



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

DIPLOMARBEIT

Chemical Looping Combustion- Experimenteller Vergleich von Sauerstoffträgern

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Diplomingenieurs

unter der Leitung von:

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer
Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn Josef Fuchs

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

von

Jasper Kielstein, 01624299

Wien, am 31.03.2023

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, am 31.03.2023

Jasper Kielstein

Abstract

CO₂ concentrations in the atmosphere have been steadily increasing from 280 ppm in pre-industrial times to more than 410 ppm today mainly due to anthropogenic emissions. It is common agreement among scientists that limiting the CO₂ concentration in the atmosphere is necessary in order to stay within the 1.5 °C temperature increase limits. Therefore, the classical approach for CO₂ capture is based on point source carbon capture, where the CO₂ is separated from a CO₂-rich flue gas stream. Chemical looping combustion with solid fuels is a CO₂ capture technology with the potential to achieve negative CO₂ emissions. The most important operating media for the technology are so-called oxygen carriers, metal oxides, which cause combustion into highly concentrated CO₂ exhaust gas streams. Confronted with solid fuels, the oxygen carriers have to fulfil many conditions to be suitable for the process. High oxygen-carrying capacity, high reactivity, price and environmental compatibility are for example important and therefore the optimal oxygen carrier has not yet been discovered.

In the context of the BioLoop research project, this thesis will compare and evaluate oxygen carriers of different origin, from natural ores, synthetic materials to waste materials. For this purpose, experiments will be carried out on a laboratory reactor available at the Vienna University of Technology. The most promising oxygen carrier will then be examined in detail in long-term tests and, if the results are good, will enable the operation of a pilot plant.

Kurzfassung

Chemical Looping Combustion (CLC) ist eine effiziente CO₂-Abscheidetechnologie, die in dieser Arbeit erforscht wird. Durch eine räumliche Trennung von Luft und Brennstoff, durch einen Sauerstoffträger finden kaum Wirkungsgradverluste statt. CLC ist mit gasförmigen Brennstoffen schon weit erforscht. Die Verbrennung fester Brennstoffe, wie zum Beispiel Biomasse steckt jedoch noch in den Kinderschuhen. Bei dieser Anwendung spielt das Metalloxid eine zentrale Rolle. Es transportiert über eine Zweibettwirbelschicht den für die Verbrennung benötigten Sauerstoff aus der Luft zum Brennstoff. Das Produkt des Prozesses enthält in Abhängigkeit vom Brennstoff ausschließlich CO₂ und Wasserdampf. Nach Trocknung des Produktgases enthält man reines CO₂.

In dieser Arbeit wurden Versuche an einer Laborwirbelschicht durchgeführt. Die Anlage stellt ein Bindeglied zwischen Pilotanlagen und kleineren Laboranlagen dar. Das schnelle Testen von Brennstoffen und Sauerstoffträgern ist in großen Anlagen sehr zeitaufwändig und teuer. Der

verwendete Reaktor ist als einfache Wirbelschicht ausgeführt. Er wird im Batchbetrieb gefahren und simuliert so eine Zweibettwirbelschicht. Es können Versuchsparameter, Brennstoffe und Eigenschaften von Sauerstoffträgern kostengünstiger erforscht werden. Gewonnene Ergebnisse werden adaptiert und auf größere Anlagen übertragen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden in über 150 Betriebsstunden am Batchreaktor verschiedene Sauerstoffträger charakterisiert und Langzeitbeobachtungen unternommen. Außerdem wurde eine Übersicht zur einheitlichen Charakterisierung der Sauerstoffträger weiterentwickelt.

Danksagung

Ein großer Dank gilt Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hermann Hofbauer für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Ebenfalls danke ich Dipl.-Ing. Benjamin Fleiß, meinem Betreuer, welcher immer Zeit für Fragen hatte und schnell unterstützend da war bei der Bewältigung technischer Probleme. Bei der Auswertung und Analyse der Ergebnisse hatte er ebenfalls ein offenes Ohr und war immer bereit für eine anregende fachliche Diskussion.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich finanziell und auch in allen anderen Belangen unterstützt hat und das Studium so erst ermöglicht hat.

Danke!



VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY
Institute of Chemical Engineering

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINFÜHRUNG | 1 |
| 1.1 | GLOBALE ERWÄRMUNG UND TREIBHAUSEFFEKT | 1 |
| 1.2 | ZIEL DER ARBEIT | 4 |
| 2 | STAND DER TECHNIK..... | 5 |
| 2.1 | GRUNDLAGEN | 5 |
| 2.2 | SAUERSTOFFTRÄGER | 8 |
| 2.2.1 | Kupferbasierte Sauerstoffträger..... | 10 |
| 2.2.2 | Eisenbasierte Sauerstoffträger | 11 |
| 2.2.3 | Manganbasierte Sauerstoffträger | 11 |
| 2.2.4 | Natürliche Erze als Sauerstoffträger..... | 11 |
| 2.2.5 | Andere Sauerstoffträger..... | 11 |
| 2.3 | WIRBELSCHICHTTECHNIK | 12 |
| 2.3.1 | Zweibettwirbelschicht..... | 12 |
| 2.3.2 | Geldartklassen und Bettmaterialeigenschaften..... | 13 |
| 2.3.3 | Wirbelschichtszustände | 17 |
| 2.3.4 | Zustandsdiagramme und beschreibende Größen | 18 |
| 2.3.5 | Biomasse als Brennstoff..... | 21 |
| 2.3.6 | Bereits Existierende CLC-Anlagen | 23 |
| 3 | EXPERIMENTELLER AUFBAU UND METHODIK..... | 25 |
| 3.1 | WIRBELSCHICHTREAKTOR..... | 25 |
| 3.1.1 | Messstrecke..... | 27 |
| 3.2 | VERSUCHSPLANUNG | 28 |
| 3.2.1 | Voruntersuchung von Sauerstoffträgern..... | 28 |
| 3.2.2 | Brennstoff | 31 |
| 3.2.3 | Allgemeiner Versuchsablauf | 31 |
| 3.2.4 | Charakterisierungsversuche..... | 33 |
| 3.2.5 | Langzeitversuche | 34 |
| 3.2.6 | Nachuntersuchung der Sauerstoffträger | 36 |
| 3.3 | WICHTIGE KENNZAHLEN UND FORMELN | 37 |
| 3.4 | VERGLEICHENDE DARSTELLUNG DER SAUERSTOFFTRÄGER..... | 40 |
| 3.4.1 | Berechnung der Parameter für das Spinnendiagramm | 41 |
| 4 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION..... | 44 |
| 4.1 | ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG DER CHARAKTERISIERUNG | 44 |
| 4.1.1 | Kohlenstoffbilanz | 44 |
| 4.1.2 | Sauerstoffbilanz | 46 |
| 4.1.3 | Einfluss der Fluidisierung..... | 49 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.1.4 | Temperatureinfluss | 54 |
| 4.1.5 | Einfluss der Brennstoffmenge | 56 |
| 4.1.6 | Auswertung der Spinnendiagramme..... | 60 |
| 4.2 | ERGEBNISSE DER LANGZEITVERSUCHE..... | 65 |
| 4.2.1 | Kohlenstoffbilanz | 66 |
| 4.2.2 | Sauerstoffbilanz | 69 |
| 4.2.3 | Auswertung der Kenndaten | 72 |
| 4.2.4 | Verschleiß der Sauerstoffträger | 74 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG | 78 |
| 5.1 | ZUSAMMENFASSUNG DER CHARAKTERISIERUNGEN | 78 |
| 5.2 | ZUSAMMENFASSUNG DER LANGZEITVERSUCHE | 80 |
| 6 | SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK..... | 81 |
| 7 | ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE | 82 |
| 7.1 | ABKÜRZUNGEN..... | 82 |
| 7.2 | SYMBOLE | 83 |
| 7.3 | CHEMISCHE VERBINDUNGEN..... | 87 |
| 8 | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 88 |
| 8.1 | ABBILDUNGEN | 88 |
| 8.2 | TABELLEN..... | 90 |
| 9 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 91 |

1 Einführung

1.1 Globale Erwärmung und Treibhauseffekt

In der westlichen Welt ist ein häufiges Ziel, über sich hinaus zu wachsen. Es wird einem jedoch von niemandem beigebracht, wie das gehen soll. Daraus resultierend wachsen die meisten Menschen und Gesellschaften auf dem einfachsten und schnellsten Weg, jedoch ohne oder zu wenig über Konsequenzen nachzudenken. Das Streben nach Wohlstand und Wachstum ist allgegenwärtig. Jeder hat Träume und Visionen, selbst wenn sie unerreichbar sind, wurde uns beigebracht, dass alles möglich sei.

Aktuell geht ökonomisches Wachstum noch Hand in Hand mit Energieverbrauch und dem Verbrennen von fossilen Energieträgern. In den letzten Jahrzehnten hat der Mensch jedoch auch gelernt verfügbare Energie aus Wasser, Sonnenstrahlung und Wind in für ihn nutzbare Energie umzuwandeln [1]. Trotz alledem wurde in den letzten 20 Jahren eine signifikante Änderung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre und der Temperatur auf der Erde beobachtet. CO₂ ist das meistdiskutierteste Treibhausgas in den Nachrichten, sowie klimapolitischen Debatten und mittlerweile ist ein Zusammenhang zwischen dem Klimawandel und zunehmenden Treibhausgasausstoß unwiderlegbar.

Das Klima der Erde unterliegt natürlichen Schwankungen. Lange Eiszeiten wechselten sich mit kurzen Warmzeiten ab. Diesen klimatischen Kreislauf beschreiben die Milankovic-Zyklen. Ein Zyklus ist ca. 100.000 Jahre lang und wird aus drei Faktoren maßgeblich gebildet. Die Erdumlaufbahn wechselt ihre Form von elliptisch zu kreisförmig (Exzentrizität). Die Neigung der Erdachse schwankt zwischen 22,5 und 24,5 Grad (Obliquität). Die Erdrotationsachse pendelt in ihrer Ausrichtung (Präzession) [2]. Die Zyklen sind in Abbildung 1 gut erkennbar. Zu sehen ist die Temperaturdifferenz und die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre in den letzten 450.000 Jahren. Der Wechsel von längeren Kälteperioden und kurzen Warmzeiten ist gut ersichtlich.

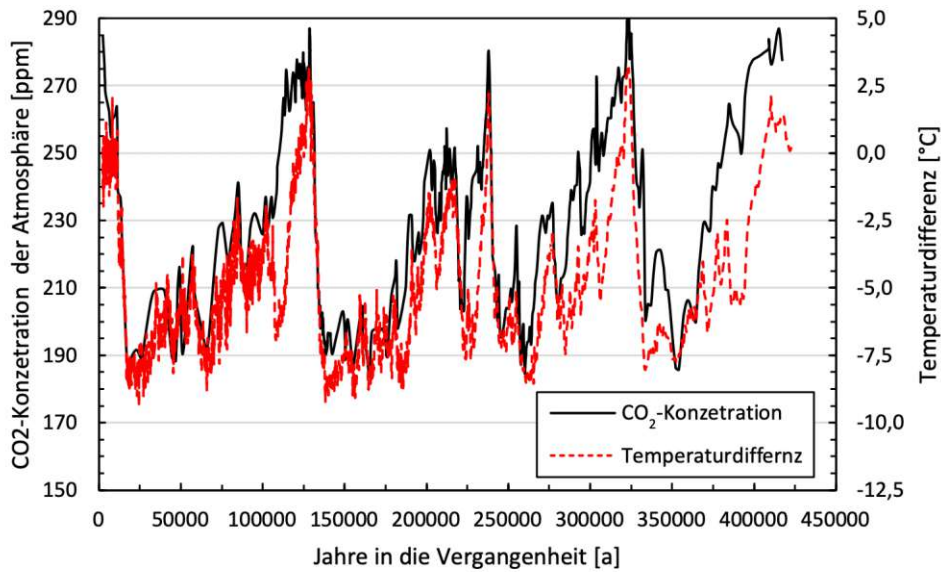


Abbildung 1 CO₂-Konzentration der Atmosphäre und Temperaturdifferenz der letzten 450.000 Jahre [2]

Nach dem Modell der Milankovic-Zyklen müsste aktuell eine sanfte Abkühlung stattfinden. Diese Annahme steht jedoch der aktuellen Erwärmung diametral gegenüber. Als einer der wichtigsten Gründe für die Abweichung ist die menschliche Einmischung in das sensible Temperatur- und Kohlenstoffdioxidkonzentrations-System der Erde zu nennen [2]. Verbrennung fossiler Brennstoffe, Entwaldung und Intensivierung von Viehzucht sind nur einige Beispiele dieser Einmischung.

Im Mai 2013 hat die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre das erste Mal 400 ppm überschritten, welche in Mauna Loa, Hawai gemessen wurden. Die Anlage misst den CO₂-Gehalt in der Atmosphäre bereits am längsten. Außerdem ist sie so stationiert, dass große CO₂-Emittierer in weitem Abstand angeordnet sind, sodass die gemessenen Werte nicht verfälscht werden. Die 400 ppm CO₂-Konzentration sind dabei der höchste Wert der bis dahin gemessen wurde [3]. In Abbildung 2 sind die Messdaten von dieser Station zu sehen von 1958 bis heute. Die Zunahme des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre ist gut zu erkennen.

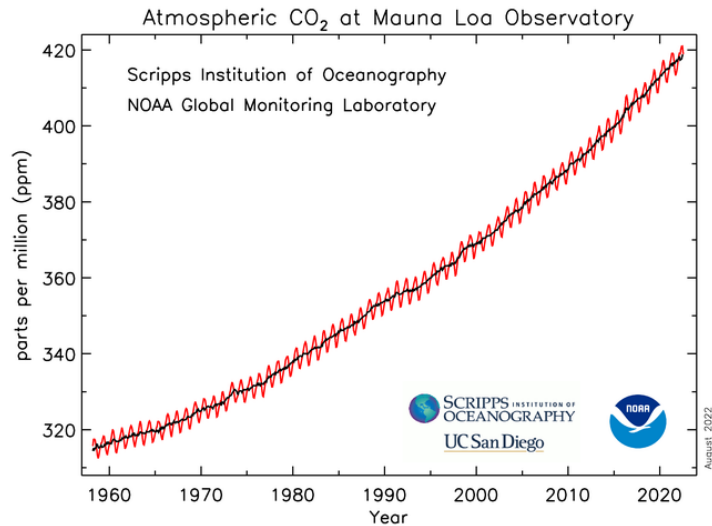


Abbildung 2 CO₂-Konzentration in der Atmosphäre von 1958 bis 2020 gemessen in Mauna Loa, Hawaii [4]

Der größte Einflussfaktor für die hohe Erdoberflächentemperatur ist der Treibhauseffekt. Die Sonnenstrahlung wird nach dem Eindringen in die Atmosphäre und nach der Reflektion der Erdoberfläche aufgrund der Treibhausgase zum Teil absorbiert. Nimmt die Konzentration an Treibhausgasen zu, wird mehr Strahlung absorbiert und nicht emittiert: Dadurch erhitzt sich die Erdatmosphäre zunehmend. Ohne den natürlichen Treibhauseffekt betrüge die Erdoberflächentemperatur lediglich -18 °C. Ohne den Treibhauseffekt wäre die Erde sehr lebensunfreundlich. Die wichtigsten Treibhausgase sind Kohlenstoffdioxid, Methan, Fluor-Kohlenwasserstoffe, Ozon, Lachgas und Wasserdampf in der Stratosphäre. [5]

Der globale Temperaturanstieg führt unter anderem zu Extremwittersituationen, Umweltkatastrophen, Artensterben und Hungersnöten.

2010 wurde daher in Cancún das „2-Grad-Ziel“ beschlossen. Eine Temperaturerhöhung von über 2 °C bezogen auf die vorindustrielle Zeit werde laut Forscher*innen sogenannte Kippunkte überschreiten. Dies hieße, dass die Folgen des Klimawandels unumkehrbar und unberechenbar werden [6]. Dem entgegen zu wirken, wurden verschiedene europäische Maßnahmen beschlossen, wobei Österreich teilweise strengere eigene Maßnahmen vereinbart hat. Die Reduktion der Treibhausgasemission um 55% im Vergleich zu 1990 bis 2030 und Klimaneutralität bis 2050 sind zwei unmittelbare Ziele davon. [7]

Mittlerweile setzen sich die meisten politischen Parteien intensiv mit dem Klimawandel auseinander. Klimaproteste wie „Fridays for future“ oder die jüngsten Aktionen von „Letzte Generation“ finden viel Gehör in Talkshows und Zeitungen.

Die klimatischen Entwicklungen erfordern ein Anpassen an die sich verändernde Welt und an die erhöhten Temperaturen. Beispiele dafür sind Hochwasserschutzvorkehrungen, Reduktion der Flächenversiegelung, Schutzdämme zu errichten, Hochwassersimulationen durchzuführen oder gegen Waldbrände vermehrt auf Mischwälder zu setzen, da diese resistenter sind. Um den Klimawandel tatsächlich zu verlangsamen, hilft nur eine Reduktion des Treibhausgasausstoßes. In diesem Bereich gibt es folgende Möglichkeiten:

- Verringerung des Energieverbrauchs und Nutzung effizienterer Energieanlagen und Geräte
- Erweiterte Nutzung erneuerbarer Energien zum Beispiel von Windkraft, Wasserkraft, Photovoltaik, Geothermie und Biomasse
- Verwendung von „Carbon Capture and Storage“ (CCS), um produziertes Kohlendioxid abzuscheiden und zu lagern

Um die genannten Ziele zu erreichen, ist eine Kombination aller erwähnten Maßnahmen notwendig. Großes Potential besteht bei CCS-Technologien. Viele der Anwendungen befinden sich jedoch noch im Entwicklungszustand. [8]

1.2 Ziel der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der „Chemical Looping Combustion“ (CLC) Technologie. Die CLC ist eine vielversprechende Technik, für die Verbrennung eines Brennstoffes in einer stickstofffreien Atmosphäre. Der Sauerstoffträger liefert dabei den für die Verbrennung benötigten Sauerstoff. Die Technologie bietet damit die Möglichkeit CO₂ abzutrennen, zu speichern oder zu nutzen. Im Bereich der Stromerzeugung mit gasförmigen, flüssigen und meist festen Brennstoffen werden mehrere potenzielle Anwendungen in Betracht gezogen.

CLC ist als CO₂-Abscheidetechnologie eine untergeordnete Technologie von CCS. Im Zuge der Arbeit wurden Versuche an einem Wirbelschicht-Reaktor im CLC-Betrieb durchgeführt. Hierzu wurden die Experimente im Batch-Modus (Chargenbetrieb) gefahren. Da der Betrieb von Großanlagen sehr kosten- und zeitintensiv ist, eignet sich der Batchreaktor als Verbindungsglied zwischen Laborversuchsständen und Großanlagen hervorragend, um Betriebseigenschaften, passende Materialien und Brennstoffe zu identifizieren. Das Ziel der Experimente war es, verschiedene Sauerstoffträger zu analysieren und zu charakterisieren. Ein weiteres Ziel war die Langzeitbeobachtung ausgewählter Sauerstoffträger und die Fortführung und Weiterentwicklung eines übersichtlichen Bewertungssystems für sämtliche

Sauerstoffträger. Dadurch soll die Möglichkeit geschaffen werden, Voraussagen über den Betrieb und das Verhalten der Sauerstoffträger in größeren Anlagen basierend auf Laborversuchen zu tätigen. Das Bewertungssystem soll hierbei eine schnelle und übersichtliche Vergleichbarkeit der Sauerstoffträger gewährleisten.

2 Stand der Technik

2.1 Grundlagen

Bei der Suche nach einer Verbrennungstechnologie zur Reduzierung der globalen CO₂-Emissionen ist die CLC-Technologie sehr vielversprechend. Bei dieser Technologie wird CO₂ ohne zusätzlichen Energieaufwand abgeschieden und daher eine nachhaltige und emissionsfreie Stromerzeugung gewährleistet. [9]

Im Vergleich zu den CO₂-Abscheidetechnologien Post-, Pre- und Oxy-Combustion arbeitet die CLC-Technologie kosten- und energieeffizienter und wird zu Unmixed-Combustions gezählt. [10]–[12] -unvermischte Verbrennung, da Brennstoff und Luft nie direkt miteinander in Kontakt stehen, weshalb der kostenintensive Abgastreueungsschritt entfällt. Das hat eine Reduzierung der Kosten und nur geringe Energieeinbußen in der Abgasstrecke zur Folge. Die Technologie kann zur Strom- und Wärmeerzeugung aus gasförmigen und festen Brennstoffen genutzt werden.

Das CLC-Verfahren wurde 1951 das erste Mal von Lewis et al. Als Verfahren zur Herstellung von reinem CO₂ aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen vorgeschlagen [13]. Viele Jahre später hatten Ishida und Jin [14] 1994 die Idee die Technologie zur inhärenten Abscheidung von CO₂ aus Verbrennungsprozessen zu verwenden. Das Schema vom Prozess ist der untenstehenden Abbildung 3 zu entnehmen.

Bei CLC kommen Verbrennungsluft und Brennstoff nie miteinander in Kontakt, siehe der untenstehenden Abbildung. Das System besteht aus zwei Reaktoren, dem Luftreaktor (air reactor, AR) und dem Brennstoffreaktor (fuel reactor, FR). Den Transport des benötigten Sauerstoffs für die Verbrennung übernimmt der Sauerstoffträger (oxygen carrier, OC), meist ein Metalloxid (MeO_x). Der Prozess besteht aus einer Redoxreaktion, wobei MeO_{x-1} im AR von der Verbrennungsluft zu MeO_x oxidiert und anschließend im FR von MeO_x vom Brennstoff zu MeO_{x-1} reduziert wird. Oxidation und Reduktion passieren abwechselnd und bilden einen

zyklischen Ablauf. Daher kommt auch der Name Chemical Looping Combustion. Würde man es direkt übersetzen, hieße es Chemische-Schleifen-Verbrennung.

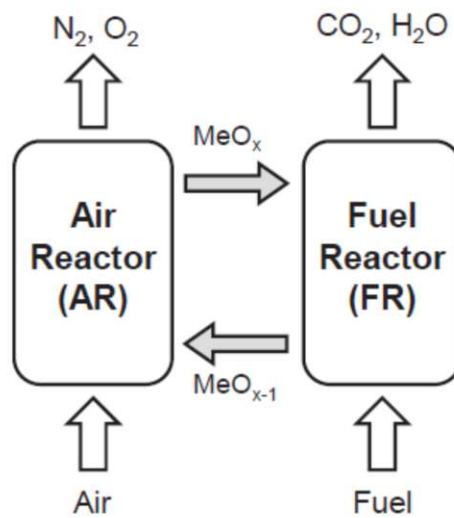
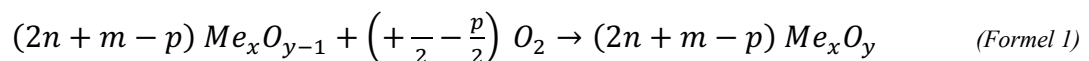


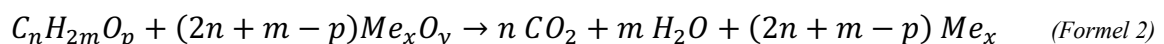
Abbildung 3 Schema eines CLC-Verbrennungsprozesses [15]

Das Verfahren kann entweder diskontinuierlich durchgeführt werden oder kontinuierlich in dem der Sauerstoffträger zwischen Luftreaktor und Brennstoffreaktor zirkuliert. In dieser Diplomarbeit wurden alle Versuche diskontinuierlich in einem Batchreaktor realisiert.

Die Brennstoffzusammensetzung ($C_nH_{2m}O_p$) gibt Auskunft über die benötigten Mengen an Sauerstoff. Im Luftreaktor findet folgende Reaktion statt [16] :



Die Reaktion ist exotherm, dabei wird Wärme freigesetzt. Das Temperaturniveau ist stark von der Art des Sauerstoffträgers abhängig. Der oxidierte Sauerstoffträger wird anschließend zum Brennstoffreaktor transportiert. Dort reagiert ein Teil des gespeicherten Sauerstoffs mit dem Brennstoff und es findet eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff statt:



Mit der Vermeidung eines Gasaustauschs von AR zu FR gibt es keinen Stickstoff im Brennstoffreaktor. Daher bestehen die Abgase nur aus CO_2 und H_2O . Nach dem Auskondensieren des Wassers steht ein hochkonzentrierter CO_2 -Strom zur Verfügung. Der Luftreaktor-Abgasstrom enthält Luft mit einer gesenkten O_2 -Konzentration. Die

Wärmefreisetzung während Oxidation und Reduktion in den getrennten Reaktoren ist gleich, wie bei konventionellen Verbrennungsprozessen. [17]

CLC ist mit gasförmigen Brennstoffen, wie Erdgas schon weit erforscht. Größerer Forschungsbedarf besteht bislang bei der Verwendung von festen Brennstoffen. Mögliche Brennstoffe, die in großen Mengen zur Verfügung stehen, sind Kohle, Petrolkoks und biogene Brennstoffe. Letztere würden bei der Reduktion des anthropogenen Kohlendioxidausstoßes große Vorteile bringen. Das Verbrennen von Biomasse mit anschließender Kohlenstoffdioxidabscheidung und Speicherung zählt zu den Technologien der negativen Emissionen – Negative Emissionen daher, weil der Atmosphäre CO₂ entzogen wird. Die Experimente der Diplomarbeit fokussieren sich ausschließlich auf die Verbrennung von Holzpellets und grenzen sich damit von der Verbrennung fossiler Brennstoffe ab.

Eine große Herausforderung bei CLC mit festen Brennstoffen ist die langsamere Reaktionskinetik im Vergleich zu gasförmigen Brennstoffen. Der feste Brennstoff muss erst ent- und vergast werden damit die Oxidation stattfindet. Erst das Vergasungsprodukt, bestehend aus Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methan sowie höheren Kohlenwasserstoffen (höheren KW), kann in einer inhomogenen Reaktion mit dem Sauerstoffträger reagieren. Die Vergasungsprodukte und der Sauerstoffträger reagieren bei den hohen Betriebstemperaturen sehr schnell miteinander. Die Vergasung des Brennstoffes läuft im Vergleich zur eigentlichen Reaktion mit dem O₂ langsamer ab und beeinflusst daher den CLC-Prozess stärker. Dadurch, dass die Vergasung bei CLC bei hohen Temperaturen und kohlenmonoxidarmer Atmosphäre stattfindet läuft sie schneller als bei einer konventionellen Vergasung ab [18].

Ein guter Gas-Feststoff-Kontakt ist sowohl bei gasförmigen als auch bei festen Brennstoffen wichtig. Dieser wird durch gute Durchmischung, großer Oberfläche des Sauerstoffträgers und langer Verweilzeit im Reaktor erreicht. Wenn guter Kontakt gewährleistet ist, besteht der Prozess durch guten Umsatz und geringem Austrag von Unverbranntem. Die genannten Anforderungen lassen sich am besten in einer Wirbelschicht realisieren. Daher sind nahezu alle größeren CLC-Reaktoren als Zweibettwirbelschichten ausgeführt. Luftreaktor und Brennstoffreaktor bilden jeweils eine Wirbelschicht. [19]

1954 wurde das erste Patent zur Verbrennung in zwei miteinander verbundenen Wirbelschichten von Levis und Gilliland [13] angemeldet. Dieses Prinzip wurde bei den ersten CLC-Versuchsanlagen erfolgreich übernommen und es stellte sich heraus, dass der Sauerstoffträger den größten Einfluss auf den Erfolg des Prozesses hat. Ein weiterer wichtiger

Parameter ist die Zirkulationsrate des Bettmaterials, also des Sauerstoffträgers. Die Zirkulation des Sauerstoffträgers sorgt für den Sauerstoff- und Wärmetransport zwischen den Reaktoren und ist daher beim Design einer Anlage unbedingt zu beachten. [20]

2.2 Sauerstoffträger

In CLC ist der Sauerstoffträger (OC) neben dem Reaktordesign einer der wichtigsten Bestandteile. Die Leistung des OC bestimmt die Wirtschaftlichkeit und Prozesseffizienz zu gleichen Teilen. Der Sauerstoffträger transportiert den aufgenommenen Sauerstoff sowie Wärme vom Luftreaktor in den Brennstoffreaktor [21]. In den letzten Jahren haben sich verschiedene Materialklassen von Sauerstoffträgern etabliert. Die meisten OC sind aus Ni, Cu, Fe oder Mn und werden intensiv erforscht [17], [22]–[25]. Die wichtigsten Anforderungen an einen modernen Sauerstoffträger für einen nachhaltigen Prozess sind folgende:

- Hohe Reaktivität mit dem Brennstoff und hohe Reaktionsraten bei der Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff
- Widerstand gegen Koks- und Ascheablagerungen
- Hohe mechanische Stabilität, damit eine lange Lebensdauer gewährleistet ist
- Hohe Sauerstofftransportkapazität
- Die Fähigkeit zur vollständigen Brennstoffumsetzung
- Niedrige Kosten und gute Umweltverträglichkeit
- Gute Fluidisierungseigenschaften für Wirbelschichten

Ein schon erwähnter wichtiger Parameter ist die Sauerstofftransportkapazität R_O . Sie berechnet sich aus der Masse m_O des vollständig aufoxidierten Sauerstoffträgers und der Masse m_r des reduzierten Sauerstoffträgers entsprechend der untenstehenden Formel. Sie gibt an wie viel O_2 transportiert werden kann und liegt üblicherweise zwischen 0,01 und 0,2. In der nachfolgenden Abbildung ist die Sauerstoffkapazität von verschiedenen Metalloxiden angegeben. $CaSO_4$ bildet bei den Werten eine große Ausnahme. [22]

$$R_O = \frac{m_O - m_r}{m_O} \quad (\text{Formel 3})$$

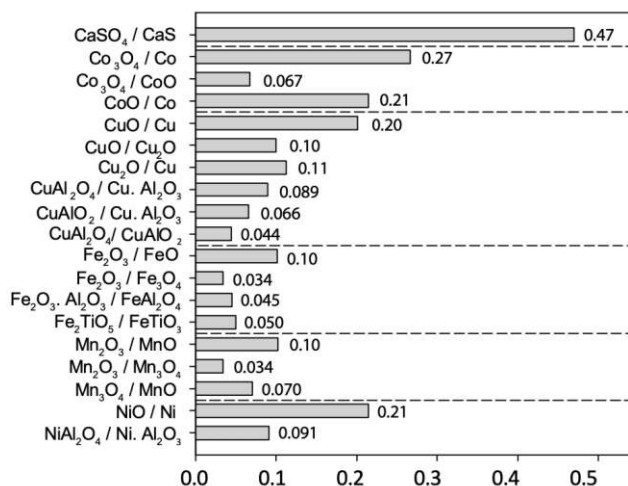


Abbildung 4 Sauerstofftransportkapazität von verschiedenen REDOX-Systemen [18]

Das Reaktorsystem muss in der Lage sein, die Schwächen eines OC durch Adaptionen des Prozesses und gute Einstellmöglichkeit zu kompensieren. Fixkosten, wie Rohstoff- und Herstellungskosten sind ebenso entscheidend wie die Partikellebensdauer. So können hohe Produktionskosten durch eine bessere Leistung und höhere Lebensdauer amortisiert werden. OC kann man in zwei Arten unterteilen, Partikel natürlichen Ursprungs oder synthetisch hergestellte Partikel. Normalerweise werden synthetische Sauerstoffträger in einem mehrstufigen Verfahren zum Beispiel mittels Sprühtrocknung oder Imprägnierung auf einem stark porösen Trägermaterial hergestellt. Kostengünstigere Sauerstoffträger können jedoch auch aus natürlichem Ursprung, zum Beispiel Erze, stammen oder Reststoffe aus der Stahlindustrie beziehungsweise Abfall aus Recyclinganlagen sein. [21]

Die kostengünstigen Materialien sind meistens Het-CLC (heterogene CLC) Sauerstoffträger. Lyngfelt et al. [26] beschrieb erstmals den Begriff der het-CLC, welcher auf eine heterogene Reaktion verweist. Der Brennstoff wird über eine Gas-Feststoff-Reaktion (heterogen) umgesetzt. Bei synthetisch hergestellten Metalloxiden beobachtet man häufig zusätzlich noch einen CLOU-Effekt (chemical looping with oxygen uncoupling), somit kann Sauerstoff gasförmig freigesetzt werden. Das geschieht unter Temperatureinwirkung und wird durch eine sauerstofffreie Atmosphäre begünstigt. Der große Vorteil ist – die Verbrennung des Brennstoffes läuft schneller ab, da die Kinetik von Gas-Gas-Verbrennung viel günstiger, als bei Het-CLC Gas-Feststoff-Verbrennung ist. Außerdem ermöglicht der CLOU-Effekt dem OC mit dem Brennstoff heterogen zu reagieren. Die Vergasung, eine limitierende Zwischenreaktion kann daher umgangen werden. [24], [27], [28]

Die technischen Anforderungen an einen CLOU-OC sind sehr hoch. Er muss bei hohen Temperaturen den Sauerstoff im AR beim vorhandenen Sauerstoffpartialdruck binden. Anschließend muss er bei den vorherrschenden Bedingungen im FR einen möglichst hohen Sauerstoffpartialdruck gewährleisten. Folgende Redox-Paare mit CLOU-Effekt wurden identifiziert: $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ und $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$. Bei kobaltbasierten OC dominieren jedoch negative Eigenschaften, wie hoher Preis, schlechte Umweltverträglichkeit und Instabilität über $900\text{ }^\circ\text{C}$, weshalb sie nicht in Frage kommen. [22]

Die genannten Materialien weisen unterschiedliche Sauerstofftransportkapazitäten auf. Der CLOU-Sauerstoff macht jedoch immer nur einen Teil des reversibel gebundenen Sauerstoffs aus. Um diesen Teil auch gasförmig abzugeben, müssen bestimmte Bedingungen im Reaktor vorherrschen. Der Rest des Sauerstoffs reagiert konventionell mit den Brennstoffgasen nach dem Het-CLC-Prinzip. Eine Erforschung von geeigneten CLOU-Sauerstoffträgern ist für CLC mit festen Brennstoffen essentiell, da diese die Leistung stark steigern können.

In den Experimenten dieser Arbeit wurden ein CLOU und vier Het-CLC Sauerstoffträger untersucht. In den nächsten Kapiteln werden die Sauerstoffträger abhängig vom Ausgangsmaterial betrachtet.

2.2.1 Kupferbasierte Sauerstoffträger

Kupferbasierte Sauerstoffträger bestehen durch eine hohe Sauerstofftransportkapazität, geringe Toxizität gegenüber dem Menschen und guten Reaktionsraten. Jedoch ist Kupfer teurer als Eisen oder Mangan und hat einen geringen Schmelzpunkt, sodass es ohne Vorbehandlung nicht eingesetzt werden kann [29]. Ab $800\text{ }^\circ\text{C}$ neigt es außerdem zu Agglomerationen und eine Fluidisierung der Wirbelschicht wird kompliziert. Ab $1085\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt elementares Kupfer zu schmelzen, weshalb das Agglomerationsverhalten sehr aufmerksam zu betrachten ist [30]. Zusatzstoffe wie Al_2O_3 können den Temperaturbereich von $800\text{ }^\circ\text{C}$ auf $950\text{ }^\circ\text{C}$ erweitern.

In der Literatur gibt es Ergebnisse mit natürlichen oder synthetischen Partikeln mit und ohne CLOU-Fähigkeiten [31]–[36]. Die mechanische Festigkeit hochentwickelter synthetischer Sauerstoffträger wird mit inerten Trägern wie Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 oder MgAl_2O_4 gewährleistet [37]–[40]. Je nachdem wie das Trägermaterial mit dem Kupfer bei Betriebstemperatur interagiert, beobachtet man einen CLOU-Effekt oder Het-CLC [29], [37], [41].

2.2.2 Eisenbasierte Sauerstoffträger

Eisenbasierte Sauerstoffträger sind eine günstige und interessante Möglichkeit. Sie zeigen eine hohe Reaktivität, eine ausreichende Sauerstofftransportkapazität, sind für die Umwelt und den Menschen unbedenklich. Gute Umsetzungsraten von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid werden überschattet von schlechten Raten bei der Methanumsetzung. [22]

2.2.3 Manganbasierte Sauerstoffträger

Manganbasierte Sauerstoffträger sind beim CO₂-Abscheidegrad bei festen Brennstoffen leistungsfähiger, als eisenbasierte OC. Die Zeitstandfestigkeit ist jedoch im Vergleich deutlich reduziert. Nach wenigen Stunden im Einsatz werden Feinpartikel ausgetragen und mit fortschreitender Versuchsdauer verringert sich der Partikeldurchmesser weiterhin [18]. Ein weiterer Nachteil ist die Toxizität. Manganstaub greift die Lunge an und wirkt zusätzlich neurotoxisch [42].

2.2.4 Natürliche Erze als Sauerstoffträger

Großer Aufmerksamkeit erfreuen sich Sauerstoffträger, welche in der Natur schon in der richtigen Zusammensetzung vorkommen oder bei denen nur wenig Veredelungsprozesse notwendig sind. Insbesondere Ilmenit, ein Titaneisenoxid, ist ein aussichtsreicher und gut erforschter Kandidat für den Einsatz mit festen Brennstoffen. Es besticht durch gute Fluidisierbarkeit, geringe Agglomerationstendenzen und hohe Reaktionsstabilität [19], [43]–[50]. Frisches Eisenerz, welches hauptsächlich aus Hämatit besteht und verschiedene Manganerze sind interessante, günstige Metalloxide. Bei den Manganerzen bleibt jedoch der Nachteil der geringen mechanischen Stabilität.

