaltet wurde, konnte wiederum ein Rückgang (auf 33,5%) beobachtet werden.

Am Beispiel von Versuch 3 zeigt sich ein sinkender Anteil an CO₂ von 81,2% bei 0 ppm H₂S (E3.01) zunächst bis auf 59,6% (E3.04) und stieg dann wieder auf 67,4% bei 0 ppm H₂S (E3.05). Der Anteil von CH₄ stieg von 10,9% (E3.01) auf 32,4% (E3.04). Nachdem die H₂S-Zufuhr ausgeschaltet wurde, konnte wiederum ein Rückgang (auf 25,8%) beobachtet werden.

Gegenüber den anfänglichen Gaszusammensetzungen (E1.01 und E3.01) konnten bei allen weiteren Betriebspunkten höhere Anteile an Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) gemessen werden.

4.5.2 Effekt von NH₃

Die Auswirkungen von NH₃, das dem Brennstoff zu dosiert wurde, auf die Emissionen soll hier diskutiert werden. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass im Brennstoff gebundenes N₂ in dem folgenden Brennstoffanteil nicht berücksichtigt wird. So wurde dem Erdgas NH₃ in einem Bereich von 0 bis 115 NI/h, das entspricht 0 bis 1,38 wt%, zugesetzt.

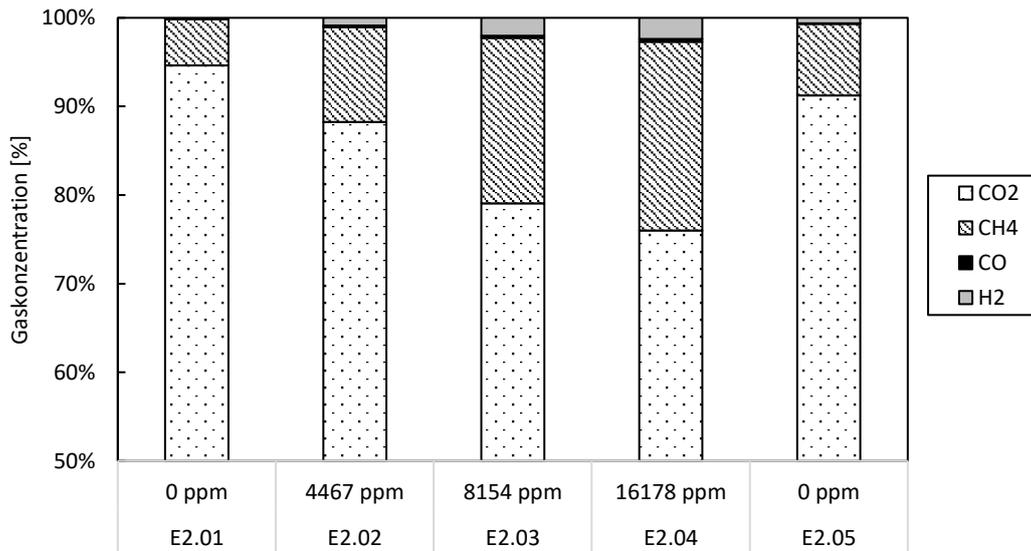


Abbildung 4.22: Zusammensetzung des FR Abgasstroms bei verschiedenen Betriebspunkten.

Abbildung 4.22 zeigt die Gaszusammensetzungen im FR Abgasstrom über die verschiedenen Betriebspunkte in Versuch 2. Auf der horizontalen Achsenbeschriftung ist zusätzlich die NH₃-Konzentration im Feed aufgetragen.

Analog zu den Auswirkungen von H₂S sinkt der Methanumsatz und die CO₂-Ausbeute unter Anwesenheit von gasförmigem NH₃. Wie in Abbildung 4.22 zu sehen, führt dies zu einer geringeren Konzentration von CO₂ und zu einem höheren Anteil an CH₄ im FR Abgasstrom. So sank der Anteil an CO₂ von 86,7% bei 0 ppm NH₃ (E2.01) zunächst bis auf 71,7% und stieg dann wieder auf 84,6% bei 0 ppm NH₃ (E2.05) nahezu auf das Ausgangsniveau.

