



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Diplomarbeit

# Untersuchung zu Chemical Looping Combustion biogener Reststoffe an einer Laborwirbelschicht

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

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Stefan Sebastian Arlt**

01125771

Wien, Jänner 2019

## Danksagung

*Als Erstes möchte ich mich bei **Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer** für die Ermöglichung meiner Diplomarbeit bedanken.*

*Mein besonderer Dank gilt **Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan Penthor** für die Betreuung meiner Diplomarbeit, bei der er mir stets mit seiner umfangreichen Erfahrung auf dem Gebiet der Chemical Looping Combustion zur Seite gestanden ist.*

*Weiters richtet sich mein Dank an **Projektass. Dipl.-Ing. Stephan Piesenberger**, für die Einschulung an der Versuchsanlage und die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.*

*Darüber hinaus danke ich den Mitarbeitern der Projektgruppe Zero Emission Technologies, die mich ausgesprochen freundlich aufgenommen haben, für das gute Arbeitsklima.*

## **Kurzfassung**

Um den seit Beginn der industriellen Revolution rasant steigenden Bedarf an Primärenergie zu decken, werden bis heute größtenteils fossile Energieträger verwendet, was in der Atmosphäre zu einem Anstieg der Kohlendioxidkonzentration auf über 400 ppm geführt hat. Durch die erhöhte Konzentration wird der Treibhauseffekt der Erde verstärkt, wodurch es zur globalen Erwärmung kommt. Im 2015 abgeschlossenen Übereinkommen von Paris haben sich die Mitgliedsstaaten der UNFCCC dazu verpflichtet, die globale Erwärmung gegenüber dem vorindustriellen Niveau auf deutlich unter 2 °C zu beschränken. Da fossile Energieträger mittelfristig zur Deckung des weltweiten Energiebedarfs unverzichtbar sind, ist Carbon Capture and Storage eine wichtige Maßnahme zur Vermeidung neuer Emissionen. Soll die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C beschränkt werden, ist es jedoch nicht genug, nur neue Emissionen zu verhindern, sondern es muss in Zukunft auch aktiv Kohlendioxid aus der Atmosphäre entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch die Nutzung von Biomasse in Kombination mit Kohlendioxidabscheidung erfolgen.

Chemical Looping Combustion ist ein vielversprechender Verbrennungsprozess mit integrierter Kohlendioxidabscheidung, bei dem der Brennstoff nicht in direkten Kontakt mit Luft gebracht wird. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff wird stattdessen mit Hilfe eines Sauerstoffträgers aus der Luft zum Brennstoff transportiert. Das erzeugte Abgas besteht hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf, welcher auskondensiert werden kann, wodurch eine energieaufwändige Gastrennung wie bei anderen Abscheidetechnologien entfällt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche zur Chemical Looping Combustion von festen, biogenen Brennstoffen durchgeführt. Als Versuchsanlage wurde ein Batch-Reaktor im Labormaßstab verwendet. In Vorbereitung auf die Versuche wurde die Anlage mit einer einfach zu bedienenden, eigenständigen Gasversorgung ausgestattet. Die Bedienelemente wurden auf einem Bedienpanel zusammengefasst. Um die Probenentnahmeverrichtung für Feststoffproben auf eine etwaige Selektivität zu untersuchen, wurden an verschiedenen Versuchspunkten im kalten Betrieb Proben entnommen und deren Partikelgrößenverteilung mit der des Bettmaterials vor und nach dem Versuch verglichen. Aus den Ergebnissen dieses Versuchs konnte keinerlei Selektivität der Probenentnahmeverrichtung festgestellt werden. Als Nächstes wurde der Einfluss des Schneckenpflügelvolumenstroms auf die Brennstoffeinbringung untersucht. Es stellte sich heraus, dass der bislang verwendete Volumenstrom zu gering war, um den Brennstoff in das Bett der Wirbelschicht zu drücken, was sich in einer schlechten Umsetzung des Brennstoffs äußerte. Abschließend wurde ein Vergleich von Holz, Rinde und Hühnermist zu Braunkohle durchgeführt, bei dem die Eignung zur Anwendung in Chemical Looping Combustion untersucht wurde. Zwar stellte sich heraus, dass die Braunkohle am besten umgesetzt wurde, die Ergebnisse, die mit den biogenen Brennstoffen erreicht wurden, standen denen der Braunkohle jedoch nicht in viel nach.

## Abstract

Since the beginning of the industrial revolution, mainly fossil fuels were used to meet the rapidly increasing demand in primary energy, which led to an increase in carbon dioxide concentration to more than 400 ppm. The increase in carbon dioxide concentration in turn led to a reinforcement of the greenhouse effect, which caused global warming. In 2015 members of the UNFCCC committed to limit the increase in global temperature to well below 2 °C above pre-industrial levels. Since fossil fuels will be essential to cover the global energy demand in the midterm, carbon capture and storage is an important tool to prevent new emissions to the atmosphere. To reach the goal of limiting global warming to well below 2 °C, it is not enough to only prevent further emissions, but actions have to be taken to actively remove carbon dioxide from the atmosphere. This could be done for example by using biomass in combination with carbon dioxide capture.

Chemical looping combustion is a promising combustion process with inherent carbon dioxide capture. Direct contact between the fuel and air is avoided by transporting the oxygen needed for the combustion by means of an oxygen-carrier. The produced flue gas consists mainly of carbon dioxide and water vapor, which can be easily separated by condensation and therefore avoiding an energy-intensive gas separation step present in other capture technologies.

During the present thesis several experiments were made to research chemical looping combustion of solid, biogenic fuels using a bench-scale batch reactor. In preparation for the experiments the experimental plant was retrofitted with a standalone gas supply. All operating elements were mounted to an easy-to-handle control panel. To test the solid sampling device for any selectivity regarding the particle size that may arise, the particle size distributions of several solid samples have been compared to the particle size distributions of the bed material before and after the experiment. From the obtained results no selectivity whatsoever could be found for the solid sampling device. Next the impact of the volumetric flow rate of the screw-conveyor flush on the fuel insertion into the reactor was investigated. Turns out, the volumetric flow rate previously used was too low to push the solid fuel into the reactor bed, which resulted in poor fuel conversion. Last but not least, wood, bark and chicken manure were tested and compared with lignite regarding their viability in chemical looping combustion. The overall best conversion was reached using lignite as expected, but the conversion reached for biogenic fuels was not far behind.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Klimawandel.....	1
1.2	Zukünftige Entwicklung .....	3
1.3	CO <sub>2</sub> -Abscheidung und -Speicherung.....	5
1.3.1	Abtrennung.....	6
1.3.2	Biomasse-CCS .....	8
1.3.3	Speicherung.....	8
1.3.4	Nutzung .....	9
1.4	Ziel dieser Arbeit .....	10
2	Theoretische Grundlagen .....	11
2.1	Wirbelschichttechnik .....	11
2.1.1	Definition und Anwendungen .....	11
2.1.2	Charakterisierung von Schüttgütern .....	11
2.1.3	Betriebszustände einer Wirbelschicht .....	13
2.1.4	Druckabfall in der Wirbelschicht .....	14
2.1.5	Zustandsdiagramme .....	15
2.2	Chemical Looping Combustion.....	17
2.2.1	Grundprinzip .....	17
2.2.2	Reaktorkonzepte.....	18
2.2.3	Chemical Looping Combustion mit festen Brennstoffen.....	20
2.2.4	Sauerstoffträger .....	22
3	Versuchsanlage.....	25
3.1	Aufbau der Versuchsanlage.....	25
3.2	Wirbelschichtreaktor .....	28
3.3	Gasmessstrecke.....	30
3.4	Umbau der Gasversorgung .....	31
4	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung.....	34
4.1	Validierung der Entnahmevorrichtung für Feststoffproben .....	34
4.1.1	Aufgabenstellung .....	34
4.1.2	Versuchsdurchführung .....	34
4.1.3	Auswertung .....	36
4.2	Einfluss des Schneckenpflügelvolumenstroms.....	38
4.2.1	Aufgabenstellung .....	38

4.2.2	Versuchsdurchführung .....	38
4.2.3	Auswertung .....	41
4.3	Vergleich diverser biogener Reststoffe .....	43
4.3.1	Aufgabenstellung .....	43
4.3.2	Versuchsdurchführung .....	43
4.3.3	Auswertung .....	45
5	Ergebnisse und Diskussion.....	47
5.1	Validierung der Entnahmevorrichtung für Feststoffproben .....	47
5.1.1	Vergleich des Partikeldurchmessers.....	47
5.1.2	Vergleich der Verteilungsdichten und Verteilungssummen .....	47
5.1.3	Vergleich der Probenmengen .....	49
5.2	Einfluss des Schneckenpflügelvolumenstroms.....	50
5.2.1	Ergebnisse der Gasanalyse .....	50
5.2.2	Diskussion .....	54
5.3	Vergleich diverser biogener Reststoffe .....	55
5.3.1	Ergebnisse der Gasanalyse .....	55
5.3.2	Ergebnisse der Feststoffanalyse .....	58
5.3.3	Diskussion .....	59
6	Fazit.....	60
6.1	Zusammenfassung .....	60
6.2	Ausblick.....	61
7	Symbolverzeichnis .....	62
8	Abkürzungen .....	64
9	Abbildungsverzeichnis .....	65
10	Literaturverzeichnis.....	67

# 1 Einleitung

## 1.1 Klimawandel

Seit dem Beginn der industriellen Revolution Mitte des 18. Jahrhunderts hat sich der Weltenergiebedarf mehr als verzehnfacht. Die treibenden Gründe dafür sind einerseits das rasante Bevölkerungswachstum in den vergangenen zwei Jahrhunderten und andererseits das enorme Wirtschaftswachstum und dem damit verbundenen steigenden Wohlstand. Die Beziehung zwischen Wirtschaftswachstum und Energieverbrauch ist wechselseitig: einerseits stellt das Vorhandensein einer ausreichend guten Energieversorgung eine Grundvoraussetzung für Wirtschaftswachstum dar, andererseits erhöht sich durch eine steigende Wirtschaftsleistung die Nachfrage nach Energie. [1]

Wurden seit der Neolithischen Revolution ca. 10.000 v. Chr. ausschließlich erneuerbare Energieträger genutzt, konnte die exponentiell steigende Nachfrage nach Primärenergie ab 1850 nicht mehr aus diesen erneuerbaren Energieträgern gestillt werden und es wurden vorwiegend fossile Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas genutzt (Abbildung 1-1). [1]

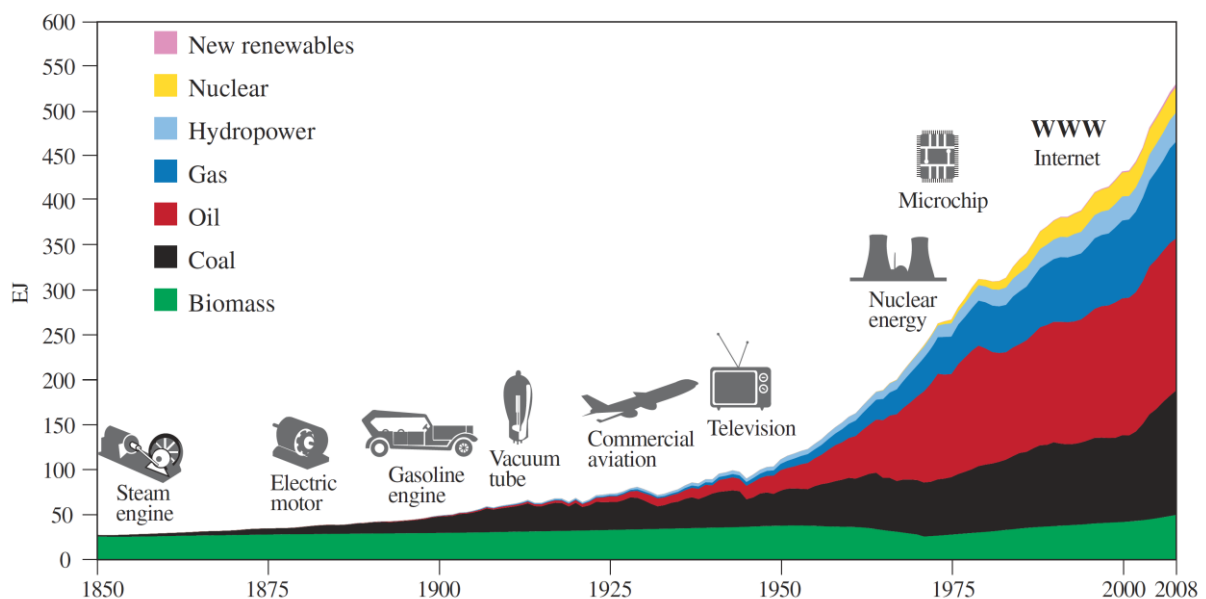


Abbildung 1-1: Weltweiter Verbrauch an Primärenergie, aufgeschlüsselt nach Energieträgern [1]

Durch den Verbrauch fossiler Energieträger sind die von Menschen verursachten Treibhausgasemissionen seit der vorindustriellen Ära stetig gestiegen (Abbildung 1-2), was zu noch nie in den letzten 800.000 Jahren dagewesenen Konzentrationen von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>) und Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) in der Atmosphäre geführt hat. [2]

Seit der Industrialisierung ist es so zu einer menschlich verursachten Gesamtemission von ca. 530 Mrd. Tonnen CO<sub>2</sub> gekommen. Dies hat zu einem Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration um über 120 ppm vom vorindustriellen Niveau von ca. 280 ppm auf mittlerweile über 400 ppm geführt. Rein rechnerisch würden die Emissionen sogar zu einem Anstieg von 250 ppm führen, jedoch findet sich nicht das gesamte emittierte CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre wieder, weil diese nur eines von vielen Reservoirs im Kohlenstoffzyklus darstellt. Der Rest wurde von Pflanzen, dem Erdreich und vom Meer aufgenommen. [3]

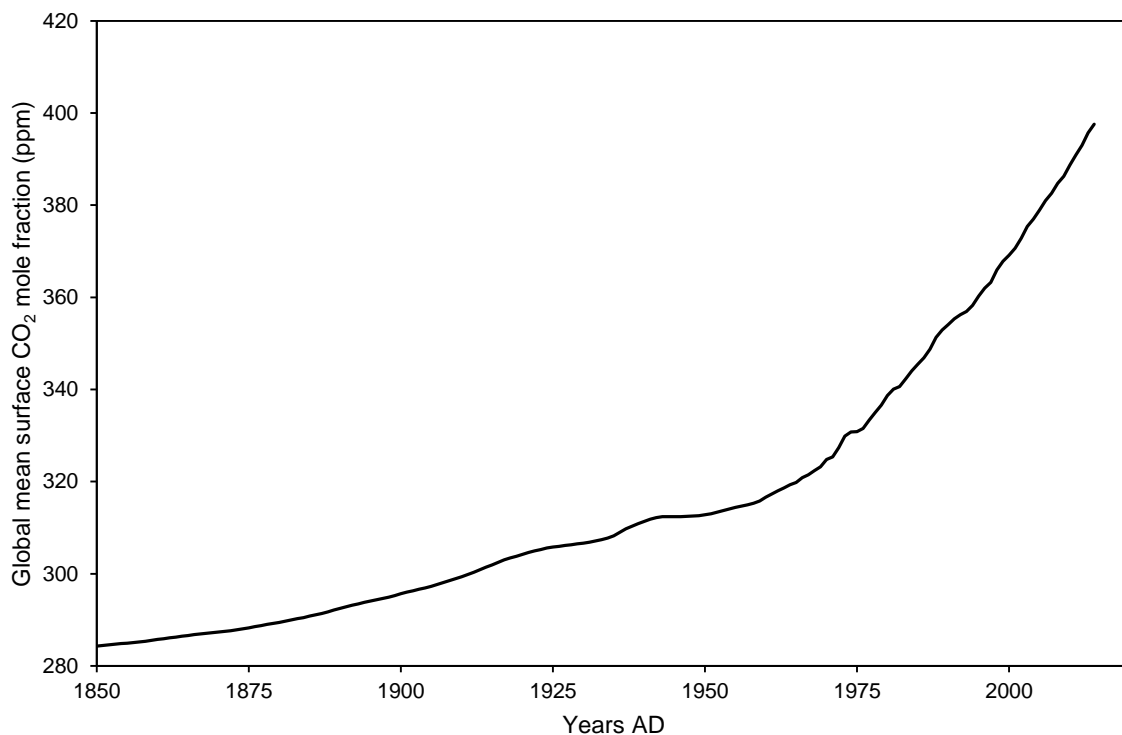


Abbildung 1-2: Globaler durchschnittlicher CO<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil in der Luft. Reproduziert aus [4]

Zwar wurde die symbolische Grenze von 400 ppm in der Vergangenheit schon mehrmals überschritten, jedoch unterliegt die CO<sub>2</sub>-Konzentration zyklischen Schwankungen, welche vom Wechsel der Jahreszeiten und dem damit verbundenen Wachstum und Abbau von Vegetation herrühren. Der Jahrestiefstwert wird jährlich im September erreicht, wenn die Aufnahme von CO<sub>2</sub> durch die Vegetation abschwächt und durch die Abgabe von CO<sub>2</sub> durch den Boden überstiegen wird. Seit September 2016 gilt der CO<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil von 400 ppm als dauerhaft überschritten, da diese Konzentration zum ersten Mal selbst am Jahrestiefstwert nicht mehr unterschritten werden konnte. [5, 6]

Die Emission von Abermillionen Tonnen CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre stellt einen drastischen Eingriff in den Kohlenstoffzyklus der Erde dar, dessen Folgen sich in den vergangenen Jahrzehnten deutlich zeigten. Das Klimasystem der Erde wird von der Sonne angetrieben, welche Energie in Form von kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung, überwiegend im sichtbaren Spektrum, liefert. Etwa die Hälfte der auf der Erde ankommenden Strahlung wird von der Erdoberfläche und rund 20 % von der Atmosphäre absorbiert. Der Rest der Strahlung wird von Gasen, Aerosolen, Wolken und Schneeflächen direkt zurück in den Weltraum reflektiert. Die Erde gibt ebenfalls Energie ab, jedoch aufgrund der niedrigeren Temperatur in Form von langwelliger



Infrarotstrahlung. Da sich die ein- und ausgehende Strahlung annähernd im Gleichgewicht befinden, herrschte über Jahrhunderte eine relativ konstante Erdtemperatur. Die abgegebene langwellige Strahlung kann die Atmosphäre, jedoch nicht wie die kurzwellige ungehindert passieren. Sie wird größtenteils von gewissen Bestandteilen der Atmosphäre, den sogenannten Treibhausgasen Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan und Distickstoffmonoxid, absorbiert, was zur Erwärmung der unteren atmosphärischen Schichten führt. Der größte Beitrag zur Erwärmung der Erde stammt von der durch anthropogene Emissionen verursachten erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentration der Erdatmosphäre. Die vom Mensch verursachten Treibhausgasemissionen, zusammen mit anderen anthropogenen Faktoren, haben so zu einer Zunahme an Energie im Klimasystem geführt, welche sich in der globalen Erwärmung äußert. [2, 7]

Die global gemittelte Erwärmung der kombinierten Land- und Ozeanoberflächentemperatur betrug 2012, gegenüber dem Jahr 1880, bereits 0,85 °C und jedes der vergangenen drei Jahrzehnte war fortlaufend das wärmste aller vorhergehenden Jahrzehnte seit 1850. Jedoch wird nur ein kleiner Teil der von der Erde aufgenommenen Energie, nämlich rund 1 %, in der Atmosphäre gespeichert. Über 90 % der akkumulierten Energie tragen stattdessen zur Erwärmung der Ozeane bei. Die gestiegene Oberflächentemperatur hatte in den vergangenen Jahrzehnten auch das Abschmelzen des Grönländischen und Antarktischen Eisschildes sowie von Gletschern und das Auftauen von Permafrostböden zur Folge. Dies hat von 1901 bis 2010 zu einem Anstieg des mittleren globalen Meeresspiegels um 0,19 m geführt. Außer dem Anstieg der Erdtemperatur wurden seit 1950 aber auch noch zahlreiche andere Veränderungen des Klimas beobachtet, die höchstwahrscheinlich auf den menschlichen Einfluss zurückzuführen sind. Beispiele hierfür sind unter anderem eine Häufung warmer Temperaturextreme, eine Zunahme extrem hoher Meeresspiegel und der Anstieg von schweren Niederschlägen in zahlreichen Regionen. Die erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration der Atmosphäre beeinflusst das Ökosystem auch abgesehen vom Treibhauseffekt. So haben die Ozeane rund 30 % des von Menschen seit der Industrialisierung emittierten CO<sub>2</sub> absorbiert, was zu einer Versäuerung der Ozeane führt. [2]

## 1.2 Zukünftige Entwicklung

Maßgeblich bestimmend für die Erdoberflächentemperatur Ende des 21. Jahrhunderts und darüber hinaus sind die kumulativen CO<sub>2</sub>-Emissionen, wobei mehrere Beweisketten einen starken, konsistenten, fast linearen Zusammenhang zeigen. Da die Treibhausgasemissionen sowohl von der sozioökonomischen Entwicklung, als auch von der Klimapolitik abhängen, streuen die Prognosen für die zukünftige Entwicklung über einen weiten Bereich. [2]

Die Arbeitsgruppe III des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) hat basierend auf den Daten zahlreicher wissenschaftlicher Publikationen vier Szenarien (Abbildung 1-3) entwickelt, die Vorhersagen über den Verlauf der Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre im 21. Jahrhundert treffen. Diese Szenarien, Representative Concentration Pathways (RCP) genannt, ergeben sich aus den Faktoren Bevölkerungsgröße, wirtschaftliche Aktivität, Lebensstil, Energienutzung, Landnutzungsmustern, Technologie und Klimapolitik. Sie sind nach der Zunahme des Strahlungsantriebs (in W/m<sup>2</sup>) im Jahr 2100 relativ zum vorindustriellen Niveau benannt und sind auf Basis der Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre (in ppm CO<sub>2</sub>-eq) zum Ende des Jahrhunderts definiert. Die RCPs umfassen ein striktes Minderungsszenario

(RCP2.6), ein Szenario mit sehr hohen Treibhausgasemissionen (RCP8.5) sowie zwei dazwischenliegende Szenarien (RCP4.5 und RCP6.0). Die Basisszenarien, ohne zusätzliche Bemühungen die Treibhausgasemissionen zu reduzieren, werden durch die Szenarien RCP6.0 sowie RCP8.5 repräsentiert und führen zu einer Treibhausgaskonzentration von über 1000 ppm CO<sub>2</sub>-eq am Ende dieses Jahrhunderts. [2]

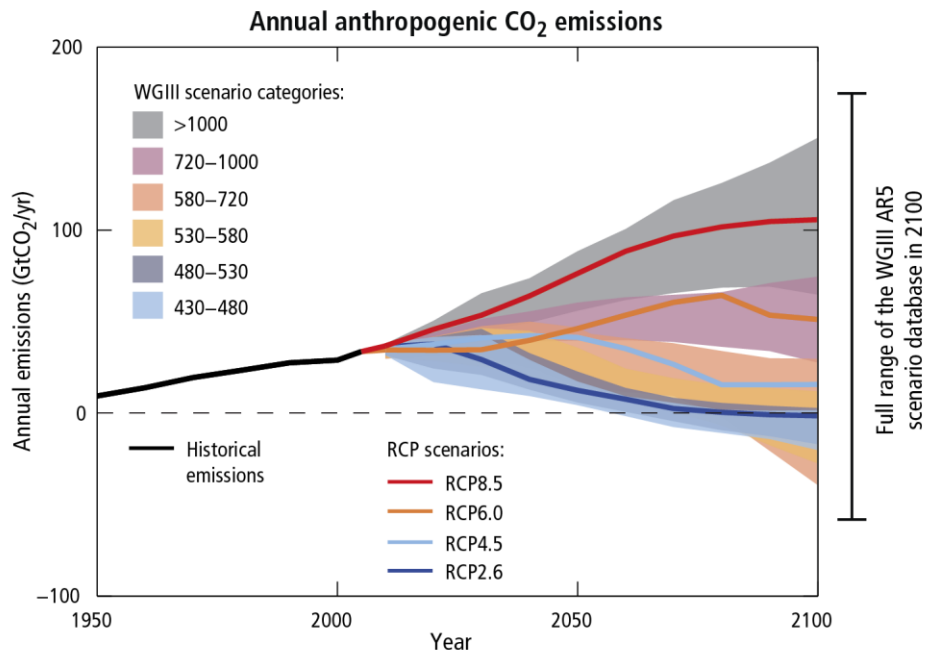


Abbildung 1-3: Jährliche CO<sub>2</sub>-Emissionen in den unterschiedlichen RCP Szenarien [2]

Da zwischen der Erderwärmung und der kumulativen CO<sub>2</sub>-Emissionen quasi ein linearer Zusammenhang besteht, wird jedes bestimmte Erwärmungsniveau durch eine gewisse Menge an kumulativen CO<sub>2</sub>-Emissionen charakterisiert (Abbildung 1-4). Um ein gewisses Erwärmungsniveau nicht zu überschreiten, setzt eine höhere Emission in früheren Jahrzehnten später eine niedrigere Emission voraus. Die Erwärmung, die durch CO<sub>2</sub>-Emissionen verursacht wurde, ist jedoch über mehrere Jahrhunderte praktisch irreversibel, es sei denn das CO<sub>2</sub> wird aktiv aus der Atmosphäre entfernt. [2]

