

# Diplomarbeit



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

## Untersuchung zur Übertragbarkeit von Versuchsergebnissen zwischen Versuchsanlagen verschiedener Größe

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

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

Von

Fleiß Benjamin

01127266

Linzerstraße 94

3003 Gablitz

## Kurzfassung

Mit Chemical Looping Combustion (CLC) wird eine effiziente CO<sub>2</sub>-Abscheidetechnologie erforscht. Durch eine atmosphärische Trennung der Luft und des Brennstoffes über ein Metalloxid, auch genannt der Sauerstoffträger, finden kaum Wirkungsgradverluste statt. Obwohl die Technologie mit gasförmigen Brennstoffen schon weit entwickelt ist, steht CLC mit festen Brennstoffen noch vor verschiedensten Herausforderungen. Hierbei spielt das Metalloxid eine zentrale Rolle. Dieses transportiert über ein Zweibettwirbelschichtsystem den benötigten Sauerstoff für eine Verbrennung von der Verbrennungsluft zum Brennstoff. Das Produkt der Reaktion enthält je nach Brennstoff ausschließlich CO<sub>2</sub> und Wasserdampf. Durch das Auskondensieren von Wasser wird hochkonzentriertes CO<sub>2</sub> gewonnen.

In dieser Arbeit wurden Versuche an einer Laborwirbelschicht durchgeführt, welche größentechnisch das Bindeglied zwischen Pilotanlagen und kleineren Laboreinheiten bilden soll. Das schnelle Testen neuer Brennstoffe und Sauerstoffträger erweist sich in großen Anlagen als teuer und aufwendig. So ist der verwendete Reaktor im Batchbetrieb als einfache Wirbelschicht ausgeführt und es ist möglich das Zweibettwirbelschichtsystem zu simulieren. Hier können Versuchsparameter und Eigenschaften von Sauerstoffträgern kostengünstiger erforscht werden. Zu diesem Zweck werden bei dem Batchreaktor Adaptionen durchgeführt und geeignete Betriebsbedingungen ermittelt, die eine Übertragung der Ergebnisse auf größere Anlagen zulassen.

Die Versuche zeigen unter anderem, dass die Fluidisierung, die Temperatur sowie die Wahl des Brennstoffes und des Sauerstoffträgers den größten Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Mit den verwendeten Sauerstoffträgern Braunit (Manganerz) und Ilmenit (Eisen-Titanerz) werden ohne Nachverbrennung bis zu 80% des Kohlenstoffs im Brennstoff zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Über die Versuchsergebnisse im Batchreaktor werden Trends auf eine 80kW-Pilotanlage für feste Brennstoffe umgelegt.

Im Zuge dieser Arbeit wurden in über 200 Betriebsstunden des Batchreaktors die wichtigsten Einflussparameter und deren Auswirkungen untersucht. Ein Umlegen der Ergebnisse auf eine größere Anlage ist möglich, jedoch sind für ein genaues Scale-up mehr Versuchsdaten notwendig.

## Abstract

Chemical Looping Combustion (CLC) is an efficient CO<sub>2</sub> capture technology. There is hardly any efficiency penalty, because of the atmospheric separation of air and combustion via metal oxides. Although the gas-fuelled technology is high developed, there are still major challenges with solid-fuels. The metal oxide, which is also called the oxygen carrier, is at the centre of interest. He delivers oxygen through a dual-fluidized bed, which is required for combustion free of interfering gases. The product of the reaction contains only CO<sub>2</sub> and water vapour depending on the fuel. While condensing the water vapour, highly concentrated CO<sub>2</sub> could be generated.

In terms of size, the experimental reactor for CLC treated in this work, forms the missing link between pilot plants and smaller laboratory units. Rapid testing of new fuel and oxygen carriers proves to be expensive and costly in large plants. The adopted reactor is running in batch mode as a simple fluidized bed. Experimental parameters and characteristics of oxygen carriers can be researched at lower costs. For this purpose, there will be adaptations for the new operating Batch-reactor and also research for suitable operating conditions to approximate the results to large-scale units.

The experiments show that the fluidization and the choice of fuel and oxygen carriers are most influencing to the progress of the reaction. There are CO<sub>2</sub> conversion rates up to 80% achieved by using Braunit and Ilmenite as oxygen carriers. The experimental results in the Batch-reactor allow trends to be transferred to an 80kW solid fuel plant.

In summary, in over 200 operating hours, the most important parameters and their effects can be identified. A transfer of results to a large plant is possible, but for an exact scale-up more experimental data is necessary.

## Danksagung

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

Ebenfalls danke ich Projektass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Stefan Penthor, meinem Betreuer, welcher immer Zeit für offene Fragen hatte.

Ein herzliches Dankeschön gilt der ZET-Arbeitsgruppe – besonders an Dipl. Ing. Stephan Piesenberger, welcher immer mit offenem Ohr und helfender Hand zur Seite stand.

An die Studienkollegen ergeht ein großer Dank, da mit ihnen die Freude an der Verfahrenstechnik kam. Sie konnten meine Motivation aufrechterhalten und wurden zu Freunden über das Studium hinausgehend.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, die auch in schwierigen Zeiten immer eine Stütze war und fast nie die lange Studienzeit erwähnte.

Zuletzt ist es mir wichtig, ein riesiges Dankeschön an meine Lebensgefährtin Lisa-Marie auszusprechen, ohne die das Studium nicht möglich gewesen wäre und die mir immer Gründe gab weiterzumachen, auch wenn es im Moment noch so schwer erschien.

Danke

# Inhalt

Kurzfassung.....	ii
Abstract.....	iii
Danksagung.....	iv
1.) Einleitung.....	1
1.1) Globale Erwärmung und Treibhauseffekt .....	1
1.2) Möglichkeiten der CO <sub>2</sub> -Ausstoßminimierung .....	3
1.3) Ziel der Arbeit .....	4
2.) Theorie.....	5
2.1) CO <sub>2</sub> -Abscheidetechnologien.....	5
2.1.1) Post-Combustion Capture .....	6
2.1.2) Pre-Combustion Capture .....	6
2.1.3) Oxyfuel Combustion.....	7
2.1.4) CCS zweiter Generation .....	8
2.2) Storage-Transport, Speicherung und Nutzung von CO <sub>2</sub> .....	9
2.2.1) Transport.....	9
2.2.2) Speicherung.....	10
2.2.3) Nutzung .....	12
2.3) Chemical Looping Combustion .....	14
2.3.1) Grundlagen.....	14
2.3.2) Sauerstoffträger .....	16
2.3.3) Chemical-looping with oxygen uncoupling.....	19
2.4) Wirbelschichttechnik.....	20
2.4.1) Bettmaterialeigenschaften und Geldartklassen.....	20
2.4.2) Formen der Wirbelschicht .....	23
2.4.3) Wichtige Kennzahlen und Diagramme .....	24

2.5) Bestehende CLC-Anlagen.....	27
3) Experimenteller Aufbau .....	30
3.1) Wirbelschichtreaktor .....	30
3.2) Adaptionen .....	31
3.2.1) Messstreckenwagen .....	32
3.2.2) Gasleitungen .....	32
3.2.3) Brennstoffzugaberohr .....	33
3.3) Versuchsplanung .....	34
3.3.1) Art und Menge des Sauerstoffträgers .....	35
3.3.2) Fluidisierungsmenge .....	35
3.3.3) Menge und Art des Brennstoffes .....	35
3.3.4) Brennstoffzugabegeschwindigkeit.....	36
3.3.5) Wirbelbetttemperatur .....	36
3.4) Versuchsablauf .....	37
4) Ergebnisse und Diskussion .....	39
4.1) Wichtige Kennzahlen und Formeln .....	39
4.2) Kohlenstoffbilanz .....	41
4.3) Sauerstoffbilanz .....	44
4.4) Einfluss der Fluidisierung .....	46
4.5) Einfluss der Temperatur .....	49
4.6) Einfluss der Brennstoffzugabegeschwindigkeit.....	50
4.7) Vergleich von Sauerstoffträgern .....	53
4.8) Geeignete Betriebsbedingungen.....	55
4.9) Vergleich mit Ergebnissen von größeren Anlagen .....	56
4.9.1) Vergleich der blasenbildenden Wirbelschichten .....	56
4.9.2) Brennstoffe .....	56

4.9.3) Sauerstoffträger .....	57
4.10) Fehlerbetrachtung .....	58
4.10.1) Messfehler durch das Messgerät.....	58
4.10.2) Trägergasstrom an Stickstoff .....	59
4.10.3) Kohlenstoffbilanz – höhere Kohlenwasserstoffe.....	59
4.10.4) Zyklenabweichung .....	60
4.10.5) Sauerstoffbilanz .....	60
4.10.6) Probeentnahme .....	60
4.10.7) Temperaturabhängigkeit .....	61
4.10.8) Brennstoffzugabegeschwindigkeit.....	61
4.10.9) Fluidisierung.....	61
5) Schlussfolgerung und Ausblick .....	62
6) Abkürzungen und Symbole .....	64
6.1) Abkürzungen.....	64
6.2) Symbole .....	64
Abbildungen .....	67
Literaturverzeichnis .....	69

## 1.) Einleitung

### 1.1) Globale Erwärmung und Treibhauseffekt

Das Klima der Erde unterliegt natürlichen Schwankungen. Im Laufe der Zeit traten immer wieder lange Eiszeiten auf, die von relativ kurzen Warmzeiten unterbrochen wurden. Die sogenannten Milanković-Zyklen beschreiben diese klimatischen Wechsel und es werden drei grundsätzliche Ursachen unterschieden:

1. **Exzentrizität:** Die Erdumlaufbahn wechselt zwischen Ellipse und Kreis
2. **Obliquität:** Die Neigung der Erdachse schwankt zwischen 22,5 Grad und 24,5 Grad
3. **Präzession:** Die Erdrotationsachse pendelt in ihrer Ausrichtung [1]

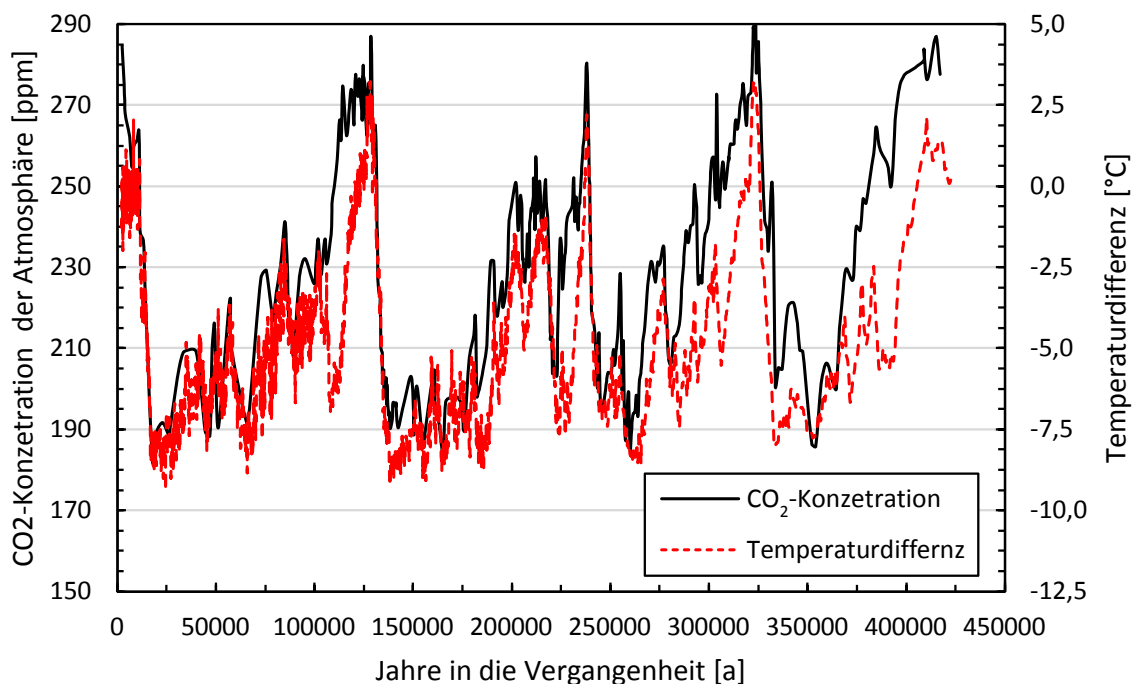


Abbildung 1: Vergleich von der CO<sub>2</sub>-Konzentration der Atmosphäre zu Temperaturschwankungen über die vergangenen 400.000 Jahre (adaptiert aus [1]).

In Abbildung 1 wird die Temperaturdifferenz zwischen den letzten 500 000 Jahren und der Gegenwart dargestellt. Hierbei sind die Wärmeperioden als Hochpunkte der roten, gestrichelten Kurve zu erkennen. Diese Werte werden mit der CO<sub>2</sub>-Konzentration der Atmosphäre verglichen. Eine Korrelation oder ein Zusammenhang von beiden Klimaparameter ist unumstritten und wird ebenso im Diagramm durch ähnliche Verläufe dargestellt. Problematisch ist, dass



sich die gegenwertige Erderwärmung nicht durch die oben genannten Ursachen der Milanković-Zyklen erklären lässt. Laut den orbitalen Erdparametern müsste nach jenem Modell eine sanfte Abkühlung stattfinden, welche jedoch der tatsächlichen Klimaerwärmung entgegensteht. Als einer der wichtigsten Gründe für diese Abweichung wird die anthropogene Einmischung in das sensible Temperatur- und Kohlendioxidkonzentrations-System der Erde identifiziert. [1]

Der Temperaturanstieg, von dem das Klima derzeit betroffen ist, führt unter anderem zu Extremwettersituationen, Umweltkatastrophen und Artensterben sowie zu Hungersnöten, welche durch Desertifikation ausgelöst werden. Größter Einflussfaktor und wesentlich für die hohen Oberflächentemperaturen der Erde ist der sogenannte Treibhauseffekt. Die Lichtwellen der Sonne werden nach dem Eindringen in die Atmosphäre und der Reflektion an der Erdoberfläche aufgrund von Treibhausgasen absorbiert. [2]

Die Folge ist eine Steigerung der Temperatur der Atmosphäre. Ohne den natürlichen Treibhauseffekt betrage die Oberflächentemperatur der Erde  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zu den Treibhausgasen zählen Kohlendioxid, Methan, Fluor-Kohlenwasserstoff, Ozon und Lachgas sowie der Wasserdampf in der Stratosphäre [3]. Seit der Industriellen Revolution produziert der Mensch vermehrt anthropogenes Treibhausgas, das zu großen Teilen aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entsteht.

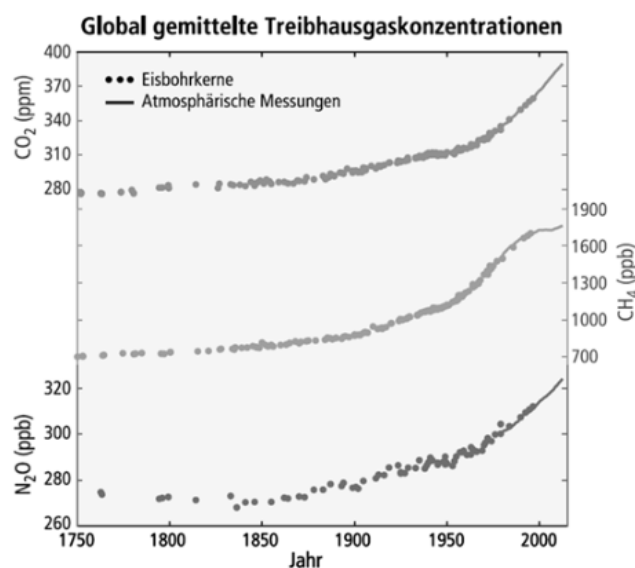


Abbildung 2: Zeitliche Entwicklung der Treibhausgaskonzentrationen [4].

Dies bewirkt eine Erhöhung der Konzentration in der Atmosphäre der Gase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O (siehe Abbildung 2) und führt zu einer Verstärkung des Treibhauseffekts. Verschiedene Prognosen über die Auswirkungen der anthropogenen Einmischung sprechen von einer Temperaturerhöhung von 4-7°C bis zum Jahr 2100, falls keine klimawirksamen Maßnahmen durchgeführt werden. [5]

Daher wurde 2010 auf einer UN-Klimakonferenz in Cancún das „Zwei-Grad-Ziel“ beschlossen. Eine Erhöhung von über 2°C verglichen mit der Temperatur, welche vor der industriellen Revolution herrschte, werde laut Forschern sogenannte Kipp-Elemente auslösen. Dies bedeutet, dass die Folgen des Klimawandels unumkehrbar und unberechenbar werden [6]. Um dem entgegenzuwirken, wird im „EU Klima- und Energiepaket“ beschlossen, die Treibhausgasemission bis 2030 um 40% zu senken. Die größten Emittoren sind die Sektoren Energie und Industrie sowie Verkehr und Landwirtschaft [3]. CO<sub>2</sub> macht bis zu 76% der anthropogenen Treibhausgasemissionen aus (siehe Abbildung 3) – daher besteht hier das größte Reduktionspotential. [2]

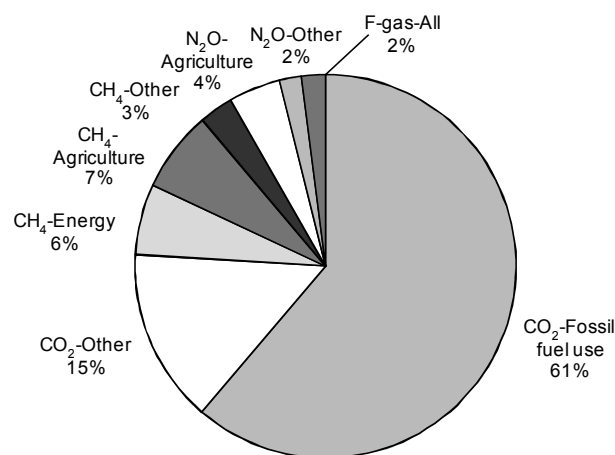


Abbildung 3: Globale anthropogene Treibhausgasemissionen 2010 [7].

## 1.2) Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Ausstoßminimierung

Die klimatischen Entwicklungen erfordern Maßnahmen zur Anpassung der Menschen an die Klimaveränderung und zur Abmilderung des Temperaturanstiegs. Um einen besseren Umgang mit der globalen Erwärmung zu gewährleisten, ist es notwendig beide Maßnahmen einzeln oder auch gemeinsam anzuwenden. Mit Anpassungsmaßnahmen sollen negative Auswirkungen

gen des Klimawandels minimiert werden. Beispiele hierfür sind die Errichtung von Schutzdämmen, um vor einem Meeresspiegelanstieg zu schützen, oder das Anlegen von Trinkwasserreservoirs als Ersatz für schwindende Gletscher. Die abmildernden Maßnahmen versuchen den Einfluss des anthropogenen Treibhauseffekts möglichst gering zu halten und sind die zu bevorzugende Strategie. Wichtigster Faktor hierbei ist die Reduktion des menschlichen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes, da jener Anteil am größten ist. [8]

Folgende Möglichkeiten zur CO<sub>2</sub>-Ausstoßminierung werden identifiziert [8]:

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

Um die vorgegebenen Klimaziele einzuhalten und eine 2°C-Temperaturerhöhung nicht zu überschreiten ist eine Kombination aller oben genannten Maßnahmen notwendig. Großes Potential wird den Technologien rund um CCS zugeschrieben, wobei sich viele der Anwendungen noch im Entwicklungszustand befinden. [8]

### 1.3) Ziel der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit „Chemical Looping Combustion“ (CLC), welches eine untergeordnete Technologie von CCS ist. Im Zuge dessen werden Versuche an einem schon vorhandenen, funktionstüchtigen CLC-Reaktor an der TU Wien durchgeführt. Das Ziel der Experimente ist die Übertragung von Ergebnissen und Erkenntnissen von dem kleineren und kostengünstigeren Batchreaktor auf größere Anlagen. Der Betrieb von Großanlagen verursacht hohe Kosten und viel Aufwand. Um Betriebseigenschaften, passende Materialien und Brennstoffe zu identifizieren, eignet sich der Batchreaktor als Verbindungsglied zwischen Laborversuchsständen und Großanlagen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit der Verbesserung und Adaptierung des Batchreaktors, um Versuche bereits existierender Anlagen nachzufahren und vergleichen zu können. Dadurch soll die Möglichkeit geschaffen werden, Betriebspunkte und Brennstoffe im Batchreaktor zu testen und Voraussagen über den Betrieb in größeren Anlage unter identen Bedingungen zu treffen. Die Entwicklungskosten von CLC könnten somit reduziert werden.

## 2.) Theorie

### 2.1) CO<sub>2</sub>-Abscheidetechnologien

„Carbon Capture and Storage“ beschreibt eine Gruppe an Technologien, um Kohlendioxid aus industriellen Prozessen abzuscheiden und zu lagern. Potentielle Anwendungen finden sich unter anderen bei Verbrennungskraftwerken, in der Stahlindustrie und in der Zementindustrie. Das Ziel des Prozesses ist CO<sub>2</sub> derartig rein zu generieren und abzuscheiden, dass dieses ohne viel Nachbehandlung gespeichert bzw. verwendet werden kann. CCS wird in Technologien erster und zweiter Generation unterteilt. [9] Für die erste CCS-Generation existieren drei unterschiedliche Grundprozesse: Post-Combustion, Pre-Combustion, Oxyfuel (siehe Abbildung 4). Diese werden in den folgenden Kapiteln kurz erklärt.

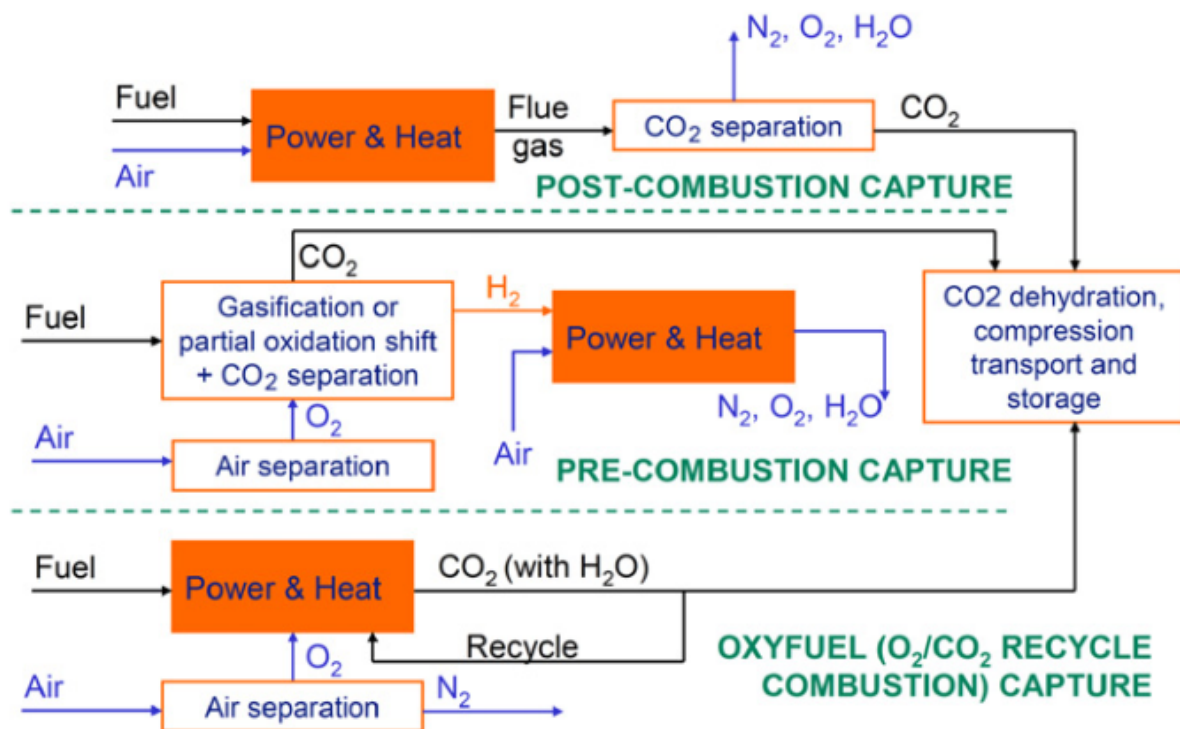


Abbildung 4: Prinzip von den drei CCS-Grundtechnologien erster Generation [10].

### 2.1.1) Post-Combustion Capture

Bei Post-Combustion Capture handelt es sich um eine Technologie, bei der das Abgas nach dem Verbrennungsprozess soweit gereinigt wird, dass CO<sub>2</sub> möglichst rein vorliegt. Dieser Prozess ist mit herkömmlicher Abgasreinigung vergleichbar. Es werden meist Wäscher benutzt, welche selektiv Kohlendioxid abscheiden. Häufige Waschflüssigkeitsbestandteile sind Amin- oder Ammoniaklösungen. Das Waschen gliedert sich in die Prozessschritte Absorption und Desorption. Möglichst selektiv wird mit Hilfe der Waschlösung das Abgas gereinigt und somit das CO<sub>2</sub> absorbiert. Im Desorptionsschritt kann die Waschlösung das CO<sub>2</sub> in Reinform unter erhöhter Temperatureinwirkung wieder abgeben. Schematisch könnte ein gesamter Post-Combustion Prozess mit den Schritten Verbrennung des Brennstoffs, Energiegewinnung in einer Turbine, Nachbehandlung des Abgases sowie dem anschließenden CO<sub>2</sub>-Separationsschritt beschrieben werden. [9]

In jüngster Zeit wird die Abscheidung von CO<sub>2</sub> mittels Adsorption an einem Feststoff als alternative zu Wäschern erforscht. Diese bieten eine günstige und effiziente Möglichkeit der Abscheidung. Übliche Adsorbentmaterialien bestehen aus einer Silicatträgermatrix, welche durch die Verwendung von verschiedenen Aminen funktionalisiert werden. Der Prozess besteht wiederum aus den Schritten der Adsorption und Desorption (siehe Abbildung 5) des CO<sub>2</sub>. [11]

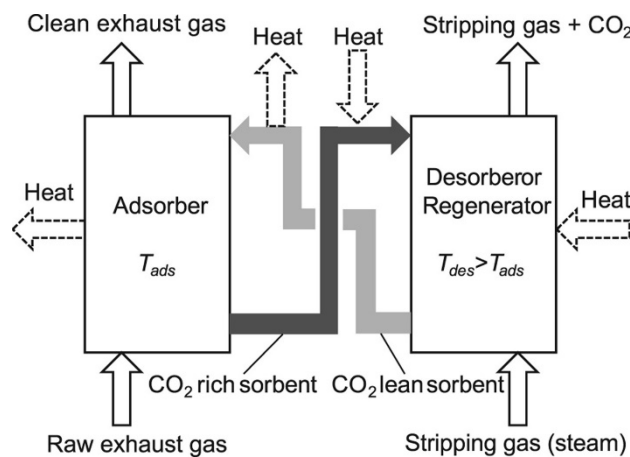


Abbildung 5: Schema eines Post-Combustion Prozesses [11].