Die Konzentration von CH₄ stieg von 4,8% (E2.01) auf 20,1% (E2.04). Nachdem die NH₃-Zufuhr ausgeschaltet wurde, konnte wiederum ein Rückgang (auf 7,5%) beobachtet werden.

Gegenüber der anfänglichen Gaszusammensetzung (E2.01) konnten bei allen weiteren Betriebspunkten höhere Anteile an Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) gemessen

werden. Der Anteil von CO stieg von 0% bei 0 ppm NH₃ (E2.01) auf 0,31% bei 16.178 ppm NH₃ (E2.04) und ging nach dem Ausschalten von NH₃ auf 0,08% relativen Anteil zurück.

Der Anteil von H₂ stieg von 0,15% bei 0 ppm NH₃ (E2.01) sogar auf 2,25% bei 16.178 ppm NH₃ (E2.04) und ging nach dem Ausschalten von NH₃ auf 0,56% relativen Anteil zurück.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden die Auswirkungen von Brennstoffverunreinigungen auf die Performance und Gaszusammensetzung in einer 120 kW_{th} CLC Pilotanlage an der TU Wien untersucht. Dafür wurde dem Brennstoffstrom, in diesem Fall Erdgas, gasförmiges H₂S in einer Konzentration von 500 bis 2000 ppm sowie gasförmiges NH₃ in einer Konzentration von 4000 bis 16200 ppm zu dosiert. Der hier verwendete kupferbasierte Sauerstoffträger (Cu15) wurde von CSIC entwickelt und durch Imprägnierung von CuO auf einem hochporösen Al₂O₃ Trägermaterial von Johnson Matthey hergestellt.

Als Standardbetriebsbedingungen wurde eine Nennlast von 69-73 kW, eine FR Temperatur von 800 °C und eine Luftzahl von 1,5 eingestellt. Es konnten über alle drei Versuchsreihen konstante Langzeitbedingungen erreicht und die Rohdaten der Betriebspunkte mithilfe des Prozesssimulationsprogrammes IPSEpro validiert werden. Es wurden insgesamt 17 stationäre Betriebspunkte, zwölf im Zusammenhang mit H₂S und fünf mit NH₃-Dosierung, untersucht, ausgewertet und diskutiert. Dafür wurden je Betriebspunkt zwei Feststoffproben (aus ULS und LLS) genommen und die Partikel bezüglich ihrer Sauerstofftransportkapazität ausgewertet und einer XRF – Analyse unterzogen.

Bei den Versuchen E1 und E3, mit H₂S-Dosierung zum Erdgasstrom, war der Einfluss von Schwefel direkt in einem Abfall des Methanumsatzes und der CO₂-Ausbeute erkennbar. Dabei konnte beispielsweise ein Absinken des CH₄-Umsatzes, abhängig von Betriebszeit und Konzentration, von 86,1% auf bis zu 57,7% beobachtet werden. Ähnliche Auswirkungen und eine zeitliche Korrelation konnten bei der CO₂-Ausbeute beobachtet werden, die in einer Visualisierung der Onlinemessdaten deutlich erkennbar abfällt, sobald H₂S zu dosiert wurde. Der Sauerstoffträger war in der Lage 100% des H₂S in SO₂ im FR umzusetzen. Es konnte zudem kein H₂S-Schlupf detektiert werden. Darüber hinaus wurde SO₂ nur im FR Abgas detektiert.

Bei Versuch 2 konnten ähnliche Auswirkungen beobachtet werden, sobald der NH₃-Betrieb gestartet wurde. So sank der Methanumsatz (CO₂-Ausbeute) von ursprünglichen 94,6% (92,9%) bei 0 ppm stetig auf bis zu 77,4% (76,8%) bei einer Konzentration von 16200 ppm NH₃. Der kupferbasierte Sauerstoffträger konnte einen nahezu vollständigen NH₃-Umsatz über alle drei Betriebspunkte im FR erzielen und zu N₂ reduziert werden. Die gemessenen Werte liegen weit unter den aktuellen Grenzwerten für NOx.