Kurzfristig, im Zeitraum von 2016 – 2035, ist die mittlere globale Erdoberflächenerwärmung relativ zu 1986 – 2005 in allen vier RCPs ähnlich und liegt im Bereich von 0,3 – 0,7 °C. Ab Mitte des 21. Jahrhunderts hängt jedoch das Ausmaß der resultierenden Erwärmung maßgeblich vom beschrifteten Emissionsszenario ab. Werden keine zusätzlichen Maßnahmen getroffen, um die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren, wird RCP6.0 oder RCP8.6 beschriftet und die mittlere globale Erwärmung zum Ende des Jahrhunderts relativ zu 1986 – 2005 mit hoher Wahrscheinlichkeit 2 °C übersteigen. Für RCP8.6 liegt der wahrscheinliche Bereich der Erwärmung sogar zwischen 2,6 °C und 4,8 °C. Der RCP2.6 stellt jenes Szenario dar, in dem die globale Erwärmung gegenüber dem vorindustriellen Niveau voraussichtlich auf unter 2 °C beschränkt bleibt. Dieser setzt jedoch eine beträchtliche Reduktion der Emissionen über die kommenden Jahrzehnte und nahezu keine Treibhausgasemissionen mehr gegen Ende des Jahrhunderts und darüber hinaus voraus. [2]

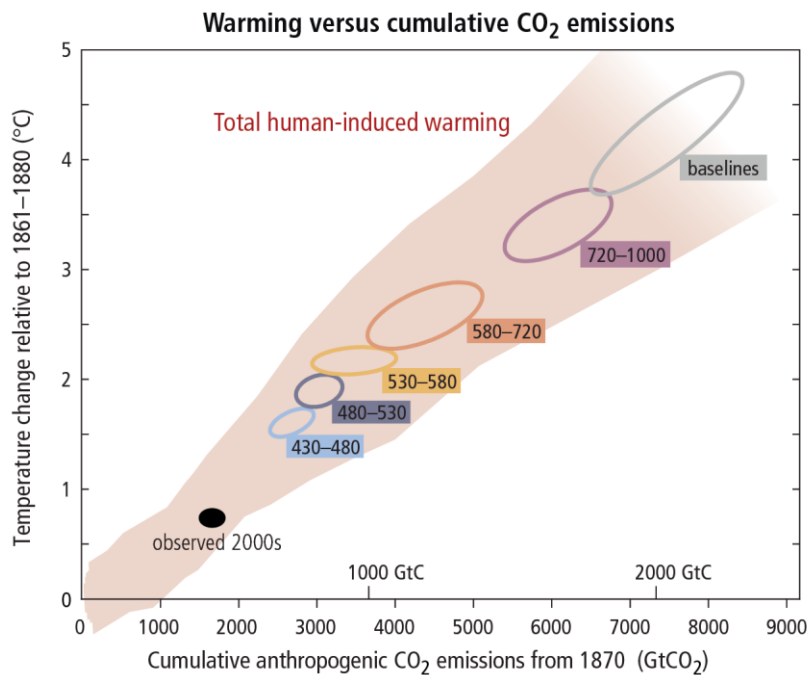


Abbildung 1-4: Global gemittelte Erdoberflächenerwärmung in Abhängigkeit von der kumulativen CO<sub>2</sub>-Emission [2]

Am 12. Dezember 2015 wurde auf der 21. UN-Klimakonferenz in Paris das Übereinkommen von Paris abgeschlossen. Im sogenannten Paris Agreement, welches die Nachfolge des Kyoto-Protokolls von 1997 darstellt, verpflichteten sich die Mitgliedsstaaten der United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) die Klimaerwärmung gegenüber dem vorindustriellen Niveau auf deutlich unter 2 °C zu begrenzen. Um die Klimaerwärmung zu bekämpfen, gibt es viele Wege der Anpassung und Minderung, wobei keine einzelne Maßnahme allein ausreichend ist. Zu den Maßnahmen, die den größten Beitrag zur Emissionsreduktion beitragen werden, gehören die Erhöhung der Energieeffizienz, die Nutzung erneuerbarer Energie, der Umstieg auf kohlenstoffärmere Brennstoffe, die Nutzung von Kernenergie sowie die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS). Eine erfolgreiche Umsetzung hängt von der Zusammenarbeit auf allen Ebenen ab und kann durch Ansätze unterstützt werden, die Anpassungs- und Minderungsstrategien mit anderen gesellschaftlichen Zielen verknüpfen. [2, 8, 9]

### 1.3 CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung

Carbon Capture and Storage ist ein Begriff unter dem verschiedene Technologien zur Abscheidung von Kohlendioxid in industriellen Prozessen sowie die Speicherung in Lagerstätten zusammengefasst werden. Mittelfristig sind fossile Energieträger zur Deckung des weltweiten Primärenergiebedarfs unverzichtbar [10]. Um das im Übereinkommen von Paris festgelegte Ziel, die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu beschränken, zu erreichen, sind Technologien notwendig, welche eine Nutzung fossiler Energieträger, ohne die damit verbundene Emission von Treibhausgasen, erlauben. Laut der International Energy Agency (IEA) ist CCS ein Hauptfaktor für die Reduktion der globalen Emissionen und wird bis 2050 12 % zur kumulativen Emissionsreduktion beitragen [11].

### 1.3.1 Abtrennung

Da aufgrund des enormen Volumens nicht das gesamte Abgas, das in industriellen Prozessen anfällt, gespeichert werden kann, muss das klimawirksame CO<sub>2</sub> aus dem Abgas entfernt werden. Dadurch kann, abhängig von der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas, eine Volumenstromreduktion von 80-99 % erreicht werden. Der Trennaufwand ist umso höher, je geringer die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas ist. Deshalb wird CO<sub>2</sub>-Abscheidung vorwiegend an sogenannten Punktquellen, wie zum Beispiel fossil befeuerten Großkraftwerken, durchgeführt, wo CO<sub>2</sub> in großen Mengen und in hoher Konzentration anfällt. Die Abscheidung aus der Atmosphäre oder bei kleineren, möglicherweise mobilen Quellen ist im Gegensatz zu Punktquellen deutlich aufwendiger und liegt deshalb nicht so sehr im Fokus der Entwicklung. Die herkömmlichen CO<sub>2</sub>-Abscheide-Systeme können in drei Kategorien unterteilt werden (Abbildung 1-5): Post-Combustion Capture, Pre-Combustion Capture und Oxyfuel Combustion. Findet die Abtrennung von CO<sub>2</sub> nach einer Verbrennung aus dem Abgas statt, spricht man von Post-Combustion Capture. Bei Pre-Combustion Capture hingegen, wird vor der Verbrennung der Brennstoff vergast und das CO<sub>2</sub> aus dem Synthesegas abgetrennt. Wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff anstatt mit Luft verbrannt, spricht man von Oxyfuel Combustion. [12, 13]

Post-Combustion Capture ähnelt bezogen auf die genannten CO<sub>2</sub>-Abscheidetechnologien einem konventionellen Kraftwerksprozess am meisten und kann daher relativ leicht in bestehenden Anlagen nachgerüstet werden [14]. Nach der üblichen Abgasbehandlung, bei der Stäube, Schwefel- und Stickoxide entfernt werden, erfolgt jedoch zusätzlich ein CO<sub>2</sub>-Abschideschritt. Die Abtrennung erfolgt in der Regel durch Absorption in einem Gaswäscher. Grundsätzlich sind aber auch andere chemische oder physikalische Verfahren, wie Adsorption oder Membranverfahren, möglich. Bei der Abtrennung mittels Absorption wird ein Großteil des CO<sub>2</sub> selektiv aus dem gereinigten Rauchgas durch eine Waschflüssigkeit, meistens Amine oder Ammoniak, absorbiert. Dadurch entsteht ein Abgas, das hauptsächlich aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf besteht. Die beladene Waschflüssigkeit wird in einem Desorber erhitzt, wodurch das CO<sub>2</sub> wieder abgegeben und die Waschflüssigkeit regeneriert wird. [13]

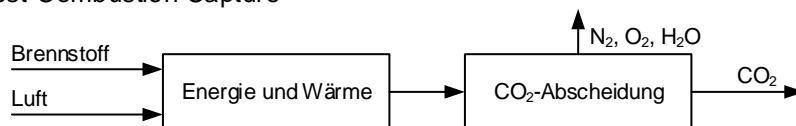
Pre-Combustion Capture entspricht im Grunde einen Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) mit einem, der energetischen Nutzung vorgeschaltetem, CO<sub>2</sub>-Abschideschritt. Dazu wird der feste kohlenstoffhaltige Brennstoff mit Wasserdampf und Luft zu einem Synthesegas vergast, das zum Großteil aus H<sub>2</sub> und CO besteht. Nach einem Gasreinigungsschritt wird unter der Zugabe von Wasserdampf eine Wasser-Gas-Shiftreaktion vollzogen, welche das Synthesegas in Wasserstoff und CO<sub>2</sub> überführt. Anschließend wird das CO<sub>2</sub> mittels Gaswäsche oder Membranen vom Wasserstoff getrennt. Bei der anschließenden energetischen Nutzung des so erzeugten Wasserstoffs fällt ein vollkommen CO<sub>2</sub>-freies Abgas an. [13]

Unter Oxyfuel Combustion versteht man die Verbrennung eines Brennstoffs mit reinem Sauerstoff. Das Verfahren wird wie Post-Combustion Capture in konventionellen Kraftwerken eingesetzt. Ein Nachrüsten setzt jedoch vergleichsweise größere Umbauarbeiten voraus. Der für die Verbrennung benötigte Sauerstoff muss zuvor in einer Luftzerlegungsanlage gewonnen werden. Da die Verbrennung mit reinem Sauerstoff zu sehr hohen Flammentemperaturen führt, wird ein Teil des Abgases rezirkuliert, um die Temperatur bei der Verbrennung zu regulieren.

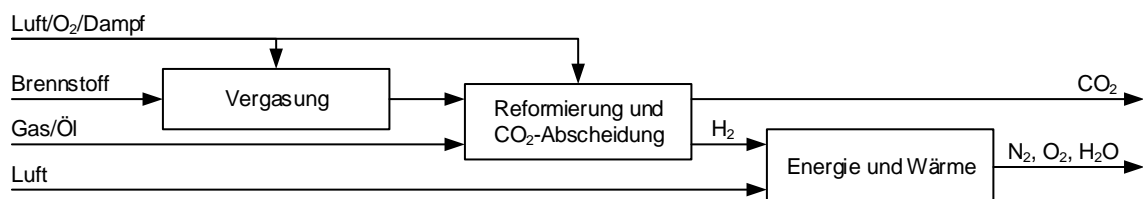
Durch die vorgeschaltete Luftzerlegung wird der Stickstoff aus dem Verbrennungsprozess abgetrennt, weswegen das entstehende Abgas hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf besteht. Der Wasserdampf kann durch Kondensation abgetrennt werden, wodurch ein sehr reiner  $\text{CO}_2$ -Strom entsteht. Im Gegensatz zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung mittels Absorption, Adsorption oder Membranen wird das  $\text{CO}_2$  bei Oxyfuel Combustion quasi vollständig zurückgehalten. [13, 14]

All den eben besprochenen  $\text{CO}_2$ -Abscheidesystemen ist eine energieaufwendige Gastrennung gemein, welche den Gesamtwirkungsgrad des Prozesses reduziert. Chemical Looping Combustion (CLC) lässt sich keinem der herkömmlichen  $\text{CO}_2$ -Abscheidesysteme zuordnen, da die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung durch eine räumliche Trennung von Brennstoff und Verbrennungsluft quasi in den Verbrennungsprozess integriert ist. Der für die Verbrennung benötigte Sauerstoff wird mit Hilfe eines Sauerstoffträgers aus der Luft zum Brennstoff transportiert, weswegen man, analog zu der Unterscheidung zwischen Post- und Pre-Combustion Capture, oft von Unmixed Combustion spricht. Das erzeugte Abgas besteht hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf, welcher auskondensiert werden kann, wodurch der hohe Energieaufwand, der zur Gastrennung bei anderen Abtrennprozessen nötig ist, entfällt. Aus diesem Grund wird CLC oft als  $\text{CO}_2$ -Abscheidetechnologie zweiter Generation bezeichnet [15].

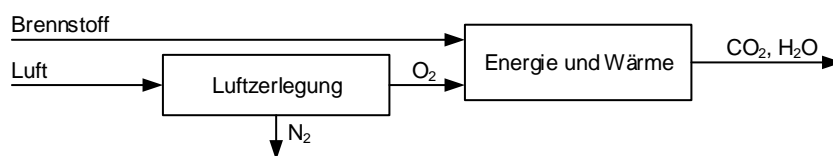
#### Post-Combustion Capture



#### Pre-Combustion Capture



#### Oxyfuel-Combustion



#### Chemical-Looping Combustion

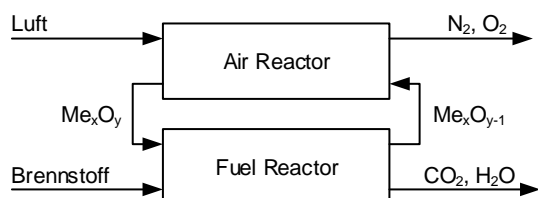


Abbildung 1-5:  $\text{CO}_2$ -Abscheidesysteme. Adaptiert aus [12]

Da es sich bei  $\text{CO}_2$ -Emissionen in der Regel um externe Kosten handelt und der Einsatz von CCS keinen direkten Anreiz, wie beispielsweise Leistungssteigerung, für die Industrie bietet, sind möglichst niedrige Kosten essenziell für den Erfolg von CCS-Technologien.

### 1.3.2 Biomasse-CCS

Der Einsatz von CCS-Technologien ermöglicht die Nutzung fossiler Brennstoffe, ohne zusätzlich CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre zu emittieren. Um die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C zu beschränken, ist es nicht genug, nur neue Emissionen zu verhindern, denn alle Klimaszenarien, die dieses Ziel erreichen, prognostizieren für das Ende des 21. Jahrhunderts geringere kumulative Emissionen als für den Zeitraum 2010-50. Dies bedeutet, dass in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts in großem Maße aktiv CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre entfernt werden muss, um höhere Emissionen in der ersten Hälfte zu kompensieren [9]. Biomasse stellt von Natur aus einen CO<sub>2</sub>-neutralen Energieträger dar, da bei der Nutzung genau die Menge CO<sub>2</sub> freigesetzt wird, die von der Pflanze während des Wachstums durch Photosynthese aus der Atmosphäre aufgenommen wurde. Durch den Einsatz von CCS-Technologien bei der energetischen Nutzung von Biomasse (Bioenergy with Carbon Capture and Storage, BECCS) können im Gegensatz zu CCS mit fossilen Energieträgern sogar negative Emissionen erreicht werden. Mit Hilfe von BECCS kann also bereits freigesetztes CO<sub>2</sub> wieder aus der Atmosphäre entfernt werden. [16]

### 1.3.3 Speicherung

Nach der Abtrennung muss das CO<sub>2</sub> von der Quelle zur Lagerstätte transportiert werden. Obwohl der CO<sub>2</sub>-Strom hochrein aus der Abscheidung kommt, können noch Reste von Wasserdampf, Stickoxiden oder anderen Verunreinigungen vorliegen. Um Korrosion zu vermeiden, sollte dieser jedoch weitgehend trocken und frei von H<sub>2</sub>S sein. Um das zu transportierende Volumen zu reduzieren, wird das CO<sub>2</sub> durch eine Verdichtung auf über 100 bar verflüssigt. Der Transport zum Speicherort kann per Pipeline, Schiff, Bahn oder LKW erfolgen, wobei die beiden Ersteren für den Transport großer Mengen über weite Strecken am besten geeignet sind. [12, 13]

Die derzeit am weitesten verbreitete Form der CO<sub>2</sub>-Speicherung ist die geologische Speicherung, bei der CO<sub>2</sub> untertage in salinen Aquifern, erschöpften Erdöl- und Erdgaslagerstätten oder nicht abbaubaren Kohleflözen gespeichert wird, welche sich sowohl an Land als auch unter dem Meer befinden können. Um als Lagerstätten in Betracht zu kommen, müssen diese eine hohe Speicherkapazität aufweisen, von einem undurchlässigen Barrieregestein überdeckt sein und einen ausreichend hohen Druck aufweisen. Die Speicherkapazität wird einerseits von der Art und andererseits von der lateralen Ausdehnung der Lagerstätte bestimmt. Bei den salinen Aquifern und den erschöpften Erdöl- bzw. Erdgaslagerstätten handelt es sich um eine volumetrische Speicherung im porösen Speichergestein, wohingegen bei nicht abbaubaren Kohleflözen adsorptive Speichermechanismen wirken. Das Speicherpotenzial in Porenspeichern wird jedoch vielfach höher geschätzt als das von tiefen Kohleflözen. Um das Speichervolumen von Lagerstätten optimal auszunutzen, muss das CO<sub>2</sub> eine möglichst hohe Dichte aufweisen. Mit steigender Tiefe erhöhen sich der Druck und die Temperatur in der Erdkruste, sodass ab einer Tiefe von rund 800 m der Druck hoch genug ist, um das CO<sub>2</sub> im überkritischen Zustand zu halten. Wird das CO<sub>2</sub> in das Speichergestein injiziert, verdrängt es das Formationswasser und steigt auf, bis es eine undurchlässige Gesteinsschicht erreicht. Dauerhaft wird das CO<sub>2</sub> durch verschiedene physikalische und chemische Speichermechanismen gebunden. Vorerst liegt der Großteil als freies CO<sub>2</sub> in der überkritischen Phase und kapillar im Porenraum gebunden vor.

Ein Teil des CO<sub>2</sub> ist im Formationswasser gelöst und reagiert mit der Zeit teilweise zu Karbonaten, wodurch die Speichersicherheit langfristig erhöht wird. Die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub> ist dennoch sehr umstritten. Da zur Injektion von CO<sub>2</sub> in die Lagerstätte ein höherer Druck als der initiale Reservoirdruck notwendig ist, kann es bei der Einbringung zu seismologischen Bewegungen in Form von kleineren Erdbeben kommen. Darüber hinaus sind im Falle einer Leckage, aufgrund der erhöhten CO<sub>2</sub>-Konzentration, Gefahr für den Menschen, fatale Schäden an der Tier- und Pflanzenwelt sowie die Kontamination des Grundwassers zu befürchten. [12, 13]

Technisch denkbar wäre auch eine ozeanische Speicherung, bei der das CO<sub>2</sub> von Schiffen oder fixen Plattformen aus in den Ozean injiziert werden könnte. Da CO<sub>2</sub> ab einer Tiefe von 3000 m eine höhere Dichte als das Meerwasser besitzt, würden dadurch CO<sub>2</sub>-Seen am Meeresgrund entstehen, welche sich mit der Zeit im Meerwasser lösen würden. Die Ozeane besitzen aufgrund ihrer schieren Größe ein enormes Speicherpotenzial und enthalten von Natur aus 50-mal mehr Kohlenstoff als die Atmosphäre. Durch das Lösen von CO<sub>2</sub> in der Tiefsee könnte dieses wahrscheinlich für Jahrhunderte gespeichert bleiben. Aufgrund der zu erwartenden, umfangreichen negativen Auswirkungen auf das Ökosystem des Ozeans, ist diese Art der Speicherung mittlerweile aber keine wahre Option mehr. [12, 13]

Eine weitere Möglichkeit ist die mineralische Carbonatisierung, bei der CO<sub>2</sub> durch die Reaktion mit Erdalkalimetalloxiden, wie Calciumoxid oder Magnesiumoxid, zu Carbonaten, wie Calciumcarbonat bzw. Magnesiumcarbonat, gebunden wird. Da diese Verbindungen auch über einen langen Zeitraum stabil sind, könnten diese zum Beispiel in aufgelassenen Minen deponiert oder im Straßenbau eingesetzt werden. Erdalkalimetalloxiden sind in quasi unerschöpflicher Menge in der Erdkruste sowie in kleineren Mengen in industriellen Abfällen vorhanden. Aufgrund des hohen Energiebedarfs des Carbonatisierungsprozesses, sowie der Umwelteinwirkungen durch Abbau und Deponierung, ist diese Art der Speicherung jedoch von untergeordneter Bedeutung. [12]

### **1.3.4 Nutzung**

In Österreich wurde 2011 die geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>, mit Ausnahme von Forschungszwecken, verboten und auch in anderen Staaten der EU sind die politischen Rahmenbedingungen schwierig [17]. Als eine Alternative, um das CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre fernzuhalten, ist deshalb die industrielle Nutzung von großem Interesse. Die Prozesskette, in der als letzter Schritt die Nutzung anstatt der Speicherung steht, wird oft als Carbon Capture and Recycling (CCR) oder auch als Carbon Capture and Utilization (CCU) bezeichnet. Industrielle Nutzungsmöglichkeiten für CO<sub>2</sub> gibt es viele und oft wird die physikalische, chemische und biologische Nutzung unterschieden.

Bei der physikalischen Nutzung werden überwiegend die Eigenschaften des reinen CO<sub>2</sub> genutzt. Eine Nachfrage besteht zum Beispiel in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, wobei gerade hier extreme Reinheitsanforderungen bestehen. Des Weiteren findet CO<sub>2</sub> als Kältemittel in Klimaanlageanlagen, als Lösemittel in Extraktionsprozessen oder als Inertgas Verwendung. In der Erdölindustrie wird CO<sub>2</sub> zur sogenannten Enhanced Oil Recovery (EOR), zur Erhöhung

der Ausbeute in bereits erschöpften Erdöllagerstätten, genutzt. Zurzeit wird in EOR-Anwendungen jedoch großteils kein aus industriellen Prozessen abgeschiedenes, sondern CO<sub>2</sub> aus natürlichen Vorkommen eingesetzt. Wird das CO<sub>2</sub> chemisch genutzt, dient es in der Regel als C<sub>1</sub>-Baustein zur Synthese von Chemikalien. Häufig werden aus CO<sub>2</sub> zum Beispiel Methan, Methanol, Harnstoff, Ameisensäure, Zyklische Karbonate, Calcit oder Hydrocalcit hergestellt. Da CO<sub>2</sub> jedoch ein relativ reaktionsträges Molekül ist, sind für die chemische Nutzung energiereiche Reaktionspartner und geeignete Katalysatoren Voraussetzung. Biologisch kann CO<sub>2</sub> zum Beispiel durch den Einsatz in Gewächshäusern zur Verbesserung des Pflanzenwachstums genutzt werden. [12, 13]

Um durch die Nutzung des CO<sub>2</sub> eine nachhaltige Speicherung in kohlenstoffhaltigen Produkten zu erreichen, muss die Lebensdauer sehr lange und die Nachfrage entsprechend hoch und anhaltend sein. In den meisten Fällen ist die Lebensdauer der hergestellten Produkte jedoch beträchtlich geringer als die für die langfristige Speicherung interessante Zeitspanne. Außerdem sind die Möglichkeiten zur industriellen Nutzung verglichen mit der Menge an anthropogenen Emissionen sehr gering, weswegen das IPCC davon ausgeht, dass durch die industrielle Nutzung von abgeschiedenem CO<sub>2</sub> nur ein kleiner Beitrag zur Bekämpfung des Klimawandels geleistet werden kann. [12, 13]

#### **1.4 Ziel dieser Arbeit**

In dieser Arbeit soll eine Auswahl von biogenen Reststoffen auf ihre Tauglichkeit für den Einsatz in CLC-Prozessen untersucht werden. Dafür wird ein Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab verwendet, der als Batch-Reaktor betrieben wird. In Vorbereitung auf die Versuche soll die verwendete Laboranlage mit einer eigenständigen, einfach zu bedienenden Gasversorgung nachgerüstet werden. Außerdem soll die Entnahmevorrichtung für Feststoffproben auf etwaige Selektivität überprüft sowie die Funktionalität der bisher verwendeten Brennstoffeinbringung von festen Brennstoffen untersucht werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Wirbelschichttechnik

#### 2.1.1 Definition und Anwendungen

Wird eine Schüttung von Feststoffpartikeln von unten mit einem Gas oder einer Flüssigkeit durchströmt, stellt sich ab einer gewissen Fluidgeschwindigkeit ein Zustand ein, in dem die Schüttschicht aufgelockert wird und die Partikel durch den Fluidstrom in Schwebelage gehalten werden. Makroskopisch weist die Schicht dann flüssigkeitsähnliches Verhalten auf, weswegen man vom „Fluidisieren der Schüttschicht“ spricht. Dieser Zustand wird Wirbelschicht genannt und zeichnet sich durch viele vorteilhafte Grundeigenschaften und –vorgänge aus:

- hohe Relativgeschwindigkeit zwischen fluider und fester Phase,
- häufiger Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Stoß,
- große Austauschfläche zwischen Gas und Feststoff sowie
- erleichtertes Feststoff-Handling durch das flüssigkeitsähnliche Verhalten.