### 2.1.2) Pre-Combustion Capture

Pre-Combustion Capture hat das Ziel den Prozessaufbau derartig zu gestalten, dass CO<sub>2</sub> vor der Verbrennung abgeschieden werden kann. Zwei Prinzipien unterscheiden sich in der Verwendung von unterschiedlichen Vergasungsmedien im Prozess. Einerseits kann Wasserdampf verwendet werden oder andererseits Wasserdampf gemischt mit Sauerstoff. Der Sauerstoff

muss zuvor durch eine Luftseparation gewonnen werden. Unter dem Einfluss der genannten Gase wird ein Brennstoff teilverbrannt bzw. vergast (siehe Abbildung 6). Das entstandene Abgas besteht zu großen Teilen aus Kohlenmonoxid und Wasserdampf. Im folgenden Prozessschritt wird dieses Synthesegas über die Wassergas-Shift-Reaktion zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Nach einer Separation der entstandenen Produkte sind diese bereit, weiter verwendet zu werden. Der Wasserstoff kann zur Energieproduktion in einer Turbine genutzt werden und das Kohlendioxid wird nach der Verdichtung im Sinne von CCS gelagert. [12]

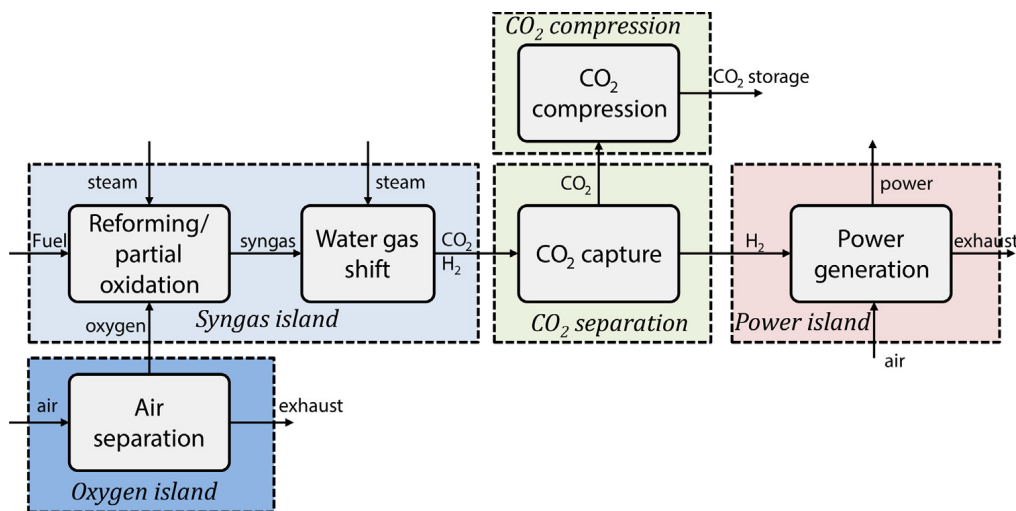


Abbildung 6: Schema des Pre-Combustion Capture Prozesses [12].

### 2.1.3) Oxyfuel Combustion

Der Oxyfuel-Prozess ähnelt der normalen Verbrennung von Brennstoff, jedoch wird anstatt Luft reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Dieser muss wie bei der Pre-Combustion-Technologie in einem Luftseparator zuvor gewonnen werden. Zur Energiegewinnung wird für gewöhnlich ein Abhitzekeessel oder eine Turbine verwendet. Wegen der Verbrennung mit reinem Sauerstoff besteht das Abgas zu großen Teilen aus Kohlendioxid und Wasserdampf, jedoch kann es auch schwefelhaltig sein. Diese und andere unerwünschte Komponenten müssen vor der Kondensierung des Wasserdampfs und der Verdichtung des CO<sub>2</sub> abgetrennt werden. Problematisch ist die hohe Brennkammertemperatur, die durch die Umsetzung mit reinem Sauerstoff erreicht wird und eine Entschwefelung mit Kalkstein erschwert. Deswegen kann die Verbrennungsluft zusätzlich mit Rezirkulationsgas, welches als inertes Kühlmedium für den Feuerraum fungiert, gemischt werden (siehe Abbildung 7). Nach der Abtrennung des Wasserdampfs liegt das Kohlendioxid mit hoher Reinheit vor. [13]

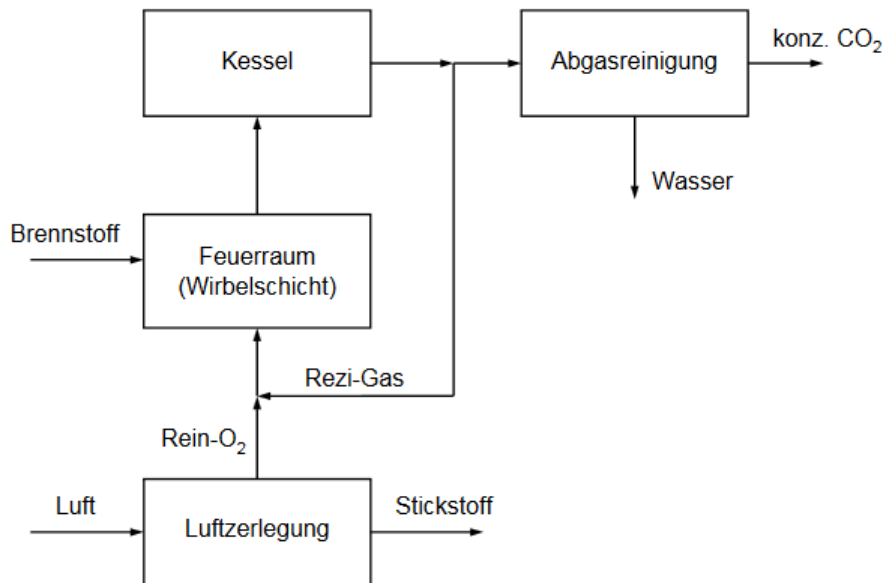
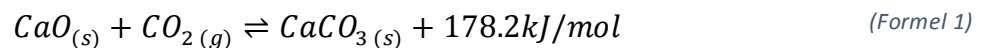


Abbildung 7: Mögliches Prozessschema eines Oxyfuel-Prozesses mit Rezirkulationsgas zur Feuerraumkühlung und Abhitze-kessel zur Energiegewinnung [14].

#### 2.1.4) CCS zweiter Generation

Zu den CCS-Technologien zweiter Generation gehören der Carbonate Looping Prozess und Chemical Looping Combustion (siehe Kapitel 2.3). Mit diesen Technologien werden geringere CO<sub>2</sub>-Abscheidungskosten und Wirkungsgradverluste als mit jenen der ersten Generation erreicht. Beide Verfahren basieren auf reversiblen chemischen Reaktionen. Bei der Carbonate Looping Technologie handelt es sich um eine Abwandlung der Post-Combustion-Technologie. Es wird das CO<sub>2</sub> aus einem Abgas eines Kraftwerks oder Industrieprozesses in einer Nachbearbeitung abgeschieden. Dies geschieht mit der Anwendung von Kalkstein und folgt nachstehender Reaktionsgleichung (Formel 1). [15]



Die Reaktion findet im Karbonator (siehe Abbildung 8) statt, während die Gegenreaktion im Kalzinator abläuft. Bei Temperatur zwischen 600 und 700°C wird im Karbonator unter der Verwendung von Calciumoxid und dem Abgas aus einem Verbrennungsprozess Kalziumcarbonat gebildet. Das übrige Gas tritt kohlendioxidarm aus dem Karbonator aus und wird über einen Zyklon vom Calciumcarbonat getrennt. Das Calciumcarbonat wird über ein Fallrohrsystem in den Kalzinator befördert. In diesem wird es bei über 900°C und unter Einwirkung von reinem Sauerstoff zu Calciumoxid regeneriert. Die Temperaturerhöhung wird mit dem Einbringen von

Brennstoff erreicht, während außerdem Asche und altes Bettmaterial abgeschieden wird. CO<sub>2</sub>-reiches Gas wird wiederum in einem Zyklon vom Calciumoxid getrennt und kann nun verdichtet und dann gelagert werden. Das Calciumoxid wird in den Karbonator transportiert, womit der Kreislauf geschlossen ist. [15]

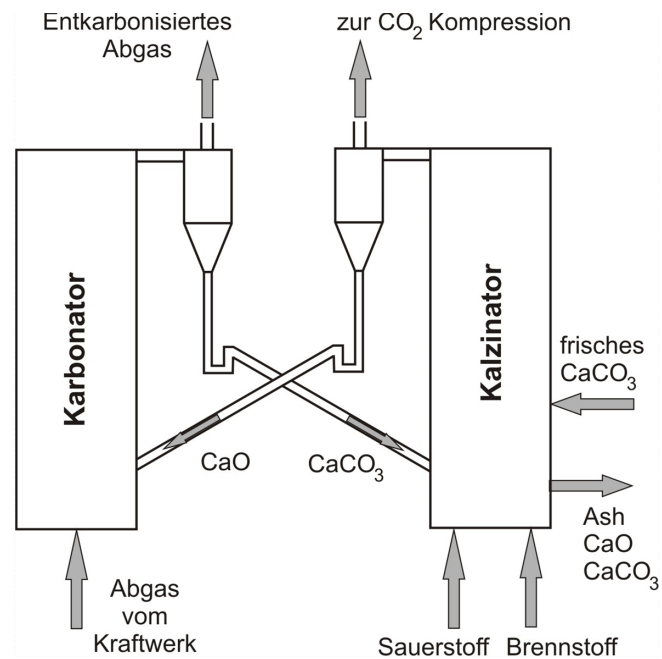


Abbildung 8: Prozessschema von Carbonate Looping Technologies [9].

## 2.2) Storage-Transport, Speicherung und Nutzung von CO<sub>2</sub>

Bei erfolgreicher Durchführung von Chemical Looping Combustion entsteht wie bei den anderen CCS-Verfahren große Mengen an Kohlendioxid, welches nicht in die Atmosphäre gelangen soll. In diesem Kapitel werden Möglichkeiten des Transportes, der Nutzung oder Lagerung des CO<sub>2</sub> beschrieben.

### 2.2.1) Transport

Nach der Abscheidung des CO<sub>2</sub> durch einen CCS Prozess muss dieses für den Transport komprimiert werden. Der übliche Druck der Komprimierung liegt zwischen 10 und 80 Megapascal. Der Transport des Kohlendioxids ist über Pipelinesysteme oder per Schiff angedacht. CO<sub>2</sub>-Transport über Pipelines wird bereits in den USA für die Erdölindustrie genutzt. Das bestehende Netz hat Ausmaße von über 2500 km. Die Bereitstellung des CO<sub>2</sub> über den Seeweg befindet sich hingegen noch in den Anfängen der Entwicklung. Die wenigen Gastanker, die für den CO<sub>2</sub>-Transport bestimmt sind, befördern dieses hauptsächlich aus Ammoniakherstel-



lungsstätten, wo CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt entsteht. Diese sind jedoch für den Transport der erheblichen Mengen aus CCS-Technologien aufgrund ihrer Größe nicht geeignet. Die Umrüstung von anderen Flüssiggastanker auf CO<sub>2</sub> bedeutet nur einen geringen logistischen Aufwand. Dabei können Transportkapazität von über 200 000 m<sup>3</sup> pro Schiff erreicht werden. [16] Als Alternative zu den oben genannten Möglichkeiten kann das Gas auch per LKW oder Zug befördert werden, jedoch ist die geringere Transportkapazität möglicherweise kritisch zu betrachten.

### 2.2.2) Speicherung

Die Lagerung von CO<sub>2</sub> kann in geologische und ozeanische Speicherung unterschieden werden. Die Anforderungen an die geologische Speicherung sind ausreichende Zugänglichkeit, eine große Aufnahmekapazität von CO<sub>2</sub> und die Langzeitspeicherfähigkeit der Speicherstätte. In Frage kommen aufgelassene Öl- und Gasfelder ((1) siehe Abbildung 12) sowie tiefe Salzbergwerke am Festland (3b) oder auf offener See (3a). Das CO<sub>2</sub> kann auch zur verbesserten Öl- und Gasgewinnung (2) sowie Methangewinnung aus Kohleflötze (4) genutzt werden. Für die Lagerung ist eine für das CO<sub>2</sub> undurchdringliche, abdichtende Schicht wichtig. Hierzu eignen sich aufgelassene Öl- und Gasfelder, da die fossilen Energieträger dort bereits Jahrtausende dicht unter Verschluss sind. [16]

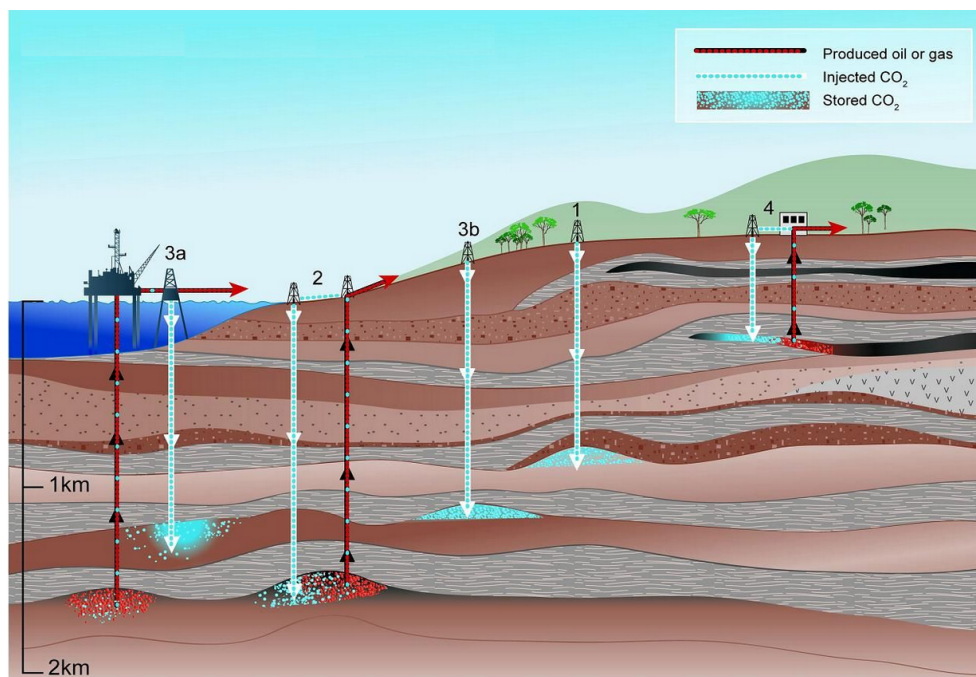


Abbildung 9: Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub> [16].

Kritisch sind die Speicherkapazität und erhebliche Umweltauswirkungen der geologischen Speicherung zu beurteilen. Nach wenigen Jahren geologischer Speicherung könnten die Speicherkapazitäten aufgebraucht sein. Außerdem sind die Auswirkungen auf Mensch und Umwelt bei einem tatsächlichen Gasleck nicht abzusehen. Darüber hinaus gibt es Befürchtungen, das Erdbebenrisiko mittels der Speicherung zu erhöhen, da Mikroerdbeben in Bereichen der Speicherungen bereits verzeichnet werden. [16] In Österreich und ebenso in Deutschland ist die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub> schon seit dem Jahr 2011 verboten.

Ozeanische Speicherung von CO<sub>2</sub> bezeichnet die Lagerung des Treibhausgases in den Weltmeeren. 70% der Erdoberfläche ist von Wasser bedeckt und bei einer Maximaltiefe von bis zu 3800 Meter könnten die Weltmeere das gesamte anthropogene Kohlendioxid aufnehmen. Das Speicherpotential übersteigt darüber hinaus sogar alle noch übrig gebliebenen fossilen Ressourcen der Erde. Jedoch findet ein stetiger Gleichgewichtsaustausch mit der Atmosphäre statt. Eine Injektion des Kohlendioxids würde dadurch nur eine verspätete Freisetzung in die Atmosphäre bedeuten. Zusätzlich haben die Weltmeere aufgrund des Gleichgewichtsaustausches in den letzten 200 Jahren bereits große Mengen an anthropogenem CO<sub>2</sub> aufgenommen. Eine PH-Wertänderung von 0,1 im Gegensatz zu vorindustriellen Zeiten ist eine bereits messbare Folge. Ein einfaches Einbringen des Kohlendioxids ist daher ungeeignet. Jedoch herrscht ab einer Tiefe von 3000 Meter so hoher Druck, dass CO<sub>2</sub> eine höhere Dichte als Wasser besitzt. Ab dieser Tiefe bleibe das CO<sub>2</sub> in flüssiger Form auf dem Meeresboden und bilde sogenannte Kohlendioxidseen aus (siehe Abbildung 9). Mittels Pipelines oder Tanker könnte das CO<sub>2</sub> Vorort gebracht werden. Praktisch durchgeführt wird diese Form der Speicherung noch nicht. Die Auswirkungen auf Tiefseebiotope sind jedenfalls negativ einzuschätzen. [16]

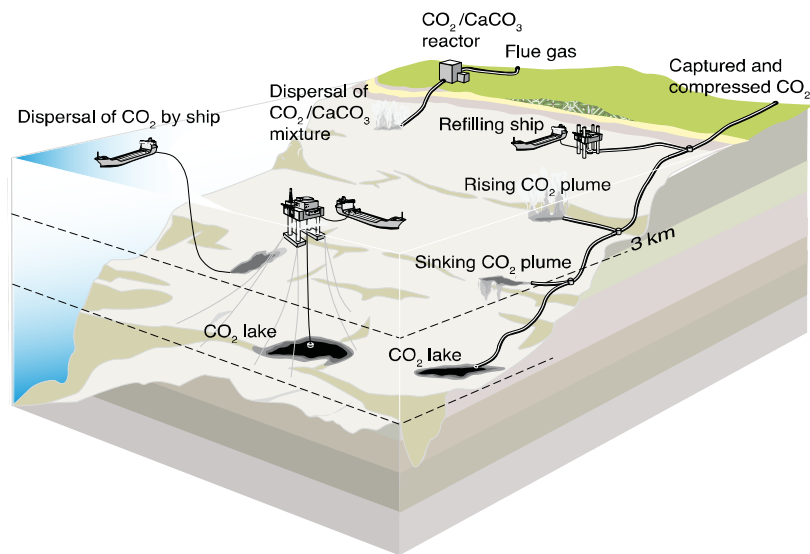


Abbildung 10: Transport über Pipelines oder Tanker zur Ozeanischen Speicherung von CO<sub>2</sub> in Kohlendioxidseen [16].

Eine weitere Möglichkeit der ozeanischen Speicherung ist die Karbonatisierung von Mineralien und deren Auflösen im Meerwasser. Mögliche Bindungspartner sind Kalzium, Natrium und Magnesium. Das CO<sub>2</sub> wäre mit dieser Methode für mehr als 10 000 Jahre gespeichert, bis es letztendlich zu dissoziieren beginnen würde. Der PH-Wert des Meeres würde sich nur minimal ändern. Die Menge an Mineralien, die benötigt wird, um ausreichend CO<sub>2</sub> zu binden, ist jedoch erheblich. [16]

### 2.2.3) Nutzung

Da die Auswirkungen der Speicherung oft nicht abzusehen sind und es in einigen Ländern auch verboten ist, wäre die kommerzielle Nutzung von CO<sub>2</sub> zu präferieren.

Wie schon oben beschrieben, besteht eine Möglichkeit der CO<sub>2</sub>-Speicherung darin, Mineralien zu karbonisieren. Zwar würden große Mengen an Mineralien gebraucht werden, jedoch könnte das Reaktionsprodukt abseits von sicherer Speicherung des Kohlendioxids auch anderweitig genutzt werden. Es eignet sich als Füllmaterial für Straßen und Bergbau sowie als Bodenverbesserer und als Basismaterial für Dünger. [16]

CO<sub>2</sub>, welches derzeit noch durch Entkarbonisierung von Gesteinen oder aus Erdgasfeldern gewonnen wird, kommt in vielen Prozessen zur Anwendung. Dieses könnte durch CCS-CO<sub>2</sub> ersetzt werden. Viele der Einsatzmöglichkeiten stammen aus der chemischen Industrie. Dabei

handelt es sich beispielsweise um die Methanol- und Harnstoffgewinnung, sowie die Anwendung als Kühlmittel in Kühlsystemen oder als Inertgas in der Lebensmittelverpackungsindustrie und in der Schweißtechnik. Darüber hinaus findet es Gebrauch in der Getränkeindustrie, für Feuerlöscher, zur Wasserbehandlung, im Gartenbau, zur Herstellung von Kalziumcarbonat für die Papierindustrie und für verbesserte Ölförderung (hauptsächlich in den USA angewandt). [16]

Die Nachteile obiger Anwendungen sind einerseits, dass die benötigte Menge an CO<sub>2</sub> nur einen Bruchteil der anthropogenen Emissionen darstellt. Andererseits währt die Dauer, welche das Kohlendioxid tatsächlich gespeichert wird, durch die geringe Produktlebensdauer nur kurz. Aus diesem Grund wird an neuen Technologien geforscht, speziell um das erhöhte CO<sub>2</sub>-Angebotspotential durch CCS nutzen zu können. Großes Interesse besteht an der Herstellung von Polymeren auf CO<sub>2</sub>-Basis. Kohlendioxid wird verwendet um Polymerbausteine wie Isocyanate, Dimethylcarbonate oder cyclische Carbonate herzustellen und kann dann zu verschiedenen Kunststoffen weitersynthetisiert werden. [17]

Weitere Möglichkeiten der Nutzung bestehen in der Gewinnung von flüssigen Treibstoffen. Beispielsweise kann Methanol aus der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff gewonnen werden. Aus CO<sub>2</sub> kann außerdem Biomasse über Photosynthese in Algenkulturen oder Gewächshäusern hergestellt werden. Wichtig für eine sinnvolle Nutzung von CO<sub>2</sub> als Treibstoff oder Biomasse ist es, die Aufbereitung auf Basis erneuerbarer Energien zu gewährleisten. Andernfalls ist der Einsatz von CSS zur Treibstoffherstellung als CO<sub>2</sub>-Reduktionsmaßnahme nicht gewährleistet, da es zu einer zusätzlichen Emissionsbelastung durch das Abscheiden des CO<sub>2</sub> kommt. [16]

Ein vielversprechender Anwendungsfall ist die Herstellung von Ameisensäure aus CO<sub>2</sub> und Wasserstoff. Der Vorteil dieser Säure gegenüber Wasserstoff ist die problemlose und ungefährliche Transportierbarkeit, Speicherung und Lagerung. Ameisensäure kann nicht nur bei der Herstellung von Blausäure, Oxalsäure oder der Nutzung als Reduktionsmittel bei Lötprozessen verwendet werden. Die Säure lässt sich auch über Brennstoffzellen direkt zu Energie

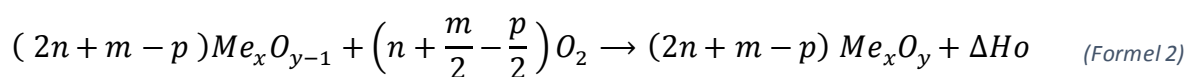
umsetzen oder wieder zu Wasserstoff spalten, wobei sie als reversibles Transport- und Lagermedium dient. Der einzige Kritikpunkt ist die relativ geringe Speicherdichte der Ameisensäure im Gegensatz zu anderen Speichermedien. [17]

## 2.3) Chemical Looping Combustion

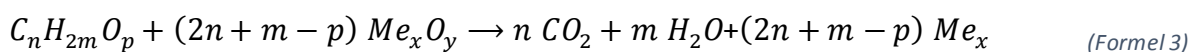
Chemical Looping Combustion gehört zu den CCS-Technologien zweiter Generation. Dieses ist eines der effizientesten CO<sub>2</sub>-Abscheidekonzepte. Die Kosten pro vermiedener Tonne CO<sub>2</sub>, welche sonst in die Atmosphäre gelangen würde, betrage zwischen 7 und 13 €. Andere CCS-Technologien verursachen annähernd doppelt so hohe Kosten in der CO<sub>2</sub>-Abscheidung. [18]

### 2.3.1) Grundlagen

Chemical Looping Combustion gehört zu den „Unmixed Combustion“ Technologien, welche sich durch keine direkte Luftbeteiligung an der Verbrennung kennzeichnen. Dies wird durch die Verwendung eines Luftreaktors (Air Reactor, AR) und eines Brennstoffreaktor (Fuel Reactor, FR) gewährleistet (siehe Abbildung 11). Im Luftreaktor wird über einen sogenannten Sauerstoffträger, welcher aus einem Metalloxid besteht, Sauerstoff aus der Luft aufgenommen (Formel 2). Die Brennstoffzusammensetzung ( $C_n H_{2m} O_p$ ) gibt Informationen über die benötigten Mengen an Sauerstoff und Metalloxid ( $Me_x$ ).  $\Delta H_o$  ist die Reaktionsenthalpie und gibt die Wärme an, welche sich aufgrund der Reaktionsführung ergibt. [19]



Es handelt sich hierbei um eine exotherme Reaktion bei der Wärme im Reaktionsraum frei wird. Das Temperaturniveau ist von der Art des Sauerstoffträgers abhängig. Der aufoxidierte Sauerstoffträger wird anschließend zum Brennstoffreaktor transportiert. Unter Zugabe von Brennstoff gibt der Sauerstoffträger einen Teil des gespeicherten Sauerstoffs über die Reaktion mit dem Brennstoff ab und es findet eine Verbrennung mit reinem Sauerstoff statt (Formel 3).