In allen Versuchen konnte eine Regeneration des Sauerstoffträgers Cu15 beobachtet werden, nachdem die zu Dosierung von H₂S und NH₃ beendet wurde.

Nomenklatur

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AET	Advanced Energy Technology
AR, Air Reactor	Luftreaktor
CCS	Carbon Capture Storage
CLC	Chemical Looping Combustion
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Cientificas
DCFB	Dual Circulating Fluidized Bed
E ₁ / E ₂ / E ₃	Versuche 1 / 2 / 3
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FR, Fuel Reactor	Brennstoffreaktor
FRT, Fire Tube Boiler	Nachbrennkammer
IEA	International Energy Agency
ILS	Interner Loop Seal
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LLS	Lower Loop Seal
MeO	Metalloxid
OC	Sauerstoffträger (oxygen carrier)
ppm	parts per million
SEM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
ULS	Upper Loop Seal
UNFCCC	United Nations Framework Convention in Climate Change
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse

Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension
Ar	Archimedes Zahl	-
A _{AR}	Querschnittsfläche AR	m ²
d _p	Siebdurchmesser	m
d _s	Oberflächenbezogener Durchmesser	m
d _v	Volumenbezogener Durchmesser	m
d _{sv}	Oberfl. /volumenbez. -Druchmesser	m

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension
Fr	Froude Zahl	-
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
G _S	Globaler Feststoffumlauf, Massenstromdichte	kg/(m ² ·s)
H	Höhe des Festbettes	m
ΔH	Reaktionsenthalpie	J/mol
LHV	unterer Heizwert (Lower Heating Value)	J/mol
m	Masse	kg
\dot{m}_{OC}	Massenstrom Sauerstoffträger	kg/s
O _p	Partikeloberfläche	m ²
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
R _O	Sauerstofftransportkapazität	kg/kg
Re	Reynolds Zahl	-
T	Temperatur	°C
U	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
u	Gasgeschwindigkeit	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	Nm ³ /h
X	Umsatz	%
X _S	Oxidationsgrad	%
ΔX _S	Feststoffumsatz	%
X _{CH₄}	Methanumsatz	%
Y _{CO₂}	CO ₂ -Ausbeute	%
η_{comb}	Wirkungsgrad der Verbrennung	-
ρ _P	Partikeldichte	kg/m ³
ρ _b	Schüttdichte	kg/m ³
ρ _g	Dichte des Fluides	kg/m ³
ε	Porosität	-
μ	Dynamische Viskosität	kg/(m·s)
λ	Luftzahl, Lambda	-
Ω	Kennzahl im Zustandsdiagramm	-
ψ	Formfaktor	-
φ	Sauerstoffträger/Brennstoff – Verhältnis	-

Literaturverzeichnis

- [1] Smil, V. *Energy transitions: history, requirements, prospects*. ABC-CLIO; 2010.
- [2] International Energy Agency (IEA). *Energy Technology Perspectives 2012: Pathways to a Clean Energy System. Report; IEA/OECD*. 2012.
- [3] International Energy Agency (IEA). *World Energy Outlook 2016. Report; IEA/OECD*. 2016.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyers (eds.)*. Geneva, Switzerland, 2014.
- [5] Fourier, J. *Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, Vol. 7, S. 570-604; 1827.
- [6] Tyndall, J. *On the Absorption and Radiation of Heat by Gases and Vapors. Philosophical Magazine IV*, S. 169-194 and 273-285; 1861.
- [7] Arrhenius, S. XXXI. *On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 41, Nr. 251, S. 237-276; 1896.
- [8] World Meteorological Organization. Atmospheric Environment Research Division. Research Department. *WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN*. 2016.
- [9] Trenberth, K. E. und Fasullo, J. T. *Tracking Earth's Energy: From El Niño to Global Warming. Surveys in Geophysics*, Vol. 33, Nr. 3, S. 413-426; 2012.
- [10] McCulloch, S. *20 Years of Carbon Capture and Storage: Accelerating Future Deployment. International Energy Agency: Paris*, 2016.
- [11] Leung, D. Y., Caramanna, G., und Maroto-Valer, M. M. *An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 39, S. 426-443; 2014.
- [12] Penthor, S. *Chemical Looping Combustion of Biomass for below Zero Emission Energy Production*. Dissertation, Vienna University of Technology, 2015.