2.2.5 Andere Sauerstoffträger

Sauerstoffträger aus Abfallprodukten des Stahlwalzens oder der Aluminiumproduktion werden ebenfalls untersucht. Aufgrund geringer Umsetzraten von CO und H₂ sind diese jedoch nicht praktikabel.

Aus einem natürlichen Anhydrit gewonnenes CaSO₄ besticht mit einer enorm hohen Sauerstofftransportkapazität bei geringen Kosten (siehe obenstehende Abbildung 4). Beim Prozess wird jedoch Schwefel frei, welcher große Probleme im Abgas bereitet. [22], [51]

2.3 Wirbelschichttechnik

Zusätzlich zur Auswahl eines geeigneten Sauerstoffträgers, ist die Wahl eines passenden Reaktorsystems der zweite entscheidende Teil um ein CLC-System zu designen. CLC kann im Festbett, in der Wirbelschicht oder transportierenden Wirbelschicht betrieben werden. Auch Kombinationen wie zum Beispiel aus Festbett und Wirbelschicht werden als Betriebskonzepte verwendet. Unabhängig von der Fluidisierung, wird der Sauerstoffträger abwechselnd oxidiert und reduziert. Die Reaktorsysteme können aus zwei oder mehreren miteinander verbundenen Reaktoren bestehen. Um eine Gasleckage zwischen den verschiedenen Reaktoren zu verhindern sind diese über Dampf oder CO₂-Siphone verbunden. Folgende Hauptforderungen sollte eine moderne CLC-Anlage erfüllen:

- Hoher Gas-Feststoff-Kontakt für maximale Gasumwandlung sowie guten Wärmetransport ebenso bei Teillastbetrieb
- Optimale Feststoffzirkulation zwischen Luft- und Brennstoffreaktor um guten Sauerstofftransport zu gewährleisten und die Temperaturdifferenz zwischen den Reaktoren so gering wie möglich zu halten
- geringe mechanische und thermische Belastung der Partikel und daraus resultierend geringer Partikelabrieb

Wie bereits erwähnt sind die beiden wichtigsten Komponenten von CLC der Sauerstoffträger und das Reaktordesign. Das Reaktordesign muss die Eigenschaften und Anforderungen des OC berücksichtigen und sollte an dessen Betriebsbedingungen angepasst werden.

Eines der wichtigsten verfahrenstechnischen Reaktorkonzepte ist die Wirbelschicht. Sie brilliert durch sehr gute Feststoffdurchmischung, hohen Wärmeübergang und daraus resultierenden homogenen Reaktionsbedingungen. Der Feststoff in einer Wirbelschicht wird Bettmaterial genannt und ist bei der CLC der OC. Dieser wird mit einem Gasstrom fluidisiert. Durch die Fluidisierung erhöht sich die Betthöhe und das Bettvolumen – die Partikel beginnen zu wirbeln. Die bereits erwähnten Vorteile machen Wirbelschichten zu dem bevorzugten Reaktorkonzept bei der Auslegung einer CLC-Anlage.

2.3.1 Zweibettwirbelschicht

Das Konzept der zirkulierenden Zweibettwirbelschicht (dual circulating fluidized Bed, DCFB) ist in Abbildung 5 dargestellt. Diese besteht aus zwei Wirbelschichten, AR und FR [52], [53]. Die beiden Reaktionszonen sind durch die mit Dampf fluidisierten Siphone ULS (upper loop

seal) und LLS (lower loop seal) verbunden. Sie verhindern den Austritt von Gas. Die Feststoffzirkulation zwischen AR und FR wird hauptsächlich von der AR-Fluidisierungsrate gesteuert. Fluidisierungsmittel sind zum einen das Brenngas bei Gas-CLC und zum anderen Dampf bei der Feststoff-CLC. Beim Verlassen des AR werden die oxidierten Partikel in einem Zyklon vom Gasstrom getrennt und über das ULS zum FR transportiert. Im FR werden die Partikel durch den festen Brennstoff reduziert und über das LLS schließt sich der Kreislauf zum AR. Damit der interne Feststoffkreislauf unabhängig vom externen ist, gibt es beim FR einen zweiten Feststoffkreislauf. Gebildet wird dieser über einen dritten Siphon (internal loop Seal, ILS) und einem Zyklon. Das Design und die vielen Vorteile des Systems wurden von Kolbitsch et al. beschrieben [52]. Außerdem können in der Literatur weitere Ergebnisse und Studien zu diesem Konzept gefunden werden. [24], [25], [34], [54]–[58].

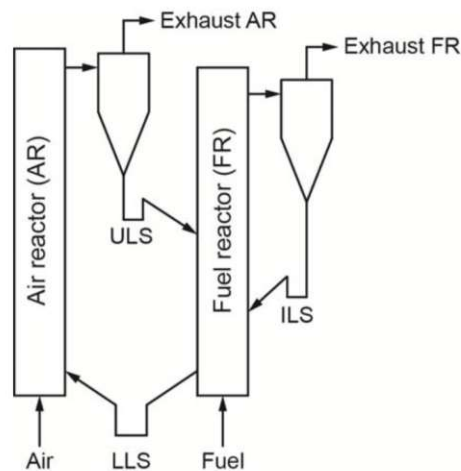


Abbildung 5 Das Konzept der Zweibettwirbelschicht [15]

2.3.2 Geldartklassen und Bettmaterialeigenschaften

Ein weiterer einflussreicher Faktor für den Betrieb in der Wirbelschicht sind die Bettmaterialeigenschaften. Abhängig von Struktur, Dichte und Oberfläche verändert sich das Verhalten von den Partikeln bei einem anströmenden Gas. Um die Partikeleigenschaften zu charakterisieren, wird das Haufwerk, Gemisch fester Partikel, genau betrachtet. Die Einzelpartikel unterscheiden sich teilweise stark in Form und Größe. Die wichtigsten Parameter für das Haufwerk sind die Schüttdichte, die Porosität der Formfaktor, der durchschnittliche Durchmesser von Einzelpartikeln und die Partikeldichte. [59]

Um den Durchmesser von Partikeln aus einem Haufwerk zu bestimmen, gibt es verschiedene Herangehensweisen. Die Siebanalyse ist in der Wirbelschichttechnik die gängigste. Aus dieser

Bestimmung wird die Verteilung der Partikelgröße gewonnen und daraus resultierend können die verschiedenen Äquivalenzdurchmesser (siehe Tabelle 1) bestimmt werden. Diese verschiedenen Durchmesser sind wichtige Kennzahlen in der Wirbelschichttechnik.

Tabelle 1 wichtige Äquivalenzdurchmesser und deren Eigenschaften

| Äquivalenzdurchmesser | Zeichen | Eigenschaft |
|---|----------|---|
| Siebdurchmesser | d_p | Siebquadratbreite bei der Partikel durchfallen |
| Volumensbezogener Durchmesser | d_v | Durchmesser für eine Kugel mit gleichem Volumen wie Partikel |
| Oberflächenbezogener Durchmesser | d_s | Durchmesser für eine Kugel mit gleicher Oberfläche |
| Oberflächen/Volumensbezogener Durchmesser | d_{sv} | Durchmesser für eine Kugel mit gleicher Oberfläche/Volumen-Verhältnis |

Der Sauterdurchmesser d_{sv} wird bei Berechnungen häufig benötigt. Er gibt für die Wirbelschicht viele wichtige Eigenschaften an und ist die Basis zur Berechnung vieler dimensionsloser Kennzahlen. Er kann für drei Fälle berechnet werden: kugelförmig, annähernd kugelförmig, sowie abhängig vom Formfaktor (siehe Tabelle 2). Der Formfaktor ψ gibt die Ähnlichkeit des Partikels zu einer Kugel an. Er bewegt sich zwischen null und eins, wobei der Wert eins einer perfekten Kugelform entspricht.

Die Dichte des Bettmaterials ist der zweite Parameter mit großen Einfluss auf die Fluidisierung und die Form der Wirbelschicht. Die zwei Dichten Schüttdichte (ρ_B) und Partikeldichte (ρ_P) sind des weiteren ausschlaggebend in der Wirbelschichttechnik.

Die Partikeldichte ist immer höher als die Schüttdichte, denn sie gibt die Masse des Partikels bezogen auf ein Volumen ohne Leerstellen beziehungsweise Lücken an. Die Schüttdichte beschreibt hingegen die Masse der Partikel (m), welche als Haufwerk von einer genormten Höhe in ein Gefäß mit bekannten Volumen (V_{Sch}) rieselt. Im Gefäß stapeln sich die Partikel nicht optimal und es entstehen Lücken.

Dieses Phänomen wird durch die Porosität der Schüttung (ε) beschrieben. Sie beschreibt den Zustand des Bettes und wie dicht dieses gepackt ist und wie viel freies Volumen vorhanden ist. Mit zunehmender Fluidisierung werden die Partikel im Bett angehoben und das freie Volumen sowie die Porosität der Schüttung steigen an. Die Berechnung der Schüttdichte und Porosität sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Berechnung vom Sauterdurchmesser, Formfaktor sowie der Porosität

| Formeln | Erklärung |
|---|--|
| $d_{SV} \approx d_p$ | Gilt für kugelförmige Teilchen |
| $d_{SV} \approx d_p * \psi$ | Gilt für annähernd kugelförmige Teilchen |
| $\psi = \frac{d_{SV}}{d_v} = \frac{d_v^2}{d_s^2}$ | Berechnung des Formfaktors |
| $\rho_B = \frac{m}{V_{Sch}}$ | Berechnung der Schüttdichte |
| $\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P}$ | Berechnung der Porosität |

Abhängig vom Durchmesser und Dichte der Partikel sowie Dichte des anströmenden Fluids können die Bettmaterialien klassifiziert werden. Die Kategorisierung nach Geldartklassen hat sich in der Wirbelschichttechnik durchgesetzt (siehe Abbildung 6). Verschiedene Schüttgüter werden nach ihrer Fluidisierbarkeit eingeteilt. Das Diagramm ist doppellogarithmisch aufgetragen. Die x-Achse wird durch den Partikeldurchmesser und die y-Achse durch die Dichtedifferenz von Partikel und Gas definiert. [60]

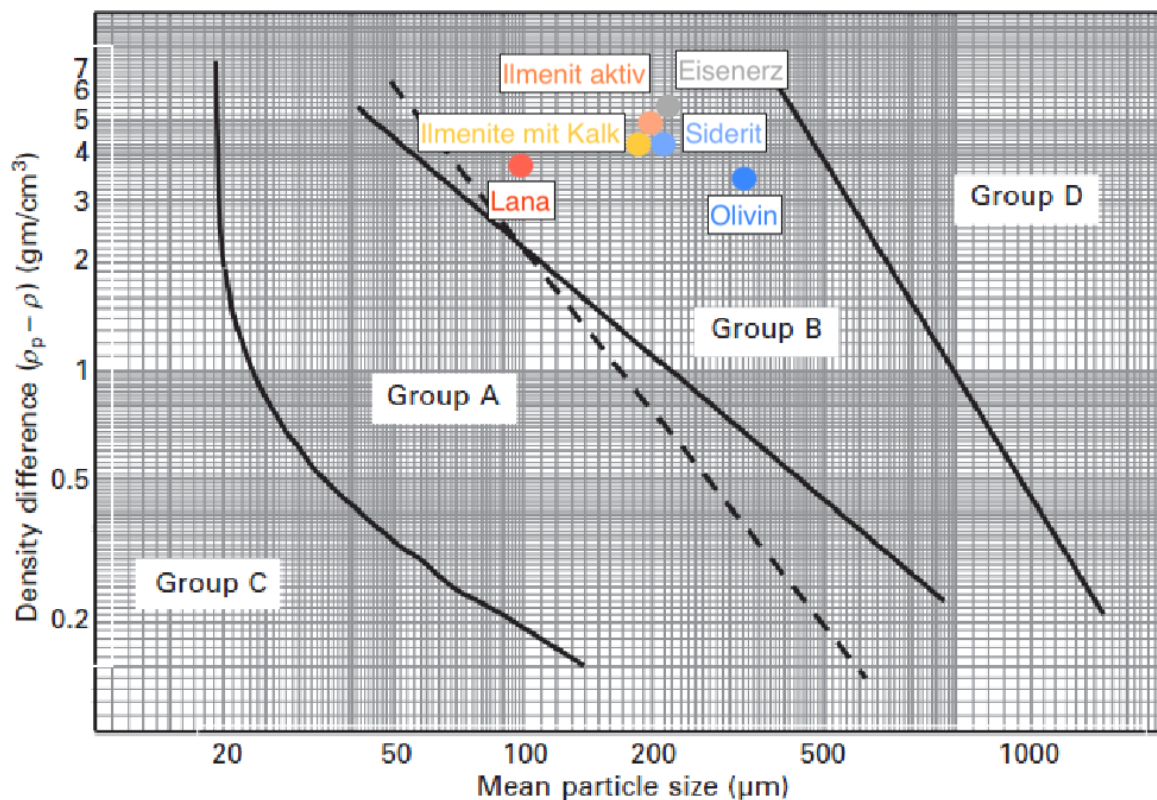


Abbildung 6 Geldartklassen in der Wirbelschichttechnik [61]

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich gibt es vier Geldartgruppen. Alle untersuchten Sauerstoffträger gehören zur Geldartklasse B.

Gruppe C: Zu dieser Geldartgruppe gehören alle feinkörnigen kohäsiven Pulver. Eine Fluidisierung der Partikel gestaltet sich schwierig. Es kommt zu Kanalbildung (Kanäle, die sich durch das gesamte Bett erstrecken). Der Grund dafür ist, dass adhäsive Kräfte höher sind als die Kräfte, die das Fluid auf die Partikel ausübt. Es kommt daher zu Agglomerationen. Durch die Kanalbildung ist der Druckverlust des Bettes deutlich geringer, als die berechneten Werte vorhersagen. Durch mechanisches Rühren oder Vibrieren können die Fluidisierungseigenschaften verbessert werden. Aufgrund der Kanalbildung haben Partikel der Geldartklasse C wenig Bedeutung für die Wirbelschichttechnik.

Gruppe A: Pulver, welche zu Gruppe A gehören zeichnen sich bei steigender Gasgeschwindigkeit nach dem Lockerungspunkt durch eine homogene Expansion aus. Erst danach entsteht eine blasenbildende Wirbelschicht. Durch Koaleszenz (Zusammenwachsende)-Vorgänge wachsen die Blasen nur bis zu einer bestimmten Größe. Anschließend kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen Zerfall und Zusammenwachsen und die Blasen haben ihre maximale Größe erreicht. Ein weiterer Vorteil ist das langsame Zusammenfallen des fluidisierten Bettes bei abrupter Beendigung der Fluidisierung. Pulver aus Geldart A eignen sich üblicherweise am besten für Wirbelschichtanwendungen.

Gruppe B: Kohäsive Kräfte sind im Gegensatz zu Partikeln der Gruppe A und C vernachlässigbar. Es tritt keine homogene Expansion auf, sondern es kommt direkt nach dem Überschreiten des Lockerungspunktes zu einer blasenbildenden Wirbelschicht. Das Blasenwachstum ist nicht durch ein Zerfallen limitiert und nach Beendigung der Fluidisierung fällt das Bett abrupt zusammen. Auffällig ist, dass alle untersuchten Sauerstoffträger der Gruppe B zugeordnet werden können. Damit ist gewährleistet, dass alle Partikel gute Fluidisierungseigenschaften aufweisen. Jedoch war zu beachten, dass es bei einem abrupten Zusammenfall des Bettes aufgrund eines Fluidisierungsausfall nicht zu Agglomerationen kommt und der Sauerstoffträger wieder fluidisierbar ist.

Gruppe D: Partikel mit großen Durchmessern und/oder hoher Dichte sind typische Vertreter dieser Gruppe. Wie bei Schüttgütern der Gruppe B kommt es auch hier direkt nach dem Überschreiten des Lockerungspunktes zu einer blasenbildenden Wirbelschicht. Die Charakteristik der Blasen ist jedoch deutlich anders. Durch eine Kurzschlussströmung des Gases in der Blase ist die Durchmischung schlechter als bei den anderen Gruppen. Das Bett

fällt nach Fluidisierungsende ebenso abrupt in sich zusammen. Daher bilden Partikel, welche Gruppe D zugeordnet werden keine guten Eigenschaften für eine Anwendung in der Wirbelschichttechnik. [60]

2.3.3 Wirbelschichtszustände

Neben den besprochenen Partikeleigenschaften, ist die Gasgeschwindigkeit der Fluidisierung ein weiterer entscheidender Faktor. Sie spielt eine große Bedeutung für die Ausbildungsform der Wirbelschicht. Auch der schon erwähnte Lockerungspunkt wird genauer erläutert. Eine wichtige Geschwindigkeit ist die Leerrohrgeschwindigkeit (U). Sie wird entweder gemessen oder nach untenstehender berechnet. (\dot{V}) ist der Gasstrom und (A) die Querschnittsfläche der Wirbelschicht.

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad (\text{Formel 4})$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit kann verschiedene Grenzen erreichen bei denen Zustandsänderungen in der Wirbelschicht beobachtet werden können. Grenzen sind beispielsweise die Lockerungsgeschwindigkeit (U_L) und die Schwebegeschwindigkeit (U_S). Die Lockerungsgeschwindigkeit markiert den Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht und beim Überschreiten der Schwebegeschwindigkeit beginnt der Partikelaustrag.

Bei Fluidisierung des Bettmaterials ist die Expansion des Bettes bis zum Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit nur sehr schwach ausgeprägt (siehe Abbildung 7). In der Wirbelschichttechnik wird dieser Zustand als Festbett (a) bezeichnet. Der Gasstrom ist zu gering, um das Bett zu bewegen. Wenn die Geschwindigkeit die Lockerungsgeschwindigkeit erreicht, wird eine homogene Expansion (b) beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit können im Bett aufsteigende Gasblasen beobachtet werden. Der Zustand der blasenbildenden Wirbelschicht ist erreicht (c). Die Blasen wachsen mit Erhöhung der Geschwindigkeit weiter an und es bildet sich eine stoßende oder pulsierende Wirbelschicht (d). Wenn die Geschwindigkeit bis zur Schwebegeschwindigkeit erhöht wird, ist von schnellen Wirbelschichten (e) die Rede. In diesem Zustand wird ein Partikelaustrag beobachtet. Gewöhnlicher Weise wird der Austrag mit einem Zyklon abgeschieden und zurückgeführt. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit kommt es zum pneumatischen Transport (f). Die Geschwindigkeit ist weit über der Schwebegeschwindigkeit und es kann kaum noch von einer Wirbelschicht die Rede sein. Die meisten Partikel werden ausgetragen und die

Partikelkonzentration über dem Querschnitt ist sehr klein. In Zuständen von (b) und (e) befinden sich die meisten Anwendungen in der Wirbelschichttechnik. [62]

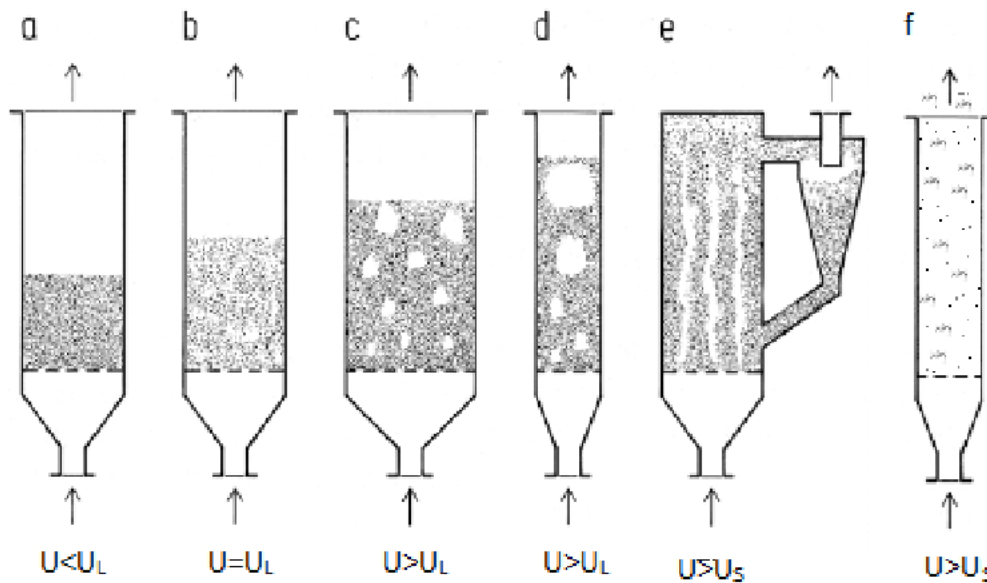


Abbildung 7 Formen der Wirbelschicht abhängig von der Gasgeschwindigkeit [59]

2.3.4 Zustandsdiagramme und beschreibende Größen

Viele wichtige Berechnungen basieren in der Wirbelschichttechnik auf dimensionslosen Kennzahlen (Tabelle 3), sowie auf Zustands-Diagrammen (Abbildung 8). Die Kennzahlen und Diagramme geben Auskunft über Wirbelschichtzustände. So können mit wenigen Daten über Bettmaterial, Reaktor und Betriebsweise Rückschlüsse auf die Art der Wirbelschicht oder andere Parameter gezogen werden.

Neue Parameter für die Berechnung sind die Dichte des Gases (ρ_g), die dynamische Viskosität (η_g) und die kinematische Viskosität (ν).

Tabelle 3 wichtige dimensionslose Kennzahlen für die Berechnung [59]

| Dimensionslose Kennzahl | Formel | Erklärung |
|--------------------------------|--|--|
| Reynolds-Zahl | $Re = \frac{U * d_{sv} * \rho_g}{\eta_g}$ | Verhältnis Trägheits- zu Zähigkeitskräften |
| Archimedes-Zahl | $Ar = \frac{\rho_g * d_{sv}^3 * (\rho_P - \rho_g) * g}{\eta_g^2}$ | Verhältnis Auftriebs- zu Reibungskräften |
| Ω -Zahl | $\Omega = \frac{U^3 * \rho_g^2}{\eta_g * (\rho_P - \rho_g) * g}$ | Dimensionslose Leerrohrgeschwindigkeit |
| Froude-Zahl | $Fr = \frac{U^2}{d_p * g}$ | Verhältnis Trägheits- zu Schwerkraften |
| Dimensionslose Geschwindigkeit | $U^* = U * \sqrt[3]{\frac{\rho_g}{u * g * (\rho_P - \rho_g)}} = \frac{Re}{\sqrt[3]{Ar}}$ | Y-Achse des Grace-Diagramms |
| Dimensionsloser Durchmesser | $d_p^* = d_p * \sqrt[3]{\frac{g * (\rho_P - \rho_g)}{u^2 * \rho_g}} = \sqrt[3]{Ar}$ | X-Achse des Grace-Diagramms |

Grundsätzlich sind dimensionslose Kennzahlen Parameter eines physikalischen Zustands oder Prozesses. Sie ermöglichen das Berechnen und Auslegen von Wirbelschichten.

Eine andere Option ist das Auslegen mittels der Zustandsdiagramme nach Grace und Reh (Siehe Abbildung 8). Zustandsdiagramme haben den Vorteil, dass sie sehr übersichtlich sind. Außerdem können die Übergänge der Wirbelschichtformen gut im Auge behalten werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Zustandsdiagramme genauer eingegangen.

Um den Zustand einer Wirbelschicht herauszufinden sind die Kennzahlen aus Tabelle 3 notwendig. Empirische Untersuchungen verschiedenster Anwendungen bilden Die Grundlage der Zustandsdiagramme. Es kann daher bei ungewöhnlichen, unüblichen Bettmaterialien oder Gasen möglich sein, dass sich aus den Zustandsdiagrammen keine realistischen Aussagen über das Wirbelschichtverhalten ableiten lassen. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Betriebsfeldern weisen keine scharfen Grenzen auf, sondern verlaufen fließend. Aus diesem Grund sollte ein Betriebspunkt nicht zu nah an einer Grenze gesetzt werden bzw. sich befinden. Die Ausbildung der Wirbelschicht ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, dem Durchmesser und der Form des Bettmaterials sowie der Dichte und Viskosität des Gases. Diese Parameter werden zu den oben in Tabelle 3 aufgeführten dimensionslosen Kennzahlen zusammengefasst und in Form des Reh-Diagramms verbunden. Konkret wird eine modifizierte Froude-Zahl gegen die Reynoldszahl aufgetragen. Nun kann die erforderliche Gasgeschwindigkeit zur Einstellung eines bestimmten Regimes und die Breite des

Betriebsbereichs abgeschätzt werden. Ein großer Nachteil des Reh-Diagramms ist die verwendete Geschwindigkeit. Es wird nicht die Leerrohrgeschwindigkeit verwendet, sondern die Relativgeschwindigkeit zwischen Fluid und Partikel. Diese variiert normalerweise innerhalb des Reaktors stark (Wandzone vs. Kernzone). Linien mit konstanter Archimedes- und Ω -Zahl erleichtern das Handling, da diese unabhängig von der Relativgeschwindigkeit sind. Partikel der Geldartgruppe A und B weisen im Schwarm ein deutlich unterschiedliches Verhalten im Vergleich zum Einzelpartikel auf. Dieser Effekt wird durch das Auffächern der Porosität (ε) berücksichtigt.

Das Zustandsdiagramm nach Grace aus dem Jahr 1986 ist eine Weiterentwicklung des Reh-Diagramms [63]. Es wird der dimensionslose Partikeldurchmesser (d_p^*) gegen die dimensionslose Geschwindigkeit (U^*) aufgetragen. Ein großer Vorteil gegenüber dem Reh-Diagramm ist, dass hier nicht die Relativgeschwindigkeit, sondern die Leerrohrgeschwindigkeit in den Ansatz gebracht wird. Diese kann einfach aus dem Fluidvolumenstrom und der Anströmfläche der Wirbelschicht berechnet und als in etwa konstant angenommen werden.

In dieser Arbeit wurden die Zustandsdiagramme genutzt, um bei jedem Sauerstoffträger die Leerrohrgeschwindigkeit bei möglichst vergleichbaren Wirbelschichtszuständen zu ermitteln.

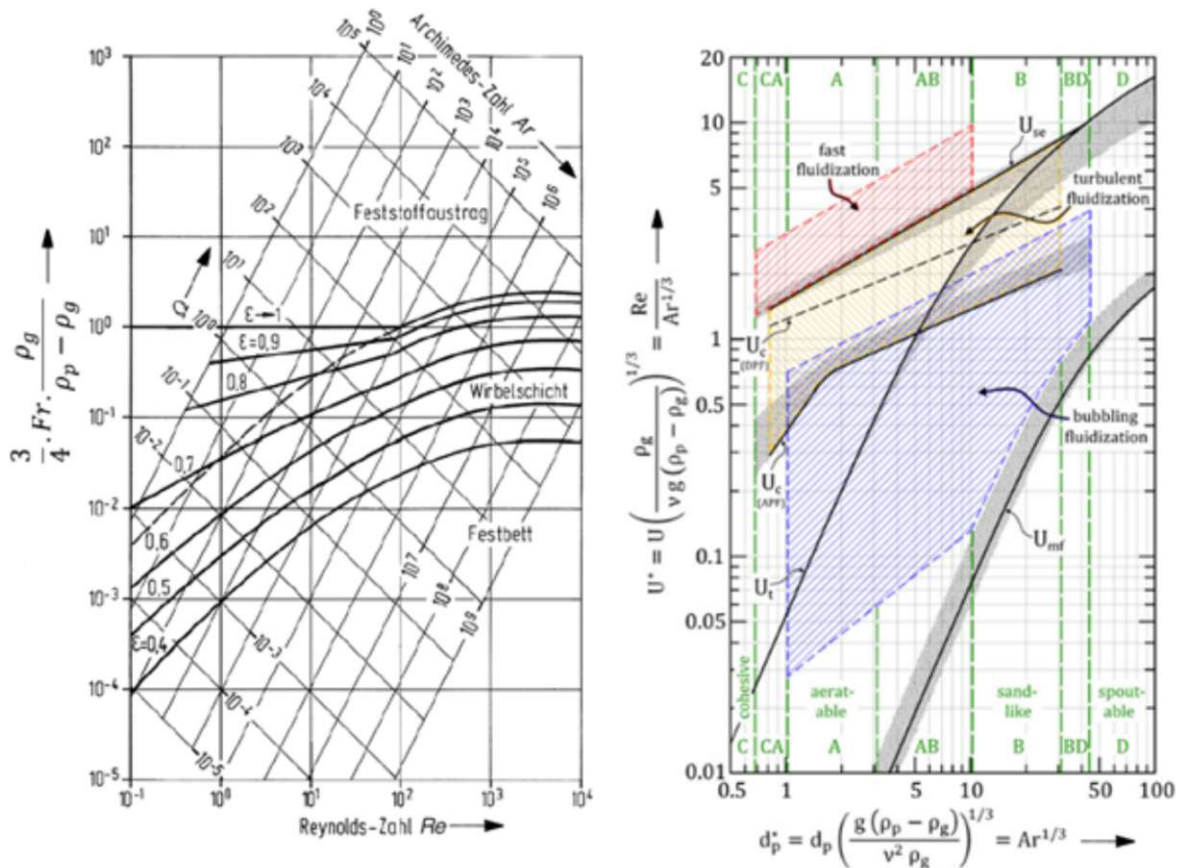
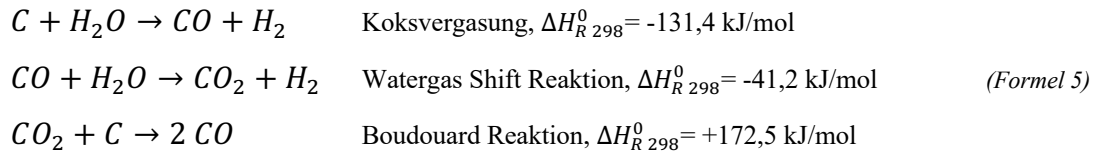


Abbildung 8 links Reh-Diagramm [59] rechts Grace-Diagramm [64], beide zur Bestimmung von Fluidisierungszuständen

2.3.5 Biomasse als Brennstoff

Die Verwendung fester Brennstoffe, insbesondere von Biomasse im CLC-Prozess, ist eine der Möglichkeiten mit vielen Vorteilen in Bezug auf nachhaltige Energieerzeugung. Aufgrund der Tatsache, dass Biomasse keinen fossilen Kohlenstoff enthält, gilt der Einsatz als CO₂-neutral. Unter Berücksichtigung der CLC als CO₂-Abscheidetechnologie sind mit dem Einsatz von Biomasse sogar negative Emissionen garantiert. Der direkte Einsatz fester Brennstoffe in einem CLC-Reaktor führt jedoch zu mehreren Schwierigkeiten, auf die reagiert werden muss [65]. Im Gegensatz zu gasförmigen Brennstoffen müssen feste, wie bereits erwähnt getrocknet und vergast werden. Im Vergleich zum schnellen Entgasen ist die Vergasung von Koks mit H₂O und CO₂ ein sehr langsamer und limitierender Prozess [66]. Wichtige Vergasungsreaktionen sind:



Aufgrund des langsamen Vergasungsprozesses der heterogenen Vergasungsreaktionen und der guten Vermischung in der Wirbelschicht kann ein teilweiser Transport des Koks zum Luftreaktor erwartet werden. Daher ist es wichtig die Verweilzeit im Brennstoffreaktor möglichst groß zu gestalten, um den Kohlenstoffverlust zu minimieren. Darüber hinaus müssen feste Bestandteile wie Asche und Unverbranntes vom Sauerstoffträger getrennt und aus dem System entfernt werden, um einer Deaktivierung vorzubeugen.

Neben der Möglichkeit der negativen CO₂-Emission ist die CLC auch interessant wegen der Verbrennungseigenschaften von Biomasse. Bei Betriebstemperaturen von 900 °C hat Biomasse bereits einen sehr hohen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (bis zu 85% der trockenen organischen Masse). Außerdem zeigt Holzkohle aus Biomasse im Vergleich zu konventioneller Holzkohle eine stark erhöhte Reaktivität [67]. Zudem besticht sie durch einen niedrigen Aschegehalt und geringen Schadstoffgehalt, wie zum Beispiel von Schwefel.

Zusammenfassend erfordert CLC mit festen Brennstoffen, andere Konstruktionskriterien des Reaktors sowie andere Eigenschaften des Sauerstoffträgers im Vergleich zu gasförmigen Brennstoffen. Es gibt folgende Hauptanforderungen [68]:

- Brennstoffzuführung: für einen hohen Brennstoffumsatz muss der feste Brennstoff dem Brennstoffreaktor so zugeführt werden, dass ein guter Gas/ Feststoff-Kontakt zwischen den flüchtigen Stoffen und dem OC gewährleistet ist.
- Verweilzeit: die Vergasung von festen Brennstoffen verläuft sehr langsam, daher ist das Design des Brennstoffreaktors auf eine ausreichende Verweilzeit auszulegen. Somit kann verhindert werden, dass Koks oder Unverbranntes in den Luftreaktor gelangt, da dort keine CO₂-Emission aufgefangen werden kann.
- OC-Verdünnung: Der Sauerstoffträger und die Asche des festen Brennstoffes sollten kompatibel sein. Während des Betriebs führt der zunehmende Aschegehalt im Bettmaterial zu einer Verdünnung des Sauerstoffträgers. Die notwendige Ascheabscheidung führt gleichzeitig auch immer zu einem Verlust von Bettmaterial. Daher sind kostengünstige Sauerstoffträger mit guter Reaktivität von großer Bedeutung.

Lyngfelt et al. [69] veröffentlichte 2017 eine Zusammenfassung von festen Brennstoffen, die in der CLC getestet wurden. Mehr als 70 Brennstoffe wurden in 150 Veröffentlichungen erforscht.

Mendiara et al. [70] untersuchten verschiedene Brennstoffe aus Biomasse an einer Laboranlage mit 0,5 kW im het-CLC und 1,5 kW im CLOU-Betrieb. Hier wurden verschiedene Arten von Wald- und landwirtschaftlichen Reststoffen (Kiefernstämmchen, Olivenkerne und Mandelschalen) als Brennstoff verwendet. Dafür kamen drei verschiedene Sauerstoffträger auf Basis von Eisenerz, Kupfer und einem Kupfer/ Mangan-Gemisch zum Einsatz. Alle erreichten eine sehr gute Kohlenstoffabscheidungseffizienz von über 90%. [71]–[74]

2.3.6 Bereits Existierende CLC-Anlagen

Wie bereits erwähnt werden fast alle CLC-Anlagen als Wirbelschichten ausgelegt. Eine Ausnahme sind einige wenige Festbettreaktoren.

Der Aufbau der meisten CLC-Anlagen ist sehr ähnlich und wird an dieser Stelle am Beispiel der Versuchsanlagen der Technischen Universität Wien erläutert.

Für feste Brennstoffe befindet sich eine 80 kW_{th}-Anlage (siehe Abbildung 10) an der TU Wien. Sie ähnelt im Aufbau stark der Anlage für gasförmige Brennstoffe. Sie besteht aus mehreren Zyklonen und Siphons mit eigener Fluidisierung und einem Luft- und Brennstoffreaktor. Zusätzlich befindet sich im Brennstoffreaktor ein Gravitationsabscheider um Asche abzuscheiden. Die Einteilung des Brennstoffreaktors in Verbrennungszonen bildet den größten Unterschied im Vergleich zur Verbrennungsanlage von gasförmigen Brennstoffen. Die Verbrennung von festen Brennstoffen ist wie in Kapitel 2.3.5 erwähnt deutlich komplizierter als die von gasförmigen. Sie müssen vor der eigentlichen Reaktion mit dem Luftsauerstoff vergast werden, um eine höhere Reaktionskinetik (Gas-Gas-Reaktion) zu erzielen. Daher wird der Prozess in unterschiedliche Zonen eingeteilt um für jeden Prozessabschnitt ideale Bedingungen zu schaffen. Der FR wird aus zwei Zonen gebildet. In der oberen Zone ist der Querschnitt verengt und daher die Strömungsgeschwindigkeit höher. Es wird eine schnelle Wirbelschicht beobachtet. Dadurch ist ein Materialtransport und ausreichend Kontakt zwischen Gas und Feststoff gesichert. Die untere Zone besteht aus einer blasenbildenden Wirbelschicht. Ziel ist es die Verweilzeit des Brennstoffes möglichst groß zu halten, um somit eine gute Vergasung zu gewährleisten. Im Gegensatz zu gasförmigen Brennstoffen kommt es bei festen zu Aschebildung. Asche besteht meist aus Metalloxiden, wie MgO, K₂O oder Schwermetallen. Die Asche kann die Poren des Sauerstoffträgers verkleben und so deaktivieren. Außerdem

verdünnt sie das Bettmaterial bei erfolgloser Abscheidung. Aus diesen Gründen ist eine Ascheabscheidung unbedingt erforderlich. Diese wird durch Feinascheabscheider an den Zyklonen und Ascheentfernung am unteren Siphon gewährleistet. [75]

Kern der 120 kW_{th}-Anlage (siehe Abbildung 9) bilden der Luftreaktor und der Brennstoffreaktor. Sie sind als zwei Wirbelschichten ausgeführt. Beide weisen getrennte Gasatmosphären auf. Getrennt werden diese ebenfalls durch Zykclone und Siphone, die selbst wie der Brennstoffreaktor mit Wasserdampf fluidisiert werden, um einen Gasaustausch zu verhindern. Der Sauerstoffträger durchläuft einen Kreislauf entlang der strichlierten grünen Linie wie in Abbildung 9 dargestellt. Er transportiert Sauerstoff und Wärme vom Luftreaktor zum Brennstoffreaktor, in welchem der Brennstoff zugeführt wird und die Verbrennung stattfindet. Die Zykclone trennen den Sauerstoffträger vom Abgas. Das Abgas des Prozesses besteht nahezu ausschließlich aus Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf. Die Anlage ist nur für gasförmige Brennstoffe konzipiert, meistens sind das CH₄, CO, H₂, C₃H₈, C₅H₁₂. [25],[75]

Ein großes Interesse der CLC-Forschung liegt aktuell an der Umsetzung fester Brennstoffe. Derzeit gibt es über 18 Pilotanlagen, welche Kapazitäten von 10 kW bis 1 MW erreichen [18]. Eine der größten Biomasse-Anlagen befindet sich an der TU Darmstadt mit einer Leistung von 1 MW [76].

