



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Design, Errichtung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage für innovative Wirbelschichtprozesse

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer
Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan Penthor
Projektass. Dipl.-Ing. Robert Pachler

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

von

Sebastian Parzer

01126861

Edenwiesen 1
4776 Diersbach

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan Penthor und Dipl.-Ing. Robert Pachler für die hilfreiche Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für die lehrreiche Zeit und gute Zusammenarbeit beim Aufbau der Anlage.

Weiter möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe Zero Emission Technologies für das sehr gute Arbeitsklima bedanken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Studienkolleginnen und Studienkollegen, welche mich während der schönen Zeit an der TU Wien begleitet haben.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie danken, meinen Eltern und meinen Geschwistern, für die volle Unterstützung und die Ermöglichung dieses Studiums.

Kurzfassung

Unter Carbon capture and storage (CCS) werden unterschiedliche Technologien zusammengefasst, welche alle dasselbe Ziel verfolgen, nämlich CO₂-Emissionen zu reduzieren. Chemical looping combustion (CLC) gehört zu diesen Technologien und ermöglicht die Abscheidung von CO₂ ohne erhebliche Energieeinbußen. Im Gegensatz zu einer normalen Verbrennung wird bei CLC der Brennstoff nicht mit der Verbrennungsluft in Kontakt gebracht, sondern es wird ein Sauerstoffträger verwendet, welcher den Transport des Sauerstoffs von Verbrennungsluft zu Brennstoff übernimmt. Dies gewährleistet ein Abgas, welches hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf besteht. Die Verwendung von Biomasse als Brennstoff mit anschließender CO₂-Speicherung ermöglicht dadurch sogar negative CO₂-Emissionen.

In dieser Arbeit wird eine Versuchsanlage im Labormaßstab vorgestellt, mit welcher die Prozesse der CLC-Technologie untersucht werden können. Diese Anlage besteht aus einem Wirbelschichtreaktor, welcher im Batch-Betrieb abwechselnd mit Luft und mit Dampf fluidisiert wird. Dadurch können Versuche im Heißbetrieb, mit unterschiedlichen Sauerstoffträgern und Brennstoffen, bei verschiedenen Betriebszuständen durchgeführt werden. Es ist die Verwendung von festen wie auch gasförmigen Brennstoffen vorgesehen, wobei der Fokus auf der Verwendung von biogenen Festbrennstoffen liegt.

Der Versuchsstand besteht aus einem Gasvorwärmer, dem Reaktor, der Festbrennstoffdosierung, einer Entnahmevorrichtung für Feststoffproben und der Abgasstrecke mit Post-Oxidationskatalysator. Um Aussagen über die Vorgänge im Reaktor treffen zu können, wird Abgas entnommen und deren Zusammensetzung analysiert.

Der Test der elektrischen Heizungen stellte den ersten Schritt der Inbetriebnahme der Versuchsanlage dar. Bei weiteren Testläufen wurde der Druckverlust des Düsenbodens sowie der Wirbelschicht inkl. Düsenboden gemessen. Die ersten Versuche im CLC-Betrieb wurden mit Ilmenit als Sauerstoffträger und Holzpellets als Brennstoff durchgeführt. Dabei konnte ein Kohlenstoffumsatz von ca. 70-80% erreicht werden. Die Oxidationsrate des Sauerstoffträgers wurde bei einem Versuch ermittelt und beträgt ca. 95%.

Zusammenfassend ermöglicht der Versuchsstand umfassende Untersuchungen von unterschiedlichen Sauerstoffträgern und Brennstoffen und kann somit einen Beitrag zur weiteren Forschung im Bereich CLC beitragen.

Abstract

Carbon capture and storage (CCS) summarizes different technologies that all pursue the same goal of reducing CO₂ emissions from industrial processes. One of these promising carbon capture technologies is chemical looping combustion (CLC), which combines a combustion process with inherent CO₂ separation and therefore almost no energy penalty. Unlike normal combustion, in CLC the fuel is never in contact with the combustion air. Instead, an oxygen carrier is used to transport the oxygen from the combustion air to the fuel. This is resulting in an exhaust gas stream, which consists mainly of CO₂ and water vapor. The use of biomass as a fuel in CLC with subsequent CO₂ storage even allows negative CO₂ emissions.

In this work, a laboratory-scale pilot plant will be presented, which allows the investigation of ongoing processes in CLC. This plant consists of one fluidized bed reactor which is operated in batch mode. Which means, that alternately air and steam is used for fluidization and thus simulates the processes of a circulating fluidized bed plant. As a result, experiments can be carried out with different oxygen carriers and fuels at different operating conditions. Both solid and gaseous fuels can be used, in which the focus is on the use of solid biofuels.

The main parts of the testing facility are a gas preheater, a fluidized bed reactor, a solid fuel dosing system, a solid sampling device and the post-oxidation catalyst. For the investigation of ongoing processes, the exhaust gas is being analyzed.

Testing the electric heaters represented the first step of the commissioning. In further test runs the pressure loss of the nozzle plate as well as the fluidized bed including the nozzle plate have been measured. The first CLC experiments were carried out with ilmenite as an oxygen carrier and wood pellets as a fuel. A carbon conversion of about 70-80% has been achieved. The oxidation rate of the oxygen carrier was determined in one experiment and is about 95%.

Concluding, this pilot plant allows a wide range of studies of different oxygen carriers and fuels and can thus contribute to further research in the area of CLC.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Klimawandel	1
1.2	Klimaschutzstrategien und globaler Energiebedarf	3
1.3	Biomasse zur Energieproduktion	4
1.4	CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung	5
1.4.1	Gründe für die CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung.....	5
1.4.2	Schritte der CO ₂ -Abscheidung und –Speicherung	6
1.4.3	Technologien zur CO ₂ -Abscheidung	7
1.4.4	Chemical Looping Combustion (CLC).....	8
1.5	Bioenergie in Kombination mit CO ₂ -Abscheidung und Speicherung (Bio-CCS)...	9
1.6	Motivation und Ziele der vorliegenden Arbeit	9
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	Wirbelschichttechnik	10
2.1.1	Partikelklassifizierung	10
2.1.2	Betriebsarten von Wirbelschichten.....	12
2.2	Chemical Looping Combustion	15
2.2.1	Prozessbeschreibung	15
2.2.2	Sauerstoffträger	18
2.2.3	Reaktordesign	19
2.3	Batch-Reaktoren zur Prozessentwicklung.....	20
3	Anlagenkonzeption	24
3.1	Anforderungen an die Anlage	24
3.2	Aufbau der gesamten Anlage	25
3.3	Auslegung der Wirbelschicht	27
3.4	Anlagenteile.....	32
3.4.1	Reaktor.....	32
3.4.2	Gasvorwärmer	32
3.4.3	Brennstoffdosierung.....	34
3.4.4	Entnahmevorrichtung für Feststoffproben	35
3.4.5	Post-Oxidationskatalysator	36
3.5	Messequipment	37
4	Ergebnisse und Diskussion	41

4.1	Inbetriebnahme.....	41
4.1.1	Elektrische Heizungen.....	41
4.1.2	Druckverlust des Düsenbodens und der Wirbelschicht	42
4.1.3	Festbrennstoffdosierung	44
4.1.4	Überprüfung des Post-Oxidationskatalysators	45
4.2	Versuche im CLC Modus.....	47
4.2.1	Eingesetzter Sauerstoffträger	47
4.2.2	Brennstoff.....	47
4.2.3	Versuchsdurchführung.....	48
4.2.4	Kohlenstoffbilanz und Ergebnisse.....	53
4.2.5	Sauerstoffumwandlungsrate und Sauerstoffbilanz	58
5	Schlussfolgerung und Ausblick	60
6	Notationen.....	62
6.1	Abkürzungen	62
6.2	Symbole	62
	Abbildungen.....	65
	Tabellen.....	67
	Literatur.....	68

1 Einleitung

1.1 Klimawandel

Energie stellt für uns Menschen einen wichtigen Bestandteil unseres Alltages dar. Seit jeher wurden Sonne, Wind, Wasser und Biomasse genutzt, um Energie zu erzeugen. Durch die industrielle Entwicklung konnten diese Energiequellen jedoch den Bedarf nicht decken und somit wurden immer mehr fossile Energiequellen verwendet. Vor allem seit dem letzten Jahrhundert steigt der Energieverbrauch stark an. Die gesamte bereitgestellte Primärenergie stieg von 5.523 Mtoe auf 13.647 Mtoe in der Zeit von 1971 bis 2015 [1]. Dies entspricht annähernd einer 2,5-fachen Steigerung. Die Menge an Primärenergie wird in Millionen Tonnen Öl Äquivalent (Mtoe) angegeben.

Mit diesem steigenden Energieverbrauch und den dadurch verursachten CO₂-Emissionen gehen Veränderungen des Klimas einher. Der letzte Bericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) von 2014 listet beobachtete Veränderungen der letzten Jahrzehnte. In der Atmosphäre wurde eine Erwärmung der mittleren Oberflächentemperatur von 0,85°C zwischen 1880 und 2012 gemessen. Weiter ist in der Zeit von 1971 bis 2010 die Meeresoberflächentemperatur um durchschnittlich 0,11°C pro Jahrzehnt gestiegen. Die Erwärmung der Weltmeere ist ein Resultat der erhöhten Energieaufnahme im Klimasystem der Erde. Zusätzlich konnte eine Veränderung des Salzgehaltes beobachtet werden. Dies kann auf eine Veränderung der Verdunstungs- und Niederschlagszonen über den Ozeanen zurückgeführt werden, da durch erhöhte Verdunstungen der Salzgehalt im Meer steigt und durch einen erhöhten Niederschlag der Salzgehalt im Meer sinkt. Der Anstieg des Meeresspiegels ist vor allem durch das Schmelzen von Eis am Nordpol und der Gletscher begründet. Der durchschnittliche Meeresspiegel stieg um 0,19 m zwischen 1901 und 2010 [2].

Um den Klimawandel verstehen zu können, ist es wichtig, den Energiehaushalt der Erde zu kennen. Dieser ist vor allem von der Sonne abhängig. 30% der Energie welche von der Sonne ausgeht, erreichen die Erde nicht und nur 50% der Energie welche auf die Erde trifft, erreicht auch die Erdoberfläche. Von der Energiemenge, welche auf die Erdoberfläche trifft, wird ein Teil absorbiert und in Wärme umgewandelt und ein weiterer Teil wird als langwellige Strahlung wieder in die Atmosphäre reflektiert. Jedoch verhindern Gase in der Atmosphäre, dass diese Strahlung die Atmosphäre wieder verlässt. Dieser Effekt wird auch Treibhauseffekt genannt. Die Treibhausgase (z.B. Wasserdampf, Kohlendioxid und

Methan) können natürlichen Ursprungs oder menschlichen Ursprungs sein. Wobei der steigende Anteil an Treibhausgasen menschlichen Ursprungs zur Erderwärmung führt. [3]

In der folgenden Abbildung 1.1 ist die Entwicklung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre der letzten Jahre aufgetragen. Auf Hawaii werden seit 1974 Daten ermittelt, welche relativ gut der weltweiten Durchschnittskonzentration entsprechen. Es ist zu sehen, dass die CO₂-Konzentration in den letzten 45 Jahren um 25% gestiegen ist und eine Trendumkehr noch nicht in Sichtweite ist. Diesen Anstieg gilt es zu minimieren um den Klimawandel zu unterbinden.

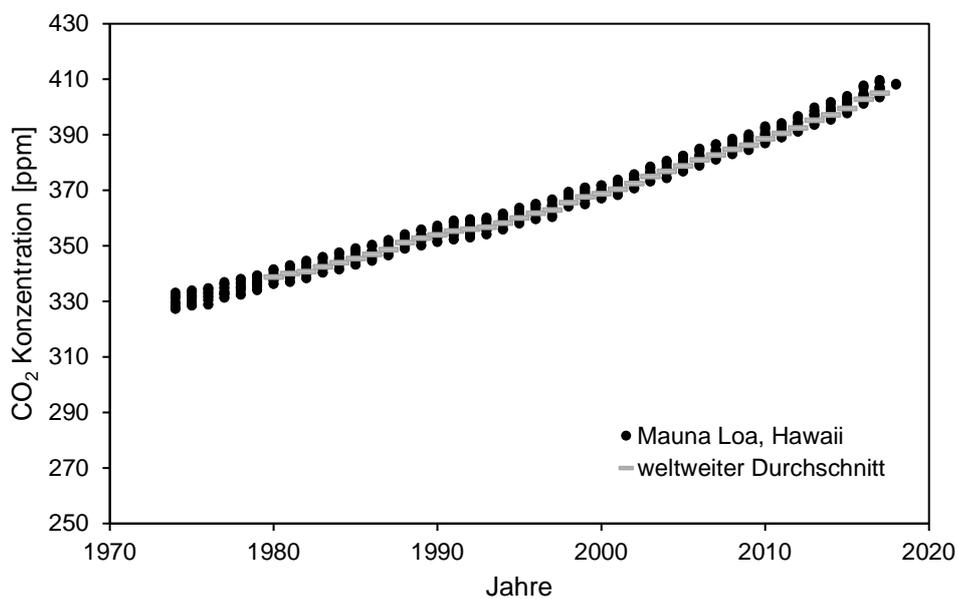


Abbildung 1.1 Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre [4]

Vor allem der Energiesektor trägt einen erheblichen Teil zu den steigenden Treibhausgasen bei [5]. In Abbildung 1.2 ist der Ursprung der menschlichen Treibhausgase dargestellt. Mit 68% stellt der Bereich Energie den größten Anteil dar.

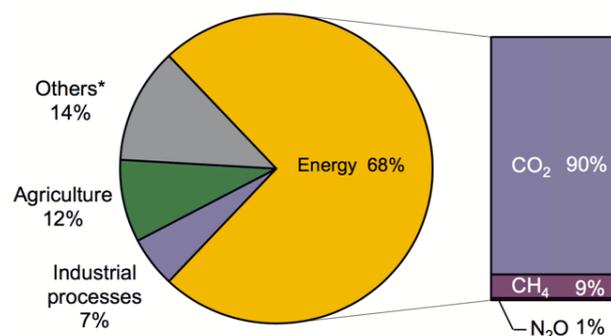


Abbildung 1.2 Aufteilung der Treibhausgase menschlichen Ursprungs [5]

1.2 Klimaschutzstrategien und globaler Energiebedarf

Im Bericht „Energy Technology Perspectives 2012“ [6] der Internationalen Energieagentur (IEA) wurden drei Szenarien vorgestellt, welche unterschiedliche Wege der Energiegewinnung bis 2050 vergleichen. Dabei wird eindeutig gezeigt, dass es unausweichlich ist bestehende Energiegewinnungsarten zu überdenken, um die Auswirkungen des Klimawandels möglichst gering zu halten. Die Szenarien unterscheiden sich nach dem 6°C-, 4°C- oder 2°C-Anstieg der globalen Temperatur. Diese werden im Folgenden als 6DS, 4DS und 2DS bezeichnet.

Wird der Klimaschutz von politischen Entscheidungsträgern nicht beachtet und werden keine geeigneten Maßnahmen ergriffen, so werden die CO₂ Emissionen stark ansteigen und bis 2050 zu einem globalen Temperaturanstieg von 6°C führen. Bei den CO₂-Emissionen bedeutet das eine Verdoppelung gegenüber 2009. Dies resultiert aus dem steigenden Energiebedarf und der Fortsetzung der Nutzung fossiler Energieträger. Um die globale Erwärmung auf 4°C zu limitieren, ist es notwendig den Energiebedarf zu minimieren und mit Hilfe von neuen Technologien die Emissionen zu reduzieren. Die IEA bezeichnet dieses Ziel als erreichbar, jedoch ist eine politische Entschlossenheit notwendig. [6]

Um die Einflüsse auf die Umwelt durch den Temperaturanstieg möglichst gering zu halten, wurde bei den Verhandlungen zum „Paris Agreement“ [7] der United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) vereinbart, dass die globale Erwärmung auf 2°C limitiert wird. Dadurch ist nur das 2DS für die Zukunft von Bedeutung. Dies macht radikale Änderungen im Energiesektor notwendig. So ist eine Reduktion der CO₂-Emissionen, welche aus der Energiegewinnung resultieren, um 50% erforderlich. Solche Einsparungen sind nur mit neuen Technologien und geeigneten politischen Rahmenbedingungen möglich. Zusätzlich müssen verschiedenste Technologien kombiniert werden, um eine nachhaltige Reduktion der Emissionen zu ermöglichen. [6]

Die IEA geht beim 2DS davon aus, dass sich die gesamte bereitzustellende Primärenergie von 500 EJ (2009) auf 700 EJ (2050) erhöhen wird. Der Energiemix soll sich dabei aber stark ändern. Vor allem erneuerbare Energien sollen ausgebaut und Energie aus fossilen Ressourcen soll reduziert werden. Es wird erwartet, dass sich die Primärenergiegewinnung aus Biomasse und Abfall von ca. 50 EJ auf über 150 EJ steigert. Aber immerhin sollen bis zu 300 EJ auch in Zukunft aus fossilen Quellen stammen. Daher ist es notwendig, Verfahren zu entwickeln, um diese fossilen Energiequellen klimaschonend nutzen zu können. [6]

Maßnahmen welche bereits beschlossen sind bzw. von der Politik geplant sind werden im „New Policies Scenario“ der IEA bereits berücksichtigt. Diese national gesetzten Maßnahmen zeigen bereits Wirkung [8]. Die Abbildung 1.3 zeigt die zukünftige Entwicklung der Emissionen angegeben in Gigatonnen CO₂-Äquivalent. Jedoch erreicht das „New Policies Scenario“ das 2°C-Ziel nicht, sondern führt zu einem globalen Temperaturanstieg von fast 3°C. Um den Anstieg nachhaltig auf 2°C zu reduzieren, ist das angeführte „450 Scenario“ notwendig. Wie in Abbildung 1.3 dargestellt, sollen Effizienzsteigerung, Brennstoff- und Technologiewechsel, Verwendung von erneuerbare Energien und Nuklearenergie sowie CO₂-Abscheidung und -Speicherung (CCS, Carbon Capture and Storage) die Lücke schließen. Damit kann eine Reduktion von derzeit über 32 GtCO₂-eq. auf ca. 18 GtCO₂-eq. erreicht werden.

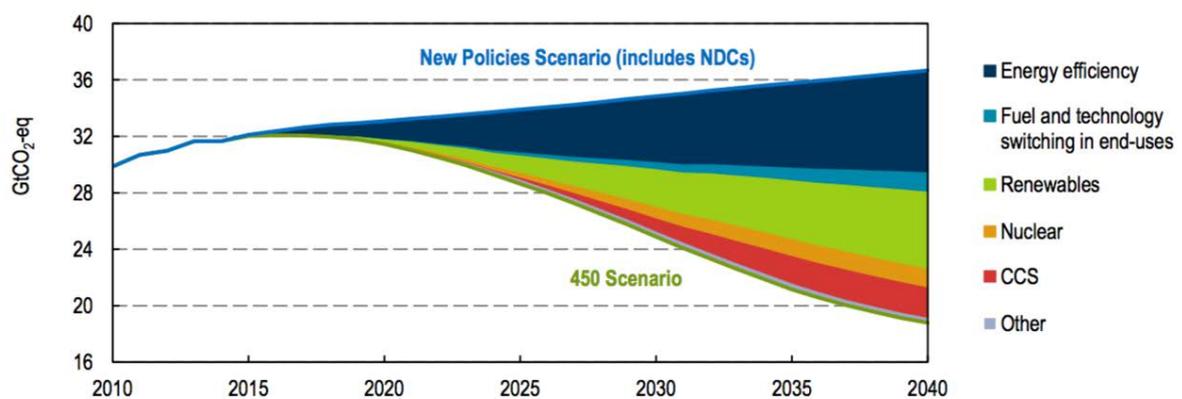


Abbildung 1.3 Anteile der Maßnahmen um das 2°C-Ziel zu erreichen [8]

Der aktuelle Bericht „Energy Technology Perspectives 2017“ [9] geht wesentlich auf den Fortschritt der gesetzten Ziele ein. Als positiv wird bewertet, dass sich eine Änderung im Energiemix eingestellt hat. So wird der steigende Energieverbrauch hauptsächlich mit erneuerbaren Energien und Nuklearenergie aufgefüllt. Jedoch wird kritisiert, dass politische Entscheidungsträger keine geeigneten Rahmenbedingungen für die Umsetzung und Einführung von neuen Technologien bereitstellen. Somit ist der Fortschritt relativ gering und gesetzte Ziele können nicht erreicht werden.

1.3 Biomasse zur Energieproduktion

Wie schon zuvor erwähnt ist es essentiell die Energieproduktion aus erneuerbaren Quellen zu steigern um Emissionen zu reduzieren und Klimaziele zu erreichen. Die erneuerbaren Stromquellen sind im Bericht der IEA aufgeteilt in Windenergie, Solarenergie, Wasserkraft und Stromgewinnung aus Biomasse und Abfall.

Dabei kann Biomasse in weitaus mehr Bereichen verwendet werden. Neben der Energiegewinnung in Form von Strom kann auch Wärme gewonnen werden. Zusätzlich kann Biomasse auch als Treibstoff im Verkehr verwendet werden. Beim Umwandlungsprozess wird genau die Menge an CO₂ freigesetzt, welche beim Wachstum durch Photosynthese gebunden wurde. Somit ist Biomasse eine vielversprechende Alternative um eine Emissionsreduktion zu erreichen. [10]

1.4 CO₂-Abscheidung und -Speicherung

1.4.1 Gründe für die CO₂-Abscheidung und -Speicherung

Um Klimaziele zu erreichen, ist es notwendig Kohlendioxid in der Atmosphäre aktiv zu reduzieren. Eine Möglichkeit bieten die Verfahren der CO₂-Abscheidung und -Speicherung, welche im Englischen auch unter „Carbon Capture and Storage“ oder abgekürzt CCS bekannt sind. Schon 1990 wurden dazu erste Konzepte präsentiert [11]. Jedoch findet eine breite Anwendung noch nicht statt. Dies beruht auf der einen Seite auf den politischen Rahmenbedingungen und auf der anderen Seite auf geringer Motivation der Industrie [12]. CCS verursacht zusätzliche Kosten und erzeugt dabei keine direkten Erträge. Weiters verursachen vorhandene Technologien geringere Wirkungsgrade. Daher ist der Anreiz für eine industrielle Umsetzung unter den aktuellen Rahmenbedingungen relativ gering. Jedoch ist die CCS-Technologie ein wichtiger Bestandteil um eine Reduktion von CO₂-Emissionen zu ermöglichen. Auch in zukünftigen Szenarien werden fossile Brennstoffe eine bedeutende Rolle spielen und deshalb ist es besonders wichtig die Technologien der CO₂-Abscheidung und -Speicherung weiter voran zu treiben. Für die Umsetzung in naher Zukunft ist es wichtig, dass die Reduzierung von CO₂ auch bei bestehenden Anlagen implementiert werden kann. Dies ist bei CCS möglich und verhindert damit einen erheblichen Wertverlust von bestehenden Energieanlagen, da diese weiter in Betrieb bleiben können. In Kombination mit der Energiegewinnung aus Biomasse ermöglicht die CO₂-Abscheidung und -Speicherung sogar CO₂-Senken und daher eine aktive Reduktion [13].

1.4.2 Schritte der CO₂-Abscheidung und –Speicherung

Für die erfolgreiche Umsetzung der CCS-Technologie sind vier Schritte notwendig [14].

- CO₂-Abscheidung
- CO₂-Aufbereitung und Verdichtung
- Transport zu einer passenden Lagerstätte
- Speicherung

Der Großteil der Kosten liegt bei der CO₂-Abscheidung (ca. 75%) und weniger beim Transport und bei der Lagerung [15]. Dies hat zur Folge, dass auf diesem Gebiet viel geforscht wird und es einige unterschiedliche Methoden der CO₂-Abscheidung gibt. Diese werden im Kapitel 1.4.3 näher erläutert. Je nach Reinheit des abgeschiedenen Kohlendioxids folgen danach Aufbereitungsschritte um die Konzentration zu erhöhen. Für den anschließenden Transport muss das CO₂ verdichtet werden. Dies führt zu einem weitaus geringeren Volumen und zur Verflüssigung des Gases. Der Transport zum vorgesehenen Speicherort kann per Pipeline, Schiff, Bahn oder LKW erfolgen. Die Transportart ist vor allem vom zu transportierenden Volumen und von der Wegstrecke abhängig [16].

Die Speicherung an sich kann unterirdisch oder in den Ozeanen erfolgen. So können ausgeförderte Öl- oder Gasfelder sowie tiefliegende salzhaltige Gesteinsschichten zur Speicherung genutzt werden. Die Speichertiefen liegen bei ca. 10000 m. Wichtig für die Eignung der Lagerstätte ist, dass diese durch darüber liegende dichte Schichten geschützt sind. Damit soll vermieden werden, dass CO₂ wieder in die Atmosphäre gelangt oder verunreinigtes Wasser ins Grundwasser gelangt. Auch die Speicherung in Ozeanen wird vorgeschlagen. Dabei soll das CO₂ in große Tiefen gepumpt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass der Großteil auf lange Zeit dort gespeichert werden kann [16].

Um eine großflächige Umsetzung der CCS-Technologie zu ermöglichen, ist eine Anpassung der rechtlichen Rahmenbedingungen notwendig. Dies soll zur Folge haben, dass die Suche und Bereitstellung von Speichermöglichkeiten vorangetrieben wird. Vor allem die Förderung von Forschung ist notwendig, um die Kosten der Technologie zu reduzieren und eine breite Anwendbarkeit zu ermöglichen. Weil die Kosten von CO₂-Ausstoß relativ gering sind ist auch der Anreiz CCS einzusetzen ziemlich niedrig [13].

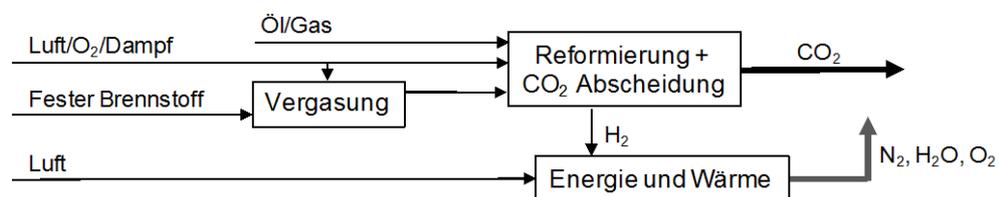
1.4.3 Technologien zur CO₂-Abscheidung

Die Technologien zur CO₂-Abscheidung können in vier unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden [14].