- [13] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage: Prepared by the Working Group III of the Intergovernmental panel on the Climate Change: Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442pp. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, 2005.
- [14] Marx, K. *Next scale Chemical Looping Combustion*. Dissertation, Vienna University of Technology, 2013.
- [15] Geldart, D. *Types of gas fluidization. Powder technology*, Vol. 7, Nr. 5, S. 285-292; 1973.
- [16] Molerus, O. *Interpretation of Geldert's Type A, B, C, and D Powders by Taking into Account Interparticle Cohesion Forces. Powder technology*, Vol. 33, S. 81-87; 1982.
- [17] Verein Deutscher Ingenieure (VDI). *VDI-Wärmeatlas. 11. bearbeitete und erweiterte Auflage*. Heidelberg: Springer-Verlag; 2013.
- [18] Brauer, H. *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen*. Sauerländer; 1971.
- [19] Howard, J. *Fluidized bed technology: principles and applications*. Adam Hilger; 1989.
- [20] Reh, L. *Verbrennung in der Wirbelschicht. Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 40, Nr. 11, S. 509-515; 1968.
- [21] Grace, J. R., Avidan, A. A., und Knowlton, T. M. *Circulating Fluidized Beds*. S. 1-600; 1997.
- [22] Grace, J. R. und Bi, H. *Introduction to circulating fluidized beds*. In: *Circulating fluidized beds*: Springer, 1997, S. 1-20.
- [23] Schmid, J. C., Pröll, T., Kitzler, H., Pfeifer, C., und Hofbauer, H. *Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier. Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 2, Nr. 3, S. 229-244; 2012.
- [24] Lewis, W. K. und Gilliland, E. R., "Production of pure carbon dioxide," ed: Google Patents, 1954.
- [25] Ishida, M., Zheng, D., und Akehata, T. *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. Energy*, Vol. 12, Nr. 2, S. 147-154; 1987.
- [26] Lyon, R. K. und Cole, J. A. *Unmixed combustion: an alternative to fire. Combustion and Flame*, Vol. 121, Nr. 1-2, S. 249-261; 2000.

- [27] Adáñez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayán, P., und Luis, F. d. D. *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38, Nr. 2, S. 215-282; 2012.
- [28] Pröll, T. *Innovative Fuel Conversion with CO₂ Capture Using Dual Fluidized Bed Systems: Habilitation*. Vienna: Vienna University of Technology; 2012.
- [29] Abad, A., Adáñez-Rubio, I., Gayán, P., García-Labiano, F., Luis, F. d. D., und Adáñez, J. *Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 6, Nr. 0, S. 189-200; 2012 2012.
- [30] Cho, P., Mattisson, T., und Lyngfelt, A. *Comparison of iron-, nickel-, copper-and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. Fuel*, Vol. 83, Nr. 9, S. 1215-1225; 2004.
- [31] Mattisson, T., Lyngfelt, A., und Leion, H. *Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. International journal of greenhouse gas control*, Vol. 3, Nr. 1, S. 11-19; 2009.
- [32] Pröll, T., Kolbitsch, P., Bolhàr-Nordenkamp, J., und Hofbauer, H. *A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes. AIChE journal*, Vol. 55, Nr. 12, S. 3255-3266; 2009.
- [33] Lyngfelt, A., Leckner, B., und Mattisson, T. *A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science*, Vol. 56, Nr. 10, S. 3101-3113; 2001.
- [34] Kolbitsch, P., Pröll, T., Bolhar-Nordenkamp, J., und Hofbauer, H. *Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed (DCFB) reactor system. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, Vol. 32, Nr. 3, S. 398-403; 2009.
- [35] Kolbitsch, P., Pröll, T., und Hofbauer, H. *Modeling of a 120 kW chemical looping combustion reactor system using a Ni-based oxygen carrier. Chemical Engineering Science*, Vol. 64, Nr. 1, S. 99-108; 2009.
- [36] García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., Adáñez, J., Abad, A., und Dueso, C. *Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulfur. Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, Nr. 5, S. 2499-2508; 2009.
- [37] Mattisson, T., Johansson, M., und Lyngfelt, A. *The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Fuel*, Vol. 85, Nr. 5-6, S. 736-747; 2006.
- [38] Cabello, A. et al. *Performance of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier with CH₄ and H₂S in a 500 Wth CLC unit. Fuel*, Vol. 121, S. 117-125; 2014.