Große Anlagen haben den Vorteil, dass sie sehr industrienah sind. Allerdings sind sie auch sehr teuer. Daher sind kleine, günstige Forschungsanlagen ebenfalls von großer Bedeutung. Wenn man die Betriebsbedingungen auf kleine Anlagen umlegt, können Brennstoffe, Sauerstoffträger, Druck- und Temperatureinflüsse und Fluidisierungsraten realitätsnah und kostengünstig erforscht werden.

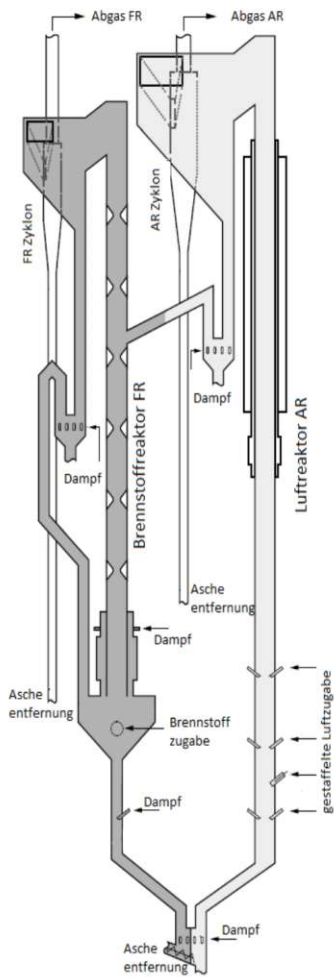


Abbildung 9 80kW-CLC-Anlage für feste Brennstoffe der TU Wien [79]

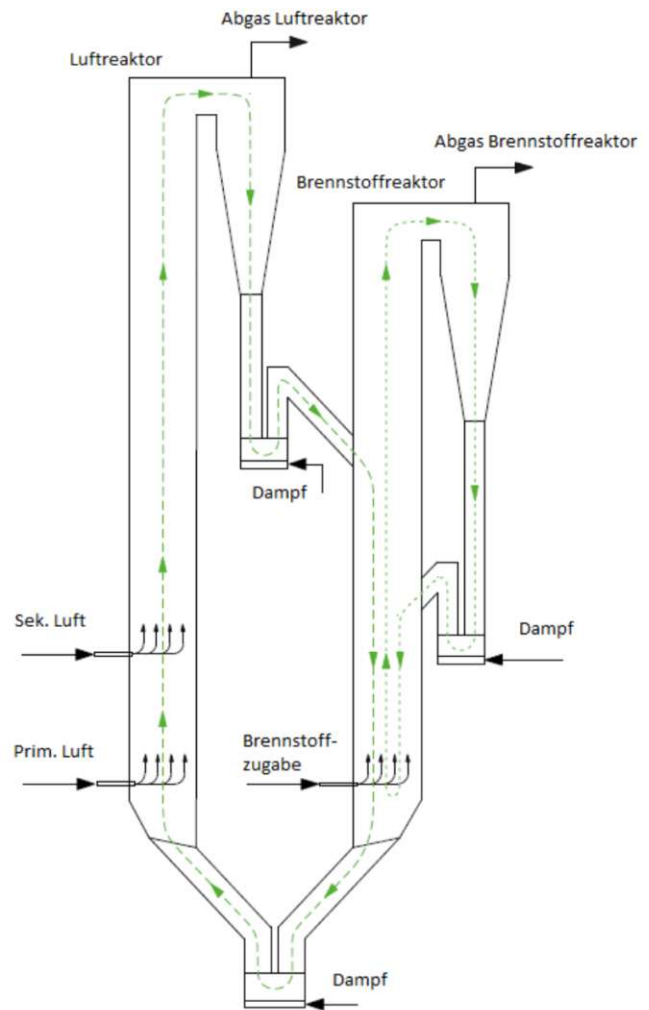


Abbildung 10 120 kWth-Anlage für gasförmige Brennstoffe der TU Wien [35]

3 Experimenteller Aufbau und Methodik

3.1 Wirbelschichtreaktor

Für die Versuche dieser Arbeit kam ein CLC-Batchreaktor (siehe Abbildung 11) zum Einsatz. Der große Unterschied zu den bereits vorgestellten Pilotanlagen an der TU Wien ist, dass der Batchreaktor nicht kontinuierlich betrieben wird. Der Reaktor ist als einfache blasenbildende Wirbelschicht mit 10 cm Betthöhe ausgeführt. Er misst einen Durchmesser von 13 cm und eine Höhe von circa 100 cm. Luftreaktor und Brennstoffreaktor wurden abwechselnd simuliert und

die Prozesse liefen in ein und demselben Reaktor ab. Für den Betrieb wurde lediglich das Gas der Fluidisierung von entweder Luft oder Dampf mittels des 4-Wege-Kugelhahns - umgeschaltet.

Das Fluidisierungsgas strömte nach dem 4-Wege-Kugelhahn in einen mit einer Heizschale betriebenen Gasvorwärmer. Das Medium wurde mit einem Mass Flow Controller (MFC) geregelt. Zuerst gelangte das heiße Gas in die Airbox und um dann über den Düsenboden das Bettmaterial zu fluidisieren. Eine zweite Heizschale des Reaktors beschleunigte das Aufheizen des Reaktors beim Hochfahren. Der CLC-Prozess ist aufgrund der endothermen Reduktion und exothermen Oxidation des OC Temperaturschwankungen ausgesetzt. Eine weitere Aufgabe der Heizschale war daher die Regelung der Temperatur während des Prozesses auf einen konstanten gewünschten Wert. Das Freeboard sorgte mit einem größeren Durchmesser als der Reaktor für eine Verringerung des Gasstroms und damit auch für eine Reduktion des Partikelaustrags. Anschließend strömte das Gas zum Zyklon, dann zum Katalysator und es fand eine Nachverbrennung statt. Hier wurden Unverbranntes und umweltschädliche Reaktionsprodukte entsorgt und unschädlich gemacht. Zum Schluss gelangte es über einen Kühler und wurde anschließend in den Kamin geleitet. Ein Teil des Abgases wurde nach Verlassen des Reaktors über einen Bypass in einen weiteren Kühler und weiter zur Messtrecke geleitet und zu guter Letzt ebenfalls in den Kamin entsorgt.

Mittels eines Brennstoffschleusensystems konnte der Brennstoff hinzugegeben werden. Eine Stickstoffspülung sorgte dafür, dass der Brennstoff nicht schon in der Schleuse anfang zu brennen sowie, dass der Brennstoff vollständig aus der Schleuse rausgespült wurde. Des weiteren wurde der Stickstoffstrom als Trägergas für die Messtrecke verwendet. Im Oxidationsmodus war Luft das Trägergas, im Reduktionsmodus gab es nur Wasserdampf. Wasser wurde in der Messtrecke auskondensiert, da Wasser das Messgerät schädigt. Ohne Stickstoff als Trägergas würde Vakuum angesaugt werden und es entstünde eine Leckage. Aus diesen und messtechnischen Gründen war der Stickstofffluss sehr wichtig.

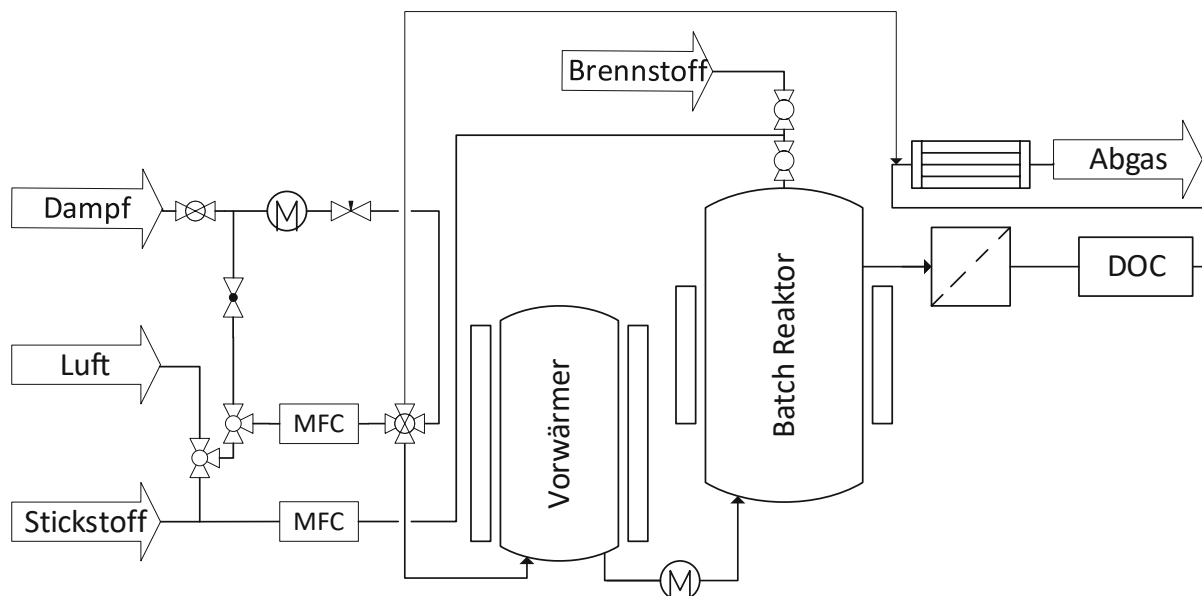


Abbildung 11 Anlagenplan des verwendeten Batchreaktors [78]

Der Reaktor wurde zum Erforschen von Sauerstoffträgern, sowie verschiedener Brennstoffe in einer blasenbildenden Wirbelschicht gebaut. Prozessparameter, wie Temperatur und Fluidisierungsstrom konnten über die Heizschalenregelung und die MFCs eingestellt werden. Während des laufenden Betriebs war es außerdem möglich eine Feststoffprobe des Bettmaterials zu entnehmen. Die Probenentnahme lief im Stickstoffbetrieb über einen Käfig, der mehrere Schleusen passiert und sich bei einer zuvor definierten Reaktorhöhe öffnete. Dieser startete oberhalb des Reaktors und fuhr dann in diesen hinunter und anschließend wieder hinauf. Aufgezeichnet und gesteuert wurde der gesamte Versuch über die Software LabVIEW®. Weitere Details der Konstruktion sind bei Parzer [78] zu finden.

3.1.1 Messstrecke

Die Messung der Zusammensetzung des Abgasstroms übernahm der Messwagen (siehe Abbildung 12). Ein kugelhahn geregelter Bypass verband das Abgasrohr des Batchreaktors mit der Messstrecke. Eine Pumpe förderte einen Teil des Abgases durch die Kondensationskolonne und drei gekühlte Waschflaschen. Die Pumpleistung wurde durch einen nachgeschalteten Schwebekörper-Durchflussmesser geregelt. Die Waschflaschen und die Kondensationskolonne waren auf 4 °C gekühlt und zwei von dreien waren mit Rapsmethylester befüllt, um Teere und andere höhere KW abzuscheiden. Auskondensiertes Wasser floss in der Kondensationskolonne nach unten und wurde mit der Schlauchquetschpumpe und später mit einem Kugelhahn in den

Abfluss gefördert. Die Kühlung übernahm ein Kryostat. Mit dem ersten Schwebekörper-Durchflussmesser war ein zweiter parallelgeschaltet. Das sorgte dafür, dass kein Abgas aus dem Kamin gesaugt wurde und ein ausreichend hoher Gasstrom für das Messgerät vorhanden war. Das Gasmessgerät „NGA 2000“ von Rosemount® maß die Konzentrationen von O₂, CO₂, H₂ und CH₄. Das Gasmessgerät und der Computer waren mit einem mehrpoligen Kabel verbunden und die gemessenen Daten wurden in LabVIEW® aufgezeichnet und dargestellt.

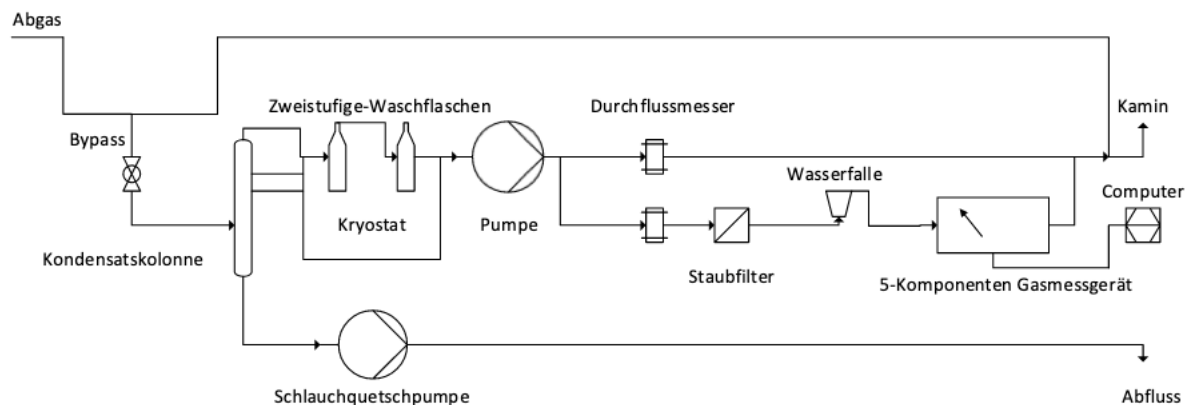


Abbildung 12 Schaltplan des Messtreckenwagens für die Abgasmessung [79]

3.2 Versuchsplanung

Ein praktischer Versuch zur Untersuchung eines Sauerstoffträgers konnte in drei Teile aufgeteilt werden. Begonnen wurde mit der Voruntersuchung. Es wurden wichtige Stoffparameter vom Sauerstoffträger ermittelt um die Wirbelschichtparameter an diese anpassen zu können. Auf der Voruntersuchung folgte der Hauptteil. Dieser bestand entweder aus einem Charakterisierungs- oder Langzeitversuch. Zum Schluss folgte die Nachuntersuchung. Der Sauerstoffträger wurde dafür aus dem Reaktor gesaugt und es wurden erneut Stoffdaten bestimmt, um die Veränderung während des Versuchs zu untersuchen. In den folgenden Kapiteln werden die vier Versuchsteile genauer erklärt.

3.2.1 Voruntersuchung von Sauerstoffträgern

Untersucht wurden sechs Sauerstoffträger: Olivin, Ilmenit mit 20% Kalk, Ilmenit aktiv, Eisenerz, Siderit und Lana. Olivin ist ein natürlich vorkommendes Eisen-Magnesium-Mineral. Es besticht durch sehr geringe Kosten und hohe mechanische Festigkeit. Das verwendete Ilmenit stammt aus einem norwegischen Bergwerk und ist ein Eisen-Titanerz. Ilmenit mit Kalk ist zusätzlich noch mit Kalkstein versetzt. Eisenerz, stammt aus einem kanadischen Bergbau

und besteht, wie der Name suggeriert aus Eisenerz. Siderit ist ein Eisencarbonat und ein häufig vorkommendes Mineral. Lana wurde lediglich langzeituntersucht und ist ein synthetischer Sauerstoffträger auf Manganbasis. In Tabelle 4 werden verschiedene wichtige Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung von den jeweiligen Sauerstoffträgern vorgestellt. Die Partikeldichte, Schüttdichte, die verwendete Menge im Reaktor und der Partikeldurchmesser sind während der Voruntersuchung experimentell ermittelte Werte. Die Daten zur Elementaranalyse und zur CLOU-Fähigkeit sind hingegen Literaturwerte. [80], [81]

Tabelle 4 wichtige Eigenschaften der verschiedenen Sauerstoffträger [80], [81]

| Eigenschaften | Olivin | Ilmenit mit Kalk | Ilmenit aktiv | Eisenerz | Siderit | Lana |
|--|--------|---------------------|------------------|----------|---------|--------|
| Elementaranalyse | | | | | | |
| Al (wt%) | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,8 | - |
| C (wt%) | - | 0,3 | - | - | 9,5 | - |
| Ca (wt%) | 0,3 | 9,1 | 0,2 | 0,2 | 4,2 | 27,1 |
| Fe (wt%) | 7,3 | 28,4 | 35,5 | 66,8 | 33,6 | 0,5 |
| K (wt%) | - | - | - | - | 0,7 | - |
| Mg (wt%) | 30,2 | 2,2 | 2,8 | 0,2 | 1,6 | 2,3 |
| Mn (wt%) | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 1,3 | 31,7 |
| Na (wt%) | 0,2 | 0,1 | 0,1 | - | - | - |
| S (wt%) | 0,1 | 0,2 | 0,2 | - | - | 0,1 |
| Si (wt%) | 19,6 | 0,9 | 1,1 | 2,1 | 2,2 | 0,1 |
| Ti (wt%) | 0,1 | 22,3 | 27,9 | 0,1 | - | 4,5 |
| O (wt%) | Rest | Rest | Rest | Rest | Rest | Rest |
| Partikeldichte ρ_p (kg/m ³) | 3103,0 | 4324,9 | 3668,1 | 5612,5 | 4335,0 | 3669,4 |
| Schüttdichte ρ_B (kg/m ³) | 1434,4 | 2154,0 | 1487,4 | 2478,2 | 1628,8 | 1487,5 |
| Partikeldurchmesser d _{sv} (µm) | 234,0 | 188,6 | 215,1 | 173,7 | 197,8 | 91,2 |
| CLOU-Fähigkeit | Nein | Nein | Nein | Nein | Nein | Ja |
| Verwendete Menge im Reaktor (kg) | 1,62 | 2,44 | 1,68 | 2,81 | 1,84 | 1,68 |

Die in Tabelle 4 dargestellten Stoffeigenschaften wurden wie folgt bestimmt:

Die Schüttdichte wurde mit der Schüttdichteapparatur bestimmt (siehe Abbildung 13). Zuerst wurde in den Trichter das Bettmaterial gegeben und das Auffanggefäß wurde gewogen. Durch Bewegung des Dreharms wurde das Bettmaterial aus dem Trichter in das Gefäß entleert. Durch weiterdrehen des Arms wurden die überstehenden Partikel hinuntergeschoben und der Behälter enthält das Material mit einer planen Oberfläche. Zum Schluss wurde der Auffangbehälter gewogen und die Masse der Partikel (M) geteilt durch das Volumen des Behälters (V_B), ergab die Schüttdichte (ρ_b).



Abbildung 13
Schüttdichteapparatur

$$\rho_b = \frac{M}{V_B} \quad (\text{Formel 6})$$

Um die Partikeldichte (ρ_p) zu berechnen, wurde ein Gefäß mit einem bekannten Volumen (V_B) benötigt. Hierzu wurde das Gefäß der Schüttdichtemessung genutzt. Anschließend wurde gewogen welche Masse an Wasser noch in das mit den Partikeln gefüllte Gefäß passt (m_W). Nun nahm man die Masse der Schüttdichtemessung (M) und teilte sie durch das Gesamtvolumen, von dem man vorher das Volumen des Wassers abgezogen hat, welches in dem Schüttdichtevolumen noch Platz hatte. Das Volumen des Wassers wurde zuvor mit der Dichte des Wassers (ρ_W) bestimmt. Dieser Prozess wurde drei Mal durchgeführt und der Mittelwert davon bildete die Partikeldichte.

$$\rho_p = \frac{M}{V_B - \frac{m_W}{\rho_W}} \quad (\text{Formel 7})$$

Für den Partikeldurchmesser wurde der Sauterdurchmesser (d_{sv}) herangezogen. Dieser berechnete sich aus der Partikeldichte (ρ_p), der Gasdichte (ρ_g), der dynamische Viskosität (η_g) und der Lockerungsgeschwindigkeit (U_L). Die Lockerungsgeschwindigkeit wurde in einer kleinen Wirbelschicht mit Druckdifferenzmessung dem zu untersuchenden Bettmaterial und variierender Fluidisierungsgeschwindigkeit ermittelt. Am Diagramm vom Druckverlauf über die Fluidisierungsgeschwindigkeit konnte gut die Lockerungsgeschwindigkeit ausgelesen werden. Der Partikeldurchmesser wurde mit Formel 8 errechnet.

$$U_L = \frac{\mu}{\rho_g \cdot d_{sv}} * (\sqrt{33,7^2 + 0,0408 * Ar} - 33,7) \quad (\text{Formel 8})$$

In der Voruntersuchung wurde außerdem noch die Partikelgrößenverteilung des Bettmaterials bestimmt. In einem Siebturm wurden bei 400, 280, 224, 180, 140, 100, 63 und 0 μm die Massenanteile bestimmt. Die gleiche Siebanalyse wurde nach dem Versuch mit dem gebrauchten, aus dem Reaktor gesaugten Material erneut durchgeführt. Der vorher/ nachher Vergleich der Siebanalyse gab Rückschlüsse auf den Abrieb der Partikel.

3.2.2 Brennstoff

Als Brennstoff wurden für die Versuche ausschließlich Holzpellets verwendet. Pro Zyklus wurden 10 g Pellets hinzugegeben. Das entspricht rechnerisch einem stöchiometrischen Verhältnis von ca 16% Sauerstoffnutzung bei Ilmenit. Alles in allem war die stöchiometrische Verbrennung sehr großzügig ausgelegt. Die Brennstoffdaten befinden sich in der untenstehenden Tabelle 5. Der Brennstoff war ein sehr hochwertiger Brennstoff mit geringem Wassergehalt und einem hohen Heizwert.

Tabelle 5 Brennstoffanalyse der festen Brennstoffe

| Größe | Einheit | Holzpellets |
|----------------------|-------------|-------------|
| Wassergehalt | Massen-% | 7,2 |
| Aschegehalt | Massen-%-tr | 0,2 |
| Kohlenstoffgehalt | Massen-%-tr | 50,7 |
| Wasserstoffgehalt | Massen-%-tr | 5,9 |
| Stickstoffgehalt | Massen-%-tr | 0,2 |
| Schwefelgehalt | Massen-%-tr | - |
| Chlorgehalt | Massen-%-tr | - |
| Sauerstoff | Massen-%-tr | 43 |
| Gehalt an Flüchtigen | Massen-%-tr | 85,4 |
| Brennwert H_o | kJ/kg | 20248 |
| Heizwert H_u | kJ/kg | 18943 |

3.2.3 Allgemeiner Versuchsablauf

Wie schon beim experimentellen Aufbau kurz erwähnt, gliederte sich ein Versuch oder ein Zyklus immer in eine Luftreaktor-Phase (AR) und in eine Brennstoffreaktor-Phase (FR). Abbildung 14 stellt die Konzentration der Gase CO , CO_2 , CH_4 , H_2 und O_2 über die Zeit dar. Des weiteren ist die Oxidation (OX) und Reduktion (RED) markiert und letztere detailliert auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. OX steht dabei für den Luftreaktorbetrieb und RED

für den Brennstoffreaktorbetrieb. Als erstes wurde der Sauerstoffträger bis zu einer Sättigung oxidiert (oxidierende Atmosphäre). Wenn sich der Sauerstoffgehalt im Gas nicht mehr änderte, war der OC mit Sauerstoff gesättigt und es wurde vom Luftbetrieb in den Wasserdampfbetrieb (Brennstoffbetrieb) händisch am Kugelhahn von Luft zu Dampf umgeschaltet. Nun sank die Sauerstoffkonzentration auf 0, siehe Anfang RED. Wenn die Sauerstoffkonzentration nicht weiter sank, wurde mit der Brennstoffzugabe begonnen. Im FR-Betrieb herrschte eine reduzierende Atmosphäre. Der Brennstoff reduzierte den Sauerstoffträger und reagierte zu CO₂ und anderen Gasen, siehe RED. Die Reaktionsgase erreichten einen Höhepunkt und wenn sie wieder gegen 0 Vol% strebten war ein Zyklus abgeschlossen. Um herauszufinden wie viel Sauerstoff der Sauerstoffträger abgegeben hat gab es die Möglichkeit der Probenentnahme, genauer erklärt in Kapitel 3.1. Diese konnte am Ende des reduzierten sowie am Ende des oxidierten Zustands stattfinden und gab so Aufschluss über die Leistung des Sauerstoffträgers.

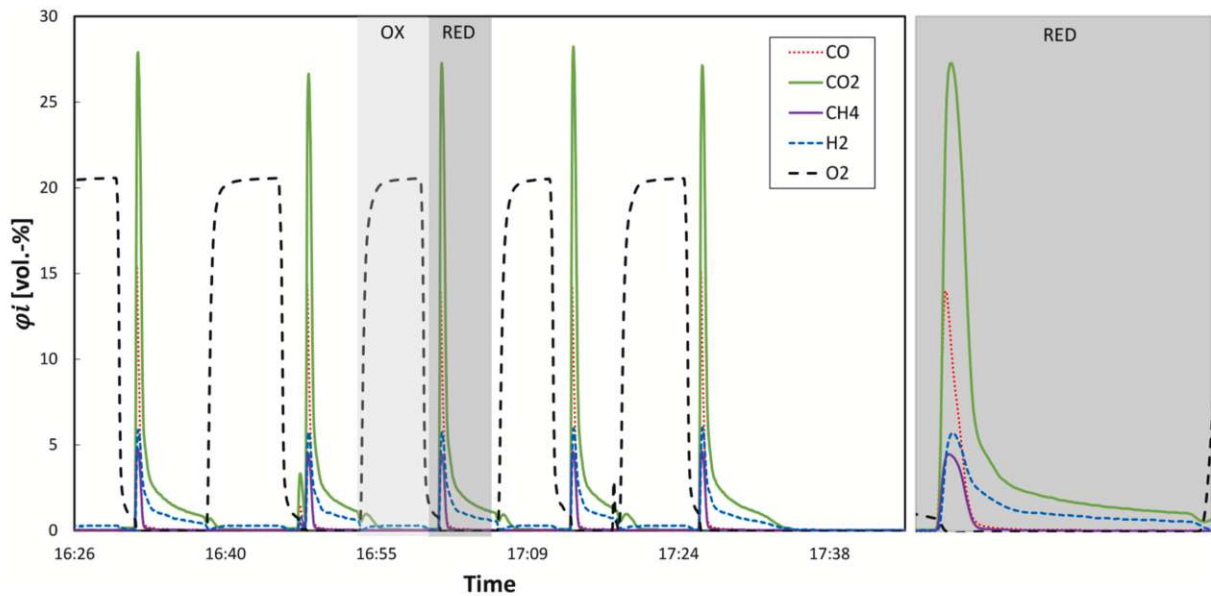


Abbildung 14 Schematischer Ablauf [79] von Versuchen im Batchreaktor [83]

Alle wichtigen Parameter und Messwerte wurden von LabVIEW® mitgeschrieben.

Die wichtigsten Versuchsdaten waren die Abgaskonzentrationen verschiedener Gase. Die Daten wurden über alle Zyklen gemittelt, es sei denn es gab Versuchsdaten die komplett aus der Reihe fielen. Solche Ausreißer wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Mittelung korrigierte Ungenauigkeiten wie Schwankungen bei der Brennstoffzugabe oder etwaige Einflüsse von der Probenentnahme. Mit den gemessenen Konzentrationen konnte über den bekannten Trägergasstrom von N₂ die Menge der Abgase CO₂, CO, H₂ und CH₄ ermittelt

werden. Die Menge und die Zusammensetzung des Brennstoffes waren genau bekannt. Daraus konnte der Reaktionsverlauf mit den entsprechenden Reaktionsdaten, wie Temperatur und Gasgeschwindigkeit gut bestimmt werden.

Vor jedem Modus wurde der Zyklon entleert und die Feinpartikel eingewogen. Die Daten waren die Grundlage, um Rückschlüsse auf den Abrieb zu ziehen.

Eine genaue Beschreibung der Probenauswertung ist bei Kolbitsch [84] zu finden.

3.2.4 Charakterisierungsversuche

Ein Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung von fünf Sauerstoffträgern. Ein Charakterisierungsversuch bestand aus fünf Modi, welche in Tabelle 6 dargestellt sind. Die Modi wurden von einer vorigen Diplomarbeit am Batchreaktor übernommen [79]

Tabelle 6 diese Prozessparameter wurden während der Charakterisierung der Sauerstoffträger variiert

| Eigenschaften | Steam 1 | Steam 2 | Fuel 1 | Temp 1 | Temp 2 |
|----------------------------------|----------|---------|--------|----------|----------|
| Fluidisierungsmenge Dampf (kg/h) | 2,9 | 10 | 2,9 | 2,9 | 2,9 |
| Brennstoffmenge (g) | 10 | 10 | 20 | 10 | 10 |
| Temperatur (°C) | 950 | 950 | 950 | 800 | 950 |
| Probenentnahme | Ox + Red | Red | Red | Ox + Red | Ox + Red |

Die Fluidisierungsmenge des Wasserdampfes wurde bei den Charakterisierungsversuchen abhängig vom Bettmaterial jedes Mal neu berechnet. Der Arbeitspunkt für Steam 1 war bei einer Bettporosität von 0,6 im Rehdiagramm gewählt und der Arbeitspunkt von Steam 2 auf U_t im Gracediagramm. U_t ist die Austragungsgeschwindigkeit für einzelne Partikel. Aufgrund großer Wechselwirkungen in der Wirbelschicht zwischen den Partikeln ist der 2. Arbeitspunkt weit von einer turbulenten Wirbelschicht entfernt. Die Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde iterativ bestimmt. In Tabelle 6 sind die berechneten Werte bei Steam 1 und Steam 2 zu finden. Aufgrund der ähnlichen Stoffeigenschaften, war die berechnete Fluidisierungsmenge gleich. Eine zu hohe Fluidisierungsgeschwindigkeit würde zu Austrag von Bettmaterial, zu geringen Verweilzeiten und daraus resultierend zu einer unvollständigeren Verbrennung führen. Eine zu geringe Geschwindigkeit würde wiederum zu einer schlechten Durchmischung und daher zu einem schlechten Reaktionsumsatz führen.

Bei der Charakterisierung wurden in vier Modi 10 g Holzpellets zugeführt. Lediglich im Modus Fuel wurden pro Zyklus 20 g Holzpellets zugeführt.

Die Temperatur des Bettes wurde in allen Modi bei 950 °C gehalten bis auf bei Modus Temp 1 bei 800 °C, siehe Tabelle 6. Die Temperatur hat einen wichtigen Einfluss auf folgende Prozesse: Zersetzung von höheren KW, Entgasung und Vergasung von festen Brennstoffen sowie die Sauerstoffabgabefähigkeit von CLOU-fähigen Sauerstoffträgern ist sehr stark von der Temperatur abhängig.

Der Letzte Modus wurde bei Bedingungen wie Steam 1 gefahren nur mit dem Titel „Temp 2“. Die unterschiedlichen Modi bildeten einen Stresstest für den Sauerstoffträger. Die Anfangs- und Endbedingungen waren gleich gestaltet, um zu untersuchen ob sich das Verhalten des Bettmaterials über die vielen Zyklen veränderte.

Bei allen Charakterisierungsversuchen wurden drei bis fünf Zyklen pro Modus gefahren um Schwankungen, Ungenauigkeiten, Messfehler und Ausreißer zu reduzieren. Des weiteren wurden bei Steam 1, Temp 1 und Temp 2 jeweils eine Probe im Oxidations- und Reduktionsmodus entnommen. Im Modus Steam 2 und Fuel 1 wurde lediglich eine Probe im Reduktionsmodus genommen, da der Oxidationszustand unabhängig von der Brennstoffmenge sowie Dampffluidisierungsmenge ist. Der Zyklon wurde am Ende eines jeden Modi geleert und eingewogen.

3.2.5 Langzeitversuche

Ein weiteres Ziel der Diplomarbeit war eine Langzeituntersuchung von drei unterschiedlichen Sauerstoffträgern.

Für die Langzeituntersuchung mussten sich Dauer der Zyklen, Dampf- und Luftstrom sowie Brennstoffmenge erarbeitet werden. Die Daten der Berechnung sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 dargestellt.

Ziel war es möglichst ähnliche Reaktionsbedingungen, wie in der Pilotanlage zu gewährleisten. Dafür wurde ein gleiches OC zu Brennstoff- (φ), Dampf zu Kohlenstoff (S/C ratio)- und Luft zu Brennstoff-Verhältnis (λ) angenommen. Als Referenz diente ein Ilmenit-Versuch mit Holzpellets in der Pilotanlage und es wurden die Parameter für den Langzeitversuch im Batchreaktor für Eisenerz berechnet.

Die Berechnung der Werte in Tabelle 8 gestaltete sich wie folgt:

Der vom OC transportierte Sauerstoff ($m_{O_2,OC}$) wurde aus dem Produkt der Sauerstofftransportkapazität (R_O) und der Bettmaterialmenge des Eisenerzes ($m_{OC,Fe}$) im

Batchreaktor berechnet. Der vom OC transportierte Sauerstoff ($m_{O_2,OC}$) geteilt durch das OC zu Brennstoffverhältnis (φ) ergab den benötigten Sauerstoff für den Brennstoff (m_{d,O_2}). Um auf die Brennstoffmenge im Batchreaktor ($m_{Br,b}$) zu kommen, musste die benötigte Sauerstoffmenge für den Brennstoff (m_{d,O_2}) durch den Sauerstoffbedarf der Holzpellets (ω_{Holz}) geteilt werden. Die Kohlenstoffmenge im Brennstoff ($m_{C,Br}$) wurde aus dem Produkt der berechneten Brennstoffmenge ($m_{Br,b}$) und der Kohlenstoffkonzentration in den Holzpellets ($c_{Br,C}$) erhalten. Das Produkt aus Dampf zu Kohlenstoff-Verhältnis (S/C ratio) und der Kohlenstoffmenge im Brennstoff ($m_{C,Br}$) ergab die berechnete Dampfmenge ($m_{D,b}$). Der Dampfmassenstrom ($\dot{m}_{D,b}$) wurde aus dem Quotienten von der berechneten Dampfmenge ($m_{D,b}$) durch die angenommene Verweilzeit (t) bestimmt. Um die Oxidationszeit (T_b) zu berechnen musste zuerst die Luftsauerstoffmenge (m_{L,O_2}) ermittelt werden. Sie wurde aus dem Produkt vom Luft zu Brennstoff-Verhältnis (λ) und dem benötigten Sauerstoff für den Brennstoff (m_{d,O_2}) bestimmt. Der Luftvolumenstrom ($\dot{V}_{L,b}$) wurde mittels Interpolation entlang der Bettmengen aus der Pilotanlage ($m_{OC,Ilm}$) und Batchreaktor ($m_{OC,Fe}$) bestimmt. Mittels der Luftdichte bei 950 °C ($\rho_{L,950^\circ C}$) wurde der Volumenstrom ($\dot{V}_{L,b}$) in einen Massenstrom ($\dot{m}_{L,b}$) umgerechnet und durch die Luftsauerstoffmenge (m_{L,O_2}) geteilt und man erhielt die Zeit für die Oxidation (T_b). Weitere Details zur Berechnung der Parameter sind bei B. Fleiß et al. [85] zu finden.

Die für den Versuch gewählten Parameter sind in Tabelle 8 im untersten Abschnitt dargestellt. Der Dampfmassenstrom (\dot{m}_D), Oxidationsdauer (T) und der Luft-Volumenstrom für die Langzeitversuche (LZV) (\dot{V}_L) sind die gerundeten Werte der Berechnung.

Auffällig ist die Abweichung der Brennstoffmenge. Es wurden 21 g Pellets ermittelt und 10 g pro Zyklus für die Langzeitversuche gewählt. Die Differenz begründet sich mit der schlechten Leistung aus vergangenen Charakterisierungsversuchen bei einer so hohen Brennstoffzufuhr. Aufgrund dieser Erfahrung wurde eine Brennstoffmenge von 10 g gewählt. Zur Vereinfachung wurden die Versuche mit Ilmenit und Lana bei den gleichen Paramenten gefahren.