Die sich daraus ergebende intensive Feststoffdurchmischung und die hohe Wärmeübergangszahl, zwischen der Wirbelschicht und darin eingetauchten Heiz- und Kühlflächen, können in einer Vielzahl verfahrenstechnischer Prozesse genutzt werden. [18, 19]

Physikalische Prozesse

- Wärme- und Stofftransport zwischen Gas und Partikeln
- Wärme- und Stofftransport zwischen den Partikeln untereinander bzw. zwischen Partikeln und eingetauchten Körpern
- Wärmeübertragung zwischen der Wirbelschicht und Oberflächen

Chemische Prozesse

- Gas/Gas-Reaktionen mit dem Feststoff als Katalysator oder Wärmesenke
- Gas/Feststoff-Reaktionen mit Veränderung des Feststoffs

#### 2.1.2 Charakterisierung von Schüttgütern

Das Verhalten der Partikel in der Wirbelschicht wird maßgeblich durch die geometrischen und materiellen Partikeleigenschaften bestimmt. Zu den wichtigsten Eigenschaften zählen die Partikelgröße und –form, die Partikelgrößenverteilung, die Partikeldichte und die Porosität [20]. Da es sich bei realen Partikelhaufwerken um Partikel verschiedener Größe handelt, deren Form in der Regel von einer Kugel abweicht, gestaltet sich eine eindeutige Bestimmung der Partikelgröße mitunter schwierig. Obwohl das einzig eindeutig definierbare Maß für die Partikelgröße eines realen Partikels das Volumen ist, ist es üblich, die Partikelgröße als Durchmesser anzugeben. Aus diesem Grund wurden zur Beschreibung der Partikelgröße realer Partikel diverse Äquivalentdurchmesser definiert, welche den Durchmesser eines kugelförmigen Partikels angeben, welches beispielsweise das gleiche Volumen, die gleiche Oberfläche oder das gleiche Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweist, wie das reale Partikel. [21]

Die einfachste Methode zur Bestimmung der Partikelgröße eines Haufwerks ist eine Siebana-lyse. Dabei wird das zu analysierende Partikelhaufwerk einer Siebung mit mehreren Sieben, deren Maschenweite von oben nach unten abnimmt, unterzogen. Aus den Überkornmassen auf den verschiedenen Sieben können anschließend die Partikelgrößenverteilung sowie der mittlere Partikeldurchmesser des Haufwerks berechnet werden.

Dazu wird als Erstes mit Formel 2.1 der Massenanteil der einzelnen Kornklassen  $w_i$  aus der Überkornmasse auf dem  $i$ -ten Sieb  $m_i$  und der Aufgabegutmasse abzüglich Siebverlust  $m_0$  be-rechnet.

$$w_i = \frac{m_i}{m_0} \quad \text{Formel 2.1}$$

Aus diesem kann über Formel 2.2 gemeinsam mit dem mittleren Siebdurchmesser einer Korn-klasse  $d_{pi}$  der mittlere Siebdurchmesser des Haufwerks  $d_p$  berechnet werden.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{d_{pi}}} \quad \text{Formel 2.2}$$

Durch die Anwendung des Formfaktors  $\phi$ , der die Formabweichung des Partikels von einer Kugel beschreibt, erhält man den oberflächen/volumen-bezogenen Durchmesser  $d_{sv}$  (Formel 2.3).

$$d_{sv} = \phi \cdot d_p \quad \text{Formel 2.3}$$

Die Partikelgrößenverteilung kann über die Verteilungsdichte und die Verteilungssumme cha-rakterisiert werden. Die Verteilungsdichte  $q_3(d_{pi})$  wird dabei nach Formel 2.4 berechnet, indem der Massenanteil auf die Kornklassenbreite  $\Delta d_{pi}$  bezogen wird.

$$q_3(d_{pi}) = \frac{m_i}{m_0 \cdot \Delta d_{pi}} \quad \text{Formel 2.4}$$

Mit Formel 2.5 kann die Verteilungssumme  $Q_3(d_{pi})$  in Abhängigkeit der Kornklasse berechnet werden, was einer Summation der Massenanteile entspricht.

$$Q_3(d_{pi}) = \sum \frac{m_i}{m_0} \quad \text{Formel 2.5}$$

Die Partikeldichte  $\rho_p$  entspricht dem Verhältnis von Partikelmasse  $M_p$  und Partikelvolumen  $V_p$  (Formel 2.6). Bei dem zur Berechnung verwendeten Partikelvolumen handelt es sich um das strömungsmechanisch relevante Volumen des Partikels, welches das Porenvolumen mit einschließt. Somit ist die Partikeldichte geringer, als die eigentliche Materialdichte.

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p} \quad \text{Formel 2.6}$$

Die Porosität  $\varepsilon$  stellt das Verhältnis von Zwischenkornvolumen zu Gesamtvolumen einer Schüttung dar und kann nach Formel 2.7 über die Schüttdichte  $\rho_b$  und die Partikeldichte berechnet werden.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad \text{Formel 2.7}$$

### 2.1.3 Betriebszustände einer Wirbelschicht

Eine Wirbelschicht kann abhängig von der Strömungsgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Erscheinungsformen auftreten (Abbildung 2-1). Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bleiben die Partikel der Schüttschicht gegenseitig fixiert, weswegen dieser Zustand als Festbett bezeichnet wird. Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit sukzessive, so erreicht man den sogenannten Lockerungspunkt, an dem sich die Schicht auflockert und vom Festbett in die Wirbelschicht übergeht. Ab diesem Punkt expandiert die Schicht mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und es kommt, bei der Fluidisierung mit Gas, zur Bildung von praktisch feststofffreien Gasblasen. Man spricht deshalb in diesem Bereich von einer blasenbildenden Wirbelschicht. Die Blasen, die direkt über dem Gasverteilerboden gebildet werden, vereinigen sich beim Aufsteigen miteinander und zerplatzen an der Oberfläche. Eine Sonderform der blasenbildenden Wirbelschicht, die insbesondere bei schlanken Wirbelschichten vorkommt, tritt dann auf, wenn die Blasen annähernd auf die Größe des Wirbelschichtquerschnitts anwachsen. Das Zerplatzen der Gasblasen an der Oberfläche der Wirbelschicht führt dann zu einer pulsierenden Bewegung der Bettoberfläche, weshalb dieser Betriebszustand stoßende Wirbelschicht genannt wird. Wird die Gasgeschwindigkeit weiter erhöht, tritt kurz unterhalb der Schwebegeschwindigkeit der Betriebszustand der turbulenten Wirbelschicht auf, wo die Koaleszenz und der Zerfall der Blasen ein dynamisches Gleichgewicht erreichen. In diesem Betriebszustand sind kaum mehr Blasen erkennbar, sondern es kommt zur Bildung von Feststoffstrahlen und die Schicht besitzt nur mehr eine kaum definierte Oberfläche. Wird die Schwebegeschwindigkeit gerade überschritten, kann die Wirbelschicht als sogenannte schnelle oder zirkulierende Wirbelschicht betrieben werden. Dabei kommt es zum Austrag von Partikeln die in die Wirbelschicht zurückgeführt werden müssen, um den Betriebszustand aufrecht zu erhalten. Bei noch höheren Gasgeschwindigkeiten kommt es zum pneumatischen Transport und die Partikel werden von der Gasströmung ausgetragen. [19, 22]

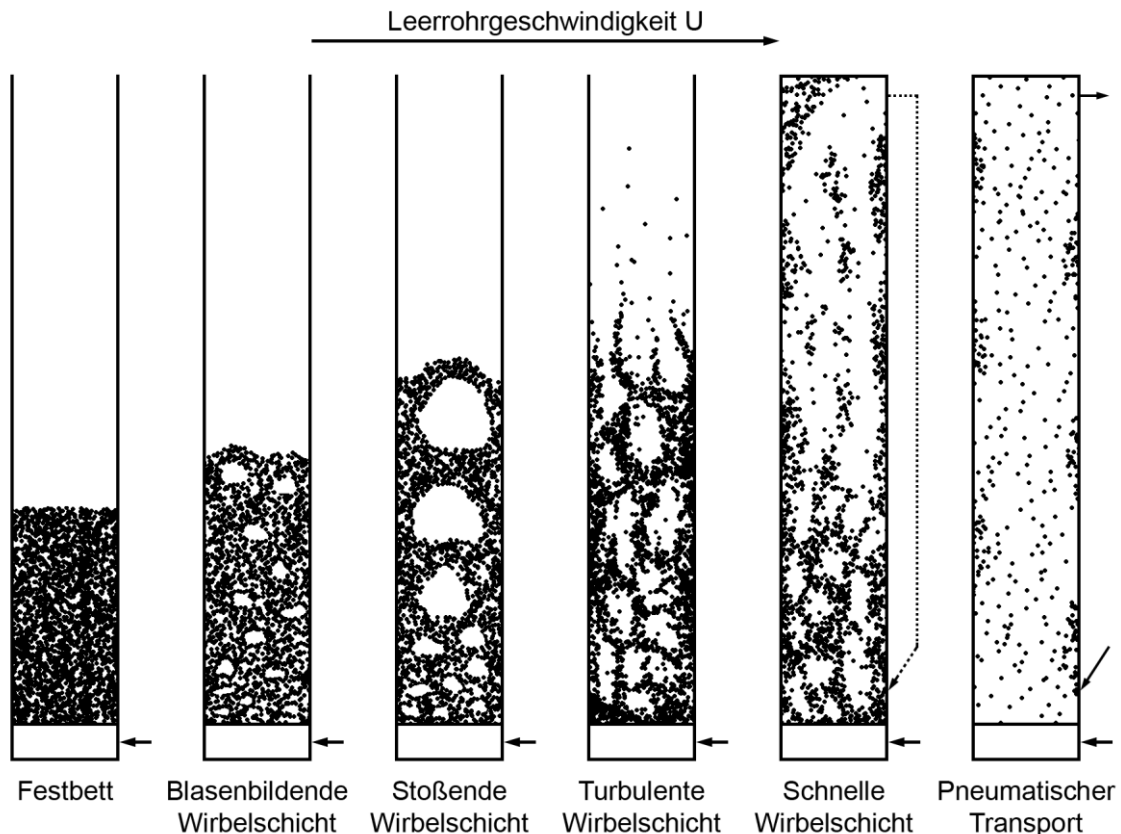


Abbildung 2-1: Betriebszustände einer Wirbelschicht. Adaptiert aus [22]

#### 2.1.4 Druckabfall in der Wirbelschicht

Das Durchströmen der Schüttschicht verursacht einen Druckabfall  $\Delta p$ , der aufgetragen über die Leerrohrgeschwindigkeit  $U$ , den Existenzbereich der Wirbelschicht deutlich ersichtlich macht (Abbildung 2-2). Während im Festbett die Betthöhe konstant ist und der Druckabfall mit zunehmender Gasgeschwindigkeit steigt, ist es in der Wirbelschicht genau umgekehrt. Im Wirbelschichtzustand expandiert das Bett nämlich mit Erhöhung der Gasgeschwindigkeit, wobei der Druckabfall jedoch nahezu konstant bleibt. Wird die Lockerungsgeschwindigkeit  $U_L$  überschritten, wird die Schicht durch den Strömungswiderstand getragen und der Druckverlust ist gleich dem um den Auftrieb verminderten Gewicht der Schüttung pro Flächeneinheit des Bettquerschnitts. Aus diesem Kräftegleichgewicht kann der Druckverlust in der Wirbelschicht mit Formel 2.8 berechnet werden. [18, 19]

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot h \quad \text{Formel 2.8}$$

Mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit steigt der Druckverlust nach Überschreiten der Schwebegeschwindigkeit  $U_S$  an und nähert sich dem Druckverlust eines vollturbulent durchströmten Leerrohrs an.

Je nachdem aus welchem Betriebszustand die Bestimmung durchgeführt wird, ergeben sich experimentell rund um den Lockerungspunkt zwei unterschiedliche Druckverläufe. Bei der Fluidisierung aus dem Festbettbereich liegt die Schüttung anfänglich als zusammengepacktes Bett vor. Zur Überwindung der kohäsiven Kräfte, die zwischen den Partikeln der Schüttung herrschen, ist zunächst ein höherer Druckverlust notwendig, der nach eintretender Fluidisierung wieder auf seinen Gleichgewichtswert absinkt. Wird die Geschwindigkeit aus dem Wirbelschichtbereich abgesenkt, tritt beim Übergang kein Maximum auf. Der Übergang fällt abhängig von der Korngrößenverteilung der Schüttung mehr oder weniger scharf aus. [19]

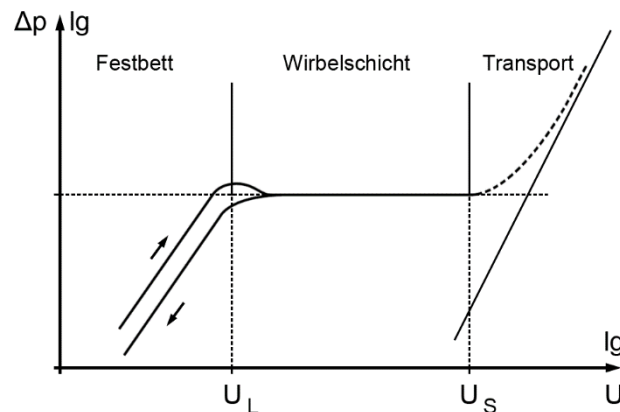


Abbildung 2-2: Druckabfall im Bett, abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit. Adaptiert aus [19]

### 2.1.5 Zustandsdiagramme

Die für die Auslegung von Wirbelschichten wichtigen Parameter sind die Strömungsgeschwindigkeit, die Dichte und die Viskosität des Fluidisierungsmediums sowie der Partikeldurchmesser und die Partikeldichte des Bettmaterials. Zustandsdiagramme ermöglichen es, zur Auslegung von Wirbelschichten den Fluidisierungszustand, der bei einem gewissen Betriebspunkt herrscht, mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen abzuschätzen. Im Reh-Diagramm (Abbildung 2-3 links) sind auf der x-Achse die Reynolds-Zahl (Formel 2.9), die den Strömungszustand charakterisiert, und auf der y-Achse die modifizierte Froude-Zahl (Formel 2.10), die das Verhältnis von Widerstandskraft zu Gewichtskraft darstellt, aufgetragen. Der Bereich der Wirbelschicht ist durch Linien konstanter Porosität  $\varepsilon$  von  $\varepsilon = 0,4$  bis  $\varepsilon \rightarrow 1$  unterteilt. Zu Auslegungszwecken wurden zusätzlich die Archimedes-Zahl (Formel 2.11) sowie die Omega-Zahl (Formel 2.12) in einem sekundären Raster eingeführt. [21, 23]

$$Re = \frac{\rho_g \cdot U \cdot d_p}{\mu} \quad \text{Formel 2.9}$$

$$\frac{3}{4} Fr \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} = \frac{3}{4} \cdot \frac{U^2}{d_p \cdot g} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} \quad \text{Formel 2.10}$$

$$Ar = \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot \rho_g \cdot d_p^3 \cdot g}{\mu^2} \quad \text{Formel 2.11}$$

$$\Omega = \frac{\rho_g^2 \cdot U^3}{(\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot \mu} \quad \text{Formel 2.12}$$

Die Archimedes-Zahl ist, wie aus obiger Formel ersichtlich, eine Funktion des Partikeldurchmessers  $d_p$ , wohingegen die Omega-Zahl eine Funktion der Leerrohrgeschwindigkeit  $U$  ist. Die Kennzahlen sind vom jeweils anderen Parameter unabhängig, da sie ansonsten nur Stoffgrößen und die Erdbeschleunigung enthalten. So kann das Reh-Diagramm nicht nur verwendet werden um Parameter für ähnliche Fluidisierungszustände, bei der Verwendung von unterschiedlichen Fluidisierungsmedien oder Bettmaterialien, zu bestimmen, sondern auch, um unbekannte Parameter bei einem vorgegebenen Fluidisierungszustand zu berechnen.

Das Grace-Diagramm (Abbildung 2-3 rechts) verwendet hingegen den dimensionslosen Partikeldurchmesser  $d_p^*$  (Formel 2.13) sowie die dimensionslose Gasgeschwindigkeit  $U^*$  (Formel 2.14), um den Betriebspunkt zu charakterisieren.

$$d_p^* = Ar^{1/3} \quad \text{Formel 2.13}$$

$$U^* = \frac{Re}{Ar^{1/3}} \quad \text{Formel 2.14}$$

Im Zustandsdiagramm nach Grace sind außerdem die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Betriebszustände sowie die Gasgeschwindigkeiten, durch die die Regionen begrenzt werden, eingezeichnet. Die blasenbildende Wirbelschicht liegt im Bereich zwischen der Lockerungsgeschwindigkeit  $U_{mf}$  (entspricht  $U_L$ ) und der Gasgeschwindigkeit  $U_c$ , welche den Übergang zur turbulenten Wirbelschicht darstellt. Geschnitten werden diese beiden Bereiche von der Schwebe-geschwindigkeit  $U_t$  (entspricht  $U_S$ ), welche die Sinkgeschwindigkeit eines kugelförmigen Einzelpartikels ist. Der Übergang zur schnellen Wirbelschicht wird durch die Gasgeschwindigkeit  $U_{se}$  dargestellt, ab der ein signifikanter Austrag von Partikeln einsetzt. [23]

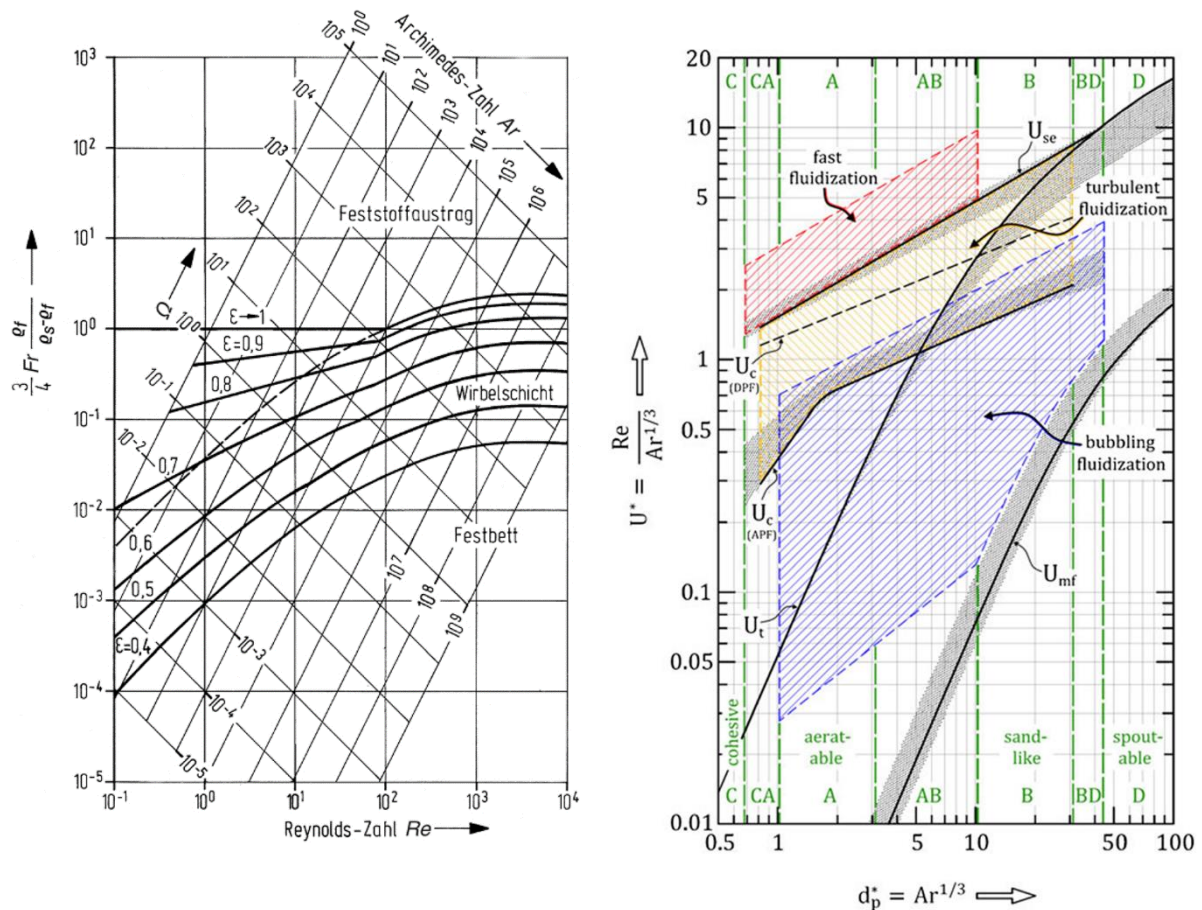


Abbildung 2-3: Zustandsdiagramme nach Reh [21] (links) und nach Grace [23] (rechts)

## 2.2 Chemical Looping Combustion

Chemical Looping Combustion ist ein Verbrennungsprozess, bei dem der Brennstoff nicht in direkten Kontakt mit der Verbrennungsluft kommt. Der für die Verbrennung benötigte Sauerstoff wird stattdessen mithilfe eines festen Sauerstoffträgers, bei dem es sich üblicherweise um ein Metalloxid handelt, von der Verbrennungsluft zum Brennstoff transportiert. Entwickelt wurde dieser Prozess bereits 1951 von Lewis und Gilliland zur Herstellung von reinem  $CO_2$  [24]. Jedoch wurde erst 1994 der Name Chemical Looping Combustion von Ishida und Jin eingeführt und der Prozess als Möglichkeit zur  $CO_2$ -Abscheidung in der Feuerung eines konventionellen Gasturbinenkraftwerks vorgeschlagen [25].

### 2.2.1 Grundprinzip

Der Verbrennungsprozess läuft in zwei getrennten Reaktionen ab, die in Abbildung 2-4 schematisch dargestellt sind. Im ersten Schritt wird der Brennstoff mithilfe eines Metalloxids ( $Me_xO_y$ ) zu  $CO_2$  und  $H_2O$  oxidiert, welches dabei zu einer reduzierten Form des Oxids ( $Me_xO_{y-1}$ ) oder zu Metall ( $Me$ ) reduziert wird. Es entsteht ein Abgasstrom, der hauptsächlich aus  $CO_2$  und Wasserdampf besteht, welcher auskondensiert werden kann, wodurch man einen hochkonzentrierten  $CO_2$ -Strom erhält. Im zweiten Schritt wird das Metall oder das reduzierte Metalloxid mit Luft oxidiert, um es für die weitere Verwendung zu regenerieren, wobei in diesem Schritt als Abgas Luft mit einem reduzierten  $O_2$ -Anteil anfällt. [26]

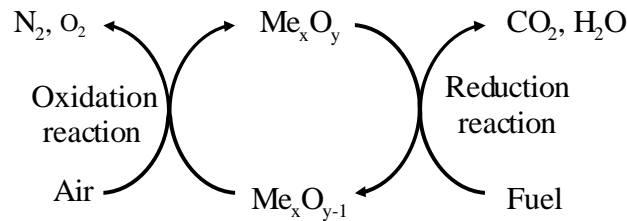
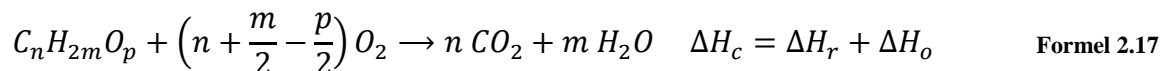
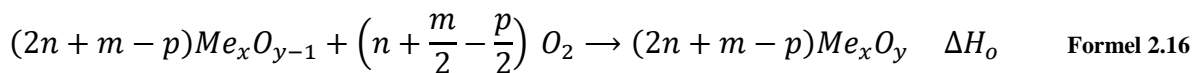
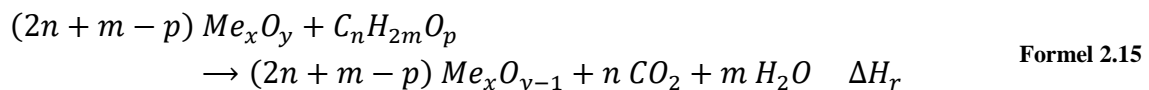


Abbildung 2-4: Grundprinzip der Chemical Looping Combustion [26]

Grundsätzlich können für CLC sowohl gasförmige als auch feste Brennstoffe verwendet werden. Für einen allgemeinen gasförmigen Brennstoff der Form  $C_n H_{2m} O_p$  können die oben beschriebenen Teilschritte durch die Reaktionsgleichungen Formel 2.15 und Formel 2.16 angedeutet werden. Wie aus Formel 2.17 ersichtlich, ist die Verbrennungsenthalpie, und damit die entstehende Wärmemenge, aus den beiden Teilreaktionen die gleiche, wie bei einer konventionellen Verbrennung. CLC stellt somit einen Verbrennungsprozess mit integrierter  $CO_2$ -Abscheidung ohne Energieeinbußen dar. [26]



Der niedrigere Energieaufwand bei CLC im Vergleich zu konventionellen  $CO_2$ -Abscheidetechnologien spiegelt sich vor allem in den Kosten wider. Für eine mit festem Brennstoff befeuerte CLC-Anlage belaufen sich die Kosten pro abgeschiedener Tonne  $CO_2$  auf rund 20 USD/t  $CO_2$  [27]. Die Kosten sind bei den herkömmlichen  $CO_2$ -Abscheidensystemen Post-Combustion Capture mit 36-53 USD/t  $CO_2$ , Pre-Combustion Capture mit 28-41 USD/t  $CO_2$  und Oxyfuel Combustion mit 36-67 USD/t  $CO_2$  also erheblich höher [28].