Essentiell für den Prozess ist die Trennung der Gasatmosphären der beiden Reaktoren. So kommt der Brennstoff nie in Kontakt mit Luft und daher besteht das Abgas im Brennstoffreaktor – je nach Brennstoff – nur aus  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf. Der Wasserdampf kann durch ein Temperaturursenken auskondensiert werden. Dadurch kann hochkonzentriertes  $\text{CO}_2$  gewonnen werden. Die Menge an gewonnener Wärme bleibt gleich wie bei der konventionellen Verbrennung, obwohl der Prozess auf zwei Reaktoren aufgeteilt ist. [19]

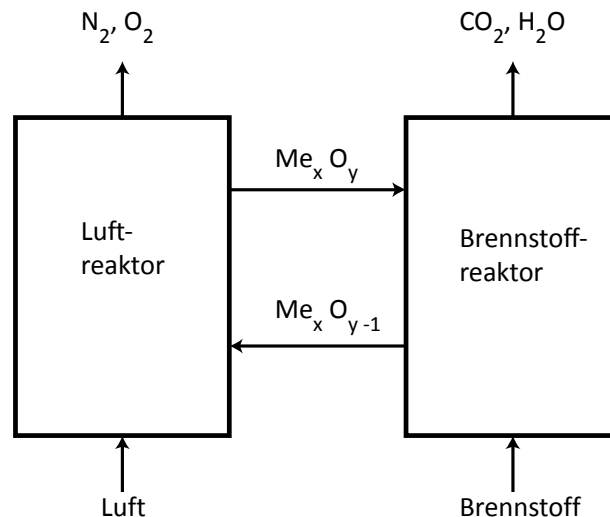


Abbildung 11: Schematischer Aufbau von Chemical Looping Combustion Prozessen.

Tatsächlich ist der Prozess des Chemical Looping Combustion mit gasförmigen Brennstoffen schon weit erforscht. Größerer Forschungsbedarf besteht noch bei der Verwendung von festen Brennstoffen, welche bei der Reduktion des anthropogenen Kohlendioxidausstoßes große Vorteile bringen würde. Mögliche Brennstoffe, die in großen Mengen zur Verfügung stehen, sind Kohle, Petrolkoks und biogene Brennstoffe. Das Hauptproblem bei CLC mit festen Brennstoffen ist, dass diese im Gegensatz zu gasförmigen nicht direkt mit dem Sauerstoffträger reagieren. Eine Entgasung und Vergasung des Brennstoffes im Brennstoffreaktor ist vor der Oxidation notwendig. Ein entstandenes Vergasungsprodukt – bestehend aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie höheren Kohlenwasserstoffen – kann mit dem Sauerstoffträger reagieren. Die Reaktion zwischen Sauerstoffträger und Gas läuft bei den hohen Temperaturen sehr schnell ab. Dementsprechend beeinflusst die Vergasung die Geschwindigkeit des CLC Prozesses am meisten. Jedoch findet die Vergasung bei der hohen Temperatur und der kohlenmonoxidarmen Atmosphäre schneller als konventionelle Vergasung statt. [20]

Ein ausreichender Kontakt zwischen Sauerstoffträger und Gas, erreicht durch gute Durchmischung und genug Oberfläche, sowie eine ausreichend lange Verweilzeit wird sowohl bei festen als auch bei gasförmigen Brennstoffen benötigt. Somit kann optimaler Umsatz erreicht und Austrag von nicht verbranntem Brennstoff verhindert werden. Die genannten Anforderungen lassen sich am besten in Wirbelschichten (siehe Kapitel 2.4) realisieren. Aus diesem Grund werden nahezu alle CLC-Reaktoren als Zweibettwirbelschichten ausgeführt. Die Aufteilung in Brennstoffreaktor und Luftreaktor wird in diesem Fall über zwei Wirbelschichten gewährleistet. [21]

Das erste Patent zur Verbrennung in zwei verbundenen Wirbelschichten wurde bereits 1954 von Levis und Gilliland eingereicht. Dieses Prinzip wird bei den ersten CLC-Versuchsanlagen übernommen und der große Einfluss, des Sauerstoffträgers im Zusammenspiel mit Brennstoff auf den Erfolg des Prozesses, wird gezeigt. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor beim Design einer Anlage ist die Zirkulationsrate des Bettmaterials, da sowohl der Sauerstofftransport als auch der Wärmetransport abhängig von diesem sind. [22]

### 2.3.2) Sauerstoffträger

Unverzichtbar für den Prozess des Chemical Looping Combustion ist der sogenannte Sauerstoffträger, abgekürzt OC für „Oxygen Carrier“. Dieser transportiert den aufgenommenen Sauerstoff sowie Wärme vom AR in den FR. Als Basis üblicher Sauerstoffträger werden CuO, CdO, NiO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und CoO identifiziert. Oft werden diese mit inerten Zusatzstoffen oder durch das Verbinden mit einer Trägermatrix verbessert. Die wichtigsten Eigenschaften des Sauerstoffträgers sind [23]:

- Hohe Reaktionsraten bei der Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff
- Widerstand gegen Kohlenstoff- und Ascheablagerungen
- Zyklenstabilität und hohe Lebensdauer
- Hohe mechanische Widerstandskraft
- Preis und Umweltverträglichkeit
- Gute Fluidisierungseigenschaften für Wirbelschichten

Ein wichtiger Parameter ist die Sauerstofftransportkapazität  $R_O$  (Formel 4). Diese berechnet sich aus der Masse  $m_o$  des vollständig aufoxidierten Sauerstoffträgers und der Masse  $m_r$  des reduzierten Sauerstoffträgers. Dieser gibt an wie viel  $O_2$  transportiert werden kann. Übliche Werte von  $R_O$  liegen zwischen 0,01 und 0,2, wobei  $CaSO_4$  eine große Ausnahme bildet (siehe Abbildung 12). [24]

$$R_O = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (\text{Formel 4})$$

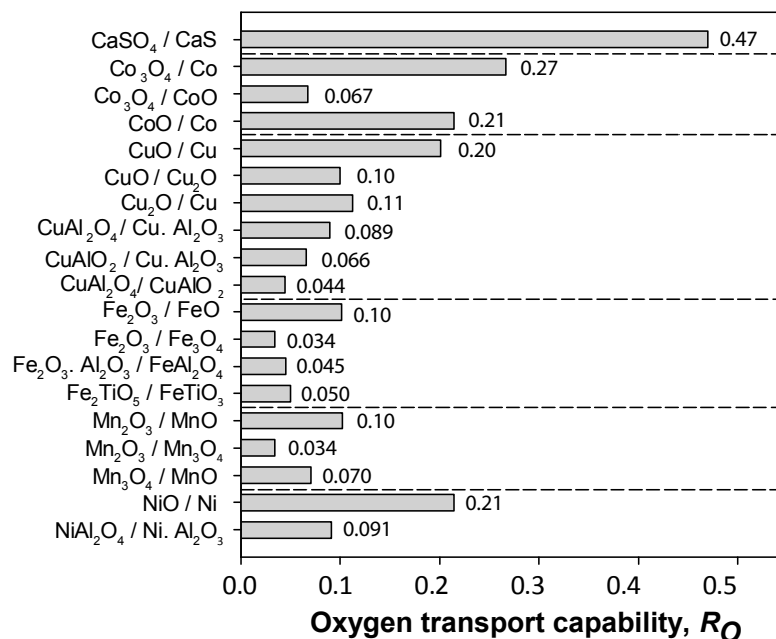


Abbildung 12: Sauerstofftransport Kapazität von verschiedenen REDOX-Systemen [20].

Da die Verwendung des richtigen Sauerstoffträgers einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf den CLC-Prozess darstellt und dieser bei verschiedenen Temperaturbereichen und Brennstoffen unterschiedlich wirksam ist, wird sehr viel in diesem Bereich geforscht. [24]

Kupferbasierte Sauerstoffträger zeigen eine hohe Reaktionsrate und Sauerstofftransportkapazität, jedoch weisen diese einen zu geringen Schmelzpunkt auf, um sie ohne Vorbehandlung einsetzen zu können. Bei über  $800^\circ C$  bildet sich Agglomeration des Bettmaterials und dies macht eine Fluidisierung schwierig. Mit Zusatzstoffen wie  $Al_2O_3$  konnte der Temperaturbereich jedoch auf bis zu  $950^\circ C$  erweitert werden. Eisenbasierte Sauerstoffträger bieten interessante und billige Möglichkeiten. Sie zeigen hohe Reaktivität, ausreichende Sauerstoffkapazität



und sind im Gegensatz zu vielen anderen Sauerstoffträgern ungiftig. Obwohl diese ausreichend hohe Umsetzungsraten von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bieten, fallen die Ergebnisse mit Methan gering aus.[24] Manganbasierte Sauerstoffträger liefern beim Abscheidegrad von CO<sub>2</sub> bei festen Brennstoff bessere Ergebnisse wie eisenbasierte, zeigen jedoch verringerte Zeitstandfestigkeit. Nach wenigen Einsatzstunden werden Feinpartikel ausgetragen und der Partikeldurchmesser verringert sich mit fortschreitender Einsatzdauer. [20] Obwohl kobaltbasierte Sauerstoffträger theoretisch geeignete Eigenschaften für CLC aufweisen, sind Preis, Umweltunverträglichkeit und die Instabilität bei über 900°C Gründe, weshalb sich nur wenige Arbeiten mit ihnen befassen. [24]

In großem Interesse stehen auch Sauerstoffträger, welche in der Natur in der benötigten Zusammensetzung als Erz vorkommen oder nur wenig Bearbeitungsaufwand erfordern. Zu diesen zählen beispielsweise Ilmenit – ein Titaneisenoxid, welches hohe mechanische Stabilität zu einem geringen Preis bietet. [25] Ebenfalls gehören zu dieser Gruppe der Sauerstoffträger frisches Eisenerz, welches hauptsächlich aus Hämatit besteht, sowie verschiedene Manganerze, welche überaus vielversprechende Ergebnisse liefern, jedoch geringe mechanische Stabilität aufweisen. Sauerstoffträger aus Abfallprodukten des Stahlwalzens und der Aluminiumproduktion sind beispielweise auch im Einsatz. Diese sind jedoch aufgrund geringer Umsetzungsraten von H<sub>2</sub> und CO nicht praktikabel. Aus einem natürlichen Anhydrit gewonnenes CaSO<sub>4</sub> besitzt eine der höchsten Sauerstofftransportkapazitäten bei geringen Kosten. Freigeordener Schwefel im Abgas bereitet beim Prozess jedoch Schwierigkeiten. [24, 26] In dieser Arbeit stehen norwegisches Ilmenit sowie Braunit, ein Manganerz, im Vordergrund.

### 2.3.3) Chemical-looping with oxygen uncoupling

„Chemical-looping with oxygen uncoupling“ oder abgekürzt CLOU beschreibt eine Art von Sauerstoffträger um feste Brennstoffe besser umzusetzen. Wie schon im Kapitel 2.3.1 erwähnt, ist der Nachteil an festen Brennstoffen, dass zuerst eine Vergasung stattfinden muss, bevor diese umgesetzt werden können. Der Vorteil dieser Sauerstoffträger ist, dass sie einen Teil des gespeicherten Sauerstoffs alleine durch Temperatureinwirkung und durch Vorhandensein einer sauerstofffreien Atmosphäre abgeben können. Dies ermöglicht dem Brennstoff direkt mit dem entstandenen Sauerstoff heterogen zu reagieren. Eine Vergasung des Brennstoffes ist nicht mehr notwendig, wobei etwaige Vergasungszwischenprodukte ebenfalls mit dem CLOU-Sauerstoff reagieren würden (siehe Abbildung 13). [22, 27]

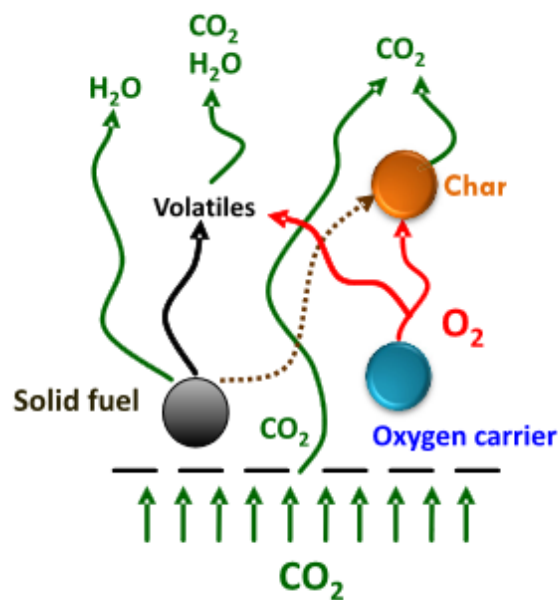


Abbildung 13: Die Eigenschaften von Clou-Sauerstoffträgern Sauerstoff abzugeben, welcher direkt mit dem Brennstoff reagiert [21].

Die Anforderungen an einen CLOU-OC sind hoch. Dieser muss reversibel Sauerstoff bei hohen Temperaturen binden und einen geeigneten Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck besitzen, um den Sauerstoff im FR bei den herrschenden Bedingungen wieder freisetzen zu können. Unter anderem werden folgende drei Reaktionspaare mit CLOU-Effekt identifiziert: CuO/Cu<sub>2</sub>O, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO. [22]

Die Materialien haben eine unterschiedlich hohe Sauerstofftransportkapazität, wobei der CLOU-Sauerstoff nur einen Teil des gespeicherten Sauerstoffs am OC ausmacht. Diesen Anteil

können die Sauerstoffträger jedoch nur unter bestimmten Bedingungen abgeben. Der Rest an gebundenem Sauerstoff des OC reagiert konventionell mit den Brennstoffgasen. Eine Erforschung von geeigneten CLOU-Sauerstoffträgern ist für CLC mit festen Brennstoffen essentiell. In dieser Arbeit wird Braunit, ein Manganerz mit CLOU-Eigenschaften, untersucht.

## 2.4) Wirbelschichttechnik

Die Wirbelschicht gehört zu den wichtigsten verfahrenstechnischen Reaktorkonzepten und weist eine überaus gute Feststoffdurchmischung auf. Von Vorteil für Reaktionen ist weiters der hohe Wärmeübergang und ein ausgewogener Gas/Feststoffkontakt. Der Feststoff in einer Wirbelschicht wird Bettmaterial genannt und in Form von Partikeln mit einem Gasstrom fluidisiert. Dadurch erhöht sich das Bettvolumen und die Partikel beginnen im Reaktorraum unter erhöhter Impulsübertragung zu wirbeln. Oben genannte Eigenschaften machen Wirbelschichten zu dem bevorzugten Reaktorkonzept bei der Auslegung einer Chemical Looping Combustion Anlage. Andere Anwendungen sind beispielsweise physikalische Prozesse wie Mischen, Klassieren, Trocknen sowie Heizen und Kühlen von Feststoffen. Außerdem sind Wirbelschichten auch für chemische Prozesse geeignet. Hier lassen sich Verbrennung, Pyrolyse, Kalzinierung, Gasreinigung und Gas-Feststoff-Reaktionen als Anwendungen nennen. [28]

### 2.4.1) Bettmaterialeigenschaften und Geldartklassen

Die Bettmaterialeigenschaften der Wirbelschicht sind einflussreiche Faktoren für den Betrieb. Das Verhalten der Partikel unter einem anströmenden Gas verändert sich je nach Struktur, Dichte und Oberfläche. Um Partikeleigenschaften zu definieren wird das Haufwerk der Partikel betrachtet, da sich die Einzelpartikel teilweise stark in Form und Größe unterscheiden. Die wichtigsten Kennwerte für Haufwerk sind der durchschnittliche Durchmesser von Einzelpartikeln, die Partikeldichte, die Schüttdichte sowie die Porosität und der Formfaktor. [29]

Der Durchmesser von Partikeln aus einem Haufwerk kann auf unterschiedliche Arten bestimmt werden. In der Wirbelschichttechnik werden zumeist Siebanalysen verwendet. Mit den aus diesen Analysen gewonnenen Verteilungen der Partikelgröße können verschiedene Äquivalenzdurchmesser (siehe Tabelle 1) bestimmt werden, welche jeweils auf eine Partikeleigenschaft speziell eingehen. [30]

Tabelle 1: Auflistung wichtiger Äquivalenzdurchmesser mit Eigenschaften.

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

Hierbei ist der Sauterdurchmesser  $d_{sv}$  von besonderem Interesse, da er für die Wirbelschicht-technik relevante Eigenschaften angibt. Dieser lässt sich für kugelförmige Partikel (Formel 5) durch den Siebdurchmesser  $d_p$  darstellen. Für annähernd kugelförmige Partikel (Formel 6) fließt zusätzlich der Formfaktor  $\psi$  in die Berechnungen mit ein.

$$\text{Kugelförmig: } d_{sv} \approx d_p \quad (\text{Formel 5})$$

$$\text{Annähernd Kugelförmig: } d_{sv} \approx d_p \cdot \psi \quad (\text{Formel 6})$$

Der Formfaktor  $\psi$  (Formel 7) gibt die Ähnlichkeit des Partikels zu einer Kugel an und nimmt Werte zwischen null und eins an. Beim Wert eins liegt eine perfekte Kugelform vor.

$$\psi = \frac{d_{sv}}{d_v} = \frac{d_v^2}{d_s^2} \quad (\text{Formel 7})$$

Die Dichte des Materials hat erheblichen Einfluss auf die Fluidisierungseigenschaften der Wirbelschicht. Es wird zwischen der Partikeldichte  $\rho_p$  und der Schüttdichte  $\rho_B$  unterschieden. Die Partikeldichte gibt die Masse des Partikels bezogen auf ein Volumen ohne Leerstellen oder Lücken an. Hingegen beschreibt die Schüttdichte die Masse der Partikel, welche als Haufwerk von einer genormten Höhe in ein vorhandenes Volumen rieseln. Durch die entstehenden Lücken zwischen den Partikeln, die sich nicht optimal stapeln, ist die Schüttdichte eines Materials immer niedriger als die Partikeldichte.

Ein wichtiger Kennwert ist die Porosität der Schüttung  $\varepsilon$  (Formel 8). Diese gibt an, wie viel freies Volumen zwischen den Partikeln liegt, also wie eng die Partikel gepackt sind. Bei steigender Fluidisierung einer Wirbelschicht steigt die Porosität der Schüttung an.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad (\text{Formel 8})$$

Eine wichtige Einteilung für Bettmaterialien in der Wirbelschichttechnik wird über ihre Geldartklassen erreicht (siehe Abbildung 14). Verschiedene Schüttgüter werden nach ihrer Fluidisierbarkeit eingeteilt. Die Einflussparameter auf die Geldartklassen sind die Partikelgröße und die Dichtedifferenz zwischen Gas und Feststoff. [31]

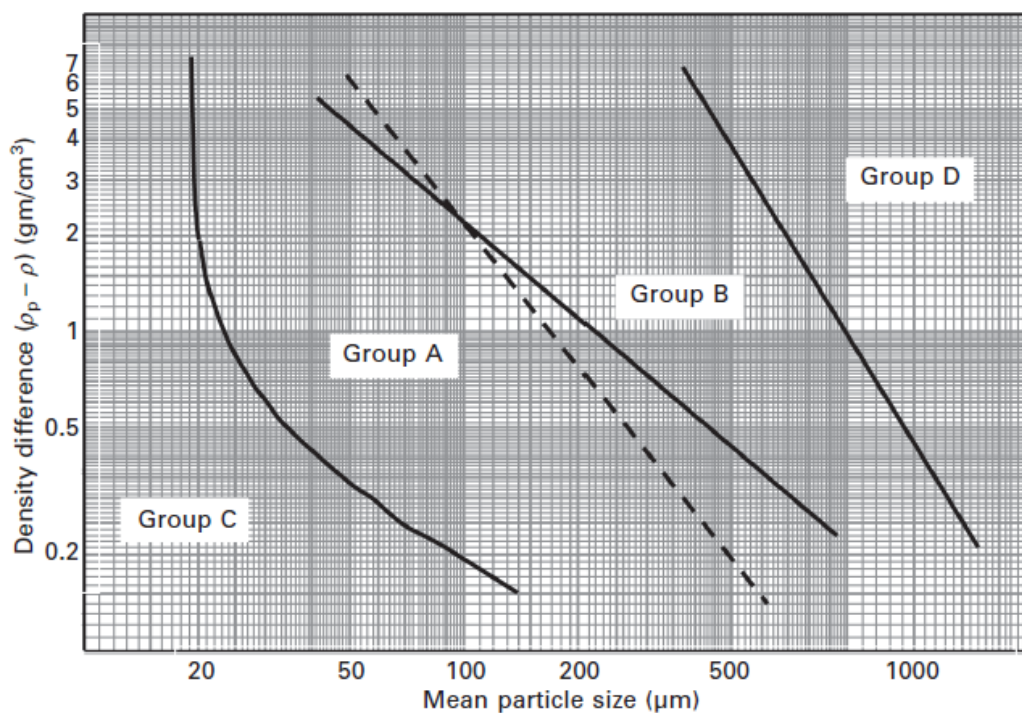


Abbildung 14: Geldartklasseneinteilung von Partikeln in der Wirbelschichttechnik [32].

Gruppe C: Zu dieser Geldartgruppe gehören vor allem Schüttgüter kleiner Partikelgröße. Die kohäsiven Kräfte der Partikel stehen im Vordergrund und eine Fluidisierung gestaltet sich somit als sehr schwierig. Die Zwischenpartikelkräfte sind so stark, dass das Bettmaterial dazu neigt Agglomerationen zu bilden. Die Partikel der Geldartklasse C haben nur wenig Bedeutung für die Wirbelschichttechnik.

Gruppe A: Bettmaterialien der Gruppe A weisen weniger kohäsive Kräfte auf und erreichen bei Expansion des Bettes eine relativ homogene Verteilung. Materialien dieser Klasse eignen sich üblicherweise für Wirbelschichtanwendungen.

Gruppe B: Bei Gruppe B treten die Zwischenpartikelkräfte in den Hintergrund und Trägheitskräfte gewinnen an Einfluss. Die Expansion des Bettmaterials wird hauptsächlich durch Blasenbildung gewährleistet und es wird eine gute Feststoffdurchmischung erreicht.

Gruppe D: Bei Bettmaterialien der Gruppe D handelt es sich um sehr große Partikel – größer als 1mm. Diese lassen sich wegen auftretenden Kurzschlussströmungen nur sehr schwer fluidisieren. Bei erfolgreicher Fluidisierung entstehen große Blasen durch Blasenwachstum, welche an der Oberfläche des Bettes zerplatzen und ungewollte Nebeneffekte auslösen können. Die Materialien dieser Klasse eignen sich weniger gut für Anwendung in der Wirbelschichttechnik. [31]

#### 2.4.2) Formen der Wirbelschicht

Abgesehen von den Partikeleigenschaften des Bettmaterials ist außerdem die Geschwindigkeit der Fluidisierungsströmung von großer Bedeutung für die Ausbildungsform der Wirbelschicht. Als messbare und berechenbare Geschwindigkeit wird in der Wirbelschichttechnik die Leerrohrgeschwindigkeit  $U$  herangezogen (siehe Formel 9). Berechnet wird die Leerrohrgeschwindigkeit über den gasförmigen Fluidstrom  $\dot{V}$  und der Querschnittsfläche  $A$  der Wirbelschicht.

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad (\text{Formel 9})$$

Wichtige Grenzgeschwindigkeiten, welche  $U$  erreichen kann, sind die Lockerungsgeschwindigkeit  $U_L$ , bis zu welcher noch ein Festbett besteht, und die Schwebegeschwindigkeit  $U_S$ , bei welcher ein Partikelaustrag aus der Wirbelschicht beginnt.

Wenn das Bettmaterial fluidisiert wird, expandiert es bis zum Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit nur minimal (siehe Abbildung 15). Es wird auch von Festbett (a) gesprochen, da der Gasstrom nicht groß genug ist, das Bett in Bewegung zu setzen. Sobald die Geschwindigkeit die Lockerungsgeschwindigkeit erreicht, expandiert das Bett homogen (b). Bei Erhöhung der Geschwindigkeit bilden sich im Bett aufsteigende Gasblasen und man spricht von einer blasenbildenden Wirbelschicht (c). Bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit wächst die

Größe der Blasen und es entsteht eine pulsierende oder stoßende Wirbelschicht (d). Diese Blasen können fast den gesamten Querschnitt der Wirbelschicht einnehmen. Ist nahezu Schwebegeschwindigkeit erreicht, spricht man von schnellen Wirbelschichten (e). Hier findet Partikelaustrag statt, wobei dieser für gewöhnlich abgeschieden und dann zurückgeführt wird. Bei Geschwindigkeiten jenseits der Schwebegeschwindigkeit wandelt sich die Wirbelschicht zu pneumatischem Transport (f) um. Es ist keine Wirbelschicht mehr zu erkennen, die Mehrzahl der Partikel wird ausgetragen und die Partikelkonzentration über den Querschnitt ist sehr gering. Die Anwendungen in der Wirbelschichttechnik werden durch die Fälle (b) und (e) abgegrenzt. [33]

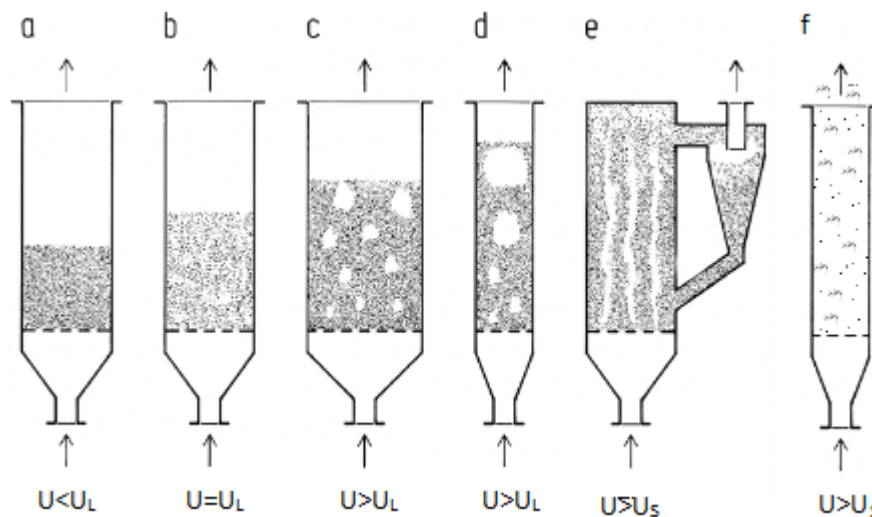


Abbildung 15: Ausbildungsformen von Wirbelschichten abhängig von dem Gasvolumenstrom (adaptiert von [29]).