Tabelle 7 Werte für Berechnung [85], [86]

| Verweis | Bezeichnung | Abkürzung | Wert | Einheit |
|----------------------------------|----------------------------|-------------------|-------|--------------------|
| Ilmenitversuch in Pilotanlage | OC zu BS-Verh. | φ | 3,650 | - |
| | Dampf zu Kohlenstoff-Verh. | S/C ratio | 0,654 | - |
| | Luft zu BS-Verh. | λ | 1,292 | - |
| | Bettmenge | $m_{OC,Ilm}$ | 80,0 | kg |
| | Volumenstrom | $\dot{V}_{L,Ilm}$ | 87,6 | nm ³ /h |

| | | | | |
|--------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------|
| Brennstoff | O ₂ Bedarf Holzpellets | ω_{Holz} | 1,242 | g/g |
| | C-Gehalt im BS | $c_{\text{Br,C}}$ | 0,470 | wt% |
| Eisenerz | Dichte Luft 950°C | $\rho_{\text{L,950}^\circ\text{C}}$ | 0,300 | kg/m ³ |
| | Bettmenge | $m_{\text{OC,Fe}}$ | 2,80 | kg |
| | O ₂ -Transportkapazität | R_{O} | 0,034 | kg/kg |
| Batchreaktor | Angenommene Verweilzeit | t | 10,00 | s |

Tabelle 8 berechnete Werte für die Langzeitversuche (LZV)

| Bezeichnung | Abkürzung | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|----------------------------|-------|--------------------|
| vom OC transportiertes O ₂ | $m_{\text{O}_2,\text{OC}}$ | 95,3 | g |
| benötigter Sauerstoff für BS | $m_{\text{d,O}_2}$ | 26,1 | g |
| berechnete Brennstoffmenge | $m_{\text{Br,b}}$ | 21,0 | g |
| C-Menge im BS | $m_{\text{C,Br}}$ | 9,9 | g |
| berechnete Dampfmenge | $m_{\text{D,b}}$ | 6,5 | g |
| Berechneter Dampfmassenstrom | $\dot{m}_{\text{D,b}}$ | 2,3 | kg/h |
| Luftsauerstoff-menge | $m_{\text{L,O}_2}$ | 33,7 | g |
| Volumenstrom Luft | $\dot{V}_{\text{L,b}}$ | 3,1 | nm ³ /h |
| Massenstrom Luft | $\dot{m}_{\text{L,b}}$ | 0,9 | kg/h |
| berechnete Zeit für Oxidation | T_{b} | 132,0 | s |
| Dampfmassenstrom für LZV | \dot{m}_{D} | 2,5 | kg/h |
| Brennstoffmenge für LZV | m_{Br} | 10,0 | g |
| Oxidationsdauer für LZV | T | 2,5 | min |
| Luft-Volumenstrom für LZV | \dot{V}_{L} | 3,0 | kg/h |

Die Versuche liefen schematisch gleich ab, wie die Charakterisierungsversuche. Einzig die Oxidation war zeitlich auf 2,5 min limitiert. Mittels eines Timers wurde die Oxidation überwacht. Sobald der Kugelhahn auf Luft gestellt wurde, wurde der Timer aktiviert. Wenn die 2,5 min verstrichen waren wurde der Kugelhahn geschlossen und auf Dampf bzw. Stickstoff gestellt. Die Probeentnahme wurde alle 10 Zyklen während der Oxidation und Reduktion durchgeführt, da sonst die Gesamtmenge des Bettmaterials über alle Versuche zu stark beeinflusst worden wäre. Der Zyklon wurde alle 20 Zyklen entleert und eingewogen.

3.2.6 Nachuntersuchung der Sauerstoffträger

Nach den Versuchen wurden die entnommenen Proben auf Tiegel aufgeteilt und mit einer Präzisionswaage eingewogen. Anschließend wurden sie in den Ofen für 24 h bei 950 °C

oxidiert und anschließend wieder eingewogen. Bei 950 °C, war davon auszugehen, dass eine vollständige Oxidation des OC stattfindet. Die Gewichtsänderung von vorher/ nachher gab Aufschluss darüber, wie viel Sauerstoff der Sauerstoffträger aufgenommen hatte. Es wurde der Oxidationsgrad vom Luftreaktor- und Brennstoffbetrieb ermittelt. Es konnte nun analysiert werden in welchem Modus oder zu welchem Zeitpunkt am meisten Sauerstoff vom Bettmaterial aufgenommen beziehungsweise abgegeben wurde. Zudem konnte eine O₂-Bilanz mit Hilfe von dem Brennstoffsauerstoff und den CO- und CO₂-Konzentrationen über die Versuche gebildet werden.

Des Weiteren wurde der Sauerstoffträger aus dem Reaktor ausgesaugt, eingewogen und eine Siebanalyse durchgeführt. Alle Daten wurden in ein Excelsheet eingepflegt und die Auswertung wurde vorgenommen.

3.3 Wichtige Kennzahlen und Formeln

Es werden kurz wichtige Kennzahlen und Formeln für den CLC Prozess im folgenden Absatz vorgestellt. Sie charakterisieren die Verbrennung und die Reaktionskinetik, sodass ein Vergleich der berechneten Daten Aufschluss über die untersuchten Sauerstoffträger gibt. Außerdem sind sie standardisiert und können mit Ergebnissen anderer Arbeiten verglichen werden.

Eine interessante Kenngröße ist das Verhältnis für die stöchiometrische Verbrennung (ϕ) (siehe Formel 9). Sie berechnet sich aus der Gesamtmasse des Sauerstoffträgers im Reaktor (m_{OC}), der Sauerstofftransportkapazität (R_O) und die Masse an Sauerstoff die benötigt wurde um stöchiometrisch zu verbrennen (m_{St}). Das Produkt von m_{OC} und R_O beschreibt die Masse an freisetzbarem Sauerstoff. Diese wird mit der Sauerstoffmenge, welche für eine stöchiometrische Verbrennung benötigt wird, verglichen. Für den Batchbetrieb übliche Werte des stöchiometrischen Verhältnisses lagen bei 10. Das entspricht der 10-fachen Sauerstoffmenge bezogen auf den Brennstoff bzw. dass nur 10% des freigesetzten Sauerstoffs vom Sauerstoffträger für eine stöchiometrische Verbrennung benötigt werden. [22]

$$\phi = \frac{R_O * m_{OC}}{m_{St}} \quad (\text{Formel 9})$$

Der Oxidationsgrad (X_S) (siehe Formel 10) gibt an, wie viel Sauerstoff der Sauerstoffträger gespeichert hat. Dieser wurde aus der Masse (m) des Sauerstoffträgers, der

Sauerstofftransportkapazität (R_O), der reduzierten Masse (m_r) und der oxidierten Masse (m_o) berechnet. m_o entspricht dem Gewicht von der Probe nach der Ofenbehandlung, m_r wurde aus R_O und m_o berechnet während die Sauerstofftransportkapazität ein Literaturwert ist. Die zwei Massen zeichnen sich durch eine maximal mögliche Abgabe bzw. Aufnahme von Sauerstoff des Sauerstoffträgers aus. Der Oxidationsgrad null entspricht einem vollständig reduzierten Sauerstoffträger mit der Fähigkeit keinen Sauerstoff mehr abzugeben zu können. Ein Sauerstoffträger mit dem Oxidationsgrad eins ist vollständig oxidiert und kann daher keinen Sauerstoff mehr aufnehmen [22].

$$X_S = \frac{m - m_r}{R_O * m_o} \quad (\text{Formel 10})$$

Um Zyklen miteinander vergleichen zu können ist der Differenzenoxidationsgrad (ΔX_S) ein wichtiger Parameter (siehe Formel 11). Dieser wurde aus der Differenz zwischen den Oxidationsgraden ($X_{S,oxy}$) aus dem Luftreaktor und dem ($X_{S,red}$) aus dem Brennstoffreaktor berechnet. Der Differenzwert gibt Aufschluss über die Sauerstofffreisetzung während der Reaktion und über die Menge des transportierten Sauerstoffs im Laufe des Prozesses [87].

$$\Delta X_S = X_{S,oxy} - X_{S,red} \quad (\text{Formel 11})$$

Die abgegebene Menge an Sauerstoff pro kg Sauerstoffträger ($\Delta \omega$) berechnete sich aus dem Differenzenoxidationsgrad (ΔX_S) und der Sauerstofftransportkapazität (R_O) (siehe Formel 12). Sie ist ein erster Schritt für eine vollständige Sauerstoffbilanz. Für diese musste jedoch der Sauerstoff aus dem Abgas und der Sauerstoff aus dem Brennstoff zusätzlich berücksichtigt werden. [22]

$$\Delta \omega = \Delta X_S * R_O \quad (\text{Formel 12})$$

Die nächsten vier Kennzahlen geben Auskunft über die Verbrennung im CLC-Prozess. Der Kohlenstoffverlustanteil ($Y_{C,Verlust}$) (siehe Formel 13) berechnete sich aus dem Kohlenstoff aus dem Brennstoff ($n_{C,B}$) und dem Kohlenstoff, welcher im Abgas gemessen wurde ($n_{C,Ab}$). Der Kohlenstoffverlustanteil gibt an wie viel Kohlenstoff im Abgas ankommt beziehungsweise wie viel verloren wurde. Bei einem Wert von eins sind 100% verloren gegangen und bei einem angestrebten Wert von 0 ist der Kohlenstoff zu 100% ins Abgas gelangt. Der Kohlenstoff geht in Form von höheren KW und Teeren verloren, welche in den Waschflaschen gebunden werden und in Form von Koks, welches ausgetragen wird. Beide Stoffe werden nicht gemessen und

spiegeln sich nur im Kohlenstoffverlustanteil wider. Um Die Kohlenstoffbilanz über den Reaktor zu verstehen und erklären zu können ist dieser Parameter ein besonders wichtiger.

Der Kohlenstoffumsatz (X_C) ist ein weiterer wichtiger Parameter auf den in der Auswertung ausführlich eingegangen. Er wird nach der untenstehender berechnet. Er gibt den Kohlenstoff im Abgas bezogen auf den Kohlenstoff im Brennstoff an. Außerdem ist der Wert der Gegenpart zum Kohlenstoffverlustanteil.

$$Y_{C,Verlust} = 1 - \frac{m_{C,Ab}}{m_{C,B}} \quad (\text{Formel 13})$$

$$X_C = 1 - Y_{C,Verlust} = \frac{m_{C,Ab}}{m_{C,B}}$$

Idealerweise wurde der Brennstoff im CLC-Prozess nur zu Wasserdampf und CO_2 umgesetzt. Es gibt zwei geeignete Parameter, die die Vollständigkeit der Umsetzung charakterisieren. Beide beziehen sich auf die CO_2 -Konzentration im Abgas. Eine Möglichkeit ist die Ausbeute an CO_2 (Y_{CO_2}). Sie berechnet sich aus der Menge Kohlenstoff aus dem Brennstoff ($n_{C,B}$) und der gemessenen Menge Kohlenstoff im CO_2 aus dem Abgas (n_{C,CO_2}) (siehe Formel 14). Ein Wert von eins entspräche einer vollständigen Umsetzung des Kohlenstoffs aus dem Brennstoff zu CO_2 im Abgas und ist angestrebt.

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{m_{C,\text{CO}_2}}{m_{C,B}} \quad (\text{Formel 14})$$

Ein Nachteil der CO_2 -Ausbeute ist, dass der Einfluss des Kohlenstoffverlust nicht berücksichtigt wird, beziehungsweise den Wert verfälscht. Als Verlust geht auch Methan und Kohlenstoffmonoxid im Abgas mit ein. Die Abgasqualität des CLC-Prozesses kann die CO_2 -Selektivität (S_{CO_2}) charakterisieren. Sie berechnet sich aus der Menge an Kohlenstoff im CO_2 im Abgas (n_{C,CO_2}) und dem Gesamtkohlenstoffgehalt im Abgas ($n_{C,Ab}$) nach Formel 15. Die Kennzahl gibt Auskunft darüber, wie vollständig die Reaktion abgelaufen ist. Wenn kein CO und CH_4 im Abgas ist, ist die Reaktion vollständig abgelaufen und die Selektivität ist bei eins. Das wäre ein wünschenswertes Szenario. Des weiteren kann die Selektivität auch für Methan und Kohlenstoffmonoxid nach dem gleichen Schema berechnet werden

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{m_{C,\text{CO}_2}}{m_{C,Ab}} \quad (\text{Formel 15})$$

3.4 Vergleichende Darstellung der Sauerstoffträger

Eine Darstellung, um übersichtlich die Leistung von Sauerstoffträgern zu vergleichen wurde von Benjamin Fleiß [83] und unabhängig davon von Juan Adanez et al. [88] erstellt. Juan Adanez et al. [88] erstellten Spinnendiagramme um die Performance von einem Sauerstoffträger bei 800 °C und 900 °C und beim Reduktions- bzw. Oxidationsprozess mit Augenmerk auf verschiedene Eigenschaften zu vergleichen (siehe Abbildung 15). Untersucht wurden die Redoxstabilität, Reaktivität, die Festigkeit des Kupfers im OC, Druckfestigkeit, Al₂O₃-Veränderungen, amorphe Strukturen und Cu-AlO-Anteil, Siehe Abbildung 15. Es fällt auf, dass Eigenschaften wie Festigkeit des Kupfers, Al₂O₃-Veränderungen des CuAlO-Anteils sehr spezifische Eigenschaften sind, die nur auf diesen Sauerstoffträger anzuwenden sind.

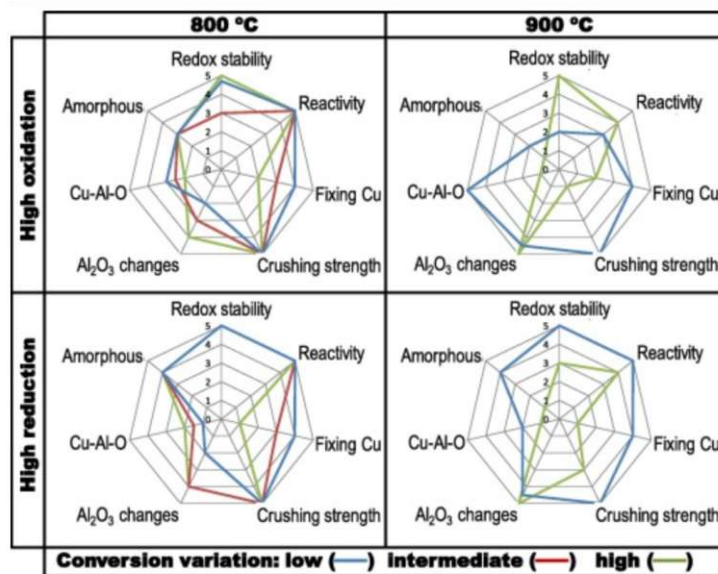


Abbildung 15 Spinnendiagramm nach Adanez [88]

Fleiß et al. [83] nutzten ein Spinnendiagramm um verschiedene Sauerstoffträger miteinander übersichtlich zu vergleichen. In Abbildung 16 sind die verglichenen Eigenschaften ersichtlich. Ziel des Diagramms war es eine einheitliche Bewertungsmatrix zu erstellen, um schnell und übersichtlich anhand des Diagrammes einen Sauerstoffträger bewerten zu können.

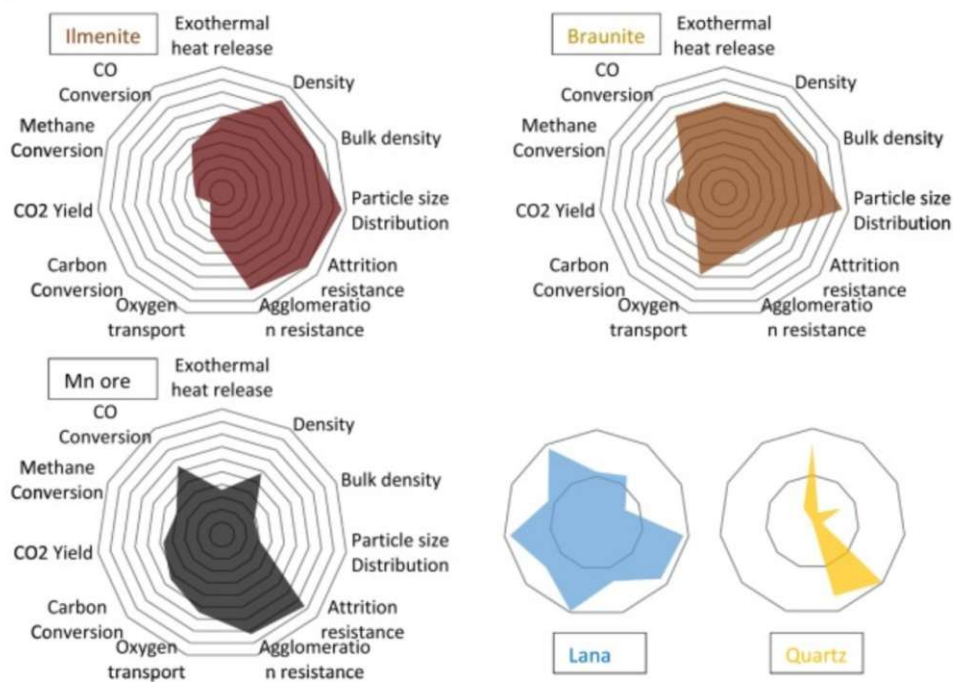


Abbildung 16 Spinnendiagramm nach Fleiß et al. [83]

In dieser Arbeit wurde die Darstellung nach Fleiß et al. [83] gewählt, um die ausgewerteten Daten der Charakterisierung von den verschiedenen Sauerstoffträgern darzustellen.

3.4.1 Berechnung der Parameter für das Spinnendiagramm

Exotherme Wärmeabgabe (Exothermal heat release):

Die Exotherme Wärmeabgabe wurde über die größte Temperaturdifferenz ($\Delta T_{max,M}$) innerhalb eines Zyklus berechnet. Dieser Wert wurde auf die Bettmaterialmasse (m_{OC}) und den abgegebenen Sauerstoff innerhalb des gewählten Zyklus ($m_{OC,O2,M}$) normiert.

Ziel der CLC ist eine möglichst geringe Wärmeabgabe, denn die Wärme, die bei der Oxidation frei wird, muss bei der Reduktion wieder bereitgestellt werden. Um die Wärmeverluste so gering wie möglich zu halten, ist ein gleiches Temperaturniveau zwischen beiden Reaktoren angestrebt. Eine große Wärmeabgabe konterkariert dieses Ziel und ging daher negativ in das Spinnendiagramm ein.

$$\Delta T_{heat} = \frac{\Delta T_{max,M}}{m_{OC} \cdot m_{OC,O2,M}} \quad (Formel 16)$$

Dichte und Schüttdichte (Density and Bulk density):

Die Bestimmung der Dichte und der Schüttdichte wurden in Kapitel 3.2.1 erläutert. Für den CLC-Prozess ist eine hohe Dichte von Vorteil, weshalb OC großer Dichte besser abschnitten. Mit dieser geht meist eine hohe Wärmekapazität einher und die Wärme kann gut abgeführt werden. Außerdem bedingen hohe Dichten eine stärkere Fluidisierung, welche zu guten Sauerstoffumsätzen führt.

Partikelgrößenverteilung (Particle size Distribution)

Der Wert für die Partikelgrößenverteilung (q_3) bildete sich aus der Summe der Massenanteile der 400 ($w_{i,400\mu m}$), 63 ($w_{i,280\mu m}$) und 0 μm ($w_{i,0\mu m}$) Fraktionen der Siebanalyse der Voruntersuchung. Je kleiner der Wert desto kompakter ist die Größenverteilung. Wenn die Teilchengröße stark variiert, ist es schwer das Bettmaterial vollständig zu fluidisieren. Es werden kleine Partikel ausgetragen und große können nicht fluidisiert werden. Ein möglichst kleiner Wert für die vorher erwähnten Massenanteile wirkte sich daher positiv auf den CLC-Prozess in der Auswertung aus.

$$q_3 = w_{i,400\mu m} + w_{i,280\mu m} + w_{i,0\mu m} \quad (\text{Formel 17})$$

Abriebfestigkeit (Attrition resistance)

Die Abriebfestigkeit (A_{tot}) kann auf zwei Wegen berechnet werden. Sie kann aus der Summe der abgeschiedenen Massen im Zyklon (m_z) und der Versuchsdauer (t_v) bezogen auf die Bettmasse (m_{OC}) berechnet werden. Oder aus dem Vergleich der Siebanalysen vorher zu nachher. Die zweite Methode lieferte aufgrund der hohen Verluste im Zyklon jedoch keine repräsentativen Werte und es wurde daher nach der ersten Methode vorgegangen.

$$A_{tot} = \frac{m_z}{t_v * m_{OC}} \quad (\text{Formel 18})$$

Agglomerationswiderstand (Agglomeration resistance)

Der Agglomerationswiderstand wurde aus dem Quotienten zweier Verhältnisse berechnet. Es wurde der Massenanteil nach dem Versuch von dem Gut des größten Siebs ($w_{e,400\mu m}$) durch den des nächstgrößten Siebs ($w_{e,280\mu m}$) berechnet. Dieser wurde durch das gleiche Verhältnis der Siebergebnisse von vor dem Versuch berechnet ($w_{i,400\mu m}$, $w_{i,280\mu m}$). Unter der Annahme, dass der Abrieb bei 400 μm und 280 μm gleich ist, konnte eine Aussage über die Agglomeration getroffen werden.

$$AR = \frac{\frac{w_{e,400\mu m}}{w_{e,280\mu m}}}{\frac{w_{i,400\mu m}}{w_{i,280\mu m}}} \quad (\text{Formel 19})$$

Sauerstofftransport (Oxygen transport)

Der Sauerstofftransport wurde durch die Masse des Sauerstoffs definiert, welcher vom Sauerstoffträger abgegeben wurde. Es wurde der höchste Wert der verschiedenen Modi gewählt. Zuerst musste die Bettmasse im reduzierten ($m_{OC,Red}$) bzw. im oxidierten Zustand ($m_{OC,Ox}$) mit der Sauerstoffträgermasse (m_{OC}) und der Sauerstoffänderungsrate im reduzierten- (ω_{Red}) sowie im oxidierten Zustand (ω_{Ox}) berechnet werden. Anschließend wurde über die eingewogenen Probenmassen im reduzierten Modus vor- ($m_{s,i,Red}$) und nach der Ofenbehandlung ($m_{s,Ox,Red}$) und im oxidierten Modus vorher ($m_{s,i,Ox}$)/ nachher ($m_{s,Ox,Ox}$) die absoluten Sauerstoffmassen im reduzierten ($m_{OC,O_2,Red}$) und im oxidierten ($m_{OC,O_2,Ox}$) Zustand berechnet. Die Differenz der beiden Absolutmassen ergibt die Masse des freigesetzten Sauerstoffs (m_{OC,O_2}).

$$\begin{aligned} m_{OC,Red} &= \omega_{Red} * m_{OC} \\ m_{OC,Ox} &= \omega_{Ox} * m_{OC} \\ m_{OC,O_2,Red} &= \frac{m_{OC,Red}}{m_{s,i,Red}} * (m_{s,Ox,Red} - m_{s,i,Red}) \\ m_{OC,O_2,Ox} &= \frac{m_{OC,Ox}}{m_{s,i,Ox}} * (m_{s,Ox,Ox} - m_{s,i,Ox}) \\ m_{OC,O_2} &= m_{OC,O_2,Red} - m_{OC,O_2,Ox} \end{aligned} \quad (\text{Formel 20})$$

Kohlenstoffumsatz (Carbon conversion)

Der Kohlenstoffumsatz (X_C) wurde in Kapitel 3.3 bereits erwähnt. Er bildete sich aus dem Quotienten vom Kohlenstoff im Abgas ($m_{C,Abg}$) durch die Masse an Kohlenstoff im Brennstoff ($m_{C,Br}$). Angestrebt werden 100%. Im Kapitel 4.1.1 wird genauer auf die Kohlenstoffbilanz eingegangen. Die Kohlenstoffmasse im Brennstoff berechnete sich durch die Summe der Molmengen der kohlenstoffhaltigen Abgase ($n_{CO_2}, n_{CH_4}, n_{CO}$) multipliziert mit der Molmasse von Kohlenstoff (M_C).

$$m_{C,Abg} = (n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{CO}) * M_C \quad X_C = \frac{m_{C,Abg}}{m_{C,Br}} \quad (\text{Formel 21})$$

Kohlenstoffdioxidausbeute (CO₂-Yield)

Die Kohlenstoffdioxidausbeute (Y_{CO_2}) wurde aus dem Kohlenstoff im CO₂ des Abgases durch den Kohlenstoff im Brennstoff berechnet (genauer in Kapitel 3.3 erläutert). Idealerweise beträgt der Wert 100%. Das hieße, dass der gesamte Kohlenstoff des Brennstoffs zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt wurde. Es wurde das Maximum der Modi gewählt.

Methan- und die CO-Selektivität (CO- and Methan conversion)

Die Methan- (S_{CH_4}) und die CO-Selektivität (S_{CO}) berechneten sich gleich, wie die CO₂-Selektivität -siehe Kapitel 3.3 nur bezogen auf den Kohlenstoff im CH₄ (n_{C,CH_4}) bzw. im CO ($n_{C,CO}$) des Abgases. Möglichst kleine Werte sind das Ziel, daher wurde das Minimum der Werte der verschiedenen Modi ausgewählt.

$$S_{CO} = \frac{n_{C,CO}}{n_{C,Ab}} \quad (\text{Formel 22})$$
$$S_{CH_4} = \frac{n_{C,CH_4}}{n_{C,Ab}}$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ergebnisse und Auswertung der Charakterisierung

4.1.1 Kohlenstoffbilanz

Die Kohlenstoffbilanz ist ein interessantes Werkzeug um Rückschlüsse auf den Koksanteil, Unverbranntes und höhere KW zu erlangen und letztendlich zu sehen, wie die Verbrennung abläuft. Dafür musste zuerst eine Bilanzgrenze über den gesamten Reaktor gezogen werden (siehe Formel 23). Es wurden alle eingehenden und ausgehenden gemessenen Kohlenstoffströme berücksichtigt. Der einzige zugeführte Kohlenstoff befand sich im Brennstoff ($m_{C,Br}$). Die abgehenden Kohlenstoffströme wurden über die Abgaskonzentrationen von CO ($m_{C,CO}$), CO₂ (m_{C,CO_2}) und CH₄ (m_{C,CH_4}) berechnet. Die Bilanzdifferenz, der Kohlenstoffverlust bildete sich aus höheren KW, Koks, Teeren und Unverbranntem.

$$m_{C,Br} = m_{C,CO} + m_{C,CO_2} + m_{C,CH_4} \quad (\text{Formel 23})$$

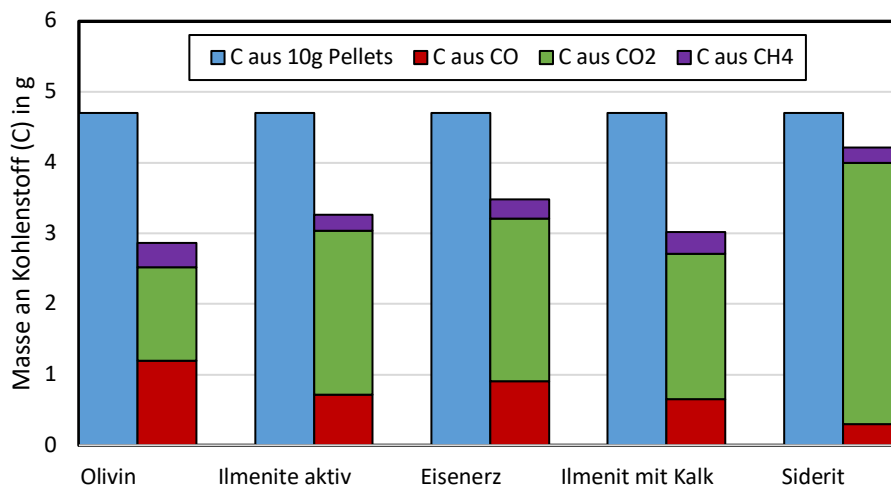


Abbildung 17 Kohlenstoffbilanz verschiedener Sauerstoffträger bei gleicher Einstellung

In Abbildung 17 ist der Einfluss des Sauerstoffträgers auf die Kohlenstoffausbeute aus dem Brennstoff gut zu erkennen. Alle Versuche wurden unter konstanten Bedingungen durchgeführt und es wurde ein Mittelwert der vier Modi mit einer Brennstoffzugabe von 10 g gebildet. Aus diesem Grund ist der Kohlenstoffgehalt des Brennstoffes bei jedem Sauerstoffträger der gleiche. Er bildet sich aus der Masse des Brennstoffes und aus der im Kapitel 3.2.3 erläuterten Zusammensetzung der Holzpellets. Die gestapelten Balken stellen die Kohlenstoffanteile aus den Fraktion CO, CO₂ und CH₄ dar. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Kohlenstoffbilanzen der verschiedenen Sauerstoffträger unterscheiden. Es gibt Unterschiede in der Höhe der Balken sowie in der jeweiligen Menge des Kohlenstoffes eines bestimmten Abgases. Je vollständiger die Verbrennung abläuft, desto höher ist die CO₂-Konzentration im Abgas und desto geringer die der Abgase CO und CH₄. Interessant ist der Kohlenstoffverlust ($Y_{C,Verlust}$). Dieser kann aus der Differenz zwischen den gestapelten Säulen und dem Kohlenstoff im Brennstoff abgelesen werden. Bei Olivin ist der Verlust mit 43% am größten, wohingegen er bei Siderit, mit 19% am geringsten ausfällt. Dieser Wert gibt Rückschluss auf den Verbrennungsablauf. Es kann davon ausgegangen werden, dass der hohe Kohlenstoffverlust, wie eingangs erwähnt durch Bildung höheren KW, Koks, Teeren und unverbranntem Brennstoff entsteht. In der Konsequenz läuft die Verbrennung mit Olivin sehr unvollständig ab, sodass nur 57% des Kohlenstoffs vom Brennstoff umgesetzt werden. Bei Siderit kann hingegen mit 81% ein guter Umsatz des Kohlenstoffes im Brennstoff beobachtet werden. Die gute CO₂-Bilanz könnte mit der Zusammensetzung des Sauerstoffträgers erklärt werden. Siderit ist ein Eisencarbonat mit der

Summenformel FeCO_3 . Bei Erhitzung des Minerals kommt es zu einer CO_2 -Ausscheidung. Diese führt zu einer sehr porösen großen Oberfläche des Materials und so zu einer hohen Reaktivität.

Bei einem früheren Versuch mit Ilmenit wurden die verschiedenen KW im Abgas mittels Gaschromatografie punktuell gemessen. Es hat sich gezeigt, dass die KW-Fractionen aus 60,8% Methan und der Rest aus höheren Verbindungen bestehen. Es ergab sich ein Kohlenstoffverlust durch höhere KW von 5-12%. Der Kohlenstoffanteil von Methan hat bei dem Versuch 0,2 g ausgemacht [79]. Bei den Versuchen dieser Arbeit, welche im obigen Diagramm (Abbildung 17) dargestellt sind, lag der Kohlenstoffanteil bezogen auf Methan bei 0,27 g auf. Also, ist davon auszugehen, dass die Verluste durch höhere KW mit 7-17% noch einmal höher sind. Generell liefert Siderit die besten Verbrennungsdaten. C aus CO_2 liegt bei 88% und bildet das Maximum aller Sauerstoffträger. C aus CO bildet dagegen bei Siderit ein Minimum bei 6,7%. Beide Parameter weisen auf eine nahezu vollständige Verbrennung hin.

Alles in allem, sollte der Kohlenstoffverlust bei einer vollständigen Verbrennung sehr gering ausfallen und der gesamte Kohlenstoff vom Brennstoff befindet sich idealer Weise im Kohlenstoff des CO_2 im Abgas. Die Bildung von höheren KW und Teeren, der Austrag von unverbranntem Brennstoff sowie Koksablagerungen innerhalb der Anlage sind Zeichen einer unvollständigen Verbrennung.

4.1.2 Sauerstoffbilanz

Eine Sauerstoffbilanz konnte analog zur Kohlenstoffbilanz (siehe Formel 24) erstellt werden. Eine Bilanz über den Reaktor ergab, dass Sauerstoff über den Brennstoff und Sauerstoffträger eingetragen und in Form von Sauerstoff im Abgas und Wasserdampf wieder ausgetragen wurde. Im Air-Reaktor nahm das Bettmaterial den Sauerstoff auf (O_{OC}). O_{OC} ist die Menge an Sauerstoff, welche vom Sauerstoffträger freigegeben und aus den Massendifferenzen von $X_{S,red}$ und $X_{S,ox}$ berechnet wurde. Im Fuel-Reaktor reagierte der OC in der sauerstofffreien Atmosphäre mit dem sauerstoffhaltigen Brennstoff ($O_{Brennstoff}$) und dem zugeführten Wasserdampf zum Abgas (O_{Abgas}). Wasserdampf ($O_{Wasserdampf}$) trat auf der Edukt- und Produktseite auf. Er wurde jedoch nur auf der Produktseite berücksichtigt, da während der Reaktion mehrheitlich Wasserdampf aus dem Wasserstoff des Brennstoffes entstand. $O_{Wasserdampf}$ berechnete sich aus der Differenz des Wasserstoffanteils vom Brennstoff und vom CH_4 im Abgas. Der wichtigste Term (O_{OC}) beschrieb den Sauerstoffanteil, welcher vom OC abgegeben wurde.

$$O_{Abgas} + O_{Wasserdampf} = O_{Brennstoff} + O_{OC} \quad (\text{Formel 24})$$

In Abbildung 18 sind die Sauerstoffbilanzen der untersuchten Sauerstoffträger aufgetragen. Die linke Säule der OC stellt die Masse des Sauerstoffs dar, welche in den Reaktor floss und die rechte Säule beschreibt die Masse an O₂ die hinausging. Die ausgehende O₂-Masse stammt aus CO und CO₂, welche zu O₂-Abgas zusammengefasst sind und aus H₂O-Dampf. Der H₂O-Betrag wurde über eine Wasserstoffbilanz berechnet mit der Annahme, dass es keine Verluste oder Einträge an Wasserstoff gibt. Der Eingangsstrom speiste sich aus dem Sauerstoff im Brennstoff und dem freigesetzten Sauerstoff des Sauerstoffträgers. Die Versuchsergebnisse wurden von vier Betriebsbedingungen (analog zur Kohlenstoffbilanz) gemittelt und pro Sauerstoffträger dargestellt. Aufgrund dessen ist die Masse des Sauerstoffs im Brennstoff bei jedem Versuch gleich.

Es fällt auf, dass es einen Massenverlust an Sauerstoff gibt. Ein- und Ausgangsmasse weichen bis auf beim Olivin erheblich voneinander ab. Für diese Beobachtung gibt es verschiedene Erklärungen. Ein nicht berücksichtigter Verlust könnte die Bildung von Teeren, das Aufoxidieren von Aschenanteilen oder eine Sauerstoffabgabe des OC vor der Brennstoffzugabe sein. Der letzte Punkt spielt vor allem bei Sauerstoffträgern mit CLOU-Eigenschaften eine größere Rolle. Jedoch, ist ein Auftreten dieser Fähigkeit bei keinem der charakterisierten OC bekannt, weshalb diese Möglichkeit unwahrscheinlich ist. Die Massenanteile von Sauerstoff im Wasserdampf sind bei Siderit, Eisenerz und Ilmenit aktiv ungefähr gleich, bei Ilmenit mit Kalk fallen sie geringer aus und bei Olivin sind sie nicht vorhanden. Bis auf Olivin schneiden alle Sauerstoffträger gut ab, wobei Siderit 34% mehr Sauerstoff transportiert als die besseren drei und damit die beste Sauerstoffbilanz aufweist. Die große Menge an abgegebenen Sauerstoff vom Siderit deutet darauf hin, dass Kohlenstoffdioxid während des Zyklus nicht aus dem Mineral ausgegast ist, sondern aus der Reaktion mit dem Brennstoff stammt.

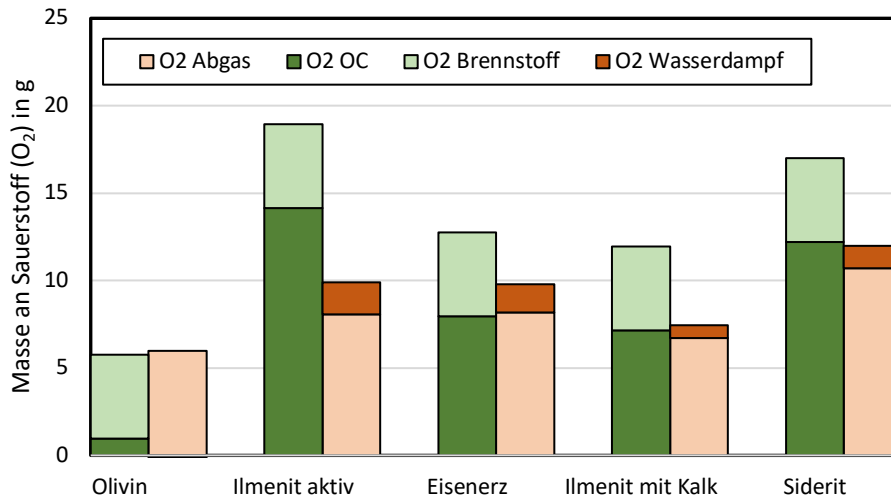


Abbildung 18 Sauerstoffbilanzen verschiedener Sauerstoffträger

Die Sauerstoffverluste schwanken zwischen 25% bei Eisenerz und 38% bei Ilmenit mit Kalk. Einzig Olivin fällt aus dem Muster und produziert sogar während des Prozesses etwas Sauerstoff. Außerdem transportiert Olivin nur 11% Sauerstoff des durchschnittlichen Transports der anderen Sauerstoffträger. Er fungiert daher eher als inertes Bettmaterial, denn als Sauerstoffträger. Auffällig ist jedoch auch bei Olivin, dass aus der Wasserstoffbilanz kein Sauerstoff aus Wasserdampf hervorgeht. Eine plausible Erklärung für die abweichende Sauerstoffbilanz des Olivins im Vergleich zu den anderen könnte zudem ein Blick auf die Water-Gas-Shift-Reaktion (WGS) liefern (siehe Formel 25).