- [39] Cabello, A., Abad, A., Gayán, P., de Diego, L. F., García-Labiano, F., und Adánez, J. *Effect of operating conditions and H₂S presence on the performance of CaMg_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} perovskite material in chemical looping combustion (CLC)*. *Energy & Fuels*, Vol. 28, Nr. 2, S. 1262-1274; 2014.
- [40] Forero, C., Gayán, P., García-Labiano, F., De Diego, L., Abad, A., und Adánez, J. *Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers: fate of sulphur*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, Nr. 5, S. 762-770; 2010.
- [41] Pachler, R. F., Mayer, K., Penthor, S., Kollerits, M., und Hofbauer, H. *Fate of sulfur in chemical looping combustion of gaseous fuels using a copper-based oxygen carrier*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 71, S. 86-94; 2018.
- [42] Buelna, G. und Lin, Y. *Characteristics and desulfurization-regeneration properties of sol-gel-derived copper oxide on alumina sorbents*. *Separation and purification technology*, Vol. 39, Nr. 3, S. 167-179; 2004.
- [43] Deng, S. und Lin, Y. *Synthesis, Stability, and Sulfation Properties of Sol-Gel-Derived Regenerative Sorbents for Flue Gas Desulfurization*. *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 35, Nr. 4, S. 1429-1437; 1996.
- [44] Penthor, S., Mayer, K., Pröll, T., und Hofbauer, H. *Experimental Study of the Path of Nitrogen in Chemical Looping Combustion Using a Nickel-Based Oxygen Carrier*. *Energy & Fuels*, Vol. 28, Nr. 10, S. 6604-6609; 2014.
- [45] Song, T., Shen, L., Xiao, J., Chen, D., Gu, H., und Zhang, S. *Nitrogen transfer of fuel-N in chemical looping combustion*. *Combustion and Flame*, Vol. 159, Nr. 3, S. 1286-1295; 2012.
- [46] Wang, K., Tian, X., und Zhao, H. *Sulfur behavior in chemical-looping combustion using a copper ore oxygen carrier*. *Applied energy*, Vol. 166, S. 84-95; 2016.
- [47] Pishahang, M. et al. *Regenerative Copper-Alumina H₂S Sorbent for Hot Gas Cleaning through Chemical Swing Adsorption*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, Nr. 4, S. 1024-1032; 2016.
- [48] Díaz-Castro, I., Mayer, K., Pröll, T., und Hofbauer, H. *Effect of sulfur on chemical-looping combustion of natural gas using a nickel-based oxygen carrier*. in *Paper presented at the 21st international conference on fluidized bed combustion, Naples, 2012*.
- [49] Linderholm, C., Knutsson, P., Schmitz, M., Markström, P., und Lyngfelt, A. *Material balances of carbon, sulfur, nitrogen and ilmenite in a 100 kW CLC reactor system*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 27, S. 188-202; 2014.