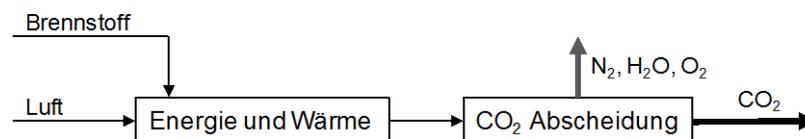
- CO₂-Abscheidung vor der Verbrennung (Pre-Combustion Carbon Capture)
- CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung (Post-Combustion Carbon Capture)
- Verbrennung mit reinem Sauerstoff (Oxyfuel-Combustion Capture)
- Getrennte Verbrennung (Unmixed Combustion)

Die Abbildung 1.4 zeigt ein Schema dieser vier Arten.

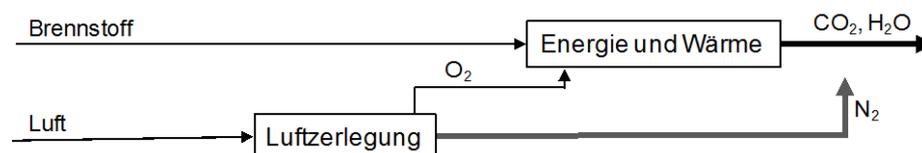
CO₂-Abscheidung vor der Verbrennung



CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung



Verbrennung mit reinem Sauerstoff



Getrennte Verbrennung

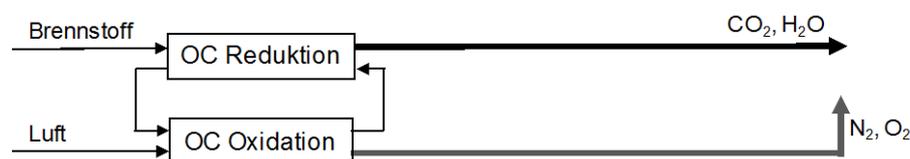


Abbildung 1.4 Einteilung der Technologien zur CO₂-Abscheidung (adaptiert aus [16, 15])

Verfahren, bei denen CO₂ vor der Verbrennung abgeschieden wird, gehören zur Gruppe der Pre-Combustion Carbon Capture-Verfahren. Meist wird der Brennstoff während eines Vergasungsschrittes in Synthesegas (hauptsächlich CO und H₂) überführt. Anschließend wird mit Hilfe von Wasserdampf eine Shiftgas-Reaktion durchgeführt, bei welcher CO₂ und

weiterer Wasserstoff entsteht. Durch einen physikalischen oder chemischen Absorptionsschritt wird CO_2 abgetrennt und das H_2 reiche Gas wird als Brennstoff verwendet [16].

Im Gegensatz dazu wird bei Post-Combustion Carbon Capture das CO_2 erst nach der Verbrennung aus dem Abgas abgeschieden. Dies kann als zusätzlicher Schritt der Abgasreinigung angesehen werden. Unterschiedliche Methoden sind bekannt oder werden entwickelt. So können diese auf Absorption oder Adsorption basieren oder die Abscheidung kann auch mit Hilfe von Membranen erfolgen. Jedoch erfordern all diese Methoden einen erhöhten Energieaufwand [17].

Bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff (Oxyfuel-Combustion) resultiert ein Abgas welches hauptsächlich aus CO_2 und H_2O besteht [16]. Daher ist eine weitere Abscheidung nicht mehr notwendig. Die Herstellung von Sauerstoff aus Luft ist jedoch relativ energieaufwendig und verringert dadurch den Gesamtwirkungsgrad.

Eine neuere Alternative zu der Verbrennung mit reinem Sauerstoff stellt ein Verfahren dar, bei welchem der Brennstoff nicht mit der Verbrennungsluft in Kontakt gebracht wird. Der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff wird mit Hilfe eines Trägermaterials (Oxygen Carrier, OC) übertragen [18]. Ein großer Vorteil dabei ist, dass eine aufwendige Gas-Gas Trennung nicht mehr notwendig ist. Chemical Looping Combustion (CLC) basiert auf diesem Prinzip und wird in den folgenden Kapiteln 1.4.4 und 2.2 näher beschrieben.

1.4.4 Chemical Looping Combustion (CLC)

Chemical Looping Combustion (CLC) wurde als erstes 1987 von Ishida et al. [19] als Technologie zur CO_2 -Abscheidung vorgeschlagen. Dabei wird die selektive Sauerstoffbindung von Feststoffen ausgenutzt. Es sind zwei Reaktoren notwendig, welche miteinander verbunden sind. Als Bettmaterial werden Metalloxide verwendet, welche als Sauerstoffträger (Oxygen Carrier, OC) fungieren und zwischen den beiden Reaktoren zirkulieren. In einem Reaktor findet die Oxidation des Sauerstoffträgers statt („Air Reactor“, AR). Dazu werden die Partikel mit Luft fluidisiert. Bei erhöhten Temperaturen bindet der OC Sauerstoff aus der Luft und transportiert diesen in den zweiten Reaktor („Fuel Reactor“, FR). Dort wird die Wirbelschicht mit Dampf fluidisiert und der Brennstoff zugeführt. Der Sauerstoffträger gibt den zur Verbrennung benötigten Sauerstoff ab und reduziert diesen somit. Weil zur Verbrennung nur Sauerstoff vorhanden ist, entsteht als Abgas nur CO_2 und Wasserdampf. Luft mit reduziertem O_2 -Anteil verlässt den AR. [20]

1.5 Bioenergie in Kombination mit CO₂-Abscheidung und Speicherung (Bio-CCS)

Mit Hilfe der CCS-Technologien ist es möglich, die CO₂-Emissionen bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen drastisch zu minimieren. Jedoch ist für die Erreichung des 2°C-Zieles (IPCC) nicht nur eine Reduzierung der CO₂-Emissionen notwendig, sondern es werden auch Verfahren benötigt, welche aktiv CO₂ aus der Atmosphäre entfernen. Die Verwendung von Biomasse als Brennstoff zur Energiegewinnung mit CO₂-Abscheidung und Speicherung ermöglicht somit „negative“ Emissionen. Dies wird gewährleistet, da die Biomasse bei der thermischen Verwertung nur die Menge an CO₂ abgibt, welche beim Wachstum aufgenommen wurde. Mit Hilfe von CCS-Technologien können die entstehenden CO₂-Emissionen dann abgeschieden und gespeichert werden. [14, 21]

1.6 Motivation und Ziele der vorliegenden Arbeit

Ziel dieser Diplomarbeit war es, einen Versuchsstand zu errichten um CLC-Wirbelschichtversuche durchführen zu können. Mit der Laborwirbelschichtanlage sollen im Batch-Betrieb Verbrennungsversuche durchgeführt werden um das Verhalten von verschiedenen Sauerstoffträgern und unterschiedlichen Brennstoffen zu untersuchen. Anhand der Versuchsanlage soll es möglich sein, den Einfluss bestimmter Prozessgrößen zu analysieren. Wichtig war es, auf eine kompakte Größe zu achten um Aufheiz- und Versuchszeiten möglichst kurz zu halten. Dies ermöglicht im Gegensatz zu größeren Anlagen kürzere Vorbereitungszeiten und somit Versuche mit geringeren Kosten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Wirbelschichttechnik

2.1.1 Partikelklassifizierung

Die Beschreibung von Partikeln und deren Eigenschaften stellt in der Wirbelschichttechnik einen wichtigen Bestandteil dar. So besteht das Bettmaterial in einer Wirbelschicht aus vielen Einzelpartikel. Folglich gibt es Parameter, welche die einzelnen Partikel beschreiben und Parameter, welche das gesamte Haufwerk an Partikeln klassifizieren.

Der Partikeldurchmesser gibt die tatsächlichen Partikeleigenschaften nur teilweise wieder, da die meisten Partikel von dem Ideal einer Kugel abweichen. Deshalb werden zur Beschreibung hauptsächlich Äquivalentdurchmesser verwendet (siehe Tabelle 2.1). Zusätzlich wird der Formfaktor ϕ verwendet, welcher die Abweichung zu einer Volumengleichen Kugel beschreibt. [22]

Tabelle 2.1 Äquivalentdurchmesser und Formfaktor

Bezeichnung	Formel
Siebdurchmesser	d_p
volumenbezogener Durchmesser	$d_V = \sqrt[3]{6 * \frac{V_P}{\pi}}$
oberflächenbezogener Durchmesser	$d_S = \sqrt{\frac{O_P}{\pi}}$
oberflächen-/volumenbezogener Durchmesser	$d_{SV} = 6 * \frac{V_P}{O_P}$
Formfaktor	$\phi = \left(\frac{d_V}{d_S}\right)^2$

Ein Partikelhaufwerk kann mit Hilfe der Partikelgrößenverteilungen (d_i, x_i) , der Porosität ε und der Schüttdichte ρ_B beschrieben werden.

Eine wichtige Möglichkeit der Einteilbarkeit von Schüttgütern stellt die Methode nach Geldart dar [23]. Dabei wird die Differenz von Partikeldichte und Gasdichte abhängig vom Partikeldurchmesser aufgetragen (siehe Abbildung 2.1).

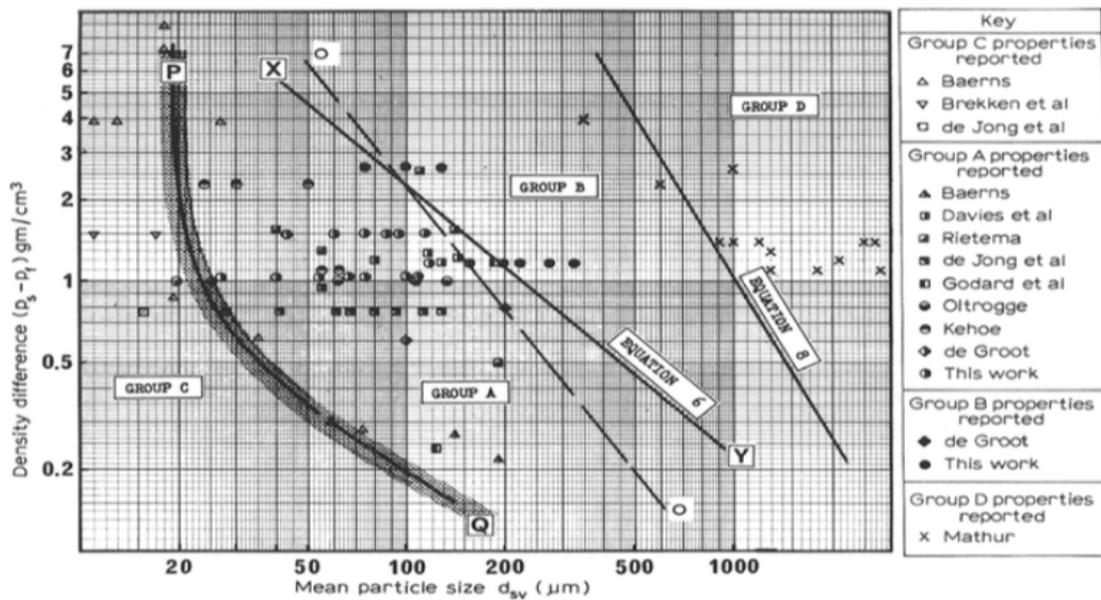


Abbildung 2.1 Partikelklassifizierung nach Geldart [23]

Die vier Bereiche im Diagramm stellen unterschiedliche Eigenschaftsgruppen dar [23].

- Gruppe A: Zu dieser Gruppe gehören Partikel, mit geringem Partikeldurchmesser und/oder geringer Partikeldichte. Mit steigender Gasgeschwindigkeit kommt es zuerst zu einer Bettexpansion und erst später zur Blasenbildung. Bsp.: Cracking-Katalysatoren.
- Gruppe B: Im Gegensatz zur Gruppe A werden bei der Gruppe B schon ab der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit Blasen gebildet. Durch die Blasenbildung wird eine sehr gute Feststoffdurchmischung ermöglicht. Bsp.: Quarzsand.
- Gruppe C: Schüttgüter, welche stark kohäsives Verhalten aufweisen, gehören zur Gruppe C. Eine Fluidisierung dieser Partikel ist sehr schwierig, deshalb sind sie für Anwendungen in Wirbelschichten eher weniger geeignet. Partikel dieser Kategorie sind sehr klein und weichen stark von der Form einer Kugel ab. Bsp.: Mehl.
- Gruppe D: Die Partikel der Gruppe D sind groß und/oder weisen eine hohe Dichte auf. Daher steigen Blasen langsamer auf, als das Fluidisierungsmedium. Dies hat zur Folge, dass die Feststoffdurchmischung relativ gering ist und der Gasaustausch in den Blasen eher hoch ist. Bsp.: Kaffeebohnen.

2.1.2 Betriebsarten von Wirbelschichten

Durch Öffnungen im Boden eines Behälters wird ein Fluid in ein Haufwerk geführt. Je nach Höhe der Fluidisierungsgeschwindigkeit ergeben sich unterschiedliche Betriebszustände der Wirbelschicht (siehe Abbildung 2.2).

Die Fluidisierungsgeschwindigkeit wird als Leerrohrgeschwindigkeit U bezeichnet und stellt die Strömungsgeschwindigkeit in einem leeren Rohr dar.

$$U = \frac{\dot{V}}{A_w}$$

(2.1)

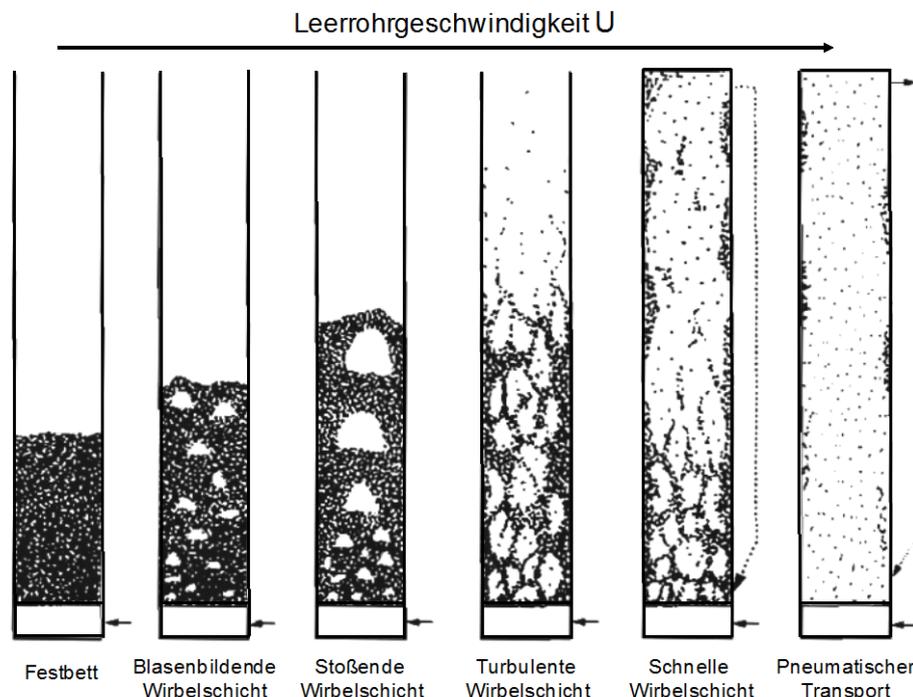


Abbildung 2.2 Betriebszustände in der Wirbelschicht (adaptiert aus [24])

Bildet die Schüttung aus losen Partikeln eine feste Packung, so wird diese als Festbett bezeichnet. Wird das Festbett mit Gas fluidisiert, bleibt dieses bei sehr geringen Leerrohrgeschwindigkeiten unverändert. Bei einer Erhöhung der Gasgeschwindigkeit, kommt es zunächst zu einer Ausdehnung bzw. Expansion des Bettes. Mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit bilden sich Blasen, welche durch das Bett wandern und an der Bettoberfläche platzen. Ab diesem Zeitpunkt wird von einer Wirbelschicht gesprochen. Als Sonderform der blasenbildenden Wirbelschicht wird die stoßende Wirbelschicht bezeichnet. Eine steigende Gasgeschwindigkeit sowie ein geringer Wirbelschichtdurchmesser führen dazu, dass sich die Blasen vergrößern und einen

Durchmesser ähnlich des Wirbelschichtdurchmessers erreichen. Wird bei einer blasenbildenden Wirbelschicht die Leerrohrgeschwindigkeit weiter erhöht, kommt es zum Austragen einzelner Partikel in den darüber liegenden Bereich. Dieser Zustand wird als turbulente Wirbelschicht bezeichnet und zeichnet sich durch einen guten Gas-Feststoff Kontakt aus. Wenn sich das Bettmaterial gleichmäßig im Reaktor verteilt, wird von einer schnellen Wirbelschicht gesprochen. Dabei wird ein erheblicher Anteil des Bettmaterials ausgetragen und muss folglich wieder in den Reaktor zurück geführt werden um eine konstante Menge an Bettmaterial zu gewährleisten. Befindet sich die Gasgeschwindigkeit klar über der Schwebegeschwindigkeit U_S der einzelnen Partikel wird von pneumatischem Transport gesprochen. [25]

Neben der Gasgeschwindigkeit haben auch die Partikeldichte, Partikelform sowie Gaseigenschaften, wie Dichte und Viskosität, einen wesentlichen Einfluss auf die Fluidisierungseigenschaften.

Die Abbildung 2.3 zeigt den Druckverlust in der Wirbelschicht abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit U . U_L stellt die Lockerungsgeschwindigkeit dar und zeigt den Übergang von Festbett zu Wirbelschicht an. Im Bereich der Wirbelschicht ist der Druckverlust bei steigender Leerrohrgeschwindigkeit konstant. Erst ab Überschreiten der Schwebegeschwindigkeit U_S steigt der Druckverlust wieder an und es kommt zum pneumatischen Transport und das Bettmaterial wird ausgetragen. [26]

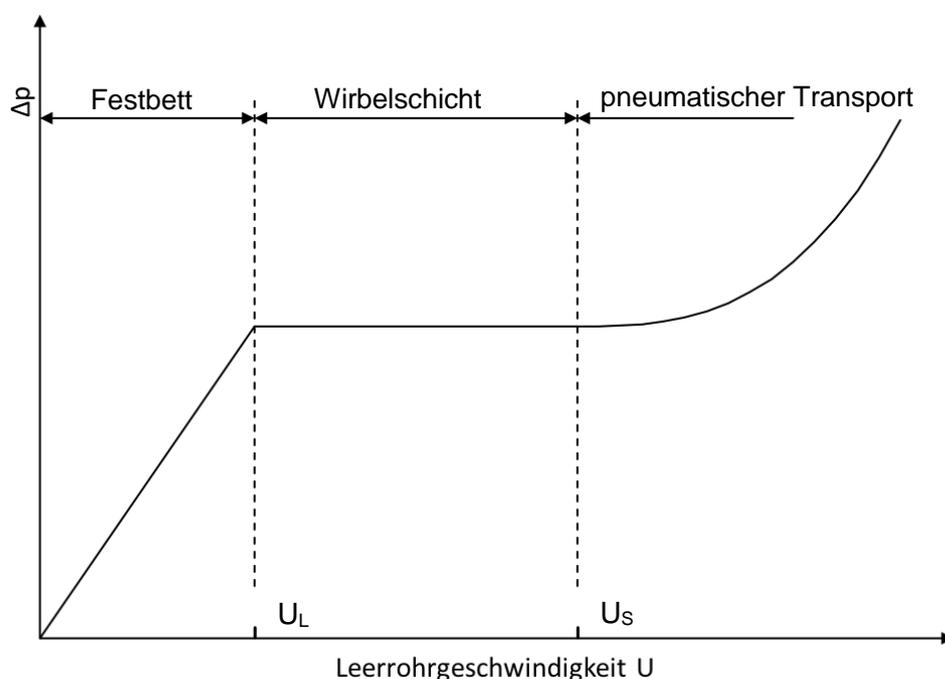


Abbildung 2.3 Druckverlust abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit

Zustandsdiagramme ermöglichen es, Aussagen über den Betriebszustand einer Wirbelschicht treffen zu können. Eines dieser Zustandsdiagramme ist das Diagramm nach Grace [27]. Mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen, wie die Reynolds Zahl Re und die Archimedes Zahl Ar , erfolgt die Einteilung.

$$Re = \frac{U * d_p * \rho_g}{\mu} \quad (2.2)$$

$$Ar = \frac{\rho_g * d_{sv}^3 * (\rho_p - \rho_g) * g}{\mu^2} \quad (2.3)$$

Das Diagramm nach Grace stellt die dimensionslose Gasgeschwindigkeit U^* in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikeldurchmessers d_p^* dar (siehe Abbildung 2.4).

$$U^* = \frac{Re}{Ar^{1/3}} \quad (2.4)$$

$$d_p^* = Ar^{1/3} \quad (2.5)$$

In diesem Diagramm sind alle wesentlichen Betriebszustände eingezeichnet. Im Bereich zwischen $U_{mf}(=U_L)$ und U_c befindet sich das Gebiet der blasenbildenden Wirbelschicht. Die turbulente Wirbelschicht liegt zwischen U_c und U_{se} . Das Gebiet knapp über U_{se} stellt die schnelle Wirbelschicht dar und der Bereich des Festbetts liegt unter U_{mf} .

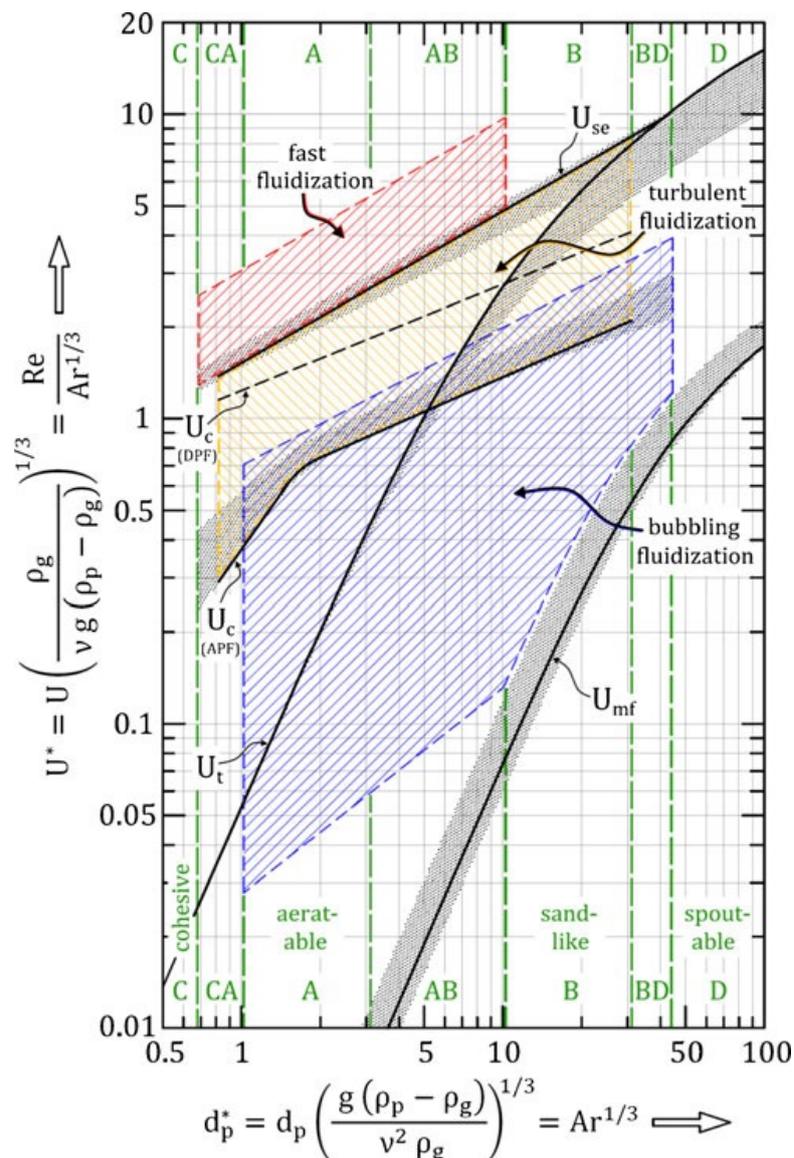


Abbildung 2.4 Zustandsdiagramm nach Grace, adaptiert von Schmid et al. [28]

2.2 Chemical Looping Combustion

2.2.1 Prozessbeschreibung

Die Besonderheit bei der Verbrennung mit Chemical Looping Combustion (CLC) ist, dass der Brennstoff nicht direkt in Kontakt mit der Verbrennungsluft tritt. Um dies zu ermöglichen wird ein Sauerstoffträger (Oxygen Carrier, OC) benötigt, welcher den Sauerstofftransport von der Verbrennungsluft zum Brennstoff übernimmt. Dazu finden zwei unterschiedliche Reaktionen in zwei Reaktoren statt. Abbildung 2.5 zeigt ein Schema der stattfindenden Vorgänge.