Die Reaktion ist leicht exotherm und ab 830 °C verschiebt sich das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Edukte. Da die Reaktionstemperatur mit 950 °C im Versuchsreaktor sehr nah an der Gleichgewichtstemperatur von 830 °C liegt, ist es schwer vorauszusagen in welche Richtung die WGS-Reaktion abläuft. Außerdem ist im Brennstoffbetrieb die Konzentration an Eduktgasen (CO und H₂O) deutlich höher. Daher ist davon auszugehen, dass sich das Gleichgewicht eher auf die Produktseite verschiebt und CO₂ sowie H₂ gebildet werden. Ein Blick in die Wasserstoffbilanz (untenstehende Abbildung 19) deutet ebenfalls auf die Produktion von Wasserstoff hin. In der Wasserstoffbilanz ist gut zu erkennen, dass bei Olivin deutlich mehr Wasserstoff im Abgas ist, als bei den anderen OC. So ist davon auszugehen, dass Olivin den Brennstoff sehr unvollständig verbrennt, da der Sauerstoffträger wenig Sauerstoff

für die Verbrennung im Brennstoffreaktor abgibt. Bei der unvollständigen Verbrennung entsteht CO welches über die WGS-Reaktion mit dem Wasserdampf des Brennstoffes und dem der Fluidisierung zu CO₂ und H₂ umgesetzt wird. Ein hoher Wasserstoffgehalt im Abgas ist zudem der Grund für den geringen Sauerstoffgehalt aus Wasserdampf im Abgas. Die Sauerstoffbilanz entsteht unter der Annahme, dass der Dampf der Fluidisierung an keiner chemischen Reaktion beteiligt ist, daher auch kein Wasserstoff aus Wasserdampf der Fluidisierung reagieren kann. Durch die WGS-Reaktion kommt es zum Wasserstoff- sowie Sauerstoffeintrag und die Sauerstoffbilanz ist verfälscht. Bei dem Sauerstoffträger Ilmenit mit Kalk deutet der geringe Wasserstoffverlust ebenfalls auf einen Sauerstoffeintrag durch die Water-Gas-Shift-Reaktion hin. Die Differenz zwischen Input und Output bei der Wasserstoffbilanz ist ebenfalls mit der Bildung höherer KW und von Unverbranntem zu erklären.

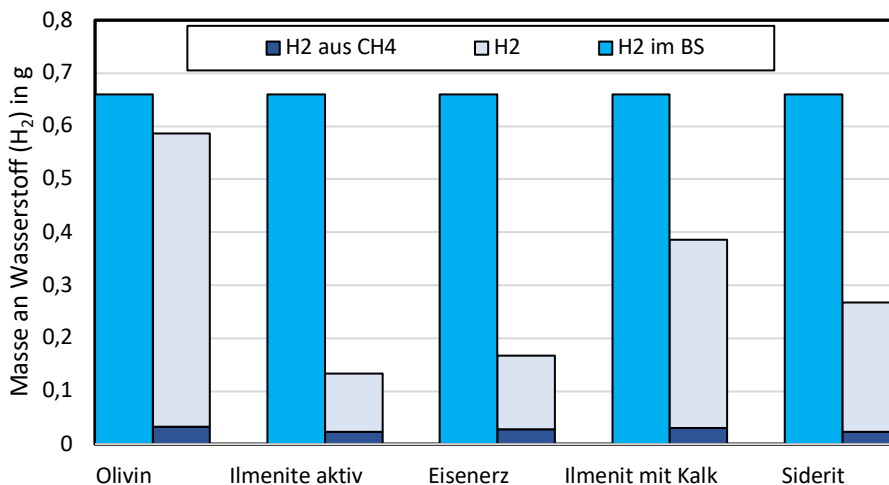


Abbildung 19 Wasserstoffanteile im Abgas

4.1.3 Einfluss der Fluidisierung

Wie in Kapitel 3.2.4 erwähnt wurde, wurden die Sauerstoffträger in fünf Betriebsmodi getestet. In den folgenden Diagrammen sind alle Sauerstoffträger im Modus Steam 1 und Steam 2 dargestellt. Die beiden Betriebseigenschaften unterscheiden sich nur in der Fluidisierungsmenge. Steam 1 passiert bei einem Dampfmassenstrom von 2,9 kg/h und Steam 2 bei 10 kg/h Dampffluidisierung. Die Annahmen der besseren Feststoffdurchmischung, des

besseren Gas-Feststoffkontakts bei höheren Dampfmassenströmen, sowie Partikelaustrag und zu geringe Verweilzeiten bei zu hoher Fluidisierungsmenge sollen durch die Versuche getestet werden. Um die Leistung der Sauerstoffträger bei den zwei Dampfmassenströmen gut vergleichen zu können, wurden drei Kennwerte herangezogen.: der Kohlenstoffumsatz (X_C), die CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) und die CO_2 -Selektivität (S_{CO_2}). Die Kennwerte wurden bereits in Kapitel 3.3 vorgestellt.

Aus der Abbildung 20 ist keine direkte Abhängigkeit von der Fluidisierungsmenge zum Kohlenstoffumsatz zu erkennen. Die größte Abweichung ist beim Olivin mit ca. 2% Umsatzgewinn bei steigender Fluidisierung zu beobachten. Den größten Umsatzverlust erfährt Siderit mit 1,2%. Aus dem Verlauf der Graphen scheint der Prozess gut eingestellt und die unterschiedlichen Fluidisierungen führen zu keinen großen Änderungen. Interessanter sind die absoluten Werte und nicht die Änderungsraten. Der Kohlenstoffumsatz gibt Auskunft, wie vollständig die Verbrennung abläuft, ohne Rücksicht auf die Bildung höherer KW. Es ist auffällig, dass Siderit die anderen vier OC mit einem Abstand von 11,5% übertrifft. Die anderen Sauerstoffträger liegen mit 59-73% nah beieinander und haben im Vergleich zu Siderit einen deutlich geringeren Kohlenstoffumsatz.

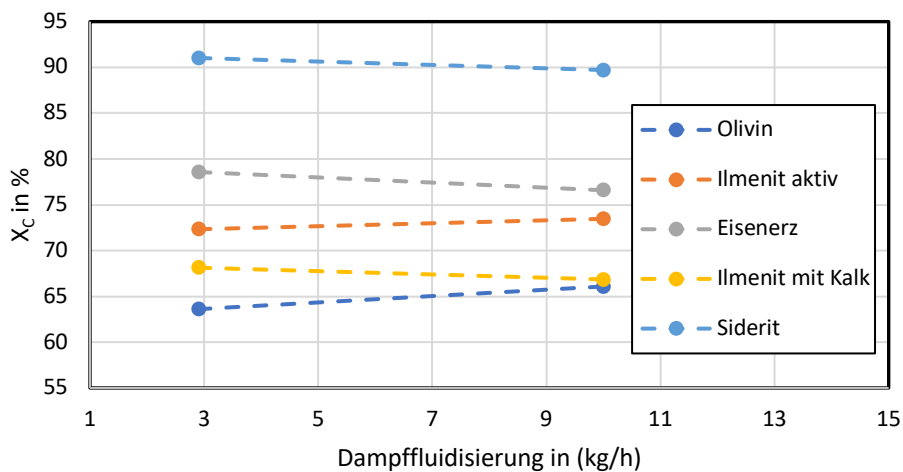


Abbildung 20 Kohlenstoffumsatz X_C in Prozent abhängig vom Fluidisierungsstrom

In Abbildung 21 zeichnet den größten CO_2 -Ausbeutegewinn Eisenerz mit 5%, gefolgt von Olivin und Ilmenit aktiv. Der größte und einzige Verlust wird bei Ilmenit mit Kalk beobachtet und liegt bei 1,6%. Siderit zeigt so gut wie keine Abweichung bei einem steigenden

Dampfstrom. Daher ist davon auszugehen, dass die CO₂-Ausbeute ebenso unabhängig von den beiden Fluidisierungsströmen ist.

Generell zeichnet sich ein bereits bekanntes Bild ab. Siderit hat mit 77% den größten Anteil an Kohlenstoff aus CO₂ bezogen auf den Kohlenstoff im Brennstoff. Bei ca. 50% liegen die drei Sauerstoffträger Ilmenit aktiv und Kalk, sowie Eisenerz. Bei nur 27% CO₂-Ausbeute befindet sich Olivin.

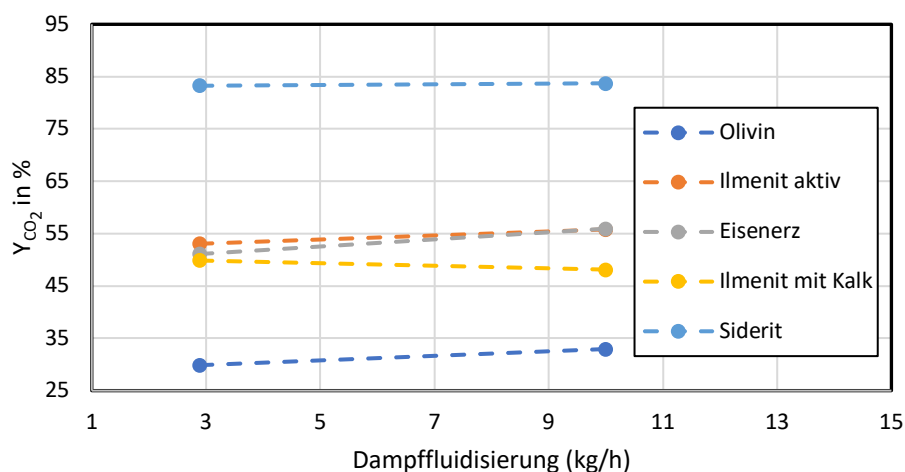


Abbildung 21 CO₂-Ausbeute (Y_{CO_2}) in Prozent, abhängig vom Fluidisierungsstrom

Ein sehr ähnliches Bild ist bei der Darstellung der CO₂-Selektivität zu beobachten. Die Änderungsraten liegen zwischen 1% bei Ilmenit mit Kalk und 3% bei Olivin. Die Leistung der anderen Sauerstoffträger liegt dazwischen. Daher ist auch hier eine große Abhängigkeit von den zwei Fluidisierungsregimen unwahrscheinlich. Einzig Eisenerz fällt mit einer Zunahme der Selektivität von 8% aus dem Muster. Bei Vorversuchen mit anderen Brennstoffen und Sauerstoffträgern wurde eine Selektivitätsänderung innerhalb dieser Versuche von 10% beobachtet und es ist von einer Abhängigkeit ausgegangen worden [79]. Daher könnte beim Eisenerz auch von einer Abhängigkeit gesprochen werden.

Die Darstellung der Selektivität (Abbildung 22) lässt sich gut in drei Leistungsbereiche einordnen. Beim Abgas vom Siderit stammen 93% des Kohlenstoffs aus CO₂. Ilmenit aktiv und Ilmenit mit Kalk, sowie Eisenerz erreichen lediglich einen Kohlenstoffanteil im CO₂ von 65-75%. Die mit Abstand niedrigsten Werte liegen bei 47-50% von Olivin.

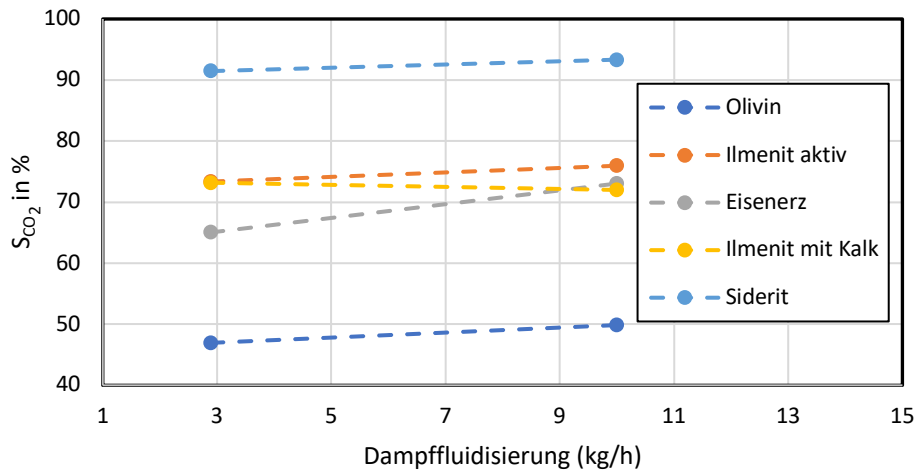


Abbildung 22 CO₂-Selektivität (S_{CO_2}) in Prozent, abhängig vom Fluidisierungsstrom

In Abbildung 23 wurden die zwei Fluidisierungsregime durch Arbeitspunkte im Grace-Diagramm der verschiedenen Sauerstoffträger dargestellt. Die Punkte liegen auf ca. gleicher Höhe, da die Stoffeigenschaften innerhalb des Versuches und damit auch die Archimedes-Zahl ähnlich sind. Die X-Achse wird durch d_p^* definiert und entspricht der dritten Wurzel von der Archimedes-Zahl. Die Punkte liegen im Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht. Die unteren Punkte bei Steam 1 sind dem Festbett schon näher, weshalb es überrascht, dass die Leistungswerte bei der niedrigen Fluidisierung nicht eingebrochen sind. Dampfströme bis 35 kg/h sind nach dem Grace-Diagramm möglich, ehe U_c (Grenzgeschwindigkeit zwischen blasenbildender und turbulenter Wirbelschicht) erreicht ist und eine turbulente Wirbelschicht mit starken Partikelaustrag beobachtet werden würde. Beim Batch-Reaktor beträgt die maximale Durchflussmenge jedoch nur 10 kg/h.

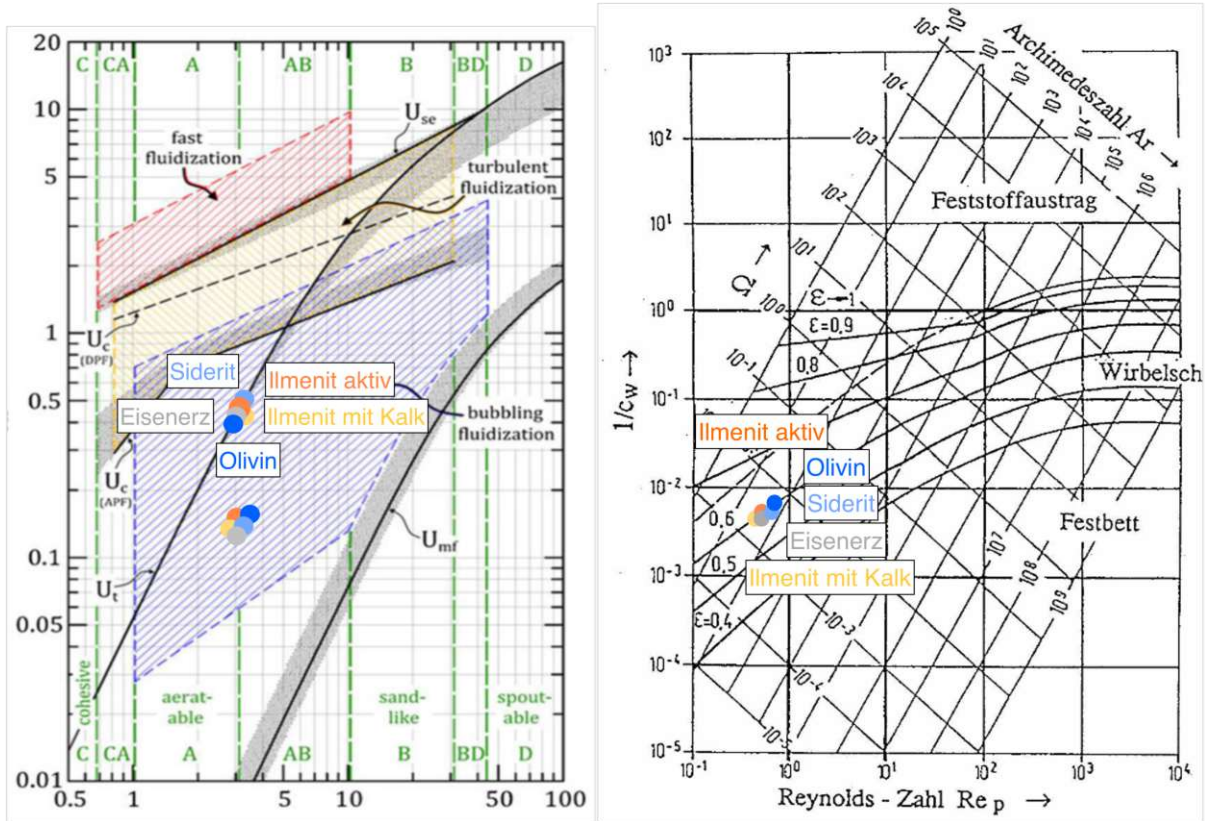


Abbildung 23 Grace Diagramm mit den Arbeitspunkten bei Steam 2 auf U_i , sowie die unteren Punkte bei Steam 1 und Reh-Diagramm mit den Arbeitspunkten für Steam 1 auf $\epsilon=0,6$ der verschiedenen Sauerstoffträger [64]

Beim Vergleich der drei Kenndaten der verschiedenen Sauerstoffträger bei unterschiedlichen Fluidisierungen fällt auf, dass die Fluidisierung bis auf eine Ausnahme von Eisenerz, keine Rolle in dem Bereich spielt in der diese variiert wurde. Außerdem schnitt Siderit bei allen Kenndaten deutlich besser ab, als die Restlichen. Beide Ilmenit OC und Eisenerz belegten das Mittelfeld und Olivin war immer das Schlusslicht. Die Annahmen der besseren Feststoffdurchmischung und besseren Gas-Feststoffkontakt bei höheren Dampfmassenströmen sowie Partikelaustrag und zu geringe Verweilzeiten bei zu hoher Fluidisierungsmenge konnten sich bei den untersuchten Dampfmassenströmen nicht bestätigen.

In Tabelle 9 sind die berechneten Fluidisierungsmengen der verschiedenen Sauerstoffträger den Werten aus den Versuchen entgegengestellt.

Eine Differenz von 3 kg/h bei Ilmenit aktiv, Eisenerz und Siderit deutet jedoch auf einen Fehler beim Versuchssetup hin, weshalb die Ergebnisse der Fluidisierungsanalyse dieser drei OC nicht aussagekräftig sind.

Tabelle 9 Fluidisierungsmengen der verschiedenen Sauerstoffträger verglichen mit den berechneten Werten

| | | Olivin | Ilmenit mit Kalk | Ilmenit aktiv | Eisenerz | Siderit |
|---------|-----------|--------|---------------------|------------------|----------|---------|
| Steam 1 | berechnet | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 2,9 |
| (kg/h) | Praxis | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 2,9 | 2,9 |
| Steam 2 | berechnet | 10,0 | 9,1 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| (kg/h) | Praxis | 10,0 | 10,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |

4.1.4 Temperatureinfluss

Ein weiterer untersuchter Einflussfaktor war die Temperatur. Der Modus Steam 1, bei 950 °C und Temp 1 bei 800 °C wurden miteinander verglichen, um den Einfluss der Temperatur zu quantifizieren. Für noch höhere Temperaturen ist die Anlage nicht ausgelegt und bei niedrigeren Temperaturen wäre die Verbrennung zu unvollständig. Analysiert wird die Leistung mit den gleichen drei Kenndaten, wie zuvor bei der Untersuchung des Einflusses der Fluidisierung. Zu erwarten ist eine Leistungssteigerung mit steigender Temperatur im Brennstoffreaktor.

In den folgenden Diagrammen ist der Kohlenstoffumsatz (X_C), die CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) und die CO_2 -Selektivität (S_{CO_2}) der verschiedenen Sauerstoffträger bei 800 °C und 950 °C Betriebstemperatur dargestellt. Alle Kenndaten nehmen mit der Temperatur um 9-16% zu. Einzig der Kohlenstoffumsatz von Siderit und die CO_2 -Selektivität von Eisenerz bilden eine Ausnahme und bleiben trotz Temperaturänderung ca. gleich (-1% und 2%). Über alle Kennwerte gemittelt weisen Ilmenit aktiv und Kalk mit Änderungsraten von 34% und 13% die größte Temperaturabhängigkeit auf. Siderit zeigt mit einer durchschnittlichen Änderungsrate von 6,3% die geringste Veränderung.

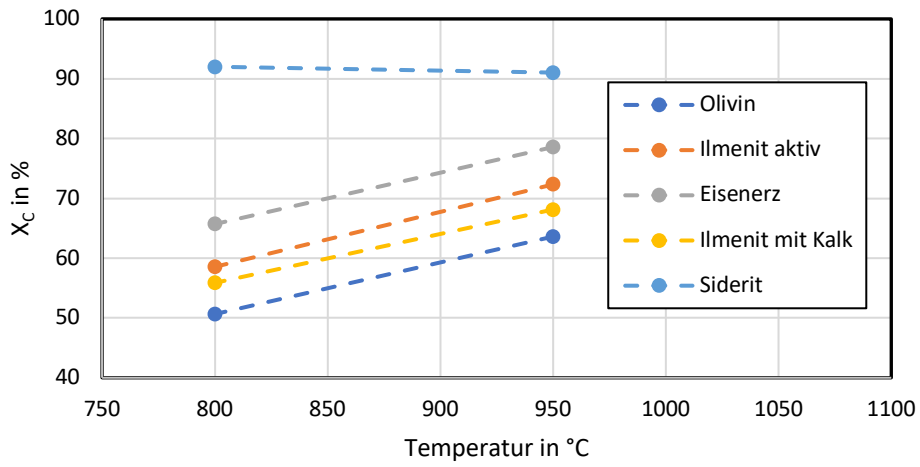


Abbildung 24 Kohlenstoffumsatz X_C der Sauerstoffträger bei 800 °C und 950 °C

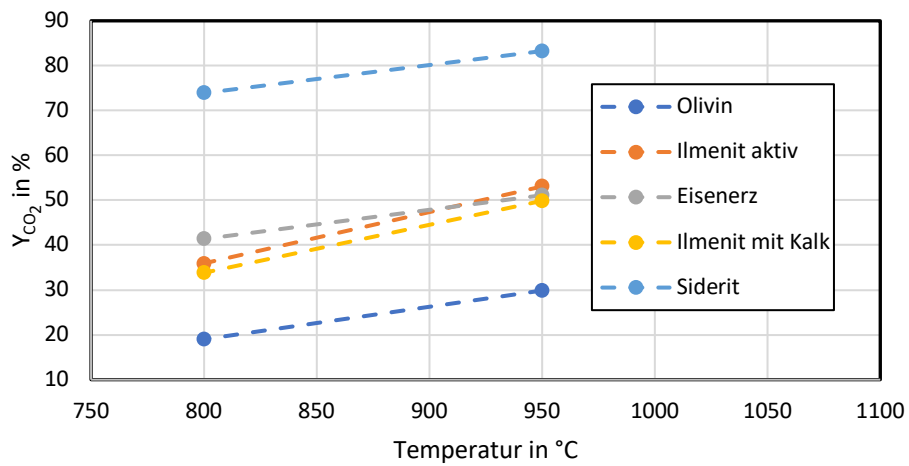


Abbildung 25 CO₂-Ausbeute (Y_{CO_2}) der Sauerstoffträger bei 800 °C und 950 °C

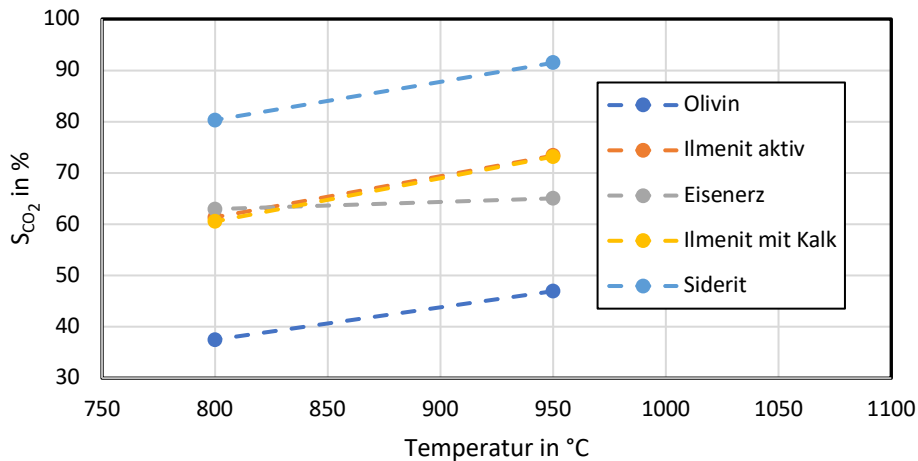


Abbildung 26 CO_2 -Selektivität (S_{CO_2}) der Sauerstoffträger bei unterschiedlichen Temperaturen

Alles in allem kann eine starke Temperaturabhängigkeit von allen OC beobachtet werden. Eine Leistungszunahme von 6,3-12,6% spricht für sich. Je höher die Temperatur, desto vollständiger läuft die Verbrennung ab und es treten weniger Verluste in Form der Bildung von höheren KW oder Unverbrannten auf. Die endotherme Reaktion im FR wird begünstigt und die exotherme Reaktion im AR nach dem Prinzip von Le Chatelier eher gehemmt. Auch die Gasgeschwindigkeit nimmt mit höherer Temperatur, wegen der Dichteabnahme zu und es kommt zu einer besseren Durchmischung. Einzig die Redoxstabilität der Sauerstoffträger nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die Stabilitätsabnahme kann mit REM-Bildern anhand einer Analyse der Oberfläche quantifiziert oder an einem generellen Leistungseinbruch erkannt werden [91]. Eine Analyse mit REM-Bildern ist in dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen und ein Leistungseinbruch war ebenso wenig zu erkennen.

4.1.5 Einfluss der Brennstoffmenge

Das Verhalten bei doppelter Brennstoffmenge wird in diesem Kapitel untersucht. Verglichen werden der Modus Steam 1 und Fuel 1. Beim ersten Modus wurden 10 g und beim zweiten 20 g Holzpellets dem Brennstoffreaktor zugeführt. Das entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis bei 10 g von sieben und bei 20 g von drei am Beispiel von Ilmenit -siehe Tabelle 10. Der erste Wert ist jeweils der Faktor bezogen auf die Sauerstoffmenge, welche im Reaktor zusätzlich ist im Vergleich zu einer stöchiometrischen Verbrennung. In Prozent entspricht der

stöchiometrisch benötigte Sauerstoff ca. 16% bei 10 g und 33% bei 20 g vom zur Verfügung stehenden Sauerstoff.

Tabelle 10 Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses am Beispiel von Ilmenit

| Beschreibung | Abkürzung | Einheit | 10 g Pellets | 20 g Pellets |
|---|-------------|---------|--------------|--------------|
| Sauerstofftransportkapazität | R_O | kg/kg | 0,067 | 0,067 |
| Masse an Sauerstoffträger | m_{OC} | g | 2800 | 2800 |
| Für Verbrennung benötigte Masse an O_2 | m_{ST} | g | 27,36 | 54,73 |
| Verhältnis für stöchiometrische Verbrennung | ϕ | - | 6,12 | 3,06 |
| Verhältnis für stöchiometrische Verbrennung in % | $\phi_{\%}$ | % | 16,33 | 32,67 |

Zur Beurteilung der Reaktion und des Verbrennungsablaufs dient das untenstehende Diagramm (Abbildung 27). Dargestellt ist die Kohlenstoffbilanz von den Sauerstoffträgern in den untersuchten Modi. Ein Unterschied zur bereits ausführlich diskutierten Kohlenstoffbilanz in Kapitel 4.1.1 ist die Kohlenstoffnormierung. Durch einen unterschiedlichen Kohlenstoffeingangsstrom sind die Werte schlecht miteinander vergleichbar. Aufgrund dessen wurden die Daten auf die Masse des Kohlenstoffs im Brennstoff normiert und die Y-Achse beschreibt die Anteile in Prozent.

Aus Abbildung 27 geht hervor, dass sich der Kohlenstoffumsatz mit zunehmender Brennstoffmenge bei jedem Sauerstoffträger verringert. Bei Steam 1 wird der Kohlenstoff des Brennstoffs deutlicher besser umgesetzt, als bei Fuel 1. Bei Ilmenit mit Kalk bricht der Umsatz am stärksten mit 12% ein. Ilmenit aktiv zeigt die größte Toleranz gegenüber der doppelten Brennstoffmenge mit einer Umsatzverringerng von 5%. Die Daten zeigen, dass der Kohlenstoffverlust mit doppelter Brennstoffzugabe im Durchschnitt um 27% zunimmt. In diesem Fall ist der Verlust hauptsächlich mit einer Zunahme von Unverbranntem im Abgas bzw. im Zyklon zu erklären.

Der Anteil von CH_4 im Abgas bleibt ungefähr konstant. Der Wert an Kohlenstoff aus Kohlenstoffmonoxid bleibt bei den ersten drei Bettmaterialien ebenso konstant. Nur bei Ilmenit mit Kalk und Siderit verdoppelt sich der Anteil. Eine Erhöhung vom Kohlenstoffmonoxid wäre zu erwarten gewesen, da die Verbrennung mit mehr Brennstoff eher unvollständig abläuft. Das führt zu einer Bildung von höheren KW sowie CO und weniger CO_2 . Der Kohlenstoff-Anteil vom CO_2 ist bei allen Sauerstoffträgern mit der Brennstoffzunahme im Durchschnitt um 15%

gesunken. Bei Ilmenit mit Kalk sank der Anteil jedoch um 92,6%. Aus diesen Werten geht hervor, dass die ersten drei Bettmaterialien flexibler bei der Brennstoffzufuhr sind, als Siderit und Ilmenit mit Kalk.

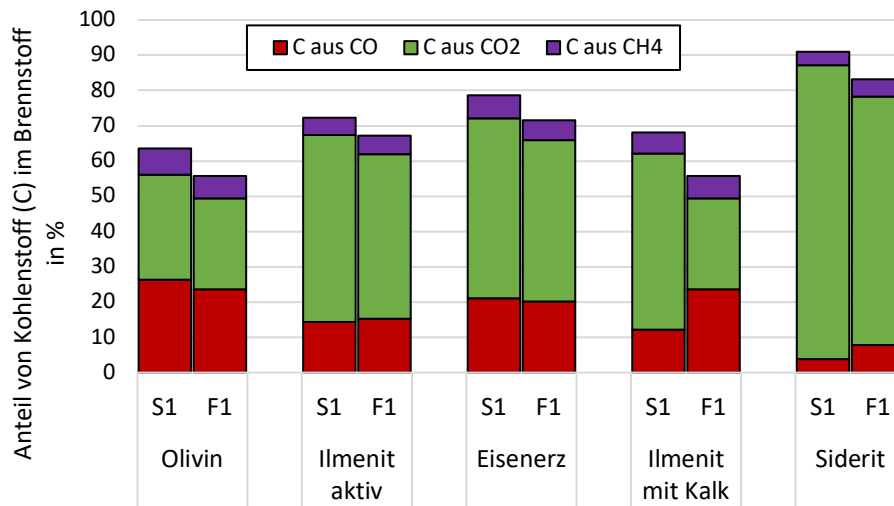


Abbildung 27 Kohlenstoffbilanz aller OC vom Modus Fuel 1 und Steam 1 auf den Kohlenstoff im Brennstoff normiert

In den folgenden drei Diagrammen wurden der Kohlenstoffumsatz (X_C), die CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) und die CO_2 -Selektivität (S_{CO_2}) abhängig von den zwei verschiedenen Brennstoffmengen dargestellt. Wie zuvor bei der Kohlenstoffbilanz diskutiert, sinken bei allen Sauerstoffträgern die Kenndatenwerte mit der Verdoppelung des Brennstoffes. Beim Kohlenstoffumsatz verhalten sich alle Sauerstoffträger ähnlich, nur Ilmenit mit Kalk weist mit 12,5% einen fast doppelt so großen Verlust, wie den der anderen auf.

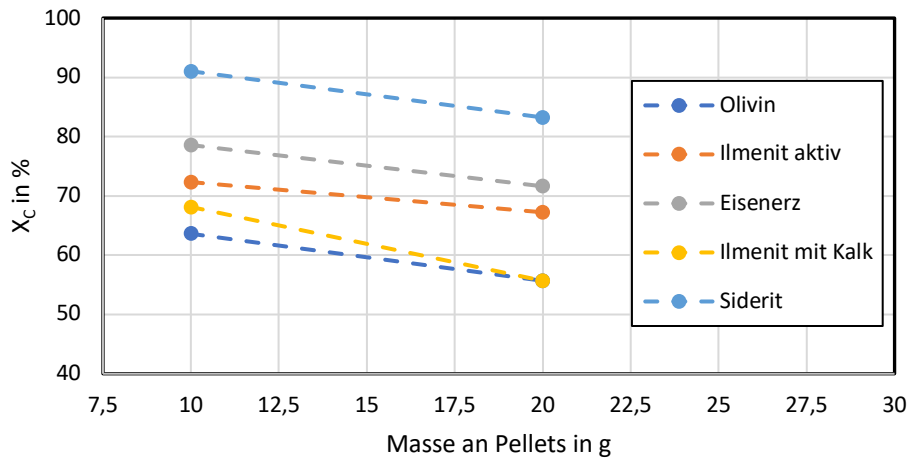


Abbildung 28 Kohlenstoffumsatz (X_c) bei verschiedenen Brennstoffmengen von den zu charakterisierenden Sauerstoffträgern

Aus der Darstellung der CO_2 -Ausbeute geht ein ähnliches Verhalten von Eisenerz, Ilmenit aktiv und Olivin hervor. Die CO_2 -Ausbeute geht zwischen 4% und 6% zurück. Anders verhalten sich Siderit und Ilmenit mit Kalk. Bei diesen beiden OC werden 123% beziehungsweise 24% weniger CO_2 auf den Kohlenstoff im Brennstoff bezogen, produziert als bei 10 g Holzpellets.

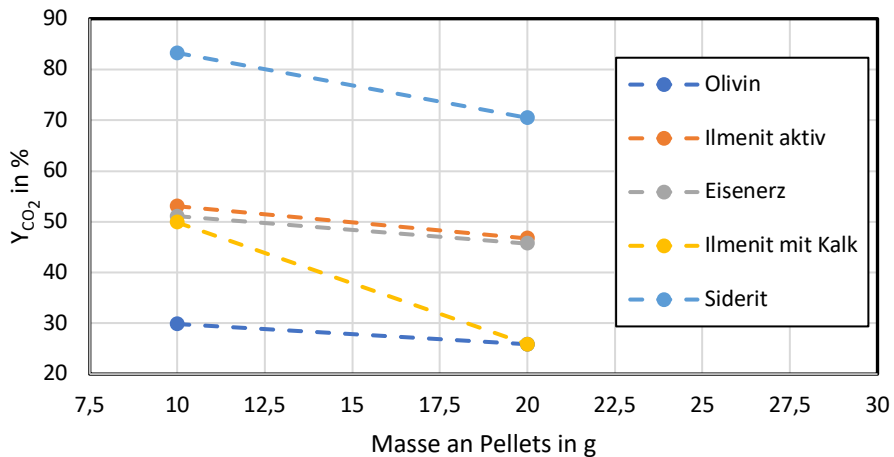


Abbildung 29 CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) bei verschiedenen Brennstoffmengen von den zu charakterisierenden Sauerstoffträgern

Das Verhalten der Sauerstoffträger kann bei der CO_2 -Selektivität ähnlich unterteilt werden, wie zuvor. Olivin, Ilmenit aktiv und Eisenerz erleiden eine CO_2 -Selektivitätsminderung von 1-4%.

Siderit verzeichnet mit 7% größere Selektivitätsverluste. Völlig anders ist das Verhalten von Ilmenit mit Kalk. Der Kohlenstoffanteil vom CO₂ aus dem Kohlenstoff des Abgases verringerte sich um 21%-Punkte. Ähnliches war schon in der Kohlenstoffbilanz bei Abbildung 27 zu sehen. Bei der Verbrennung entsteht deutlich weniger CO₂ und mehr CO und CH₄.

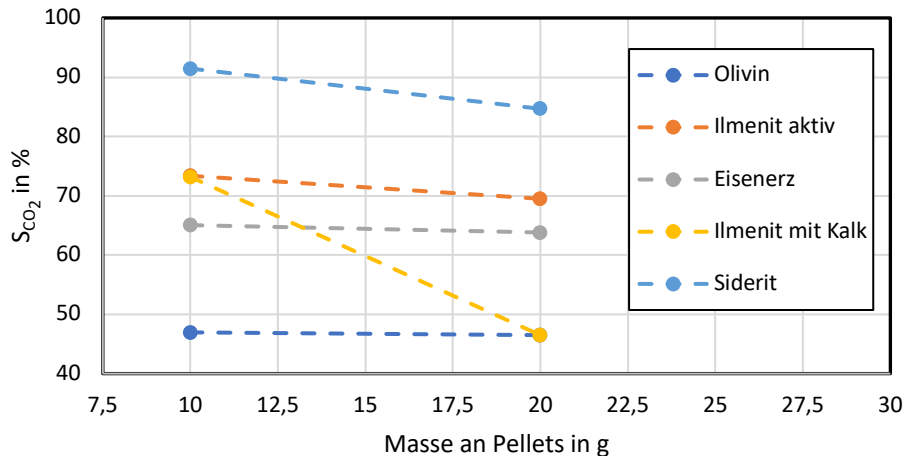


Abbildung 30 CO₂-Selektivität (S_{CO_2}) bei verschiedenen Brennstoffmengen von den zu charakterisierenden Sauerstoffträgern

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Werte der Kenndaten bei allen Sauerstoffträgern bei doppelter Brennstoffzufuhr zurückgehen. Olivin, Ilmenit aktiv und Eisenerz verzeichnen den geringsten Einbruch und sind daher bei stark variierenden Brennstoffzuflüssen zu bevorzugen. Obwohl Olivins Reaktionsverhalten ist generell unzureichend, weshalb dieser Sauerstoffträger bei der Verbrennung von Holzpellets nicht berücksichtigt werden sollte.