- [50] Mayer, K., Pröll, T., und Hofbauer, H. *Dual fluidized bed reforming pilot test results: tar conversion and the fate of sulfur*. 2013.
- [51] Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., und Abad, A. *Chemical looping combustion in a 10 kWth prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, Nr. 17, S. 6075-6080; 2006.
- [52] De Diego, L. F., Gayán, P., García-Labiano, F., Celaya, J., Abad, A., und Adánez, J. *Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: avoiding fluidized bed agglomeration*. *Energy & Fuels*, Vol. 19, Nr. 5, S. 1850-1856; 2005.
- [53] Cabello, A. et al. *Long-lasting Cu-based oxygen carrier material for industrial scale in Chemical Looping Combustion*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 52, S. 120-129; 2016.
- [54] Gayán, P., Forero, C. R., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., und Adánez, J. *Effect of support on the behavior of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K*. *Energy & Fuels*, Vol. 25, Nr. 3, S. 1316-1326; 2011.
- [55] Mayer, K. *Ilmenite and mixtures with olivine as oxygen carriers in a chemical looping combustion plant*. Vienna: Technical University of Vienna; 2010.
- [56] Bolhàr-Nordenkamp, J., Pröll, T., Kolbitsch, P., und Hofbauer, H. *Comprehensive modeling tool for chemical looping based processes*. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, Vol. 32, Nr. 3, S. 410-417; 2009.
- [57] SimTechSimulationTechnology. *IPSEpro Documentation*.
- [58] Pröll, J. *Performance of a copper-based Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels*. Vienna: Vienna University of Technology; 2018.
- [59] Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., Luis, F., Gayán, P., und Celaya, J. *Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, Nr. 1-2, S. 533-549; 2007.
- [60] Joos, F. *Technische Verbrennung*. Springer; 2006.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Übersicht der Energiebilanz der Erde [9].	2
Abbildung 1.2: Globale CO ₂ -Emissionsreduzierung im „New Policies“ und „450 Scenarios“ [3].	3
Abbildung 1.3: CCS – Prozesse, adaptiert von [12-14].	5
Abbildung 1.4: Schematische Darstellung von CO ₂ -Capture von industriellen Quellen.	6
Abbildung 1.5: CCS von Kraftwerken [13].	6
Abbildung 2.1: Abgrenzung der Schüttgutttypen nach Geldart [15], Grenzlinien nach Molerus [16] aus [17].	9
Abbildung 2.2: Druck/Geschwindigkeitsprofil und Strömungsregime für Wirbelschichten [18, 19].	10
Abbildung 2.3: Zustandsdiagramm nach Reh (links) [20] und nach Grace (rechts) [21-23].	12
Abbildung 2.4: Grundkonzept von Chemical Looping Combustion.	14
Abbildung 2.5: Sauerstoffkapazität (R _{OC}) ausgewählter Sauerstoffträger [27].	17
Abbildung 2.6: Thermodynamisches Gleichgewichtszusammensetzung von FR-Abgasen für unterschiedliche Sauerstoffträger [28].	18
Abbildung 2.7: Reaktionsenthalpie ΔH von CH ₄ für unterschiedliche OCs [28].	19
Abbildung 2.8: Das Dual Circulating Fluidized Bed Konzept (DCFB) [32].	21
Abbildung 3.1: Schema der 120 kW Chemical Looping Combustion Pilotanlage (aktuelle Konfiguration).	26
Abbildung 3.2: Schema der Abgasanalyse.	28
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Probeentnahme im ULS und LLS zur Bestimmung des Oxidationsgrades und des Reduktionsgrades im AR und FR [55].	30
Abbildung 3.4: Keramiktiegel mit Proben aus ULS und LLS.	30
Abbildung 3.5: Schema der IPSEpro Prozesssimulation Software [56, 57].	33
Abbildung 3.6: IPSEpro Fließbild der 120 kW _{th} CLC Pilotanlage.	34
Abbildung 4.1: SEM-Bild eines frischen a) und eines gebrauchten Partikels Cu ₁₅ b) [41].	40
Abbildung 4.2: SEM - Querschnittsbild der frischen Partikel (links) und Bild mit einem kupferspezifischem EDS Signal (rechts) [41].	41
Abbildung 4.3: SEM – Querschnittsbild der gebrauchten Partikel (links) und Bild mit einem kupferspezifischem EDS Signal (rechts) [41].	41
Abbildung 4.4: Entwicklung des CuO-Gehalts des Sauerstoffträgers über die Betriebsstunden.	42
Abbildung 4.5: Onlinemessdaten der CLC Performance bei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen im FR-Brennstoffstrom von Versuch 3.	43