### 2.2.2 Reaktorkonzepte

Für die technische Realisierung des CLC-Prinzips gibt es verschiedene Möglichkeiten. Im Wesentlichen wird in der Literatur zwischen drei grundsätzlichen Reaktorkonfigurationen unterschieden [26, 29]:

- zwei miteinander verbundene Wirbelschichtreaktoren
- zwei oder mehrere alternierend betriebene Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren
- ein rotierender Reaktor

Die zurzeit häufigste Reaktorkonfiguration besteht aus zwei miteinander verbundenen Wirbelschichtreaktoren. Die ersten CLC-Reaktoren dieser Art wurden für die Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen bei atmosphärischem Druck entwickelt und sind mittlerweile sehr gut erforscht. Diese Konfiguration kann im Detail in unterschiedlichen Varianten ausgeführt werden, wobei darauf zu achten ist, dass sowohl ein guter Kontakt zwischen Gas und Feststoff als auch die Zirkulation des Feststoffs gegeben sind.



Eine Variante ist die Ausführung als Dual Circulating Fluidized Bed-System (DCFB), das aus zwei miteinander verbundenen zirkulierenden Wirbelschichten besteht (Abbildung 2-5). In dem einen Reaktor, dem sogenannten Fuel Reactor (FR), findet die Reduktion des Sauerstoffträgers statt, welcher bei der Verwendung von gasförmigen Brennstoffen direkt durch den Brennstoff fluidisiert wird. Bei der Verwendung fester Brennstoffe erfolgt die Fluidisierung des Sauerstoffträgers im FR hingegen mit Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$ . Verbunden sind die beiden Reaktoren über zwei Siphons. Diese werden mit Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$  fluidisiert, um einerseits den Gasaustausch zwischen den Reaktoren zu verhindern und andererseits den Sauerstoffträger transportfähig zu halten. Über den unteren Siphon, dem Lower Loop Seal (LLS), gelangt der Sauerstoffträger in den zweiten Reaktor. In diesem Reaktor, dem sogenannten Air Reactor (AR), erfolgt, zur Regeneration, die Oxidation des Sauerstoffträgers mit Luft als Fluidisierungsmedium. Über den oberen Siphon, dem Upper Loop Seal (ULS), gelangt der regenerierte Sauerstoffträger wieder in den FR. [26]

Da die beiden Reaktoren im Bereich der zirkulierenden Wirbelschicht betrieben werden, müssen zur Abscheidung des ausgetragenen Sauerstoffträgers aus dem Abgas Zyklone hinter den Reaktor geschaltet werden. Das Feststoffinventar der beiden Reaktoren wird über die direkte hydraulische Verbindung des unteren Siphons geregelt, wobei die Feststoffzirkulationsrate ausschließlich von der Fluidisierung des AR abhängt.

Die meisten anderen Ausführungen bestehen aus einem Riser, in dem eine sehr hohe Gasgeschwindigkeit herrscht, als AR und einer blasenbildenden Wirbelschicht, in der eine geringere Gasgeschwindigkeit herrscht, als FR. Diese Ausführung berücksichtigt die Reaktivität des Sauerstoffträgers, da die meisten Sauerstoffträger für die Reduktion eine höhere Partikelverweilzeit benötigen als für die Oxidation. [26]

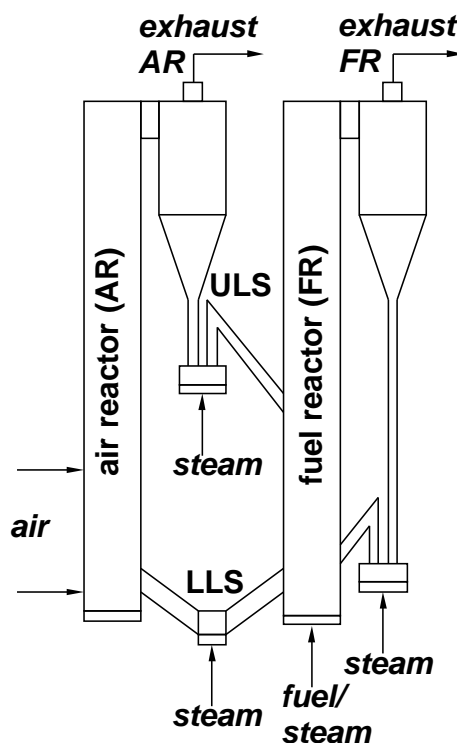


Abbildung 2-5: DCFB-Reaktor [30]

Bei der zweiten Reaktorkonfiguration werden alle Teilschritte, nämlich die Brennstoffzugabe und die Verbrennung des Brennstoffs sowie die Regeneration des Sauerstoffträgers, zyklisch in einem einzelnen Festbettreaktor durchgeführt. Dadurch kann der Abrieb des Bettmaterials, der naturgemäß mit dem Betrieb einer zirkulierenden Wirbelschicht verbunden ist, vermieden werden. Für industrielle Anwendungen können zwei oder mehrere alternierend betriebene Reaktoren parallel geschaltet werden, um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten. [26]

Bei der Variante des rotierenden Reaktors befindet sich der Sauerstoffträger als Festbett in einem rotierenden Hohlzylinder, welcher von verschiedenen Gasströmen radial nach außen durchströmt wird. Die beiden Reaktionszonen sind einander gegenüber angeordnet und werden mit einem gasförmigen Brennstoff bzw. Luft durchströmt. Sie werden durch Inertgaszonen getrennt, welche mit Wasserdampf gespült werden, um ein Mischen der Abgasströme zu vermeiden, was bislang jedoch das Hauptproblem dieses Reaktortyps darstellt. [26]

### 2.2.3 Chemical Looping Combustion mit festen Brennstoffen

Obwohl sich die Entwicklung des CLC-Prozesses anfänglich auf gasförmige Brennstoffe konzentrierte, wurde der Prozess in den letzten Jahren verstärkt für den Einsatz von festen Brennstoffen weiterentwickelt. Zu den derzeit wichtigsten festen Brennstoffen zählen Kohle, Petrolkoks, feste Abfälle sowie Biomasse. Im Gegensatz zu gasförmigen Brennstoffen können feste Brennstoffe nicht direkt mit dem Sauerstoff, der an den festen Sauerstoffträger gebunden ist, reagieren. Für den Einsatz von festen Brennstoffen in CLC-Anlagen gibt es jedoch trotzdem drei verschiedene Möglichkeiten. [26]

Die erste Möglichkeit ist die Synthesegas befeuerte Chemical Looping Combustion (Syngas-CLC), bei der der feste Brennstoff in einem vorgeschalteten Reaktor vergast wird und der FR direkt mit dem erzeugten Syngas befeuert wird. In diesem Fall dient zwar ein fester Brennstoff als Primärenergieträger, der CLC-Prozess unterscheidet sich technisch jedoch nicht vom Betrieb mit anderen gasförmigen Brennstoffen wie beispielsweise Erdgas. [26]

Bei der zweiten Methode, der in-Situ Gasification Chemical Looping Combustion (iG-CLC), kann auf einen zusätzlichen Vergaser verzichtet werden. Der feste Brennstoff wird direkt in den FR eingebracht. Dort werden durch die Entgasung der Kohle die flüchtigen Bestandteile freigesetzt und es entsteht Koks, welcher hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht (Formel 2.18). Als Fluidisierungsmedium, welches gleichzeitig als Vergasungsmittel dient, kann Wasserdampf oder eine Mischung aus Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  verwendet werden. Das Produktgas, das durch die Vergasung des Koks (Formel 2.19) entsteht, besteht hauptsächlich aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ . Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile sowie die Vergasungsprodukte durch die Reduktion des Sauerstoffträgers oxidiert (Formel 2.21). Die Gaszusammensetzung im Reaktor wird ebenfalls durch die Wassergas-Shift-Reaktion (Formel 2.22) beeinflusst. Die Regeneration des Sauerstoffträgers erfolgt unabhängig vom Brennstoff durch die Oxidation mit Luft im AR (Formel 2.23). [26, 31]

*Kohle*  $\rightarrow$  *flüchtige Bestandteile* + *Koks* (*hauptsächlich C*) Formel 2.18

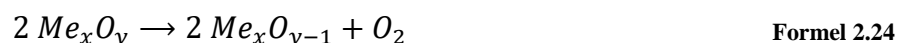


$H_2, CO, \text{flüchtige Bestandteile} + n Me_xO_y \rightarrow CO_2 + H_2O + n Me_xO_{y-1}$  Formel 2.21



Da die Vergasung von Koks vergleichsweise langsam abläuft, ist bei iG-CLC besonders darauf zu achten, dass die Verweilzeit der Kokspartikel im FR lange genug ist, um vollständig vergast zu werden. Kommt es zum frühzeitigen Austrag von nicht vergasten Partikeln, werden diese im AR beim Kontakt mit Luft verbrannt, was sich negativ auf den CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad auswirkt. [26]

Die dritte Variante stellt das Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) dar. Diese bezeichnet die Fähigkeit des Sauerstoffträgers, durch Dissoziation unter Prozessbedingungen gasförmigen Sauerstoff im FR freizugeben (Formel 2.24). Statt mit Wasserdampf kann beim Einsatz von Sauerstoffträgern mit CLOU-Potenzial mit CO<sub>2</sub> fluidisiert werden, welches aus dem Abgasstrom des FR rezirkuliert wird. Der Brennstoff wird direkt in den FR eingebracht, wo die Entgasung der Kohle einsetzt (Formel 2.25). Anders als bei iG-CLC, welches auf der Vergasung des festen Brennstoffs durch ein Vergasungsmittel beruht, kann der feste Brennstoff jedoch direkt durch den freigegebenen gasförmigen Sauerstoff, wie in einer gewöhnlichen Verbrennung, oxidiert werden (Formel 2.26 und Formel 2.27). [26, 31]



*Kohle*  $\rightarrow$  *flüchtige Bestandteile* + *Koks* (*hauptsächlich C*) Formel 2.25



*flüchtige Bestandteile* +  $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$  Formel 2.27

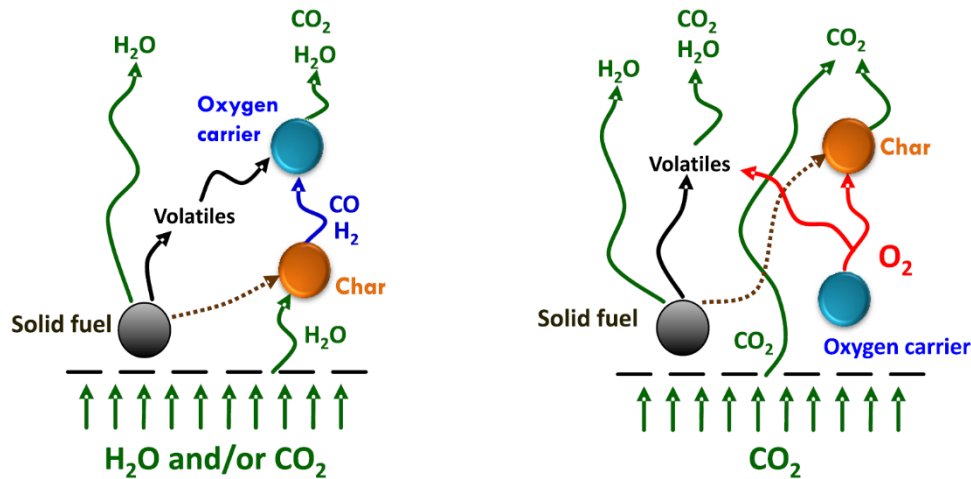


Abbildung 2-6: Reaktionsschema für iG-CLC (links) und CLOU (rechts) [31]

Die direkte Umsetzung des festen Brennstoffs mit gasförmigem Sauerstoff beim Einsatz von Sauerstoffträgern mit großem CLOU-Potenzial führt dazu, dass der relativ langsame Vergasungsschritt bei iG-CLC vermieden werden kann, was zu einem schnelleren Brennstoffumsatz führt. Dies ermöglicht bei gleichem Umsatz im Vergleich eine geringere Reaktorgröße mit weniger Bettmaterial. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch den Entfall der Feststoffvergasung auf den energieintensiven Wasserdampf als Vergasungsmittel verzichtet werden kann. Der größte Nachteil ist jedoch, dass es sich bei Sauerstoffträgern mit besonders großem CLOU-Potenzial oft um sehr teure, synthetische Sauerstoffträger handelt. [26]

#### 2.2.4 Sauerstoffträger

Die Aufgabe des Sauerstoffträgers in einem CLC-Prozess besteht darin, selektiv Sauerstoff aus der Luft vom AR zum Brennstoff im FR zu transportieren. Als Sauerstoffträger werden Metalloxide, meistens auf Basis von Ni, Cu, Fe, Mn, Co, verwendet, die zyklisch reduziert und wieder oxidiert werden. Bislang wurden weltweit Versuche mit mehr als 70 verschiedenen Materialien und Betriebszeiten von mehr als 9000 h durchgeführt [32]. Da der gesamte Verbrennungsvorgang in einem CLC-Prozess auf dem Sauerstofftransport durch den Sauerstoffträger beruht, sind die Eigenschaften des Sauerstoffträgers essenziell für die Leistung des gesamten Prozesses. Laut Adánez et al. müssen Sauerstoffträger die folgenden Anforderungen erfüllen [26]:

- ausreichende Sauerstofftransportkapazität
- günstige thermodynamische Eigenschaften bezüglich der Brennstoffumsetzung
- hohe und anhaltende Reaktivität für Reduktions- und Oxidationsreaktionen
- Abriebbeständigkeit
- vernachlässigbare Kohlenstoffabscheidung
- gute Fluidisierungseigenschaften
- geringe Kosten
- Umweltfreundlichkeit

Ein Maß für die Menge an Sauerstoff die von einem Sauerstoffträger transportiert werden kann ist die Sauerstofftransportkapazität  $R_O$ , welche durch Formel 2.28 definiert ist.

$$R_O = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad \text{Formel 2.28}$$

Die Sauerstofftransportkapazität ist vom Metalloxid und den ablaufenden Redoxreaktionen abhängig. Typische Werte für die Sauerstofftransportkapazität einiger wichtiger Redoxsysteme sind in Abbildung 2-7 dargestellt. [26]

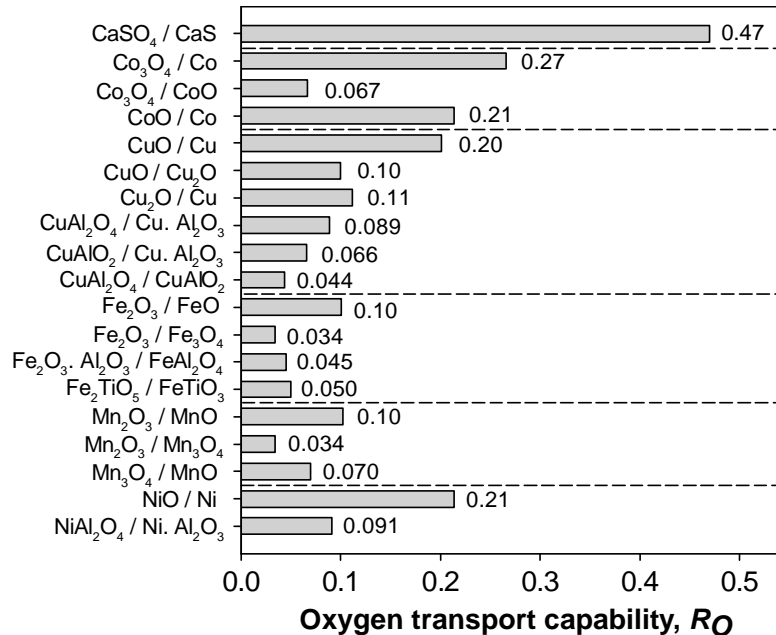


Abbildung 2-7: Sauerstofftransportkapazität  $R_O$  verschiedener Redoxsysteme [26]

Durch den Einsatz in Wirbelschichtreaktoren sind die Partikel des Sauerstoffträgers in einem CLC-Prozess einer hohen mechanischen, chemischen sowie thermischen Belastung ausgesetzt. Die Partikelbewegung in der Wirbelschicht und das wiederholte Durchlaufen von Redoxreaktionen führen zum Abrieb der Sauerstoffträgerpartikel. Die entstehenden feinen Partikel werden leichter durch den Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragen, wodurch sich ihre Verweilzeit im Reaktor und damit ihr Nutzen für den Prozess verringern. Die Lebensdauer eines Sauerstoffträgers wird maßgeblich von der Abriebbeständigkeit sowie dem Anhalten der Reaktivität bestimmt. [26]

Ein weiteres wichtiges Kriterium für einen Sauerstoffträger ist die Neigung zur Kohlenstoffanlagerung. Kommt es im FR zur Anlagerung von nicht umgesetztem Kohlenstoff an die Partikel des Sauerstoffträgers, gelangt dieser durch die Zirkulation des Sauerstoffträgers in den AR. Dort wird der Kohlenstoff beim Kontakt mit Luftsauerstoff abgebrannt und es kommt zur Freisetzung von CO<sub>2</sub> im Abgasstrom des AR, wodurch der CO<sub>2</sub>-Abscheidegrad des Prozesses verringert wird. [26]

Für eine gute Fluidisierung ist es wichtig, dass der Sauerstoffträger bei den hohen Temperaturen im Reaktor, üblicherweise zwischen 800 °C und 1000 °C, nicht zur Agglomeration neigt. Agglomeration tritt insbesondere bei Sauerstoffträgern mit einem niedrigen Schmelzpunkt auf.

Kommt es zur Agglomeration von Partikeln, führt dies zu einer Störung der Fluidisierung in Form von Kanalbildung, was eine Verschlechterung des Gas-Feststoffkontakts zur Folge hat. Im Extremfall kann es sogar zum Erliegen der Fluidisierung kommen, wodurch der Feststoff nicht mehr zwischen den Reaktoren zirkulieren kann. [26]

Entscheidend für die Kosten des Sauerstoffträgers sind die Wahl des Metalloxids, das Trägermaterial und der Herstellungsprozess. Billige, natürlich vorkommende Sauerstoffträger, wie Ilmenit oder Braunit, stehen hier in Konkurrenz zu teuren, synthetisch hergestellten Sauerstoffträgern. Die vergleichsweise hohen Kosten von synthetischen Sauerstoffträgern gegenüber natürlichen Materialien können jedoch teilweise durch eine hohe Partikellevensdauer und eine hohe, langanhaltende Reaktivität kompensiert werden und sind daher trotz des hohen spezifischen Preises interessant. [26]

Die Umweltfreundlichkeit des Sauerstoffträgers hängt ebenfalls von der Art des Metalloxids ab. Das höchste Risiko für Gesundheits- und Umweltschäden geht von Sauerstoffträgern auf Ni- und Co-Basis aus. Die Umweltfreundlichkeit des Sauerstoffträgers ist nicht nur bei der Entsorgung von altem Bettmaterial von großer Bedeutung, sondern auch während des Betriebs, da es durch den Betrieb als zirkulierende Wirbelschicht zum Partikelaustrag im Abgasstrom des AR kommen kann. Bei der Verwendung von nickel- und cobalthältigen Sauerstoffträgern ist also besonders zur Vorsicht geraten, da diese als karzinogen bzw. giftig und umweltschädlich eingestuft werden. Sauerstoffträger auf Fe- oder Mn-Basis gelten hingegen als ungiftig und für die Umwelt unbedenklich. [26]

Da viele reine Metalloxide diese Anforderungen, insbesondere eine langanhaltende Reaktivität und die Abriebfestigkeit, nicht erfüllen, ist die Entwicklung von geeigneten Sauerstoffträgern ein sehr wichtiger Bereich. Dazu werden die aktiven Metalloxide, beispielsweise  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder  $\text{CoO}$ , mit Trägermaterialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Bentonit oder Sepiolith, kombiniert. In einem industriellen Maßstab hergestellt werden diese synthetischen Sauerstoffträger durch Sprühtrocknung, Spin-Flash oder Imprägnierung. [26]

## 3 Versuchsanlage

### 3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Laborwirbelschicht handelt es sich um einen Batch-Reaktor, welcher zyklisch oxidierend bzw. reduzierend betrieben wird. Ein Verfahrensfließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 3-1 zu sehen. Als Fluidisierungsmedium dient im Regelbetrieb Luft bzw. Wasserdampf. In Ausnahmefällen kann die Wirbelschicht auch mit Stickstoff fluidisiert werden, um den Reaktor zu inertisieren. Im oxidierenden Betrieb wird der Reaktor mit Luft fluidisiert. Der Luftstrom wird über einen Mass Flow Controller (MFC) geregelt, welcher über den Messcomputer bedient wird. Im reduzierenden Betrieb wird als Fluidisierungsmedium Wasserdampf verwendet. Der Wasserdampfstrom wird händisch über ein Ventil und einen Schwebekörper-Durchflussmesser eingestellt. Zwischen den beiden Gasströmen für den jeweiligen Betriebszustand, kann mit einem 4-Wege-Kugelhahn (1) umgeschaltet werden. Das Gas welches für die Fluidisierung verwendet wird, strömt anschließend in einen Gasvorwärmer (2). Der jeweils andere Gasstrom wird nach dem Reaktor direkt dem Abgasstrom zugeführt. Im Gasvorwärmer, welcher durch eine außenliegende Heizschale sowie ein innenliegendes Heizelement beheizt wird, wird der Gasstrom auf Reaktortemperatur erhitzt. Anschließend strömt das heiße Gas über einen Kondensator in den Reaktor (3).

Die Zugabe fester Brennstoffe erfolgt über eine Förderschnecke (4), welche den Brennstoff über ein Rohr im Flanschdeckel des Reaktors direkt ins Bett der Wirbelschicht fördert. Während der Brennstoffzugabe im reduzierenden Betrieb wird die Schnecke mit Stickstoff gespült, um das Eindringen von Wasserdampf und brennbaren Gasen in die Brennstoffdosierung zu verhindern. Außerdem dient die Schneckenspülung dazu, den Brennstoff in das fluidisierte Reaktorbett zu drücken sowie als Trägergasstrom für das Abgas während der Gasanalyse. Alternativ kann die Anlage auch mit gasförmigen Brennstoffen wie beispielsweise  $\text{CH}_4$  betrieben werden. Gasförmige Brennstoffe werden direkt in die Windbox des Reaktors zugegeben, wobei die Brennstoffmenge über einen MFC geregelt wird.

Da es während des Betriebs mit dem Abgasstrom zum Austrag von Bettmaterial und Asche aus dem Reaktor kommen kann, wird das Abgas nach dem Austritt aus dem Reaktor in einem ersten Schritt durch einen Filter (5) von Partikeln gereinigt. Weil in der Laborwirbelschicht der Brennstoff in der Regel nicht vollständig umgesetzt werden kann, setzt sich das Abgas neben  $\text{CO}_2$ , Wasserdampf und  $\text{N}_2$  noch aus  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und höherwertigen Kohlenwasserstoffen zusammen. Um die brennbaren Komponenten im Abgas vor der Entsorgung im Kamin umzusetzen, wird das Abgas in einem Oxidationskatalysator (6) nachoxidiert, der mit Luft gespült wird. Als letztes wird das Abgas in einem Kondensationskühler (7) gekühlt, um den Wasserdampf zu kondensieren.

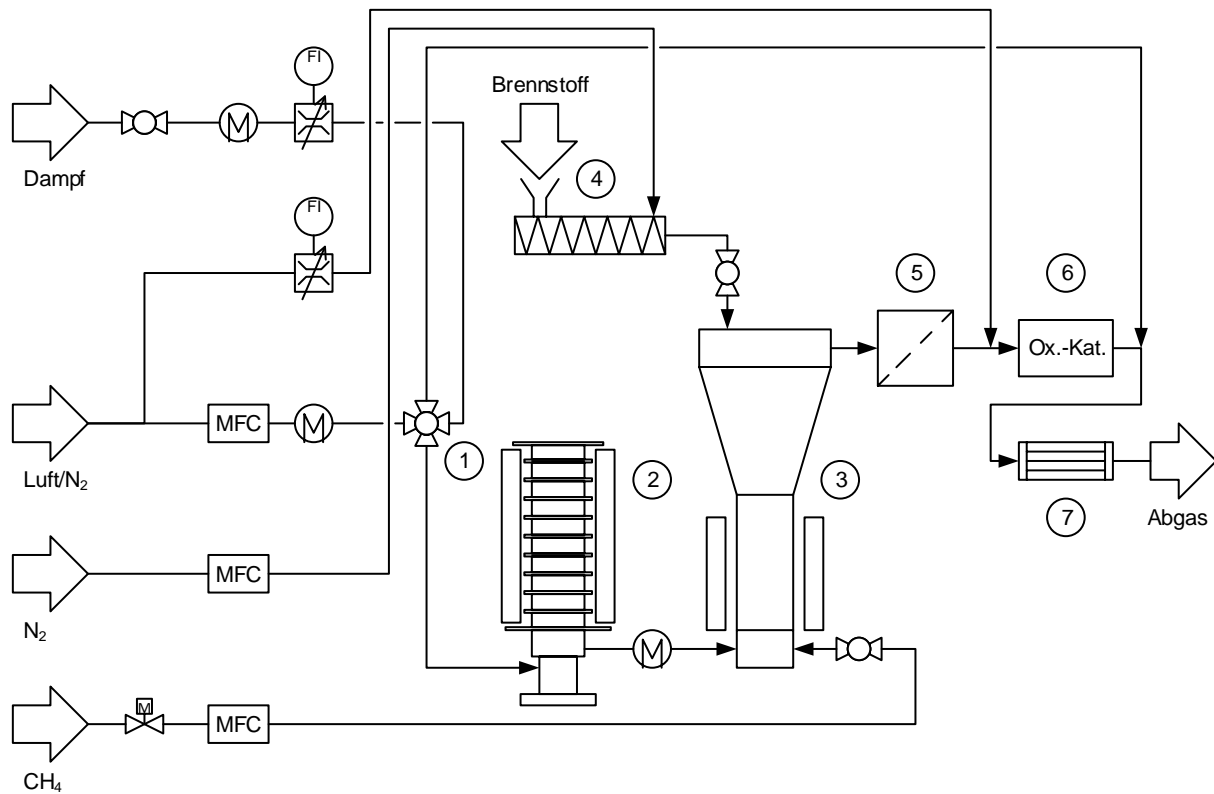


Abbildung 3-1: Verfahrensfliessschema der Versuchsanlage. Adaptiert aus [33]

Die gesamte Versuchsanlage ist in Abbildung 3-2 zu sehen. Im rechten Teil befinden sich die oben beschriebenen Anlagenteile. Der Oxidationskatalysator sowie der Kondensationskühler sind in dieser Ansicht der Anlage jedoch nicht zu sehen, da sie durch den Reaktor verdeckt werden. Auf der linken Seite der Anlage befindet sich der Messcomputer (8), über den die Steuerung der Anlage sowie die Aufzeichnung der Messerwerte erfolgen. Hinter und unter dem Bildschirm des Messcomputers ist der Schaltschrank der Anlage zu sehen.