Ilmenit mit Kalk schneidet bei allen drei Leistungskenndaten im Durchschnitt 67% schlechter ab als die anderen vier OC im Durchschnitt. Aufgrund dessen sollte Ilmenit mit Kalk nicht bei viel größeren stöchiometrischen Verhältnissen, als 16% eingesetzt werden.

4.1.6 Auswertung der Spinnendiagramme

Die vergleichenden Daten der Spinnendiagramme wurden bereits in Kapitel 3.4.1 ausführlich erklärt. Tabelle 11 stellt eine Übersicht, der in den Spinnendiagrammen erstellten Graphen mit Erklärung dar. Außerdem sind die Ergebnisse der OC sowie die Wertebereiche und die Wichtigkeit von Priorität 1-3 für den CLC-Prozess festgehalten. Das Schema wurde, wie bereits

erwähnt von Fleiß et al. [83] übernommen. Nur die Grenze der Dichte wurde aufgrund der Stoffeigenschaften vom Eisenerz von 5000 auf 6000 kg/m³ erhöht. So gehören die Werte wie Dichte, Schüttdichte und Kohlenstoffumsatz zur Priorität 1, weil sie für den Wirbelschichtbetrieb unabdingbar sind und mit einem schlechten Kohlenstoffumsatz die notwendige Reaktivität nicht gegeben wäre. Agglomerationswiderstand, Kohlenstoffmonoxidselektivität und Wärmeabgabe sind beispielsweise lediglich von Priorität 3. Der Agglomerationswiderstand kann mit Zusätzen einfach erhöht und der Kohlenstoffmonoxidgehalt könnte durch nachgeschaltete Reinigungsschritte ohne viel Aufwand gesenkt werden. Die Wärmeabgabe kann durch die Reaktorbauweise stark beeinflusst werden. Die Reaktorbauweise kann so variiert werden, dass sich die Feststoffzirkulation erhöht. Das führt zu einer besseren Wärmabfuhr, sowie einer geringeren Verweilzeit und einer geringeren Oxidations- und Reduktionsrate.

Tabelle 11 Erklärung der Parameter aus dem Spinnendiagramm [83]

| Partikel-eigenschaften | Effekt | Priorität | Erklärung | Grenzen | Einheit | Olivin | Ilmenit aktiv | Eisenerz | Ilmenit mit Kalk | Siderit |
|-------------------------------|---|-----------|--|-----------|------------------------|--------|---------------|----------|------------------|---------|
| Dichte | Wärmetransport, hohe FR Temperaturen | 1 | wichtig für hohe Temperaturen und stabilen Betrieb | 2400 6000 | kg/m ³ | 3103,0 | 3668,1 | 5612,5 | 4324,9 | 4335,0 |
| Schüttdichte | Füllung des Reaktors, Sauerstoffverfügbarkeit | 1 | verhindert Feststoffauftrag und relevant für Sauerstofftransport | 1000 2500 | kg/m ³ | 1434,4 | 1487,4 | 2478,2 | 2154,0 | 1628,84 |
| Partikelgrößenverteilung | kein Austrag, Stabilität der Wirbelschicht | 2 | geringe Abweichung OK, hängt vom Reaktor ab | 0,5 0 | kg/kg | 0,01 | 0,02 | 0,08 | 0,19 | 0,01 |
| Abriebfestigkeit | kein Austrag, Langlebigkeit | 2 | bei Langzeitversuchen kritisch | 0 0,8 | %/h | 0,43 | 0,16 | 0,28 | 0,39 | 0,61 |
| Agglomerationswiderstand | instabiler Betrieb, wenn zu niedrig | 3 | nur bei hohen Temperaturen und langen Versuchen relevant | 15 -2 | kg/kg | 0,46 | 1,02 | 0,81 | 0,38 | 0,62 |
| Reaktions-eigenschaften | Effekt | Priorität | Erklärung | Grenzen | Einheit | Olivin | Ilmenit aktiv | Eisenerz | Ilmenit mit Kalk | Siderit |
| Kohlenstoffumsatz | wenig Teere, gute Kohlenstoffabscheidung | 1 | Guter Umsatz ist Voraussetzung für CLC | 60 95 | % | 0,66 | 0,74 | 0,79 | 0,68 | 0,92 |
| CO ₂ -Ausbeute | Qualität der Verbrennung | 2 | Wichtig für Effektivität | 24 85 | % | 0,33 | 0,56 | 0,56 | 0,50 | 0,84 |
| CH ₄ -Selektivität | hohe Reaktivität für Methan | 2 | relevant für Nachbehandlung | 12,5 -5 | % | 0,11 | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 0,04 |
| CO-Selektivität | hohe Reaktivität für CO | 3 | relevant für Nachbehandlung | 60 0 | % | 0,39 | 0,17 | 0,2 | 0,18 | 0,02 |
| Sauerstofftransport | mehr O ₂ in FR für Verbrennung | 2 | Wichtig, aber kompensierbar mit Feststoffzirkulation und Reaktivität | 0 25 | g | 1,45 | 14,99 | 12,44 | 10,15 | 17,22 |
| Wärmeabgabe | Temperaturdifferenz zw. FR und AR schlecht | 3 | kompensierbar mit hoher Dichte und Feststoffzirkulation | 5 -1 | $\frac{K}{g \cdot kg}$ | 3,9 | 3,37 | 2,31 | 1,38 | 4,42 |

In Abbildung 31 sind die Flächenwerte aus den Spinnendiagramme der charakterisierten Sauerstoffträger dargestellt. Es sind die Flächenwerte der Priorisierungen aus Tabelle 11, sowie die Summe aller Werte dargestellt. Der ideale Sauerstoffträger würde eine möglichst große Fläche im Spinnendiagramm besetzen. Am besten schneidet Eisenerz mit 44% ab, am schlechtesten Olivin mit ca. 13% der möglichen Fläche. Die Spinnendiagramme können in eine linke und rechte Hälfte geteilt werden. Links sind Reaktionseigenschaften, wie Sauerstofftransport oder Methan-Selektivität und rechts sind Stoffeigenschaften, wie Dichte

und Agglomerationswiderstand dargestellt. Partikel, die auf der rechten Seite gut abschneiden, haben hervorragende Eigenschaften, um als Bettmaterial in der Wirbelschichttechnik eingesetzt zu werden. Partikel, die auf der anderen Seite gut abschneiden sind für die Reaktion an sich bestens geeignet. Ziel ist es die Sauerstoffträger als Reaktant, sowie als gut fluidisierbares Gut in einer Wirbelschicht einzusetzen, deshalb sind beide Seiten von großer Bedeutung. In dem untenstehenden Diagramm (Abbildung 32) sind die Ergebnisse in Form von Spinnendiagrammen der verschiedenen Sauerstoffträger dargestellt. Es fällt auf, dass sie sehr unterschiedlich aussehen.

Olivin belegt, wie bereits erwähnt mit 13% die geringste Fläche. In dem Kapitel 4.1 wurde ausführlich über die Reaktionsleistung der verschiedenen OC gesprochen und Olivin schnitt immer am schlechtesten ab. Das ist gut an dem geringen Flächeninhalt bei der linken Diagrammhälfte zu sehen. Durch eine geringe Dichte und Schüttdichte, schneidet Olivin ebenfalls auf der Seite der Partikeleigenschaften schlecht ab. Einzig die Partikelgrößenverteilung und der Agglomerationswiderstand erreichen gute Werte.

Eisenerz markiert mit ca. 44% die größte Fläche. Der geringe CO-Gehalt und die hohe CO₂-Konzentration im Abgas, sowie der gute Kohlenstoffumsatz und CO₂-Ausbeute lassen Eisenerz sehr gut abschneiden. Nur die Methan-Selektivität und die Wärmeabgabe wirken sich negativ auf das Ergebnis der linken Seite aus. Auf der rechten Seite erreicht der OC aufgrund seiner sehr hohen Dichten exzellenten Werte. Eisenerz besticht vor allem mit sehr guten Stoffeigenschaften. Das ist der Hauptgrund, weshalb das Metalloxid bei den Spinnendiagrammen am besten abschneidet.

Der in den vorigen Kapiteln viel diskutierte Sauerstoffträger Siderit belegte die größte Fläche von allen untersuchten Sauerstoffträgern bei den Spinnendiagrammen auf der Reaktionsseite. Bei allen Reaktionsparametern setzt dieser ein Maximum, lediglich eine Ausnahme bildet die Wärmeabgabe. Siderit setzt mit einer Temperaturdifferenz von 128 °C von allen Sauerstoffträgern am meisten exotherme Wärme im Luftbetrieb frei. Die Kehrseite von Siderit liegt bei den ungünstigen Stoffeigenschaften als Bettmaterial. Mittlere Dichten und eine sehr schlechte Abriebfestigkeit sorgen dafür, dass Siderit vom Gesamtflächeninhalt von ca. 39%, trotz sehr guter Partikelgrößenverteilung die zweitgrößte Gesamtfläche markiert. Mit einer Abriebrate von 0,6 %/h geht zehnmal mehr Material verloren, als bei Ilmenit aktiv.

Ilmenit aktiv belegt eine Fläche von ca. 32% und befindet sich auf Platz drei von den untersuchten fünf Metalloxiden. Auf der Seite der Reaktionseigenschaften besticht es durch

eine geringe CO-, sowie einer hohen CO₂-Bildung und es ist in der Lage eine hohe Menge an Sauerstoff im Brennstoffmodus freizusetzen. Ein Nachteil liegt in der hohen Wärmeabgabe im Luftreaktor. Es wurden Temperaturerhöhungen von bis zu 80 °C gemessen. Dies kann sich negativ auf die Prozessführung auswirken, denn aufgrund der ausgeglichenen Wärmebilanz in CLC muss die Wärme die im AR freigesetzt wird, im FR wieder zugeführt werden. Dazwischen treten jedoch Wärmeverluste auf, sodass ein isothermer Prozess ohne Temperaturspitzen erstrebenswert ist.

Die geringste Wärmeabgabe im Luftbetrieb war bei Ilmenit mit Kalk zu beobachten. Außerdem erzielte der Sauerstoffträger gute Werte bei der CO- und CO₂-Selektivität. Allerdings war der Kohlenstoffumsatz ähnlich niedrig, wie bei Olivin. Das spricht für einen hohen Anteil an Unverbranntem oder einer erhöhten Bildung von höheren KW. Auf Seiten der Stoffeigenschaften schnitt das Metalloxid ähnlich wie der Durchschnitt der anderen OC ab. Eine hohe Schüttdichte und Agglomerationswiderstand bei mittlerer Abriebfestigkeit und Dichte prägen die Eigenschaften als Bettmaterial. In der Gesamtfläche ist Ilmenit mit Kalk an vierter Stelle mit ungefähr 29%.

Aus der Abbildung 31 geht hervor, dass Eisenerz im Gesamtflächeninhalt das beste Ergebnis erreicht. Bei Eigenschaften der Kategorie eins schneidet Eisenerz ebenfalls am besten ab gefolgt von Siderit und Ilmenit mit Kalk. Die Eigenschaften von Priorität drei sind bei allen Sauerstoffträgern ähnlich und fallen daher weniger stark ins Gewicht.

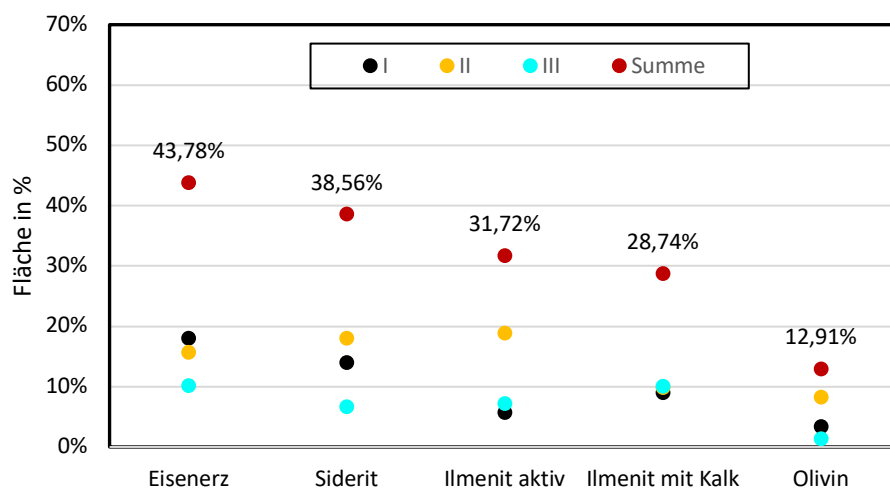


Abbildung 31 Flächenanteile nach Priorisierung von 1 bis 3 und die Summe der Flächen der verschiedenen OC

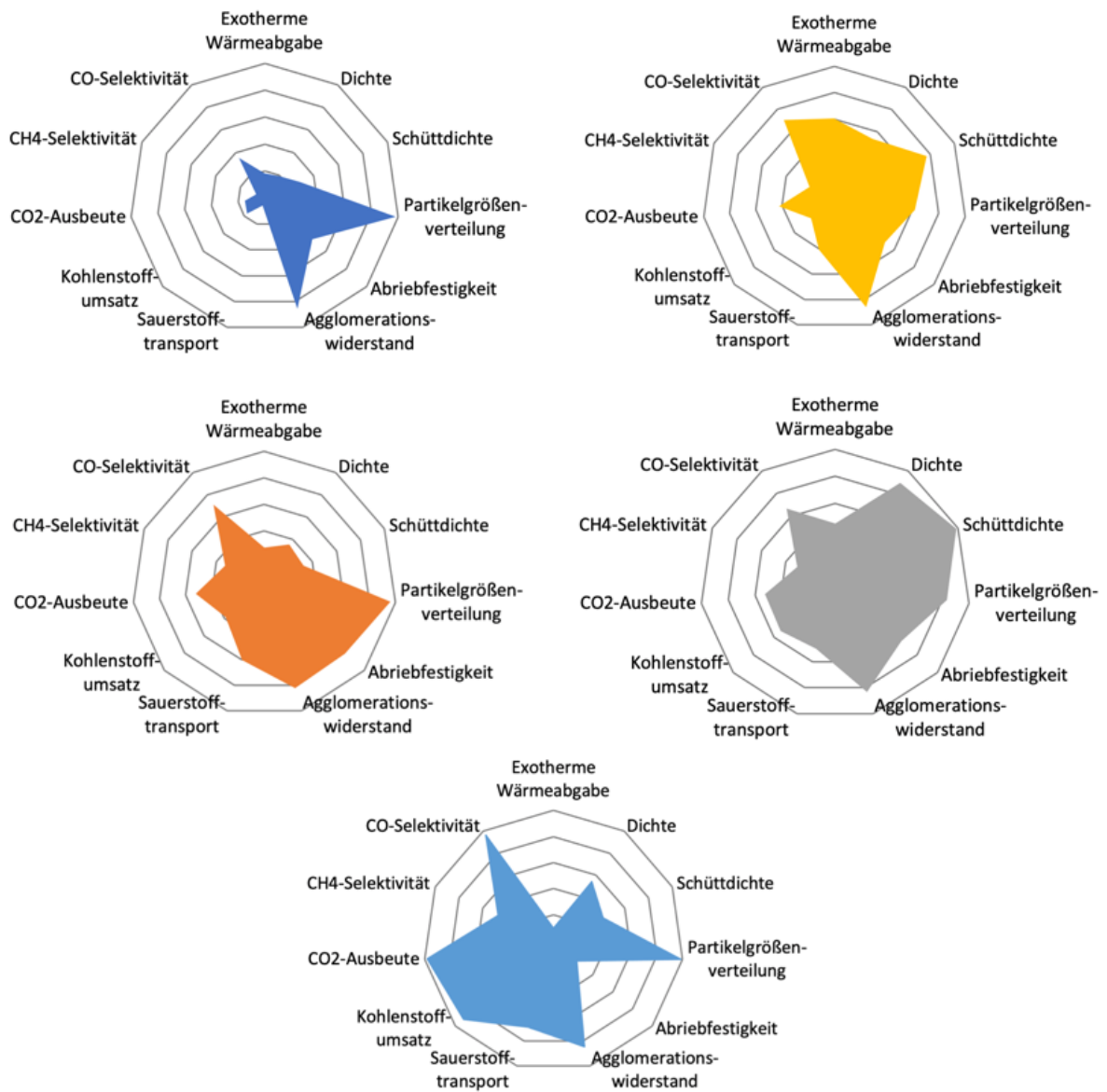


Abbildung 32 Spinnendiagramme von Olivin (oben links), Ilmenit mit Kalk (oben rechts), Ilmenit aktiv (Mitte links), Eisenerz (Mitte rechts) und Siderit (unten)

Auffällig ist, dass der Agglomerationswiderstand bei allen sehr ähnlich ist. Er berechnet sich aus dem Quotienten der Grobanteilverhältnisse vor und nach dem Versuch (siehe Kapitel 3.4.1). Das rührt daher, dass Agglomeration erst bei sehr hohen Temperaturen und Ascheverhältnissen auftritt. Der Aschenanteil ist bei der Verbrennung von Holzpellets jedoch sehr gering und die Asche ist nicht reaktiv. Kupferhaltige Metalloxide– neigen - wie in Kapitel 2.2.1 erläutert - zu Agglomerationen. Die untersuchten OC bestanden jedoch alle aus Eisen oder manganhaltigen

Erzen. Der Agglomerationswiderstand befindet sich bei Priorität drei und ist durch einen großen Wertebereich definiert. Das führt zu einem konstanten Ergebnis.

Kritisch gilt es auch den Abriebwiderstand zu beleuchten. Der Wert des Abriebs aus dem Spinnendiagramm ist aus verschiedenen Gründen ungenau. Er wurde aus den Feinanteilausträgen im Zyklon berechnet (siehe Kapitel 3.4.1). Feinanteil, der vom Zyklon nicht abgeschieden und direkt in den Kamin geleitet wird, konnte nicht berücksichtigt werden. Die abgeschiedenen Massen aus dem Zyklon waren stark unterschiedlich. Teilweise war der abgeschiedene Feinanteil sehr feucht, weshalb die Entnahme und das Einwiegen sehr fehlerbehaftet waren. Aus diesen Gründen war der Wert des Abriebs ungenau. In Zukunft sollte drüber nachgedacht werden die Zyklonproben im Ofen zu behandeln, sodass die Messung durch Feuchte nicht mehr verfälscht ist.

Des Weiteren hat die Probeentnahme während des Betriebs mit Siderit schlecht funktioniert und es konnten nur sehr geringe Probenmengen gefördert werden. Im Durchschnitt wog eine Probe nur 14 g. Im Vergleich dazu wog eine Probe bei Ilmenit mit Kalk 52,6 g, bei sehr ähnlicher Dichte. Die sehr geringen Probenmengen führen zu ungenauen Ergebnissen bei der Berechnung von X_s und den weiteren Reaktionsparametern.

Generell ist es bemerkenswert, dass Siderit nach überragenden Ergebnissen wie in Kapitel 4.1.1-4.1.5 bei den Spinnendiagrammen nur den zweiten Platz einnimmt und Eisenerz, nach durchschnittlichen Ergebnissen in den genannten Kapiteln Platz eins. Daran ist zu erkennen, dass die Bettmaterialeigenschaften gegenüber den Stoffeigenschaften keineswegs vernachlässigbar sind.

Interessant wäre auch die Wirtschaftlichkeit, Umweltverträglichkeit und Verfügbarkeit des Sauerstoffträgers im Spinnendiagramm zu berücksichtigen. Dann könnte anhand des Diagramms schnell eine breite und fundierte Aussage über die Effizienz eines einzelnen Sauerstoffträgers im Vergleich zu anderen getätigt werden.

4.2 Ergebnisse der Langzeitversuche

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Langzeitversuche ausgewertet. Ursprünglich war das Ziel, alle drei Sauerstoffträger (Lana, Ilmenit und Eisenerz) 100 Zyklen an zwei bis drei aufeinanderfolgenden Tagen zu fahren. Der hohe Versuchsaufwand verringerte dann die Anzahl der Zyklen, da die Versuchstage von Anfang an determiniert waren. Bei den

Versuchen kam es weiters zu Komplikationen, wie Stromausfällen aufgrund eines Kurzschlusses oder Gasalarm aufgrund einer Leckage in der Messstrecke. Deshalb konnten bei Ilmenit und Eisenerz nur 50 Zyklen gefahren werden.

Lana ist ein Material mit sehr geringer Schüttdichte und demnach wurde unter der Prämisse einer gleichen Schütthöhe eine geringere Masse in den Reaktor gegeben. Es wurden alle zehn Zyklen zwei Probenentnahmen durchgeführt und bei dem Langzeitversuch von Lana ist die entnommene Menge an Material ab dem 60. Zyklus stark zurückgegangen. In Summe wurden 790 g für Proben entnommen. Das entspricht bei einer Gesamtbettmaterialmenge von 1,684 kg ca. der Hälfte. So wurde während des Versuches das stöchiometrische Verhältnis sowie die Fluidisierungseigenschaften stark verändert. Beim 80. Zyklus ist der Versuch bei einer entnommenen Masse von nur 16 g anstatt vorigen 50 g in der Probe aufgrund zu geringer Bettmaterialmenge im Reaktor abgebrochen worden.

4.2.1 Kohlenstoffbilanz

In den folgenden drei Abbildungen 33-35 sind die Kohlenstoffbilanzen der Sauerstoffträger Eisenerz, Ilmenit und Lana dargestellt. Es sind die Kohlenstoffanteile in den Abgas-Fractionen im Vergleich zum Kohlenstoff-Input in Form von 10 g Holzpellets vergleichend dargestellt.

Bei Eisenerz ist eine Deaktivierung in den ersten 25 Zyklen zu beobachten. Der Kohlenstoffanteil des Abgases geht in den ersten 25 Zyklen um 30% zurück und ist dann bei einem Anteil von 2,36 g stabil. Auffällig ist, dass der Kohlenstoffanteil von Methan und Kohlenstoffdioxid die ersten 25 Zyklen ebenfalls abnimmt und anschließend stabil bleibt. Der C-Anteil aus Kohlenstoffmonoxid bleibt hingegen ungefähr konstant.

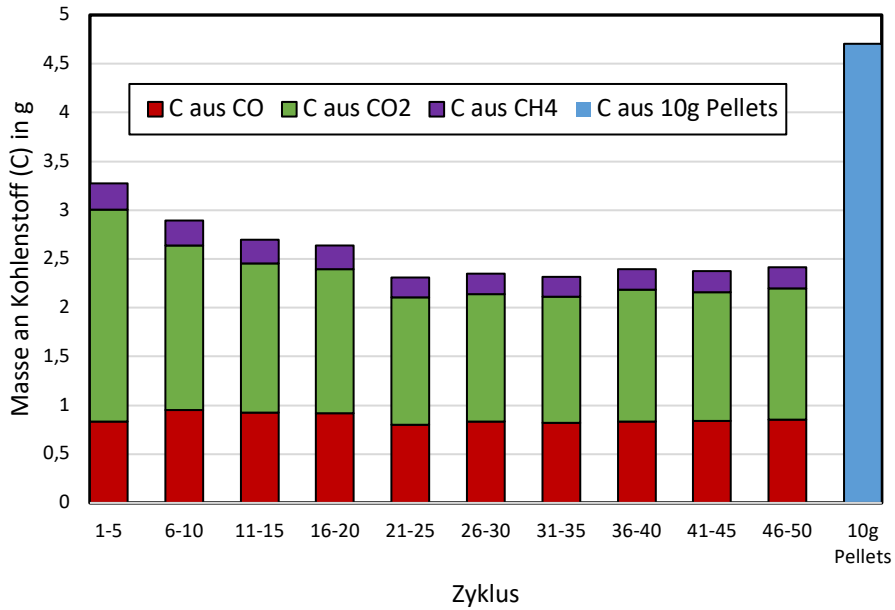


Abbildung 33 Kohlenstoffbilanz von Eisenerz

Im Vergleich zum Eisenerz ist die Kohlenstoffbilanz von Ilmenit sehr konstant. Bis zum 40. Zyklus sind die Kohlenstoffanteile nahezu gleich. Die letzten beiden Ergebnisse der Proben fallen aus dem Muster. Beim Zyklus 41-45 steigen alle Kohlenstoffanteile um 5% zum vorigen Durchschnitt und beim Zyklus 46-50 bleiben die Anteile gleich, nur der Kohlenstoffanteil aus dem CO₂ steigt zum vorigen Durchschnitt um 7%. Das Verhalten könnte auf einen Aktivierungsprozess von Ilmenit hinweisen, welcher in der Literatur ebenfalls bekannt ist. [82]

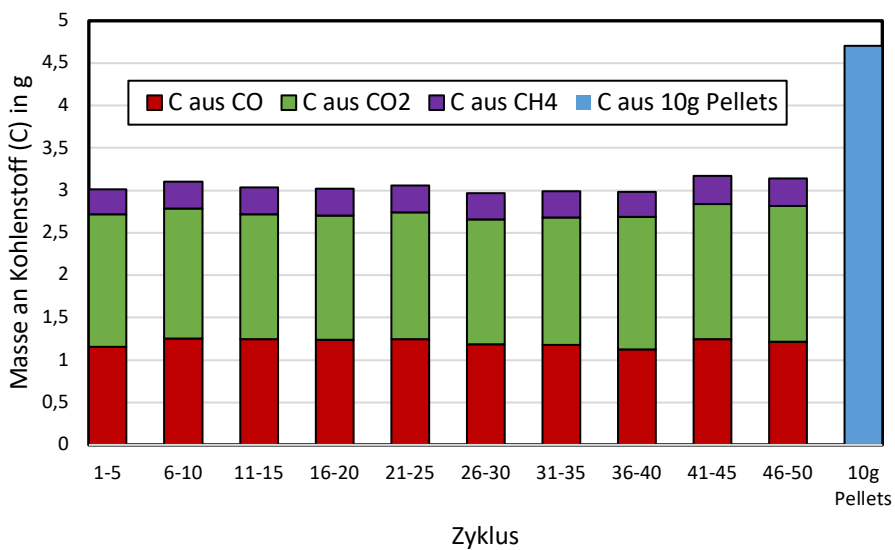


Abbildung 34 Kohlenstoffbilanz von Ilmenit

Die Kohlenstoffbilanz vom Sauerstoffträger Lana unterscheidet sich deutlich vom Eisenerz und Ilmenit. Die C-Anteile von CO und CH₄ sind verschwindend gering und der Kohlenstoffanteil von CO₂ ist mehr als doppelt so groß wie bei den anderen beiden OC. Auffällig sind deutlich höhere Kohlenstoffanteile, nach kaum abweichenden Ergebnissen von Zyklus 6-40. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass Zyklus 41 am Folgetag gefahren wurde und zwischen Zyklus 40 und 41 14 Stunden vergangen sind. Das Messgerät wurde nicht neu kalibriert und es könnte ein Offset aufgetreten sein. Ein weiterer Erklärungsansatz ist die Aktivierung während des 14-stündigen Luftbetriebs von Lana. Zwischen Versuchstag eins und zwei wurde über Nacht 14 Stunden abkühlend mit Luft fluidisiert. Das könnte zur Folge haben, dass sich Lana aktiviert hat.

Ab dem 45. Zyklus fällt eine kontinuierliche Verringerung des Kohlenstoffanteils vom CO₂ und CO auf, der Anteil von Methan bleibt dagegen gleich. Eine Erklärung für den Rückgang könnte, wie eingangs schon erwähnt, die große Differenz zwischen der Masse an Sauerstoffträger vom Anfang und vom Ende im Reaktor sein. Allerdings wäre bei einem geringeren Sauerstoffträger/Brennstoffverhältnis ein höherer Kohlenstoffmonoxid-Anteil zu erwarten. Der geht jedoch ebenfalls mit dem CO₂-Anteil zurück. Eine weitere nahliegende Begründung wäre eine Deaktivierung von Lana nach einer gewissen Zeit.

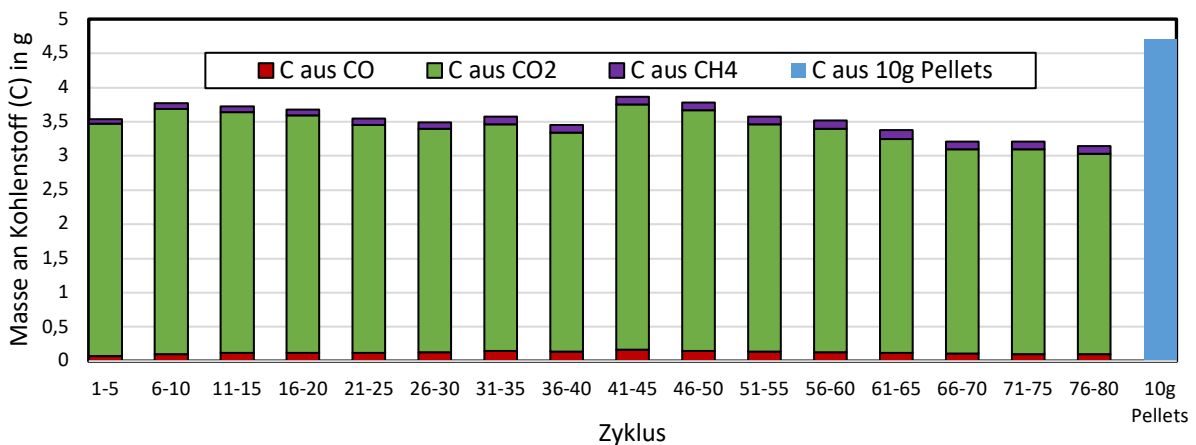


Abbildung 35 Kohlenstoffbilanz von Lana

Alles in allem schneidet Lana mit Abstand am besten ab. Es besticht durch einen sieben bis zehn Mal geringeren Kohlenstoffmonooxidanteil, einen ca. doppelt so großen Kohlenstoffdioxidanteil und einem zwei bis drei Mal geringeren Methananteil im Abgas als Eisenerz und Ilmenit. Im Vergleich zu Lana unterscheiden sich die Anteile der anderen OC

untereinander nicht signifikant. Der größte Unterschied ist, dass Ilmenit sehr konstante Werte erzielt und Eisenerz die ersten 25 Zyklen deaktiviert wird und anschließend sich stabilisiert.

4.2.2 Sauerstoffbilanz

Auf die Sauerstoffbilanz wurde in Kapitel 4.1.2 schon genauer eingegangen. Die nächsten drei Diagramme (Abbildung 36-38) bilden die Sauerstoffbilanz von Eisenerz, Ilmenit und Lana ab. Bei jedem Zyklus wurde der Sauerstoffinput mit dem Output mittels zwei Balken verglichen. Der Sauerstoffinput vom Eisenerz ist von Zyklus 6-40 konstant. Beim Ersten Messbereich zeigt die Graphik, dass sehr wenig Sauerstoff vom OC abgegeben wurde. Dieser Wert entspringt einer fehlerhaften Probenentnahme. Die reduzierte Probe wurde nicht im Stickstoff, sondern im Luftbetrieb entnommen, weshalb sie fälschlicherweise einen hohen Sauerstoffgehalt aufwies und die Differenz mit dem oxidierten Teil sehr gering war. Ab Zyklus 40 ist die Menge an abgegebenen Sauerstoff rückläufig. Beim vorletzten Messbereich geht die Menge um 8% und beim letzten sogar um 25% des vorigen Durchschnitts ohne den ersten Messpunkt zurück. Anders verhalten sich die ausgestoßenen Sauerstoffanteile. Der Wasserdampfanteil bleibt ungefähr konstant und der Sauerstoffanteil von CO und CO₂ sinkt bis zum 25. Zyklus und ist anschließend stabil. Das Verhalten war nach der Analyse der Kohlenstoffbilanz zu erwarten und wurde bereits diskutiert.

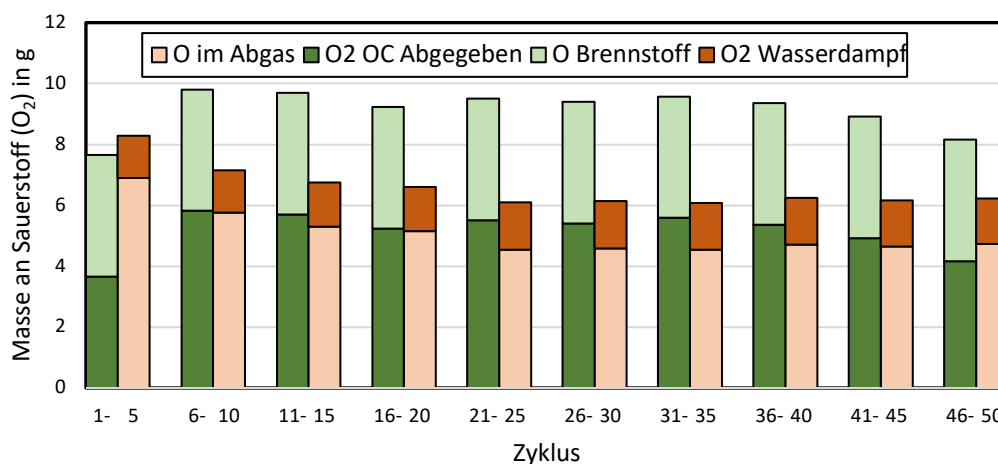


Abbildung 36 Sauerstoffbilanz von Eisenerz

Die Sauerstoffbilanz vom Ilmenit liefert, wie schon bei der Kohlenstoffbilanz über alle Zyklen konstante Werte. Einzig der erste Messbereich sticht heraus. Der vom Sauerstoffträger

abgegebene Sauerstoff ist 12% über dem Mittelwert der restlichen Messpunkte. Eine Erklärung dafür könnte ein vollständig mit Sauerstoff gesättigtes Bettmaterial sein. Das Hochfahren passiert über zwei Stunden im Luftbetrieb, sodass der Sauerstoffträger bis dahin gesättigt ist. Wie ausführlich in Kapitel 3.2.5 beschrieben sollte die Sauerstoffbeladung nur 2,5 Minuten gehen. Aus dieser Differenz kann sich zu Anfang eine überdurchschnittliche Sauerstoffabgabe ergeben. Zudem gab es während der ersten fünf Zyklen Probleme mit der Kühlung der Messtrecke, sodass mehrmals Vakuum und somit Luft aus der Umgebung gesaugt wurde. Das könnte eine Erklärung sein, weshalb der erste Messpunkt abweichende Ergebnisse liefert.

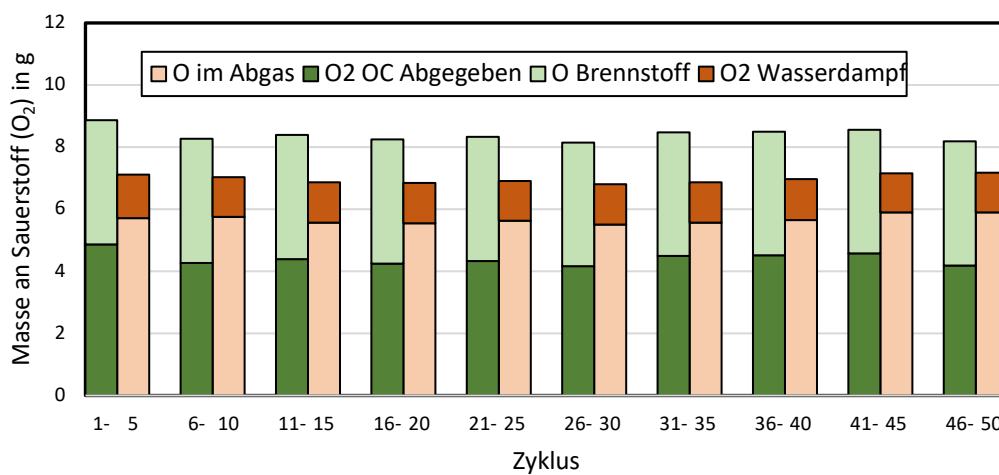


Abbildung 37 Sauerstoffbilanz von Ilmenit

Der abgegebene Sauerstoffanteil bei Lana erreicht zwischen den Zyklen 11 und 21 sein Maximum und ist anschließend leicht rückläufig. Er sinkt in den letzten 70 Zyklen in Summe um 7%. Am Anfang steigt die Abgabe noch (um 9%). Daher könnte von einem kurzen Aktivierungsprozess ausgegangen werden. Der 2. Messpunkt fällt mit dem niedrigsten Wert an abgegeben Sauerstoff (9% unter dem folgenden Messpunkt) etwas aus dem Muster. Eine mögliche Begründung könnte ein Stromausfall beim 3. Zyklus sein, der die Messung etwas verfälscht haben könnte.