### 2.4.3) Wichtige Kennzahlen und Diagramme

Um Berechnungen in der Wirbelschichttechnik durchzuführen, gibt es einige wichtige dimensionslose Kennzahlen (siehe Tabelle 2) sowie empirisch entwickelte Diagramme (siehe Abbildung 16), welche viele Wirbelschichtzustände beschreiben. Zur Berechnung sind  $\eta_g$ , die dynamische Viskosität, und  $\rho_g$ , die Dichte des Gases, notwendig. Die restlichen Variablen sind aus vorherigen Kapiteln bekannt.

Tabelle 2: Wichtige Dimensionslose Kennzahlen in der Wirbelschichttechnik [29].

Dimensionslose Kennzahl	Formel	Erklärung
Reynolds-Zahl	$Re = \frac{U \cdot d_{sv} \cdot \rho_g}{\eta_g}$	Verhältnis Trägheitskräfte zu Zugkräften
Archimedes-Zahl	$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\eta_g^2}$	Verhältnis Auftriebskräfte zu Reibungskräfte
$\Omega$ -Zahl	$\Omega = \frac{U^3 \cdot \rho_g^2}{\eta_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}$	Dimensionslose Leerrohrgeschwindigkeit
Froud-Zahl	$Fr = \frac{U^2}{g \cdot d_p}$	Verhältnis Trägheitskräfte zu Schwerkkräfte

Die dimensionslosen Kennzahlen können zum Berechnen und Auslegen von Wirbelschichten verwendet werden. Da diese Berechnungsformeln empirische Konstanten beinhalten, ist die Benutzung von Zustandsdiagrammen ebenfalls möglich und gestaltet sich oft einfacher. Aus diesem Grund wird im Folgenden ausschließlich auf die Verwendung der Zustandsdiagramme eingegangen. Um den Wirbelschichtzustandspunkt in einem der Diagramme zu bestimmen, sind die dimensionslosen Kennzahlen aus Tabelle 2 erforderlich. Zu beachten ist, dass sich die Zustandsdiagramme ebenfalls aus empirischer Untersuchung verschiedenster Wirbelschichtanwendungen ergeben. Die Verwendung von ungewöhnlichen Bettmaterialien und Gasen kann daher zu realitätsfernen Ergebnissen im Diagramm führen.



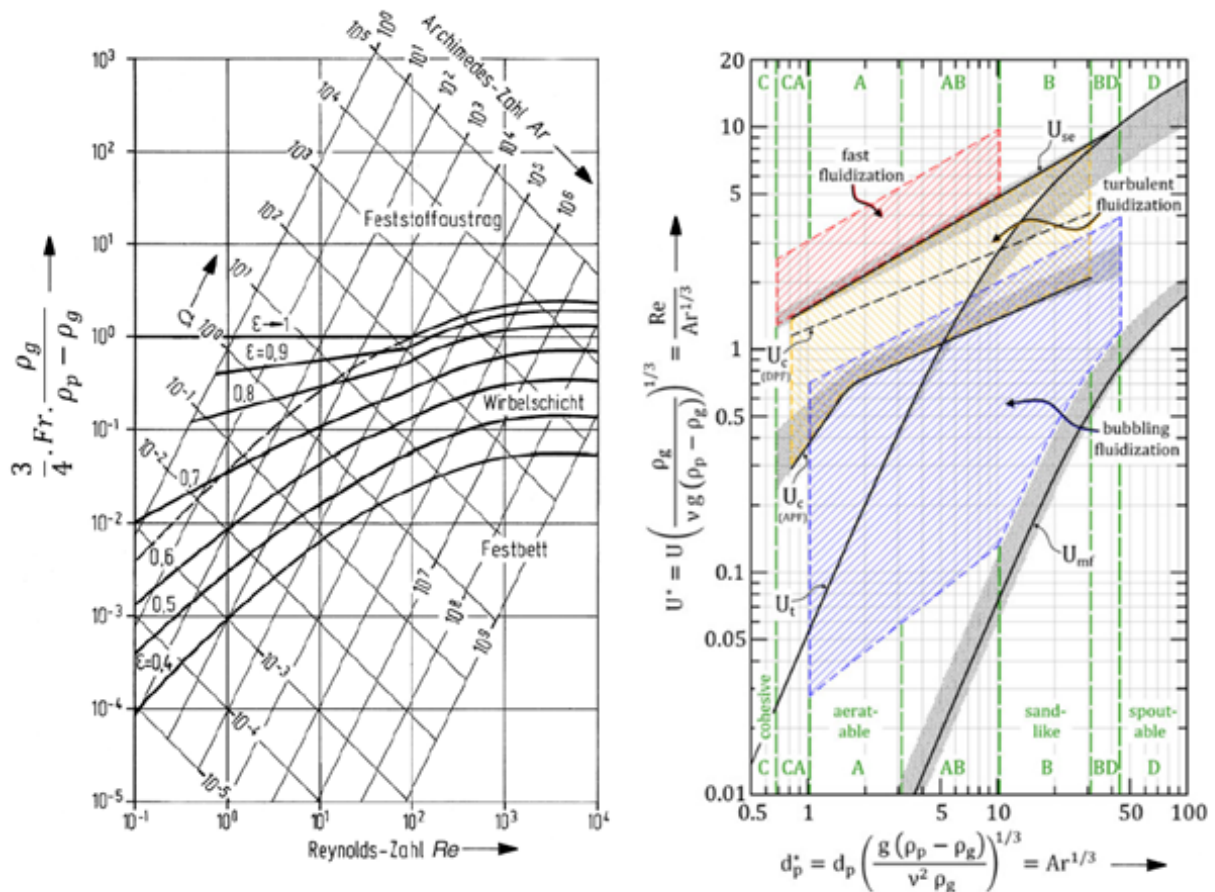


Abbildung 16: Reh- (links [29]) und Gracezustandsdiagramm (rechts [34]) zur Bestimmung von Fluidisierungszuständen.

Die oben gezeigten Diagramme können, sofern die dimensionslosen Kennzahlen berechnet werden, ebenfalls zum Auslegen oder Nachrechnen von Wirbelschichten benutzt werden. Außerdem können bei Veränderung der Parameter die Versuchsausgänge schneller beschrieben und leichter vorausgesagt werden. Bei der Verwendung des Reh-Diagramms werden jeweils zwei der vier dimensionslosen Kennzahlen benötigt, um die Porosität, die Schwebegeschwindigkeit und die Lockerungsgeschwindigkeit im Diagramm zu ermitteln.

Mit Hilfe des Grace-Diagramms können zusätzlich Wirbelschichtformen (siehe Kapitel 2.4.2) sowie die Geldartklassen (siehe Kapitel 2.4.1) abgelesen werden. Es sind jedoch vorhergehende Berechnungen von  $U^*$  und  $d_p^*$  (siehe Abbildung 16 (rechts)) aus den dimensionslosen Kennzahlen notwendig. Mit den Zustandsdiagrammen und den dimensionslosen Kennzahlen können Fluidisierungszustände und Wirbelschichteigenschaften der CLC-Reaktoren ausgelegt und nachgerechnet werden.

## 2.5) Bestehende CLC-Anlagen

CLC-Anlagen werden nahezu ausschließlich als Wirbelschichten ausgeführt. Es existieren auch Anwendungen mit Festbettreaktoren, deren Gebrauch ist jedoch eher selten und bringt erhebliche Nachteile gegenüber Wirbelschichtsystemen mit sich. Im Folgenden wird auf den Aufbau jeweils einer CLC-Anlage für gasförmige und einer für feste Brennstoff eingegangen. Da viele der CLC-Anlagen einen ähnlichen Aufbau besitzen, wird hier exemplarisch der Aufbau der Versuchsanlagen der Technischen Universität Wien beschrieben. Der Aufbau einer 120kW<sub>th</sub>-Anlage (siehe Abbildung 17) besteht aus zwei Wirbelschichten – dem Luftreaktor und dem Brennstoffreaktor – welche getrennte Gasatmosphären besitzen. Die Trennung findet über Zykclone und Siphons statt, welche eigens durch Wasserdampf fluidisiert werden, um Gasaustausch zwischen den Reaktoren zu verhindern. Der Sauerstoffträger wird durch die Reaktoren im Kreis transportiert (gestrichelte grüne Linie in Abbildung 17) und liefert Sauerstoff und Wärme vom Luftreaktor zum Brennstoffreaktor. In den Zyklonen wird der Sauerstoffträger von dem Abgas getrennt. Die Brennstoffzugabe und Verbrennung findet im Brennstoffreaktor unter Fluidisierung mit Wasserdampf statt. Das Abgas des Brennstoffreaktors besteht nun nahezu ausschließlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf. Die Anlage ist ausschließlich für gasförmige Brennstoffe konzipiert. Übliche Brennstoffe in dieser Anlage sind CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oder C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. [35]

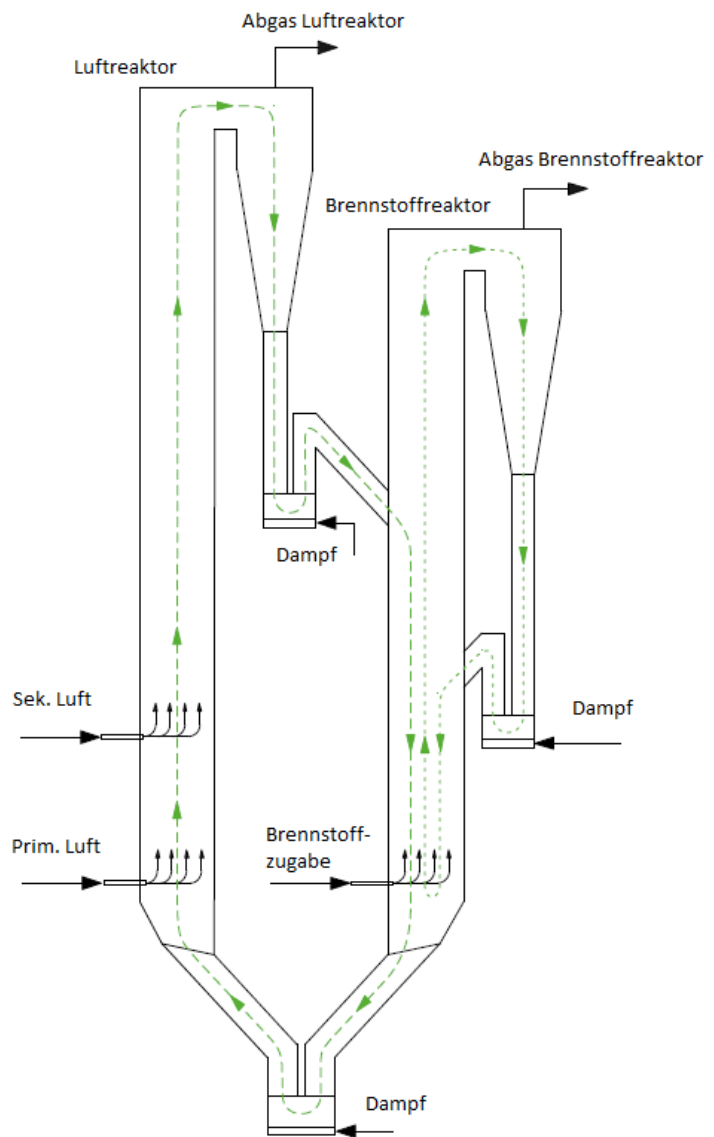


Abbildung 17: Aufbau einer 120 kW<sub>th</sub>-Anlage für gasförmige Brennstoff an der TUW (adaptiert von [35]).

Es befindet sich ebenfalls eine 80kW CLC-Anlage (siehe Abbildung 18) für feste Brennstoffe an der TU Wien. Diese ähnelt im Aufbau der oben beschriebenen Anlage. Sie besteht wieder aus Brennstoff- und Luftreaktor sowie mehreren Zyklonen und Siphons mit eigener Fluidisierung. Zusätzlich ist im FR ein Gravitationsabscheider angebracht. Der größte Unterschied ist jedoch die Einteilung des Brennstoffreaktors in Verbrennungszonen. Dies ist vor allem deshalb wichtig, da feste Brennstoffe vor der Verbrennung vergast werden müssen, da sonst keine Reaktion mit dem Sauerstoffträger stattfinden kann. Der FR ist in zwei Zonen aufgeteilt. Die untere Zone besteht aus einer blasenbildenden Wirbelschicht, um dem Brennstoff ausreichend Verweilzeit zur Vergasung zu gewähren. Die obere Zone erfährt eine Querschnittsverengung, um die Strömungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Dies stellt sowohl den Materialtransport als auch ausreichend Kontakt zwischen Gas und Feststoff sicher. Die blasenbildende Wirbelschicht geht somit in eine schnelle Wirbelschicht über. Zu beachten sind die Feinascheabscheider an den Zyklonen sowie die Ascheentfernung am unteren Siphon. [36]

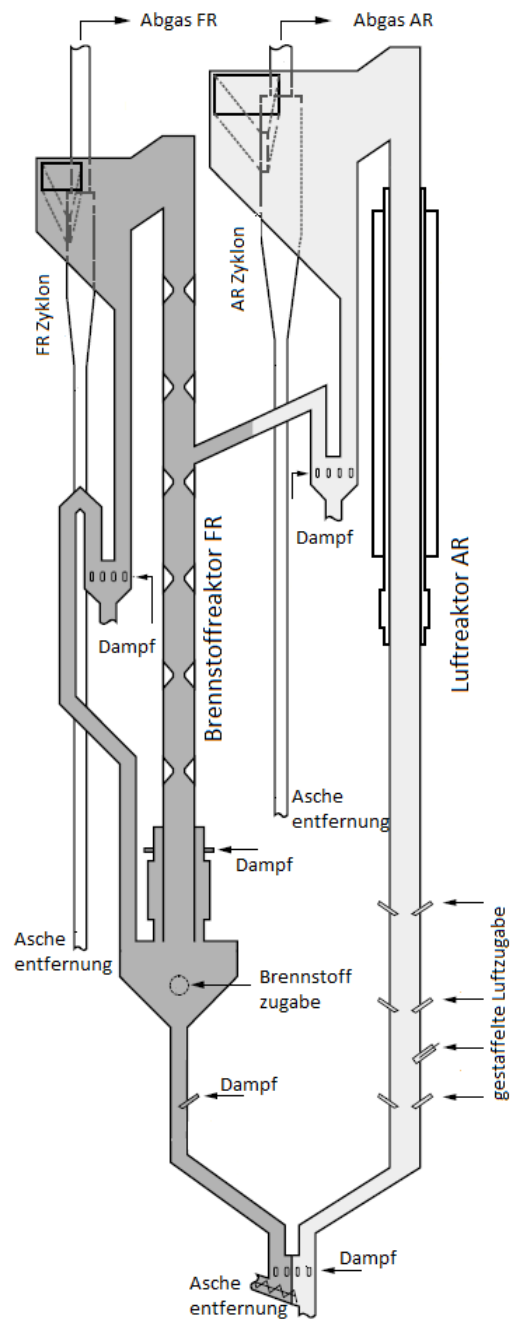


Abbildung 18: Aufbau einer 80kW CLC-Anlage für feste Brennstoffe an der TU Wien (adaptiert von [36]).

Im Gegensatz zu gasförmigen Brennstoffen besitzen feste nämlich einen Ascheanteil. Dieser besteht oft aus Metalloxiden wie Magnesiumoxid und Kalziumoxid, kann jedoch auch Schwermetalle enthalten. Dieser Ascheanteil kann die Poren des Sauerstoffträgers verkleben und verdünnt außerdem das Bettmaterial. Deshalb ist in CLC-Anlagen für feste Brennstoffe eine Ascheabscheidung unbedingt erforderlich. Ein zentraler Fokus der CLC-Forschung liegt derzeit auf der Umsetzung fester Brennstoffe. Es gibt derzeit über 18 Pilotanlagen, welche eine Kapazität über 10 kW erreichen [18]. Eine der

größten Anlagen befindet sich an der TU Darmstadt mit einer Leistung von 1 MW [37]. Da der Betrieb solch großer Anlagen stets teuer ist, besteht großes Interesse an der Umlegung der Betriebsbedingungen auf kleinere Anlagen. Somit können beispielweise Brennstoffe, Sauerstoffträger, Druckeinflüsse, Temperatureinflüsse und Fluidisierungsraten realitätsnah und kostengünstiger getestet werden.

### 3) Experimenteller Aufbau

#### 3.1) Wirbelschichtreaktor

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein CLC-Batchreaktor (siehe Abbildung 19) verwendet. Das Besondere an Batchreaktoren ist, dass für den CLC-Betrieb nur ein einziger Reaktor benötigt wird. Luftreaktor- und Brennstoffreaktorbetrieb werden abwechselnd simuliert. Dazu muss lediglich das Gas der Fluidisierung der Wirbelschicht gewechselt werden.

Im AR-Betrieb strömt Luft, die mit einem Mass Flow Controller (MFC) geregelt wird, durch einen 4-Wege-Kugelhahn (1) in einen Gasvorwärmer (2), welcher mit einer Heizschale (3) beheizt wird. Von dort tritt das vorgeheizte Gas in die Airbox (4) ein und fluidisiert das Bettmaterial mittels eines Düsenbodens. Um die Betttemperatur möglichst exakt regeln zu können, wird der Reaktor durch eine zusätzliche Heizschale (5) gewärmt. Im Freeboard (6) erhöht sich der Durchmesser des Reaktors, um Partikelaustrag zu verhindern. Nach dem Ausströmen aus dem Reaktor findet eine katalytische Nachverbrennung (7) statt. Dabei werden etwaige umweltschädliche Reaktionsprodukte beseitigt. Der Modus des Batchreaktors kann auf FR-Betrieb geändert werden, indem der 4-Wege-Kugelhahn auf Dampf umgeschaltet wird. Der Dampf strömt denselben Weg entlang wie zuvor die Luft. Es wird nach kurzer Zeit eine sauerstofffreie Atmosphäre geschaffen. Zu diesem Zeitpunkt ist der restliche im Reaktionsraum verbliebene Sauerstoff jener, welcher am Sauerstoffträger gebunden ist. Mittels einer Förderschnecke (8) kann nun fester Brennstoff in den Reaktor befördert werden. Außerdem wird Stickstoff über diese zugegeben, um ein Vermengen brennbarer Gase und Brennstoff vor dem Reaktionsraum zu vermeiden. Dieser Stickstoffstrom wird darüber hinaus in der Messtechnik benötigt. Wichtig für die Abgasmessung ist der  $N_2$ -Trägergasstrom, da ohne diesen die Gesamtabgasmenge nicht quantifizierbar wäre. Das entstehende Vakuum oder Unterdruck beeinflusst aufgrund der geringen Abgasmenge die Messgasstrecke. Zusätzlich ist in dem Reaktor ein Methan-MFC installiert, über welches CLC mit gasförmigen Brennstoffen durchgeführt werden kann.

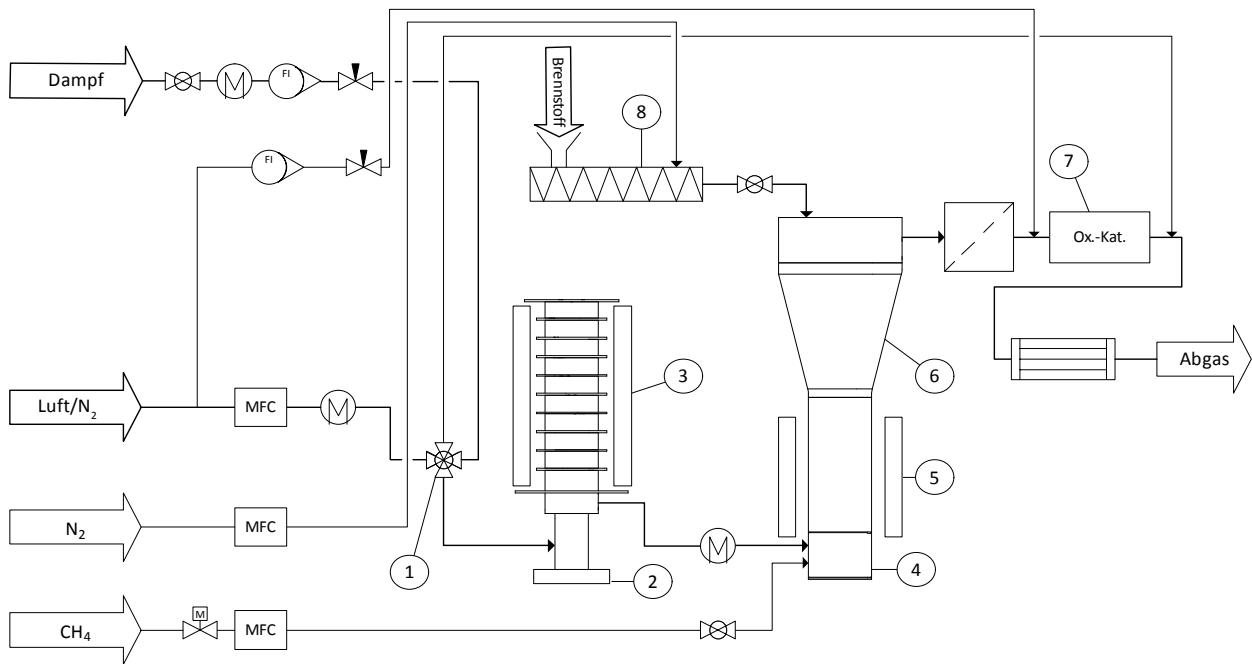


Abbildung 19: Anlagenplan des übernommenen Batch-Reaktor (adaptiert von [38]).

Der Reaktor ist dafür ausgelegt, blasenbildende Wirbelschichten zu erzeugen und dabei eine möglichst große Bandbreite an Sauerstoffträgern und Brennstoffen testen zu können. Wichtige Prozessparameter – wie die Temperatur und die Fluidisierungstärke – können kontrolliert, variiert oder konstant gehalten werden. Dies wird über eine Heizschalenregelung und über die MFCs erreicht. Zusätzlich wird eine Feststoffprobeentnahme im laufenden Betrieb über einen senkbaren Kessel ermöglicht, um Messungen am Bettmaterial vorzunehmen. Die Dosierung fester Brennstoffe wird über den Schneckenmotor gesteuert, bei dem Umdrehungen pro Sekunde und Dauer eingestellt werden können. Dies macht die Anpassung der Schnecke an verschiedene Brennstoffe notwendig und es ist erforderlich, für jeden Brennstoff Probeliterungen durchzuführen. Der komplette Versuch wird über das Software-Programm LabVIEW® gesteuert und aufgezeichnet. Eine genauere Beschreibung des Reaktors und dessen Auslegung und Konstruktion ist bei Parzer [38] zu finden.

### 3.2) Adaptionen

Um die geplanten Versuche durchführen zu können, wurden einige Adaptionen am Reaktor getätigt. Diese werden im Folgenden kurz beschrieben.

### 3.2.1) Messstreckenwagen

Für die Messung Zusammensetzung des Abgasstroms aus dem Batchreaktor wurde ein Messstreckenwagen zur Aufbereitung des Abgases entworfen (siehe Abbildung 20). Ein Bypass zum Abgasauslass des Batchreaktors lässt sich über einen Kugelhahn öffnen. Eine Pumpe saugt das Gas durch eine Kondensationskolonne und zwei Waschflaschen. Das auskondensierte Wasser wird über eine Schlauchquetschpumpe aus der Kolonne in den Abfluss gepumpt. Eine der Waschflaschen ist mit Rapsmethylester gefüllt, um mögliche Teere oder höhere Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Die Kühlung der Messstrecke wird über einen Kryostat der Marke Haacke gewährleistet. Die Leistung der Pumpe wird über einen nachgeschalteten Schwebekörper-Durchflussmesser geregelt. Ein weiterer wird zur exakten Einstellung der Probegasmenge für das Messgerät benutzt. Das 5-Komponenten Gasmessgerät „NGA 2000“ von Rosemount® wird verwendet, um die Konzentration von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> zu messen. Das Signal wird an einen Computer weitergesendet und über LabVIEW® dargestellt und aufgezeichnet.

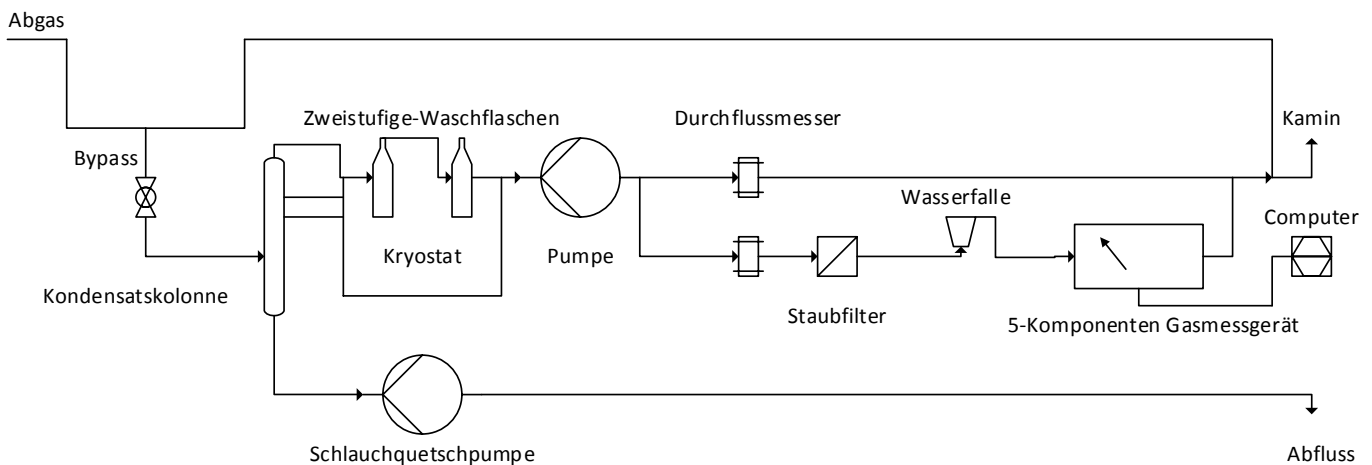


Abbildung 20: Schaltplan des Messstreckenwagens für die Abgasmessung.