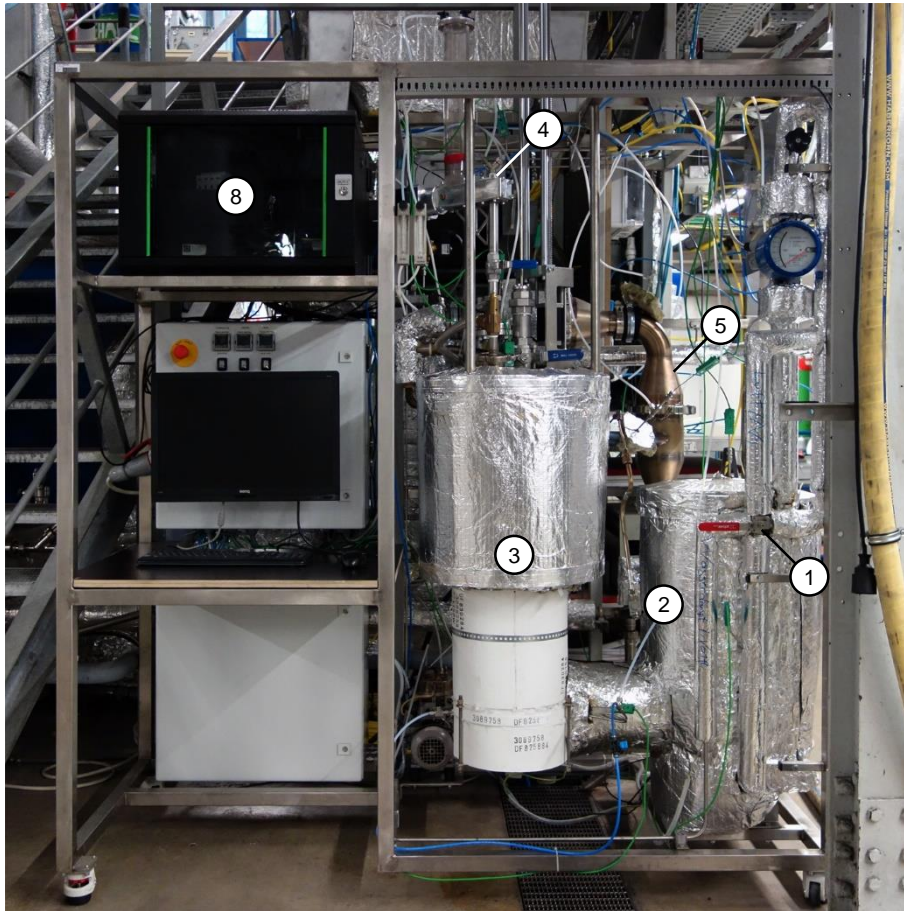


Abbildung 3-2: Versuchsanlage

In Tabelle 3-1 sind die, in der Beschreibung der Anlage verwendeten, Positionsnummern und Bezeichnungen der wichtigsten Bauteile noch einmal zusammengefasst. Details zur Auslegung und den einzelnen Anlagenteilen finden sich in der Diplomarbeit von Parzer [33].

Tabelle 3-1: Wichtige Bestandteile der Anlage

Position	Bezeichnung
1	4-Wege-Kugelhahn
2	Gasvorwärmer
3	Reaktor
4	Förderschnecke
5	Filter
6	Oxidationskatalysator
7	Kondensationskühler
8	Messcomputer

### 3.2 Wirbelschichtreaktor

Wie in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt, besteht der Reaktor aus einem zylindrischen Teil, mit einem Innendurchmesser von 129,7 mm, und einem konischen Teil, mit einem Durchmesser von 254,5 mm. Im zylindrischen Teil befindet sich das Bett der Wirbelschicht, welches von außen durch eine Heizschale elektrisch beheizt wird. Der Gasverteilerboden der Wirbelschicht ist als Düsenboden mit 31 Düsenköpfen ausgeführt. Unter dem Düsenboden befindet sich eine Windbox, welche eine gleichmäßige Gasversorgung aller Düsenköpfe ermöglicht. Ab einer Höhe von 300 mm weitet sich der Reaktorquerschnitt nach oben hin konisch auf, um die Gasströmung zu entschleunigen und so den Feststoffaustrag aus dem Reaktor zu reduzieren. Der Reaktor besitzt eine Höhe von 700 mm, wobei das Abgas auf einer Höhe von 600 mm radial aus dem Reaktor geführt wird.

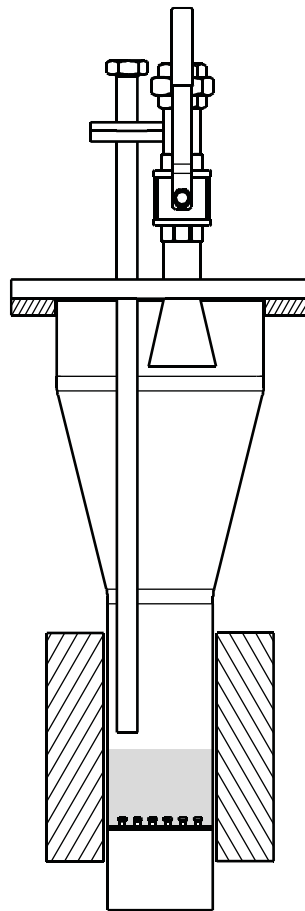


Abbildung 3-3: Reaktor mit Brennstoffdosierung und Probenentnahmevorrichtung

In der folgenden Tabelle sind die Abmessungen des Wirbelschichtreaktors, die Partikeleigenschaften der verwendeten Bettmaterialien sowie die Eigenschaften des Fluidisierungsmediums im Regelbetrieb zusammengefasst.

**Tabelle 3-2: Abmessungen der Wirbelschicht, Partikeleigenschaften der Bettmaterialien und Eigenschaften des Fluidisierungsmediums im Regelbetrieb**

<b>Wirbelschichtreaktor</b>			
$d_w$	m	0,1297	
$A_w$	m <sup>2</sup>	0,0132	
$h_L$	m	0,1	
<b>Bettmaterial</b>		<b>Ilmenit</b>	<b>Braunit</b>
$d_p$	μm	175	200
$d_{sv}$	μm	140	160
$\phi$	-	0,8	0,8
$\rho_p$	kg/m <sup>3</sup>	3820	3610
$\rho_b$	kg/m <sup>3</sup>	2290	2170
<b>Fluidisierungsmedium</b>		<b>Luft</b>	<b>Dampf</b>
$T$	°C	950	950
$p$	bar	1,013	1,013
$\rho_g$	kg/m <sup>3</sup>	0,2887	0,1795
$\mu$	μPas	47,42	42,71

Im Flanschdeckel des Reaktors befinden sich drei Öffnungen: Ein Flansch der mit dem Rohr, über das der Brennstoff in den Reaktor gefördert wird, verschraubt ist, eine Vorrichtung zur Entnahme von Feststoffproben sowie ein Stutzen, der mit einem Sicherheitsventil verschlossen ist und zum Befüllen und Entleeren des Reaktors dient.

Die Brennstoffzugabe erfolgt, wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt, über eine Förderschnecke, welche den Brennstoff über ein Rohr in den Reaktor fördert. Angetrieben wird die Förderschnecke durch einen Elektromotor, welcher den Betrieb bei unterschiedlichen Drehzahlen und damit unterschiedliche Brennstoffzugabegeschwindigkeiten ermöglicht. Die Speisung der Förderschnecke mit Brennstoff erfolgt aus einem Vorratsbehälter, der auf die Schnecke aufgesetzt ist. Zwischen Schnecke und Reaktor befindet sich ein Kugelhahn, der nur während der Brennstoffzugabe geöffnet wird, um zu gewährleisten, dass weder unerwünscht Brennstoff in den Reaktor, noch Gas aus dem Reaktor in die Brennstoffdosierung gelangt. Das Rohr, das durch den Flanschdeckel in den Reaktor ragt, ist auswechselbar, wodurch die Aufgabehöhe des Brennstoffs variiert werden kann.

Die Probenentnahmevorrichtung für Feststoffproben besteht aus einem Korb, der an einem Rohr befestigt ist und von einer Spindel, die durch einen Elektromotor angetrieben wird, bewegt wird. Während des normalen Betriebs ist die Entnahmevorrichtung durch einen Kugelhahn vom Reaktor getrennt. Zur Entnahme von Feststoffproben wird der Kugelhahn geöffnet und der Korb für die Dauer von 5 s in das Bett der Wirbelschicht eingetaucht, wodurch der Korb mit wenigen Gramm des Bettmaterials befüllt wird. Um einen Gasaustritt aus dem Reaktor zu verhindern, wird die Entnahmevorrichtung während des Entnahmevorgangs mit Luft oder Stick-

stoff gespült. Ist die Entnahme der Feststoffprobe vollendet, wird der Kugelhahn wieder geschlossen und die Probe wird von einer Membranpumpe in einen externen, gasdichten Probenbehälter abgesaugt. Die Probe wird in diesem anschließend gekühlt und abgewogen. Wird eine Probe des oxidierten Bettmaterials gezogen, erfolgt während des Entnahmeprozesses sowohl die Fluidisierung als auch die Spülung, wie im normalen Betrieb, mit Luft. Soll eine Feststoffprobe in reduziertem Zustand gezogen werden, so darf dabei nicht, wie im normalen Betrieb, mit Wasserdampf fluidisiert werden, sondern erfordert das eine Fluidisierung und Spülung mit Stickstoff. Dies verhindert einerseits eine Kondensation des Wasserdampfs in der Probenentnahmevorrichtung und im Probenbehälter und andererseits eine Oxidation des heißen Bettmaterials beim Kontakt mit Luftsauerstoff.

### 3.3 Gasmessstrecke

Um die Abgaszusammensetzung während des Betriebs kontinuierlich analysieren und auswerten zu können, wird ein Teil des Abgases im Kompensator zwischen Reaktorausgang und Filter abgezweigt. Bevor das Abgas einer Gasanalyse unterzogen werden kann, muss es einigen Aufbereitungsschritten unterzogen werden. Dazu wird dieses in einem ersten Schritt in einem Rückflusskühler gekühlt und der Wasserdampf kondensiert. Das Kondensat wird dabei mittels einer Schlauchquetschpumpe abgezogen, um die Gasdichtheit der Messstrecke zu gewährleisten. Als Kühlmittel dient eine Wasser-Glykol-Mischung, welche von einem Kryostaten gekühlt wird. Im nächsten Schritt wird das Gas in zwei Gaswaschflaschen von höheren Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Teeren, gereinigt, welche im Reservoir des Kryostaten gekühlt werden. Als Lösungsmittel wird Rapsmethylester verwendet. Nach der Gaswäsche wird das Gas noch zusätzlich mit einem Filter gereinigt. In der Messstrecke wird das Gas von einer Membranpumpe gefördert, welche sich hinter dem Filter befindet. Da die Fördermenge der Membranpumpe nicht regulierbar ist, teilt sich die Abgasleitung nach der Pumpe in eine Messgasleitung, die weiter zum Messgerät geführt wird, und einen Bypass, der in den Kamin geführt wird, auf. Die Durchflussmengen der beiden Leitungen werden über zwei Schwebekörper-Durchflussmesser eingestellt. Um sicherzustellen, dass kein Wasserdampf in das Messgerät gelangt, befindet sich davor eine Wasserfalle.

Die Gasanalyse erfolgt in einem 5-Komponenten-Messgerät (Rosemount NGA 2000), welches Volumenkonzentration von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  misst. Die Datenaufzeichnung erfolgt am Messcomputer mittels LabView. Wie bereits erwähnt, dient der Stickstoffstrom der Schneckenpülung im reduzierenden Betrieb als Trägergasstrom für das Messgas. Dies ist essenziell für die Auswertung der Gasanalyse, da die genaue Abgasmenge bei der Fluidisierung mit Wasserdampf unbekannt ist. Weil jedoch der Stickstoffstrom der Schneckenpülung bekannt ist und der gesamte Wasserdampf zu Beginn der Messstrecke auskondensiert wird, kann aus den gemessenen Volumenkonzentrationen auf die gesamte Gasmenge hochgerechnet werden.

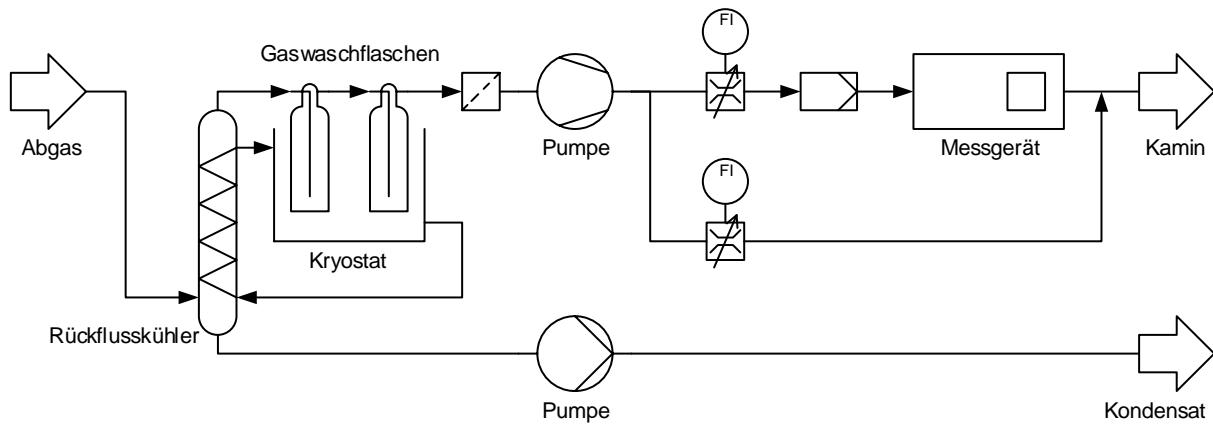


Abbildung 3-4: Verfahrensfliessschema der Messstrecke

### 3.4 Umbau der Gasversorgung

Da die Versuchsanlage bislang über keine eigenständige Gasversorgung verfügte, wurden zur Inbetriebnahme die meisten Komponenten einer anderen größeren CLC-Anlage verwendet. Dies machte die Steuerung der Gasströme im Betrieb äußerst unübersichtlich und einen Betrieb der großen Anlage ohne vorherigen Umbau unmöglich. Aus diesem Grund sollte eine eigenständige, auf einfache Bedienung ausgelegte, Gasversorgung für die Anlage geplant werden. Darüber hinaus sollte eine Notfluidisierung in die Gasversorgung integriert werden, welche es erlaubt, die Fluidisierung der Wirbelschicht im Falle eines Stromausfalls mit Luft aufrechtzuerhalten.

Abbildung 3-5 zeigt ein Verfahrensfliessschema der entwickelten Gasversorgung. Die Gasversorgung der Anlage wird zentral von einer Luft- und einer N<sub>2</sub>-Leitung gespeist. Die Luft wird durch die laboreigene Druckluftleitung bereitgestellt und der Stickstoff stammt aus einem Gasflaschenbündel. Da die Drücke in den Zuleitungen beträchtlich höher sind als für die Anlage notwendig, werden diese zu Beginn von zwei Druckreglern auf einen Druck von 2 bar reduziert. Anschließend führen die beiden Leitungen zu einem 3-Wege-Kugelhahn durch den der Gasstrom, mit dem fluidisiert werden soll, ausgewählt wird. Der durch den 3-Wege-Kugelhahn eingestellte Gasstrom speist die Fluidisierung des Reaktors, die Oxidationskatalysatorspülung, die Probenentnahmespülung und die Notfluidisierung gleichermaßen. Da die Probenentnahmespülung nicht nur der Inertisierung des Probenbehälters während der Probenentnahme, sondern auch der Kühlung der Probenentnahmevorrichtung während des Betriebs dient, wurde der Gasstrom an die Fluidisierung gekoppelt, um den Stickstoffverbrauch zu reduzieren.

Vor dem Kugelhahn teilt sich die N<sub>2</sub>-Leitung in mehrere Leitungen auf, welche zu Anlagenteilen führen, die ausschließlich mit Stickstoff versorgt werden sollen. Dazu zählen die Schnecken-spülung und die zwei Druckmessdosenspülungen. Die Volumenströme für die beiden Druckmessdosenspülungen können über zwei Schwebekörper-Durchflussmesser eingestellt werden.

Für die Implementierung der Notfluidisierung wurde eine Leitung aus der Zuleitung zur Reaktorfluidisierung abgezweigt und in die Dampfleitung eingespeist. Da der Massenstrom in der Dampfleitung nicht über einen MFC, sondern ein Ventil eingestellt wird, kann so auch im Falle eines Stromausfalls die Fluidisierung der Wirbelschicht aufrechterhalten werden. Im Regelbetrieb ist der Kugelhahn zur Dampfleitung jedoch geschlossen und ein zweiter Kugelhahn dient zum Ablassen von Kondensat.

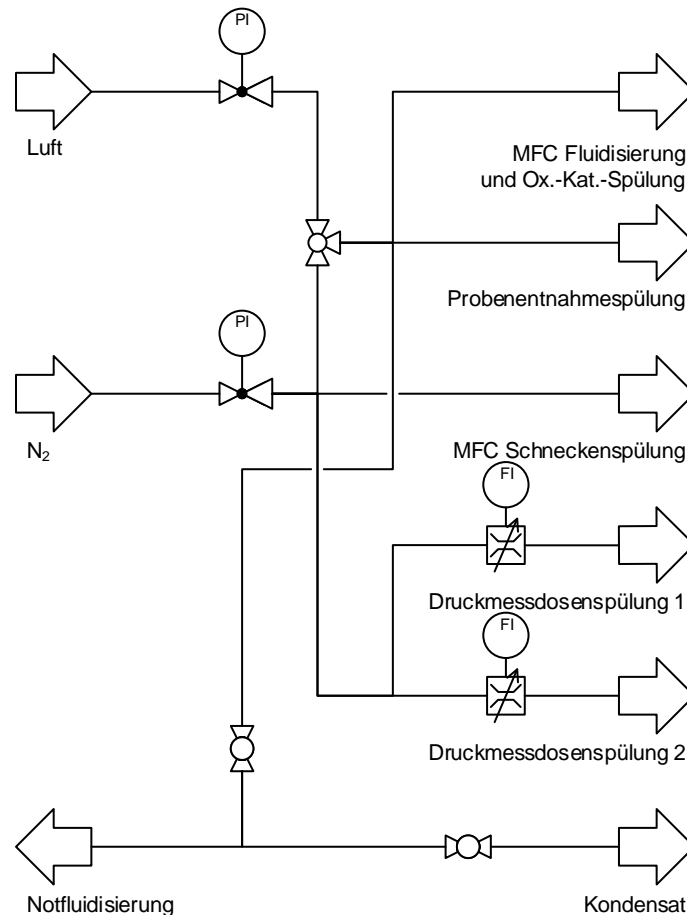


Abbildung 3-5: Verfahrensfliesschema der Gasversorgung

Die Bedienelemente wurden übersichtlich auf einem Panel zusammengefasst, welches in Abbildung 3-6 zu sehen ist. Das Bedienpanel wurde seitlich am Rahmen der Anlage angebracht und ist dadurch leicht zugänglich. Links befinden sich die beiden Druckregler, die den Druck der Zuleitungen auf den Anlagendruck reduzieren. Das zentrale Element des Bedienpanels ist der 3-Wege-Kugelhahn, welcher ein einfaches Umschalten des Fluidisierungsmediums erlaubt. Auf der rechten Seite befinden sich die beiden Schwebekörper-Durchflussmesser zum Einstellen der Druckmessdosenspülung.

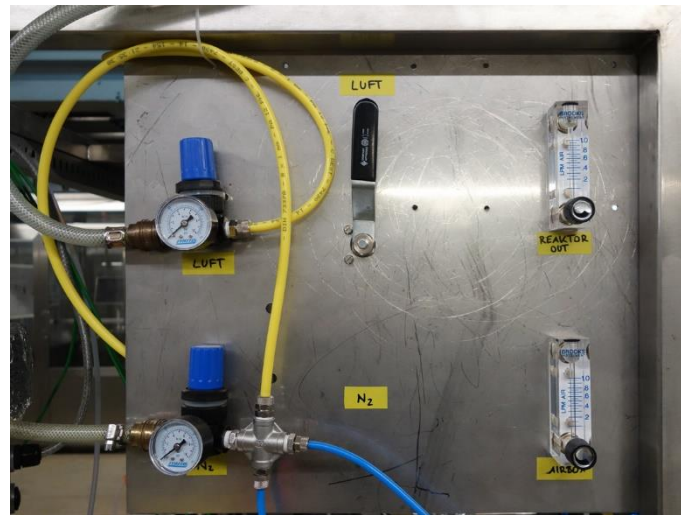


Abbildung 3-6: Bedienpanel der Gasversorgung

## 4 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

### 4.1 Validierung der Entnahmevorrichtung für Feststoffproben

#### 4.1.1 Aufgabenstellung

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, erfolgt das Entnehmen von Feststoffproben durch das Eintauchen eines Korbs in das Bett der Wirbelschicht. Die entnommenen Proben werden anschließend auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht, wodurch Aussagen über die Teilnahme des Bettmaterials an der Gas-Feststoff-Reaktion getroffen werden können. Da das Bett der Wirbelschicht im fluidisierten Zustand ein flüssigkeitsähnliches Verhalten aufweist, kann es im Betrieb zu Entmischungserscheinungen kommen. Beim Ziehen von Feststoffproben könnte es dadurch zur bevorzugten Entnahme bestimmter Partikelgrößen und dadurch zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung kommen. Da zu erwarten ist, dass die Partikel in Abhängigkeit der Partikelgröße und der damit verbundenen spezifischen Oberfläche unterschiedlich gut an der Gas-Feststoff-Reaktion teilnehmen, hätte eine Selektivität der Probenentnahmevorrichtung bezüglich der Partikelgröße eine Verfälschung der Feststoffanalysenergebnisse zur Folge. Um sicher zu gehen, dass die entnommenen Proben eine repräsentative Partikelgrößenverteilung aufweisen, sollen mit der Probenentnahmevorrichtung im kalten Betrieb an vier verschiedenen Versuchspunkten Proben gezogen und diese mit dem Bettmaterial verglichen werden.

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung

Als Bettmaterial für den Kaltversuch wurde Ilmenit verwendet, welches zu Beginn mit einem Rotationsprobenteiler geteilt wurde. Mit sechs der acht Teile aus dem Rotationsprobenteiler wurde der Reaktor mit 2,5 kg befüllt, was am Lockerungspunkt einer Betthöhe von rund 8 cm entspricht. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde mittels einer Siebturmanalyse mit sieben Sieben, mit den Maschenweiten 400, 280, 224, 180, 140, 100 und 63  $\mu\text{m}$ , durchgeführt. Einer der beiden verbleibenden Teile wurde für die Initialbestimmung der Partikelgrößenverteilung nochmals in acht Teile geteilt, um für die Siebturmanalyse eine ähnliche Probenmenge zu erhalten wie sie von der Probenentnahmevorrichtung gezogen wird.

Alle Versuche fanden ohne Beheizen des Reaktors, also bei Raumtemperatur, und im Betriebszustand einer blasenbildenden Wirbelschicht statt. Für die einzelnen Versuchspunkte wurde einerseits der Zeitpunkt der Entnahme und andererseits die Fluidisierungsgeschwindigkeit variiert. Da bislang nicht bekannt war, ob und mit welcher Rate es zu einem Austrag des Bettmaterials kommt, wurde der erste Kaltversuch unmittelbar nach dem Befüllen des Reaktors durchgeführt. Anschließend wurde der Reaktor für 24 Stunden fluidisiert und der zweite Kaltversuch durchgeführt. Beim dritten und vierten Kaltversuch wurden die Fluidisierungsgeschwindigkeiten variiert, um den Einfluss der Bettexpansion auf die Selektivität der Probenentnahmevorrichtung zu testen. Der dritte Kaltversuch wurde an der unteren Grenze des Wirbelschichtbereichs durchgeführt, sodass das Bett für die Probenentnahme gerade noch ausreichend fluidisiert war. Für den vierten und letzten Kaltversuch wurde die Fluidisierungsgeschwindigkeit auf die maximale Durchflussmenge des MFC erhöht.