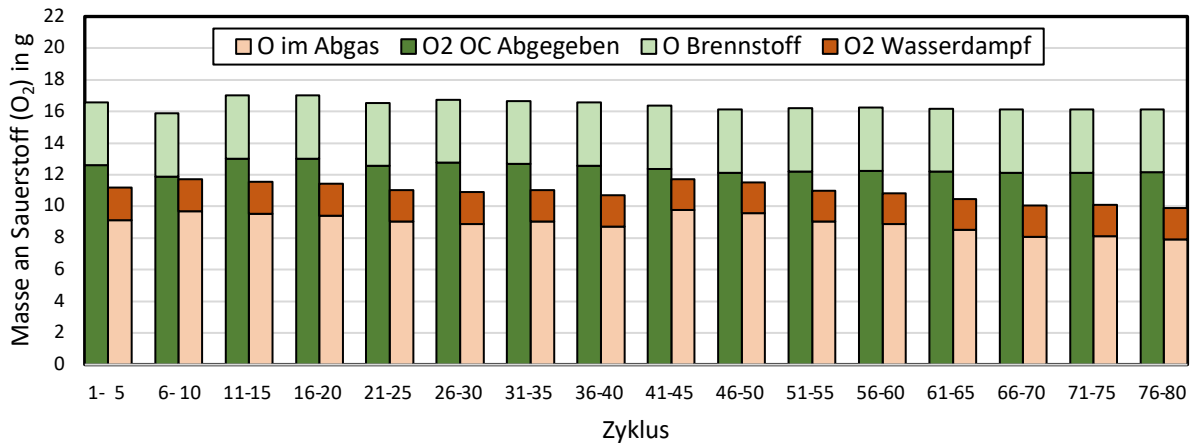


Abbildung 38 Sauerstoffbilanz von Lana

Generell zeichnet sich bei der Sauerstoffbilanz auf Seiten des Abgases ein ähnliches Bild, wie bei der Kohlenstoffbilanz. Egal ob die Kohlenstoffanteile oder die Sauerstoffanteile bei den Abgasen CO oder CO₂ untersucht werden das Ergebnis sollte gleich sein. Auf Abgasseite kommt nur der Wasserdampf dazu dieser war jedoch innerhalb der Versuche sehr konstant und korrelierte mit der generellen Leistung der Sauerstoffträger. Das heißt, bei Eisenerz und Ilmenit lag er zwischen 1,25 und 1,4 g Sauerstoff im Wasserdampf und Lana wies einen Wert von ca. 2 g auf.

Wesentlich interessanter sind die Daten zum freigesetzten Sauerstoff des OC. Bei dieser Eigenschaft unterscheiden sich alle Sauerstoffträger. Eisenerz gibt ohne Berücksichtigung der Deaktivierung durchschnittlich 5,5 g Sauerstoff ab. Von Zyklus 40-50 sinkt der Wert jedoch auf 4,2 g was einer Abnahme von 25% entspricht. Daher kann beim Eisenerz von einer Deaktivierung nach 25 Zyklen ausgegangen werden.

Ilmenit zeigt sich als sehr zyklenstabil. Jedoch ist die durchschnittliche Sauerstofffreisetzung mit 4,35 g auch die Geringste.

Lana setzt im Durchschnitt mit 12,41 g mit Abstand die meiste Menge an Sauerstoff frei und es ist kein signifikanter Rückgang der Sauerstoffabgabe (2% Abnahme beim letzten Datenpunkt zum Durchschnitt) zu beobachten. Lediglich die Abgasmenge geht signifikant zurück. Das wurde jedoch im vorigen Kapitel schon ausführlich diskutiert.

4.2.3 Auswertung der Kenndaten

Im folgenden Kapitel werden, wie schon bei der Charakterisierung, die Leistungskenndaten der Metalloxide der Langzeitversuche analysiert. Die Daten geben Auskunft über den stöchiometrischen Ablauf der Verbrennungsreaktion.

Der Kohlenstoffumsatz (X_C) berechnet sich aus dem Quotienten des Kohlenstoffanteils im Abgas durch den Kohlenstoffanteil im Brennstoff. Wenn es keine Kohlenstoffverluste in Form von Unverbranntem oder höheren KW gibt, läge X_C bei 100%. Demnach ist gut erkennbar, dass Eisenerz die ersten fünf Zyklen mit 70% ein sehr guten Wert zeigt. Die Verluste nehmen jedoch bis Zyklus 25 bis auf 50% zu und stagnieren bei diesem Wert. Eisenerz erreicht im Bezug auf den Kohlenstoffumsatz daher die niedrigsten Werte. Der Kohlenstoffumsatz von Ilmenit schwankt kontinuierlich um die 65%-Marke und ist damit sehr konstant und deutlich höher. Lana schneidet mit einem Durchschnitt von 75% am besten ab. Allerdings ist der Wert aus zwei Gründen wenig aussagekräftig. Zum einen, gibt es bei den Lana-Versuchswerten zwischen Zyklus 40 und 41 einen erheblichen Sprung, da mit Zyklus 40 der Versuchstag beendet wurde und die restlichen Zyklen nach 14 Stunden Pause gefahren wurden. Zum anderen, hat sich, wie in Kapitel 4.2 eingangs erwähnt, das stöchiometrische Verhältnis verändert und es war wesentlich weniger Sauerstoffträger pro Menge Brennstoff zur Verfügung. Daher ist die Verbrennung unvollständiger abgelaufen, was auch im Kapitel der Kohlenstoffbilanz ausführlich diskutiert wurde. Aufgrund dessen sinkt der Kohlenstoffumsatz von Lana mit sinkendem Verhältnis für die stöchiometrische Verbrennung (ϕ).

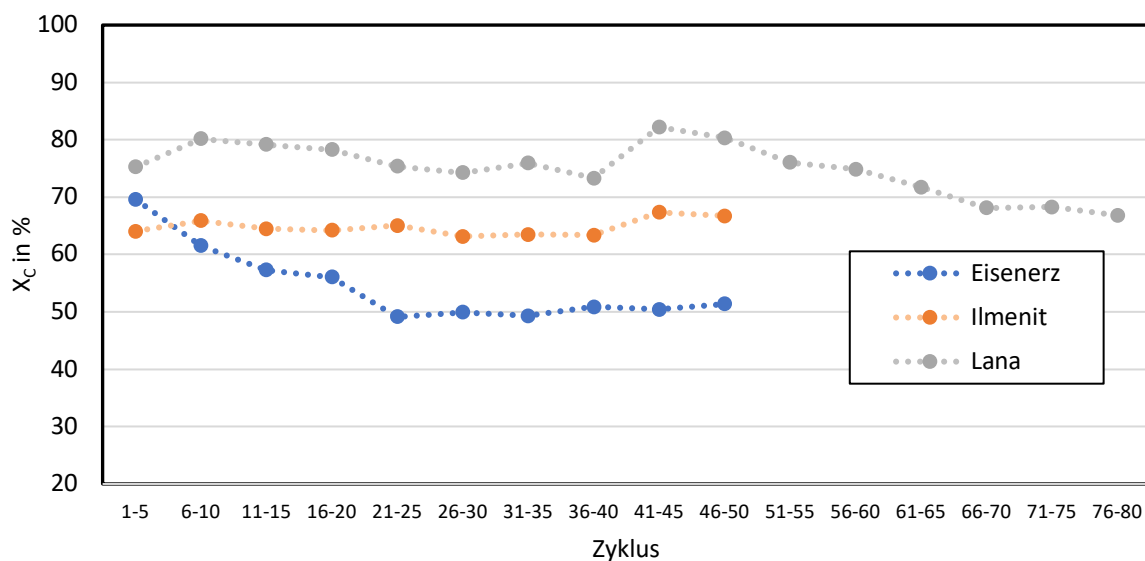


Abbildung 39 Kohlenstoffumsatz (X_C) von Eisenerz, Ilmenit und Lana

Die CO₂-Ausbeute drückt aus, wie groß der Anteil des Kohlenstoffs vom CO₂ im Abgas bezogen auf den Kohlenstoffanteil des Brennstoffes ist. Idealerweise liegt der Wert bei 100%. Das würde bedeuten, dass 100% des Kohlenstoffes zu Kohlenstoffdioxid umgewandelt werden. Die Tendenz der Leistung von den Sauerstoffträgern ist die gleiche, wie schon besprochen. Eisenerz und Ilmenit schneiden sehr ähnlich ab. Eisenerz erfährt (wie bereits erwähnt) die ersten 25 Zyklen eine Deaktivierung und die Kohlenstoffausbeute sinkt auf den Stand von Ilmenit. Ilmenit besticht durch eine konstante CO₂-Ausbeute, jedoch auch eine recht niedrige. Lana schneidet im Schnitt mit 70% im Vergleich zu Eisenerz 31% und Ilmenit 32% mehr als doppelt so gut ab. Wahrscheinlich liegt die CO₂-Ausbeute von Lana aus bereits genannten Gründen sogar über 70%.

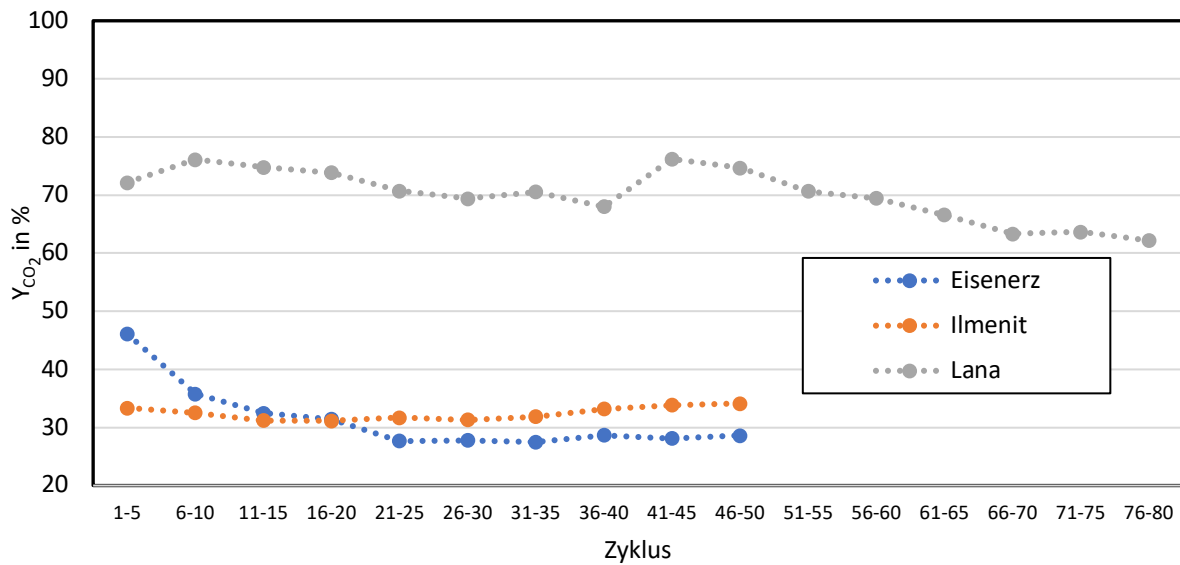


Abbildung 40 CO₂-Ausbeute (Y_{CO2}) von Eisenerz, Ilmenit und Lana

Die CO₂-Selektivität ist ein Maß für den CO₂-Anteil im Abgas - ohne Berücksichtigung von Kohlenstoffverlusten, also bezogen auf den Kohlenstoff im Abgas und nicht wie bei der Ausbeute, bezogen auf den Kohlenstoff im Brennstoff.

Bei der Darstellung der CO₂-Selektivität fällt auf, dass bis auf den ersten Messpunkt alle Werte sehr konstant sind. Die Graphen von Ilmenit und Eisenerz überraschen nicht und waren aus den bereits diskutierten Gründen erwartbar. Überraschend ist bei Lana, dass der Sprung von Zyklus 40 auf 41 wegfällt. Das ist daher zu begründen, dass bei der Selektivität nur gemessene Werte (Kohlenstoffanteil im CO₂ und im Abgas) miteinander verglichen werden. Bei der CO₂-Ausbeute und beim Kohlenstoffumsatz werden die gemessenen Ergebnisse mit dem fixen Wert des Kohlenstoffanteils im Brennstoff verglichen. Aus diesem Grund ist kein Sprung bei der

Selektivität sichtbar, da sich ein Offset Messfehler beim Quotienten von Anteilen negiert. Diese Beobachtung liegt nahe, dass der Knick im Verlauf zwischen Zyklus 40 und 41 in Abbildung 40 mit einem Offset des Messgeräts und nicht mit einer Aktivierung erklärt werden sollte. Bei einer Aktivierung wäre der Knick ebenfalls bei der Kennlinie der CO₂-Selektivität sichtbar.

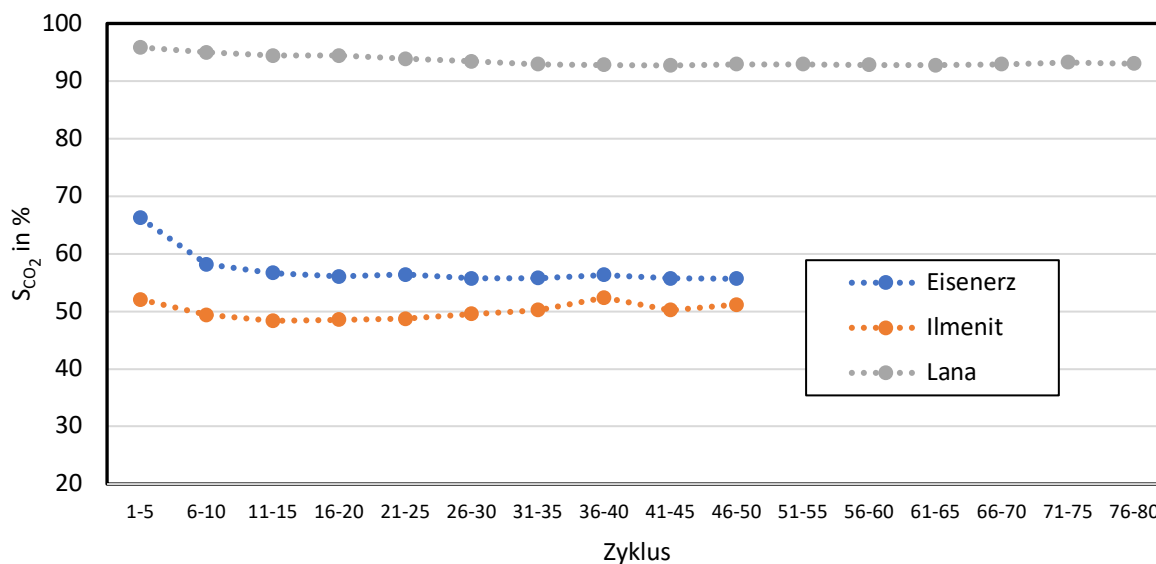


Abbildung 41 CO₂-Selektivität (S_{CO₂}) von Eisenerz, Ilmenit und Lana

Die Kenndaten sind ein Werkzeug, um aus den Daten der Kohlenstoffbilanz schnell und übersichtlich Aussagen über die Reaktion tätigen zu können. Die Eindrücke von den verschiedenen Metalloxiden konnten durch die Abbildungen verfestigt werden. Eisenerz erfährt die ersten 25 Zyklen eine Deaktivierung und der Kohlenstoffumsatz geht von 70% auf 50% zurück. Ilmenit besticht durch eine zyklenstabile Leistung, welche vom Wert sehr ähnlich zum Eisenerz ist. Lana schneidet mit einem Umsatz von 75% deutlich besser ab. Alle Kenndaten waren besser, als die der anderen beiden Sauerstoffträger und die durchschnittliche CO₂-Selektivität von 94% spricht für sich. Nur der Kohlenstoffumsatz schwankte stark aufgrund des sinkenden stöchiometrischen Verhältnisses (ϕ) und der abweichenden Messdaten aufgrund einer Versuchspause von 14 Stunden.

4.2.4 Verschleiß der Sauerstoffträger

Die Abriebfestigkeit kann auf zwei Wegen berechnet werden. Sie kann aus der Summe der abgeschiedenen Massen im Zyklon durch die Versuchsdauer berechnet werden. Oder aus dem Vergleich der Siebanalysen vorher zu nachher. Die zweite Methode liefert aufgrund der hohen

Verluste im Zyklon jedoch begrenzt repräsentative Werte, daher wurde für die Spinnendiagramme bei der Charakterisierung der erste Weg gewählt. Bei den Langzeitversuchen gab es immer wieder Probleme mit Kurzschlüssen bei der Zyklonentleerung oder Brennstoffzugabe. Daher lieferten die Zyklonentleerungen keine aussagekräftigen Ergebnisse. Ein zweiter Grund war, dass teilweise feuchtes Gut dem Zyklon entnommen wurde und schwer auf die Trockenmasse zurückgeschlossen werden konnte. Außerdem sollte der Unterschied der Siebergebnisse nach 50-80 Zyklen, bei den Langzeitversuchen größer, als bei den Charakterisierungsversuchen (15-25 Zyklen) sein. Aus diesen Gründen dient bei den Langzeitversuchen die Siebanalyse als Basis für den Verschleiß. Unter der Annahme einer konstanten Abriebrate, welche bei allen Maschenweiten gleich wirkt, ist ein nach links (zu den feineren Anteilen) verschobenes Abbild des Siebergebnisses in Vergleich zu den Werten vor dem Versuch zu erwarten.

In Abbildung 42-44 sind die Gewichtsprozente von vor und nach dem Langzeitversuch von den verschiedenen Maschenweiten von den drei Sauerstoffträgern dargestellt. Außerdem ist der mittlere Durchmesser von vor und nach dem Versuch dargestellt.

Die mittleren Partikeldurchmesser wurden aus den Massenanteilen (x_i) und den gemittelten Maschenweiten (d_{pi}) berechnet siehe Formel 26.

$$d_{pm} = \sum \frac{100}{x_i/d_{pi}} \quad (\text{Formel 26})$$

Eisenerz und Ilmenit verhalten sich sehr ähnlich. Die Gewichtsanteilsunterschiede zwischen vorher und nachher liegen bei maximal vier Prozentpunkten. Interessant ist, dass in den ersten beiden groben Maschenweiten, mit einem Massenanteil von über einem Prozent, der Massenanteil jeweils wächst. Es ist nach dem Versuch ein größerer Massenanteil in den ersten beiden zu berücksichtigenden Siebfraktionen als vorher. Dieses Verhalten könnte auf ein Agglomerationsverhalten hindeuten. Eine weitere Erklärung könnten Koks- und Ascheablagerungen auf den Partikeln sein.

Bei den kleineren Maschenweiten unterscheiden sich Eisenerz und Ilmenit. Beim Eisenerz ist bei einer Maschenweite von 100 und 63 μm der Massenanteil um 3% gesunken. Normalerweise sollte der Feinanteil nach dem Versuch größer sein als zuvor. Ilmenit verhält sich bei den Maschenweiten 100 und 63 μm wie erwartet. Der Feinanteil nimmt zu, aber nicht um die Rate wie der Grobanteil zuvor abgenommen hat. Eine wahrscheinlichere Ursache für die Teilchendurchmesserzunahme könnte eine Gewichtsanteilsverschiebung durch den Austrag

sein. Wenn davon ausgegangen wird, dass während der Versuchsdauer nahezu alle Partikel bei Maschenweite 0 und 63 μm ausgetragen werden, verschieben sich dadurch die Massenanteile zu den größeren Fraktionen, da im Reaktor kein Feinanteil mehr ist. Das hätte zur Konsequenz, dass sich die Balken um die Differenz des Feinabteilabgangs gleichmäßig erhöhen. Eine gleichmäßige Erhöhung ist jedoch nicht erkennbar. Daher ist davon auszugehen, dass verschiedene Faktoren zu den Ergebnissen der Siebturmanalyse führen. Aus den Werten des mittleren Durchmessers von vor und nach dem Versuch ist jedoch ersichtlich, dass der Austrag von Feinpartikeln den größten Faktor einnimmt. Der mittlere Durchmesser von Eisenerz nahm um 7% und der von Ilmenit um 2% zu, obwohl eine gegenteilige Tendenz zu erwarten war. Ilmenit ist ein sehr gut untersuchter Sauerstoffträger und in der Literatur wurde der Sauerstoffträger noch nie mit Agglomerationen in Zusammenhang gebracht [92]. Auch beim Einsatz von Eisenerz in CLC mit Biomasse wurde bei anderen Versuchen keine Agglomeration beobachtet [71]. Aus den Literaturergebnissen ist zu entnehmen, dass ein Agglomerationsverhalten auszuschließen ist und der Teilchendurchmesser lediglich aufgrund des Feinanteilaustrags zu wachsen scheint. Dafür spricht auch, dass bei keiner Siebanalyse ein zu berücksichtigender Massenanteil in der 0 μm Fraktion zu finden war.

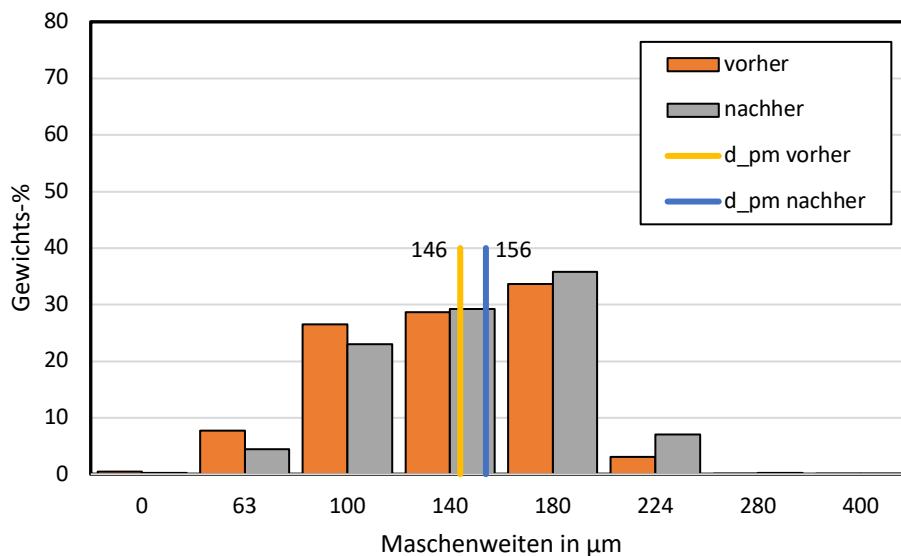


Abbildung 42 Siebanalyse vorher/nachher, Gewichtsprozent über Maschenweite von Eisenerz und Mittelwerte

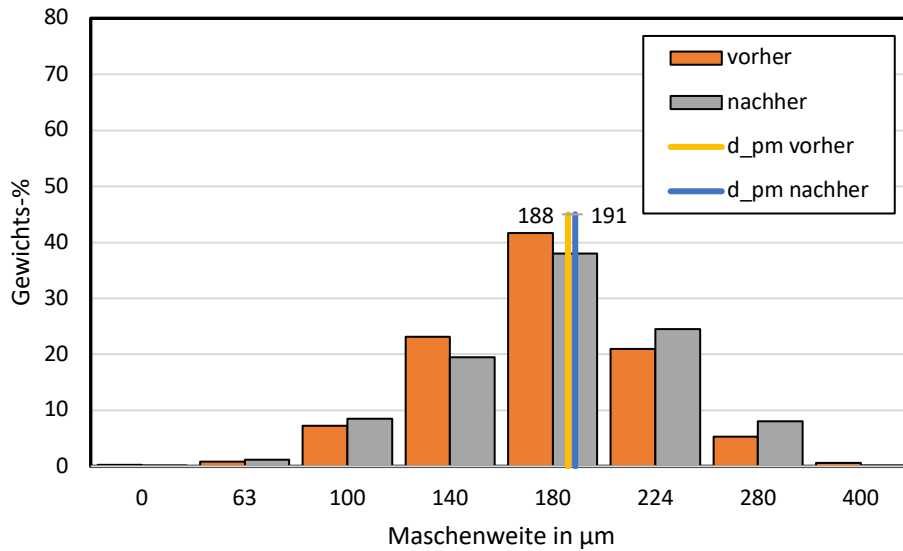


Abbildung 43 Siebanalyse vorher/nachher, Gewichtsprozent über Maschenweite von Ilmenit und Mittelwerte

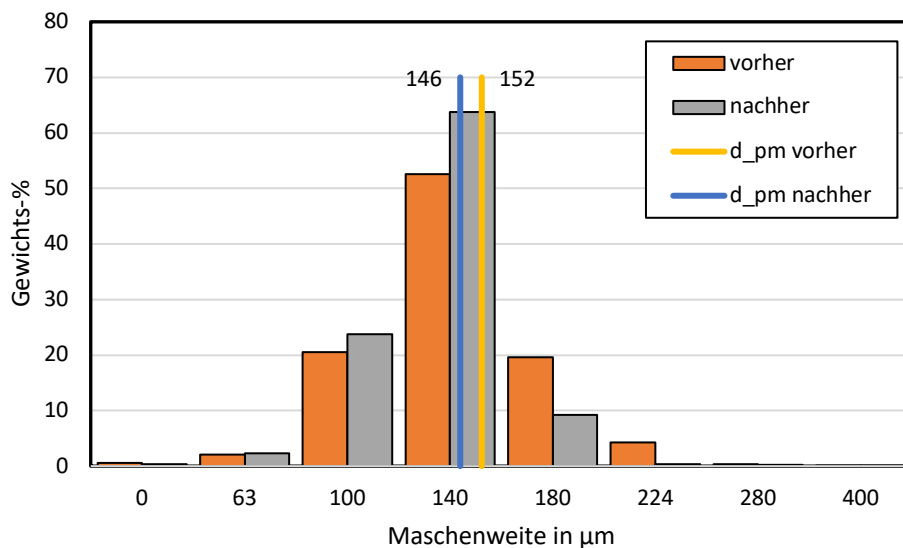


Abbildung 44 Siebanalyse vorher/nachher, Gewichtsprozent über Maschenweite von Lana und Mittelwerte

Die Ergebnisse der Siebturmanalyse von Lana zeigen ein etwas anderes Ergebnis. Bei den Maschenweiten von 63 µm bis 140 µm nimmt der Massenanteil um bis zu 10% zu, der Grobanteil bei 224 µm verschwindet komplett und bei 180 µm geht er um über 73% Prozent zurück. Auch die durchschnittliche Maschenweite sinkt von 152 µm auf 146 µm. Die Körner werden, wie eingangs erwartet kleiner. Eine weitere Auffälligkeit sind die Anteile bei 0 und 63 µm. Beim vorher-/ nachher-Vergleich gibt es kaum Unterschiede, obwohl die restlichen Werte auf einen Abrieb hindeuten und daher auch der Massenanteil der feinen Fraktionen

zunehmen sollte. Ein Grund für die unveränderten Werte könnte wie bereits erwähnt der Austrag im Zyklon sein.

Lana weist wie erwartet eine Korndurchmessererjüngung von 4% auf. Unter Annahme der Verschiebung von den Massenanteilen, ist davon auszugehen, dass Lana eine deutlich geringere Resistenz gegenüber Abrieb besitzt als Eisenerz beziehungsweise Ilmenit.

5 Zusammenfassung

5.1 Zusammenfassung der Charakterisierungen

Olivin, aktiviertes Ilmenit (Ilmenit aktiv), Ilmenit mit Kalk, Eisenerz und Siderit wurden charakterisiert. Der Versuchsablauf der Charakterisierung des Bettmaterials war in fünf Modi aufgeteilt. Die Modi unterschieden sich jeweils in drei Eigenschaften: Fluidisierungsmenge, Temperatur und Brennstoffmenge. Aus dem Vergleich der verschiedenen Modi wurden folgende Ergebnisse abgeleitet:

Olivin setzte nur 57% des Kohlenstoffs aus dem Brennstoff um und transportierte sehr wenig Sauerstoff. Bei Siderit konnte hingegen mit 81% ein guter Umsatz beobachtet werden. Generell lieferte Siderit die besten Verbrennungsdaten. C in CO₂ lag bei 88% und bildete das Maximum aller Sauerstoffträger. C in CO bildete dagegen bei Siderit ein Minimum mit 7%. Beide Parameter wiesen auf eine nahezu vollständige Verbrennung hin.

Bei der Sauerstoffabgabe schnitten alle Sauerstoffträger bis auf Olivin gut ab, wobei Siderit 34% mehr Sauerstoff transportierte, als die nächstbesten Sauerstoffträger. Die guten Reaktionseigenschaften von Siderit können mit einer sehr porösen und daher sehr reaktiven und großen Oberfläche erklärt werden. Durch die Entgasung des Kohlenstoffdioxids aus dem FeCO₃-Teil entsteht die poröse und reaktive, aber wahrscheinlich auch sehr fragile Oberfläche. Olivin transportierte lediglich 11% Sauerstoff des durchschnittlichen Transports der anderen Sauerstoffträger. Es fungiert daher eher als inertes Bettmaterial, denn als Sauerstoffträger. Bei den Sauerstoffträgern Olivin und Ilmenit mit Kalk ist davon auszugehen, dass die Wasser-Gas-Shift-Reaktion ebenfalls eine Rolle bei der Verbrennung gespielt hat. Darauf deutete die Sauerstoffbilanz der jeweiligen Sauerstoffträger hin.

Des Weiteren wurden die Sauerstoffträger im Modus Steam 1 und Steam 2 verglichen. Die beiden Betriebseigenschaften unterschieden sich nur in der Fluidisierungsmenge. Steam 1 passierte bei einem Dampfmassenstrom von 2,9 kg/h und Steam 2 bei 10 kg/h Dampffluidisierung.

Beim Vergleich der Kenndaten: Kohlenstoffumsatz, CO₂-Ausbeute und CO₂-Selektivität der verschiedenen Sauerstoffträger bei unterschiedlichen Fluidisierungen fiel auf, dass die Fluidisierung - bis auf die Ausnahme von Eisenerz - keine Rolle in dem Bereich spielte in der diese variiert wurde. Außerdem schnitt Siderit bei allen Kenndaten deutlich besser ab, als die anderen. Die Annahmen der besseren Feststoffdurchmischung, des besseren Gas-Feststoffkontakts bei höheren Dampfmassenströmen, sowie Partikelaustrag und zu geringe Verweilzeiten bei zu hoher Fluidisierungsmenge konnten sich bei den untersuchten Dampfmassenströmen nicht bestätigen.

Bei der Temperaturabhängigkeit zeichnete sich eine eindeutige Tendenz ab. Die Modi Steam 1, bei 950 °C und Temp 1 bei 800 °C wurden miteinander verglichen, um den Einfluss der Temperatur zu quantifizieren. Für höhere Temperaturen ist die Anlage nicht ausgelegt und bei noch niedrigeren Temperaturen wäre die Verbrennung zu unvollständig.

Alles in allem konnte eine starke Temperaturabhängigkeit aller OC beobachtet werden. Eine Zunahme der CO₂ -Ausbeute von 6-13% spricht für sich. Je höher die Temperatur, desto vollständiger lief die Verbrennung ab und es traten weniger Verluste in Form von Bildung von höheren KW oder Unverbrannten auf.

Beim Vergleich von Steam 1 und Fuel 1 wurde ein Rückgang der Leistungsdaten beobachtet. Beim ersten Modus wurden 10 g und beim zweiten 20 g Holzpellets dem Brennstoffreaktor zugeführt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die CO₂-Ausbeute bei allen Sauerstoffträgern bei doppelter Brennstoffzufuhr zurückging. Olivin, Ilmenit aktiv und Eisenerz verzeichneten die geringsten Einbußen und wären daher bei stark variierenden Brennstoffzuflüssen zu bevorzugen.

Ilmenit mit Kalk schnitt bei allen drei Leistungskenndaten im Durchschnitt 67% schlechter ab als die anderen vier OC. Die Zahl spricht für sich und Ilmenit mit Kalk sollte daher nicht bei viel kleineren stöchiometrischen Verhältnissen (mehr als 20 g Pellets) eingesetzt werden.

Generell ist es bemerkenswert, dass Siderit nach überragenden Reaktionsergebnissen bei den Spinnendiagrammen nur den dritten Platz, also nur die drittgrößte Fläche markierte und

Eisenerz, nach durchschnittlichen Ergebnissen bei den Reaktionsparametern Platz eins. Daran ist zu erkennen, dass die Bettmaterialeigenschaften mindestens genauso wichtig sind.

5.2 Zusammenfassung der Langzeitversuche

Die Langzeitversuche wurden so konzipiert, dass die Ergebnisse gut mit der bestehenden CLC-Pilotanlage für feste Brennstoffe an der TU Wien vergleichbar sind. An dieses Setup wurde die Oxidationszeit angepasst und die Fluidisierungsmenge so gewählt, dass der Arbeitspunkt im Grace-Diagramm mit der Pilotanlage vergleichbar ist. Ilmenit, Eisenerz und Lana wurden als Sauerstoffträger untersucht. Gefahren wurden zwischen 50 und 80 Zyklen pro Sauerstoffträger. Die Versuche lieferten folgende Ergebnisse:

Grundsätzlich schnitt Lana bei den Reaktionsparametern am besten ab. Der Kohlenstoffmonoxidausstoß war sieben bis zehn Mal geringer, der Kohlenstoffdioxidausstoß doppelt so groß und der Methananteil war zwei bis drei Mal kleiner als der von Eisenerz und Ilmenit.

Ähnlich war es bei den Daten zum freigesetzten Sauerstoff der Sauerstoffträger. Bei dieser Eigenschaft unterschieden sich im Verlauf alle Sauerstoffträger. Eisenerz gab ohne Berücksichtigung der Deaktivierung durchschnittlich 5,5 g Sauerstoff ab. Von Zyklus 5-50 sank der Wert jedoch auf 4,2 g - eine Abnahme von 28%. Daher kann beim Eisenerz von einer Deaktivierung nach 25 Zyklen ausgegangen werden. Ilmenit zeigte sich als sehr zyklenstabil. Die Werte der Sauerstoffabgabe wiesen eine geringe Varianz auf, was für eine konstante Sauerstoffabgabe spricht. Jedoch war die durchschnittliche Sauerstofffreisetzung mit 4,35 g auch die Geringste.

Lana setzte im Durchschnitt mit 12,41 g mit Abstand die meiste Menge an Sauerstoff frei und es war kein signifikanter Rückgang (2% Abnahme beim letzten Datenpunkt zum Durchschnitt) zu beobachten.

Nach Sichtung der Kenndaten (Abbildung 41) der verschiedenen Metalloxide konnten die Thesen verfestigt werden. Die Deaktivierung vom Eisenerz bei den ersten 25 Zyklen von 70% auf 50% Kohlenstoffumsatz ist gut zu erkennen. Ilmenits zyklenstabile Performace ist ebenfalls gut ersichtlich. Einzig Lana bestach durch deutlich bessere Reaktionskenndaten. Alle Kenndatenwerte waren deutlich besser als die der anderen beiden Sauerstoffträger und die durchschnittliche CO₂-Selektivität von 94% sprach für sich. Nur der Kohlenstoffumsatz (siehe

Abbildung 38) schwankte stark aufgrund des sinkenden stöchiometrischen Verhältnisses (ϕ) und der abweichenden Messdaten aufgrund einer Versuchspause von 14 Stunden.

Das Abriebverhalten unterschied sich stark und die Sauerstoffträger konnten in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Bei Eisenerz und Ilmenit nahm der Partikeldurchmesser um 7% und 2% zu. Aus den Literaturergebnissen von Mendiara et al. und Condori et al. [67], [71] ist zu entnehmen, dass ein Agglomerationsverhalten auszuschließen ist und der Teilchendurchmesser lediglich aufgrund des Feinanteilaustrags zu wachsen schien. Dafür sprach auch, dass bei keiner Siebanalyse ein zu berücksichtigender Massenanteil in der 0 μm Fraktion zu finden war. Lana wies hingegen eine Korndurchmesserverkleinerung von 4% auf. Unter Annahme der Verschiebung von den Massenanteilen -wie bereits mehrfach erwähnt - kann davon ausgegangen werden, dass Lana eine deutlich geringere Resistenz gegenüber Abrieb aufweist als Eisenerz beziehungsweise Ilmenit.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden fünf Sauerstoffträger charakterisiert und die Auswertung der Versuchsdaten optimiert. Darüber hinaus wurde ein Setup für Langzeitversuche entwickelt und drei Sauerstoffträger wurden im Langzeitbetrieb untersucht. An der CLC-Batch-Anlage fanden die Experimente statt und beanspruchten 150 Stunden reine Versuchszeit.

Die Ergebnisse der Charakterisierungen wurden in Spinnendiagrammen dargestellt und liefern daher ein übersichtliches, gut miteinander vergleichbares Leistungsprofil der einzelnen Metalloxide. Die Resultate reihen sich in die Untersuchungen anderer Sauerstoffträger ein und komplettieren dieses Bild.

Des Weiteren geben die Langzeitversuche Auskunft über längerfristige Auswirkungen während des Betriebs. So konnte gezeigt werden, dass Eisenerz die ersten 25 Versuche deaktiviert wird und der Kohlenstoffumsatz stark zurück ging. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Charakterisierung relevant ist, um ein Leistungsprofil zu erstellen, aber Langzeitversuche auch wichtig sind, um die schleichenden Prozesse, wie Deaktivierungen oder Verschleiß der OC beobachten zu können.

Ideale Betriebsparameter können aus den Charakterisierungsversuchen erschlossen werden und die Langzeitversuche geben eine Vorausschau, wie der Versuch im kontinuierlichen Betrieb in

Großanlagen ablaufen könnte. Das Testen neuer Brennstoffe oder Sauerstoffträger und das Hoch- und Runterfahren des Batch-Reaktors ist wesentlich kosteneffizienter. So kann mit dem Betrieb im Batch-Reaktor ein kostenmäßiger und zeitlicher Aufwand wesentlich reduziert werden. Diese Eigenschaften werden bei der Erforschung neuer Sauerstoffträger von großem Vorteil sein.

Darüber hinaus haben der Batchreaktor und das Versuchsdesign noch weiteres Entwicklungspotential. Bei den Langzeitversuchen sollte in Zukunft das stöchiometrische Verhältnis besonders beobachtet und die Probenentnahme daran angepasst werden. Es wäre von Vorteil die Langzeituntersuchung mit gleicher Zyklenanzahl durchzuführen. Dafür war der Reaktor jedoch zu fehleranfällig. Die Ursachen sind bekannt und es muss noch entschieden werden, welches die beste Reparaturlösung ist. Generell sollten die Proben aus dem Zyklon erst getrocknet und anschließend gewogen werden um genaue Aussagen über die Abriebfestigkeit tätigen zu können. Des Weiteren sollte darüber nachgedacht werden die Versuchsparameter für die Langzeitversuche pro OC neu zu berechnen, da selbst kleine Parameteränderungen bei einer hohen Zyklenanzahl einen Unterschied machen können.