### 3.2.2) Gasleitungen

Durch eine Neuverlegung von Gasleitungen lässt sich eine einfachere Prozessführung und bessere Bedienbarkeit erreichen. Außerdem wurde das System von einer nahestehenden Anlage entkoppelt und eine unabhängige Gasversorgung gewährleistet. Folgend werden für die benutzten Gase, die Regelarmaturen und die Verwendungszwecke aufgelistet.

#### Luft:

- Fluidisierung des Bettes über ein MFC

- Nachverbrennungsluft über einen Durchflussmesser
- Kühlung der Probeentnahme über einen Durchflussmesser
- Notfluidisierung über Dampfleitung für etwaige Stromausfälle

#### Stickstoff:

- zwei Druckmessdosenspülungen über einen Durchflussmesser
- Kühlung und Inertisierung der Probeentnahme über die Luftleitung
- Fluidisierung des Bettes über den Luft-MFC
- Spülung der Brennstoffförderung und der Schnecke über das N<sub>2</sub>-MFC

#### Wasserdampf:

- Fluidisierung des Bettes über ein Dampf-Durchflussmesser

Nach dem Verlegen der Schläuche zu den genannten Zugriffspunkten, werden die Anforderungen an die Bedienbarkeit erfüllt. Über ein Steuerboard (siehe Abbildung 21) wird das Einstellen der Notfluidisierung und der Inertisierung durch Stickstoff ermöglicht.

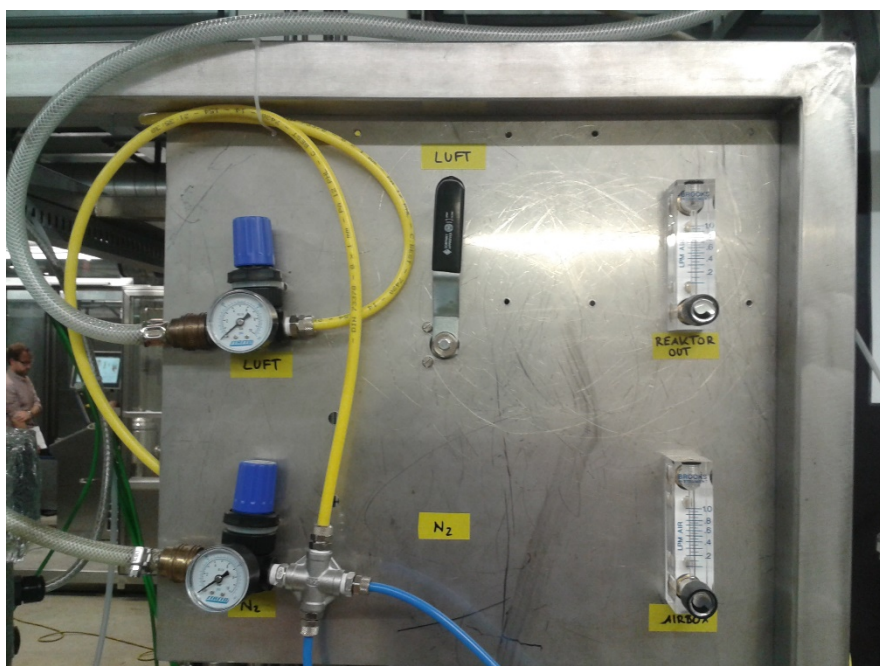


Abbildung 21: Steuerungsboard der Gasleitungen.

### 3.2.3) Brennstoffzugaberohr

Der feste Brennstoff, welcher über die Förderschnecke transportiert wird, fällt durch ein Rohr in den Reaktor (siehe Abbildung 22). Dieses reicht bis ins Wirbelbett und wurde durch ein kürzeres ausgetauscht, um bessere Ergebnisse zu erreichen. Im Verlauf des Versuchsbetriebs



wurde diese Adaption durchgeführt und ist somit nicht Bestandteil aller Versuche. Wie Abbildung 22 zeigt, sind am langen Rohr die Auswirkungen der Verbrennung durch Rußbildung (schwarz) und das Glattreiben durch die Partikel des Bettmaterials am unteren Ende (grau, rechts) zu erkennen. Das kürzere Rohr soll nun den Brennstoff genau auf der Höhe der obersten Schicht der wirbelnden Partikel einbringen.



Abbildung 22: Vergleich kurzes zu langem Brennstoffzugaberohr mit Gebrauchsspuren.

### 3.3) Versuchsplanung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse des Batchreaktors auf größere Anlagen. Daher müssen zuvor wichtige Prozessparameter der Batchanlage und deren Einfluss auf die Versuchsergebnisse identifiziert werden. Hiermit soll die Grundlage geschaffen werden, um in weiterer Folge mit den Prozessparametern ein Up-scaling auf die Pilotanlagen möglich zu machen.

Um den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter zu quantifizieren, werden Versuche bei variierenden Parametern durchgeführt. Getestet wird die Reaktion mittels der Prozessparameter, die in Tabelle 3 ersichtlich sind.

Tabelle 3: Variierte Prozessparameter während den Batchversuchen.

Prozessparameter	Einheit	Erklärung
Art und Menge des Sauerstoffträgers	kg	Besitzen unterschiedliche Sauerstofftransportkapazitäten und Fluidisierungseigenschaften
Fluidisierungsmenge an Dampf	kg/h	Beeinflusst die Durchmischung und Ausbildungsform der Wirbelschicht
Menge und Art des Brennstoffes	kg	Verschiedene Brennstoffe besitzen andere Wechselwirkungen mit den OCs
Brennstoffzugabegeschwindigkeit	kg/h	Variiert Menge an Brennstoff, welche gleichzeitig umgesetzt werden muss
Betttemperatur	°C	Besitzt Einfluss auf die Verbrennung und die Abgabe von Sauerstoff des OC

### 3.3.1) Art und Menge des Sauerstoffträgers

Bei den Versuchen kommen zwei verschiedene Sauerstoffträger zum Einsatz. Es werden norwegisches Ilmenit (Eisen-Titanerz) und Braunit (Manganerz) verwendet. Der Ilmenit besteht hauptsächlich aus Titaneisenoxid. Der Braunit hat hingegen einen Anteil von 70% Manganerz und enthält weiters Eisenoxid. Wichtige Eigenschaften der Sauerstoffträger werden in Tabelle 4 verglichen.

Tabelle 4: Wichtige Eigenschaften der verwendeten Sauerstoffträger Ilmenit und Braunit verglichen.

Eigenschaften	Ilmenit	Braunit	Einheit
Sauerstofftransportkapazität $R_O$	0,05008 [39]	0,06414 (berechnet mit [24])	kg/kg
Partikeldichte $\rho_p$	3800	3600	kg/m <sup>3</sup>
Schüttdichte $\rho_B$	2310	2170	kg/m <sup>3</sup>
Partikeldurchmesser $d_{SV}$	140	160	$\mu\text{m}$
CLOU	Nein	Ja	-
Verwendete Menge im Reaktor	2,5	2,6	kg

### 3.3.2) Fluidisierungsmenge

Es werden die Wasserdampf fluidisierungen von 2, 3,5 und 5 kg/h im Brennstoffreaktorbetrieb untersucht. Die Durchflussregelung durch den MFC findet bei 200°C und 1 bar Überdruck statt. Bei höherer Fluidisierung in einer blasenbildenden Wirbelschicht steigt auch die Anzahl Blasen. Dadurch kann eine erhöhte Feststoffdurchmischung sowie ein besserer Gas-Feststoffkontakt erreicht werden. Zu hohe Fluidisierung verursacht jedoch Partikelaustrag aus der Wirbelschicht und eine zu geringe Gasverweilzeit, um Vergasungszwischenprodukte zu bilden und zu oxidieren. Außerdem erhöht sich die Blasengröße, in denen kein Kontakt zwischen Gas und Feststoff stattfindet. Die Sauerstoff fluidisierung im AR-Betrieb wird nicht variiert, da diese keinen unmittelbaren Einfluss auf die Verbrennung hat.

### 3.3.3) Menge und Art des Brennstoffes

Als Brennstoffe sind für die Versuche Holzpellets, Hühnermistpellets und Methan als gasförmiger Brennstoff vorgesehen. Pro Versuch wird 9,7g fester Brennstoff zugegeben, welches der Masse an Holzpellets entspricht, die rechnerisch bei stöchiometrischer Verbrennung 10% des verfügbaren Sauerstoffs von Ilmenit verbraucht. Dies entspricht einem  $\phi$  von 10 (siehe Kapitel

4.1). Die aufgezählten Brennstoffe sollen auf ihre unterschiedliche Reaktionsfähigkeit und Kompatibilität mit den Sauerstoffträgern untersucht werden. Das Methan weist eine Reinheit von 99,995% auf. Die Brennstoffanalysen der festen Brennstoffe sind in folgender Tabelle angegeben (siehe Tabelle 5).

*Tabelle 5: Brennstoffanalyse der festen Brennstoffe.*

Größe	Einheit	Holzpellets	Hühnermistpellets
Wassergehalt	Massen-%	7,2	9,1
Aschegehalt	Massen-%-tr	0,2	25,4
Kohlenstoffgehalt	Massen-%-tr	50,7	38,04
Wasserstoffgehalt	Massen-%-tr	5,9	4,87
Stickstoffgehalt	Massen-%-tr	0,2	4,11
Schwefelgehalt	Massen-%-tr	-	0,50
Chlorgehalt	Massen-%-tr	-	0,33
Sauerstoff	Massen-%-tr	Rest	Rest
Gehalt an Flüchtigen	Massen-%-tr	85,4	26,7
Brennwert $H_o$	kJ/kg	20248	14970
Heizwert $H_u$	kJ/kg	18943	13900

### 3.3.4) Brennstoffzugabegeschwindigkeit

Der Brennstoff wird mit drei unterschiedlichen Geschwindigkeiten zugegeben. Bei den festen Brennstoffen handelt es sich hierbei um 0,1 sowie 0,29 und 0,58 kg/h. Es wird untersucht, ob eine schnellere Brennstoffzufuhr förderlich für die Reaktion und die Aktivierung des Sauerstoffträgers ist.

### 3.3.5) Wirbelbetttemperatur

Der Einfluss der Temperatur des Bettmaterials auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffträgers wird ebenfalls getestet. Wichtige Einflussfaktoren sind hierbei der Effekt der Zersetzung von höheren Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen und die Entgasung bzw. Vergasung der festen Brennstoffe. Weiters ist die Sauerstoffabgabefähigkeit von CLOU-Sauerstoffträgern stark von der Temperatur abhängig. Es wird die Auswirkung von unterschiedlichen Temperaturen auf die Verbrennung im FR untersucht. Untersuchte Versuchstemperaturen sind 800, 900 und 950°C.

### 3.4) Versuchsablauf

Ein durchgeführter Versuch gliedert sich immer in die zwei Schritte Simulation des Brennstoffreaktors FR und Simulation des Luftreaktors AR (siehe Abbildung 23). Im Brennstoffreaktor herrscht eine reduzierende Atmosphäre. Nachdem der Sauerstoffträger vollständig oxidiert ist, sind die Brennstoffreaktorbedingungen durch Fluidisierung mit Wasserdampf zu erreichen ((1) in Abbildung 23). Die Konzentration des Sauerstoffs im Abgas strebt gegen null. Wenn sie annähernd konstant ist, kann Brennstoff zugegeben werden. Die Brennstoffzugabe wird durch den unmittelbaren Konzentrationsanstieg der Verbrennungsgase – im Diagramm vereinfacht nur durch das gemessene CO<sub>2</sub> dargestellt (2) – sichtbar. Um den Zustand des Sauerstoffträgers zu ermitteln, wird eine Feststoffprobe aus dem Reaktor entnommen. Dies wird erst durchgeführt, wenn die Konzentration der Verbrennungsgase wieder auf die Ursprungskonzentration gesunken ist (3). Um in den Luftreaktorbetrieb zu wechseln, wird die Fluidisierung in den Modus „Luft“ geschaltet. Sobald die Sauerstoffkonzentration des Abgases annähernd konstante Werte annimmt und somit der OC keinen weiteren O<sub>2</sub> mehr aufnimmt, ist dieser ausreichend oxidiert. Um den oxidierten Zustand des OC zu verifizieren, kann eine weitere Feststoffprobe aus dem Reaktor entnommen werden. Somit befindet sich der Sauerstoffträger für den nächsten Versuch bereits im oxidierten Zustand und der FR-Betrieb kann wieder gestartet werden.

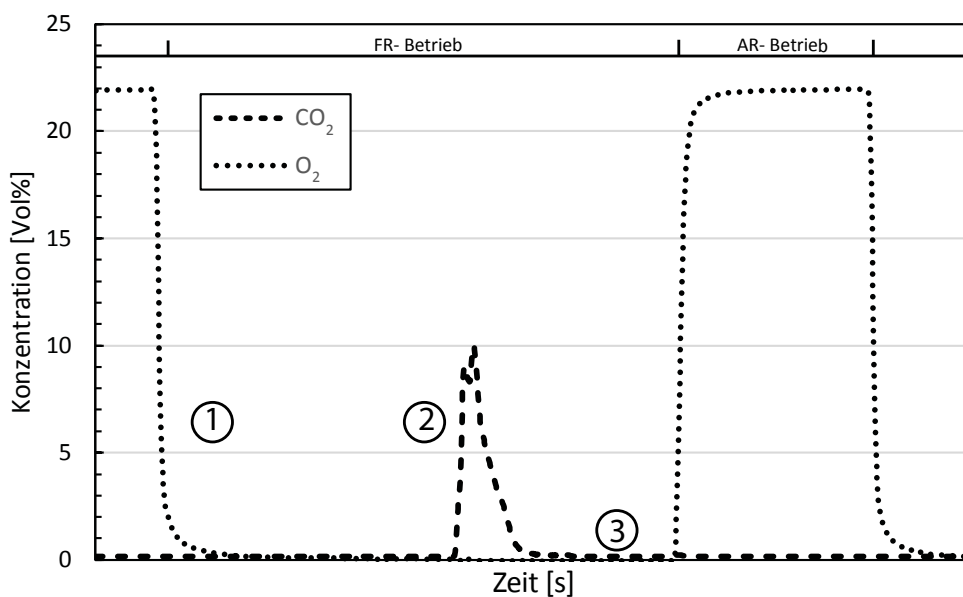


Abbildung 23: Diagramm von einem schematischen Versuchsablauf.

Um Aussagen über den Versuch treffen zu können, werden alle wichtigen Parameter und Messwerte über LabVIEW® mitgeschrieben. Entstehende Schwankungen, Ungenauigkeiten, Messfehler und Ausreißer werden reduziert, indem bei jedem Versuch fünf Zyklen mit derselben Parameterkonfiguration durchgeführt werden. Lediglich die Probeentnahme des Bettmaterials wird pro Versuch nur einmal durchgeführt, da ansonsten die Menge an Sauerstoffträger zu stark beeinflusst wäre.

Die Konzentrationswerte des Abgases während der Verbrennung sind die wichtigsten Versuchsdaten. Diese werden über die fünf Zyklen gemittelt, um etwaige Schwankungen in der Brennstoffzugabemenge nicht miteinzubeziehen. Offensichtliche Ausreißer werden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Mit der gemessenen Konzentration kann über den Trägergasstrom  $N_2$ , welcher über die Brennstoffschnecke zugegeben wird, die Menge der Abgase  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  und  $CH_4$  ermittelt werden. Da die Menge und die Zusammensetzung des Brennstoffs, die in den Reaktor eingebracht wird, bekannt sind, können der Reaktionsverlauf und dessen Qualität unter einer vorgegebenen Parameterkonfiguration bestimmt werden.

Eine Analyse des Sauerstoffträgers wird bei dem Versuch ebenfalls durchgeführt. Die Feststoffproben werden gewogen und anschließend, aufgeteilt auf zwei Tiegel, 24 Stunden bei  $950^\circ C$  in einem Probeofen volloxidiert. Dadurch kann die Gewichts Differenz zum oxidierten Zustand ermittelt werden. Über die Proben vom FR- und AR-Betrieb wird das  $X_{S,red}$  und das  $X_{S,oxy}$  (siehe Kapitel 4.1) berechnet. Damit wird die abgegebene Menge an Sauerstoff durch den Sauerstoffträger ermittelt. Abschließend können jene Parameter-Konfigurationen identifiziert werden, bei denen viel Sauerstoff abgegeben wird. Darüber hinaus kann die Menge an zugeführten Sauerstoff über den OC mit den  $CO$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen des Abgases verglichen werden, um eine  $O_2$ -Bilanz der Versuche zu bilden. Eine genaue Beschreibung der Probeauswertung ist bei Kolbitsch [40] zu finden.

## 4) Ergebnisse und Diskussion

### 4.1) Wichtige Kennzahlen und Formeln

Im folgenden Abschnitt werden Kennzahlen und Formeln für den CLC Prozess vorgestellt. Durch diese werden wichtige Eigenschaften und die Qualität der Reaktion beschrieben. Der Oxidationsgrad  $X_S$  (siehe Formel 10) gibt an, wie viel Sauerstoff der Sauerstoffträger momentan gespeichert hat. Er berechnet sich aus der Masse  $m$  des Sauerstoffträgers zum gemessenen Zeitpunkt und der Sauerstofftransportkapazität  $R_O$  (siehe Formel 4) sowie den reduzierten und oxidierten Massen  $m_r$  und  $m_o$ . Diese Massen zeichnen sich durch eine maximal mögliche Abgabe bzw. Aufnahme des Sauerstoffs vom OC aus. Wenn der Oxidationsgrad den Wert eins annimmt ist der Sauerstoffträger vollständig aufoxidiert. Hingegen kann der OC bei einem Wert von null keinen Sauerstoff mehr abgeben. [24]

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

Um die Vorgänge im Chemical Looping Reaktor besser zu verstehen, ist der Differenzenoxidationsgrad  $\Delta X_S$  von großer Bedeutung (siehe Formel 11). Dieser wird aus zwei Oxidationsgraden berechnet – zumeist jenen von AR  $X_{S,oxy}$  und FR  $X_{S,red}$ . Dieser Differenzwert gibt Information darüber, wie viel Sauerstoff bei der Reaktion frei wird und ob der OC über den Prozess wieder volloxidierbar ist. [41]

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

Da nun die Eigenschaften des Sauerstoffträgers beschrieben werden können, ist das Verhältnis für stöchiometrische Verbrennung  $\phi$  (siehe Formel 12) von weiterem Interesse. Hierbei wird die Gesamtmasse  $m_{OC}$  des Sauerstoffträgers verwendet, um die Masse des am OC gespeicherten Sauerstoffs zu berechnen. Um das stöchiometrische Verhältnis zu beschreiben wird  $m_{St}$ , die benötigte Masse an Sauerstoff für stöchiometrische Verbrennung, verwendet. Übliche Werte von  $\phi$  liegen bei 10. Diesem Wert entspricht ein Sauerstoffbedarf für die stöchiometrische Verbrennung von nur 10% des Sauerstoffs am Sauerstoffträger. [24]

$$\phi = \frac{R_O \cdot m_{OC}}{m_{St}} \quad (\text{Formel 12})$$

Um die effektiv abgegebene Menge an Sauerstoff  $\Delta\omega$  pro kg Sauerstoffträger (siehe Formel 13) zu berechnen, wird  $\Delta X_S$  sowie  $R_O$  (siehe Formel 4) verwendet. Um eine vollständige Sauerstoffbilanz erstellen zu können, wird der Sauerstoff im Abgas und im Brennstoff ebenfalls einbezogen. [24]

$$\Delta\omega = \Delta X_S \cdot R_O \quad (\text{Formel 13})$$

Folgend werden einige Kennwerte vorgestellt, mit welchen die Qualität des Chemical Looping Combustion Prozess und der Verbrennung im Reaktor verifiziert werden kann. Diese werden speziell auf den verwendeten Batchreaktor angepasst, um letztendlich eine Vergleichbarkeit zu größeren Anlagen zu gewährleisten. Der Kohlenstoffverlustanteil  $Y_{C,Verlust}$  (siehe Formel 14) gibt an, wieviel Kohlenstoff aus dem Brennstoff  $n_{C,B}$  auch tatsächlich im Abgas  $n_{C,Ab}$  gemessen werden. Wenn der Kohlenstoffverlust den Wert null annimmt, findet sich der gesamte Kohlenstoff im Abgas wieder. Dieser Kennwert ist ein wichtiger Parameter, um sich Vorgänge im Reaktor besser erklären und um die Kohlenstoffbilanz (siehe Kapitel 4.2) über den Prozess besser verstehen zu können. Der Kohlenstoffverlust findet hauptsächlich in der Form von höheren Kohlenwasserstoffen und Koksaustrag statt. Diese Anteile werden nicht gemessen.

$$Y_{C,Verlust} = 1 - \frac{n_{C,Ab}}{n_{C,B}} \quad (\text{Formel 14})$$

Da es sich bei Chemical Looping Combustion um eine Verbrennung handelt, sollte der Brennstoff optimalerweise komplett zu  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf umgesetzt werden. Geeignete Parameter, um dies zu beschreiben, beziehen sich auf die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Abgas. Im Laufe der Versuchsreihen zu der Arbeit haben sich zwei Möglichkeiten herauskristallisiert,  $\text{CO}_2$ -Kennwerte zu berechnen. Der erste Kennwert ist die Ausbeute  $Y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$ . Dieser lässt sich durch die Menge an Kohlenstoff von gemessenen Kohlendioxid  $n_{C,\text{CO}_2}$  im Abgas und die Menge an Kohlenstoff vom Brennstoff  $n_{C,B}$  berechnen (siehe Formel 15). Bei Werten von eins würde kompletter Umsatz des Brennstoffs zu  $\text{CO}_2$  stattfinden.

$$Y_{CO_2} = \frac{n_{C,CO_2}}{n_{C,B}} \quad (\text{Formel 15})$$

Das Problem an obigem Parameter ist der Einfluss des Kohlenstoffverlusts und wie dieser den Grad der CO<sub>2</sub>-Ausbeute verändert kann. Um genauere Aussagen über die Qualität des CLC-Prozesses zu treffen, wird die Selektivität  $S_{CO_2}$  herangezogen. Bei diesem Kennwert wird die Menge an Kohlenstoff  $n_{C,CO_2}$  im CO<sub>2</sub>-Abgas auf den Gesamtkohlenstoffgehalt im Abgas  $n_{C,Ab}$  bezogen (siehe Formel 16).  $S_{CO_2}$  ist geeignet, um zu bestimmen ob die Verbrennung vollständig abgelaufen oder ob noch Kohlenmonoxid sowie Methan im Abgas verblieben ist.

$$S_{CO_2} = \frac{n_{C,CO_2}}{n_{C,Ab}} \quad (\text{Formel 16})$$

#### 4.2) Kohlenstoffbilanz

Um die Kohlenstoffmassenbilanz für den CLC-Prozess aufzustellen, wird eine Bilanzgrenze über den Reaktor gezogen (siehe Formel 17). Dabei werden alle einlaufenden und abgehenden Kohlenstoffströme identifiziert. Eingehender Kohlenstoff beschränkt sich auf den Brennstoff, der dem Reaktor zugeführt wird. Die abgehenden Kohlenstoffströme können über die Gaskonzentration von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> berechnet werden, wobei nicht gemessene Gasanteile, beispielsweise höhere Kohlenwasserstoffe nicht berücksichtigt werden.

$$m_{C,Br} = m_{C,CO} + m_{C,CO_2} + m_{C,CH_4} \quad (\text{Formel 17})$$



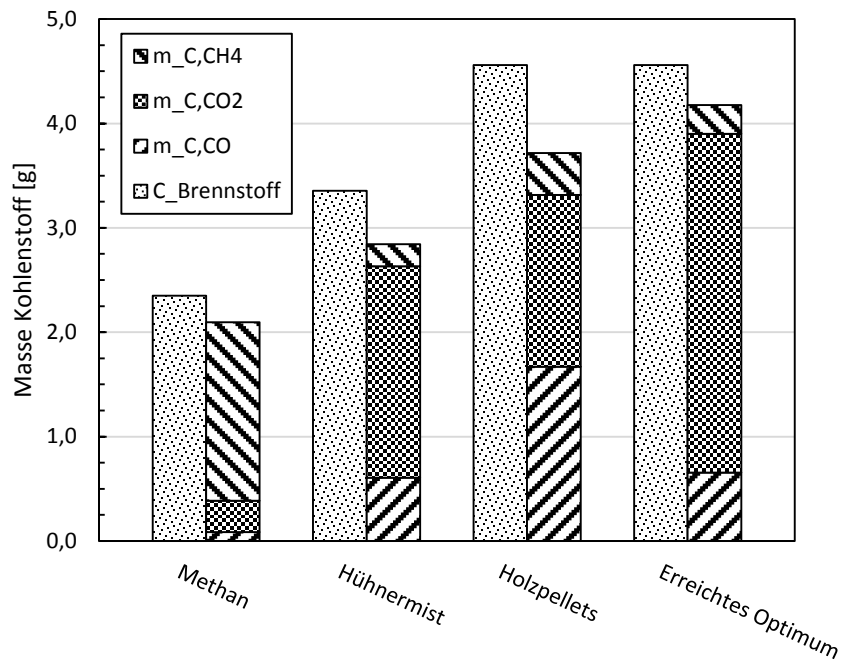


Abbildung 24: Kohlenstoffbilanz verschiedener Brennstoffe bei gleichen Parametereinstellungen.