An jedem Versuchspunkt wurden je drei Proben gezogen, welche einzeln einer Siebturmanalyse unterzogen wurden. Nach jedem Versuch wurde das gesamte entnommene Bettmaterial, nach erfolgter Analyse, wieder in den Reaktor zurückgeführt, um das Reaktorinventar auf einem annähernd konstanten Niveau zu halten. Abschließend wurde der Reaktor mithilfe eines Mehrzwecksaugers vollständig entleert. Das entnommene Bettmaterial wurde ebenfalls einer Siebturmanalyse unterzogen. Diese soll Auskunft darüber geben, ob es während des Betriebs zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung aufgrund von Austrag oder Abrieb gekommen ist. In der folgenden Tabellen sind die variierten Parameter noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Variierte Parameter

	<b>Zeitpunkt</b>	<b>Fluidisierungsgeschwindigkeit</b>	<b>Probenentnahme mit Vorrichtung</b>
	h	Nm <sup>3</sup> /h	-
Initialbestimmung	0	-	nein
Kaltversuch 1	0	10	ja
Kaltversuch 2	24	10	ja
Kaltversuch 3	24	5	ja
Kaltversuch 3	24	20	ja
Finalbestimmung	24	-	nein

Abbildung 4-1 zeigt die Fluidisierungszustände während des Kaltversuchs im Vergleich zum Regelbetrieb. Da sich mit der Temperatur nicht nur die Dichte, sondern auch die Viskosität des Fluidisierungsmediums ändert, kann im kalten Betrieb, mit demselben Bettmaterial, durch die bloße Variation der Fluidisierungsgeschwindigkeit nicht der gleiche Fluidisierungszustand wie im heißen Betrieb erreicht werden. Beim Kaltversuch wurde versucht, die höhere Gasdichte und die damit verbundene wesentlich geringere Gasgeschwindigkeit in der Wirbelschicht bei Raumtemperatur durch eine entsprechende Erhöhung des Volumenstroms zu kompensieren. Dabei wurde darauf geachtet, dass beim Kaltversuch eine ähnliche Bettexpansion wie im heißen Betrieb erreicht wird.

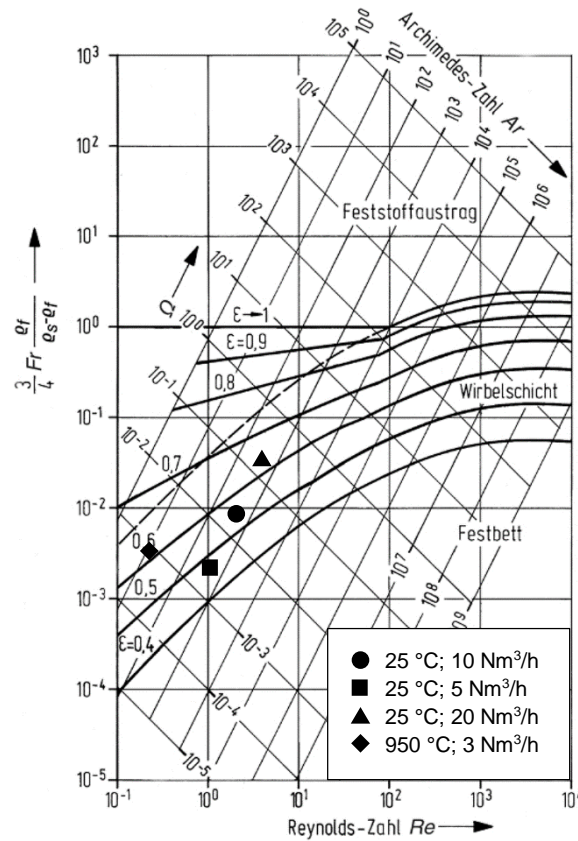


Abbildung 4-1: Vergleich der Fluidisierungszustände im Reh-Diagramm [21]

### 4.1.3 Auswertung

Um eine etwaige Selektivität der Probenentnahmevorrichtung zu identifizieren, werden der oberflächen/volumen-bezogene Durchmesser und dessen Schwankungen zwischen den Versuchspunkten und innerhalb dieser verglichen. Außerdem werden die Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Versuchspunkte jener des Bettmaterials gegenübergestellt. Des Weiteren werden die entnommenen Probenmassen sowie deren Schwankungen analysiert, um daraus die Konstanz der Probenmenge zu beurteilen.

Zur Berechnung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung werden Formel 2.1 – Formel 2.5 aus Kapitel 2.1.2 verwendet. Die Schwankung zwischen den Versuchspunkten wird mit Formel 4.1 aus dem mittleren Partikeldurchmesser des jeweiligen Versuchspunkts und dem oberflächen/volumen-bezogenen Durchmesser der Initialbestimmung  $d_{sv,initial}$  berechnet.

$$\Delta d_{sv} = \frac{d_{sv} - d_{sv,initial}}{d_{sv,initial}} \quad \text{Formel 4.1}$$

Weiters wird die Schwankung innerhalb der Versuchspunkte nach Formel 4.2 aus dem maximalen und minimalen oberflächen/volumen-bezogenen Durchmesser einer Probe  $d_{sv,j}$  berechnet.

$$\max \Delta d_{sv} = \frac{\max d_{sv,j} - \min d_{sv,j}}{d_{sv}} \quad \text{Formel 4.2}$$

Analog zu Formel 4.1 berechnet sich die Schwankung der entnommenen Probenmasse zwischen den Versuchspunkten mit Formel 4.3 über die mittlere Probenmasse  $\bar{m}$  des jeweiligen Versuchspunkts und die mittlere Probenmasse aller Versuchspunkte  $\bar{m}_{total}$ .

$$\Delta\bar{m} = \frac{\bar{m} - \bar{m}_{total}}{\bar{m}_{total}} \quad \text{Formel 4.3}$$

Die Schwankung der entnommenen Probenmasse innerhalb eines Versuchspunkts wird mit Formel 4.4 aus der maximalen und minimalen Probenmasse  $m_j$  berechnet.

$$\max \Delta m = \frac{\max m_j - \min m_j}{\bar{m}} \quad \text{Formel 4.4}$$

## 4.2 Einfluss des Schneckenpflungsvolumenstroms

### 4.2.1 Aufgabenstellung

Die Brennstoffdosierung des Batch-Reaktors wurde so konstruiert, dass das Rohr, durch das der Brennstoff in den Reaktor gefordert wird, auswechselbar ist. Es stehen drei verschiedene Rohre mit Längen von 890, 790 und 620 mm zur Verfügung. Je nach Länge des verwendeten Rohres kann dadurch die Höhe der Brennstoffeinbringung variiert werden. So wird der Brennstoff entweder direkt ins Bett des Reaktors, gerade oberhalb der Bettoberfläche, oder im Freiraum des Reaktors eingebracht.

In den bislang durchgeführten Versuchen wurde jedoch lediglich das längste Rohr mit 890 mm, das bis ins Bett des Reaktors ragt, verwendet, da man sich dadurch den intensivsten Kontakt des Brennstoffs mit dem Sauerstoffträger erhoffte. Wie bereits beschrieben, wird die Förderschnecke während der Brennstoffzugabe mit Stickstoff gespült, um das Eindringen von Wasserdampf oder brennbaren Gasen in die Brennstoffdosierung zu verhindern. Insbesondere bei der Verwendung des langen Rohres dient die Schneckenpflung, neben ihrer Funktion als Trägergasstrom für das Abgas während der Gasanalyse, noch zusätzlich dazu, den Brennstoff in das fluidisierte Bett der Wirbelschicht zu drücken.

Die Ergebnisse, die aus den bereits durchgeführten Versuchen erhalten wurden, ließen jedoch vermuten, dass der bisher standardmäßig verwendete Volumenstrom nicht ausreichte, um den Brennstoff tatsächlich in das Reaktorbett zu drücken. Demnach würde der Brennstoff im Rohr ent- und vergasen, ohne in den gewünschten intensiven Kontakt mit dem Bettmaterial zu treten. Dadurch können die Vergasungsprodukte nur schlecht mit dem Sauerstoffträger reagieren, was zu einer unvollständigen Umsetzung der Vergasungsprodukte führt.

Um bei der Verwendung des langen Rohres den Einfluss des Volumenstroms der Schneckenpflung auf die Umsetzung des Brennstoffs zu untersuchen, soll dieser schrittweise bis auf das Dreifache des bisher standardmäßig verwendeten Werts erhöht werden. Anschließend sollen die Versuche zum Vergleich mit einem kürzeren Rohr, bei dem der Brennstoff gerade oberhalb der Bettoberfläche eingebracht wird, wiederholt werden.

### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Als Sauerstoffträger wurde Braunit, eine Art von Manganerz, verwendet. Das frische Braunit wurde zu Beginn in einem Trockenschrank für 24 h bei 100 °C getrocknet, um jegliche Feuchtigkeit, die von der Lagerung herrührt, im Bettmaterial zu eliminieren. Anschließend wurde der Reaktor mit 2,6 kg Braunit befüllt. Bevor mit den Versuchen begonnen wurde, wurde der Reaktor einmal für einige Stunden auf 600 °C aufgeheizt und das Braunit mit Luft geröstet, um die Agglomerationsneigung zu reduzieren.

Als Brennstoff wurden Holzpellets der Klasse EN-plus A1 nach ISO 17225-2 mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 3,15 – 40 mm eingesetzt. In Tabelle 4-2 finden sich die Ergebnisse einer Brennstoffanalyse der verwendeten Holzpellets.

Tabelle 4-2: Brennstoffanalyse der Holzpellets

		<b>Holz</b>
Wassergehalt	Gew.-%	7,2
Aschegehalt	Gew.-% TS	0,2
Kohlenstoff	Gew.-% TS	50,7
Wasserstoff	Gew.-% TS	5,9
Sauerstoff	Gew.-% TS	43,0
Stickstoff	Gew.-% TS	0,2
Schwefel	Gew.-% TS	0,0
Chlor	Gew.-% TS	0,0
Flüchtige	Gew.-% TS	85,4
Heizwert $H_i$	kJ/kg	18900

Bei der Verwendung der frischen Holzpellets kam es in der Vergangenheit zu unregelmäßigen Fördermengen, da sich diese von Zeit zu Zeit aufgrund ihrer Größe am Eingang in die Schnecke und in den Schneckengängen verkanteten. Deshalb wurden diese vor dem Versuch bereits einmal durch die Schnecke gefördert und damit vorzerkleinert. Anschließend wurden die feinen Späne, die durch das Zerkleinern entstanden sind, mit einem groben Sieb abgetrennt und der Vorratsbehälter mit dem groben Bruch der Pellets befüllt.

In den ersten vier Versuchspunkten sollte der Einfluss des Volumenstroms der Schneckenspülung auf die Umsetzung des Brennstoffs bei der Verwendung des langen Rohrs untersucht werden. Zum Hochfahren der Anlage wurde diese mit Luft fluidisiert, bis die Betriebstemperatur erreicht war, wodurch der Sauerstoffträger bereits beim Hochheizen vollständig oxidiert wurde. Sobald im Reaktor die Betttemperatur von 900 °C erreicht war, konnte mit dem ersten Versuchspunkt begonnen werden. Dazu wurde der Reaktor für einige Sekunden mit Stickstoff fluidisiert, um diesen zu inertisieren und zu verhindern, dass der Brennstoff direkt nach der Zugabe mit dem Luftsauerstoff im Reaktor verbrannt wird. Sobald eine ausreichend geringe Sauerstoffkonzentration im Reaktor erreicht war, wurde der Reaktor in den reduzierenden Betrieb geschaltet, indem dieser mit Wasserdampf fluidisiert wurde. Gleichzeitig wurde der Kugelhahn geöffnet und der Stickstoffstrom der Schneckenspülung aktiviert. Nachdem nach wenigen Sekunden der Wasserdampf den Rückflusskühler der Messstrecke erreicht hatte, wurde mit der Brennstoffzugabe begonnen.

Für diesen Versuch wurde eine Brennstoffmenge von 9,7 g mit einer Fördergeschwindigkeit von 0,29 kg/h zugegeben. Obwohl die Brennstoffzugabe nach 120 s beendet war, dauerte es einige Minuten, bis der Brennstoff vollständig umgesetzt war. Anschließend wurde, durch das Umschalten der Fluidisierung auf Luft, wieder in den oxidierenden Betrieb gewechselt, um den Sauerstoffträger für den nächsten Zyklus wieder vollständig zu oxidieren.

Pro Versuchspunkt wurde dieser Zyklus je fünfmal mit dem gleichen Schneckenpflügelvolumenstrom durchlaufen. Nach jedem Versuchspunkt wurde der Volumenstrom um 10 NI/min von 15, auf 25, 35 und 45 NI/min erhöht. Anschließend wurde das lange Rohr gegen das mittellange Rohr getauscht und die vier Versuchspunkte mit den gleichen Volumenströmen wiederholt. In Abbildung 4-2 ist ein Vergleich des langen und des mittellangen Rohrs zu sehen. Beide Rohre weisen eine graduelle Abnutzung, die durch die fluidisierten Partikel verursacht wird, auf. An dem langen Rohr ist jedoch klar ein Bereich der gleichmäßigen Abnutzung zu erkennen, welcher ins Bett der Wirbelschicht eintaucht.



Abbildung 4-2: Vergleich des langen und mittellangen Rohrs

Die Gasanalyse wurde während der Versuche mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Messstrecke durchgeführt. In dieser wurde das Abgas zuvor für die Messung aufbereitet und anschließend durch das 5-Komponenten-Messgerät analysiert. Die Messwerte der Volumenanteile wurden an den Messcomputer gesendet und von diesem alle 2 s aufgezeichnet. Abbildung 4-3 zeigt den typischen Verlauf der Abgaszusammensetzung über die Dauer eines Versuchspunkts.

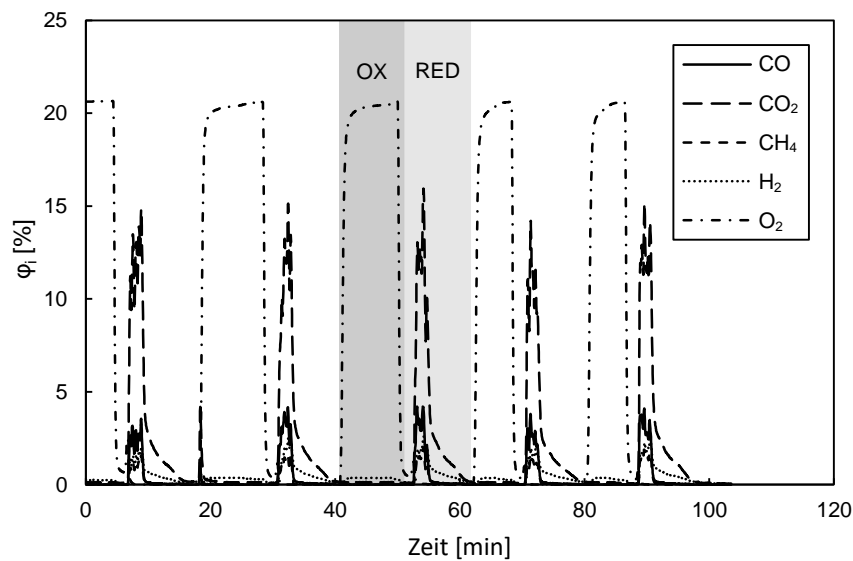


Abbildung 4-3: Typischer Verlauf der Abgaszusammensetzung über die Dauer eines Versuchspunkts mit fünf Zyklen

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der variierten Parameter bei der Untersuchung des Einflusses des Schneckenpflügelvolumenstroms in Abhängigkeit der Brennstoffeinbringungshöhe.

Tabelle 4-3: Variierte Parameter

	Volumenstrom	Rohrlänge
	Stickstoff	
	NI/min	mm
Versuchspunkt 1.1	15	890
Versuchspunkt 1.2	25	890
Versuchspunkt 1.3	35	890
Versuchspunkt 1.4	45	890
Versuchspunkt 2.1	15	790
Versuchspunkt 2.2	25	790
Versuchspunkt 2.3	35	790
Versuchspunkt 2.4	45	790

### 4.2.3 Auswertung

Aus den gemessenen Volumenanteilen müssen nun die Stoffmengen der einzelnen Komponenten, die während eines Zyklus den Reaktor über das Abgas verlassen haben, berechnet werden. Unter der vereinfachten Annahme, dass sich das Abgas ausschließlich aus den Komponenten CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zusammensetzt, wird der Abgasvolumenstrom  $\dot{V}_{Abgas}$  wie folgt angeschrieben:

$$\dot{V}_{Abgas} = \dot{V}_{CO} + \dot{V}_{CO_2} + \dot{V}_{CH_4} + \dot{V}_{H_2} + \dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{N_2} \quad \text{Formel 4.5}$$

Um den unbekanntes Abgasvolumenstrom zu berechnen, kann obige Formel auch ausschließlich über den als Trägergasstrom eingesetzten Stickstoffvolumenstrom  $\dot{V}_{N_2}$  und die gemessenen Volumenanteile  $\varphi_i$  ausgedrückt werden.

$$\dot{V}_{Abgas} = \dot{V}_{Abgas} \cdot (\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_4} + \varphi_{H_2} + \varphi_{O_2}) + \dot{V}_{N_2} \quad \text{Formel 4.6}$$

Mit folgender Beziehung kann dann die Formel zur Berechnung der jeweiligen Volumenströme  $\dot{V}_i$  (Formel 4.8) hergeleitet werden.

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{Abgas} \cdot \varphi_i \quad \text{Formel 4.7}$$

$$\dot{V}_i = \frac{\dot{V}_{N_2}}{1 - (\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_4} + \varphi_{H_2} + \varphi_{O_2})} \cdot \varphi_i \quad \text{Formel 4.8}$$

Die berechneten Volumenströme werden anschließend mit der Dichte  $\rho_i$  und der molaren Masse  $M_i$  in Stoffmengenströme  $\dot{n}_i$  umgerechnet.

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{V}_i \cdot \rho_i}{M_i} \quad \text{Formel 4.9}$$

Bei den berechneten Stoffmengenströmen handelt es sich bis jetzt noch immer um umgerechnete Messwerte. Die Stoffmengen der Komponenten  $n_i$ , welche den Reaktor während eines Zyklus im Abgas verlassen haben, werden deshalb durch numerische Integration mit der Trapezregel (Formel 4.10) bestimmt.

$$n_i = \sum_k (t_{k+1} - t_k) \cdot \frac{\dot{n}_i(t_k) + \dot{n}_i(t_{k+1})}{2} \quad \text{Formel 4.10}$$

Um die Umsetzung des Brennstoffs beurteilen zu können, muss als Erstes eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt werden. Dazu wird die Stoffmenge des Kohlenstoffs, der im Brennstoff enthalten ist,  $n_{C,Brennstoff}$  der Stoffmenge der kohlenstoffhaltigen Verbindungen, die im Abgas gemessen werden,  $n_{C,Abgas}$  gegenübergestellt. Die Stoffmenge Kohlenstoff, die nicht im Abgas gemessen wurde, ist  $n_{C,Differenz}$  (Formel 4.11) und beinhaltet den nicht umgesetzten Kohlenstoff, die höheren Kohlenwasserstoffe sowie die Abweichung von der Sollzugabemenge des Brennstoffs, die durch die Förderschnecke verursacht wird.

$$n_{C,Differenz} = n_{C,Brennstoff} - n_{C,Abgas} \quad \text{Formel 4.11}$$

Anschließend kann aus den berechneten Stoffmengen mit den folgenden Formeln der Kohlenstoffumsatz  $X_C$  sowie die Ausbeute  $Y_i$  und die Selektivität  $S_i$  der kohlenstoffhaltigen Verbindungen CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> berechnet werden.

$$X_C = 1 - \frac{n_{C,Differenz}}{n_{C,Brennstoff}} = \frac{n_{C,Abgas}}{n_{C,Brennstoff}} \quad \text{Formel 4.12}$$

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{C,Brennstoff}} \quad \text{Formel 4.13}$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_{C,Abgas}} \quad \text{Formel 4.14}$$

Aus diesen Definitionen folgt der einfache Zusammenhang:

$$Y_i = X_C \cdot S_i \quad \text{Formel 4.15}$$



## 4.3 Vergleich diverser biogener Reststoffe

### 4.3.1 Aufgabenstellung

Da Kohle derzeit noch der wichtigste Energieträger für konventionelle Kraftwerksprozesse ist, dient diese auch meistens als Basis der Erforschung von CLC-Prozessen mit festen Brennstoffen. Durch die Anwendung von CLC bei der Nutzung von Kohle kann zwar die Freisetzung von zusätzlichem CO<sub>2</sub> verhindert werden, in Zukunft ist es jedoch notwendig, durch die Nutzung von Biomasse in CLC-Prozessen aktiv CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre zu entfernen. Aus diesem Grund soll in diesem Versuch die Eignung biogener Reststoffe zur Anwendung in einem CLC-Prozess untersucht werden. Als Brennstoff werden drei verschiedene biogene Reststoffe sowie Braunkohle als Vergleich verwendet. Diese werden bei jeweils drei unterschiedlichen Fluidisierungsgeschwindigkeiten untersucht.

### 4.3.2 Versuchsdurchführung

Als Sauerstoffträger wurde wieder Braunit mit einer Partikelgröße von 160 µm verwendet, das vor Versuchsbeginn wieder getrocknet und geröstet wurde. Bei den zu untersuchenden biogenen Reststoffen handelt es sich um Holz, Rinde und Hühnermist, welche in Form von Pellets vorlagen. Die Braunkohle lag gebrochen mit einer Partikelgröße von rund 5-10 mm vor. Abbildung 4-4 zeigt die verwendeten Brennstoffe und Tabelle 4-4 deren Brennstoffzusammensetzung.



Abbildung 4-4: Untersuchte Brennstoffe (v. li. oben): Braunkohlebruch, Holzpellets, Rindenpellets und Hühnermistpellets

Tabelle 4-4: Brennstoffanalyse der verwendeten Brennstoffe

		<b>Braunkohle</b>	<b>Holz</b>	<b>Rinde</b>	<b>Hühnermist</b>
Wassergehalt	Gew.-%	13,0	7,2	11,7	9,1
Aschegehalt	Gew.-% TS	4,2	0,2	3,0	25,4
Kohlenstoff	Gew.-% TS	65,5	50,7	55,7	38,0
Wasserstoff	Gew.-% TS	3,8	5,9	5,4	4,9
Sauerstoff	Gew.-% TS	25,2	43,0	35,5	26,8
Stickstoff	Gew.-% TS	0,8	0,2	0,4	4,1
Schwefel	Gew.-% TS	0,4	0,0	0,0	0,3
Chlor	Gew.-% TS	0,1	0,0	0,0	0,5
Flüchtige	Gew.-% TS	51,8	85,4	69,9	67,7
Heizwert $H_i$	kJ/kg	20800	18900	20300	13900

Da für die Förderschnecke bislang noch keine Förderraten bei der Verwendung der Brennstoffe Braunkohle, Rinde und Hühnermist ermittelt wurden, mussten diese jeweils vor Versuchsbeginn durch Ausliterung der Förderschnecke mit dem jeweiligen Brennstoff bestimmt werden.

Die Versuchsdurchführung selbst erfolgte analog zu Kapitel 4.2.2. Jeder Brennstoff wurde an drei Versuchspunkten verwendet, wobei zwischen diesen jeweils die Fluidisierungsgeschwindigkeit variiert wurde, indem der Dampfmassenstrom im reduzierenden Betrieb von 3 auf 5 bzw. 7 kg/h erhöht wurde. Der Sauerstoffträger wurde beim Brennstoffwechsel nicht erneuert, sondern über die gesamte Dauer des Versuchs verwendet, weswegen die Brennstoffe dem aufsteigenden Aschegehalt nach getestet wurden. Nach dem letzten Zyklus jedes Versuchspunkts wurde mit der Probenentnahmeverrichtung eine Feststoffprobe des reduzierten Sauerstoffträgers gezogen. Zudem wurde vor jedem Brennstoffwechsel eine Probe des oxidierten Sauerstoffträgers genommen. Die Feststoffproben wurden am Ende jedes Versuchstages auf je zwei Keramikriegel aufgeteilt und anschließend in einem Muffelofen bei 950 °C über 24 h oxidiert. Vor und nach der Oxidation im Muffelofen wurden die Masse der Proben bestimmt, um später aus der Gewichtszunahme den Oxidationsgrad der Probe zum Zeitpunkt der Probenahme zu bestimmen.

Eine Zusammenfassung der variierten Parameter ist in Tabelle 4-5 zu sehen. In Abbildung 4-5 sind die Fluidisierungszustände, die sich bei den unterschiedlichen Fluidisierungsgeschwindigkeiten einstellen, im Grace-Diagramm gegenübergestellt.