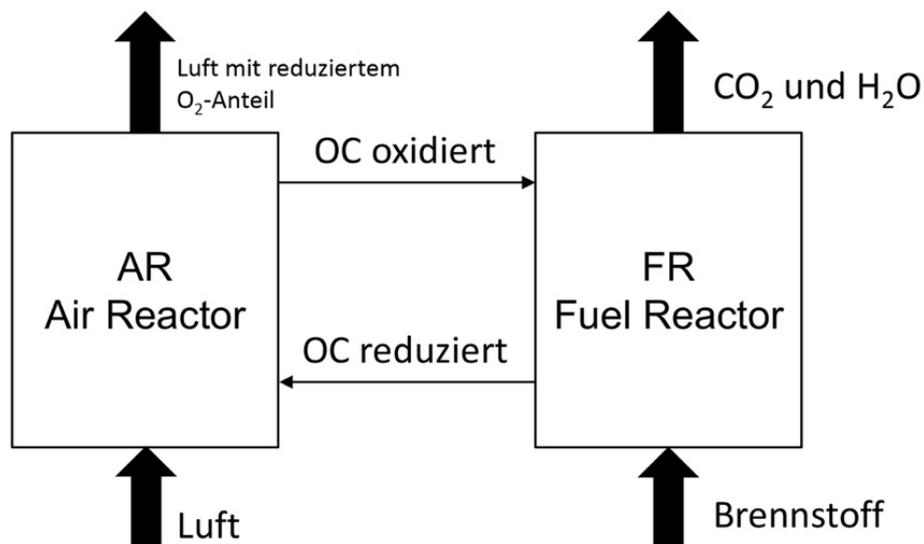
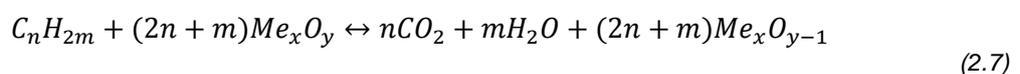


Abbildung 2.5 Prozessschema Chemical Looping Combustion

Ein Reaktor wird als „Air Reactor“ (AR) bezeichnet, weil in diesem mit Luft fluidisiert wird und dabei der Sauerstoffstoffträger oxidiert wird (2.6). Als Abgas verlässt Luft mit reduziertem Sauerstoffanteil den Reaktor. Der oxidierte Sauerstoffträger wird in den zweiten Reaktor geführt, in welchem mit Dampf fluidisiert und Brennstoff zugeführt wird. Daher folgt der Name „Fuel Reactor“ (FR). Der Brennstoff reagiert mit dem Sauerstoff des OC (2.7). Somit wird der Sauerstoffträger in diesem Reaktor reduziert und der Zyklus beginnt erneut. Vorteil dieser Technologie ist, dass aus dem FR mehrheitlich CO_2 und H_2O als Abgas treten. Nach einem Kondensationsschritt liegt ein sehr reiner CO_2 -Strom vor, welcher weiterverarbeitet oder gespeichert werden kann. Somit ermöglicht CLC eine Verbrennung mit integrierter CO_2 -Abscheidung, ohne zusätzlich Energie für die CO_2 -Abscheidung aufwenden zu müssen. [29, 20]



Die Verwendung von gasförmigen Brennstoffen bei CLC-Anwendungen ist schon weit entwickelt und es gibt bereits mehrere tausend Stunden Betriebserfahrung in diversen Pilotanlagen. Bei CLC mit festen Brennstoffen ist die Entwicklung noch nicht so weit fortgeschritten, wobei noch wenig Erfahrung im Betrieb von kontinuierlichen Pilotanlagen existiert [30]. Vor allem Kohle gilt mittelfristig noch als wichtiger Brennstoff und soll auch bei

CLC verwendet werden können. Weitaus vielversprechender ist jedoch Biomasse, da unter Anwendung von CCS sogar negative CO₂ Emissionen erreicht werden können.

Die Vorgänge bei der Verwendung von festen Brennstoffen unterscheiden sich im Vergleich zur Verwendung von gasförmigen Brennstoffen. Im reduzierenden Zyklus wird mit Dampf fluidisiert und der feste Brennstoff wird in die Wirbelschicht aufgegeben. Leicht flüchtige Komponenten im Brennstoff entgasen und können unter Anwesenheit des Sauerstoffträgers idealerweise zu CO₂ und H₂O oxidiert werden. Der übrig bleibende Rest des Brennstoffes, auch Koks genannt, wird unter Anwesenheit von Dampf vergast und die dabei entstehenden Vergasungsprodukte (CO, H₂) können oxidiert werden. Weil der Vergasungsschritt eher langsam stattfindet, kommt es vor, dass die Verweilzeit des Brennstoffes in der Wirbelschicht zu kurz ist und somit eine vollständige Oxidation nicht möglich ist. Durch einen folgenden „Oxygen Polishing“-Schritt könnte das Abgas dennoch vollständig oxidiert werden. Dabei wird reiner Sauerstoff zugeführt und somit werden die restlichen Komponenten aufoxidiert. Dies führt aber zu höheren Kosten und zu einem geringeren Wirkungsgrad dieser Technologie. Auch der OC hat einen wesentlichen Einfluss auf den Anteil an unverbranntem im Abgas. Deshalb liegt der Fokus der Forschung unter anderem auf der Suche nach guten Parameterkombinationen um einen hohen Umsatz zu erzielen. Aufgrund des Vergasungsschrittes wird dieser Prozess auch „integrated Gasification-CLC“ (iG-CLC) genannt. [31]

„Chemical Looping with Oxygen Uncoupling“ (CLOU) stellt eine andere Verfahrensvariante dar. Dabei macht der OC den entscheidenden Unterschied aus. Es wird ein Sauerstoffträger benötigt, welcher bei den Bedingungen im FR, gasförmigen Sauerstoff freisetzt. Die flüchtigen Komponenten des Brennstoffes sowie Koks können sofort mit dem gasförmigen Sauerstoff reagieren. Folglich ist die Reaktion einer normalen Verbrennung sehr ähnlich und es kommt zu einem verbesserten Brennstoffumsatz. [31]

Die Verfügbarkeit von gasförmigen Sauerstoff bei CLOU ermöglicht eine weitaus bessere Umwandlung mit weniger Bettmaterial als bei iG-CLC. Zusätzlich ist im FR kein Dampf notwendig, sondern es kann auch mit rezirkuliertem CO₂ fluidisiert werden. Jedoch sind für CLOU spezielle OC's notwendig, welche teuer und nicht langlebig sind. Dies stellt die besondere Herausforderung dar und deswegen sind iG-CLC-Prozesse dennoch attraktiv. [32, 33]

2.2.2 Sauerstoffträger

Die wichtigste Funktion bei CLC übernimmt der Sauerstoffträger (Oxygen Carrier, OC), da dieser dafür verantwortlich ist, dass der Sauerstoff aus der Verbrennungsluft zum Brennstoff transportiert wird. Daher konzentriert sich auch ein großer Bereich der Forschung im Zusammenhang mit CLC auf die Entwicklung neuer bzw. Weiterentwicklung bekannter Sauerstoffträger.

Folgende Eigenschaften werden von einem Sauerstoffträger erwartet [20]:

- gute Sauerstoffaufnahmekapazität
- gute thermodynamische Eigenschaften im Hinblick auf die Brennstoffumwandlung zu CO_2 und H_2O
- hohe Reaktivität im reduzierenden und oxidierenden Umfeld
- mechanische Beständigkeit, um Abrieb und Austrag zu minimieren
- gute Fluidisierungseigenschaften
- geringe Kosten
- umweltfreundlich

Ein Großteil der untersuchten und verwendeten OC's für iG-CLC sind Verbindungen mit Nickel, Mangan oder Eisen. OC auf Basis von Ni bieten eine hohe Reaktivität sowie einen guten CO_2 -Abscheidegrad. Der Nachteil bei diesen Sauerstoffträgern ist jedoch, dass diese giftig, relativ teuer und sehr empfindlich gegenüber Schwefel im Brennstoff sind. Daher sind Ni-basierte Sauerstoffträger für die Verwendung mit festen Brennstoffen eher ungeeignet. OC's aus Mn-Verbindungen gehören zu den günstigen Trägermaterialien und besitzen eine hohe Koksvergasungsrate sowie einen guten CO_2 -Abscheidungsgrad. Der CO_2 -Abscheidegrad ist sogar höher als bei dem im Anschluss beschriebenen Ilmenit, jedoch neigen Mangannerze zu starkem Abrieb und können dadurch nur für wenige Zyklen eingesetzt werden. [31]

Fe-basierte Sauerstoffträger und dabei im speziellen Ilmenit werden umfangreich verwendet. Ilmenit ist ein natürlich vorkommendes Titaneisenerz und wird in großen Mengen abgebaut. FeTiO_3 ist beim Einsatz als OC die reduzierte Form und $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ die oxidierte Form. Wobei im oxidierten Zustand auch Fe_2O_3 und weitere Verbindungen vorhanden sein können. Ilmenit kann sich auf die reine Form des Erzes beziehen, jedoch werden auch Erze mit mehrheitlichem Anteil von FeTiO_3 als Ilmenit bezeichnet. Durch das breite Vorkommen ist Ilmenit vergleichsweise günstig und besitzt zudem eine hohe

Sauerstofftransportkapazität. Gute Fluidisierungseigenschaften in der Wirbelschicht sowie eine hohe mechanische Beständigkeit machen Ilmenit zu einem attraktiven OC. Neue Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von geringen Mengen an Mn-basierten Sauerstoffträgern den Anteil an unverbrannten Bestandteilen im Abgas erheblich reduziert. [29, 31]

Calciumsulfat (CaSO_4) als OC hat den großen Vorteil, dass die Sauerstofftransportkapazität mit 47% sehr hoch ist und somit deutlich weniger Bettmaterial benötigt wird. Dadurch ist weniger Energie zur Fluidisierung und für die Zirkulation notwendig. Jedoch findet CaSO_4 als Sauerstoffträger kaum Anwendung, da während des Prozesses freiwerdender Schwefel große Probleme bereitet. [31]

Als CLOU-Sauerstoffträger sind vor allem Cu-, Mn- und Co-Oxide getestet worden. Wichtig ist, dass sich der Gleichgewichtspartialdruck für Sauerstoff im verwendeten Temperaturbereich in einem geeigneten Bereich liegt, um die Abgabe von gasförmigen Sauerstoff im FR zu ermöglichen. Gleichzeitig muss auch die Regeneration im AR gewährleistet sein. Diese besonderen Eigenschaften können nur durch aufwendige Herstellungsverfahren erzielt werden und sind somit relativ teuer. Zusätzlich ist die Lebensdauer limitiert, da die Reaktivität mit der Anzahl der Zyklen abnimmt. [32, 31]

2.2.3 Reaktordesign

Neben dem Sauerstoffträger, stellt auch die Reaktorausführung einen entscheidenden Einfluss auf die CO_2 -Abscheiderate dar. Der Kontakt zwischen Brennstoff und OC kann durch den Reaktor entscheidend beeinflusst werden. Dadurch stellt auch die richtige Reaktorauswahl ein wichtiges Kriterium dar. Folgende Punkte müssen dabei beachtet werden [34]:

- Gute Zirkulationseigenschaften zwischen FR und AR, um genug Sauerstoff zur Verfügung zu stellen
- Ausreichend Verweilzeit im FR und AR, um guten Kontakt zwischen Brennstoff bzw. Luft und OC zu ermöglichen
- Geringer C-Verlust von FR zu AR

Für CLC wird hauptsächlich eine Kombination aus zwei Wirbelschichtreaktoren verwendet. Diese beiden Reaktoren sind über Siphons (Loop Seals), welche mit Dampf fluidisiert werden, miteinander verbunden. Mit Hilfe dieser Loop Seals wird ein Gasaustausch unterbunden und der Feststofftransport gewährleistet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von zwei oder mehreren Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren, die abwechselnd mit Dampf und Luft fluidisiert werden. Diese Reaktoren werden parallel geschaltet und abwechselnd oxidierend bzw. reduzierend betrieben um einen konstanten Prozess zu ermöglichen. Der große Vorteil dieser Ausführung ist, dass eine Trennung von Gas und Partikeln nicht notwendig ist und dass, im Falle eines Festbettes auch der Betrieb unter erhöhtem Druck stattfinden kann. Jedoch stellt die abwechselnde Gasführung gewisse konstruktive und betriebliche Schwierigkeiten dar. [34]

Ein rotierender Reaktor stellt die dritte Alternative dar, um CLC zu betreiben. Ein Festbett ist an einem Hohlzylinder angeordnet und wird von außen nach innen oder von innen nach außen durchströmt. Am Umfang sind unterschiedlichen Bereiche für Oxidation und Reduktion angeordnet. Somit wird das rotierende Bett abwechselnd mit Brennstoff und Luft durchströmt. Diese Reaktoralternative wurde von Hakonsen und Blom [35] im Labormaßstab getestet. Die meisten Schwierigkeiten bereitet das Abdichten zwischen bewegten und festen Bauteilen und somit die Trennung von Luft und Brennstoff. [34]

2.3 Batch-Reaktoren zur Prozessentwicklung

Es wurden bereits einige Versuche mit Batch-Reaktoren in verschiedensten Forschungseinrichtungen durchgeführt. Leion et al. [36] untersuchte den Einfluss der Dampfmenge im reduzierenden Zyklus sowie den Einfluss der Betttemperatur auf die Umsatzrate. Als Brennstoff wurden unterschiedliche Kohlesorten verwendet, wobei pro Zyklus 0,2 g aufgegeben wurden. Für die Untersuchungen sind zwei verschiedene Sauerstoffträger als Bettmaterial verwendet worden. Der Reaktor ist 870 mm hoch und besitzt eine poröse Quarzplatte als Düsenboden mit einem Durchmesser von 10 mm. Der Innendurchmesser des Reaktors weitet sich nach oben hin aus (45 mm) um den Austrag von Bettmaterial und Brennstoff zu minimieren. Als Oxidationsmedium wurde Stickstoff mit 5% Sauerstoff und als Reduktionsmedium Stickstoff mit Dampf verwendet, wobei die Volumenströme bei ca. 600 Nml/min lagen. [36]

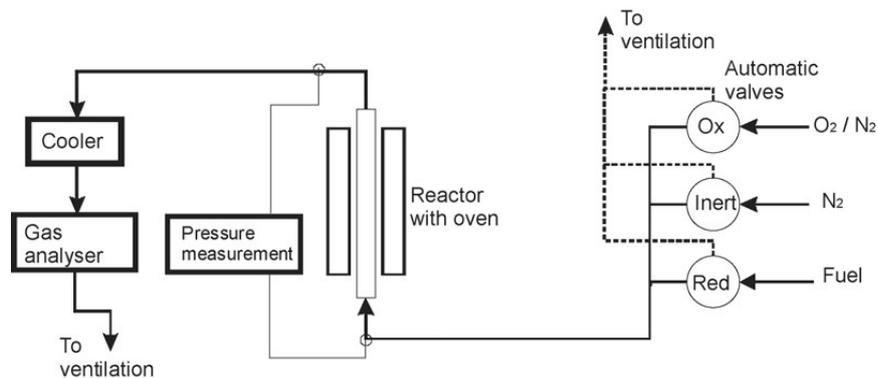


Abbildung 2.6 Prozessschema von Leion et al. [36]

Ein weiterer Batch-Reaktor wurde von de Diego et al. [37] verwendet, um Versuche mit unterschiedlichen Sauerstoffträgern durchzuführen. Als Bettmaterial wurden ca. 200 g eingefüllt und die Betttemperatur wurde auf 800°C eingestellt. Im reduzierenden Zyklus ist mit Methan als gasförmiger Brennstoff gearbeitet worden und zwischen den Zyklen wurde mit N₂ gespült. Der Wirbelschichtreaktor an sich hat einen Innendurchmesser von 54 mm und eine Höhe von 500 mm. Direkt unter dem Düsenboden befindet sich eine 300 mm hohe Vorwärmzone. Zur Abgasreinigung wurden Filter eingesetzt, somit konnte bestimmt werden wieviel Bettmaterial und unverbrannter Brennstoff ausgetragen wurde. Über den gemessenen Druckverlust im Bett konnte eine Aussage über die Agglomerationsneigung des Sauerstoffträgers getroffen werden. [37]

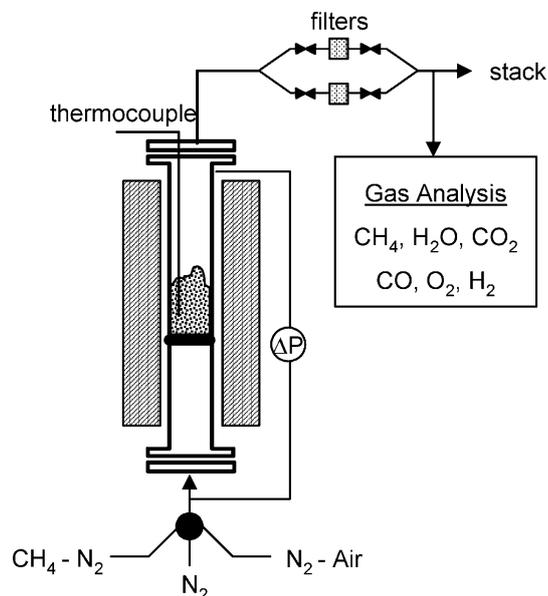


Abbildung 2.7 Prozessschema von de Diego et al. [37]

Linderholm et al. [38] führten Batch-Versuche in einer zirkulierenden Wirbelschichtanlage durch, wobei eine Zirkulation des Bettmaterials nicht statt gefunden hat (siehe Abbildung

2.8). Dabei sollte das Verhalten von Koks, bei der Verwendung von Steinkohle in CLC-Anlagen, untersucht werden. Um dies zu gewährleisten, wurde der Brennstoff zuvor mit Wärme behandelt um flüchtige Komponenten zu entfernen und nur die Koksvergasung im iG-CLC-Prozess untersuchen zu können. Die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsreaktion von Koks wurde untersucht, da diese den limitierenden Schritt darstellt und die Reaktion der Vergasungsprodukte mit dem Sauerstoff des Ilmenit eher schnell erfolgt. [38]

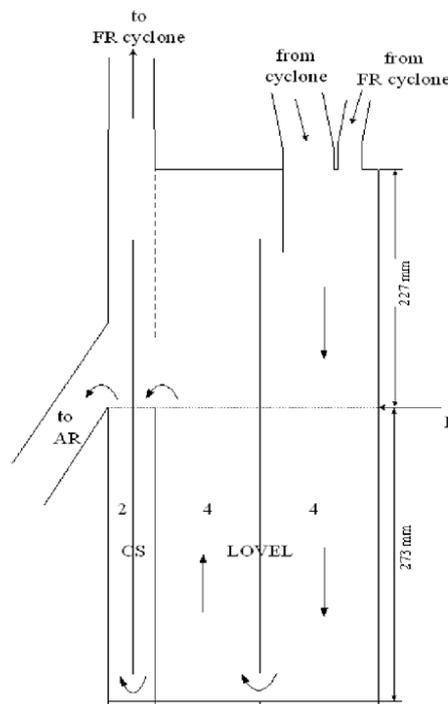


Abbildung 2.8 FR-Schema für die Durchführung von Batch-Versuchen [38]

Speziell auf Ilmenit als OC haben sich Bidwe et al. [39] konzentriert. Die Batch-Versuche sind in einer Anlage mit zirkulierender Wirbelschicht durchgeführt worden. Untersucht wurde die Sauerstoffkapazität sowie die Reaktivität mit CO , H_2 und CH_4 in Abhängigkeit der Zykluszahl. Für die Oxidation des Bettmaterials ist Luft zur Fluidisierung verwendet worden und für den Reduktionszyklus ist eine Mischung aus CO , H_2 und N_2 verwendet worden. Zwischen den Zyklen erfolgte eine Spülung des FR mit N_2 . Zusätzlich fanden Versuche mit Kohle statt, um die Sauerstoffkapazität des Ilmenits zu untersuchen. Für diesen Zweck wurde der Brennstoff so lange in den FR gefördert, bis die Abgaszusammensetzung konstant war. Somit ist der verfügbare Sauerstoff verbraucht worden und eine reine Vergasungsreaktion hat stattgefunden. Anschließend erfolgte ebenfalls eine N_2 -Spülung um danach mit Sauerstoff zu oxidieren. Dabei wurde dann der vorhandene Restbrennstoff verbrannt. [39]

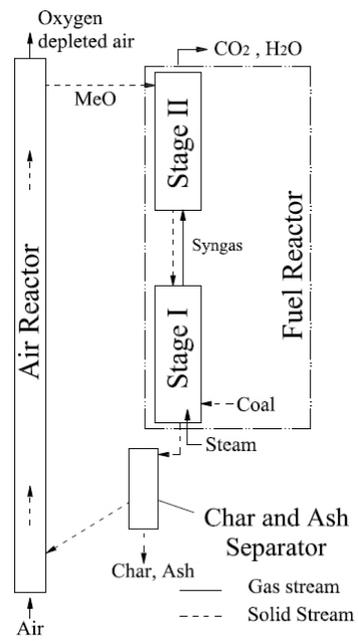


Abbildung 2.9 Prozessschema der zirkulierenden Wirbelschichtanlage mit FR für Batch-Versuche [39]

3 Anlagenkonzeption

3.1 Anforderungen an die Anlage

Die hier beschriebene Versuchsanlage soll als Ergänzung zu einer bestehenden Versuchsanlage mit einer Leistung von ca. 100 kW dienen. Im Gegensatz zur bestehenden Anlage soll der Versuchsstand nur aus einem Reaktor bestehen, welcher als blasenbildende Wirbelschicht betrieben wird. Abwechselnd erfolgt dann der oxidierende und reduzierende Betrieb. Der Fokus liegt auf der Verwendung von festen Brennstoffen, jedoch sollte der Betrieb mit gasförmigen Brennstoffen auch möglich sein.

Es ist erforderlich die Anlage möglichst kompakt zu gestalten, um Aufheizzeiten und Versuchszeiten relativ kurz zu halten. Damit der Einfluss einzelner Parameter auf den Prozess untersucht werden kann, sind konstante Randbedingungen während der Versuche zu gewährleisten. Wichtige Parameter in diesem Zusammenhang sind die Betttemperatur und die Fluidisierungsgeschwindigkeit der Wirbelschicht. Die Betttemperatur sollte im Bereich von ca. 800°C bis 950°C einstellbar sein. Deshalb ist es notwendig, die Gase für die Fluidisierung vorzuwärmen um relativ konstante Temperaturen zu ermöglichen. Für den Wechsel der Betriebszyklen ist es erforderlich, dass die Fluidisierung der Wirbelschicht mit Luft und mit Dampf erfolgen kann und dadurch der oxidierende und reduzierende Betrieb möglich ist. Ein weiterer Punkt, ist die Untersuchung von unterschiedlichen Sauerstoffträgern. Um deren Verhalten zu untersuchen, soll eine Probenahme aus der Wirbelschicht während des Betriebes möglich sein. Das entstehende Abgas soll analysiert werden und die daraus resultierenden Daten sowie weitere Prozessdaten sollen für die Versuchsauswertung aufgezeichnet werden.

Damit das Abgas der Versuchsanlage in den Kamin geführt werden kann, muss es gereinigt werden und es muss sichergestellt werden, dass keine brennbaren Komponenten mehr vorhanden sind. Vor allem abgenütztes Bettmaterial sowie Staub und Asche werden über das Abgas aus dem Reaktor transportiert.

Um all diese Punkte zu vereinen, wird ein universell einsetzbarer Wirbelschichtreaktor benötigt. Dieser soll für unterschiedliche Bettmaterialien geeignet sein, soll mit unterschiedlichen Medien fluidisiert werden können und soll in einem Großteil des blasenbildenden Bereiches betrieben werden können. Außerdem ist zu gewährleisten, dass sich das gesamte Bettinventar am Prozess beteiligt und somit der gesamte Sauerstoff zur

Verfügung steht. Vor allem diese letzten Punkte müssen bei der Auslegung beachtet werden.

3.2 Aufbau der gesamten Anlage

In Abbildung 3.1 ist ein Anlagenschema des aufgebauten Versuchszustandes dargestellt. Luft wird zur Fluidisierung der Wirbelschicht im oxidierenden Betrieb benötigt und Dampf im reduzierenden Betrieb. Der Dampfmassenstrom wird über ein Rotameter eingestellt und der Volumenstrom an Luft wird über einen „Mass Flow Controller“ (MFC) geregelt. Im reduzierenden Betrieb wird zusätzlich zum Dampf noch N_2 mit Hilfe eines MFC über die Feststoffdosierung zugeführt. Mit dem 4-Wege-Kugelhahn (Position 6) kann zwischen den Betriebszyklen gewechselt werden. Dadurch strömt entweder Luft oder Dampf durch den Vorwärmer (Position 4). Der jeweils andere Gasstrom wird über einen Bypass direkt in den Abgasstrom geführt. Die vorgewärmte Luft bzw. der vorgewärmte Dampf strömt anschließend in den Reaktor (Position 1). Der Vorwärmer und der Reaktor werden jeweils mit Heizschalen (Position 2 und 3) beheizt und im Vorwärmer sind zusätzlich Heizelemente verbaut.

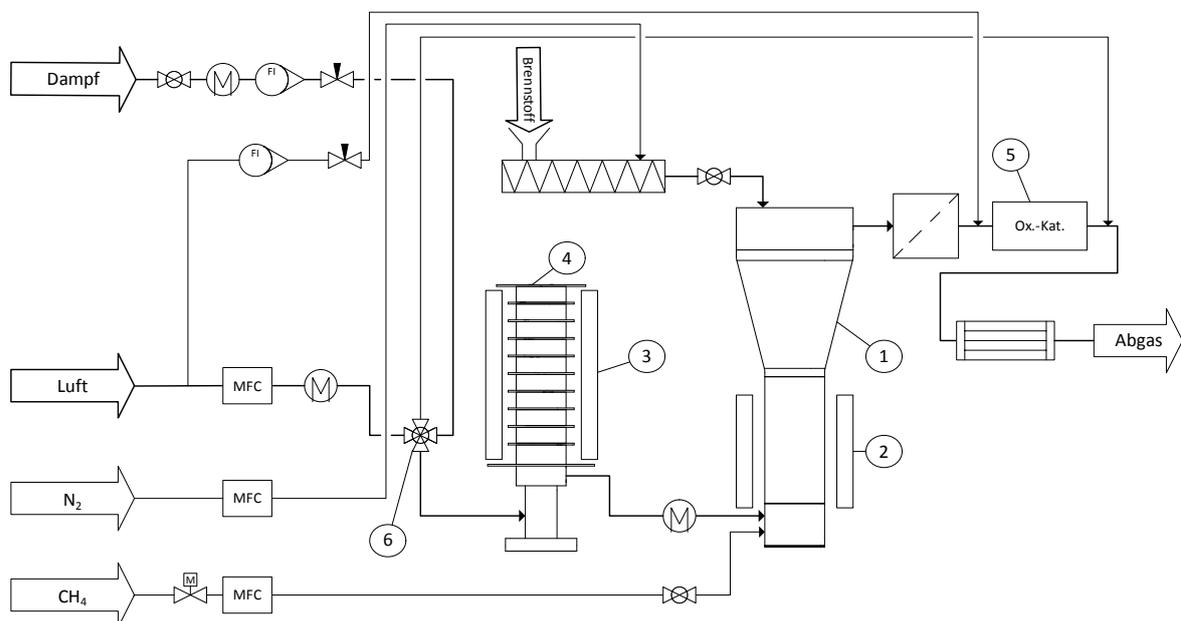


Abbildung 3.1 Anlagenschema

Die Brennstoffaufgabe ist über zwei Wege möglich. Der gasförmige Brennstoff wird mit Hilfe eines MFC's dosiert und direkt in die Windbox unter dem Düsenboden geführt und tritt somit über den Düsenboden in die Wirbelschicht. Feste Brennstoffe werden mit einer Förderschnecke über den Reaktordeckel in die Wirbelschicht gefördert. Nach dem Reaktor

erfolgt die Reinigung des Abgases mittels Filter und anschließend wird eine Nachoxidation mit einem Post-Oxidationskatalysator (Position 5) durchgeführt. Vor dem Kamin passiert das Abgas noch einen Kondensationskühler.