Im Abbildung 24 kann der Einfluss des Brennstoffs auf die unterschiedlichen Bilanzströme beobachtet werden. Die Versuche wurden unter konstanten Parametern durchgeführt. Als Sauerstoffträger wurde Ilmenit verwendet. Die unterschiedliche Höhe der jeweils linken Balken ergibt sich aus den verschiedenen Kohlenstoffkonzentrationen der Brennstoffe. Die jeweils rechten Balken geben das gemessene Abgas und seine Bestandteile an. Es lässt sich erkennen, dass sich die Zusammensetzung bei unterschiedlichen Brennstoffen wesentlich unterscheidet. Das Abgas der Methan-Versuche besteht hauptsächlich aus  $\text{CH}_4$ . Der Grund hierfür ist ein schlechter Umsatz des Methans durch den Ilmenit. Deswegen wird eine geringe Umsetzung des Brennstoffs zu  $\text{CO}_2$  erreicht. Die festen Brennstoffe erreichen einen höheren Anteil an  $\text{CO}_2$ . Je vollständiger die Verbrennung abläuft, desto höher ist der  $\text{CO}_2$ -Anteil und desto geringer die  $\text{CO}$ -Konzentration.

Interessant ist die Differenz zwischen dem jeweils linken und rechten Balken. Dieser Anteil an Kohlenstoff kann im Abgas nicht wiedergefunden werden und gibt den Kohlenstoffverlust über den Versuch an. Feste Brennstoffe weisen einen höheren Kohlenstoffverlust als gasförmige auf. Dieser beträgt bei den durchgeführten Versuchen 20 bis 40% und ergibt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Vorkommen von unverbrannten Feststoffen und höheren Kohlenwasserstoffen. Bei geringem Kohlenmonoxidanteil besitzen Hühnermistpellets ebenso

einen niedrigeren Verlust an Kohlenstoff, was auf vollständigere Verbrennung als bei Holzpellets schließen lässt. Der niedrigste erreichte Kohlenstoffverlust bei festen Brennstoffen ist im Diagramm als "erreichtes Optimum" eingezeichnet. Dieser lässt sich mit den anderen Datenpunkten nicht eindeutig vergleichen, wegen der Verwendung von Braunit anstatt Ilmenit als Sauerstoffträger. Es wird jedoch die Tendenz aufgezeigt, die der Kohlenstoffverlust bei besserer Umsetzung des Brennstoffes hat. Werte unter 10 % Kohlenstoffverlust können realistisch in der Batch-Anlage angestrebt werden.

Im Zuge der Versuche mit Ilmenit wurde das Abgas zusätzlich mittels einer Gaschromatographie punktuell gemessen. Obwohl durch die punktuelle Messung die genauen Mengen der höheren Kohlenwasserstoffe nicht berechnet werden können, kann durch die doppelte Messung von Methan eine Abschätzung dieser erfolgen.

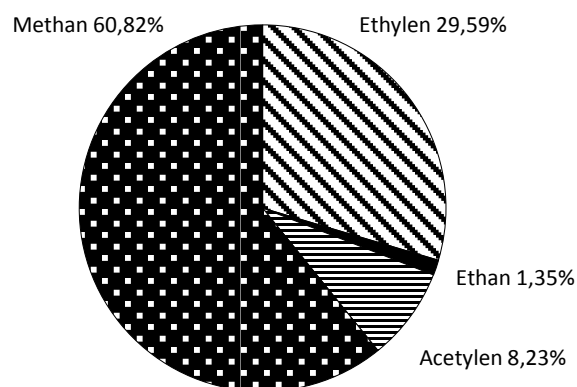


Abbildung 25: Punktuelle Messung der Zusammensetzung der höheren Kohlenwasserstoffe und Methan von Ilmenit mit Hühnermist.

In Abbildung 25 ist die Zusammensetzung der höheren Kohlenwasserstoffe, welche über die unvollständige Verbrennung von Hühnermistpellets entstehen, gegeben. Die höheren Kohlenwasserstoffe stehen im Verhältnis eins zu zwei zu Methan. Dieses wird ebenso über das 5-Komponenten-Messgerät kontinuierlich gemessen. Darüber lässt sich die Größenordnung der Ströme an Ethylen, Ethan und Acetylen abschätzen. Daraus ergibt sich ein Kohlenstoffverlust bei den Versuchen mit Ilmenit zwischen 5 und 12%, alleine durch die höheren Kohlenwasserstoffe Ethylen, Ethan und Acetylen verursacht. Dies erklärt die geringen Umsätze und hohen Kohlenstoffverluste, welche mit Ilmenit erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich über den Kohlenstoffverlust sagen, dass dieser bei vollständiger Verbrennung niedrig ausfällt, da somit der gesamte Kohlenstoff als CO<sub>2</sub> gemessen werden könnte. Durch unvollständige Verbrennung entstehen mehr hohe Kohlenwasserstoffe und Teere. Zusätzlich ist dann ein Austrag von Unverbrannten sowie ungewollte Kohlenstoffablagerungen an Rohr- und Reaktorwänden wahrscheinlicher. Jedoch führen Schwankungen in der Brennstoffzugabe durch die Förderschnecke ebenfalls zu einer Veränderung des Kohlenstoffverlusts. Wenn mehr Brennstoff als geplant eingebracht wird, sinkt der Kohlenstoffverlust und umgekehrt. Der Einfluss dieser Schwankungen wird im Kapitel 4.6 näher beleuchtet.

### 4.3) Sauerstoffbilanz

Zusätzlich zur Kohlenstoffbilanz kann eine Sauerstoffmassenbilanz (siehe Formel 18) für den Prozess gebildet werden. Im AR-Betrieb wird der Sauerstoff auf dem OC gespeichert. Während des FR-Betriebs wird eine sauerstofffreie Atmosphäre geschaffen. Der einzige verbliebene Sauerstoff wird nun vom Sauerstoffträger „als  $O_{OC}$ “ abgegeben oder kommt über den Brennstoff  $O_{Brennstoff}$  in den Reaktor. Während der Verbrennung oxidiert der vorhandene Sauerstoff den Brennstoff. Der Sauerstoffgehalt des Abgases  $O_{Abgas}$  wird aus von den gemessenen Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und CO berechnet. Reiner Sauerstoff ist während der Verbrennung im Abgas nicht vorhanden.  $O_{Wasserdampf}$  ist jener Sauerstoffanteil, welcher mit Wasserstoff aus dem Brennstoff zu Wasserdampf reagiert. Dieser Anteil lässt sich aus der Differenz des Wasserstoffs aus dem Brennstoff und des Wasserstoffgehalts, welcher im Abgas gemessen wird, berechnen.

$$O_{Abgas} + O_{Wasserdampf} = O_{Brennstoff} + O_{OC} \quad (Formel 18)$$

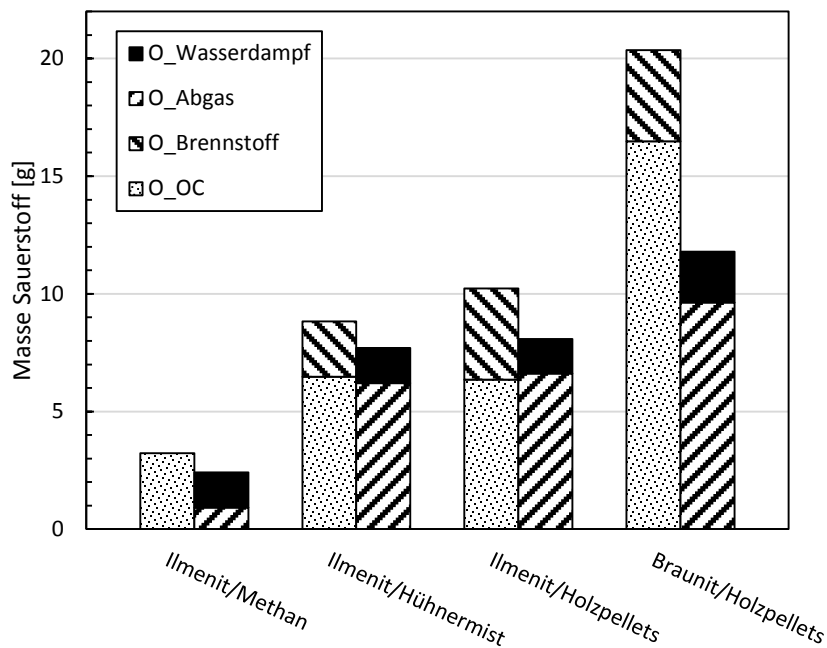


Abbildung 26: Sauerstoffbilanzen über verschiedene Versuchspunkte.

In Abbildung 26 ist die Sauerstoffbilanz in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Die im Versuch eingeleiteten O<sub>2</sub>-Ströme sind jeweils links abgebildet, die ausgehenden gemessenen Ströme hingegen rechts. Die Experimente werden bei gleichen Versuchsbedingungen mit verschiedenen Sauerstoffträgern bzw. Brennstoffen durchgeführt. Auffallend ist die Diskrepanz, welche zwischen ein- und ausgehenden Strömen besteht. Die Ursache hierfür könnte das Entstehen von Teeren sein. Eine weitere Möglichkeit ist die Oxidierung von Ascheanteilen oder eine frühzeitige Sauerstoffabgabe des OC, noch vor der Brennstoffzugabe.

Die Differenz der Balken ist beim Versuch mit Braunit und Holzpellets am größten. Der Grund dafür ist die CLOU-Fähigkeit des Sauerstoffträgers. Dieser gibt bereits einen Teil des Sauerstoffs ab, bevor der Brennstoff noch hinzugefügt wird. Die Messung dieses Sauerstoffanteils ist schwierig, da er sich mit dem Sauerstofftotvolumen, welches nach und nach aus dem Reaktor ausgespült wird, vermischt. Es besteht keine Reaktionsteilnahme an der Verbrennung dieses Sauerstoffanteils. Eine Größenabschätzung des Stroms passt jedoch zu den O<sub>2</sub>-Differenzen, die bei Versuchen mit Ilmenit auftreten. Diese wird durch ein Vergleichen der Sauerstoffkonzentration von den Braunitversuchen mit dem Ausspülen des Totvolumens an O<sub>2</sub> bei den Ilmenitversuchen erreicht. Ab dem Beginn der Brennstoffzugabe wird der gesamte noch

vorhandene CLOU-Sauerstoff für die Reaktion mit dem Brennstoff verwendet. Dies lässt sich anhand eines unmittelbaren Rückgangs der Sauerstoffkonzentration im Abgas auf den Wert null bestimmen.

Über die Sauerstoffbilanz lässt sich ein besserer Umsatz durch das Braunit im Gegensatz zum Ilmenit feststellen. Der Sauerstoffanteil ist im Abgas bei gleichen Reaktionsparametern größer. Die Sauerstoffabgabe fällt bei den Versuchen mit Ilmenit und dem Brennstoff Methan am geringsten aus. Diese sind jedoch schon im Vorfeld als zueinander träge Reaktionspartner bekannt.

#### 4.4) Einfluss der Fluidisierung

Um den Einfluss der Fluidisierung zu erkennen, werden Versuche mit Dampfmengen von 3,5 und 5 kg/h durchgeführt. Die Annahmen aus Kapitel 3.3.2 sollen durch entsprechende Versuche getestet werden. Um Versuchsergebnisse ausreichend zu validieren, werden drei Kennwerte benutzt. Der Kohlenstoffumsatz  $X_C$  (siehe Formel 19) gibt den Kohlenstoff, der im Abgas gemessen wird bezogen auf den eingelangten Brennstoff an. Dieser bildet den Gegenpart zum Kohlenstoffverlustanteil (siehe Formel 14). Die anderen zwei Kennwerte, welche ebenfalls im Kapitel 4.1 erwähnt werden, beziehen sich auf das CO<sub>2</sub> im Abgas und sind  $Y_{CO_2}$  und  $S_{CO_2}$  benannt (siehe Formel 15 und Formel 16).

$$X_C = 1 - Y_{C,Verlust}$$

(Formel 19)

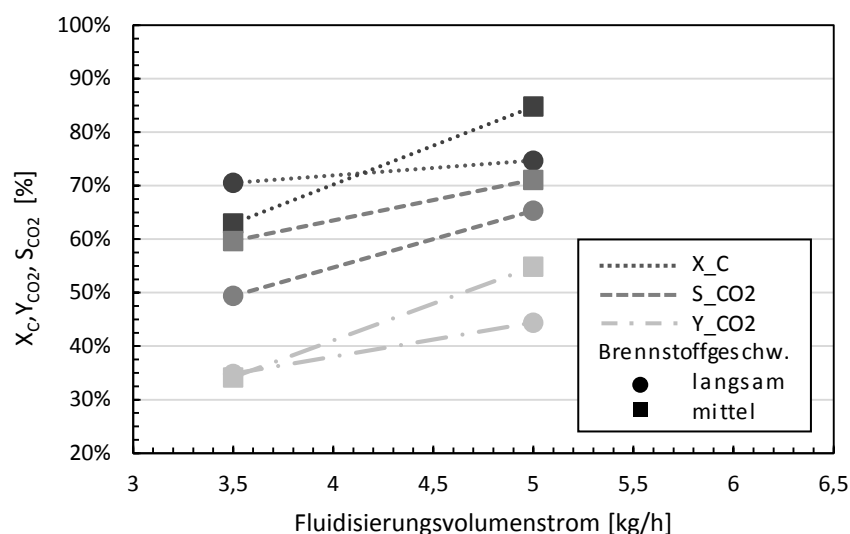


Abbildung 27: Vergleich von Fluidisierungsgeschwindigkeiten durch Umsetzung von Hühnermistpellets mit dem OC Ilmenit.

Die Versuche mit Ilmenit als Sauerstoffträger und mit Hühnermistpellets als Brennstoff (siehe Abbildung 27) zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Versuchskennwerte von der Fluidisierung. Bei 5 kg/h werden höherer Umsätze und Ausbeuten erreicht. Es wird mehr CO<sub>2</sub> im Abgas gemessen als bei der Fluidisierung mit 3,5 kg/h. Durch die bessere Durchmischung und den häufigeren Kontakt von Feststoff und Gas werden die Hühnermistpellets vollständiger verbrannt. Weiteren Einfluss besitzt die Steam-to-Carbon-ratio S/C-ratio. Diese gibt das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserdampf an und gewährleistet eine hohe Vergasungsrate des Brennstoffs.

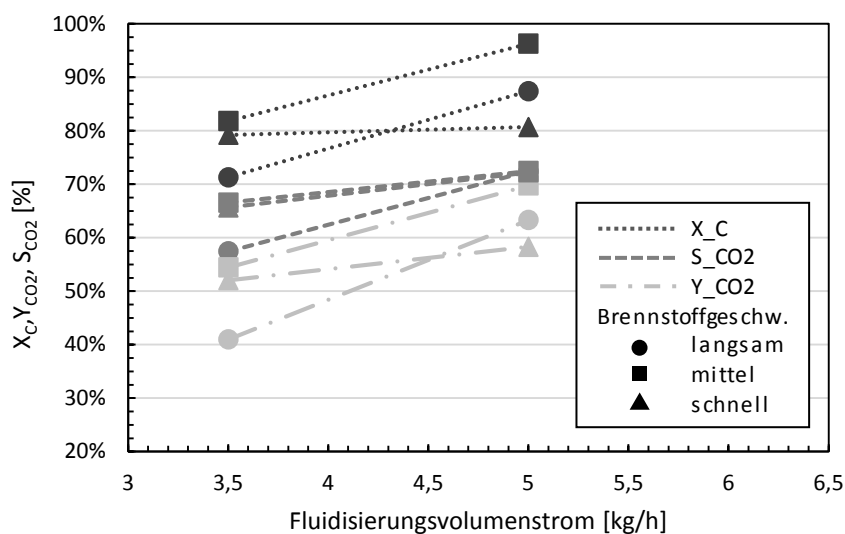


Abbildung 28: Vergleich von Fluidisierungsgeschwindigkeiten durch Verbrennen von Holzpellets mit dem OC Braunit.

Die Versuche mit Braunit und Holzpellets (siehe Abbildung 28) bestätigen die obigen Ausführungen, zeigen jedoch auch die wichtige Unterscheidung der Ausbeute und der Selektivität des CO<sub>2</sub>. Bei den Versuchen mit mittlerer Brennstoffzugabegeschwindigkeit – in Abbildung 28 dargestellt durch ein Quadrat – ist der Umsatz  $X_C$  ausgesprochen hoch. Dies bedeutet, dass nahezu der gesamte Kohlenstoff, der als Brennstoff dem Reaktor zugegeben wird, in den gemessenen Komponenten des Abgases vorhanden ist. Der Kohlenstoffverlust geht somit gegen null. Beim Vergleich der anderen beiden Kennwerte dieses Messpunktes, erreichen beide bei der Fluidisierung von 5kg/h einen Wert von über 70%. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Ausbeute an die Selektivität annähert und dass bei sehr niedrigen Kohlenstoffverlusten nur mehr einer der Umsatzkennwerte zur Darstellung des Prozesses benötigt wird.

Um die Auswirkungen einer weiteren Absenkung der Fluidisierung zu testen, wurde zusätzlich ein Versuch bei einer Dampfmenge von 2 kg/h durchgeführt. Wie schon die anderen Ergebnisse zeigen, sinken Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei den geringeren Fluidisierungen weiter. Der Umsatz weist annähernd eine lineare Abhängigkeit über die drei Fluidisierungen auf. Die Versuchspunkte werden in ein Grace-Diagramm eingetragen, um ihren Fluidisierungs-zustand zu ermitteln.

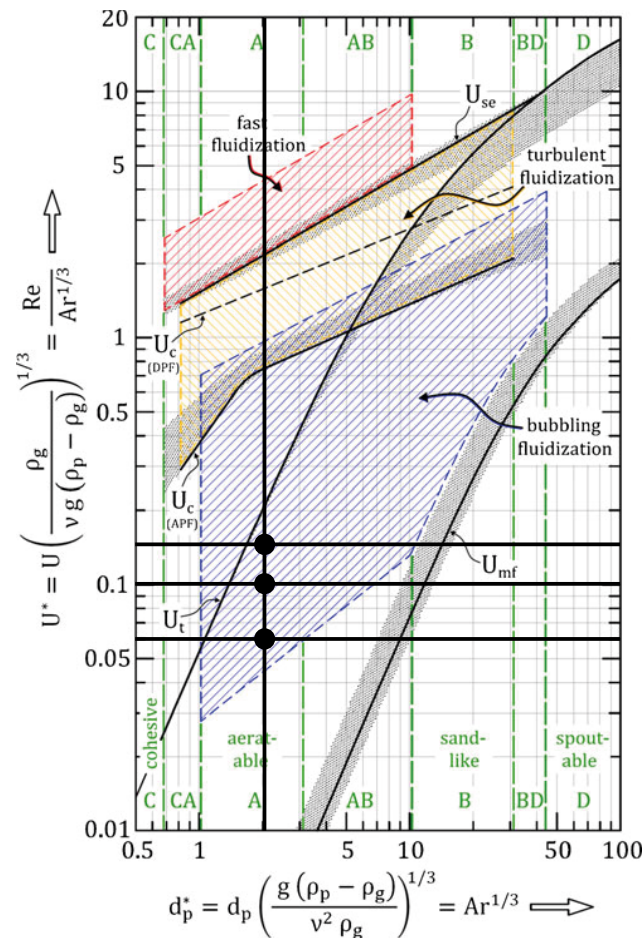


Abbildung 29: Grace-Diagramm Vergleich der Wasserdampf fluidisierungen 2, 3,5, 5 kg/h mit Ilmenit bei 950°C durchgeführt (adaptiert von [34]).

In Abbildung 29 werden die einzelnen Versuche der unterschiedlichen Fluidisierungen durch Punkte markiert. Alle liegen auf einer vertikalen Geraden, weil sich die Stoffeigenschaften und somit die Archimedeszahl über die Versuche nicht ändern. Alle Punkte liegen im blauen Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht. Die niedrigsten Ergebnisse werden bei einer Fluidisierung von 2 kg/h erreicht. Diese werden durch den untersten Punkt dargestellt, welcher sich dem Festbettbereich annähert. Der oberste Punkt mit der Fluidisierung von 5 kg/h nähert sich

an die Kurve  $U_t$  an. Diese entspricht der Schwebegeschwindigkeit des Einzelpartikels. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit würde ein vermehrter Partikelaustrag des Bettmaterials aus dem Reaktor stattfinden. Jedoch würde bei einer Erhöhung auf 10 kg/h, was der maximal möglichen Durchflussmenge an Dampf des Systems entspricht, die Wirbelschicht den blasenbildenden Zustand im Grace-Diagramm nicht verlassen. Die Durchmischung und somit die Sauerstoffabgabefähigkeit sollten weiter verbessert werden. Bei Versuchen mit höheren Fluidisierungsraten als 5 kg/h wird jedoch nur mehr eine geringe Steigerung der benutzten Werte im Bereich von 1 % verzeichnet.

#### 4.5) Einfluss der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffträgers Braunit wird über Versuche bei 900 und 950°C geprüft. CLOU-Sauerstoffträger besitzen eine hohe Temperaturabhängigkeit. Dies geht mit der Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks bei Temperaturänderungen einher und resultiert in einer besseren Brennstoffumsetzung bei höheren Temperaturen. [22] Die Experimente bestätigen die getroffenen Aussagen und zeigen eine Umsatzerhöhung.

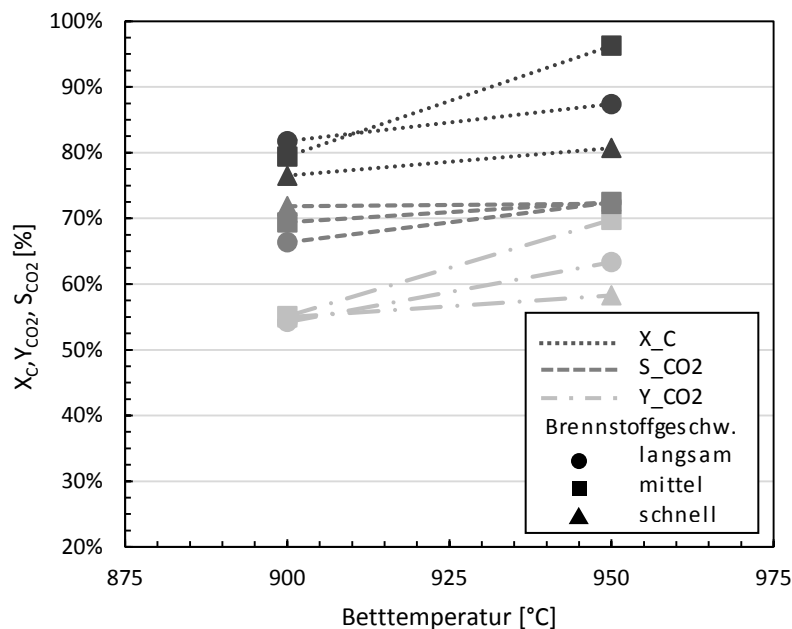


Abbildung 30: Temperaturabhängigkeit bei der Umsetzung von Holzpellets mit Braunit als Sauerstoffträger bei den Temperaturen 900 und 950°C.

In Abbildung 30 werden die Versuche mit dem OC Braunit bei unterschiedlicher Temperatur angegeben. Beim Vergleich der Temperaturen 900°C- zu den 950°C unter den jeweils gleichen Betriebsparametern ist eine Steigerung aller drei Kennwerte  $X_C$ ,  $Y_{CO_2}$  und  $S_{CO_2}$  zu erkennen.



Dies weist auf eine erhöhte Sauerstoffabgabe des CLOU-OC bei den Versuchen bei 950°C im Vergleich zu jenen bei 900°C hin. Abgesehen von dem Temperatureinfluss auf den Sauerstoffträger erhöht sich bei einer Temperatursteigerung auch die Gasgeschwindigkeit und somit die Durchmischung des Bettes. Für höhere Temperaturen als 950°C ist die Batchanlage nicht ausgelegt, jedoch ist eine weitere Erhöhung der Sauerstoffabgabe zu erwarten. Abgesehen von dem Rückgang der mechanischen Stabilität des Sauerstoffträgers bei höheren Temperaturen könnten sich jedoch auch entstehende Stickoxide (NO<sub>x</sub>) negativ auf den CLC-Prozess auswirken. Besonders stechen die Ergebnisse der Versuche bei mittlerer Brennstoffzugabegeschwindigkeit hervor (in Abbildung 30 dargestellt durch ein Quadrat). Diese erreichen einen Umsatz von über 95%. Auffallend ist zusätzlich die übermäßige Steigerung des Umsatzes über die Temperatur bei mittlerer Dosiergeschwindigkeit des Brennstoffes. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel der Einfluss der Brennstoffzugabegeschwindigkeit behandelt.

#### 4.6) Einfluss der Brennstoffzugabegeschwindigkeit

Um den Einfluss der Brennstoffzugabegeschwindigkeit in den Reaktor zu untersuchen, wird die gleiche Menge an Brennstoff bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten zugegeben. Dabei wird in gasförmige und feste Brennstoffe unterschieden. Die Reaktionsmechanismen und die Brennstoffzugabeart unterscheiden sich grundsätzlich nach Aggregatzustand. Bei gasförmigen Brennstoffen findet eine direkte Reaktion des Gases mit dem OC statt. Die Zugabe des Gases findet über ein MFC statt. Es werden Versuche mit Methan bei drei unterschiedlichen Zugabegeschwindigkeiten durchgeführt.