Tabelle 4-5: Variierte Parameter

	Massenstrom	Brennstoff
	Dampf	-
	kg/h	
Versuchspunkt 1.1	3	Holz
Versuchspunkt 1.2	5	Holz
Versuchspunkt 1.3	7	Holz
Versuchspunkt 2.1	3	Rinde
Versuchspunkt 2.2	5	Rinde
Versuchspunkt 2.3	7	Rinde
Versuchspunkt 3.1	3	Braunkohle
Versuchspunkt 3.2	5	Braunkohle
Versuchspunkt 3.3	7	Braunkohle
Versuchspunkt 4.1	3	Hühnermist
Versuchspunkt 4.2	5	Hühnermist
Versuchspunkt 4.3	7	Hühnermist

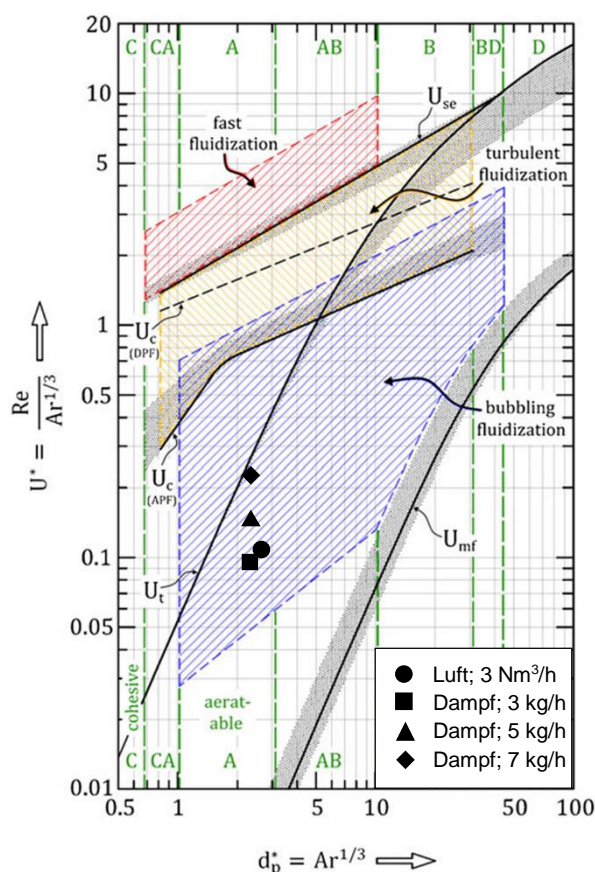


Abbildung 4-5: Vergleich der Fluidisierungszustände im Grace-Diagramm [23]

### 4.3.3 Auswertung

Die Auswertung der Gasanalyse wird analog zu Kapitel 4.2.3 durchgeführt. Bei der Feststoffprobenanalyse wird wie folgt vorgegangen: Durch das Wiegen der Proben vor und nach dem Oxidieren wurde die Masse des Sauerstoffträgers zum Zeitpunkt der Probenahme  $m$  und die Masse des vollständig oxidierten Sauerstoffträgers  $m_{ox}$  bestimmt. Für die weitere Berechnung

muss jedoch zuerst die Masse des vollständig reduzierten Sauerstoffträgers  $m_{red}$  bestimmt werden. Diese kann über die Definition der Sauerstofftransportkapazität wie folgt berechnet werden:

$$m_{red} = m_{ox} \cdot (1 - R_O) \quad \text{Formel 4.16}$$

Aus den gewogenen bzw. berechneten Massen kann mit Formel 4.17 anschließend der Feststoffumsatz  $X_s$  bestimmt werden, welcher den Oxidationsgrad der Probe zum Zeitpunkt der Probenahme angibt.

$$X_s = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad \text{Formel 4.17}$$

Aus den Feststoffumsätzen der Proben, die im oxidierten und reduziertem Zustand entnommen wurden, kann nach Formel 4.18 die Differenz des Feststoffumsatzes  $\Delta X_s$  berechnet werden, welche angibt, wie viel Sauerstoff des Sauerstoffträgers durch die Brennstoffzugabe verbraucht wurde.

$$\Delta X_s = X_{s,ox} - X_{s,red} \quad \text{Formel 4.18}$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Validierung der Entnahmevorrichtung für Feststoffproben

#### 5.1.1 Vergleich des Partikeldurchmessers

Aus den Ergebnissen der Initialbestimmung der Partikelgrößenverteilung für das verwendete Bettmaterial wurde ein  $d_{sv}$  von 139  $\mu\text{m}$  errechnet. Die Finalbestimmung der Partikelgrößenverteilung des Bettmaterials ergab ebenfalls einen  $d_{sv}$  von 139  $\mu\text{m}$ , was dem Durchmesser des Ausgangsmaterials entspricht. Tabelle 5-1 zeigt einen Vergleich der bei den Kaltversuchen ermittelten Partikeldurchmesser sowie die totale und prozentuelle Abweichung der Partikeldurchmesser der Kaltversuche von der Initialbestimmung. Dem gegenüber steht die maximale totale sowie prozentuelle Schwankung des Partikeldurchmessers innerhalb der Versuchspunkte, bezogen auf den Partikeldurchmesser des jeweiligen Versuchspunkts. Die maximale Abweichung vom Mittelwert von 2,88 % trat dabei bei den Kaltversuchen 3 und 4 auf.

Tabelle 5-1: Vergleich der ermittelten Partikeldurchmesser und dessen Abweichung

	$d_{sv}$	$\Delta d_{sv}$	$\Delta d_{sv}$	$\max \Delta d_{sv}$	$\max \Delta d_{sv}$
	mm	mm	%	mm	%
Initialbestimmung	0,139	-	-	0,000	0,00
Kaltversuch 1	0,140	0,001	0,72	0,001	0,71
Kaltversuch 2	0,141	0,002	1,44	0,002	1,42
Kaltversuch 3	0,143	0,004	2,88	0,002	1,40
Kaltversuch 4	0,143	0,004	2,88	0,000	0,00
Finalbestimmung	0,139	0,000	0,00	0,000	0,00

#### 5.1.2 Vergleich der Verteilungsdichten und Verteilungssummen

Abbildung 5-1 zeigt eine Gegenüberstellung der Verteilungsdichten und Verteilungssummen der einzelnen Versuchspunkte. Die erste Zeile zeigt den Vergleich zwischen dem Bettmaterial vor Befüllen des Reaktors (a) und dem Bettmaterial, das nach 24-stündiger Fluidisierung aus dem Reaktor entnommen wurde (b). In der zweiten Zeile sind die Proben, die direkt nach dem Befüllen des Reaktors entnommen wurden (c) mit den Proben die nach 24-stündiger Fluidisierung mit der Probenentnahmevorrichtung entnommen wurden (d), gegenübergestellt. Die letzte Zeile vergleicht die bei niedriger (e) und hoher Fluidisierungsgeschwindigkeit (f) entnommen Proben miteinander.

Betrachtet man die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Versuchspunkte in Abbildung 5-1 fällt auf, dass sich diese, trotz der stark unterschiedlichen Versuchsbedingungen, kaum voneinander unterscheiden. Die Schwankungen der Verteilungsdichten zwischen den Versuchen liegen, schon wie die Schwankungen des Partikeldurchmessers, in der Größenordnung der Schwankungen innerhalb der Versuchspunkte. Folglich konnte aus den Partikelgrößenverteilungen somit keine Selektivität der Probenentnahmevorrichtung bezüglich der Partikelgröße nachgewiesen werden.

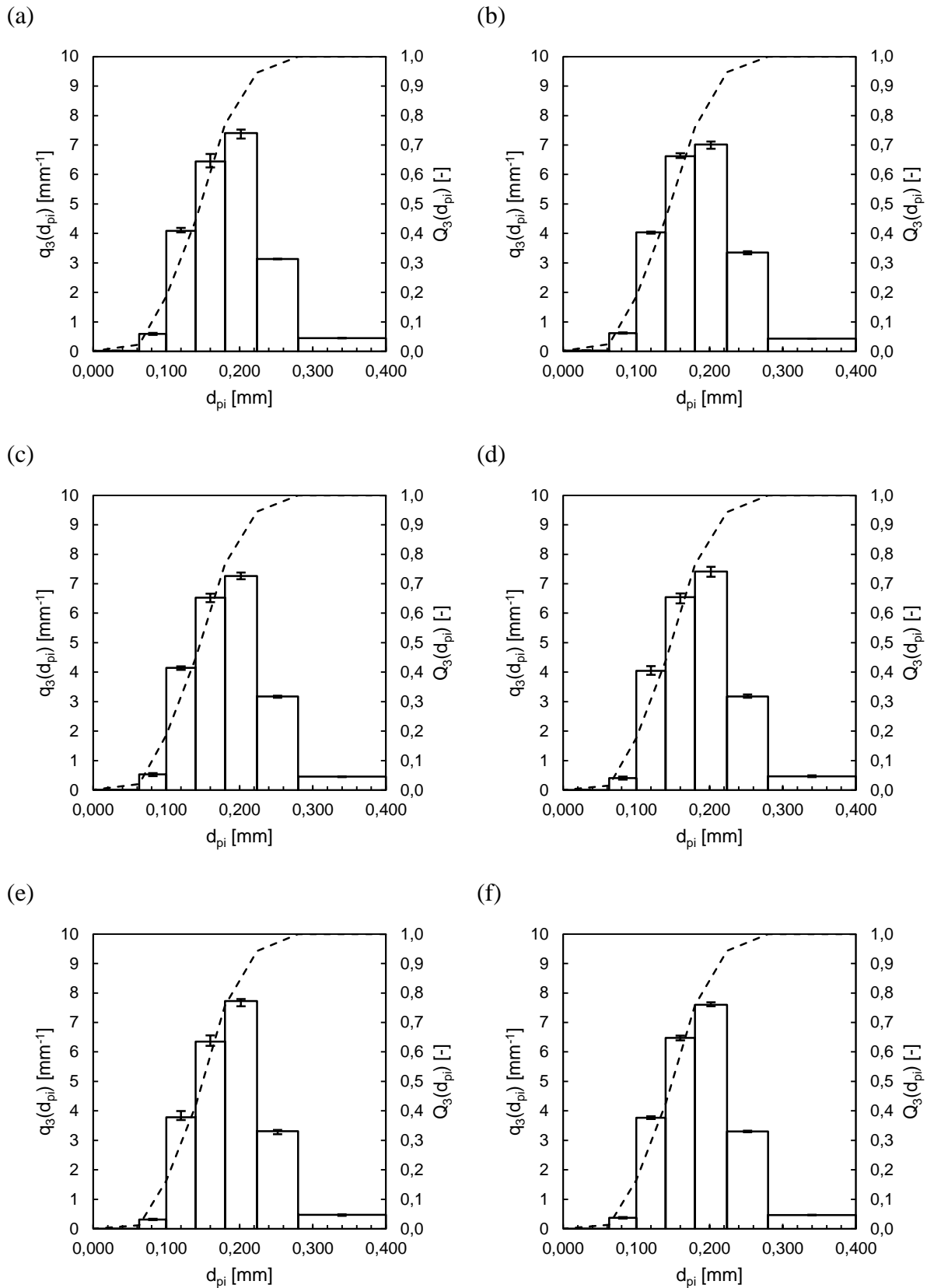


Abbildung 5-1: Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilungen der (a) Initialbestimmung, (b) Finalbestimmung, (c) Kaltversuch 1: nach 0 h Fluidisierung, (d) Kaltversuch 2: nach 24 h Fluidisierung, (e) Kaltversuch 3: bei geringer Fluidisierungsgeschwindigkeit, (f) Kaltversuch 4: bei hoher Fluidisierungsgeschwindigkeit

### 5.1.3 Vergleich der Probenmengen

Tabelle 5-2 zeigt einen Vergleich der mit der Probenentnahmevorrichtung entnommenen Probenmengen und die Abweichungen vom Mittelwert. Diese sind den maximalen totalen und prozentuellen Schwankungen innerhalb der Versuchspunkte, bezogen auf die mittlere Probenmenge des jeweiligen Versuchspunkts, gegenübergestellt. Die während der Kaltversuche mit der Probenentnahmevorrichtung entnommene Probenmenge lag im Mittel bei 77,42 g. Obwohl die Probenentnahmemenge innerhalb der Versuchspunkte um bis 32,67 %, bezogen auf den Mittelwert des Versuchspunkts, schwankte, glichen sich diese Schwankungen im Mittel über die drei Probenentnahmen einigermaßen aus. Die maximale Abweichung vom Mittelwert trat beim Kaltversuch 4 mit einer Abweichung von 8,27 % auf.

Die bei den Kaltversuchen entnommenen Probenmengen gleicht annähernd der im heißen Betrieb, welche im Mittel bei 74,7 g liegt, jedoch sind die Schwankungen der Probenmenge in der Regel geringer als die bei den Kaltversuchen aufgetretenen und liegen in der Größenordnung von einigen Zehntel Gramm. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass während der Kaltversuche teilweise Undichtheiten in der Absaugleitung auftraten, wodurch die Proben unterschiedlich gut in den Probenbehälter gefördert werden konnte.

**Tabelle 5-2: Vergleich der entnommenen Probenmassen und deren Abweichungen**

	$\bar{m}$	$\Delta\bar{m}$	$\Delta\bar{m}$	$\max \Delta m$	$\max \Delta m$
	g	g	%	g	%
Kaltversuch 1	75,08	-2,34	-3,02	8,42	11,21
Kaltversuch 2	74,36	-3,06	-3,95	16,72	22,49
Kaltversuch 3	76,41	-1,01	-1,30	24,96	32,67
Kaltversuch 4	83,82	6,40	8,27	19,88	23,72
Mittelwert	77,42	-	-	-	-

## 5.2 Einfluss des Schneckenpflungsvolumenstroms

### 5.2.1 Ergebnisse der Gasanalyse

Aus den Messwerten der Gasanalyse wurde für jeden Versuchspunkt jeweils der Brennstoffumsatz sowie die Ausbeute und Selektivität der kohlenstoffhaltigen Verbindungen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  berechnet. Die Kennwerte, in Abhängigkeit des Schneckenpflungsvolumenstroms, wurden anschließend jeweils in ein Diagramm zusammengefasst. So ergeben sich für jedes Diagramm zwei Datenreihen. Bei den Versuchen der Datenreihe 890 mm wurde für die Brennstoffeinbringung das lange Rohr verwendet, sodass der Brennstoff direkt ins Bett des Reaktors zugegeben wurde. Die Versuche der Datenreihe 790 mm wurden mit einem kürzeren Rohr durchgeführt, bei dem der Brennstoff gerade oberhalb der Bettoberfläche eingebracht wurde. Der Vergleich der beiden Versuchsreihen soll einerseits Aufschluss über den Einfluss des Schneckenpflungsvolumenstroms geben und andererseits zeigen, ob die Umsetzung des Brennstoffs durch eine unterschiedliche Höhe der Brennstoffeinbringung beeinflusst werden kann. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieses Versuchs und mögliche Fehler diskutiert werden.

Abbildung 5-2 zeigt den Brennstoffumsatz, welcher aus der Summe der Stoffmengen der im Abgas gemessenen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, bezogen auf die mit dem Brennstoff zugeführte Stoffmenge Kohlenstoff, berechnet wurde. Dies soll zeigen, wie die Umsetzung des Brennstoffs durch den steigenden Stickstoffvolumenstrom beeinflusst wird. Für die beiden Versuchsreihen lassen sich vermeintlich zwei Trends, mit der Ausnahme eines Ausreißers in der Versuchsreihe 790 mm, erkennen. Dieser Ausreißer, bei einem Volumenstrom von 35  $\text{NI}/\text{min}$  Stickstoff, wurde nicht gleichzeitig mit den anderen Versuchspunkten durchgeführt, sondern zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt. Obwohl darauf geachtet wurde, dass beim Nachholen des Versuchs alle Parameter gleich wie bei der erstmaligen Versuchsdurchführung waren, ergibt sich über alle fünf Zyklen dieses Versuchspunkts ein signifikant geringerer Brennstoffumsatz als für die anderen Punkte der Versuchsreihe.

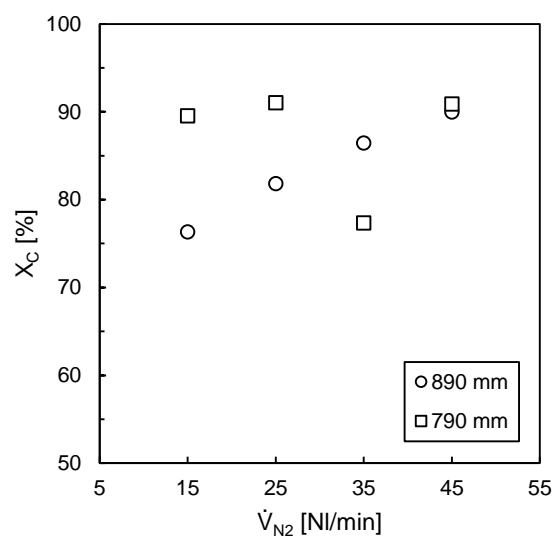


Abbildung 5-2: Brennstoffumsatz

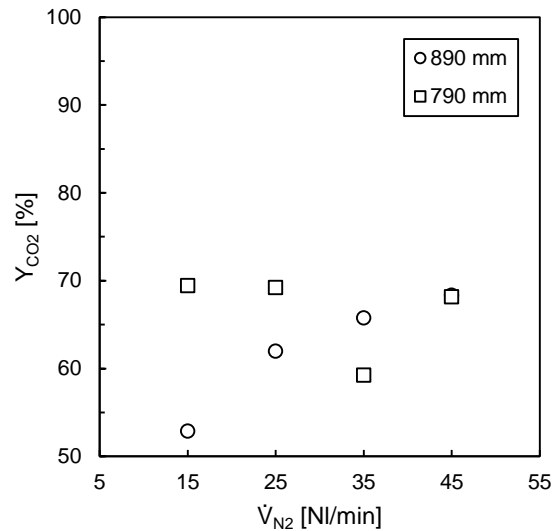
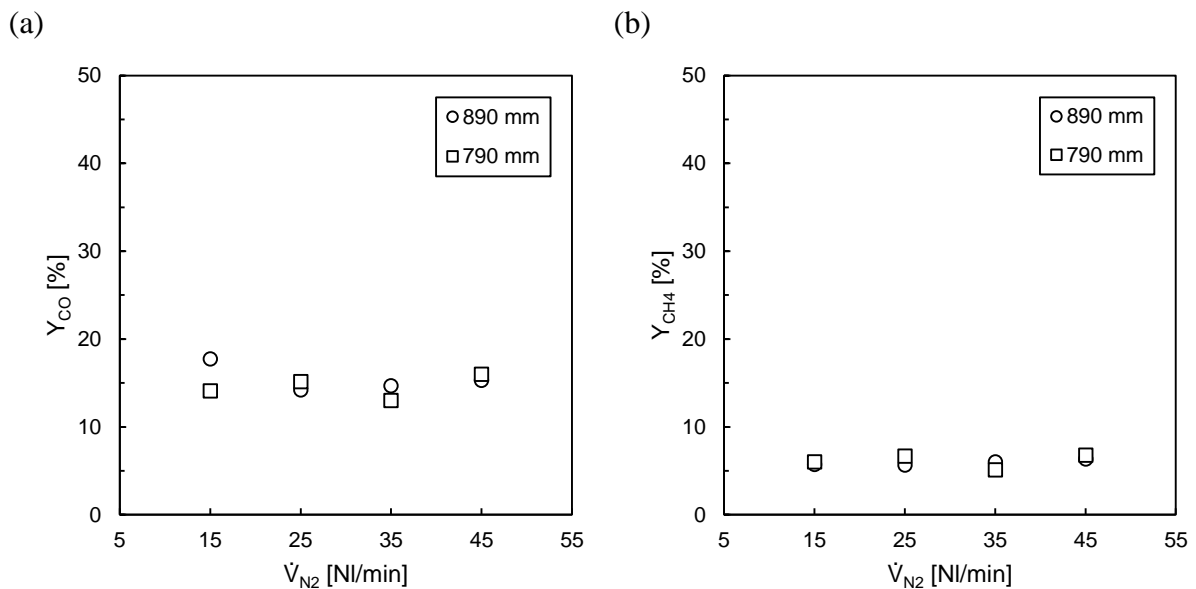


Aus den Verläufen der Versuchspunkte scheint ein höherer Stickstoffvolumenstrom bei der Verwendung des langen Rohres einen positiven Effekt auf die Umsetzung des Brennstoffs zu haben. Obwohl aufgrund des einen Ausreißers bei der Verwendung des kürzeren Rohrs kein eindeutiger Trend zu beobachten ist, fällt auf, dass sich die Brennstoffumsätze bei der Verwendung des langen Rohrs, mit steigendem Schneckenpflungsvolumenstrom, den mit dem kürzeren Rohr erreichten Umsätzen annähern. Dies erhärtet den Verdacht, dass bei der Verwendung des langen Rohrs der bislang verwendete Stickstoffvolumenstrom zu gering war, um den Brennstoff in das Reaktorbett zu drücken.

Diese Trends, die sich vermeintlich aus den Verläufen der Brennstoffumsätze abzeichnen, sind jedoch aufgrund der Art der Berechnung des Brennstoffumsatzes äußerst kritisch zu hinterfragen. Für die Berechnung des Brennstoffumsatzes wird in der Auswertung immer die Sollzugabemenge des Brennstoffs verwendet. Da jedoch die Fördermenge der Förderschnecke Schwankungen unterworfen ist, gehen die Abweichungen von der Sollzugabemenge direkt in das Ergebnis des Brennstoffumsatzes ein. Wird zu viel Brennstoff zugegeben, wird dadurch ein höherer Umsatz errechnet als tatsächlich erreicht wurde und vice versa. Diese Schwankungen können mitunter beträchtlich ausfallen, sodass tatsächliche Unterschiede im Brennstoffumsatz nicht mehr erkannt werden können.

In den folgenden Diagrammen sind die Ausbeuten der kohlenstoffhaltigen Abgaskomponenten, sprich  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$ , dargestellt. Diese berechnen sich aus den Stoffmengen Kohlenstoff der einzelnen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, bezogen auf die Stoffmenge Kohlenstoff die mit dem Brennstoff zugeführt wird. Die Ausbeute stellt damit quasi eine Aufschlüsselung des Brennstoffumsatzes nach Abgaskomponenten dar und kann in der Regel als Maßstab für die Güte einer Verbrennung herangezogen werden. Eine vollständige Verbrennung wäre dabei durch eine  $\text{CO}_2$ -Ausbeute von 100 % und einer  $\text{CO}$ - und  $\text{CH}_4$ -Ausbeute von 0 % charakterisiert.

Betrachtet man die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute (Abbildung 5-3), fällt sofort eine starke Ähnlichkeit mit dem Brennstoffumsatz auf. Zieht man dem Vergleich die  $\text{CO}$ - und  $\text{CH}_4$ -Ausbeute (Abbildung 5-4) hinzu, stellt man fest, dass diese weitgehend unabhängig vom Schneckenpflungsvolumenstrom zu sein scheinen. Die bessere Umsetzung des Brennstoffs schlägt sich also fast ausschließlich in einer höheren  $\text{CO}_2$ -Ausbeute nieder. Da die Ausbeute jedoch genau wie der Umsatz den Schwankungen der Förderschnecke unterworfen ist, ist es sehr schwierig, daraus Aussagen über die Güte der Umsetzung des Brennstoffs zu treffen. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, für die weitere Beurteilung die Selektivität der kohlenstoffhaltigen Komponenten heranzuziehen.

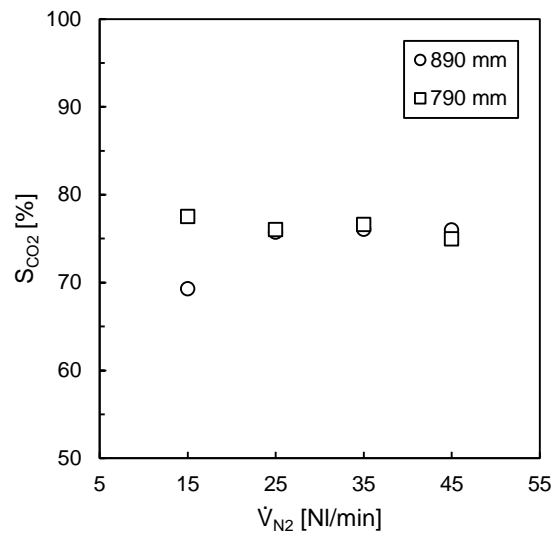
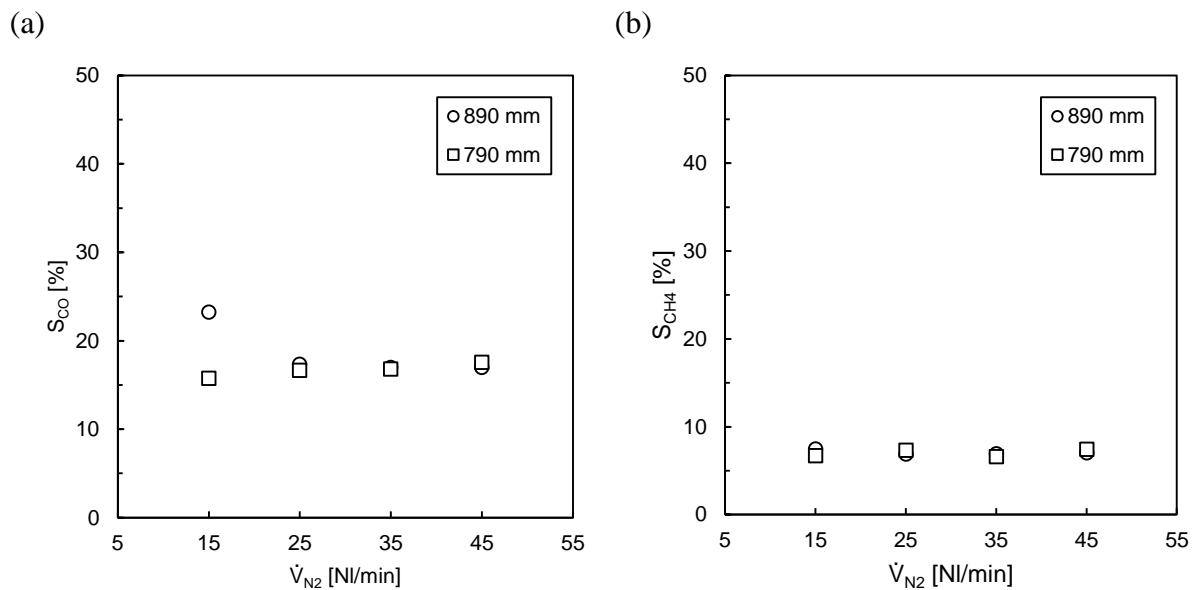
Abbildung 5-3: CO<sub>2</sub>-AusbeuteAbbildung 5-4: (a) CO-Ausbeute, (b) CH<sub>4</sub>-Ausbeute

Die Selektivität berechnet sich aus der Stoffmenge Kohlenstoff einer kohlenstoffhaltigen Verbindung im Abgas, bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge Kohlenstoff. Für die Berechnung wurde die umgesetzte Stoffmenge Kohlenstoff der Menge an Kohlenstoff gleichgesetzt, die in Form von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> im Abgas gemessen werden konnte. Höhere Kohlenwasserstoffe werden dadurch, wie schon bei der Berechnung des Brennstoffumsatzes, aus der umgesetzten Menge ausgenommen.