Tabelle 3.1 wichtige Anlagenbauteile

Nummer	Bauteil
1	Reaktor
2	Heizschale Reaktor
3	Heizschale Gasvorwärmer
4	Gasvorwärmer
5	Post-Oxidationskatalysator
6	4-Wege-Kugelhahn

Abbildung 3.2 zeigt ein Bild des Versuchsstandes bevor mit den Wärmedämmungsarbeiten begonnen wurde. In der Mitte des Bildes ist der Reaktor dargestellt und rechts daneben befindet sich der Gasvorwärmer. Dahinter ist die Abgasstrecke verbaut. Im linken Bereich des Bildes befinden sich die Schaltschränke mit Messequipment und Messcomputer.

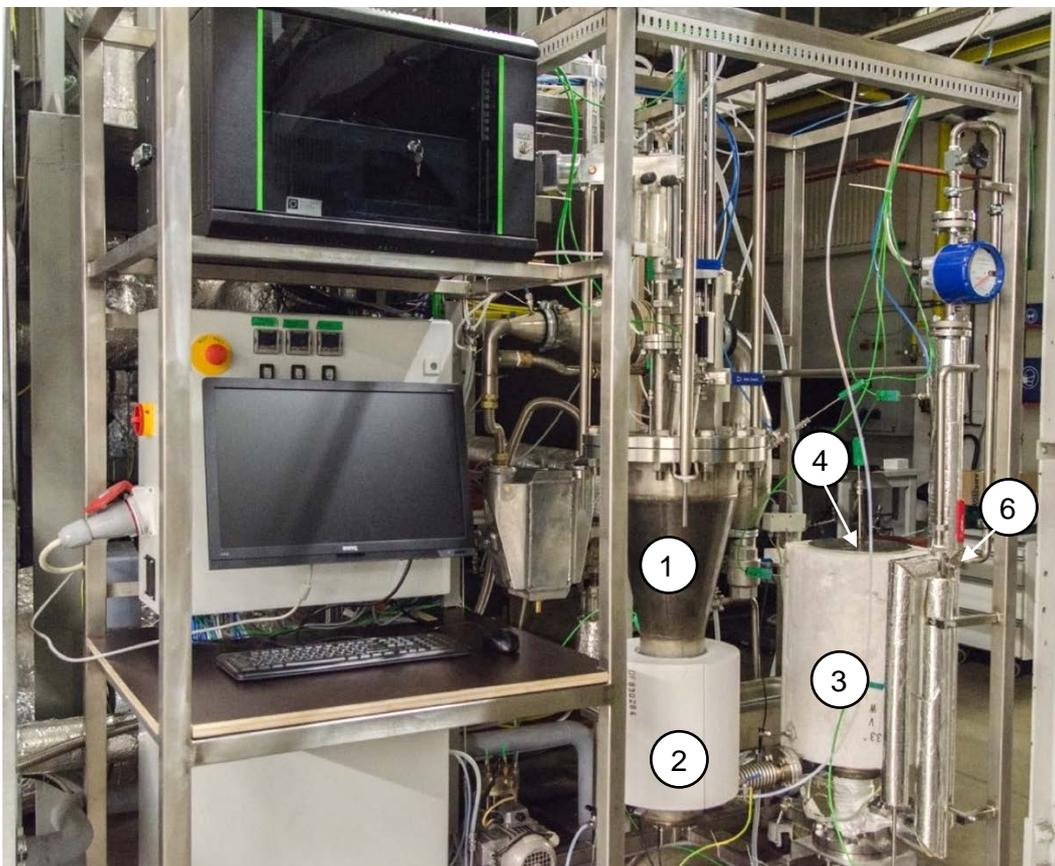


Abbildung 3.2 Versuchsstand

3.3 Auslegung der Wirbelschicht

Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, wird ein möglichst umfassend anwendbarer Wirbelschichtreaktor benötigt. Dieser soll einen breiten Betriebsbereich ermöglichen und einen geeigneten Gasverteilerboden besitzen, um sicher zu stellen, dass sich das gesamte Bettinventar an der Reaktion beteiligt. Damit kein Bettmaterial in die Windbox gelangt wurde als Gasverteilerboden ein Düsenboden gewählt. Die Windbox ist nur schwer zugänglich und kann nicht geöffnet werden, daher ist ein Entleeren der Windbox nicht möglich.

Die Aufteilung der Düsenköpfe stellt einen wesentlichen Einfluss auf die gleichmäßige Fluidisierung dar. Es soll sichergestellt werden, dass die Düsenköpfe möglichst gleichmäßig am Düsenboden verteilt sind und die Fläche relativ gut ausfüllen, damit das gesamte Bettmaterial aufgewirbelt wird. Das ist vor allem deswegen wichtig, damit der gesamte Sauerstoff des OC im Bettmaterial zur Verfügung steht.

In Abbildung 3.3 ist die Aufteilung der Düsenköpfe dargestellt. Vom mittig platzierten Düsenkopf ausgehend, sind die restlichen Düsenköpfe gleichmäßig herum angeordnet. Dadurch ergibt sich eine Anzahl von 31 Düsenköpfen.

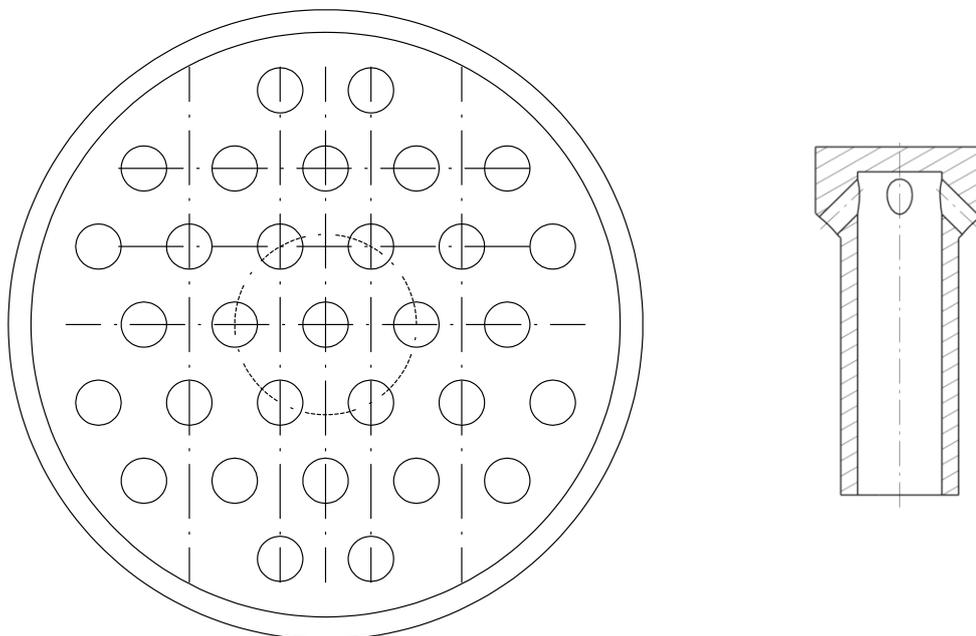


Abbildung 3.3 Skizze der Aufteilung der Düsenköpfe und Düsenkopf (rechts)

Jeder Düsenkopf besitzt vier Düsenöffnungen welche für die Fluidisierung sorgen (siehe Abbildung 3.3, links). Die Düsen sind nach unten gerichtet um ein Aufwirbeln des am Boden liegenden Bettmaterials zu ermöglichen und um zu verhindern, dass Bettmaterial in die

Windbox fällt. Die Abstände der Düsenköpfe sind so gewählt, dass die Freiströme der Düsen den Großteil des Düsenbodens erreichen.

Folgende Parameter wurden zur Auslegung der Wirbelschicht verwendet.

Tabelle 3.2 Auslegung Wirbelschicht Stoffwerte und Abmessungen

Bettmaterial		Ilmenit	Cu15
Mittlerer Partikeldurchmesser	d_p	180 μm	146 μm
Partikeldichte	ρ_p	3800 kg/m^3	1561 kg/m^3
Schüttdichte	ρ_B	2310 kg/m^3	841 kg/m^3
Porosität	ε	0,392	0,461
Formfaktor	ϕ	0,8	0,8
Oberflächen/-volumenbezogener Durchmesser	d_{SV}	144 μm	116,8 μm
Wirbelmedium			
Normdichte Luft	$\rho_{L,N}$	1,292 kg/Nm^3	
Betriebsdichte Luft	$\rho_{L,B}$	0,331 kg/m^3	
Dynamische Viskosität Luft	$\mu_{L,B}$	4,6 * 10 ⁻⁵ Pa s	
Betriebsdichte Dampf	$\rho_{D,B}$	0,206 kg/m^3	
Dynamische Viskosität Dampf	$\mu_{D,B}$	1,24 * 10 ⁻⁵ Pa s	
Abmessungen Wirbelschicht			
Wirbelschichtdurchmesser	d_W	0,1297 m	
Querschnittsfläche Wirbelschicht	A_W	0,01321 m^2	
Höhe am Lockerungspunkt	h_L	0,1 m	
Porosität am Lockerungspunkt	ε_L	0,5	

Tabelle 3.3 Annahme der Düsenkopfanzahl und -abmessungen

Annahme Düsenköpfe		
Anzahl der Düsenköpfe	N	31
Düsen pro Düsenkopf	–	4
Durchmesser Düsenöffnung	d_0	1,5 mm
Querschnittsfläche Düsenöffnung	a_0	1,767 * 10 ⁻⁶ m^2

Ausgehend von der Annahme der Abmessungen und Anzahl der Düsenköpfe wird nun der erforderliche Druckabfall über den Düsenboden bestimmt, um anschließend den Betriebsbereich der Wirbelschicht zu kontrollieren. Der notwendige Druckabfall des

Verteilerbodens Δp_V wird als Anteil des Bettdruckabfalls Δp_B festgelegt. Es gilt die Vorgabe, dass das Verhältnis von Verteilerbodendruckabfall zu Bettdruckabfall zwischen 0,1 und 0,3 liegen soll, darum wurde die Annahme von 0,2 getroffen. Der Druckabfall über das Bett kann mit Gleichung (3.1) berechnet werden.

$$\Delta p_B = \rho_P * h_L * \varepsilon_L * g \quad (3.1)$$

$$\Delta p_V = 0,2 * \Delta p_B \quad (3.2)$$

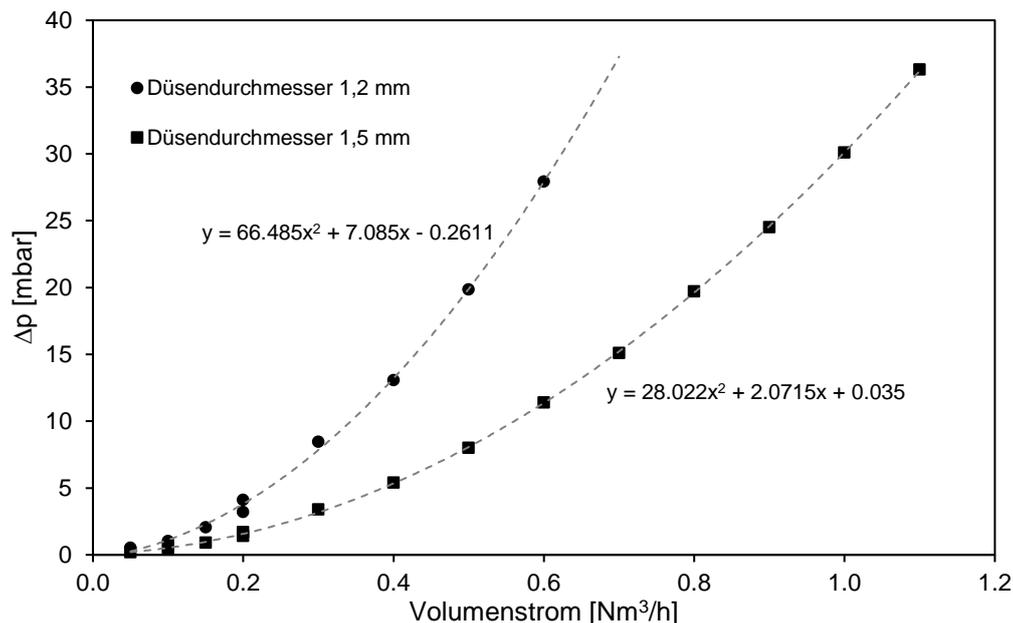


Abbildung 3.4 Druckverlust eines Düsenkopfes abhängig vom Volumenstrom, gemessen mit Luft

Abbildung 3.4 stellt die Abhängigkeit des Druckabfalls vom Volumenstrom für die verwendeten Düsenköpfe dar. Diese Daten wurden experimentell ermittelt, um den Druckabfall für diese kleinen Düsenköpfe abschätzen zu können. Der Düsenkopf wurde mit Düsendurchmessern von 1,2 mm und 1,5 mm vermessen, wobei ein Düsendurchmesser von 1,5 mm für die Anlage gewählt wurde.

Mit dem erforderlichen Druckverlust des Verteilerbodens kann der benötigte Volumenstrom in einer Düse berechnet werden. Dieser Normvolumenstrom wird auf die Betriebsbedingungen umgerechnet und mit der Anzahl der Düsenköpfe auf den gesamten Volumenstrom umgerechnet. Damit kann die Leerrohrgeschwindigkeit U berechnet werden.

Weil für Dampf keine Daten gemessen worden sind, wurde für die Berechnung der Geschwindigkeit in der Düse U_0 folgender Zusammenhang verwendet.

$$U_0 = \sqrt{\frac{2 * \Delta p_V}{\xi_D * \rho_{g,B}}} \quad (3.3)$$

ξ_D stellt den Widerstandsbeiwert des Düsenkopfes dar und wurde für diese Berechnung mit 1,8 angenommen. U_0 kann mit folgendem Zusammenhang auf die Leerrohrgeschwindigkeit umgerechnet werden.

$$U = \frac{N * a_0 * U_0}{A_W} \quad (3.4)$$

Zur Kontrolle des geeigneten Betriebsbereichs, wird der Betriebspunkt in das Grace-Diagramm eingezeichnet (siehe Abbildung 3.5). Dazu muss als erstes die Archimedes-Zahl berechnet werden und anschließend wird der dimensionslose Partikeldurchmesser berechnet.

$$Ar = \frac{\rho_{g,B} * d_{SV}^3 * (\rho_p - \rho_{g,B}) * g}{\mu^2} \quad (3.5)$$

$$d_p^* = Ar^{1/3} \quad (3.6)$$

Die Reynolds-Zahl wird für die Berechnung der dimensionslosen Gasgeschwindigkeit benötigt.

$$Re = \frac{U * d_p * \rho_{g,B}}{\mu} \quad (3.7)$$

$$U^* = \frac{Re}{Ar^{1/3}} \quad (3.8)$$

Die Berechnung wurde für die beiden Betriebszustände und für zwei unterschiedliche Bettmaterialien durchgeführt. Ilmenit wurde gewählt, da auch in dieser Arbeit Versuche mit Ilmenit gemacht wurden und als zweites Beispiel wurde ein OC basierend auf CuO gewählt, da die fluid dynamischen Eigenschaften große Unterschiede zu Ilmenit aufweisen. Cu15 weist einen Anteil von ca. 23 Gew.-% CuO auf [40].

In Tabelle 3.4 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 3.4 Auslegung der Wirbelschicht: Berechnungsergebnisse für einen Betriebszustand

Zyklus:		Oxidierend, Luft		Reduzierend, Dampf	
Bettmaterial:		Ilmenit	Cu15	Ilmenit	Cu15
Δp_B	[mbar]	18,64	7,66	18,64	7,66
Δp_V	[mbar]	3,73	1,53	3,73	1,53
$\dot{V}_{D,N}$	[Nm ³ /h]	0,328	0,197	-	-
$\dot{V}_{D,B}$	[m ³ /h]	1,282	0,770	1,142	0,732
$\dot{V}_{ges,B}$	[m ³ /h]	39,74	23,88	35,41	22,69
U	[m/s]	0,835	0,502	0,744	0,477
Ar	[-]	17,38	3,81	149,81	32,84
d_p^*	[-]	2,59	1,56	5,31	3,20
Re	[-]	1,080	0,527	0,963	0,500
U^*	[-]	0,417	0,337	0,181	0,156

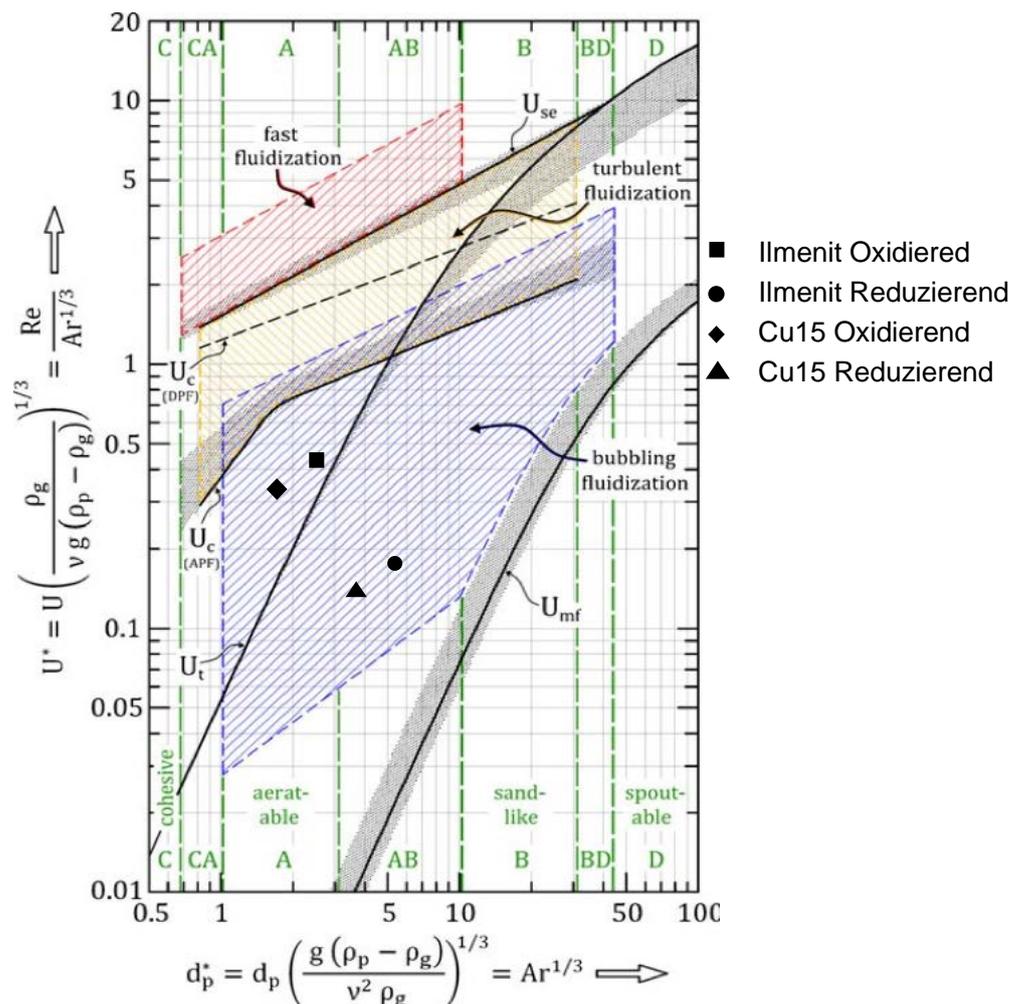


Abbildung 3.5 Grace-Diagramm zur Darstellung des Betriebsbereichs [28]

3.4 Anlagenteile

3.4.1 Reaktor

Die Abbildung 3.6 zeigt ein Reaktorschema mit den eingetragenen Abmessungen. Der Durchmesser der Wirbelschicht beträgt 129,70 mm. Ab einer Höhe von 300 mm weitet sich dieser dann auf 254,50 mm aus und bildet den Freiraum um den Partikelaustrag zu minimieren. Unter dem Düsenboden befindet sich die Windbox mit einer Höhe von 100 mm. Der Abgasaustritt befindet sich bei einer Höhe von 600 mm.

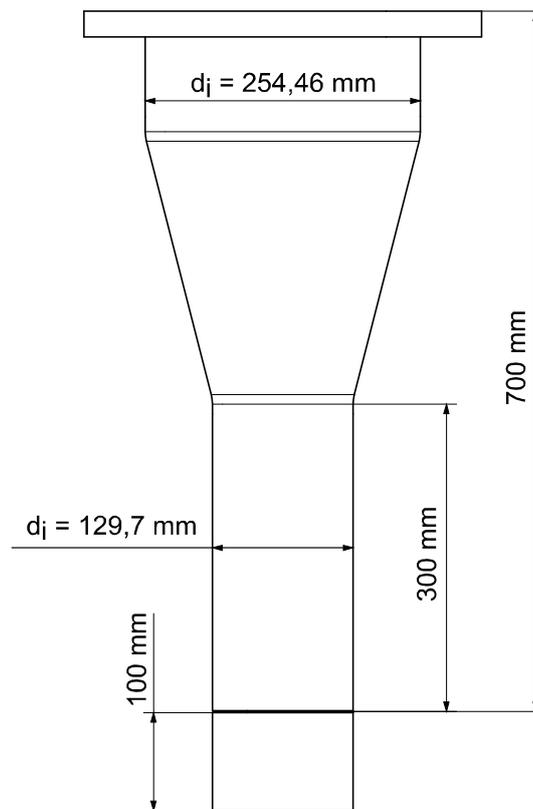


Abbildung 3.6 Abmessungen des Reaktors

3.4.2 Gasvorwärmer

Um die geforderten Temperaturen im Reaktor zu erreichen und, um diese auch konstant halten zu können, ist eine Vorwärmung der Fluidisierungsmedien notwendig. Dies wird mit Hilfe des hier vorgestellten Gasvorwärmers ermöglicht. Im Oxidationsbetrieb soll Luft und im Reduktionsbetrieb soll Dampf vorgewärmt werden. In Abbildung 3.7 ist der Gasvorwärmer dargestellt. Der Wärmeeintrag erfolgt über Heizschalen, welche sich außen am Vorwärmer befinden und Heizelemente welche sich im Inneren, direkt in der

Gasströmung, befinden. Der blaue Pfeil zeigt an, wo das kalte Gas in den Vorwärmer geführt wird und der rote Pfeil zeigt den Austritt des heißen Gases in Richtung Reaktor.

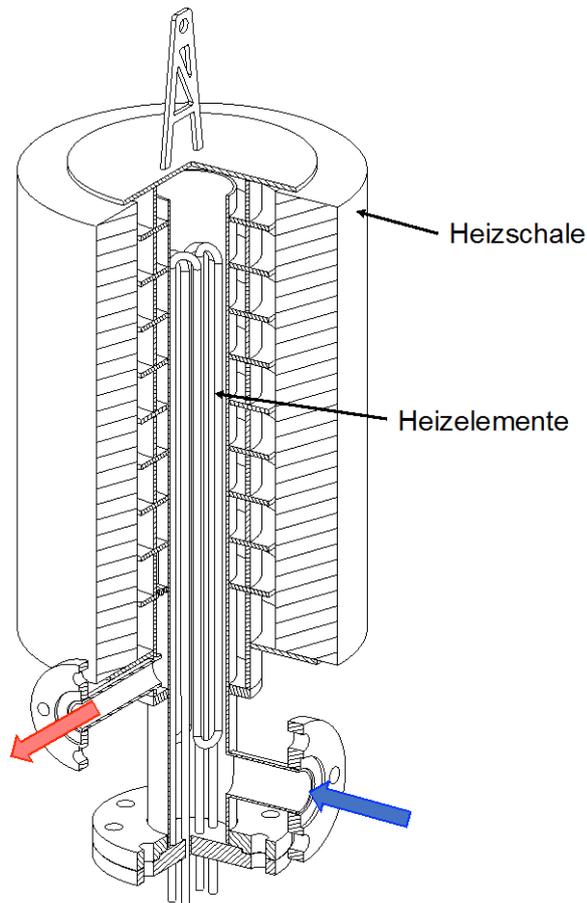


Abbildung 3.7 Gasvorwärmer

Abbildung 3.8 (links) zeigt einen Schnitt des Gasvorwärmers. Das kalte Gas strömt im inneren Rohr des Vorwärmers entlang der Heizelemente nach oben. An der Außenseite des Innenrohres sind zehn Kammern angeordnet, welche die Wärmeübertragungsflächen und die Verweilzeit im Gasvorwärmer erhöhen sollen und somit zu einem höheren Wärmeeintrag führen. Im oberen Bereich strömt das Gas nach außen in die erste Kammer. Dort führen Umlenkbleche sowie die Position der Durchtrittsöffnungen zu einer Strömung um den Umfang (siehe Abbildung 3.8, rechts). Dadurch wird der Strömungsweg durch den Reaktor erhöht und der Wärmeeintrag verbessert.