Zukünftig können zu erforschende Sauerstoffträger und Brennstoffe entlang einer erprobten Route charakterisiert, sowie das Langzeitverhalten untersucht werden. Darauf aufbauend kann anschließend entschieden werden, ob aufwändigere Versuche in Pilotanlagen sinnvoll sind.

Aufbauend auf meine Versuche, sind Ilmenit und Eisenerz aussichtsreiche Sauerstoffträger. Ilmenit ist ein sehr günstiger und gut erforschter Sauerstoffträger und lieferte gute und zyklenstabile CO₂-Umsätze. Eisenerz ist in der Forschung ein weitgehend unbekannter Sauerstoffträger und konnte sich ebenfalls mit guten CO₂-Umsätzen behaupten. Einzig der Deaktivierungsprozess müsste noch genauer untersucht werden.

7 Abkürzungen und Symbole

7.1 Abkürzungen

| | |
|--|---------------------------|
| AR | Air reactor, Luftreaktor |
| (C _n H _{2m} O _p) | Brennstoffzusammensetzung |

| | |
|----------------|--|
| CCS | Carbon capture and storage |
| CLC | Chemical looping combustion |
| CLOU | Chemical Looping with Oxygen Uncoupling |
| CLOU-OC | CLOU-fähiger Sauerstoffträger |
| DCFB | Zweibettwirbelschicht (dual circulating fluidized Bed) |
| FR | Fuel reactor, Brennstoffreaktor |
| Het-CLC | (heterogene CLC) |
| ILS | (internal loop Seal) |
| KW | (Kohlenwasserstoffe) |
| LLS | (lower loop seal) |
| MFC | Mass flow controller, Massendurchflussregler |
| OC | Oxygen carrier, Sauerstoffträger |
| ppm | parts per million, Teile pro Million |
| REM | Raster-Elektronen-Mikroskop |
| TU | Technische Universität |
| ULS | (upper loop seal) Dampf fluidisierten Siphone |
| wt% | weight percent, Gewichtsprozent |
| X _C | Kohlenstoffumsatz |

7.2 Symbole

| Zeichen | Erklärung | Einheit |
|----------------|---|----------------------|
| A | Wirbelschichtquerschnitt | [m ²] |
| A_{tot} | Abriebfestigkeit | [%/h] |
| Ar | Archimedeszahl | [-] |
| AR | Agglomerationswiderstand | [kg/kg] |
| $c_{Br,C}$ | Kohlenstoffkonzentration der Holzpellets | [g/cm ³] |
| d_s | Oberflächenbezogener Durchmesser | [m] |
| d_p | Siebdurchmesser | [m] |
| d_{pi} | gemittelte Maschenweite | [m] |
| d_{pm} | durchschnittliche Partikelgröße einer Siebanalyse | [m] |

| | | |
|-----------------|---|---------------------|
| d_p^* | dimensionslose Partikeldurchmesser | [-] |
| d_{sv} | Sauterdurchmesser | [m] |
| d_v | Volumenbezogener Durchmesser | [m] |
| Fr | Froudzahl | [-] |
| g | Erdbeschleunigung | [m/s ²] |
| H_o | Brennwert des Brennstoffs | [kJ/kg] |
| H_u | Heizwert des Brennstoffs | [kJ/kg] |
| kJ | Kilo-Joule | [kJ] |
| kW | Kilo-Watt | [kW] |
| MW | Mega-Watt | [MW] |
| kW_{th} | thermische Kilo-Watt | [kW _{th}] |
| m | Masse an Bettmaterial im aktuellen Oxidierungszustand | [kg] |
| Massen-%-tr | trockene Massenprozent | [Massen-%-tr] |
| MeO_x | Metalloxid | [-] |
| MeO_{x-1} | reduziertes Metalloxid | [-] |
| M | Masse der Schüttdichtemessung | [g] |
| $m_{Br,b}$ | berechnete Brennstoffmenge pro Zyklus | [g] |
| M_C | Molmasse von Kohlenstoff | [kg/kmol] |
| $m_{C,Abg}$ | Kohlenstoff in den Abgasen | [g] |
| $m_{C,Br.}$ | Masse Kohlenstoff im Brennstoff | [kg] |
| m_{C,CH_4} | Masse Kohlenstoff im Methan gemessen | [kg] |
| $m_{C,CO}$ | Masse Kohlenstoff im Kohlenmonoxid gemessen | [kg] |
| m_{C,CO_2} | Masse an Kohlenstoff als CO ₂ gemessen | [kg] |
| m_{d,O_2} | benötigen Sauerstoff für den Brennstoff | [g] |
| $m_{D,b}$ | berechnete Dampfmenge pro Zyklus | [g] |
| $\dot{m}_{D,b}$ | berechneter Dampfmassenstrom | [kg/h] |
| $\dot{m}_{L,b}$ | berechneter Luftmassenstrom | [kg/h] |
| m_{L,O_2} | Luftsauerstoffmenge | [g] |
| m_o | Masse an Bettmaterial im oxidierten Zustand | [kg] |
| $m_{O_2,OC}$ | vom OC transportierte Sauerstoff | [g] |
| m_{OC} | Gesamtmasse des Sauerstoffträgers im Reaktor | [kg] |
| $m_{OC,Fe}$ | Bettmaterialmenge des Eisenerzes | [g] |

| | | |
|-------------------|--|---------|
| $m_{OC,Ilm}$ | Bettmaterialmenge des Ilmenits | [g] |
| $m_{OC,Red}$ | Bettmasse im reduzierten Zustand | [g] |
| $m_{OC,Ox}$ | Bettmasse im oxidierten Zustand | [g] |
| m_{OC,O_2} | vom OC freigesetzter Sauerstoff | [g] |
| $m_{OC,O_2,Red}$ | absolute Sauerstoffmasse im reduzierten Zustand | [g] |
| $m_{OC,O_2,Ox}$ | absolute Sauerstoffmasse im oxidierten Zustand | [g] |
| m_r | Masse an Bettmaterial im reduzierten Zustand | [kg] |
| $m_{s,i,Red}$ | Probenmasse aus reduzierter Phase vor Ofenbehandlung | [g] |
| $m_{s,i,Ox}$ | Probenmasse aus oxidierte Phase vor Ofenbehandlung | [g] |
| $m_{s,Ox,Red}$ | Probenmasse aus reduzierter Phase nach Ofenbehandlung | [g] |
| $m_{s,Ox,Ox}$ | Probenmasse aus oxidierte Phase nach Ofenbehandlung | [g] |
| m_{St} | Masse Sauerstoff benötigt für stöchiometrische Verbrennung | [kg] |
| m_W | Masse an Wasser, für Schüttdichtemessung | [g] |
| m_Z | abgeschiedenen Massen im Zyklon | [g] |
| $n_{C,Ab}$ | Mol an Kohlenstoff im Abgas gemessen | [mol] |
| $n_{C,B}$ | Mol an Kohlenstoff im Brennstoff vorhanden | [mol] |
| n_{CO_2} | Stoffmenge Kohlenstoffdioxid | [mol] |
| n_{CH_4} | Stoffmenge Methan | [mol] |
| n_{CO} | Stoffmenge Kohlenstoffmonoxid | [mol] |
| O_{Abgas} | Masse Sauerstoff im Abgas gemessen | [kg] |
| $O_{Brennstoff}$ | Masse Sauerstoff aus dem Brennstoff | [kg] |
| O_{OC} | Masse Sauerstoff aus dem Sauerstoffträger freigeworden | [kg] |
| $O_{Wasserdampf}$ | Masse Sauerstoff als Wasserdampf im Abgas aus Reaktion | [kg] |
| q_3 | Partikelgrößenverteilung | [kg/kg] |
| Re | Reynoldszahl | [-] |
| R_O | Sauerstofftransportkapazität | [kg/kg] |
| S_{CO_4} | Selektivität von CO_2 über den Prozess | [%] |
| S_{CH_4} | Selektivität von CH_4 über den Prozess | [%] |
| S_{CO} | Selektivität von CO über den Prozess | [%] |
| S/C -ratio | Dampf zu Kohlenstoff-Verhältnis | [-] |
| t | angenommene Verweilzeit | [s] |

| | | |
|--------------------|---|--|
| t_V | Versuchsdauer | [h] |
| T_b | berechnete Oxidationszeit | [s] |
| U | Leerrohrgeschwindigkeit | [m/s] |
| U^* | dimensionslose Geschwindigkeit | [-] |
| U_C | Grenze zw. blasenbildender & turbulenter Wirbelschicht | [m/s] |
| U_L | Lockerungsgeschwindigkeit | [m/s] |
| U_S | Schwebegeschwindigkeit | [m/s] |
| \dot{V} | Fluidvolumenstrom | [m ³ /s] |
| $\dot{V}_{L,b}$ | berechneter Luftvolumenstrom | [m ³ /s] |
| $w_{e,400\mu m}$ | Massenanteil von nach dem Versuch beim 400 μ m-Sieb | [-] |
| $w_{e,280\mu m}$ | Massenanteil von nach dem Versuch beim 280 μ m-Sieb | [-] |
| $w_{i,400\mu m}$ | Massenanteil von vor dem Versuch beim 400 μ m-Sieb | [-] |
| $w_{i,63\mu m}$ | Massenanteil von vor dem Versuch beim 63 μ m-Sieb | [-] |
| $w_{i,0\mu m}$ | Massenanteil von vor dem Versuch beim Siebboden | [-] |
| X_C | Kohlenstoffumsatz über den Prozess | [%] |
| X_S | Oxidationsgrad | [-] |
| $X_{s,oxy}$ | Oxidationsgrad im oxidierten Zustand | [-] |
| $X_{s,red}$ | Oxidationsgrad im reduzierten Zustand | [-] |
| Y_{CO_2} | Ausbeute an CO ₂ über den Prozess | [%] |
| $Y_{C,Verlust}$ | Kohlenstoffverlustanteil | [%] |
| x_i | Massenanteilen | [%] |
| ΔX_S | Differenzoxidationsgrad zw. Oxidation und Reduktion | [-] |
| $\Delta \omega$ | Abgegebene Menge Sauerstoff pro OC | [kg/kg] |
| $\Delta T_{max,M}$ | größte Temperaturdifferenz innerhalb eines Zyklus | [K] |
| ΔT_{heat} | Exotherme Wärmeabgabe | [K* _{gO₂} /g _{OC}] |
| ε | Porosität | [-] |
| λ | Luft zu Brennstoff-Verhältnis | [g] |
| η_g | Dynamische Viskosität des Gases | [Pas] |
| μ | dynamische Viskosität | [Pas] |
| ν | kinematische Viskosität | [m ² /s] |
| ρ_B | Schüttdichte | [kg/m ³] |

| | | |
|------------------------|---|----------------------|
| ρ_g | Gasdichte | [kg/m ³] |
| ρ_p | Partikeldichte | [kg/m ³] |
| $\rho_{L,950^\circ C}$ | Luftdichte bei 950 °C | [kg/m ³] |
| ϕ | Massenverhältnis für stöchiometrische Verbrennung | [-] |
| φ | OC zu Brennstoff-Verhältnis | [g] |
| ψ | Formfaktor zu Kugelform | [-] |
| ω_{Red} | Sauerstoffänderungsrate bei Reduktion | [-] |
| ω_{Ox} | Sauerstoffänderungsrate bei Oxidation | [-] |
| ω_{Holz} | Sauerstoffbedarf von Holzpellets | [kg/kg] |

7.3 Chemische Verbindungen

| | |
|--|-------------------------|
| CO ₂ | Kohlenstoffdioxid |
| H ₂ O | Wasser oder Wasserdampf |
| O ₂ | Sauerstoff |
| CO | Kohlenstoffmonoxid |
| H ₂ | Wasserstoff |
| C | Koks/Kohlenstoff |
| CH ₄ | Methan |
| C ₃ H ₈ | Propan |
| C ₅ H ₁₂ | Pentan |
| Ni | Nickel |
| Cu | Kupfer |
| Fe | Eisen |
| Mn | Mangan |
| CaSO ₄ | Calciumsulfat |
| MgO | Magnesiumoxid |
| K ₂ O | Kaliumoxid |
| CuAlO | Kupfer-Aluminiumoxid |
| CuO/Cu ₂ O | Kupfer-Redoxpaar |
| Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄ | Mangan-Redoxpaar |
| Co ₃ O ₄ /CoO | Kobalt-Redoxpaar |

| | |
|----------------------------------|-----------------|
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid |
| SiO | Siliciumoxid |
| ZrO ₂ | Zirkunoumdioxid |
| MgAl ₂ O ₄ | Magnesiospinell |

8 Abbildungsverzeichnis

8.1 Abbildungen

| | |
|--|----|
| Abbildung 1 CO ₂ -Konzentration der Atmosphäre und Temperaturdifferenz der letzten 450.000 Jahre [2] | 2 |
| Abbildung 2 CO ₂ -Konzentration in der Atmosphäre von 1958 bis 2020 gemessen in Mauna Loa, Hawaii [4]..... | 3 |
| Abbildung 3 Schema eines CLC-Verbrennungsprozesses [15]..... | 6 |
| Abbildung 4 Sauerstofftransportkapazität von verschiedenen REDOX-Systemen [18]..... | 9 |
| Abbildung 5 Das Konzept der Zweibettwirbelschicht [15]..... | 13 |
| Abbildung 6 Geldartklassen in der Wirbelschichttechnik [61]..... | 15 |
| Abbildung 7 Formen der Wirbelschicht abhängig von der Gasgeschwindigkeit [59]..... | 18 |
| Abbildung 8 links Reh-Diagramm [59] rechts Grace-Diagramm [64], beide zur Bestimmung von Fluidisierungszuständen..... | 21 |
| Abbildung 10 80kW-CLC-Anlage für feste Brennstoffe der TU Wien [79] [36]..... | 25 |
| Abbildung 9 120 kWth-Anlage für gasförmige Brennstoffe der TU Wien [35]..... | 25 |
| Abbildung 11 Anlagenplan des verwendeten Batchreaktors [78]..... | 27 |
| Abbildung 12 Schaltplan des Messtreckenwagens für die Abgasmessung [79]..... | 28 |
| Abbildung 13 Schüttdichteapparatur..... | 30 |
| Abbildung 14 Schematischer Ablauf [79] von Versuchen im Batchreaktor [83]..... | 32 |
| Abbildung 15 Spinnendiagramm nach Adanez [88]..... | 40 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 16 Spinnendiagramm nach Fleiß et al. [83]..... | 41 |
| Abbildung 17 Kohlenstoffbilanz verschiedener Sauerstoffträger bei gleicher Einstellung..... | 45 |
| Abbildung 18 Sauerstoffbilanzen verschiedener Sauerstoffträger..... | 48 |
| Abbildung 19 Wasserstoffanteile im Abgas | 49 |
| Abbildung 20 Kohlenstoffumsatz X_C in Prozent abhängig vom Fluidisierungsstrom | 50 |
| Abbildung 21 CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) in Prozent, abhängig vom Fluidisierungsstrom..... | 51 |
| Abbildung 22 CO_2 -Selektivität (SCO_2) in Prozent, abhängig vom Fluidisierungsstrom..... | 52 |
| Abbildung 23 Grace Diagramm mit den Arbeitspunkten bei Steam 2 auf U_i , sowie die unteren Punkte bei Steam 1 und Reh-Diagramm mit den Arbeitspunkten für Steam 1 auf $\varepsilon=0,6$ der verschiedenen Sauerstoffträger [64] | 53 |
| Abbildung 24 Kohlenstoffumsatz X_C der Sauerstoffträger bei 800 °C und 950 °C | 55 |
| Abbildung 25 CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) der Sauerstoffträger bei 800 °C und 950 °C | 55 |
| Abbildung 26 CO_2 -Selektivität SCO_2 der Sauerstoffträger bei unterschiedlichen Temperaturen..... | 56 |
| Abbildung 27 Kohlenstoffbilanz aller OC vom Modus Fuel 1 und Steam 1 auf den Kohlenstoff im Brennstoff normiert..... | 58 |
| Abbildung 28 Kohlenstoffumsatz (X_C) bei verschiedenen Brennstoffmengen von den zu charakterisierenden Sauerstoffträgern..... | 59 |
| Abbildung 29 CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) bei verschiedenen Brennstoffmengen von den zu charakterisierenden Sauerstoffträgern..... | 59 |
| Abbildung 30 CO_2 -Selektivität (SCO_2) bei verschiedenen Brennstoffmengen von den zu charakterisierenden Sauerstoffträgern..... | 60 |
| Abbildung 31 Flächenanteile nach Priorisierung von 1 bis 3 und die Summe der Flächen der verschiedenen OC | 63 |
| Abbildung 32 Spinnendiagramme von Olivin, Ilmenit mit Kalk, Ilmenit aktiv, Eisenerz und Siderit.. | 64 |
| Abbildung 33 Kohlenstoffbilanz von Eisenerz..... | 67 |
| Abbildung 34 Kohlenstoffbilanz von Ilmenit | 67 |
| Abbildung 35 Kohlenstoffbilanz von Lana..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 36 Sauerstoffbilanz von Eisenerz..... | 69 |
| Abbildung 37 Sauerstoffbilanz von Ilmenit..... | 70 |
| Abbildung 38 Sauerstoffbilanz von Lana | 71 |
| Abbildung 39 Kohlenstoffumsatz (X_C) von Eisenerz, Ilmenit und Lana..... | 72 |
| Abbildung 40 CO_2 -Ausbeute (Y_{CO_2}) von Eisenerz, Ilmenit und Lana..... | 73 |
| Abbildung 41 CO_2 -Selektivität (S_{CO_2}) von Eisenerz, Ilmenit und Lana | 74 |
| Abbildung 42 Siebanalyse vorher/nachher, Gewichtsprozent über Maschenweite von Eisenerz und Mittelwerte | 76 |
| Abbildung 43 Siebanalyse vorher/nachher, Gewichtsprozent über Maschenweite von Ilmenit und Mittelwerte | 77 |
| Abbildung 44 Siebanalyse vorher/nachher, Gewichtsprozent über Maschenweite von Lana und Mittelwerte | 77 |

8.2 Tabellen

| | |
|--|----|
| Tabelle 1 wichtige Äquivalenzdurchmesser und deren Eigenschaften..... | 14 |
| Tabelle 2 Berechnung vom Sauterdurchmesser, Formfaktor sowie der Porosität..... | 15 |
| Tabelle 3 wichtige dimensionslose Kennzahlen für die Berechnung [59]..... | 19 |
| Tabelle 4 wichtige Eigenschaften der verschiedenen Sauerstoffträger [80], [81]..... | 29 |
| Tabelle 5 Brennstoffanalyse der festen Brennstoffe | 31 |
| Tabelle 6 diese Prozessparameter wurden während der Charakterisierung der Sauerstoffträger variiert | 33 |
| Tabelle 7 Werte für Berechnung [85], [86]..... | 35 |
| Tabelle 8 berechnete Werte für die Langzeitversuche (LZV) | 36 |
| Tabelle 9 Fluidisierungsmengen der verschiedenen Sauerstoffträger verglichen mit den berechneten Werten..... | 54 |
| Tabelle 10 Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses am Beispiel von Ilmenit..... | 57 |

9 Literaturverzeichnis

- [1] Smil V., *Energy transitions: history, requirements, prospects*. ABC-CLIO, 2010.
- [2] J. Cook, “Behauptung: „Der CO₂-Anstieg ist nicht Ursache, sondern Folge des Klimawandels“,” *Klimafakten.de*, 2010.
- [3] R. Tans PK, “Trends in Atmospheric Carbon Dioxide,” *www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/:Scripps Institution of Oceanography*, 2019.
- [4] Dr. Pieter Tans, “<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>,” *NOAA/ESRL*, 2022.
- [5] T. and D. Q. Stocker, “Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” 2013.
- [6] Umweltbundesamt, “Elfter Umweltkontrollbericht – Klimaschutz.,” [cited 2016; REP-0600].
- [7] WORKING GROUP III, “CONTRIBUTION TO THE IPCC SIXTH ASSESSMENT REPORT (AR6),” *https://report.ipcc.ch/ar6wg3/pdf/IPCC_AR6_WGIII_FinalDraft_FullReport.pdf*, 2022.
- [8] S. , D. Q. and M. M. Solomon, “Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC,” 2007.
- [9] International Energy Agency, “Energy Technology Perspectives: 495 Scenarios & Strategies To 2050,” 2008.
- [10] H. A. Alalwan and A. H. Alminshid, “CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique,” *Science of the Total Environment*, vol. 788. 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147850.
- [11] S. Mukherjee, P. Kumar, A. Yang, and P. Fennell, “Energy and exergy analysis of chemical looping combustion technology and comparison with pre-combustion and oxy-fuel combustion technologies for CO₂ capture,” *J Environ Chem Eng*, vol. 3, no. 3, 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.07.018.

- [12] T. Gauthier, M. Yazdanpanah, A. Forret, B. Amblard, A. Lambert, and S. Bertholin, “CLC, a promising concept with challenging development issues,” *Powder Technol*, vol. 316, 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.01.003.
- [13] W. K. Lewis, E. R. Gilliland, and G. T. McBride, “Gasification of Carbon by Carbon Dioxide in Fluidized Powder Bed,” *Ind Eng Chem*, vol. 41, no. 6, pp. 1213–1226, Jun. 1949, doi: 10.1021/ie50474a017.
- [14] M. Ishida and H. Jin, “A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics,” *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, vol. 27, no. 3, pp. 296–301, 1994, doi: 10.1252/jcej.27.296.
- [15] H. H. S. P. Robert Pachler, “Chemical Looping Combustion – A sustainable combustion technology for negative emission energy production,” 2019.
- [16] J. Adánez and A. Abad, “Chemical-looping combustion: Status and research needs,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, no. 4, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.09.002.
- [17] E. Jerndal, T. Mattisson, I. Thijs, F. Snijkers, and A. Lyngfelt, “NiO particles with Ca and Mg based additives produced by spray- drying as oxygen carriers for chemical-looping combustion,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 479–486, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.064.
- [18] J. Adánez, A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L. F. de Diego, and F. García-Labiano, “Chemical looping combustion of solid fuels,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 65, pp. 6–66, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2017.07.005.
- [19] H. LEION, T. MATTISSON, and A. LYNGFELT, “Solid fuels in chemical-looping combustion,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 180–193, Apr. 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00117-X.
- [20] T. Mattisson, A. Lyngfelt, and H. Leion, “Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 3, no. 1, pp. 11–19, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.ijggc.2008.06.002.
- [21] A. Lyngfelt, “Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion - 4 000 h of Operational Experience,” *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles*, vol. 66, no. 2, pp. 161–172, Mar. 2011, doi: 10.2516/ogst/2010038.

- [22] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. de Diego, “Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 38, no. 2, pp. 215–282, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- [23] P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion,” *Fuel*, vol. 83, no. 9, pp. 1215–1225, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2003.11.013.
- [24] K. Mayer, S. Penthor, T. Pröll, and H. Hofbauer, “The different demands of oxygen carriers on the reactor system of a CLC plant – Results of oxygen carrier testing in a 120 kWth pilot plant,” *Appl Energy*, vol. 157, pp. 323–329, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.053.
- [25] K. Mayer, S. Piesenberger, S. Penthor, T. Pröll, and H. Hofbauer, “Chemical Looping Combustion Using Two Different Perovskite Based Oxygen Carriers: A Pilot Study,” *Energy Technology*, vol. 6, no. 12, pp. 2333–2343, Dec. 2018, doi: 10.1002/ente.201800244.
- [26] A. Lyngfelt, A. Brink, Ø. Langørgen, T. Mattisson, M. Rydén, and C. Linderholm, “11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go?,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 88, pp. 38–56, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.IJGGC.2019.05.023.
- [27] H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 447–453, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.060.
- [28] T. , S. G. , M. K. , & H. H. Pröll, *The impact of reaction mechanism on the design of continuously operating CLC systems - nickel based versus copper based oxygen carriers*. 2012.
- [29] I. Adánez-Rubio *et al.*, “Investigation of Combined Supports for Cu-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU),” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 7, pp. 3918–3927, Jul. 2013, doi: 10.1021/ef401161s.
- [30] L. F. de Diego, P. Gayán, F. García-Labiano, J. Celaya, A. Abad, and J. Adánez, “Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration,” *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 5, pp. 1850–1856, Sep. 2005, doi: 10.1021/ef050052f.

- [31] Y. Wen, Z. Li, L. Xu, and N. Cai, “Experimental Study of Natural Cu Ore Particles as Oxygen Carriers in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU),” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3919–3927, Jun. 2012, doi: 10.1021/ef300076m.
- [32] J. Adánez, P. Gayán, J. Celaya, L. F. de Diego, F. García-Labiano, and A. Abad, “Chemical Looping Combustion in a 10 kW_{th} Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 17, pp. 6075–6080, Aug. 2006, doi: 10.1021/ie060364l.
- [33] R. F. Pachler, S. Penthor, K. Mayer, and H. Hofbauer, “Fate of sulfur in chemical looping combustion of gaseous fuels using a Perovskite oxygen carrier,” *Fuel*, vol. 241, pp. 432–441, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.12.054.
- [34] S. Penthor, F. Zerobin, K. Mayer, T. Pröll, and H. Hofbauer, “Investigation of the performance of a copper based oxygen carrier for chemical looping combustion in a 120 kW pilot plant for gaseous fuels,” *Appl Energy*, vol. 145, pp. 52–59, May 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.079.
- [35] Ø. Langørgen, I. Saanum, and N. E. L. Haugen, “Chemical Looping Combustion of Methane Using a Copper-based Oxygen Carrier in a 150 kW Reactor System,” *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 352–360, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1177.
- [36] A. Cabello *et al.*, “Long-lasting Cu-based oxygen carrier material for industrial scale in Chemical Looping Combustion,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 52, pp. 120–129, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijggc.2016.06.023.
- [37] M. Arjmand, A.-M. Azad, H. Leion, A. Lyngfelt, and T. Mattisson, “Prospects of Al₂O₃ and MgAl₂O₄-Supported CuO Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU),” *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 11, pp. 5493–5502, Nov. 2011, doi: 10.1021/ef201329x.
- [38] Q. Imtiaz, M. Broda, and C. R. Müller, “Structure–property relationship of co-precipitated Cu-rich, Al₂O₃- or MgAl₂O₄-stabilized oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU),” *Appl Energy*, vol. 119, pp. 557–565, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.01.007.
- [39] P. Gayán, C. R. Forero, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, and J. Adánez, “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, no. 3, pp. 1316–1326, Mar. 2011, doi: 10.1021/ef101583w.

- [40] X. Tian, Y. Wei, and H. Zhao, “Using a hierarchically-structured CuO@TiO₂-Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping air separation in a paralleled fluidized bed reactor,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 611–618, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.084.
- [41] M. Arjmand, A.-M. Azad, H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Evaluation of CuAl₂O₄ as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 43, pp. 13924–13934, Oct. 2012, doi: 10.1021/ie300427w.
- [42] J. P. W. F. LAKKE and A. W. TEELKEN, “Amino acid abnormalities in cerebrospinal fluid of patients with parkinsonism and extrapyramidal disorders,” *Neurology*, vol. 26, no. 5, pp. 489–489, May 1976, doi: 10.1212/WNL.26.5.489.
- [43] N. Berguerand and A. Lyngfelt, “Design and operation of a 10kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal,” *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2713–2726, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.03.008.
- [44] N. BERGUERAND and A. LYNGFELT, “The use of petroleum coke as fuel in a 10kW_{th} chemical-looping combustor,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 169–179, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.ijggc.2007.12.004.
- [45] N. Berguerand and A. Lyngfelt, “Chemical-Looping Combustion of Petroleum Coke Using Ilmenite in a 10 kW_{th} Unit—High-Temperature Operation,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 10, pp. 5257–5268, Oct. 2009, doi: 10.1021/ef900464j.
- [46] P. Markström, C. Linderholm, and A. Lyngfelt, “Operation of a 100 kW chemical-looping combustor with Mexican petroleum coke and Cerrejón coal,” *Appl Energy*, vol. 113, pp. 1830–1835, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.APENERGY.2013.04.066.
- [47] N. Berguerand and A. Lyngfelt, “Operation in a 10 kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuel—Testing with a Mexican petroleum coke,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 407–414, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.055.
- [48] A. Thon, M. Kramp, E.-U. Hartge, S. Heinrich, and J. Werther, “Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping combustion of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier,” *Appl Energy*, vol. 118, pp. 309–317, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.11.023.
- [49] C. Linderholm, M. Schmitz, P. Knutsson, and A. Lyngfelt, “Chemical-looping combustion in a 100-kW unit using a mixture of ilmenite and manganese ore as oxygen carrier,” *Fuel*, vol. 166, pp. 533–542, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.015.

- [50] A. Abad *et al.*, “Comparative Evaluation of the Performance of Coal Combustion in 0.5 and 50 kWth Chemical Looping Combustion Units with Ilmenite, Redmud or Iron Ore as Oxygen Carrier,” *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 285–301, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1170.
- [51] H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 2307–2315, Apr. 2009, doi: 10.1021/ef8008629.
- [52] P. Kolbitsch, T. Pröll, J. Bolhar-Nordenkamp, and H. Hofbauer, “Design of a Chemical Looping Combustor using a Dual Circulating Fluidized Bed (DCFB) Reactor System,” *Chem Eng Technol*, vol. 32, no. 3, pp. 398–403, Mar. 2009, doi: 10.1002/ceat.200800378.
- [53] T. Pröll, P. Kolbitsch, J. Bolhar-Nordenkamp, and H. Hofbauer, “A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes,” *AIChE Journal*, vol. 55, no. 12, pp. 3255–3266, Dec. 2009, doi: 10.1002/aic.11934.
- [54] J. Bolhar-Nordenkamp, T. Pröll, P. Kolbitsch, and H. Hofbauer, “Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 19–25, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.005.
- [55] P. Kolbitsch, T. Pröll, J. Bolhar-Nordenkamp, and H. Hofbauer, “Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1465–1472, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.192.
- [56] S. Penthor *et al.*, “Chemical-looping combustion of raw syngas from biomass steam gasification – Coupled operation of two dual fluidized bed pilot plants,” *Fuel*, vol. 127, pp. 178–185, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.01.062.
- [57] S. Penthor, K. Mayer, T. Pröll, and H. Hofbauer, “Experimental Study of the Path of Nitrogen in Chemical Looping Combustion Using a Nickel-Based Oxygen Carrier,” *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 10, pp. 6604–6609, Oct. 2014, doi: 10.1021/ef500744f.
- [58] K. Mayer, E. Schanz, T. Pröll, and H. Hofbauer, “Performance of an iron based oxygen carrier in a 120 kWth chemical looping combustion pilot plant,” *Fuel*, vol. 217, pp. 561–569, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.01.014.
- [59] M. Bohnet, “Mechanische Verfahrenstechnik.,” *Weinheim : Wiley-VCH.*, 2004.

- [60] D. Geldart, “Types of gas fluidization,” *Powder Technol*, vol. 7, no. 5, pp. 285–292, May 1973, doi: 10.1016/0032-5910(73)80037-3.
- [61] D. Wang and L. S. Fan, “Particle characterization and behavior relevant to fluidized bed combustion and gasification systems,” *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, pp. 42–76, Jan. 2013, doi: 10.1533/9780857098801.1.42.
- [62] J. , A. A. and T. K. Grace, *Circulatin Fluidized Beds. Balckie Academic and Professional*. 1996.
- [63] J. R. Grace, “Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions,” *Can J Chem Eng*, vol. 64, no. 3, pp. 353–363, Jun. 1986, doi: 10.1002/cjce.5450640301.
- [64] J. C. Schmid, T. Pröll, H. Kitzler, C. Pfeifer, and H. Hofbauer, “Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier,” *Biomass Convers Biorefin*, vol. 2, no. 3, pp. 229–244, Sep. 2012, doi: 10.1007/s13399-012-0035-5.
- [65] H. H. Pröll T, “A dual fluidized bed system for chemical looping combustion of solid fuels,” 2010.
- [66] H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1947–1958, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.11.037.
- [67] Reed T., “Biomass gasification principles and technology, noyes data corporation.” *noyes data corporation. Part Ridge, New Jersey, USA* , 1981.
- [68] A. Lyngfelt, “Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development,” *Appl Energy*, vol. 113, pp. 1869–1873, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.05.043.
- [69] A. Lyngfelt and C. Linderholm, “Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels - Status and Recent Progress,” in *Energy Procedia*, 2017. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1179.
- [70] T. Mendiara *et al.*, “Chemical Looping Combustion of different types of biomass in a 0.5 kWth unit,” *Fuel*, vol. 211, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.113.
- [71] T. Mendiara, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, and J. Adánez, “Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 19, 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2013.09.012.

- [72] T. Mendiara *et al.*, “Chemical Looping Combustion of Biomass: An Approach to BECCS,” *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 6021–6029, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1737.
- [73] I. Adánez-Rubio, A. Abad, P. Gayán, L. F. De Diego, F. García-Labiano, and J. Adánez, “Biomass combustion with CO₂ capture by chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU),” *Fuel Processing Technology*, vol. 124, pp. 104–114, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.FUPROC.2014.02.019.
- [74] I. Adánez-Rubio *et al.*, “Chemical looping combustion of biomass: CLOU experiments with a Cu-Mn mixed oxide,” *Fuel Processing Technology*, vol. 172, pp. 179–186, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.FUPROC.2017.12.010.
- [75] Editor. S. Penthor, “First results from an 80 kW dual fluidized bed pilot unit for solid fuels at TU Wien, in 5th International Conference on Chemical Looping,” *Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering of TU Wien: Park City, Utah, USA.*, 2018.
- [76] P. Ohlemüller, J. Ströhle, and B. Epple, “Chemical looping combustion of hard coal and torrefied biomass in a 1 MW th pilot plant,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 65, pp. 149–159, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijggc.2017.08.013.
- [77] Penthor S., “Chemical looping combustion of biomass for below zero emission energy production,” *Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering. PhD. Vienna University of Technology*, 2015.
- [78] S. Parzer, “Design, Errichtung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage für innovative Wirbelschichtprozesse [Diploma Thesis, Technische Universität Wien]. *repositUM.*,” 2018.
- [79] B. Fleiß, “Untersuchung zur Übertragbarkeit von Versuchsergebnissen zwischen Versuchsanlagen verschiedener Größe; [Diploma Thesis, Technische Universität Wien,]” 2019.
- [80] G. Baldauf-Sommerbauer, S. Lux, J. Wagner, and M. Siebenhofer, “Determination of the kinetic triplet by an isoconversional and a regression method applied to the decomposition of mineral iron carbonate in nitrogen,” *Thermochim Acta*, vol. 649, pp. 1–12, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.TCA.2017.01.001.

- [81] S. Bock, M. Pauritsch, S. Lux, and V. Hacker, “Natural iron ores for large-scale thermochemical hydrogen and energy storage,” *Energy Convers Manag*, vol. 267, p. 115834, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2022.115834.
- [82] N. Khakpoor, E. Mostafavi, N. Mahinpey, and H. De la Hoz Siegler, “Oxygen transport capacity and kinetic study of ilmenite ores for methane chemical-looping combustion,” *Energy*, vol. 169, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.12.056.
- [83] B. Fleiß, S. Penthor, S. Müller, H. Hofbauer, and J. Fuchs, “Holistic assessment of oxygen carriers for chemical looping combustion based on laboratory experiments and validation in 80 kW pilot plant,” *Fuel Processing Technology*, vol. 231, 2022, doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107249.
- [84] P. Kolbitsch, T. Pröll, J. Bolhar-Nordenkampf, and H. Hofbauer, “Characterization of Chemical Looping Pilot Plant Performance via Experimental Determination of Solids Conversion,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1450–1455, Mar. 2009, doi: 10.1021/ef8008184.
- [85] F. Benjamin, P. Juraj, F. Josef, M. Stefan, and H. Hermann, “Synthetic oxygen carrier C28 compared to natural ores for chemical looping combustion with solid fuels in 80 kWth pilot plant experiments,” *Fuel*, vol. 334, p. 126816, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.126816.
- [86] B. Fleiß, S. Penthor, S. Müller, H. Hofbauer, and J. Fuchs, “Holistic assessment of oxygen carriers for chemical looping combustion based on laboratory experiments and validation in 80 kW pilot plant,” *Fuel Processing Technology*, vol. 231, p. 107249, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.FUPROC.2022.107249.
- [87] S. Piesenberger, “Evaluierung von Mn-basierten Sauerstoffträgern für Chemical Looping Combustion [Diploma Thesis, Technische Universität Wien]. *repositUM*. ,” 2018.
- [88] A. Cabello *et al.*, “Qualification of operating conditions to extend oxygen carrier utilization in the scaling up of chemical looping processes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 430, p. 132602, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132602.
- [89] S. Liu *et al.*, “Long-term coal chemical looping gasification using a bimetallic oxygen carrier of natural hematite and copper ore,” *Fuel*, vol. 309, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122106.

- [90] R. Zacharias, S. Bock, and V. Hacker, “The impact of manufacturing methods on the performance of pelletized, iron-based oxygen carriers for fixed bed chemical looping hydrogen in long term operation,” *Fuel Processing Technology*, vol. 208, p. 106487, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.FUPROC.2020.106487.
- [91] C. Kuang, S. Wang, S. Lv, J. Cai, M. Luo, and J. Zhao, “Comparison of metallic oxide, natural ore and synthetic oxygen carrier in chemical looping combustion process,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 34, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.060.
- [92] O. Condori, F. García-Labiano, L. F. de Diego, M. T. Izquierdo, A. Abad, and J. Adánez, “Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126679.