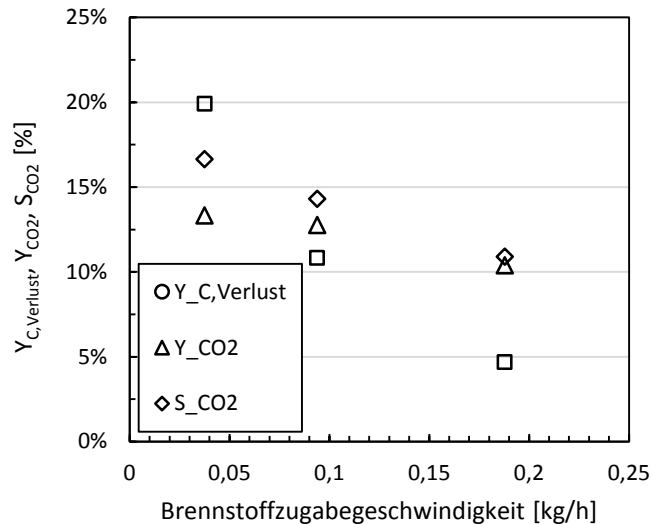


Abbildung 31: Versuche mit Methan umgesetzt mit Ilmenit bei unterschiedlicher Brennstoffzugabegeschwindigkeit.

In Abbildung 31 über Methanversuche kann eine Verringerung des Kohlenstoffverlusts bei Erhöhung der Brennstoffzugabegeschwindigkeit erkannt werden. Die Ausbeute und die Selektivität von CO<sub>2</sub> sinken ebenfalls und nähern sich bei geringeren Kohlenstoffverlusten aneinander an. Dieser Trend der Kennwerte, dass der Kohlenstoffverlust und gleichzeitig die Ausbeute sinken, spiegelt die bisherigen Erfahrungen mit der Anlage nicht wieder. Die Gründe hierfür könnten die ungenauen Brennstoffzugaben bei niedrigen Geschwindigkeiten durch den MFC sein oder insgesamt die niedrige Sauerstoffabgabe von Ilmenit bei Reaktion mit Methan. Der Rückgang der Konzentration von CO<sub>2</sub> im Abgas bei hoher Brennstoffzugabegeschwindigkeit lässt sich durchaus erklären. Mehr Methan im selben Zeitraum kann ein Ausspülen des Gases ohne der Möglichkeit zur Reaktion bedeuten.

Feste Brennstoffe werden über die Förderschnecke zugegeben. Im Gegensatz zu Gasförmigen Brennstoffen ist für die Verbrennung eine Entgasung bzw. Vergasung des Brennstoffes notwendig. Bei der Verwendung von CLOU-OC ist dieser Vorgang jedoch nicht unbedingt erforderlich.

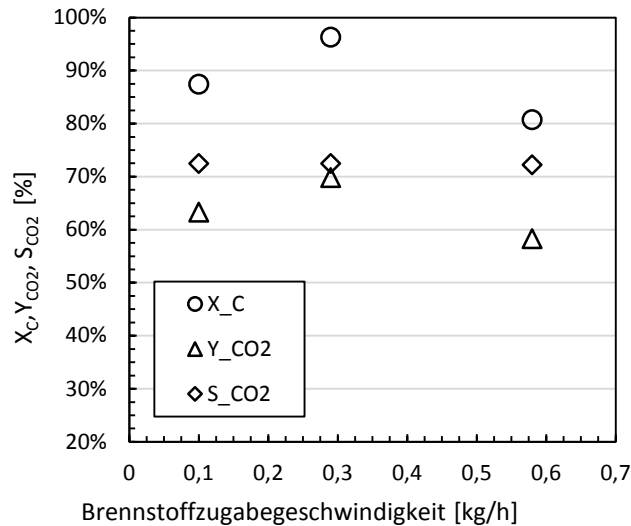


Abbildung 32: Einfluss der Brennstoffzugabegeschwindigkeit bei festen Brennstoffen – Holzpellets umgesetzt mit Braunit.

In Abbildung 32 sind drei Betriebspunkte mit unterschiedlicher Zugabegeschwindigkeit von Holzpellets aufgetragen. Zu beachten ist, dass die Selektivität von CO<sub>2</sub> im Abgas konstant ist, hingegen die anderen zwei Kennwerte sich über die Versuche stark unterscheiden. Die Erklärung hierfür könnte eine Abweichung der Brennstoffmenge von der geplanten Zugabemenge durch die Schnecke sein. Bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Schnecke könnte die Brennstoffmenge stärker streuen. Um diese Hypothese zu belegen, wurde die Schnecke ausgebaut und unter der Bestückung mit Holzpellets auf Schwankungen getestet. Bei den drei unterschiedlichen Geschwindigkeiten werden Messungen der Brennstoffförderung durchgeführt und jeweils gemittelt. Dies ergibt den Wert  $m_{Br,gem}$ . Aus den gemittelten Werten wird die positive Abweichung  $S_{Abweichung}$  gebildet (siehe Formel 20). Diese lässt sich aus den Abweichungen zu der geplanten Brennstoffaufgabemenge  $m_{Br,gep}$  berechnet.

$$S_{Abweichungen} = \frac{m_{Br,gem} - m_{Br,gep}}{m_{Br,gep}} \quad (Formel 20)$$

Die erste Erkenntnis beim Betrachten der Abweichungen ist, dass die Schnecke durchschnittlich zu viel Brennstoff fördert. Beim Vergleich mit  $X_C$  (siehe Abbildung 33) kann ein Einfluss auf den Kohlenstoffverlust durch die Brennstoffzugabegeschwindigkeit erkannt werden.

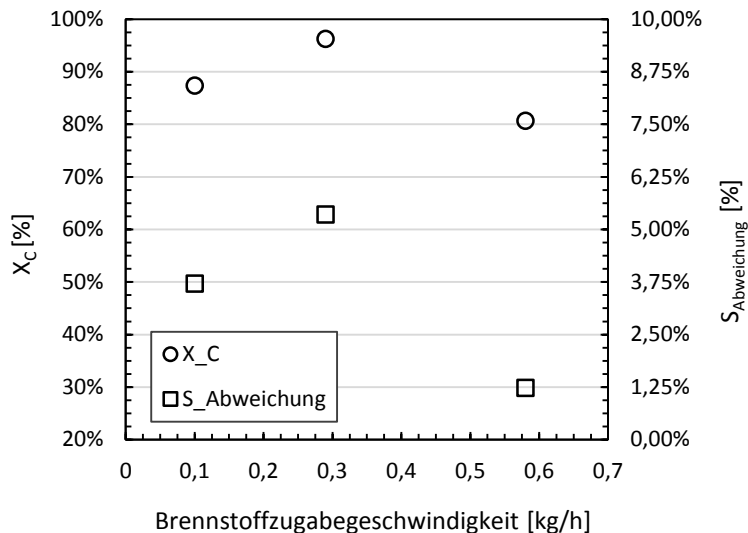


Abbildung 33: Vergleich von Kohlenstoffverlust eines Versuchs zu Schwankungen der Schneckenförderung im Kaltzustand.

Wie Abbildung 33 ersichtlich, besitzen  $X_C$  und  $S_{Abweichung}$  bei mittlerer Brennstoffzugabe ihr Maximum. Bei der schnellsten Zugabegeschwindigkeit wird die geringste Abweichung von der Sollmenge erzielt und gleichzeitig die geringste Kohlenstoffmenge im Abgas gemessen. Dies zeigt, dass die Versuche trotz ihres geringen Kohlenstoffverlustes erheblichen Schwankungen, resultierend durch die ungenaue Förderschnecke, unterworfen sind. Es ist naheliegend, dass die Ergebnisse der Versuche der mittleren Brennstoffzugabe somit nicht unbedingt die besten Umsätze aufweisen, sondern die Folge von mehr Brennstoff als geplant im Reaktionsraum sind. Diese Erkenntnis macht die Selektivität von  $CO_2$  als Kennwert umso wichtiger, da dieser unabhängiger von der aufgegebenen Brennstoffmenge ist. Dieser erreicht bei den drei Fördergeschwindigkeiten konstante Werte von 72%.

Der Einfluss von verschiedenen Brennstoffzugabegeschwindigkeiten und dadurch von mehr Brennstoff zur selben Zeit im Reaktionsraum auf die Reaktion konnte nicht verifiziert werden. Das MFC und die Schnecke sind zu stark von der Brennstoffzugabegeschwindigkeit abhängig. Eine Mindestgeschwindigkeit bei beiden Zugabesystemen ist jedoch notwendig, um noch größere Abweichungen bei der Brennstoffzugabe auszuschließen.

#### 4.7) Vergleich von Sauerstoffträgern

Um die Sauerstoffträger zu vergleichen, werden Versuche unter gleichen Betriebsbedingungen zuerst mit Braunit und dann mit Ilmenit durchgeführt. Der Reaktor wird mit 2,6 kg Braunit

oder im Fall von Ilmenit 2,5kg bestückt. Aufgrund der CLOU-Eigenschaften und der höheren Sauerstofftransportkapazität von Braunit können wesentlich bessere Umsätze erwartet werden. Tatsächlich setzt das Braunit die Holzpellets, mit denen der Versuch durchgeführt wird, vollständiger um.

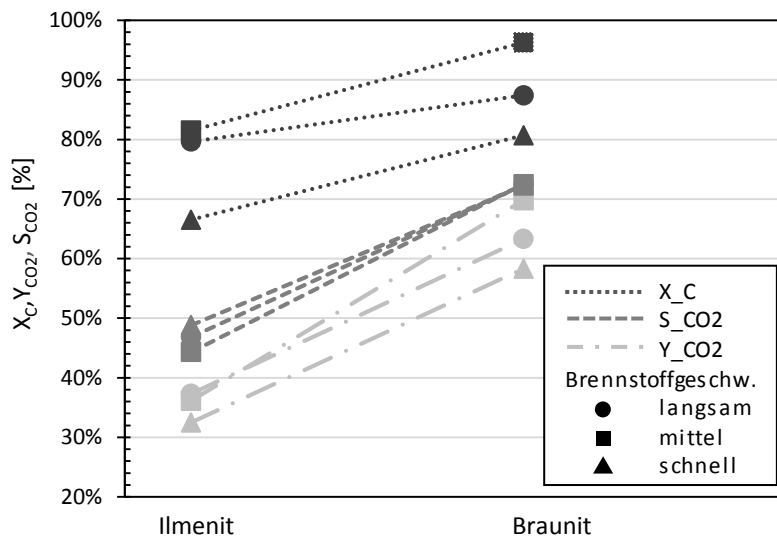


Abbildung 34: Vergleich von Ilmenit und Braunit bei der Umsetzung von Holzpellets bei verschiedenen Betriebsbedingungen.

Abbildung 34 zeigt den Vergleich der Ilmenit- und Braunitversuche. Eindeutig zu erkennen ist eine Steigerung aller Kennwerte bei ansonsten gleicher Parameterkonfiguration. Es werden um 30% höhere Selektivitäten mit Braunit erreicht und der Umsatz ist höher. Diese Versuche zeigen, dass der Umsatz als Kennwert um CLC-Versuche zu beschreiben, trotz Schwankungen in der Brennstoffförderung, geeignet ist. Die Umsatzsteigerungen zeigen, dass für die Verbrennung von festen Brennstoffen CLOU-Sauerstoffträger in blasenbildenden Wirbelschichten besser geeignet sind. Als nachteilig ist der Mangel an mechanischer Stabilität des Braunits während der Versuche zu bewerten. Nach einigen Zyklen wird vermehrt feinkörniges Bettmaterial über die Wirbelschicht ausgetragen, welches durch das Zerreiben der Braunitpartikel entsteht. Durch die Belastung von sieben Versuchstagen auf das Bettmaterial – das entspricht in etwa 80 Betriebsstunden – werden über 600 g Braunit ausgetragen. Dies kann die Eigenschaften des Sauerstoffträgers über mehrere Zyklen verändern und macht ein Auffüllen mit frischem Bettmaterial notwendig.

## 4.8) Geeignete Betriebsbedingungen

Aus den Versuchen der Batchanlage werden die optimalen Bedingungen ermittelt, unter denen die Anlage betrieben werden sollte. Diese Betriebsparameter sind einzuhalten, um näher an die Umsetzungsgrade von anderen Anlagen heranzureichen. Diese Betriebsbedingungen sind deswegen für die Vergleichbarkeit wichtig.

*Tabelle 6: Geeignete Betriebsbedingungen der Prozessparameter*

Prozessparameter	Einheit	Ergebnisse
Art und Menge des Sauerstoffträgers	kg	CLOU-OC ergibt bei festen Brennstoffen wesentlich bessere Ergebnisse
Fluidisierungsmenge Dampf	kg/h	7,5 kg/h verzeichnete die höchsten Umsetzungsraten
Menge und Art des Brennstoffes	kg	Hühnermist wird vollständiger verbrannt als Holzpellets
Brennstoffzugabegeschwindigkeit	kg/h	Es konnte keine Aussage über die Brennstoffzugabegeschwindigkeit getroffen werden
Betttemperatur	°C	Bei der maximalen Temperatur von 950°C werden bessere Umsetzungsgrade erreicht

Abgesehen von den Prozessparametern wird bei abschließenden Versuchen die Rohrlänge der Brennstoffzugabe variiert. Dies führte vor allem zu einer Steigerung der Selektivität über den Prozess, jedoch gelang es dadurch ebenso höhere Umsätze und Ausbeuten zu erreichen. Versuche mit variierender Rohrlänge sind bei Arlt [42] zu finden.

Zusätzlich zu den oben genannten Prozessparametern kann der Stickstoffstrom, welcher über die Förderschnecke zugegeben wird, variiert werden. Dieser wird als Trägergasstrom für die Gasanalytik benötigt. Bei Versuchen mit 5 NI/min Stickstoffstrom werden zwar erhöhte Umsätze verzeichnet, jedoch stößt die Messstrecke an ihre Grenzen. Ein Unterdruck bzw. Vakuum in der Messstrecke und ein Überhitzen des Kühlers sind die Folge, weil zu wenig trockenes Gasvolumen vorhanden ist. Aus diesem Grund wird ein Stickstoffstrom von 15 NI/min empfohlen.

## 4.9) Vergleich mit Ergebnissen von größeren Anlagen

### 4.9.1) Vergleich der blasenbildenden Wirbelschichten

Der Aufbau des Brennstoffreaktors der Pilotanlage besteht aus einer blasenbildenden Wirbelschicht und einer schnellen Wirbelschicht. Um zu sehen, ob die blasenbildende Wirbelschicht der Pilotanlage mit der des Batchreaktors vergleichbar ist, werden Produktgaskonzentrationen der CLC-Verbrennung von Holzpellets bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit der Wirbelschicht angeführt (siehe Tabelle 7). Die Versuche werden mit Braunit durchgeführt.

*Tabelle 7: Konzentrationen von Produktgas blasenbildender Wirbelschichten der Pilotanlage und des Batchreaktors.*

Reaktor	H <sub>2</sub> (Vol%)	CO (Vol%)	CO <sub>2</sub> (Vol%)	CH <sub>4</sub> (Vol%)
Pilotanlage	19,53%	33,07%	37,25%	10,15%
Batchreaktor	14,38%	22,55%	56,30%	6,77%

Beim Vergleich der Konzentrationen fällt auf, dass die Konzentration der Pilotanlage in der Zusammensetzung eher einem Vergasungsprodukt ähnelt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration des Batchreaktor-Gases beträgt 56,30%. Dies weist auf eine bessere Umsetzung des Brennstoffes im Batchreaktor hin. Der Konzentrationsunterschied könnte auf der unterschiedlichen Dauer der Nachverbrennung begründet sein, da die Messtechnik der Pilotanlage direkt über der Wirbelschicht angebracht ist. Es lässt sich feststellen, dass der Batchreaktor bei gleichem Brennstoff, bei gleichem Sauerstoffträger und gleicher Strömungsgeschwindigkeit CLC ausgeprägter durchführt als die blasenbildende Wirbelschicht der Pilotanlage. Da sich die Konzentrationen der blasenbildenden Wirbelschichten nicht eindeutig vergleichen lassen, wird nun auf die CO<sub>2</sub>-Selektivität der Gesamtanlagen eingegangen.

### 4.9.2) Brennstoffe

Um die Versuche der Batchanlage mit denen einer größeren Anlage zu vergleichen, werden die CO<sub>2</sub>-Selektivitäten der 80 kW-Anlage für feste Brennstoffe der TU Wien hinzugezogen.

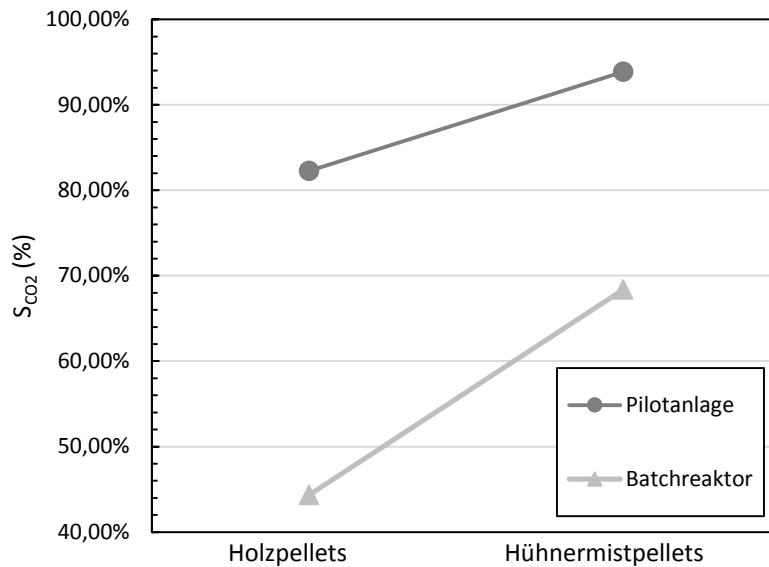


Abbildung 35: Vergleich der Batchanlage und einer Pilotanlage über die unterschiedlichen Brennstoffe Holzpellets und Hühnermistpellets mit dem OC Ilmenit.

In Abbildung 35 werden die verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Selektivitäten von Versuchen mit Holzpellets und Hühnermistpellets als Brennstoffe in den unterschiedlichen Anlagen dargestellt. Eine Erhöhung durch die Verwendung des Brennstoffs Hühnermistpellets ist in beiden Anlagen zu erkennen. Obwohl die Werte der Batchanlage nicht jenen der Pilotanlage entsprechen, kann über die Vergleichsmessungen die Qualität des CLC-Prozesses abgeschätzt werden. Der Grund für den höheren  $\text{CO}_2$ -Anteil in der Pilotanlage ist eine Nachverbrennung des Gases in einer gekoppelten, schnellen Wirbelschicht.

#### 4.9.3) Sauerstoffträger

Um zu erkennen, ob die qualitative Abschätzung des CLC-Prozesses in der Pilotanlage über die  $\text{CO}_2$ -Selektivität des Batchreaktors möglich ist, werden zusätzlich Ergebnisse verschiedener Sauerstoffträger herangezogen. Bei den verwendeten Sauerstoffträgern handelt es sich um Ilmenit und Braunit.



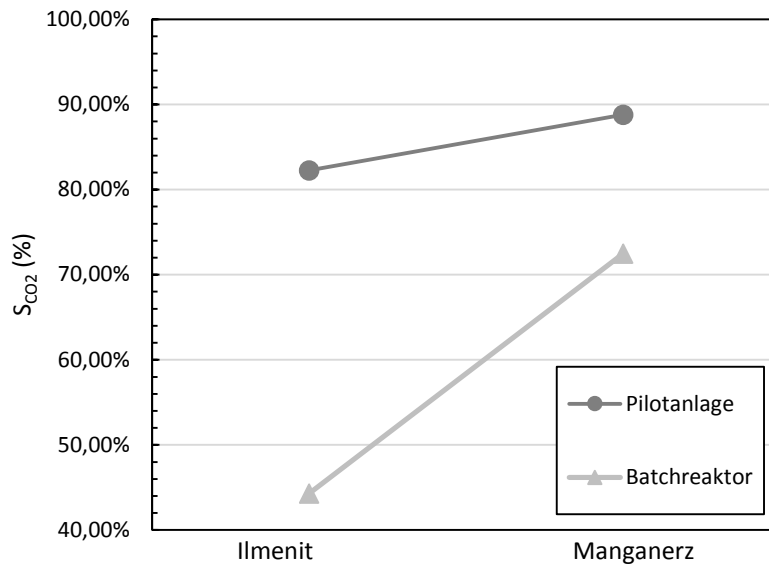


Abbildung 36: Vergleich der Batchanlage und einer Pilotanlage über die unterschiedlichen Sauerstoffträger bei der Verbrennung von Holzpellets.

In Abbildung 36, beim Vergleich der Sauerstoffträger wird eine Steigerung des Kennwerts bei Manganerz zu Ilmenit erkannt. Obwohl diese Steigerung bei beiden Anlagen erfolgt, ist die Erhöhung der Selektivität beim Batchreaktor mit 27% wesentlich größer. Der Grund hierfür lässt sich an den CLOU-Eigenschaften des Manganerzes festmachen. Durch den vorhandenen CLOU-Sauerstoff reicht die Durchmischung der blasenbildenden Wirbelschicht, um den Brennstoff besser umzusetzen. Zusätzlich ist anzumerken, dass mit der Verbesserung durch das kürzere Brennstoffzugaberohr Selektivitäten näher zu denen der Pilotanlage erreicht werden.

## 4.10) Fehlerbetrachtung

### 4.10.1) Messfehler durch das Messgerät

Die Genauigkeit des Rosemount®-Messgeräts ist auf 1% des Messbereichs angegeben. Messfehler dieses Ausmaßes hätten einen erheblichen Einfluss auf die berechneten Ergebnisse. Die Konzentrationen werden über den Trägergasstrom an Stickstoff hochgerechnet, um einen Molenstrom zu berechnen. Die Masse wird über eine Integration der Molenstromkurven über die Zeit berechnet. So wird die Auswirkung der einzelnen Messfehler auf die Berechnung minimiert.

Eine weitere Ungenauigkeit liefert das Messgerät bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoff und Wasserstoff. Diese Querempfindlichkeit verursacht eine Erhöhung der gemessenen Wasserstoffkonzentration durch gleichzeitiges Vorhandensein von Sauerstoff. Auf die Versuchsergebnisse hat dies nur wenig Einfluss, da während der Brennstoffzugabe kein Sauerstoff vorhanden ist, jedoch sind bei der Berechnung des Wasserstoff-Offsets Abweichungen von 0,05% zu berücksichtigen. Der Einfluss der Abweichungen ist beschränkt, da die kohlenstoffhaltigen Gase und somit die Diagrammkennwerte davon unberührt bleiben.

#### 4.10.2) Trägergasstrom an Stickstoff

Die Menge des Abgases lässt sich nur über den Trägergasstrom an Stickstoff berechnen, da der Wasserdampf im Abgas nicht gemessen wird. Nach dem Auskondensieren des Wasserdampfs misst das 5-Komponenten-Messgerät die Gase  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $CH_4$ . Es wird angenommen, dass der Rest an Gas dem Stickstoff-Trägergasstrom entspricht. Dieser Anteil wird jedoch nicht gemessen. Abweichungen in der Stickstoffzugabe oder andere Abgasanteile skalieren auf diese Weise die Ergebnisse. Der Trägergasstrom setzt sich aus zwei Stickstoffströmen zusammen. Er besteht aus einer Zugabe über die Schnecke mittels eines MFCs und der Spülung einer Druckmessdose in der Airbox über ein Rotameter. Es werden maximale Schwankungen von 0,1 NI/min in der Stickstoffzugabe registriert. Der Einfluss einer solchen Schwankung verursacht Abweichungen der Abgasmenge von bis zu 0,5%. Die Konzentration von jedem anderen Gas wird jedoch im selben Maße durch diese Schwankung verändert. Aus diesem Grund haben die Schwankungen keinen Einfluss auf die Selektivität, jedoch auf die Ausbeute und den Umsatz.

#### 4.10.3) Kohlenstoffbilanz – höhere Kohlenwasserstoffe

Wie bereits im Kapitel 4.2 erläutert, lässt sich die Bilanz über den Reaktor aus mehreren Gründen nicht schließen. Der Einfluss der höheren Kohlenwasserstoffe ist erheblich und verursacht bei den geringen Umsatzraten einen Kohlenstoffverlust von 5-12%. Dieser Anteil des Gases wird vom 5-Komponenten-Messgerät nicht registriert und deswegen in der Berechnung als Stickstoff behandelt. Der Fehler geht zu 33% in die Berechnung der Selektivität ein. Dies ergibt einen Fehler von 1,6 bis 4% bei den Werten. Dieser Anteil höherer Kohlenwasserstoffe verändert die Berechnungen des Kohlenstoffverlust sowie der  $CO_2$ -Ausbeute um genau diesen Anteil. Zu beachten ist, dass die höheren Kohlenwasserstoffe nur bei niedrigen  $CO_2$ -Umsatzraten gemessen werden. Bei fortgeschrittenen Versuchen und optimierten Prozessparametern wird

der Kohlenstoffverlust von 30-40% auf 5-20% reduziert. Somit wird der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen auf 2-4% prognostiziert.

#### 4.10.4) Zyklenabweichung

Um Messfehler und Brennstoffzugabeschwankungen zu minimieren, werden pro Versuchspunkt fünf Wiederholungen durchgeführt. Die Selektivität weist sehr geringe Schwankungen über die Zyklen hinweg auf. Die maximale Abweichung, die registriert wird, liegt bei 1,3 %. Der Kohlenstoffverlust in den verschiedenen Zyklen unterliegt erheblichen Schwankungen und erreicht maximale Abweichungen von über 50%. Der Grund für die erheblichen Schwankungen ist die unterschiedliche Brennstoffmenge pro Zyklus, welche durch die Förderschnecke verursacht wird. Näher wird im Kapitel 4.9.8 auf die Schwankungen der Förderschnecke eingegangen.