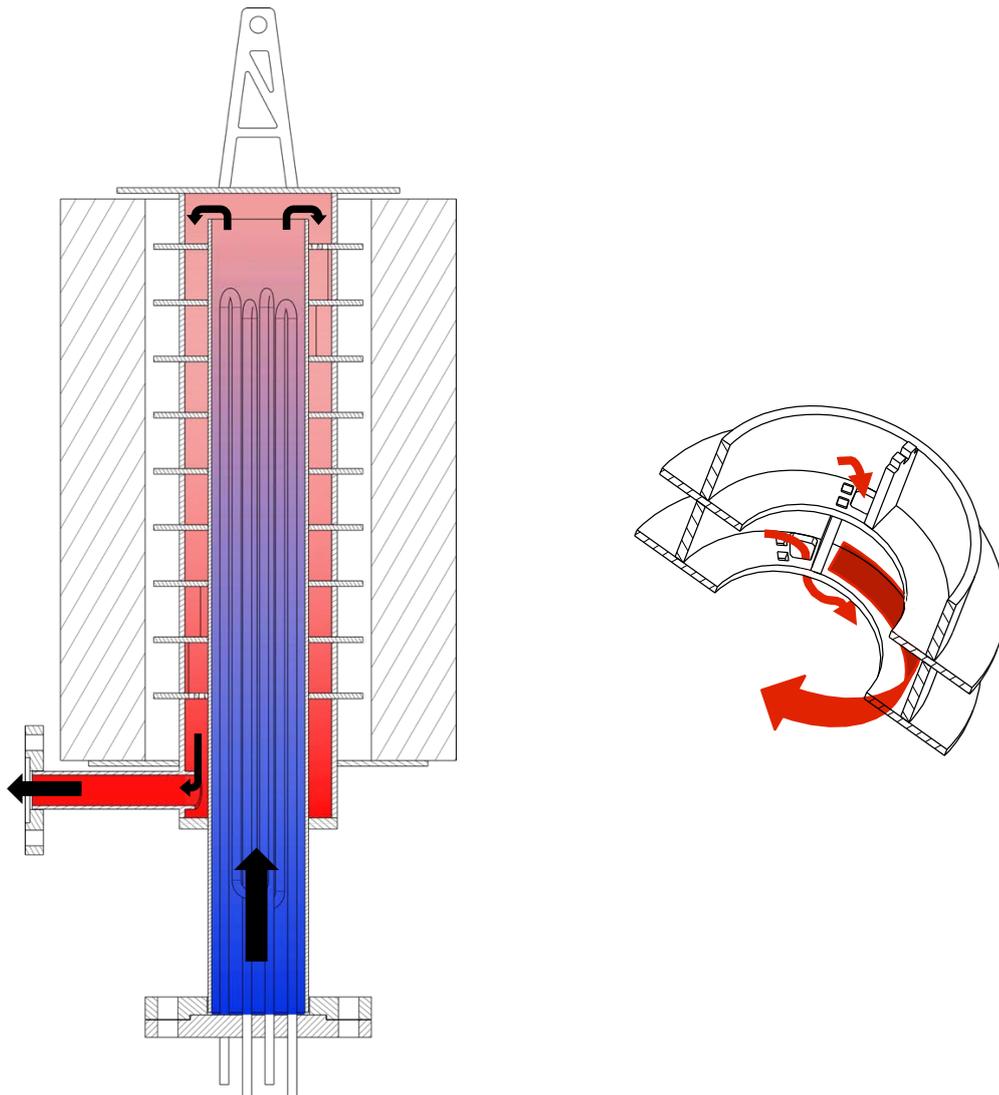


Abbildung 3.8 Gasvorwärmer Schnittdarstellung (links) und Detail (rechts)

3.4.3 Brennstoffdosierung

Die Versuchsanlage kann mit gasförmigen und festen Brennstoffen betrieben werden. Der gasförmige Brennstoff wird in die Windbox eingebracht und tritt dann mit dem Fluidisierungsmedium über den Düsenboden in die Wirbelschicht. Im Gegensatz dazu ist bei der Verwendung von festen Brennstoffen in der Wirbelschicht ein anderer Aufbau notwendig (siehe Abbildung 3.9). Die Festbrennstoffdosierung erfolgt von oben. Durch den Flanschdeckel des Reaktors ist ein Rohr geführt, welches die Dosierung ermöglicht. Die Brennstoffzufuhr an sich erfolgt über eine Förderschnecke, die den Brennstoff von einem Vorratsbehälter in den Reaktor befördert. Um die Dosierungshöhe im Reaktor variieren zu können, sind die Rohre wechselbar und können der Länge nach variiert werden.

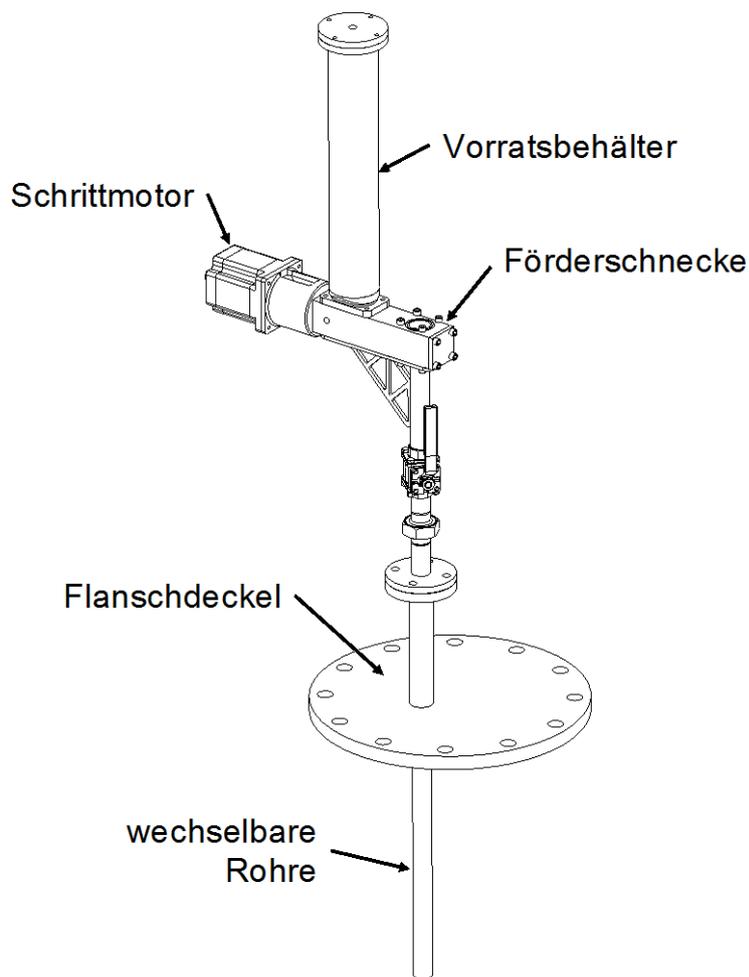


Abbildung 3.9 Vorrichtung zur Festbrennstoffdosierung

3.4.4 Entnahmevorrichtung für Feststoffproben

Mit der Vorrichtung zur Entnahme von Feststoffproben, ist es möglich, während des Betriebes eine Probe direkt aus der Wirbelschicht zu entnehmen. Dabei ist besonders wichtig, dass nur eine kleine Menge im Umfang von einigen Gramm gezogen wird, damit das Bettmaterialinventar nicht verfälscht wird. Die Feststoffproben werden direkt in einen Probenbehälter gefördert, der mit der Probenentnahmevorrichtung verbunden ist (siehe Abbildung 3.11). Der Probenbehälter wird von außen gekühlt, um weitere Reaktionen der entnommenen Feststoffprobe zu unterbinden. Zusätzlich sind der Stutzen und der Probenbehälter während der gesamten Probenentnahme mit N_2 gespült. Wenn keine Probe entnommen wird, ist der Kugelhahn geschlossen, um die Dichtheit des Reaktors zu gewährleisten.

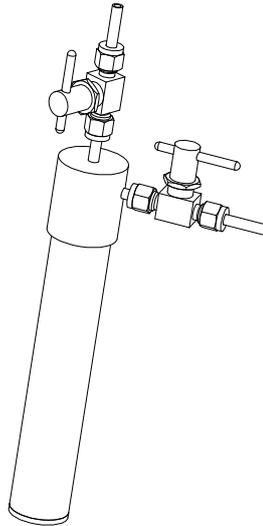


Abbildung 3.10 Probenbehälter

Wenn während des reduzierenden Betriebes eine Probe entnommen werden soll, muss der Reaktor mit N_2 gespült und fluidisiert werden, da ansonsten Dampf im Absaugungsrohr der Vorrichtung kondensiert und somit eine Förderung des Bettmaterials nicht mehr möglich ist. Dadurch ist eine Feststoffprobenentnahme während der Fluidisierung mit Dampf nicht durchführbar.

3.4.5 Post-Oxidationskatalysator

Während der Versuche kann es zu unvollständiger Umsetzung des Brennstoffs kommen und dies führt zu brennbaren Gasen im Abgas. Daher ist eine Nachbehandlung notwendig. Im Fall dieser Versuchsanlage wurde ein Oxidationskatalysator eingesetzt, welcher sich zwischen Filter und Abgaskondensator befinden.

Oxidationskatalysatoren werden hauptsächlich zur Abgasbehandlung von Verbrennungsmotoren eingesetzt. Dabei werden teilweise oxidierte Komponenten vollständig aufoxidiert (z.B.: CO zu CO_2) und die teil- bzw. unverbrannten Kohlenwasserstoffe oxidiert. Wie gut diese Reaktionen ablaufen hängt maßgeblich vom vorhanden Sauerstoff (Luftüberschuss) und von der Temperatur ab. Abbildung 3.12 zeigt die Konvertierungsrate von CO und Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei ist ersichtlich, dass CO schon bei $300^\circ C$ annähernd zu 100% konvertiert ist, die Kohlenwasserstoffe jedoch erst bei höheren Temperaturen umgesetzt werden. Zusätzlich ist die Konvertierungsrate auch von der Konzentration der Ausgangsstoffe abhängig. Eine höhere Ausgangskonzentration bedeutet eine höhere Triebkraft. [41]

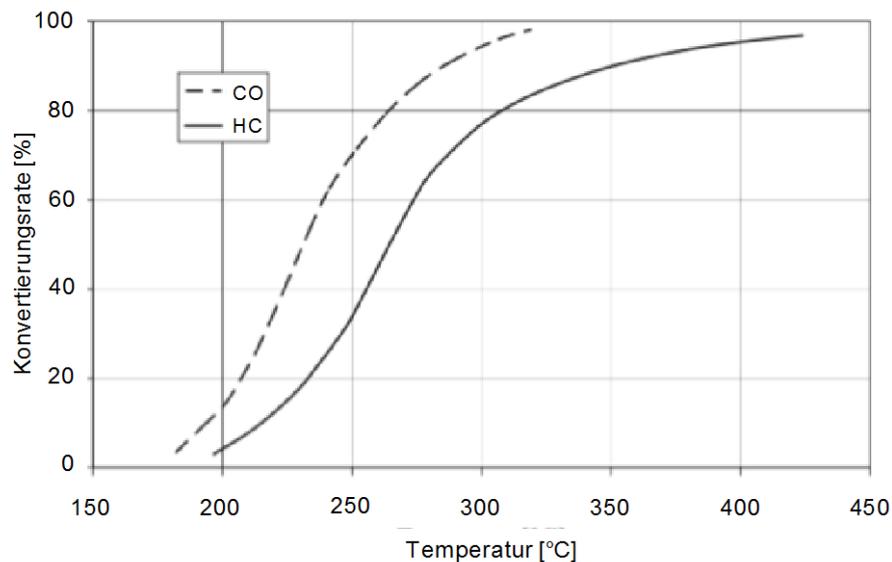


Abbildung 3.11 Konvertierungsrate in Abhängigkeit der Temperatur [41]

Um diese Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, wird bei der Versuchsanlage vor dem Post-Oxidationskatalysator Luft in den Abgasstrom eingebracht. Damit wird eine ausreichende Sauerstoffkonzentration garantiert. Damit auch die Temperatur im richtigen Bereich ist, wird der Post-Oxidationskatalysator elektrisch beheizt.

3.5 Messequipment

Die gesamte Steuerung der Anlage sowie die Datenaufzeichnung wurde mit LabVIEW® realisiert. Für die Einbindung und Erzeugung von Signalen ist die Messkarte „NI PCIe 6343“ mit zwei Anschlussboxen „NI TBX 68“ von National Instruments® verwendet worden. Als Prozessdaten wurden Signale für Temperatur, Druck und Durchfluss aufgenommen. Die Temperaturmessungen sind mit Thermoelementen des „Typ K“ durchgeführt worden. Die Signale wurden mit Hilfe des „RedLab TC“ von Meilhaus® in das LabVIEW®-Programm eingebunden. Da die acht Kanäle der Anschlussbox zu wenig waren sind zusätzlich Messumformer verwendet worden, um weitere Temperatursignale über die NI-Anschlussbox einbinden zu können.

Für die Druckmessstellen wurden die Drucksensoren „Type DS2“ von Kalinsky® verwendet. Die Erfassung der Dampfmenge erfolgte mit einem Schwebekörper Durchflussmessgerät H250 von Krohne® und das Signal wurde mit der Anschlussbox von NI eingebunden. Die drei MFC's für die Regelung von Luft, N₂ und CH₄ sind von Bürkert®. Für den Luftvolumenstrom wurde der Typ „8626“, für N₂ der Typ „8711“ und für CH₄ der Typ

„8710“ verwendet. Die Tabelle 3.5 fasst alle Messstellen zusammen und in Abbildung 3.13 sind die Temperatur- und Druckmessstellen des Reaktors dargestellt.

Tabelle 3.5 Zusammenfassung der Temperatur- und Druckmessstellen sowie Massendurchflussregler

Bezeichnung	Beschreibung
TI_rotameter_steam	Dampftemperatur vor dem Rotameter
TIR_airbox	Temperatur in der Windbox unter dem Düsenboden
TIR_reactor_bed	Temperatur im Reaktor in der Wirbelschicht (5 mm über den Düsenköpfen)
TIR_reactor_middle	Temperatur im Reaktor über der Wirbelschicht (Übergang zum Freiraum)
TIR_reactor_top	Temperatur im Reaktor über der Wirbelschicht (auf Höhe des Abgasaustritts)
TIR_reactor_outlet	Temperatur des Abgases nach der Gasentnahmestelle
TI_OC	Temperatur Post-Oxidationskatalysator
TIR_screw_conveyor	Temperatur in der Brennstoffförderschnecke
TIR_outside_heater_preheater	Temperatur der Heizschale des Vorwärmers
TIR_inside_heater_preheater	Temperatur der Heizelemente des Vorwärmers
TIR_heater_reactor	Temperatur der Heizschale des Reaktors
PIR_steam_inlet	Druck in der Dampfleitung vor dem Rotameter
PIR_reactor_inlet	Druck in der Windbox unter dem Düsenboden
PIR_reactor_outlet	Druck nach der Gasentnahmestelle
PIR_fuel_pipe	Druck in der Brennstoffförderschnecke
PIR_fuel_bunker	Druck im Brennstoffbehälter
PIR_DOC_inlet	Druck zwischen Filter und Post-Oxidationskatalysator
PIR_DOC_outlet	Druck nach dem Post-Oxidationskatalysator
FIR_rotameter_steam	Massenstrom Dampf Rotameter
MFC_Air	Massendurchflussregler für Luft
MFC_N2	Massendurchflussregler für N ₂
MFC_CH4	Massendurchflussregler für CH ₄

Um im reduzierenden Betrieb, bei der Fluidisierung mit Dampf, eine korrekte Druckmessung zu ermöglichen, ist es wichtig, eine Kondensation des Dampfes in der Leitung zur Druckmessung zu verhindern. Dazu wurden die Druckmessstellen „PIR_reactor_inlet“ und „PIR_reactor_outlet“ mit N₂ gespült.

Zusätzlich wird über die Festbrennstoffdosierung N_2 in den Reaktor eingebracht. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen erfüllt dies einen Sicherheitsaspekt, da die Förderschnecke dadurch inertisiert wird und zum anderen darf bei der Abgasanalyse ein minimaler trockener Abgasstrom nicht unterschritten werden. Der N_2 -Volumenstrom ist so ausgelegt, dass unabhängig von der Brennstoffaufgabe ein ausreichend hoher Abgasstrom vorhanden ist.

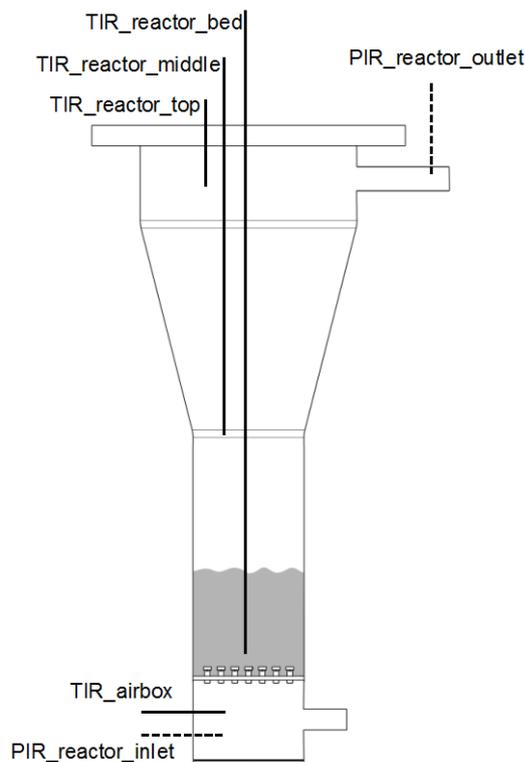


Abbildung 3.12 Schema der Temperatur- und Druckmessstellen im Reaktor

Das zur Analyse verwendete Abgas wird nach dem Reaktor und vor dem Filter entnommen und zum Messgerät geführt. Dazwischen erfolgten folgende Schritte (siehe Abbildung 3.14):

Die Messgaskühlung mit Kondensation des Dampfes wurde mit drei Waschflaschen durchgeführt. Diese sind mit Hilfe eines Kryostaten („Thermo Haacke C41“) gekühlt worden. Die erste Waschflasche diente dabei zur Kondensation und die zwei weiteren als Absicherung, um trockenes Gas zu gewährleisten. Eine Messgaspumpe mit Filter davor sorgt für einen geeigneten Volumenstrom, welcher mit dem Nadelventil eingestellt wurde. Für die Gasanalyse wurde das Messgerät „NGA 2000“ von Rosemount® verwendet. Dieses Messgerät kann die Konzentration von 5 Komponenten ermitteln. In diesem Fall wurde die Volumenkonzentration von CO , CO_2 , CH_4 , H_2 und O_2 gemessen. Die daraus erzeugten Signale sind dann mit einer „NI USB 6000“-Anschlussbox in das LabVIEW®-Programm importiert und aufgezeichnet worden.

Nach jedem Reduktionszyklus wurden die Waschflaschen geleert, um das Auswaschen von Abgasbestandteilen zu vermeiden.

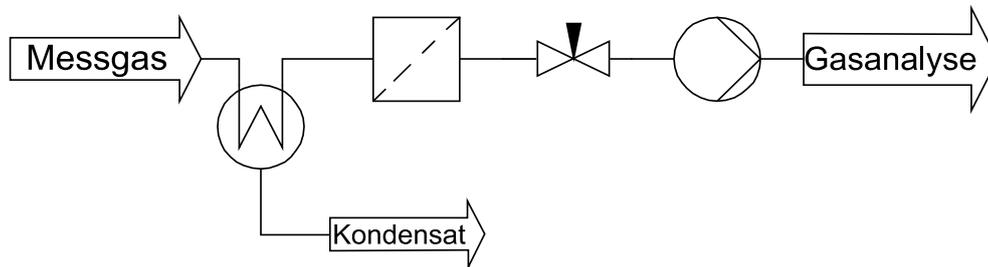


Abbildung 3.13 Fließbild der Messgasaufbereitung

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Inbetriebnahme

4.1.1 Elektrische Heizungen

Die ersten Versuche der Inbetriebnahme dienten hauptsächlich als Test der Heizungen. Somit wurde noch ohne Bettmaterial im Reaktor die Anlage auf eine Temperatur von 900°C geheizt. Wobei die Solltemperatur für die Regelung als „T_reactor_bed“ bezeichnet wird und knapp über dem Düsenboden gemessen wird. Die Temperatur in der Windbox (T_airbox) war auf 800°C eingestellt.

Zur besseren Übersicht und Darstellung wird in Abbildung 4.1 ein Hochfahrvorgang mit Bettmaterial dargestellt. Nach ca. 160 Minuten konnte die Solltemperatur im Bett erreicht werden. Bis zu einer Temperatur von 700°C wurde mit einer konstanten Heizrate geheizt und danach erfolgte eine manuelle Sollwertvorgabe. Bei der Ermittlung dieser Daten war bereits Bettmaterial im Reaktor.

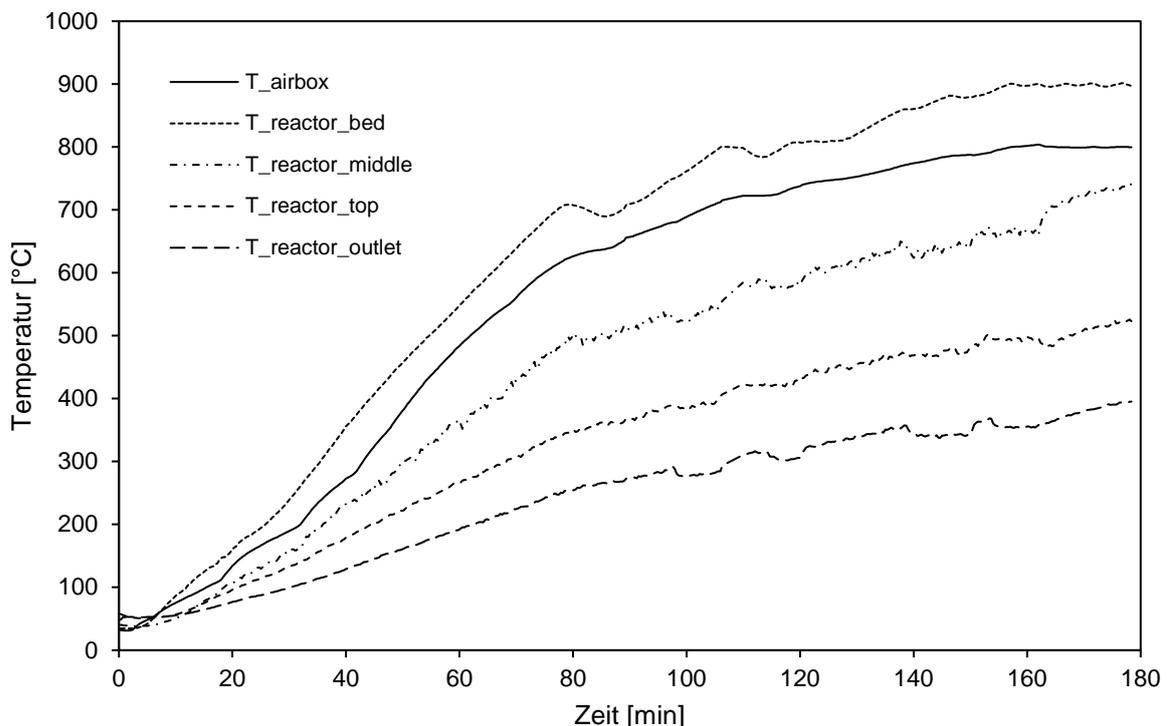


Abbildung 4.1 Temperaturverlauf beim Aufheizen auf 900°C Betttemperatur

In Abbildung 4.2 sind die erreichten Temperaturen im Reaktor während des CLC-Betriebes dargestellt. Die Betttemperatur wurde auf 900°C eingestellt und die übrigen Temperaturen

ergeben sich. Zusätzlich sind die größte positive und größte negative Abweichung eingetragen. Die Schwankungen treten zyklisch mit dem Umschalten zwischen oxidierendem und reduzierendem Betrieb auf, da die Reaktionen exotherm bzw. endotherm sind.

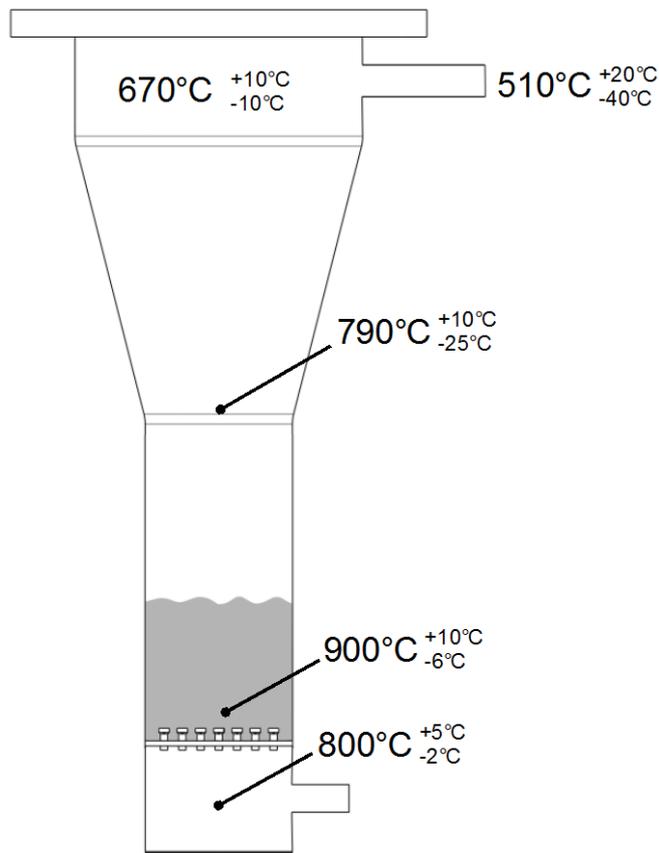


Abbildung 4.2 Temperaturprofil Reaktor im CLC-Betrieb bei einer Betttemperatur von 900°C

4.1.2 Druckverlust des Düsenbodens und der Wirbelschicht

Bei einem Aufheizversuch wurde im heißen Zustand der Druckverlust des Düsenbodens ohne Bettmaterial gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Volumenstrom an Luft wurde zwischen 3 Nm³/h und 16 Nm³/h variiert und der Druck in der Windbox (PIR_reactor_inlet) und am Reaktor Austritt (PIR_reactor_outlet) wurde gemessen. Dieser Vorgang wurde anschließend bei drei weiteren Temperaturen durchgeführt. Bei den höheren Temperaturen konnten die Punkte mit geringem Volumenstrom nicht mehr gemessen werden, da die Heizelemente im Vorwärmer bereits die Maximaltemperatur erreichten. Wie sich später herausstellte verringert sich dieses Problem im zyklischen Betrieb, da der Dampf während des Reduktionszyklus mehr Wärme entzieht und somit die Temperatur am Heizelement sinkt.