Abbildung 4.6: CH ₄ -Umsatz bei H ₂ S im FR Feed als Funktion der Betriebszeit.	44
Abbildung 4.7: CH ₄ -Umsatz und CO ₂ -Ausbeute als Funktion der H ₂ S-Konzentration im FR Brennstoffstrom.	45
Abbildung 4.8: CH ₄ -Umsatz bei NH ₃ im FR Brennstoffstrom als Funktion der Betriebszeit.	46
Abbildung 4.9: NH ₃ -Umsatz und N ₂ -Konzentration im FR Abgas bei steigendem NH ₃ -Gehalt im Brennstoffstrom.	47
Abbildung 4.10: Einfluss des spezifischen FR Inventars auf den Methanumsatz und die	48
Abbildung 4.11: Einfluss des globalen Feststoffumlaufs auf den Methanumsatz der Versuche 1, 2 und 3.	49
Abbildung 4.12: Oxidationsgrad X_{S_ULS} , X_{S_LLS} und Feststoffumsatz ΔX_S von Cu ₁₅ aller Betriebspunkte von Versuch 1 und Versuch 3.	51
Abbildung 4.13: Oxidationsgrad X_{S_ULS} , X_{S_LLS} und Feststoffumsatz ΔX_S von Cu ₁₅ aller Betriebspunkte von Versuch 2.	52
Abbildung 4.14: Bilanz von Schwefel für Versuch 1 bei verschiedenen Betriebspunkten.	53
Abbildung 4.15: Bilanz von Schwefel für Versuch 3 im FR bei verschiedenen Betriebspunkten.	53
Abbildung 4.16: Massenbilanz für Stickstoffkomponenten für beide Reaktoren.	54
Abbildung 4.17: Massenbilanz für Stickstoffkomponenten für beide Reaktoren.	54
Abbildung 4.18: Massenbilanz für Stickstoffkomponenten für beide Reaktoren.	55
Abbildung 4.19: SO ₂ -Konzentration im FR Abgasstrom für H ₂ S-Konzentrationen im FR Feed (ppm) bei unterschiedlichen Betriebspunkten mit Leckage.	56
Abbildung 4.20: Gaszusammensetzung des FR Abgasstroms bei unterschiedlichen Betriebspunkten und H ₂ S-Konzentrationen von Versuch 1.	57
Abbildung 4.21: Gaszusammensetzung des FR Abgasstroms bei unterschiedlichen Betriebspunkten und H ₂ S-Konzentrationen von Versuch 3.	58
Abbildung 4.22: Zusammensetzung des FR Abgasstroms bei verschiedenen Betriebspunkten.	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Partikeleigenschaften.....	8
Tabelle 2.2: Dimensionslose Kennzahlen in der Wirbelschichttechnik [17].	13
Tabelle 3.1: Zusammensetzung von Erdgas des Wiener Gasnetzes.	27
Tabelle 3.2: Designdaten und Parameter der CLC Pilotanlage.....	27
Tabelle 3.3: Messbereiche von Rosemount NGA 2000.	28
Tabelle 3.4: Eigenschaften des frischen Sauerstoffträgers.....	29
Tabelle 4.1: Standardbetriebsbedingungen der 120 kW _{th} CLC Pilotanlage.	36
Tabelle 4.2: Übersicht Betriebspunkte: H ₂ S-Verunreinigung.	37
Tabelle 4.3: Übersicht Betriebspunkte: NH ₃ -Verunreinigung.	37
Tabelle 4.4: XRF – Analyse am Beispiel von Betriebspunkt E _{3.04} (ULS).....	42
Tabelle 4.5: Übersicht von Gesamt S in „FR in“, Versuch 1.	53
Tabelle 4.6: Übersicht von Gesamt S in „FR in“, Versuch 3.....	53