#### 4.10.5) Sauerstoffbilanz

Ähnlich wie die Kohlenstoffbilanz kann die Sauerstoffbilanz auch bei keinem der Versuche geschlossen werden. Der Sauerstoffanteil, welcher über den Brennstoff zugegeben wird, unterliegt den Schwankungen der Förderschnecke. Deswegen ist der tatsächliche Anteil an Sauerstoff, welcher über den Brennstoff in den Reaktionsraum gelangt, nicht bekannt. Der Teil des Sauerstoffs, welcher in Wasserdampf umgewandelt wird, lässt sich rechnerisch über die Differenz zwischen gemessenen Wasserstoff im Abgas zu Wasserstoff aus dem Brennstoff bestimmen. In diese Berechnungen fließen Abweichungen der Brennstoffförderung, Messfehler sowie Fehler durch höhere Kohlenwasserstoffe zusätzlich ein. CLOU-Sauerstoff, welcher sich mit dem Totvolumen überschneidet und nicht registriert werden kann, verändert bei Versuchen mit Braunit den Abgassauerstoff um bis zu 50%. Der Sauerstoff, welcher über den Sauerstoffträger in den Reaktionsraum gelangt, wird ausschließlich über die Probeentnahme gemessen. Diese Messung findet nur einmal pro Versuch und nicht je Zyklus statt und ist somit fehleranfällig. Falls genau im gemessenen Zyklus Schwankungen auftreten, ergibt dies einen fehlerhaften Sauerstoffwert für den gesamten Versuch.

#### 4.10.6) Probeentnahme

Die Probenentnahme wird bei laufendem Betrieb durchgeführt wobei durchmischtes Bettmaterial entnommen wird. Die Partikelgrößenabweichung des entnommenen Bettmaterials schwankt um 1,25% und lässt auf eine unselektive Entnahme schließen. Die Probe wird auf

zwei Tiegel aufgeteilt und ausgewogen. Nach dem Oxidieren der Tiegel im Probeofen wird ein maximaler  $X_S$ -Unterschied der Tiegel von 0,3% festgestellt. Erhöhte Schwankungen werden durch Verunreinigungen im Ofen hervorgerufen. Diese Messungen konnten nicht verwendet werden. Ein erhebliches Problem ergab bei den Versuchen mit Hühnermist der hohe Ascheanteil. Die Asche, welche bei den Hühnermistpellets-Versuchen bereits 2,25% des Bettmaterials ausmacht, verfälscht den  $X_S$ -Wert. Durch den erhöhten Ascheanteil ist die unselektive Tiegelteilung nicht gegeben und der maximale  $X_S$ -unterschied der Tiegel erhöht sich auf 0,6%.

#### 4.10.7) Temperaturabhängigkeit

Der wichtigste Temperaturparameter für den CLC-Prozess im Batchreaktor ist die Betttemperatur. Diese wird durch ein Thermoelement, welches vertikal im Bett montiert ist, gemessen. Abgesehen von Ungenauigkeiten der Messtechnik schwankt die Temperatur des Bettes durch Wärmeverluste, exotherme und endotherme Reaktionen. Mit der ausgleichenden Wirkung der Wärmeschale, werden maximale Temperaturabweichungen über den Versuchszyklus von 5°C zur Solltemperatur verzeichnet.

#### 4.10.8) Brennstoffzugabegeschwindigkeit

Die Brennstoffzugabegeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mittels welcher die Schnecke den Brennstoff in den Reaktor befördert. Die Brennstoffpellets werden somit unterschiedlich geteilt und zerkleinert. So ergibt sich trotz mehrmaligen Auslitern der Schnecke eine Abweichung zu der geplanten Brennstoffmenge. Diese fällt bei den Geschwindigkeiten unterschiedlich aus. Die maximale Abweichung der Brennstoffzugabe beträgt 27% – das erklärt die großen Abweichungen des Kohlenstoffverlusts zwischen den Zyklen. Über die fünf Zyklen eines Versuchs gemittelt, gleicht sich die Brennstoffzugabe teilweise aus und es werden nur mehr Abweichungen von höchstens 5% von der geplanten Zugabemenge registriert.

#### 4.10.9) Fluidisierung

Die Menge an Dampf, mit welchem das Bett fluidisiert wird, hat erheblichen Einfluss auf die Durchmischung. Die Dosierung des Dampfes erfolgt über ein Rotameter, das für Dampf bei 180°C und 2 bar ausgelegt ist. Die Dosierung des Wasserdampfes unterliegt Schwankungen, welche durch das Dampftrommelsystem gegeben sind. Die Dampftrommel erzeugt durch kleine Druckstöße momentane Abweichungen von 30-40%. Die durchschnittliche Abweichung des Wasserdampfdurchflusses zur geplanten Zugabe beträgt jedoch weniger als 3%.

## 5) Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die verwendete CLC-Batchanlage in 120 Stunden reiner Versuchszeit auf ihre Funktion und die wichtigsten Einflussparameter getestet. Um zukünftig eine einfache Handhabung der Anlage zu gewährleisten, wurden prozessoptimierende Umbauten vollzogen. Durch ein Verlegen neuer Gasleitungen wurde das System von einer benachbarten Anlage entkoppelt und kann nun unabhängig betrieben werden. Die Veränderung der Länge des Brennstoffzugaberohrs bewirkte eine Wirkungsgradsteigerung der Anlage. Die Messgerätschaften und die Messgasstrecke wurden in einem transportablen Wagen verbaut, um den Start und die Inbetriebnahme des Reaktors zu verkürzen. Ein Protokoll zum Hochfahren des Reaktors wurde erstellt, um zukünftige Versuche zu vereinfachen.

Durch die Versuche können die wichtigsten Einflussparameter auf den Batchreaktor ermittelt werden. Diese bestimmen maßgeblich den Versuchsausgang und die Wirkungsgrade des CLC-Prozesses. Zu diesen zählen die Betttemperatur, die Fluidisierungstärke der Wirbelschicht und die Art des Brennstoffes. Als größter Einflussfaktor auf den Umsatz wird die Wahl des Sauerstoffträgers identifiziert. Mit den richtigen Parametereinstellungen werden in der blasenbildenden Wirbelschicht ohne Nachverbrennung CO<sub>2</sub>-Konvertierungsraten von bis zu 80% erreicht. Dies ist im Batchreaktor ausschließlich mit „Chemical Looping with Oxygen Uncoupling“ (CLOU) möglich und zeigt, wie wichtig dieses für CLC mit festen Brennstoffen ist.

Über die Einflussparameter können Ergebnisse auf eine 80 kW-Pilotanlage, in der CLC mit festen Brennstoffen betrieben wird, umgelegt werden. Die Vergleiche zeigen bei der Verwendung von unterschiedlichen Brennstoffen und Sauerstoffträgern ähnliche Trends in beiden Reaktoren an. Dies ermöglicht ein Vorabtesten neuer Brennstoffe und Sauerstoffträger in der Batchanlage. Das Betreiben dieses Reaktors ist kosteneffizienter und einfacher als das größerer Anlagen. Zum Hochfahren benötigt der Batchreaktor wesentlich kürzer und das Testen neuer Sauerstoffträger und Brennstoffe ist mit geringerem Aufwand verbunden. Diese Eigenschaften des Batchreaktor können bei der Erforschung neuer CLOU-Materialien von großem Vorteil sein.

Ein vollständiges Scale-up auf eine größere Anlage ist aufgrund unzureichender Datenlage im Zuge dieser Arbeit nicht möglich. Durch die Identifikation der wichtigsten Prozessparameter

des Batchreaktor ist der Weg dafür jedoch geebnet. Ein Vergleich gasförmiger CLC im Batchreaktor zu anderen Anlagen ist schwierig zu bewerkstelligen. Die Verwendung fester Brennstoffe ist in der Batchanlage besser geeignet anstelle der Verwendung von gasförmigen. Der Grund hierfür liegt in der kurzen Verweilzeit der Gase im Reaktor. Deswegen werden keine ausreichenden CO<sub>2</sub>-Ausbeuten erzielt. Die blasenbildende Wirbelschicht bietet den gasförmigen Brennstoffen bei niedriger Fluidisierung keinen ausreichenden Gas-Feststoffkontakt. Der Vergleich von gasförmiger CLC im Batchreaktor mit größeren Anlagen war bisher nicht möglich. Weitere Versuche mit gasförmigen Brennstoffen könnten die Gründe für die bisherigen schlechten CO<sub>2</sub>-Ausbeuten klären.

Zukünftig können zu erforschende Sauerstoffträger und Brennstoffe in der Batchanlage getestet werden. Ob teurere Versuche in der Pilotanlagen sinnvoll sind, kann auf Basis der Batchreaktorergebnisse entschieden werden. Bei selektiver Betrachtung einzelner Prozessparameter und zusätzlichen Versuchen am Batchreaktor könnte ein vollständiges Scale-up auf Großanlagen durchgeführt werden. Weiters kann zukünftig der Einfluss von Schwefel, Chlor oder Stickstoff auf den CLC-Prozess im Batchreaktor sowie das Entstehen von NO<sub>x</sub>, während der Verbrennung untersucht werden.

## 6) Abkürzungen und Symbole

### 6.1) Abkürzungen

AR	Air reactor, Luftreaktor
CCS	Carbon capture and storage
CLC	Chemical looping combustion
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
FR	Fuel reactor, Brennstoffreaktor
LKW	Lastkraftwagen
MFC	Mass flow controller, Massendurchflussregler
NO <sub>x</sub>	gasförmige Oxide des Stickstoffs
OC	Oxygen carrier, Sauerstoffträger
Ox. Kat.	Post-Oxidationskatalysator

### 6.2) Symbole

<b>Zeichen</b>	<b>Erklärung</b>	<b>Einheit</b>
A	Wirbelschichtquerschnitt	[m <sup>2</sup> ]
Ar	Archimedeszahl	[-]
d <sub>s</sub>	Oberflächenbezogener Durchmesser	[m]
d <sub>p</sub>	Siebdurchmesser	[m]
d <sub>sv</sub>	Sauterdurchmesser	[m]
d <sub>v</sub>	Volumens bezogener Durchmesser	[m]
Fr	Froudzahl	[-]
H <sub>o</sub>	Brennwert des Brennstoffs	[kJ/kg]
H <sub>u</sub>	Heizwert des Brennstoffs	[kJ/kg]
m	Masse an Bettmaterial im aktuellen Oxidierungszustand	[kg]
m <sub>Br,gem</sub>	Gemittelte Masse des Brennstoff über 5 Zyklen	[kg]
m <sub>Br,gep</sub>	Geplante Masse an Brennstoff, 9,7g	[kg]
m <sub>C,CH4</sub>	Masse Kohlenstoff im Methan gemessen	[kg]
m <sub>C,CO</sub>	Masse Kohlenstoff im Kohlenmonoxid gemessen	[kg]
m <sub>C,CO2</sub>	Masse an Kohlenstoff als CO <sub>2</sub> gemessen	[kg]

$m_o$	Masse an Bettmaterial im oxidierten Zustand	[kg]
$m_{oc}$	Masse an Sauerstoff vom Sauerstoffträger	[kg]
$m_r$	Masse an Bettmaterial im reduzierten Zustand	[kg]
$m_{st}$	Masse Sauerstoff benötigt für stöchiometrische Verbrennung	[kg]
$n_{C,Ab}$	Mol an Kohlenstoff im Abgas gemessen	[mol]
$n_{C,Br}$	Mol an Kohlenstoff im Brennstoff vorhanden	[mol]
$n_{C,CO_2}$	Mol an Kohlenstoff als $CO_2$ gemessen	[mol]
$O_{Abgas}$	Masse Sauerstoff im Abgas gemessen	[kg]
$O_{Brennstoff}$	Masse Sauerstoff aus dem Brennstoff	[kg]
$O_{oc}$	Masse Sauerstoff aus dem Sauerstoffträger freigeworden	[kg]
$O_{Wasserdampf}$	Masse Sauerstoff als Wasserdampf im Abgas aus Reaktion	[kg]
$Re$	Reynoldszahl	[-]
$R_o$	Sauerstofftransportkapazität	[kg/kg]
$S_{Abweichung}$	prozentuelle Abweichung in der Brennstoffförderung	[%]
$S_{CO_2}$	Selektivität von $CO_2$ über den Prozess	[%]
$U$	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
$U_l$	Lockerungsgeschwindigkeit	[m/s]
$U_t$	Schwebegeschwindigkeit des Partikel aus dem Grace-Diagramm	[m/s]
$U_s$	Schwebegeschwindigkeit	[m/s]
$X_c$	Kohlenstoffumsatz über den Prozess	[%]
$X_s$	Oxidationsgrad	[-]
$X_{s,oxy}$	Oxidationsgrad im oxidierten Zustand	[-]
$X_{s,red}$	Oxidationsgrad im reduzierten Zustand	[-]
$Y_{CO_2}$	Ausbeute an $CO_2$ über den Prozess	[%]
$Y_{C,Verlust}$	Kohlenstoffverlustanteil	[&]
$\Delta H_o$	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
$\Delta X_s$	Differenzoxidationsgrad zwischen Oxidation und Reduktion	[-]
$\Delta \omega$	Abgegebene Menge Sauerstoff pro OC	[kg/kg]
$\epsilon$	Porosität	[-]
$\eta_g$	Dynamische Viskosität des Gases	[Pas]
$\rho_B$	Schüttdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_g$	Gasdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]



$\rho_p$	Partikeldichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\phi$	Massenverhältnis um stöchiometrische Verbrennung zu erreichen	[-]
$\psi$	Formfaktor zu Kugelform	[-]
$\Omega$	Omega Zahl	[-]
$\dot{V}$	Fluidvolumenstrom	[m <sup>3</sup> /s]

## Abbildungen

<b>ABBILDUNG 1:</b> VERGLEICH VON DER CO <sub>2</sub> -KONZENTRATION DER ATMOSPHÄRE ZU TEMPERATURSCHWANKUNGEN ÜBER DIE VERGANGENEN 400.000 JAHRE (ADAPTIERT AUS [1]).	1
<b>ABBILDUNG 2:</b> ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER TREIBHAUSGASKONZENTRATIONEN [4].	2
<b>ABBILDUNG 3:</b> GLOBALE ANTHROPOGENE TREIBHAUSGASEMISSIONEN 2010 [7].	3
<b>ABBILDUNG 4:</b> PRINZIP VON DEN DREI CSS-GRUNDTECHNOLOGIEN ERSTER GENERATION [10].	5
<b>ABBILDUNG 5:</b> SCHEMA EINES POST-COMBUSTION PROZESSES [11].	6
<b>ABBILDUNG 6:</b> SCHEMA DES PRE-COMBUSTION CAPTURE PROZESSES [12].	7
<b>ABBILDUNG 7:</b> MÖGLICHES PROZESSSCHEMA EINES OXYFUEL-PROZESSES MIT REZIRKULATIONSGAS ZUR FEUERRAUMKÜHLUNG UND ABHITZEKESSEL ZUR ENERGIEGEWINNUNG [14].	8
<b>ABBILDUNG 8:</b> PROZESSSCHEMA VON CARBONATE LOOPING TECHNOLOGIES [9].	9
<b>ABBILDUNG 9:</b> GEOLOGISCHE SPEICHERUNG VON CO <sub>2</sub> [16].	10
<b>ABBILDUNG 10:</b> TRANSPORT ÜBER PIPELINES ODER TANKER ZUR OZEANISCHEN SPEICHERUNG VON CO <sub>2</sub> IN KOHLENDIOXIDSEEN [16].	12
<b>ABBILDUNG 11:</b> SCHEMATISCHER AUFBAU VON CHEMICAL LOOPING COMBUSTION PROZESSEN.	15
<b>ABBILDUNG 12:</b> SAUERSTOFFTRANSPORT KAPAZITÄT VON VERSCHIEDEN REDOX-SYSTEMEN [20].	17
<b>ABBILDUNG 13:</b> DIE EIGENSCHAFTEN VON CLOU-SAUERSTOFFTRÄGERN SAUERSTOFF ABZUGEBEN, WELCHER DIREKT MIT DEM BRENNSTOFF REAGIERT [21].	19
<b>ABBILDUNG 14:</b> GELDKLASSENEINTEILUNG VON PARTIKELN IN DER WIRBELSCHICHTTECHNIK [32].	22
<b>ABBILDUNG 15:</b> AUSBILDUNGSFORMEN VON WIRBELSCHICHTEN ABHÄNGIG VON DEM GASVOLUMENSTROM (ADAPTIERT VON [29]).	24
<b>ABBILDUNG 16:</b> REH-(LINKS [29]) UND GRACEZUSTANDSDIAGRAMM (RECHTS [34]) ZUR BESTIMMUNG VON FLUIDISIERUNGSZUSTÄNDEN.	26
<b>ABBILDUNG 17:</b> AUFBAU EINER 120 kW <sub>th</sub> -ANLAGE FÜR GASFÖRMIGE BRENNSTOFF AN DER TUW (ADAPTIERT VON [35]).	27
<b>ABBILDUNG 18:</b> AUFBAU EINER 80 kW <sub>th</sub> CLC-ANLAGE FÜR FESTE BRENNSTOFFE AN DER TU WIEN (ADAPTIERT VON [36]).	28
<b>ABBILDUNG 19:</b> ANLAGENPLAN DES ÜBERNOMMENEN BATCH-REAKTOR (ADAPTIERT VON [38]).	31
<b>ABBILDUNG 20:</b> SCHALTPLAN DES MESSSTRECKENWAGENS FÜR DIE ABGASMESSUNG.	32
<b>ABBILDUNG 21:</b> STEUERUNGSBOARD DER GASLEITUNGEN.	33
<b>ABBILDUNG 22:</b> VERGLEICH KURZES ZU LANGEM BRENNSTOFFZUGABEROHR MIT GEBRAUCHSPUREN.	34
<b>ABBILDUNG 23:</b> DIAGRAMM VON EINEM SCHEMATISCHEN VERSUCHSABLAUF.	37
<b>ABBILDUNG 24:</b> KOHLENSTOFFBILANZ VERSCHIEDENER BRENNSTOFFE BEI GLEICHEN PARAMETEREINSTELLUNGEN.	42
<b>ABBILDUNG 25:</b> PUNKTUELLE MESSUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DER HÖHEREN KOHLENWASSERSTOFFE UND METHAN VON ILMENIT MIT HÜHNERMIST.	43

<b>ABBILDUNG 26:</b> SAUERSTOFFBILANZEN ÜBER VERSCHIEDENE VERSUCHSPUNKTE.....	45
<b>ABBILDUNG 27:</b> VERGLEICH VON FLUIDISIERUNGSGESCHWINDIGKEITEN DURCH UMSETZUNG VON HÜHNERMISTPELLETS MIT DEM OC ILMENIT.....	46
<b>ABBILDUNG 28:</b> VERGLEICH VON FLUIDISIERUNGSGESCHWINDIGKEITEN DURCH VERBRENNEN VON HOLZPELLETS MIT DEM OC BRAUNIT.....	47
<b>ABBILDUNG 29:</b> GRACE-DIAGRAMM VERGLEICH DER WASSERDAMPFFLUIDISIERUNGEN 2, 3, 5, 5 KG/H MIT ILMENIT BEI 950°C DURCHGEFÜHRT (ADAPTIERT VON [34]).....	48
<b>ABBILDUNG 30:</b> TEMPERATURABHÄNGIGKEIT BEI DER UMSETZUNG VON HOLZPELLETS MIT BRAUNIT ALS SAUERSTOFFTRÄGER BEI DEN TEMPERATUREN 900 UND 950°C. ....	49
<b>ABBILDUNG 31:</b> VERSUCHE MIT METHAN UMGESETZT MIT ILMENIT BEI UNTERSCHIEDLICHER BRENNSTOFFZUGABEGESCHWINDIGKEIT. ....	51
<b>ABBILDUNG 32:</b> EINFLUSS DER BRENNSTOFFZUGABEGESCHWINDIGKEIT BEI FESTEN BRENNSTOFFEN – HOLZPELLETS UMGESETZT MIT BRAUNIT.....	52
<b>ABBILDUNG 33:</b> VERGLEICH VON KOHLENSTOFFVERLUST EINES VERSUCHS ZU SCHWANKUNGEN DER SCHNECKENFÖRDERUNG IM KALTZUSTAND.....	53
<b>ABBILDUNG 34:</b> VERGLEICH VON ILMENIT UND BRAUNIT BEI DER UMSETZUNG VON HOLZPELLETS BEI VERSCHIEDENEN BETRIEBSBEDINGUNGEN.....	54
<b>ABBILDUNG 35:</b> VERGLEICH DER BATCHANLAGE UND EINER PILOTANLAGE ÜBER DIE UNTERSCHIEDLICHEN BRENNSTOFFE HOLZPELLETS UND HÜHNERMISTPELLETS MIT DEM OC ILMENIT.....	57
<b>ABBILDUNG 36:</b> VERGLEICH DER BATCHANLAGE UND EINER PILOTANLAGE ÜBER DIE UNTERSCHIEDLICHEN SAUERSTOFFTRÄGER BEI DER VERBRENNUNG VON HOLZPELLETS.....	58

## Literaturverzeichnis

- [1] Cook, J., *Behauptung: „Der CO<sub>2</sub>-Anstieg ist nicht Ursache, sondern Folge des Klimawandels“*, in *Klimafakten.de*. 2010.
- [2] Lesch, K.-H., *Treibhauseffekt- Ursachen, Konsequenz, Strategien*, Umweltbundesamt, Editor. 1990: Wien.
- [3] Stocker, T. and D. Qin, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.
- [4] Hering, E. and W. Schulz, *Umweltschutztechnik und Umweltmanagement*. 2018, Wiesbaden: Springer Vieweg.
- [5] Schmidt, R. and C. Matulla, *Klimawandel in Österreich*. Vol. 6. 2009: innsbruck university press.
- [6] Umweltbundesamt. *Elfter Umweltkontrollbericht – Klimaschutz*. [cited 2016; REP-0600].
- [7] Agency, I.E., *CO<sub>2</sub> Emissions from fuel combustion* 2015.
- [8] Solomon, S., D. Qin, and M. Manning, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, 2007.
- [9] Walter, H., *Fortschrittliche Energieanlagen*, C.C.a. Storage, Editor. 2017: TU Wien.
- [10] Gibbins, J. and H. Chalmers, *Carbon capture and storage*. Energy Policy, 2008. 36(12): p. 4317-4322.
- [11] Pröll, T., et al., *Introduction and evaluation of a double loop staged fluidized bed system for post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents in a continuous temperature swing adsorption process*. Chemical Engineering Science, 2016. 141: p. 166-174.
- [12] Jansen, D., et al., *Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015: p. 167-187.
- [13] Anthony, E. and J. Ben, *Oxyfuel CFBC: status and anticipated development*. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2013(2): p. 116-123.
- [14] Tondl, G., *Oxyfuel Verbrennung von Klärschlamm*, in *Dissertation*. 2013, TU Wien: Wien.
- [15] Heiko, D., et al., *Development of the calcium looping CO<sub>2</sub> capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart*. Fuel, 2014: p. 23-37.
- [16] Metz, B., et al., *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. 2005, Cambridge: Cambridge University Press.
- [17] Kuckshinrichs, W.e.a., *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>*. 2010: Berlin.
- [18] Adánez, J., et al., *Chemical looping combustion of solid fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2018. 65: p. 6-66.
- [19] Adánez, J. and A. Abad, *Chemical-looping combustion: Status and research needs*. Proceedings of the Combustion Institute, 2018.
- [20] Adánez, J., et al., *Chemical looping combustion of solid fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2018: p. 6-66.
- [21] Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Solid fuels in chemical-looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008(2): p. 180-193.
- [22] Mattisson, T., A. Lyngfelt, and H. Leion, *Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009(1): p. 11-19.
- [23] Adánez, J., et al., *Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2004(2): p. 371-377.
- [24] Adanez, J., et al., *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012(2): p. 215-282.
- [25] Abad, A., et al., *Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2011(4): p. 689-702.

- [26] Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2009(4): p. 2307-2315.
- [27] Mayer, K., et al., *Chemical Looping Combustion Using Two Different Perovskite Based Oxygen Carriers: A Pilot Study*. Energy Technology, 2018.
- [28] Heinrich, S., *Neue Entwicklungen in der Partikel- und Wirbelschichttechnik*. Chemie Ingenieur Technik, 2013(3): p. 215-215.
- [29] M., B., *Mechanische Verfahrenstechnik*. 1. 2004: Weinheim : Wiley-VCH.
- [30] Scala, F., *Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification*. 2013.
- [31] Geldart, D., *Types of gas fluidization*. Powder technology. 1973: p. 292.
- [32] Wang, D. and F. L.-S., *Particle characterization and behavior relevant to fluidized bed combustion and gasification systems*. 2013.
- [33] Grace, J., A. Avidan, and T. Knowlton, *Circulating Fluidized Beds*. Balckie Academic and Professional, 1996.
- [34] Schmid, J., et al., *Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2012(3): p. 229-244.
- [35] Mayer, K., et al., *Chemical Looping Combustion Using Two Different Perovskite Based Oxygen Carriers: A Pilot Study*. Energy Technology, 2018. 6(12): p. 2333-2343.
- [36] Penthor, S.e.a., *First results from an 80 kW dual fluidized bed pilot unit for solid fuels at TU Wien*, in *5th International Conference on Chemical Looping*, S. Penthor, Editor. 2018, Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering of TU Wien: Park City, Utah, USA.
- [37] Ohlemüller, P., J. Ströhle, and B. Epple, *Chemical looping combustion of hard coal and torrefied biomass in a 1 MW th pilot plant*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017: p. 149-159.
- [38] Parzer, S., *Design, Errichtung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage für innovative Wirbelschichtprozesse*, in *Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften*. 2018, TU Wien: Wien.
- [39] Mayer, K., *Ilmenite and mixtures with Olivine as oxygen carriers in a chemical looping combustion pilot plant*, in *Fakultät für Technische Chemie | Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften* 2010, TU Wien: Wien.
- [40] Kolbitsch, P., et al., *Characterization of Chemical Looping Pilot Plant Performance via Experimental Determination of Solids Conversion*. Energy & Fuels, 2009. 23(3): p. 1450-1455.
- [41] Piesenberger, S., *Evaluierung von Mn-basierten Sauerstoffträgern für Chemical Looping Combustion*, in *Technische Universität Wien | Fakultät für Technische Chemie | Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften*. 2018: Technische Universität Wien. p. 85.
- [42] Arlt, S., *Untersuchung zu Chemical Looping Combustion biogener Reststoffe an einer Laborwirbelschicht*, in *E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften*. 2019, TU Wien: Wien.