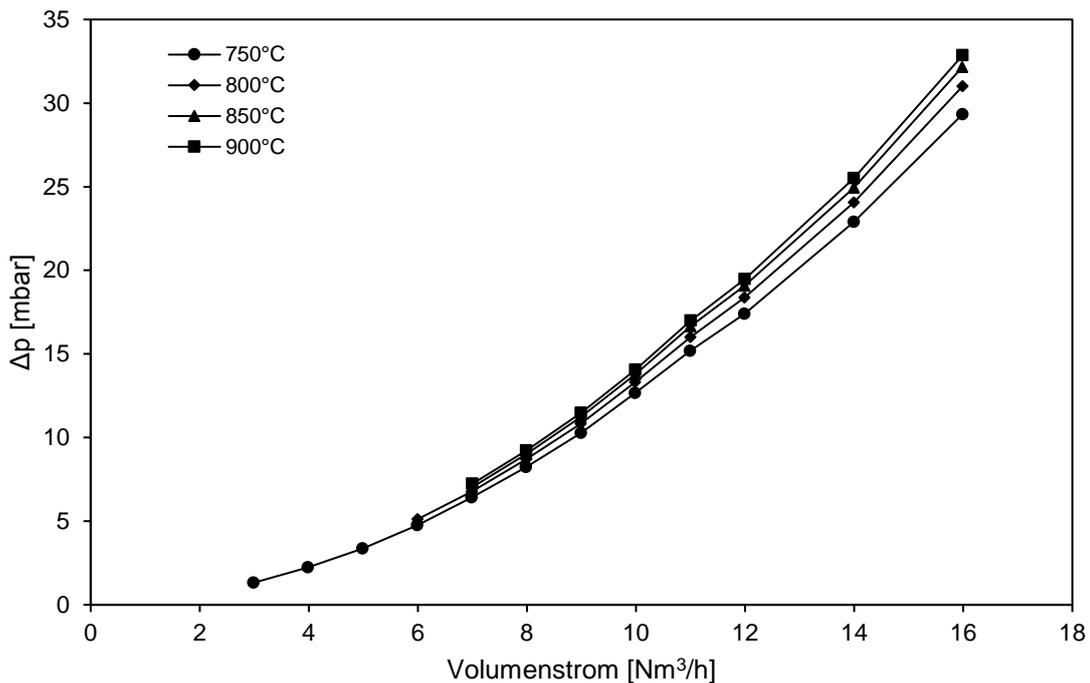


Abbildung 4.3 Druckverlust des Düsenbodens abhängig vom Volumenstrom an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

In Abbildung 4.4 ist der Druckverlust über die Wirbelschicht inkl. Düsenboden abhängig vom Volumenstrom dargestellt. Der Versuch wurde bei Umgebungstemperatur und mit Luft durchgeführt. Beginnend bei einem Volumenstrom von 1 Nm³/h Luft wurde die Fluidisierung Schritt für Schritt erhöht. Der Verlauf ist im Diagramm mit Punkten gekennzeichnet. Zur Kontrolle wurden die Daten auch noch beginnend von 8 Nm³/h nach unten gemessen. Dabei hat sich ein leicht unterschiedlicher Verlauf ergeben. Vor allem bei einem Volumenstrom von 3 Nm³/h gibt es Differenzen. Diese Gegend stellt den Bereich des Lockerungspunktes dar. Nähert sich die Fluidisierungsgeschwindigkeit der Lockerungsgeschwindigkeit von unten, müssen zuerst Reibungs- und Adhäsionskräfte zwischen den Partikeln überwunden werden, bevor erste Blasen gebildet werden. Dadurch sinkt der Druckverlust danach kurz wieder ab bevor er wieder steigt. Wird sich dem Lockerungspunkt von höheren Volumenströmen genähert, zeigt sich dieser Effekt nicht, da sich die Wirbelschicht gleichmäßig komprimiert.

Der Bereich nach dem Lockerungspunkt weist nicht den, wie in Abbildung 2.3 gezeigten, erwarteten Verlauf auf. Es ist kein Bereich mit konstantem Druckverlust erkennbar. Der Grund dafür ist, dass bei diesem Versuch nicht noch der Druckverlust über das Bettmaterial, sondern auch der Druckverlust des Düsenbodens gemessen wurde. Der Druckverlust des Düsenbodens nimmt mit steigendem Volumenstrom kontinuierlich zu und somit ergibt sich

kombiniert der in Abbildung 4.4 dargestellte Verlauf. Eine Leermessung des Düsenbodens wurde bei Umgebungstemperatur leider nicht durchgeführt, dadurch kann der Druckverlustverlauf der Wirbelschicht nicht bestimmt werden.

Die Druckverlustmessungen dienen auch dazu, die Druckmessstellen zu überprüfen. Dazu ist der Druck auch mit einem separaten Drucksensor extern gemessen worden und anschließend sind die Daten auf Abweichungen verglichen worden.

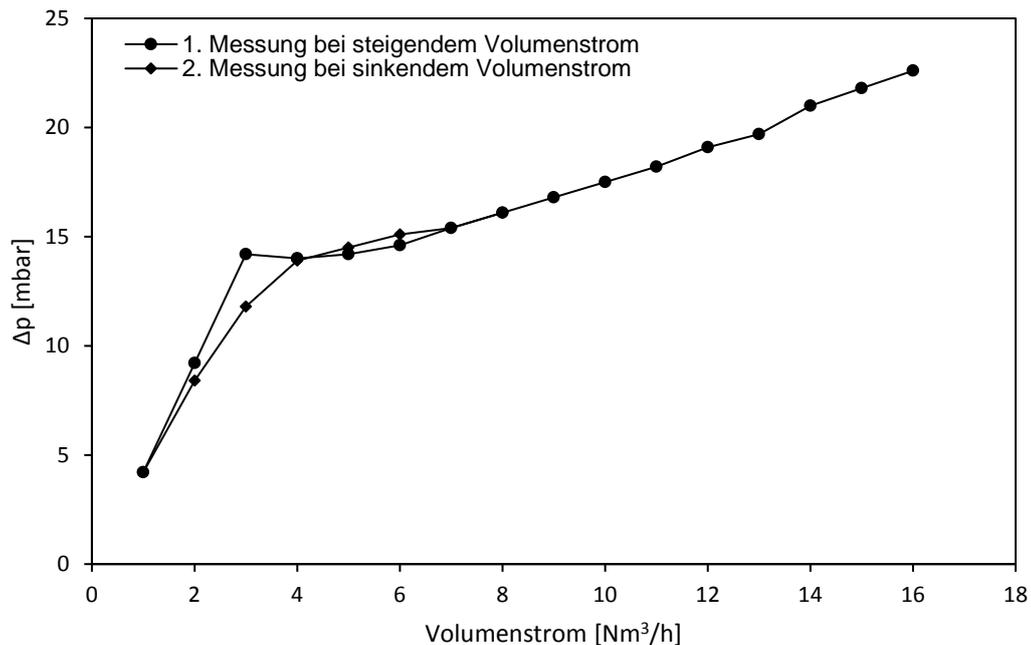


Abbildung 4.4 Druckverlust der Wirbelschicht abhängig vom Volumenstrom an Luft bei Raumtemperatur

4.1.3 Festbrennstoffdosierung

Für eine definierte Festbrennstoffdosierung, ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen Schneckendrehzahl und geförderter Brennstoffmenge zu kennen. Dieser wurde experimentell bestimmt und die Daten dazu sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Fördermenge bei konstanter Schneckendrehzahl relativ stark variiert. Ein Grund dafür sind die Pelletseigenschaften, da diese ziemlich hart und groß sind und somit sich in den Schneckengängen verkannten und dadurch die Förderung unterbrechen. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Pellets den Schneckeneingang blockieren und die Schneckengänge dadurch nicht gefüllt werden.

Um dieses Problem zu lösen, wurden Pellets verwendet, welche bereits einmal durch die Schnecke gefördert wurden. Diese waren durchschnittlich kürzer und führten somit zu konstanten Ergebnissen mit geringeren Abweichungen (siehe Abbildung 4.5).

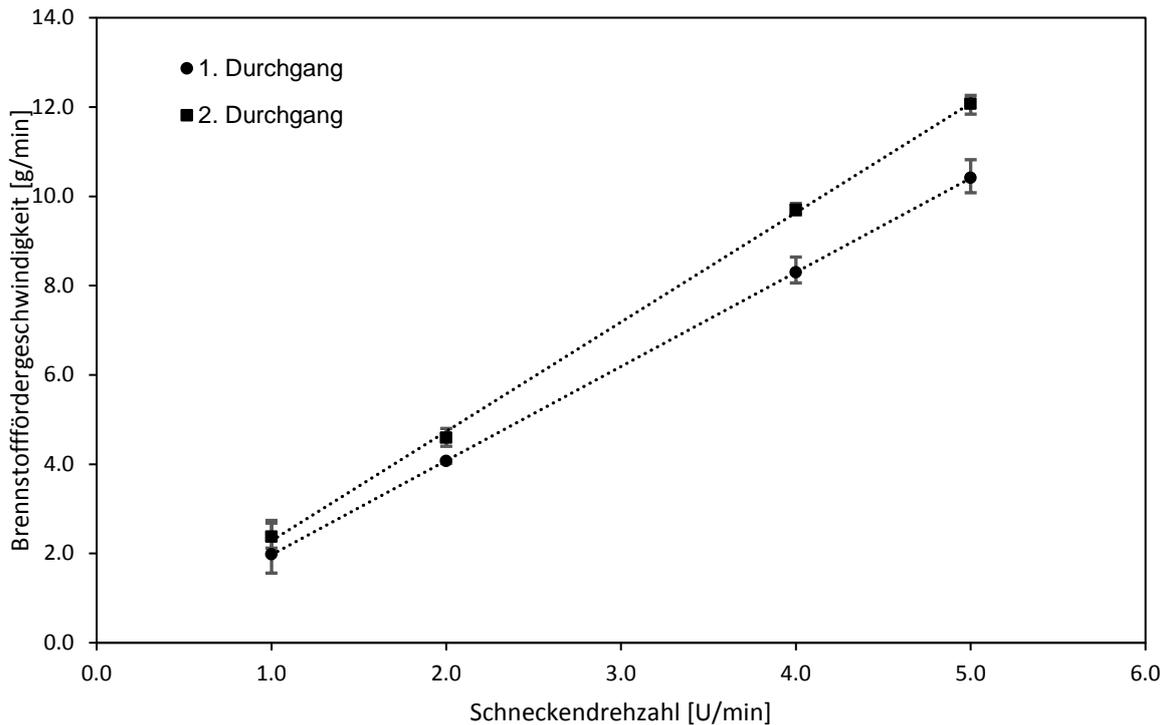


Abbildung 4.5 Brennstofffördergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl

4.1.4 Überprüfung des Post-Oxidationskatalysators

Zur Inbetriebnahme zählt auch die Überprüfung der Funktion des Post-Oxidationskatalysators. Dazu sind Versuche bei einer Betttemperatur von 950°C durchgeführt worden. Für die Überprüfung wurden im CLC-Betrieb 9,7 g Brennstoff mit einer Fördergeschwindigkeit von 4,83 g/min aufgegeben und die daraus resultierende Abgaszusammensetzung wurde gemessen. Die Messgasentnahme erfolgte einmal vor dem Post-Oxidationskatalysator und einmal danach. Der Vergleich der beiden Messzyklen zeigt die Wirksamkeit des Post-Oxidationskatalysators. In Abbildung 4.6 ist das Ergebnis dargestellt. Für einen Vergleich wurden die aufgenommenen Volumenkonzentrationen in Volumenströme umgerechnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass vor dem Post-Oxidationskatalysator (siehe Abbildung 4.6, oben) erhebliche Mengen an CO im Abgas sind. Auch CH₄ und H₂ ist deutlich zu erkennen. Im Vergleich mit den beiden unteren Diagrammen wird die Menge an CO₂ deutlich erhöht und die restlichen Abgasmengen werden verringert. Bei einer Erhöhung der Temperatur der Begleitheizung des Post-Oxidationskatalysators auf 390°C und einer Steigerung der zugeführten Luftmenge werden noch deutlich bessere Ergebnisse erzielt (siehe Abbildung 4.6, unten). CO und H₂ können fast vollständig entfernt werden und CH₄ wird verringert.

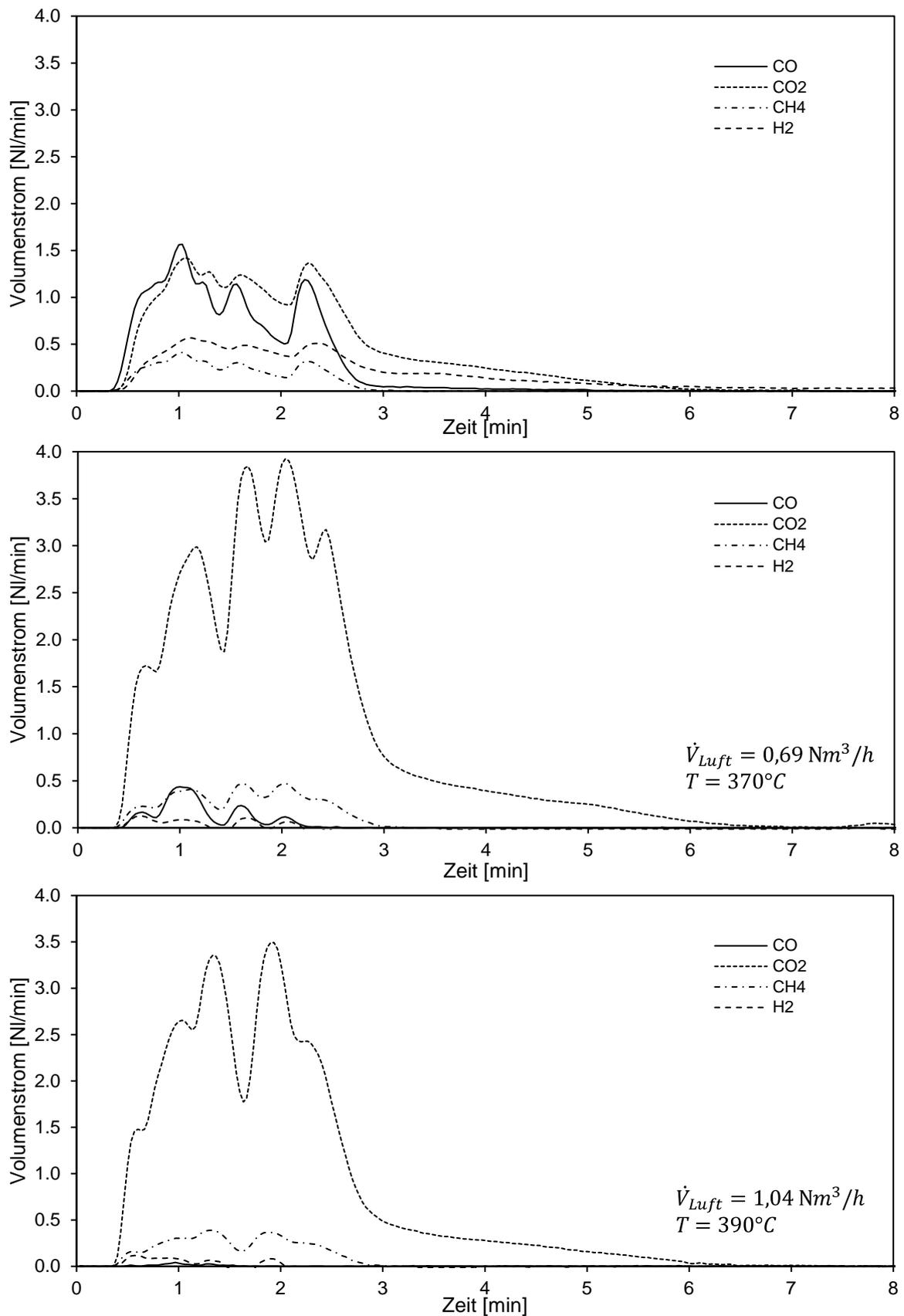


Abbildung 4.6 Überprüfung des Post-Oxidationskatalysators, oben: vor dem Post-Oxidationskatalysator, Mitte und unten: nach dem Post-Oxidationskatalysator

4.2 Versuche im CLC Modus

4.2.1 Eingesetzter Sauerstoffträger

Für die folgenden Versuche wurde als Sauerstoffträger und somit Bettmaterial Norwegischer Ilmenit verwendet (Zusammensetzung siehe Tabelle 4.1). Dieser ist vor der Verwendung bei 600° mit Luft thermisch behandelt worden, um die Agglomerationsneigung zu minimieren.

Tabelle 4.1 Zusammensetzung des norwegischen Ilmenits [15]

Massenanteil [Gew.-%]		Massenanteil [Gew.-%]	
TiO ₂	44,08	MnO	0,301
Fe ²⁺	25,93	CaO	0,32
Fe ²⁺	9,14	V ₂ O ₃	0,171
O mit Fe	11,36	S	0,136
MgO	3,58	Cr ₂ O ₃	0,1
SiO ₂	1,99	Rest	2,25
Al ₂ O ₃	0,64		

4.2.2 Brennstoff

Für den hier angeführten Versuch wurden Holzpellets als Brennstoff verwendet. Diese sind „EN plus A1“ zertifiziert und entsprechen der Norm DIN EN ISO 17225-2. Der Durchmesser der Pellets beträgt 6 mm und die Längen variieren zwischen 3,15 und 40 mm.

Damit eine gleichmäßige Brennstoffförderung in der Schnecke erfolgt, sind beim Versuch nur Pellets verwendet worden, welche schon einmal durch die Schnecke gefördert worden sind und somit zerkleinert wurden (siehe Kapitel 4.1). Abbildung 4.7 zeigt die bei den Versuchen verwendeten Holzpellets.



Abbildung 4.7 Holzpellets zerkleinert

4.2.3 Versuchsdurchführung

Für die erste Versuchsreihe wurden pro Punkt 9,7 g Brennstoff aufgegeben. Diese Brennstoffmenge wurde mit einem Simulationsprogramm berechnet, um bei einer idealen Umsetzung 10% des auf dem Sauerstoffträger vorhandenen Sauerstoffs zu verbrauchen. Die Fördergeschwindigkeit, Betttemperatur sowie der Massestrom Dampf zur Fluidisierung im reduzierenden Zyklus wurden variiert. Der Volumenstrom an Luft, welcher zur Fluidisierung im oxidierenden Zustand eingestellt wurde, hat keinen Einfluss auf die folgenden Ergebnisse. Die Details der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2 Prozessparameter der durchgeführten Versuche

	Zyklus- anzahl	Förder- geschwindigkeit [g/min]	Betttemperatur [°C]	Massenstrom Dampf [kg/h]	Volumenstrom Luft [Nm ³ /h]
Pkt. 1	5	9,67	900	5	3
Pkt. 2	5	4,83	900	5	3
Pkt. 3	5	1,67	900	5	3
Pkt. 4	2	1,67	900	3,5	2,5
Pkt. 5	3	9,67	900	3,5	2,5
Pkt. 6	4	9,67	950	5	2,5
Pkt. 7	5	1,67	950	5	2,5
Pkt. 8	3	9,67	950	3,5	2,5

Im reduzierenden Betrieb wurde außer Dampf auch ein Volumenstrom von 15 NI/min an N₂ in den Reaktor geführt. Der N₂-Volumenstrom wurde bei den Versuchen nicht variiert. Alle im Folgenden nicht näher beschriebenen Temperaturen entsprechen der Betttemperatur.

Tabelle 4.3 Mittelwerte der gemessenen Betttemperatur

	Mittelwert Betttemperatur [°C]	positive Abweichung [°C]	negative Abweichung [°C]
Pkt. 1	899,1	12,3	6,9
Pkt. 2	899,1	10,9	9,8
Pkt. 3	899,6	10,9	5,9
Pkt. 4	903,3	8,0	7,5
Pkt. 5	902,5	13,7	18,5
Pkt. 6	950,5	18,9	14,0
Pkt. 7	950,9	17,0	6,4
Pkt. 8	950,7	15,4	6,4

In Tabelle 4.3 ist der Mittelwert der tatsächlich gemessenen Betttemperaturen für jeden Punkt dargestellt. Zusätzlich dazu ist noch die größte positive und negative Abweichung eingetragen.

Die Abbildung 4.8 zeigt die Abgaskonzentrationen für fünf hintereinander folgende Zyklen. Die Daten zeigen den Punkt 2 aus Tabelle 4.2. Abwechselnd wurde von Oxidationszyklus auf Reduktionszyklus umgeschaltet. Die O_2 -Konzentration ist der Indikator für die Oxidation des OC und erreicht das Maximum, wenn der gesamte Sauerstoffträger oxidiert ist, weil dann die Luft zur Fluidisierung den Reaktor ohne O_2 -Abgabe verlässt. Danach wurde auf die Fluidisierung mit Dampf umgeschaltet und N_2 in den Reaktor geführt. Als kein O_2 mehr im Abgas gemessen wurde, erfolgte die Brennstoffdosierung und die dazugehörigen Emissionen wurden gemessen.

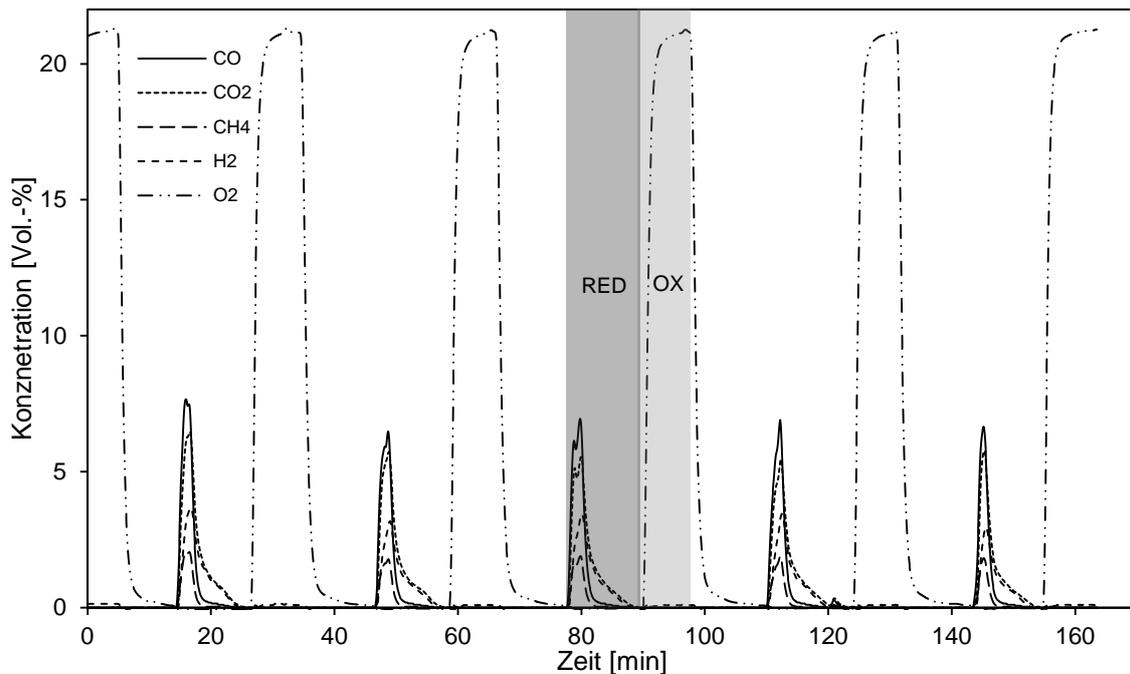


Abbildung 4.8 Abgaskonzentrationsverlauf Punkt 2, 5 Zyklen, bei 900°C

Um die Versuchsanlage besser kennen zu lernen, wurde im ersten Schritt die Brennstoffförderungsgeschwindigkeit variiert. In Abbildung 4.8 ist die mittlere Fördergeschwindigkeit von 4,83 g/min dargestellt. Der Versuch wurde dann mit einer höheren und einer niedrigeren Fördergeschwindigkeit durchgeführt.

Die folgenden drei Diagramme der Abbildung 4.9 zeigen jeweils einen Zyklus mit unterschiedlichen Brennstofffördergeschwindigkeiten. Es wurde jeweils die selbe Brennstoffmenge von 9,7 g in den Reaktor gefördert. Der Unterschied in den

Kurvenverläufen ist deutlich zu erkennen. Bei einer Fördergeschwindigkeit von 9,78 g/min steigen die gemessenen Konzentrationen im Abgas deutlich schneller an, als bei langsamer Fördergeschwindigkeit und auch die Maximalwerte sind unterschiedlich. Auf den Einfluss der Fördergeschwindigkeit bezüglich des Umsatzes wird in Kapitel 4.2.4 eingegangen.

Die CO-Konzentration erreicht einheitlich die größten Werte, gefolgt von der CO₂-Konzentration. Die Konzentrationen von H₂ und CH₄ befinden sich in einem geringeren Bereich. Deutlich zu erkennen ist, dass CO₂ und H₂ am längsten im Abgas vorhanden sind. Dies ist bei allen drei Fördergeschwindigkeiten ähnlich und lässt sich dadurch erklären, dass die zu Beginn stattfindende Entgasung abgeschlossen ist und es nur noch zur Vergasung des übrig gebliebenen Koks kommt. Das entstehende CO kann noch oxidiert werden und H₂ tritt schnell in den Freiraum über der Wirbelschicht in dem kein Sauerstoff vorhanden ist verlässt den Reaktor ohne Oxidation.

Bei einer Fördergeschwindigkeit von 1,67 g/min sind deutlich lokale Extremwerte ersichtlich. Diese sind auf das Förderverhalten der Schnecke zurückzuführen. Diese Fördergeschwindigkeit entspricht ungefähr einer Umdrehung pro Minute und dadurch ist fast jede Entleerung des Schneckenganges bei der Analyse des Abgases zu sehen. Die variierenden Höhen der Spitzen können auf den unterschiedlichen Füllgrad der Schneckengänge zurückgeführt werden. Bei höheren Fördergeschwindigkeiten ist diese fluktuierende Förderung nicht mehr zu erkennen.

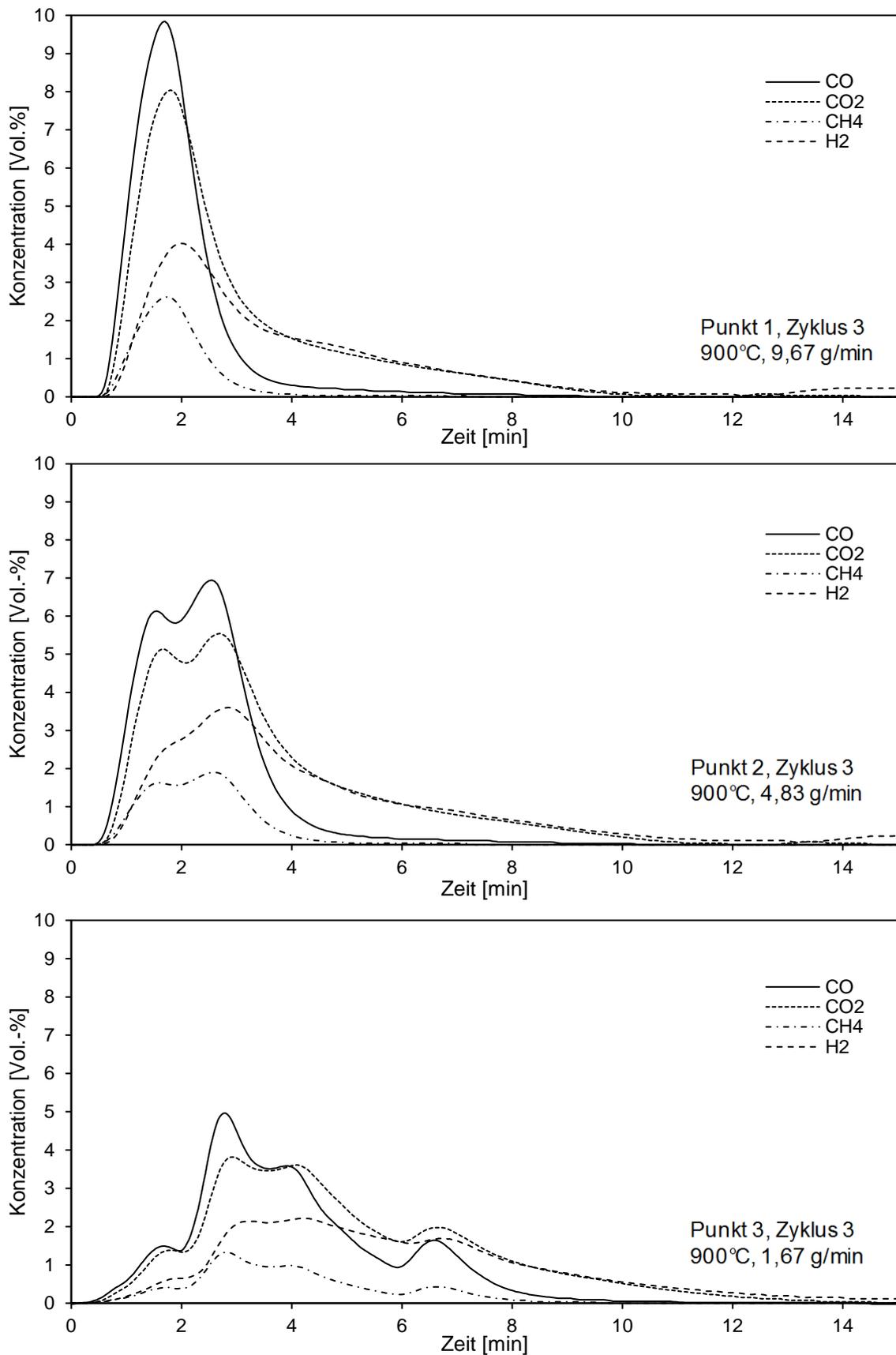


Abbildung 4.9 Abgaskonzentration bei unterschiedlicher Brennstofffördergeschwindigkeit

In der Abbildung 4.10 sind die Abgaskonzentrationen der einzelnen Komponenten und aller fünf Zyklen übereinandergelegt. Als Beispiel ist hier der Punkt 1 aus Tabelle 4.2 angeführt. Das Ziel ist, einen geeigneten Mittelwert der gemessenen fünf Zyklen zu erstellen, welcher dann für die weitere Auswertung verwendet werden kann.

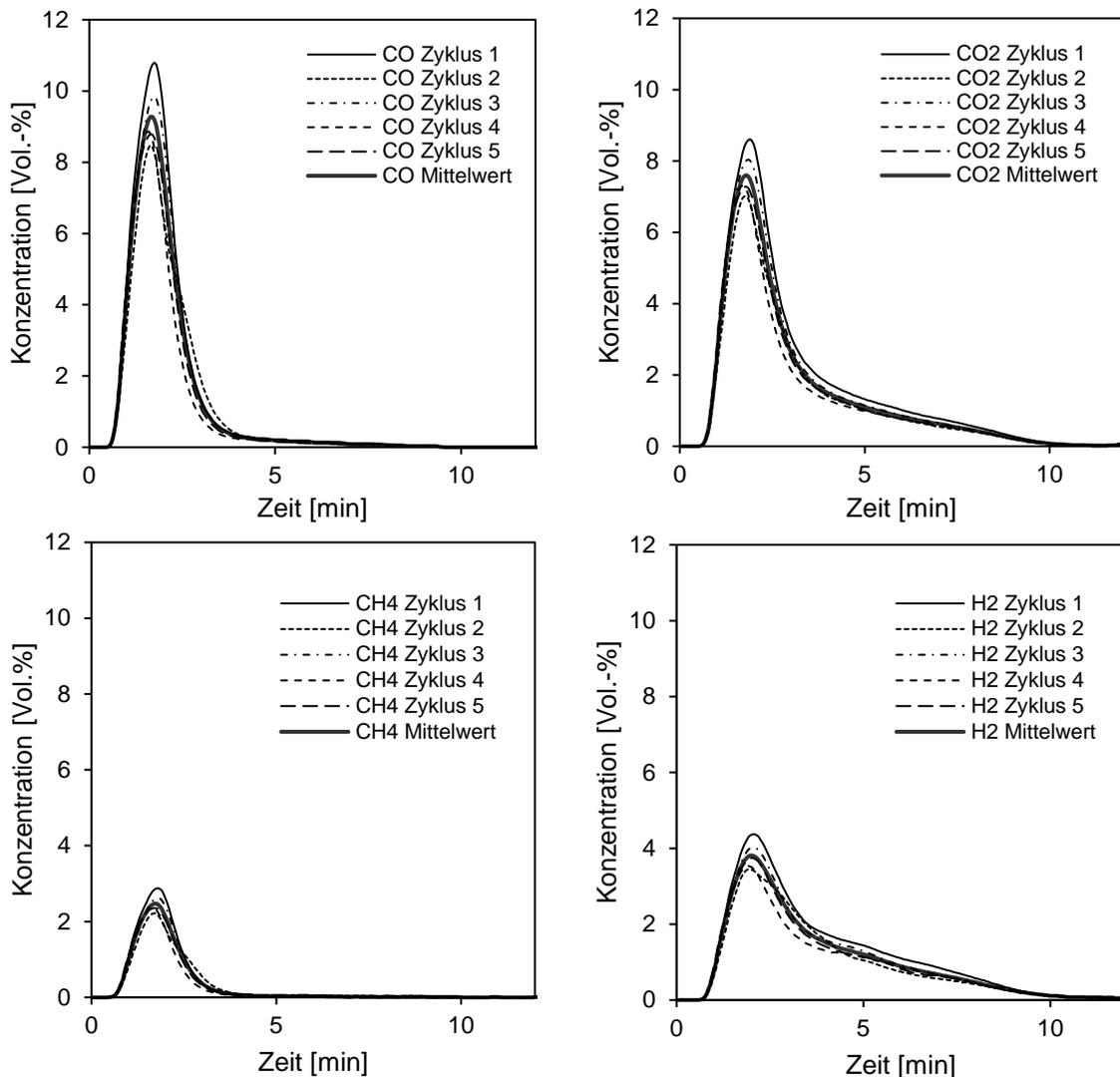


Abbildung 4.10 Abgaskonzentrationen, Punkt 1, Daten der einzelnen Komponenten (5 Zyklen) übereinandergelegt

Wie die vier Diagramme der Abbildung 4.10 zeigen, sind die einzelnen Verläufe sehr ähnlich und können durch den berechneten Mittelwert gut beschrieben werden.

Jedoch hat es auch Punkte gegeben, bei denen die Zyklen nicht perfekt zusammengepasst haben. Vor allem beim allerersten Versuch hat es deutliche Unterschiede zwischen Zyklus 3 und Zyklus 4 gegeben (siehe Abbildung 4.11). Die Fläche unter der Kurve des Zyklus 3 ist deutlich größer als beim Zyklus 4. In Abbildung 4.11 ist zum gesamten Mittelwert (5

Werte) zusätzlich noch der Mittelwert (3 Werte) nur von Zyklus 1, 2 und 5 dargestellt. Der Vergleich dieser beiden Mittelwerte zeigt, dass die Abweichungen des 3. und 4. Zyklus fast keinen Einfluss auf den Mittelwert haben. Die Abweichungen gleichen sich somit aus. Der Grund für diese Abweichungen liegt vermutlich in der Brennstoffdosierung. Je nach Schneckenstellung am Ende der Förderung, wird der Schneckengang noch geleert oder auch nicht mehr. Dadurch kann es vorkommen, dass bei einem Vorgang zu wenig Brennstoff in den Reaktor gefördert wird und darauffolgend zu viel in den Reaktor fällt. Dadurch ist es wichtig, bei den Versuchen darauf zu achten, dass wenn der letzte Zyklus deutlich abweicht, noch eine weitere Wiederholung durchgeführt wird.

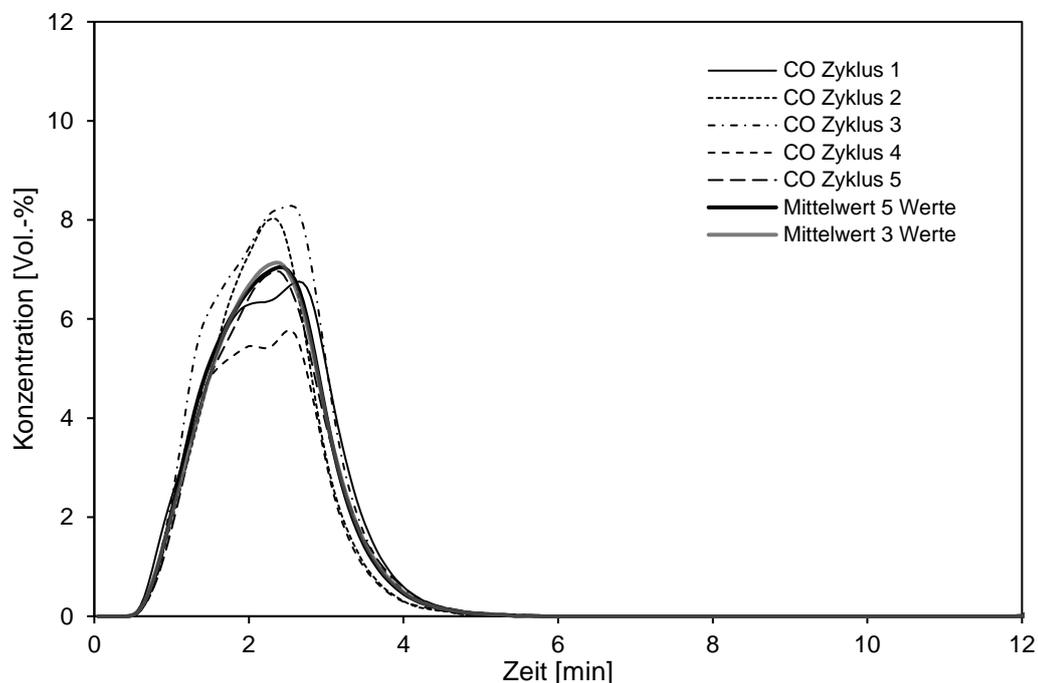


Abbildung 4.11 CO-Konzentration, 5 Zyklen, 850°C, 5 kg/h Dampf, 9,7 g Brennstoff (4,83 g/min)

4.2.4 Kohlenstoffbilanz und Ergebnisse

Für die Bestimmung des umgesetzten Kohlenstoffs ist eine Kohlenstoffbilanz notwendig. Dafür müssen die genauen Mengen an CO, CO₂ und CH₄, welche den Reaktor verlassen, berechnet werden.

Die Volumenanteile φ_i der einzelnen Komponenten wurden über die Gasanalyse gemessen, jedoch ist der gesamte Abgasvolumenstrom nicht bekannt. Dadurch kann der Stoffmengenstrom der einzelnen Komponenten nicht direkt berechnet werden.

Unter der vereinfachten Annahme, dass das Abgas ausschließlich aus CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂ und N₂ besteht kann folgende Bilanz erstellt werden.

$$\dot{V}_{Abgas} = \dot{V}_{CO} + \dot{V}_{CO_2} + \dot{V}_{CH_4} + \dot{V}_{H_2} + \dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{Rest} \quad (4.1)$$

$$\dot{V}_{Abgas} = \dot{V}_{Abgas} * (\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_4} + \varphi_{H_2} + \varphi_{O_2}) + \dot{V}_{Rest}$$

Als Trägergas wurde im reduzierenden Zyklus N₂ verwendet. Daher ist der Volumenstrom \dot{V}_{N_2} bekannt und kann mit \dot{V}_{Rest} gleichgesetzt werden.

Daraus folgt:

$$\dot{V}_{Abgas} = \frac{\dot{V}_{N_2}}{1 - (\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_4} + \varphi_{H_2} + \varphi_{O_2})}$$

Mit den folgenden Zusammenhängen können dann die Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten berechnet werden.

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{Abgas} * \varphi_i \quad (4.2)$$

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{V}_i * \rho_i}{M_i} \quad (4.3)$$

Durch die anschließende numerische Integration der einzelnen Stoffmengenverläufe konnten die gesamt umgesetzten Stoffmengen berechnet werden.

$$n_i = \int_0^x \dot{n}_i(t) dt \sum_{y=1}^x (t_y - t_{y-1}) * \left[\dot{n}_i(t_{y-1}) + \frac{\dot{n}_i(t_y) - \dot{n}_i(t_{y-1})}{2} \right] \quad (4.4)$$

Um eine einheitliche Auswertung zu erreichen, sind die Integrationsgrenzen besonders wichtig. Der Startzeitpunkt des Reduktionszyklus wurde jedes Mal zehn Datenpunkte vor dem ersten Anstieg der CO₂-Konzentration gesetzt. Der Zeitpunkt, wenn die Abgaskonzentrationen wieder die Ausgangswerte vor dem Reduktionszyklus erreichten, wurde als Endzeitpunkt definiert.

Zum Vergleich der einzelnen Messpunkte ist die Masse an Kohlenstoff im Abgas auf die Masse an Kohlenstoff des eingesetzten Brennstoffes bezogen worden. Der Anteil an Kohlenstoff im Brennstoff ist nach einer Brennstoffanalyse bekannt und beträgt 47%.

$$m_{C,Brennstoff} = m_{Brennstoff} * 0,47$$

$$m_{C,i} = n_i * M_C$$

$$m_{C,Abgas} = m_{C,CO} + m_{C,CO_2} + m_{C,CH_4}$$

Somit kann der Massenanteil Kohlenstoff im Abgas in Gew.-% angegeben werden.

$$w_C = \frac{m_{C,Abgas}}{m_{C,Brennstoff}} * 100\% \quad (4.5)$$

Abbildung 4.12 zeigt den Einfluss der Brennstofffördergeschwindigkeit auf den Anteil an Kohlenstoff im Abgas bezogen auf den eingesetzten Brennstoff. Für jeden Punkt wurde dieselbe Menge an Brennstoff von 9,7 g in den Reaktor gefördert und mit 5 kg/h Dampf fluidisiert.

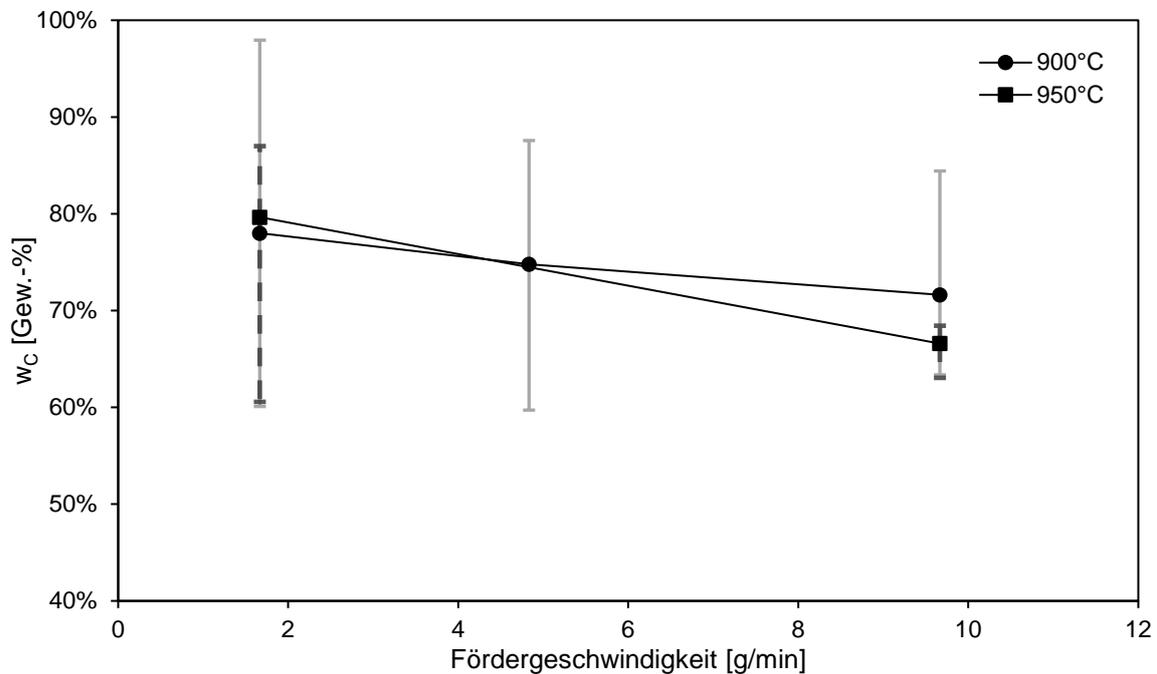


Abbildung 4.12 Umsatz von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Brennstofffördergeschwindigkeit bei einer Fluidisierung mit 5 kg/h Dampf

Es zeigt sich ein Trend, dass der Kohlenstoffanteil im Abgas bei geringen Brennstofffördergeschwindigkeiten höher ist, als bei höheren Fördergeschwindigkeiten. Der Datenpunkt stellt jeweils den Mittelwert dar und die größte positive sowie negative Abweichung der einzelnen Zyklen ist eingetragen. Die teilweise sehr großen Abweichungen der Einzelwerte von den Mittelwerten sind hauptsächlich auf die Feststoffdosierung zurückzuführen. Eine unterschiedliche Brennstoffförderung hat einen erheblichen Einfluss auf die hier angeführten Auswertungen. Jedoch ist der Einfluss auf die dargestellten Mittelwerte relativ gering, da sich die abweichenden Zyklen wieder ausgleichen.

Die Abbildung 4.12 zeigt, dass bei den Versuchen ca. 70-80% des zugeführten Kohlenstoffes im Abgas wiedergefunden werden. Es gibt unterschiedliche Fehler, welche die Messergebnisse verfälschen. Neben den bereits erwähnten Unterschieden bei der Brennstoffförderung wurde bei der Auswertung der Messdaten die Annahme getroffen, dass das Abgas nur aus CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂ und N₂ besteht. Daher werden höhere Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls vorhanden sein können, nicht beachtet. Zusätzlich wird aus dem Reaktor nicht umgesetztes Flugkoks ausgetragen, welches nicht mengenmäßig erfasst wird und somit nicht in die Bilanz eingeht. All dies hat einen Einfluss auf die Kohlenstoffbilanz und erschwert somit konkrete Aussagen zu treffen.

Im folgenden Diagramm (Abbildung 4.13) ist der Einfluss der Fluidisierung mit Dampf auf den Kohlenstoffanteil im Abgas bezogen auf den mittels Brennstoff zugeführten Kohlenstoff dargestellt. Dabei wurde die Fördergeschwindigkeit des Brennstoffes bei 9,67 g/min konstant gehalten und entspricht somit der höheren Fördergeschwindigkeit in Bezug auf das Diagramm zuvor. Hier ist zu erkennen, dass die steigende Fluidisierung einen negativen Einfluss auf den Kohlenstoffumsatz hat. Unabhängig der Temperatur ist der Anteil an Kohlenstoff bei 3,5 kg/h Dampf höher, im Vergleich zu einem Dampfmassenstrom von 5 kg/h. Die Kombination der schnellen Brennstoffförderung und schnellen Fluidisierung führt daher zu einem negativen Einfluss.

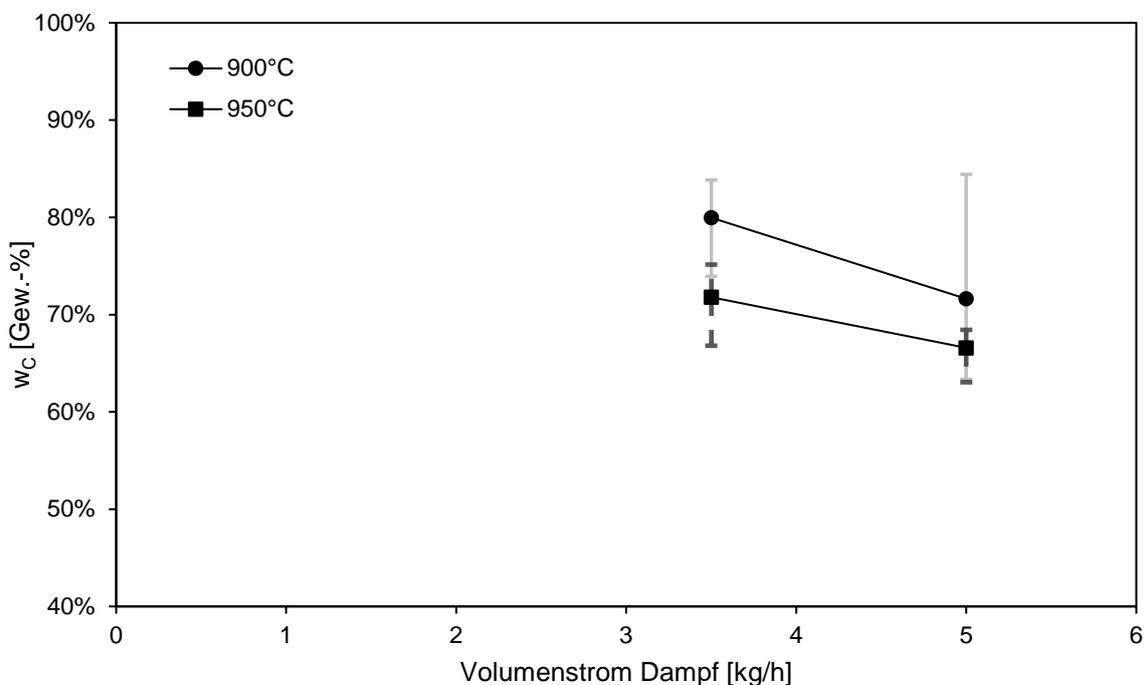


Abbildung 4.13 Umsatz von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Fluidisierung (Volumenstrom Dampf) bei einer Brennstofffördergeschwindigkeit von 9,67 g/min

Die Abbildung 4.14 stellt den Einfluss der Fördergeschwindigkeit bei einer Temperatur von 900°C auf den Kohlenstoffumsatz dar. Die Datenpunkte für die Fördergeschwindigkeit von 9,67 g/min sind schon im vorigen Diagramm vorgestellt worden. Bei der geringeren Fördergeschwindigkeit von 1,67 g/min zeigt sich ein anderes Verhalten. Eine höhere Fluidisierung führt zu einem besseren Ergebnis. Da der Brennstoff langsamer zugeführt wird und die Fluidisierung dennoch hoch ist, kommt es zu einer besseren Durchmischung und somit zu einem besseren Umsatz.

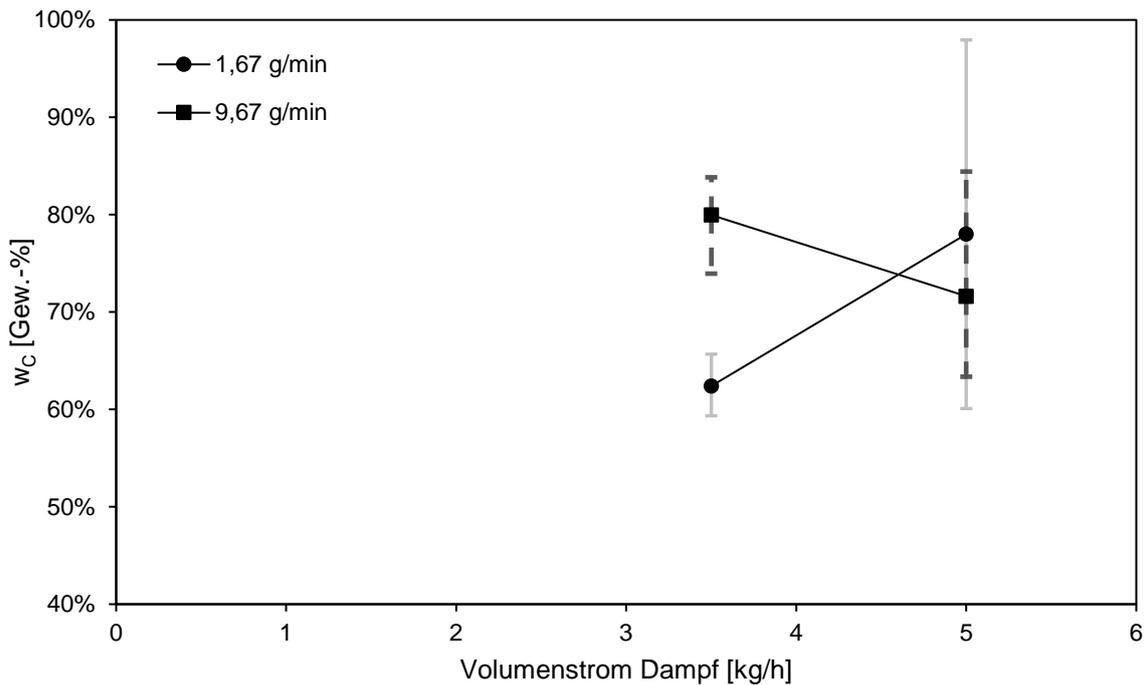


Abbildung 4.14 Umsatz von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Fluidisierung (Volumenstrom Dampf) bei 900°C

4.2.5 Sauerstoffumwandlungsrate und Sauerstoffbilanz

Durch die Entnahme einer Feststoffprobe aus dem Reaktor ist es möglich den Oxidationsgrad (Conversion level, X_S) des Sauerstoffträgers zu bestimmen. Dazu wurde eine Probe nach dem oxidierenden Zyklus und eine Probe nach dem reduzierenden Zyklus entnommen. Im Muffelofen erfolgte dann die vollständige Oxidation der beiden Proben und die Gewichtszunahme wurde dokumentiert.

Der Oxidationsgrad X_S kann dann mit Gleichung (4.6) berechnet werden. [42]

$$X_S = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} * R_O} \quad (4.6)$$

R_O stellt dabei die mögliche Sauerstofftransportkapazität (Oxygen transport capacity) dar. [42]

$$R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (4.7)$$

Für diese Berechnung wurde die Sauerstofftransportkapazität von Mayer [43] übernommen.

$$R_O = 0,05008 \frac{kg}{kg}$$

Die Feststoffproben wurden für den Punkt 5 (Tabelle 4.2) entnommen und X_S kann jetzt mit dem Anteil an Sauerstoff im Abgas bezogen auf die gesamte Sauerstoffkapazität des Sauerstoffträgers verglichen werden.

Dazu wird, ähnlich wie in Kapitel 4.2.4, eine Sauerstoffbilanz benötigt. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass der gesamte Sauerstoff, welcher vom OC abgegeben wird den Reaktor in Form von CO und CO₂ verlässt. Die Gesamtmasse an Sauerstoff im Abgas kann wie folgt berechnet werden.

$$m_O = m_{O,CO} + m_{O,CO_2} \quad (4.8)$$

$$m_O = n_{CO} * M_O + n_{CO_2} * 2 * M_O$$

Der gesamte zur Verfügung stehende Sauerstoff kann mit R_O und der Masse an Bettmaterial m_{OC} berechnet werden.

$$m_{O,OC} = m_{OC} * R_O$$

Der Anteil an Sauerstoff, welcher nach dem Reduktionszyklus am OC verbleibt kann mit dem X_S der Feststoffprobe verglichen werden.

$$w_O = \frac{m_{O,OC} - m_O}{m_{O,OC}} * 100\%$$

Die Abbildung 4.15 zeigt die beiden ermittelten Werte im Vergleich. X_S und w_O befinden sich bei im Bereich von ca. 95% und zeigen nur einen geringen Unterschied. Dies bedeutet, dass die vom OC abgegebene Masse an Sauerstoff annähernd gleich der mit dem Brennstoff reagierten Sauerstoffmasse ist. Dies bedeutet, dass die Feststoffprobenentnahme plausible Ergebnisse liefert, welche mit den Ergebnissen der Gasanalytik übereinstimmen.

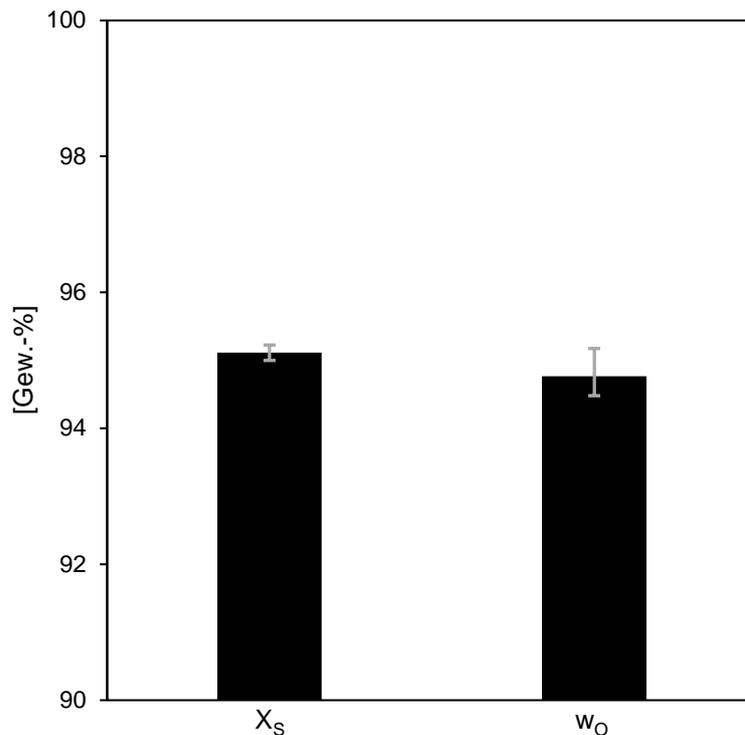


Abbildung 4.15 Vergleich von X_S mit w_O

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellte Versuchswirbelschicht bietet die Möglichkeit verschiedenste Parameter und deren Einfluss auf den CLC-Prozess zu untersuchen. Somit wird ermöglicht, unterschiedliche Sauerstoffträger zu testen und deren Verhalten mit verschiedenen festen oder gasförmigen Brennstoffen zu untersuchen. Vor allem die Untersuchung von festen Brennstoffen ist von besonderer Bedeutung, da Biomasse als wichtiger Brennstoff gehandelt wird, um CO₂-Emissionen zu reduzieren. Die kompakte Bauweise der Anlage und vor allem des Reaktors führt zu relativ kurzen Versuchszeiten. Die Aufheizzeiten sind deutlich geringer wie bei größeren Anlagen und dadurch ist der Versuchsstand schnell einsatzbereit.

Alle Anlagenteile des Versuchsstandes wurden in einem fahrbaren Rahmen montiert und sind somit relativ unabhängig vom Standort. Zu den wichtigen Anlagenteilen gehören der Wirbelschichtreaktor, der Gasvorwärmer, die Festbrennstoffdosierung und die Vorrichtung zur Entnahme von Feststoffproben. Für die Fluidisierung der Wirbelschicht werden Dampf und Luft verwendet, welche mit Hilfe des Gasvorwärmers vorgewärmt werden und anschließend in die Windbox des Reaktors geführt werden. Der Reaktor wird im oxidierenden und im reduzierenden Betrieb als blasenbildende Wirbelschicht betrieben und der feste Brennstoff kann mit Hilfe der Förderschnecke in die Wirbelschicht eingebracht werden. Um Aussagen über den Brennstoffumsatz treffen zu können, wird das Abgas analysiert und es werden Feststoffproben aus der Wirbelschicht entnommen.

Bei der Inbetriebnahme der Versuchsanlage wurden zu Beginn die elektrischen Heizungen getestet und das Verhalten der Anlagenteile bei erhöhten Temperaturen beobachtet. Die Betttemperatur im Reaktor kann für Versuche auf bis zu 950°C geheizt werden. Bei den ersten Tests sind auch Druckverlustmessungen des Düsenbodens und der Wirbelschicht inkl. Düsenboden durchgeführt worden. Dadurch konnte ein Gefühl für das Verhalten der Anlage bei unterschiedlichen Bedingungen entwickelt werden. Zur Inbetriebnahme gehörte auch der Test der Festbrennstoffdosierung und folglich auch die Ermittlung des Zusammenhanges von Schneckendrehzahl und Brennstofffördermenge. Dabei hat sich gezeigt, dass eine kontinuierliche Förderung stark von der Brennstoffbeschaffenheit abhängt und dadurch einen großen Einfluss auf das Ergebnis hat. Eine vorhergehende Aufbereitung des Festbrennstoffes würde Abhilfe schaffen, verringert jedoch die Vergleichbarkeit mit größeren Anlagen. Die Überprüfung des Post-Oxidationskatalysators zeigt eine gute Nachoxidation der nicht vollständig umgesetzten Komponenten im Abgas.

Damit kann auf eine Nachverbrennung mittels Fackel verzichtet werden. Die Vorrichtung zur Entnahme von Feststoffproben aus der Wirbelschicht hat sich gut bewährt und ermöglicht die einfache Probennahme während des Betriebs bei hohen Temperaturen.

In zukünftigen Arbeiten soll die Verwendung von anderen Sauerstoffträgern und der Einsatz von weiteren Brennstoffen untersucht werden. Zusätzlich soll die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit der bestehenden, kontinuierlich betriebenen 100 kW-Anlage geprüft werden. Außerdem gilt es den Einfluss von Brennstoffunreinheiten, wie Schwefel, Chlor oder Stickstoff, zu untersuchen.

6 Notationen

6.1 Abkürzungen

2DS	2°C Szenario der Internationalen Energieagentur
4DS	4°C Szenario der Internationalen Energieagentur
6DS	6°C Szenario der Internationalen Energieagentur
AR	Air Reactor
Bio-CCS	Bioenergie in Kombination mit CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung
CCS	Carbon Capture and Storage, CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung
CLC	Chemical Looping Combustion
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
FIR	Flow Indicating Recording
FR	Fuel Reactor
IEA	Internationale Energieagentur
iG-CLC	Integrated Gasification-CLC
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LKW	Lastkraftwagen
MFC	Mass Flow Controller
OC	Oxygen Carrier, Sauerstoffträger
Ox.-Kat.	Post-Oxidationskatalysator
OX	Oxidierender Betrieb
PIR	Pressure Indicating Recording
RED	Reduzierender Betrieb
TI	Temperature Indicating
TIR	Temperature Indicating Recording
UNFCC	United Nations Framework Convention on Climate Change

6.2 Symbole

a_0	Querschnittsfläche einer Düse	$[m^2]$
A_W	Querschnittsfläche der Wirbelschicht	$[m^2]$
Ar	Archimedes Zahl	$[-]$
d_0	Düsendurchmesser	$[m]$
d_i	Partikeldurchmesser, Partikelgrößenverteilung	$[m]$
d_p	Partikeldurchmesser /Siebanalyse	$[m]$

d_p^*	dimensionsloser Partikeldurchmesser	[–]
d_s	oberflächenbezogener Durchmesser	[m]
d_{SV}	oberflächen-/volumenbezogener Durchmesser	[m]
d_V	volumenbezogener Durchmesser	[m]
d_W	Durchmesser der Wirbelschicht	[m]
Fr	Froude Zahl	[–]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h_L	Höhe am Lockerungspunkt	[m]
$m_{\text{Brennstoff}}$	Masse an Brennstoff	[g]
$m_{C,Abgas}$	Masse an Kohlenstoff im Abgas	[g]
$m_{C,i}$	Masse an Kohlenstoff der Komponente i	[g]
M_i	molare Masse der Komponente i	[g/mol]
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	[mol/s]
N	Düsenanzahl	[–]
O_P	Partikeloberfläche	[m ²]
Δp_B	Druckabfall der Wirbelschicht	[mbar]
Δp_V	Druckabfall im Verteilerboden	[mbar]
Re	Reynolds Zahl	[–]
R_O	Sauerstofftransportkapazität	[kg/kg]
U	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
U^*	dimensionslose Gasgeschwindigkeit	[–]
U_0	Gasgeschwindigkeit in der Düse	[m/s]
U_c	Grenze zwischen blasenbildender und turbulenter Wirbelschicht	[m/s]
U_L	Lockerungsgeschwindigkeit	[m/s]
U_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit	[m/s]
U_S	Schwebegeschwindigkeit	[m/s]
U_{se}	Grenze zwischen turbulenter und schneller Wirbelschicht	[m/s]
\dot{V}	Volumenstrom des Fluidisierungsmediums	[m ³ /h]
$\dot{V}_{D,B}$	Volumenstrom Düse bei Betriebsbedingungen	[m ³ /h]
$\dot{V}_{D,N}$	Volumenstrom Düse bei Normbedingungen	[Nm ³ /h]
$\dot{V}_{ges,B}$	gesamter Volumenstrom in der Wirbelschicht bei Betriebsbedingungen	[m ³ /h]
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	[m ³ /h]
V_P	Partikelvolumen	[m ³]

w_i	Massenanteil der Komponente i	[%]
x_i	Häufigkeit, Partikelgrößenverteilung	[-]
X_S	Umwandlungsrate des Sauerstoffträgers	[-]
ε	Porosität	[-]
ε_L	Porosität am Lockerungspunkt	[-]
$\mu_{D,B}$	Dynamische Viskosität von Dampf bei Betriebsbedingungen	[kg/(m * s)]
$\mu_{L,B}$	Dynamische Viskosität von Luft bei Betriebsbedingungen	[Pa * s]
ξ_D	Widerstandsbeiwert des Düsenkopfes	[-]
ρ_B	Schüttdichte des Bettmaterials	[kg/m ³]
$\rho_{D,B}$	Dichte von Dampf bei Betriebsbedingungen	[kg/m ³]
ρ_g	Gasdichte	[kg/m ³]
ρ_i	Dichte der Komponente i	[kg/m ³]
$\rho_{L,B}$	Dichte von Luft bei Betriebsbedingungen	[kg/m ³]
$\rho_{L,N}$	Dichte von Luft bei Normbedingungen	[kg/m ³]
ρ_P	Partikeldichte	[kg/m ³]
μ	Dynamische Viskosität	[Pa * s]
φ_i	Volumenanteil der Komponente i	[-]
ϕ	Formfaktor	[-]

Abbildungen

Abbildung 1.1 Anstieg der CO ₂ -Konzentration in der Atmosphäre [4].....	2
Abbildung 1.2 Aufteilung der Treibhausgase menschlichen Ursprungs [5].....	2
Abbildung 1.3 Anteile der Maßnahmen um das 2°C-Ziel zu erreichen [8]	4
Abbildung 1.4 Einteilung der Technologien zur CO ₂ -Abscheidung (adaptiert aus [16, 15])	7
Abbildung 2.1 Partikelklassifizierung nach Geldart [23].....	11
Abbildung 2.2 Betriebszustände in der Wirbelschicht (adaptiert aus [24])	12
Abbildung 2.3 Druckverlust abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit.....	13
Abbildung 2.4 Zustandsdiagramm nach Grace, adaptiert von Schmid et al. [28].....	15
Abbildung 2.5 Prozessschema Chemical Looping Combustion.....	16
Abbildung 2.6 Prozessschema von Leion et al. [36].....	21
Abbildung 2.7 Prozessschema von de Diego et al. [37]	21
Abbildung 2.8 FR-Schema für die Durchführung von Batch-Versuchen [38]	22
Abbildung 2.9 Prozessschema der zirkulierenden Wirbelschichtanlage mit FR für Batch-Versuche [39].....	23
Abbildung 3.1 Anlagenschema	25
Abbildung 3.2 Versuchsstand	26
Abbildung 3.3 Skizze der Aufteilung der Düsenköpfe und Düsenkopf (rechts)	27
Abbildung 3.4 Druckverlust eines Düsenkopfes abhängig vom Volumenstrom, gemessen mit Luft.....	29
Abbildung 3.5 Grace-Diagramm zur Darstellung des Betriebsbereichs [28]	31
Abbildung 3.6 Abmessungen des Reaktors	32
Abbildung 3.7 Gasvorwärmer.....	33
Abbildung 3.8 Gasvorwärmer Schnittdarstellung (links) und Detail (rechts)	34
Abbildung 3.9 Vorrichtung zur Festbrennstoffdosierung.....	35
Abbildung 3.10 Entnahmevorrichtung für Feststoffproben..... Fehler! Textmarke nicht definiert.	
Abbildung 3.11 Probenbehälter.....	36
Abbildung 3.12 Konvertierungsrate in Abhängigkeit der Temperatur [41].....	37
Abbildung 3.13 Schema der Temperatur- und Druckmessstellen im Reaktor.....	39
Abbildung 3.14 Fließbild der Messgasaufbereitung.....	40
Abbildung 4.1 Temperaturverlauf beim Aufheizen auf 900°C Betttemperatur.....	41

Abbildung 4.2 Temperaturprofil Reaktor im CLC-Betrieb bei einer Betttemperatur von 900°C.....	42
Abbildung 4.3 Druckverlust des Düsenbodens abhängig vom Volumenstrom an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	43
Abbildung 4.4 Druckverlust der Wirbelschicht abhängig vom Volumenstrom an Luft bei Raumtemperatur	44
Abbildung 4.5 Brennstofffördergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl	45
Abbildung 4.6 Überprüfung des Post-Oxidationskatalysators, oben: vor dem Post-Oxidationskatalysator, Mitte und unten: nach dem Post-Oxidationskatalysator	46
Abbildung 4.7 Holzpellets zerkleinert	47
Abbildung 4.8 Abgaskonzentrationsverlauf Punkt 2, 5 Zyklen, bei 900°C	49
Abbildung 4.9 Abgaskonzentration bei unterschiedlicher Brennstofffördergeschwindigkeit	51
Abbildung 4.10 Abgaskonzentrationen, Punkt 1, Daten der einzelnen Komponenten (5 Zyklen) übereinandergelegt.....	52
Abbildung 4.11 CO-Konzentration, 5 Zyklen, 850°C, 5 kg/h Dampf, 9,7 g Brennstoff (4,83 g/min).....	53
Abbildung 4.12 Umsatz von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Brennstofffördergeschwindigkeit bei einer Fluidisierung mit 5 kg/h Dampf	55
Abbildung 4.13 Umsatz von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Fluidisierung (Volumenstrom Dampf) bei einer Brennstofffördergeschwindigkeit von 9,67 g/min	56
Abbildung 4.14 Umsatz von Kohlenstoff in Abhängigkeit der Fluidisierung (Volumenstrom Dampf) bei 900°C.....	57
Abbildung 4.15 Vergleich von X_s mit w_o	59

Tabellen

Tabelle 2.1 Äquivalentdurchmesser und Formfaktor	10
Tabelle 3.1 wichtige Anlagenbauteile	26
Tabelle 3.2 Auslegung Wirbelschicht Stoffwerte und Abmessungen	28
Tabelle 3.3 Annahme der Düsenkopfanzahl und -abmessungen	28
Tabelle 3.4 Auslegung der Wirbelschicht: Berechnungsergebnisse für einen Betriebszustand	31
Tabelle 3.5 Zusammenfassung der Temperatur- und Druckmessstellen sowie Massendurchflussregler	38
Tabelle 4.1 Zusammensetzung des norwegischen Ilmenits [15]	47
Tabelle 4.2 Prozessparameter der durchgeführten Versuche	48
Tabelle 4.3 Mittelwerte der gemessenen Betttemperatur	48

Literatur

- [1] International Energy Agency (IEA). "World Energy Balances: Overview". Report. 2017.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). "Climate Change 2014: Synthesis Report". Report. 2014.
- [3] Taylor, F. „Elementary climate physics“. Oxford [u.a.] : Oxford Univ. Press. 2006.
- [4] Tans, P. und Keeling, R. „Mauna Loa CO₂ monthly mean data“. NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/). 2018.
- [5] International Energy Agency (IEA). "CO₂ Emissions from Fuel Combustion: Highlights". Report. 2017.
- [6] International Energy Agency (IEA). "Energy Technology Perspectives 2012: Pathways to a Clean Energy System". Report. 2012.
- [7] United Nations Framework Convention for Climate Change (UNFCCC). „The Paris Agreement“. (http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php). 2015.
- [8] International Energy Agency (IEA). "Energy, Climate Change & Environment". Report. 2016.
- [9] International Energy Agency (IEA). "Energy Technology Perspectives 2017: Catalysing Energy Technology Transformations". Executive Summary. Report. 2017.
- [10] International Energy Agency (IEA). "Technology Roadmap: Delivering Sustainable Bioenergy". Report. 2017.
- [11] Herzog, H., Golomb, D. und Zemba, S. „Feasibility, modeling and economics of sequestering power plant CO₂ emissions in the deep ocean". Environmental Progress 10(1): 64-74. 1991. doi:10.1002/ep.670100118.
- [12] Gibbins, J. und Chalmers, H. „Carbon capture and storage". Energy Policy 36(12): 4317-4322. 2008. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.058.
- [13] International Energy Agency (IEA). "Carbon Capture and Storage: The solution for deep emissions reduction". Report. 2015.
- [14] Fishedick, M., Görner, K. und Thomeczek, M. „CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung : Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie“. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. 2015.
- [15] Penthor, S. „Chemical looping combustion of biomass for below zero emission energy production“. Dissertation. Technische Universität Wien. 2015.

-
- [16] Metz, B., Davidson, O., Coninck, H. d., Loos, M. und Meyer, L. „IPCC special report on carbon dioxide capture and storage“. Cambridge University Press, New York, NY (United States). 2005.
- [17] Rackley, S. A. „Carbon capture and storage“. Oxford : Cambridge, MA : Butterworth-Heinemann. 2017.
- [18] Lyon, R. K. und Cole, J. A. „Unmixed combustion: an alternative to fire". *Combustion and Flame* 121(1-2): 249-261. 2000. doi:10.1016/s0010-2180(99)00136-4.
- [19] Ishida, M., Zheng, D. und Akehata, T. „Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis". *Energy* 12(2): 147-154. 1987. doi:10.1016/0360-5442(87)90119-8.
- [20] Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P. und de Diego, L. F. „Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies". *Progress in Energy and Combustion Science* 38(2): 215-282. 2012. doi:10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- [21] International Energy Agency (IEA). "20 Years of Carbon Capture and Storage, Accelerating Future Deployment". Report. 2016.
- [22] Bohnet, M. „Mechanische Verfahrenstechnik“. Weinheim : Wiley-VCH 2003.
- [23] Geldart, D. „Types of gas fluidization". *Powder Technology* 7(5): 285-292. 1973. doi:10.1016/0032-5910(73)80037-3.
- [24] Grace, J. R., Avidan, A. A. und Knowlton, T. M. „Circulating Fluidized Beds“. London [u.a.] : Blackie Academic & Professional. 1996.
- [25] Yates, J. G. und Lettieri, P. „Fluidized-bed reactors: processes and operating conditions“. [Cham] : Springer International Publishing. 2016.
- [26] Kunii, D. und Levenspiel, O. „Fluidization engineering“. Boston [u.a.] : Butterworth-Heinemann. 1991.
- [27] Bi, H. T. und Grace, J. R. „Flow regime diagrams for gas-solid fluidization and upward transport". *International Journal of Multiphase Flow* 21(6): 1229-1236. 1995. doi:10.1016/0301-9322(95)00037-x.
- [28] Schmid, J. C., Pröll, T., Kitzler, H., Pfeifer, C. und Hofbauer, H. „Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier". *Biomass Conversion and Biorefinery* 2(3): 229-244. 2012. doi:10.1007/s13399-012-0035-5.
- [29] Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E. und Mattisson, T. „The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion". *Chemical Engineering Research and Design* 86(9): 1017-1026. 2008. doi:10.1016/j.cherd.2008.03.019.
- [30] Lyngfelt, A. und Linderholm, C. „Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Status and Recent Progress". *Energy Procedia* 114: 371-386. 2017. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1179.
-

-
- [31] Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., de Diego, L. F. und García-Labiano, F. „Chemical looping combustion of solid fuels". *Progress in Energy and Combustion Science* 65: 6-66. 2018. doi:10.1016/j.pecs.2017.07.005.
- [32] Mendiara, T., Adánez-Rubio, I., Gayán, P., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F. und Adánez, J. „Process Comparison for Biomass Combustion: In Situ Gasification-Chemical Looping Combustion (iG-CLC) versus Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)". *Energy Technology* 4(10): 1130-1136. 2016. doi:10.1002/ente.201500458.
- [33] Mendiara, T., Adánez-Rubio, I., Pérez-Astray, A., Teresa Izquierdo, M., Abad, A., Gayán, P., F. de Diego, L., García-Labiano, F. und Adánez, J. „Chemical Looping Combustion of Biomass: Clou Experiments with a Cu-Mn Mixed Oxide". 33-44. 2017. doi:10.18690/978-961-286-048-6.5.
- [34] Nandy, A., Loha, C., Gu, S., Sarkar, P., Karmakar, M. K. und Chatterjee, P. K. „Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59: 597-619. 2016. doi:10.1016/j.rser.2016.01.003.
- [35] Hakonsen, S. F. und Blom, R. „Chemical looping combustion in a rotating bed reactor--finding optimal process conditions for prototype reactor". *Environ Sci Technol* 45(22): 9619-9626. 2011. doi:10.1021/es202244t.
- [36] Leion, H., Mattisson, T. und Lyngfelt, A. „Solid fuels in chemical-looping combustion". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2(2): 180-193. 2008. doi:10.1016/S1750-5836(07)00117-X.
- [37] de Diego, L. F., Gayán, P., García-Labiano, F., Celaya, J., Abad, A. und Adánez, J. „Impregnated CuO/Al₂O₃Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration". *Energy & Fuels* 19(5): 1850-1856. 2005. doi:10.1021/ef050052f.
- [38] Linderholm, C., Cuadrat, A. und Lyngfelt, A. „Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10 kWth pilot–batch tests with five fuels". *Energy Procedia* 4: 385-392. 2011. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.066.
- [39] Bidwe, A. R., Mayer, F., Hawthorne, C., Charitos, A., Schuster, A. und Scheffknecht, G. „Use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical looping combustion-batch and continuous dual fluidized bed investigation". *Energy Procedia* 4: 433-440. 2011. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.072.
- [40] Pachler, R. F., Mayer, K., Penthor, S., Kollerits, M. und Hofbauer, H. „Fate of sulfur in chemical looping combustion of gaseous fuels using a copper-based oxygen carrier". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 71: 86-94. 2018. doi:10.1016/j.ijggc.2018.02.006.
- [41] Günter, P. M. und Rüdiger, T. „Grundlagen Verbrennungsmotoren: Funktionsweise, Simulation, Messtechnik“. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden. 2014.
- [42] Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P. und Adánez, J. „Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for
-

Chemical-Looping Combustion". *Energy & Fuels* 21(4): 1843-1853. 2007.
doi:10.1021/ef070025k.

- [43] Mayer, K. „Ilmenite and mixtures with Olivine as oxygen carriers in a chemical looping combustion pilot plant“. Diplomarbeit. Technische Universität Wien. 2010.