Die Berechnung der Selektivität erfolgt also nunmehr ausschließlich aus Größen, die im Abgas gemessen wurden. Schwankungen der Brennstoffzugabemenge fließen darum nicht mehr mit ein, weshalb Veränderungen der Selektivität rein auf eine veränderte Umsetzung des Brennstoffes zurückzuführen sind. In Abbildung 5-5 ist die CO<sub>2</sub>-Selektivität für die beiden Versuchsreihen dargestellt. Diese liegt bei der Verwendung des kürzeren Rohrs, über alle Schneckenpflügelvolumenströme, konstant bei rund 76 %. Beim langen Rohr liegt die Selektivität bei

geringster Schneckenpülung in etwa 7 % unter der des kürzeren Rohrs. Ab einem Volumenstrom von 25 NI/min wird mit dem langen Rohr jedoch die gleiche CO<sub>2</sub>-Selektivität erreicht wie mit dem kürzeren Rohr.

Die CO-Selektivität in Abbildung 5-6 (a) lässt bei Verwendung des kürzeren Rohrs, wie schon die CO<sub>2</sub>-Selektivität, keinerlei Abhängigkeit vom Schneckenpülungsvolumenstrom erkennen und liegt über den gesamten Variationsbereich des Volumenstroms recht konstant bei rund 17 %. Beim geringsten Volumenstrom ist die CO-Selektivität mit dem langen Rohr deutlich höher als mit dem kürzeren und liegt bei ca. 23 %. Bei höheren Stickstoffvolumenströmen sinkt die CO-Selektivität bei Verwendung des langen Rohrs wieder auf den Wert des kürzeren Rohres ab. Die CO-Selektivität verhält sich damit also genau gegengleich zu der Selektivität des CO<sub>2</sub>. In beiden Versuchsreihen unverändert ist jedoch die CH<sub>4</sub>-Selektivität. Unabhängig von der Rohrlänge und vom Schneckenpülungsvolumenstrom liegt die CH<sub>4</sub>-Selektivität in allen Versuchspunkten bei etwa 7 %.

Abbildung 5-5: CO<sub>2</sub>-SelektivitätAbbildung 5-6: (a) CO-Selektivität, (b) CH<sub>4</sub>-Selektivität

### 5.2.2 Diskussion

Aus diesen Ergebnissen können nun zwei Schlussfolgerungen gezogen werden: Erstens ist der bislang standardmäßig verwendete Schneckenpflungsvolumenstrom von 15 NI/min Stickstoff bei der Verwendung des langen Rohrs zu gering, um den Brennstoff ins Bett der Wirbelschicht zu drücken. Kann der Brennstoff nach der Zugabe das Rohr nicht verlassen, entsteht nur ein unzureichender Kontakt zwischen Brennstoff und Sauerstoffträger, weswegen der Brennstoff nur unvollständig umgesetzt wird. Bei höheren Volumenströmen kann der Widerstand des Bettes überwunden werden, wodurch der Brennstoff ins Bett gedrückt wird. Dadurch werden bei höheren Volumenströmen die gleichen Umsätze wie bei der Zugabe auf das Bett der Wirbelschicht erzielt. Bei der Verwendung des kürzeren Rohrs funktioniert die Umsetzung des Brennstoffs erwartungsgemäß konstant gut, weil der Brennstoff unabhängig vom Schneckenpflungsvolumenstrom auf das Bett der Wirbelschicht zugegeben wird und der Kontakt dadurch nicht beeinflusst wird.

Zweitens führt die Einbringung des Brennstoffs direkt im Reaktorbett, verglichen mit der Einbringung auf das Bett, zu keiner merklich verbesserten Umsetzung des Brennstoffs. Selbst wenn der Brennstoff also bei der Verwendung des langen Rohrs, wie vorgesehen, durch die Stickstoffpflung in das Reaktorbett gedrückt wird, ist zu beobachten, dass lediglich eine gleichwertige Umsetzung wie mit dem kürzeren Rohr erreicht werden kann. Würde die Einbringung ins Reaktorbett den Kontakt zwischen Brennstoff und Sauerstoffträger wirklich merklich intensivieren, müssten die Werte des kurzen Rohres sogar übertroffen werden. Dass dem jedoch nicht so ist, lässt sich über den hohen Dichteunterschied zwischen Brennstoff und Bettmaterial sowie die geringe Umwälzzeit der Wirbelschicht erklären.

Verlassen die Brennstoffpartikel das Rohr, werden diese aufgrund des Auftriebs, der aus der Dichtedifferenz des Brennstoffs und des Bettmaterials resultiert, an die Bettoberfläche getragen. Für den Reaktor wurde rechnerisch eine Umwälzzeit von wenigen zehntel Sekunden ermittelt. Bis der Brennstoff im Reaktor umgesetzt ist, dauert es jedoch einige Minuten. Die Dauer während welcher die Brennstoffpartikel durch die Einbringung im Bett in einem intensiveren Kontakt mit dem Sauerstoffträger stehen, ist also vergleichsweise gering, sodass dadurch keine wesentliche Verbesserung des Brennstoffumsatzes erreicht werden kann.

### 5.3 Vergleich diverser biogener Reststoffe

#### 5.3.1 Ergebnisse der Gasanalyse

In Abbildung 5-7 ist der Brennstoffumsatz der verschiedenen Brennstoffe in Abhängigkeit des Dampfmassenstroms zu sehen. Die Versuchsreihen für die einzelnen Brennstoffe lassen keinen Trend bezüglich einer Abhängigkeit von der Fluidisierungsgeschwindigkeit erkennen. Auch ist zwischen den Brennstoffen keine eindeutige Reihung erkennbar, welcher Brennstoff im Reaktor besser oder schlechter umgesetzt wird. Abhängig vom Dampfmassenstrom kehren sich die Verhältnisse teilweise sogar um. Wieder überwiegen also die Schwankungen der Fördermenge so sehr, dass aus dem Brennstoffumsatz keine Aussagen getroffen werden können.

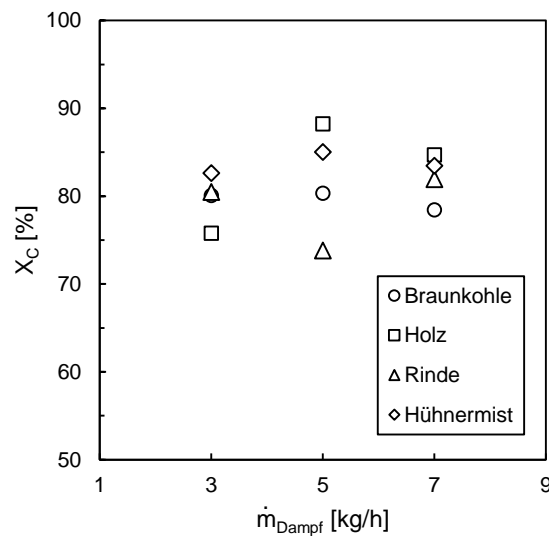
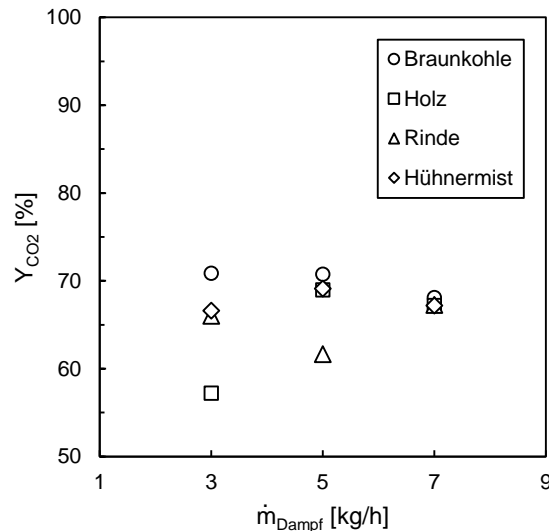
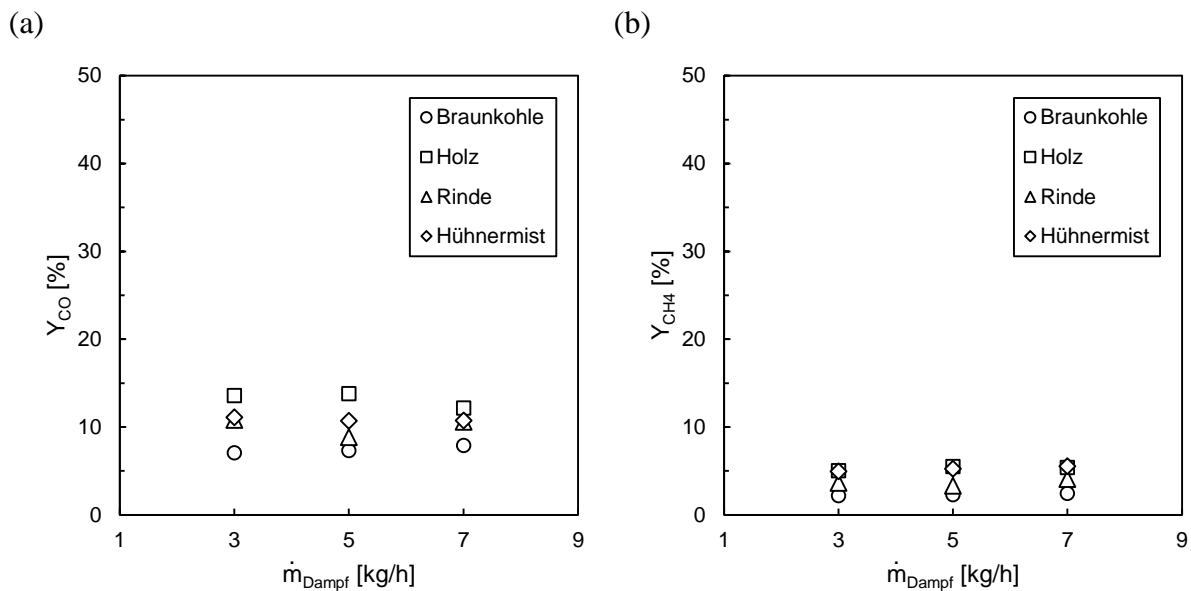


Abbildung 5-7: Brennstoffumsatz

Betrachtet man die Ausbeute der einzelnen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, ergibt sich jedoch schon ein etwas klareres Bild. Die höchste  $\text{CO}_2$ -Ausbeute wird mit Braunkohle erreicht (Abbildung 5-8). Diese wird über den gesamten Fluidisierungsbereich recht konstant umgesetzt. Knapp dahinter folgt Hühnermist mit einer ähnlich hohen und konstanten  $\text{CO}_2$ -Ausbeute. Die  $\text{CO}_2$ -Ausbeuten der Brennstoffe Holz und Rinde schwanken zu stark, um über deren Umsetzung eine Aussage treffen zu können. Sie scheinen zu stark von den Förderschwankungen der Schnecke beeinflusst zu sein.

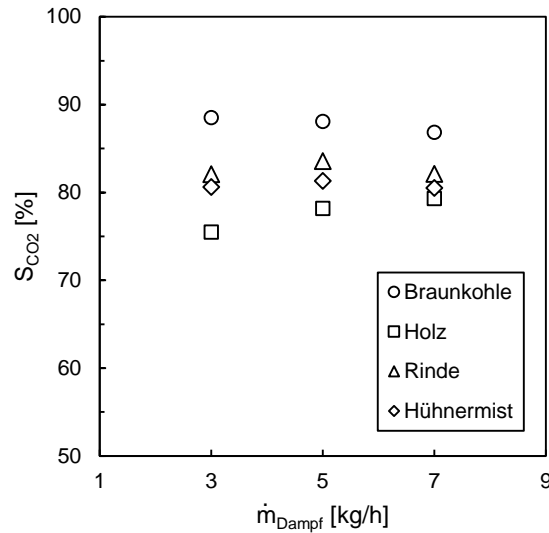
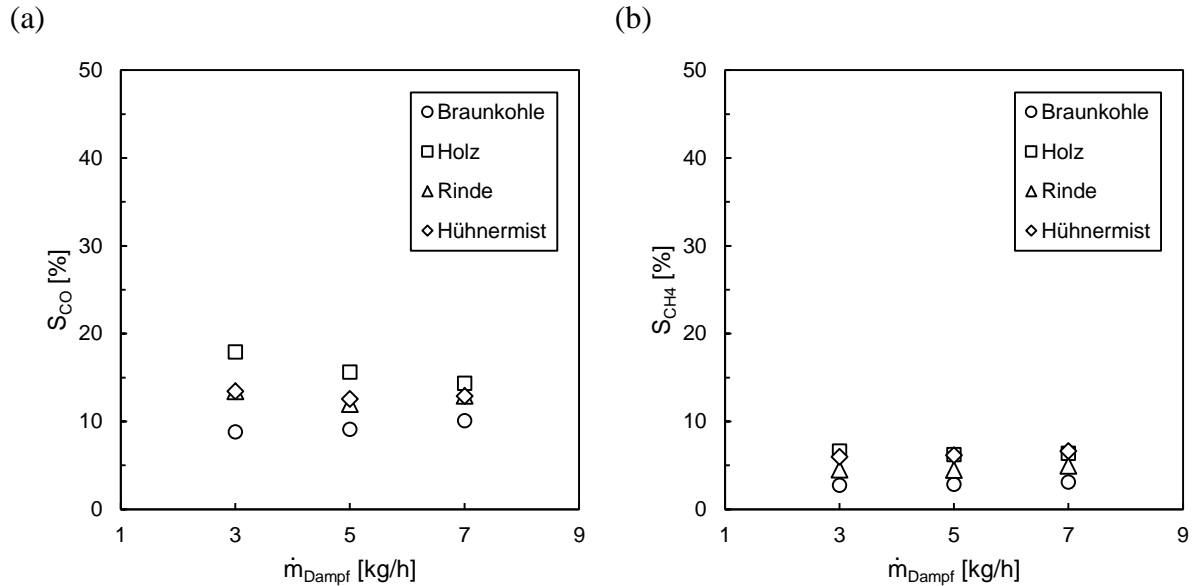
Aus der  $\text{CO}$ -Ausbeute in Abbildung 5-9 (a) lässt sich hingegen bereits eine klare Reihung der Brennstoffe erkennen. Alle Brennstoffe weisen über die Fluidisierungsgeschwindigkeit einen überwiegend konstanten Verlauf der  $\text{CO}$ -Ausbeute auf. Die geringste  $\text{CO}$ -Ausbeute wurde durch Braunkohle erreicht, gefolgt von Rinde und Hühnermist. Holz wies bei allen drei Fluidisierungsgeschwindigkeiten die höchste  $\text{CO}$ -Ausbeute auf. Die  $\text{CH}_4$ -Ausbeute, in Abbildung 5-9 (b), ist ebenfalls durchgehend konstant und weist die gleiche Reihung wie die  $\text{CO}$ -Ausbeute, mit der Ausnahme, dass mit Hühnermist und Holz quasi idente Ausbeuten erreicht wurden, auf.

Abbildung 5-8: CO<sub>2</sub>-AusbeuteAbbildung 5-9: (a) CO-Ausbeute, (b) CH<sub>4</sub>-Ausbeute

Aus den Diagrammen in Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11, in denen die Selektivität dargestellt ist, lässt sich durchgehend eine zusammenhängende Reihung der Brennstoffe erkennen. In Abbildung 5-10 ist zu sehen, dass Braunkohle mit rund 88 % die höchste CO<sub>2</sub>-Selektivität hat, gefolgt von Rinde und Hühnermist. Das Schlusslicht bildet Holz mit einer CO<sub>2</sub>-Selektivität von rund 77 %. Für die einzelnen Brennstoffe lässt sich zwar keine eindeutige Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Selektivität von der Fluidisierungsgeschwindigkeit erkennen, der Unterschied in der CO<sub>2</sub>-Selektivität zwischen den Brennstoffen scheint sich jedoch mit zunehmender Fluidisierungsgeschwindigkeit zu verringern.

Bei der CO-Selektivität in Abbildung 5-11 (a) kehrt sich die Reihenfolge der Brennstoffe, die bei der CO<sub>2</sub>-Selektivität zu beobachten war, natürlich um. Holz besitzt die größte CO-Selektivität, danach kommen Hühnermist, Rinde und Braunkohle. Auch anhand der CO-Selektivität lässt sich keine Aussage über den Einfluss der Fluidisierungsgeschwindigkeit treffen.

Betrachtet man die  $\text{CH}_4$ -Selektivität in Abbildung 5-11 (b), ist eine ähnliche Reihenfolge wie bei der  $\text{CO}$ -Selektivität zu erkennen, mit dem Unterschied, dass bei der Verwendung von Hühnermist und Holz beinahe gleich viel  $\text{CH}_4$  gebildet wird. Der Anteil von  $\text{CH}_4$ , der bei der Umsetzung des Brennstoffs im Reaktor entsteht, scheint im untersuchten Bereich nicht von der Fluidisierungsgeschwindigkeit beeinflusst zu werden. Je nach Brennstoff wird bei der Umsetzung also ein fixer Anteil an  $\text{CH}_4$  gebildet.

Abbildung 5-10:  $\text{CO}_2$ -SelektivitätAbbildung 5-11: (a)  $\text{CO}$ -Selektivität, (b)  $\text{CH}_4$ -Selektivität

### 5.3.2 Ergebnisse der Feststoffanalyse

In Abbildung 5-12 sind die Feststoffumsätze der entnommenen Feststoffproben aufgetragen. Für jeden Brennstoff sind drei Feststoffumsätze des reduzierten und ein Feststoffumsatz des oxidierten Sauerstoffträgers aufgetragen. Die Werte der reduzierten Proben geben den Oxidationsgrad an, nachdem der Sauerstoff bei der Umsetzung des Brennstoffs abgegeben wurde. Der Wert der oxidierten Probe gibt den Oxidationsgrad an, der bei der Regeneration des Sauerstoffträgers erreicht wird. Die Differenz der Feststoffumsätze, die angibt wieviel Sauerstoff in einem Zyklus abgegeben wurde, kann streng genommen nur aus zwei aufeinanderfolgenden Proben gebildet werden. Da sich jedoch das Reaktorinventar bei zu vielen Probenentnahmen an einem Versuchstag zu stark verändern würde und nicht davon auszugehen ist, dass sich die Sauerstofftransportkapazität des Sauerstoffträgers im Laufe eines Versuchstages durch Aktivierung stark verändert, wurde für jeden Brennstoff nur eine Probe des oxidierten Sauerstoffträgers, stellvertretend für den Versuchstag, genommen.

Eindeutig zu erkennen ist, dass die Differenz der Feststoffumsätze bei der Braunkohle am größten ist, das heißt, dass bei der Verwendung mit Kohle am meisten Sauerstoff abgegeben wurde. Am zweitmeisten Sauerstoff wurde bei der Umsetzung der Rinde abgegeben, gefolgt von Hühnermist und Holz. Die Brennstoffe sind in dieser Abbildung bewusst in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung aufgetragen, da in den Feststoffumsätzen der oxidierten Proben eine leichte Steigerung über den Zeitraum von mehreren Versuchstagen zu sehen ist. Diese deutet auf eine zunehmende Aktivierung des Sauerstoffträgers durch das wiederholte Durchlaufen des Redox-Zyklus hin.

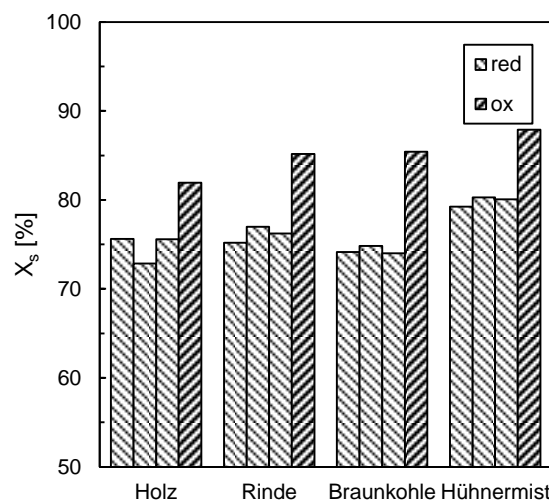


Abbildung 5-12: Feststoffumsatz der entnommenen Feststoffproben



### 5.3.3 Diskussion

Im Vergleich der biogenen Reststoffe Holz, Rinde und Hühnermist mit Kohle hat sich sowohl aus den Ergebnissen der Gasanalyse als auch aus denen der Feststoffanalyse eine klare Reihenfolge in der Umsetzung der Brennstoffe abgezeichnet. Die beste Umsetzung war durchwegs bei der Braunkohle zu verzeichnen. Diese wies eine hohe  $\text{CO}_2$ -Selektivität sowie eine geringe  $\text{CO}$ - und  $\text{CH}_4$ -Selektivität auf. Außerdem wurde bei der Verwendung der Braunkohle aus den Feststoffproben die größte abgegebene Sauerstoffmenge gemessen. Bei der Verwendung der biogenen Reststoffe wurde im Allgemeinen zwar eine schlechtere Umsetzung erreicht, der Unterschied zur Braunkohle war jedoch nicht allzu groß. Wodurch sich diese Reihenfolge ergibt, ist aus der Brennstoffzusammensetzung nicht eindeutig zu beantworten. Beispielsweise kann kein Zusammenhang zum stöchiometrischen Sauerstoffbedarf festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Umsetzung durch die unterschiedliche Form und Festigkeit der verwendeten Brennstoffe stärker als gedacht beeinflusst werden könnte.

Ein Umstand der mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls auf die Form des Brennstoffs zurückzuführen ist, sind die teils großen Schwankungen, sowohl des Brennstoffumsatzes und der Ausbeute als auch bei den Feststoffumsätzen der reduzierten Proben bei der Verwendung von Holz und Rinde. Da diese als lange, relativ feste Pellets vorlagen, führten diese tendenziell zu einer stärkeren Abweichung von der Sollzugabemenge. Mit dem Braunkohlebruch und den kürzeren, weichen Hühnermistpellets wurden im Vergleich konstantere Fördermengen erzielt.

Zu der Versuchsdurchführung ist anzumerken, dass alle Versuche mit der gleichen Brennstoffmasse durchgeführt wurden. Durch die unterschiedliche Brennstoffzusammensetzung ergibt sich, je nach Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, somit für jeden Brennstoff ein unterschiedlicher stöchiometrischer Sauerstoffbedarf. Da in jedem Versuch die gleiche Menge Sauerstoffträger verwendet wurde, ist das Verhältnis von Sauerstoffträger zu Brennstoff je nach Brennstoffzusammensetzung unterschiedlich. Dies könnte die überraschend gute Umsetzung des Hühnermists erklären, da dieser aufgrund seines geringen Kohlenstoff- bzw. hohen Sauerstoffgehalts den geringsten stöchiometrischen Sauerstoffbedarf hat.

Das Verhältnis von Sauerstoffträger zu Brennstoff ist auch bei der Betrachtung der Differenzen der Feststoffumsätze mit zu berücksichtigen. Da sich diese immer auf die gleiche Menge Sauerstoffträger beziehen und die Menge des Brennstoffs nicht berücksichtigt wird, ist die Reihung der Brennstoffe nach der gesamt vom Sauerstoffträger abgegebenen Menge Sauerstoff kritisch zu hinterfragen. Zu beachten ist auch, dass die Feststoffumsätze pro Versuchspunkt jeweils nur für einen Zyklus bestimmt werden und nicht wie der Brennstoffumsatz, die Ausbeute und die Selektivität über fünf Zyklen gemittelt wird.

Die vermeintliche Steigerung des Oxidationsgrads, die bei den Feststoffumsätzen des oxidierten Sauerstoffträgers zu beobachten war, müsste, um eine definitive Aussage treffen zu können, über eine längere Dauer untersucht werden. Wahrscheinlich ist jedoch, dass durch die zunehmende Akkumulation von Asche im Reaktor die effektive Sauerstofftransportkapazität des Sauerstoffträgers gesenkt wurde, was in der Auswertung rechnerisch zu einer Steigerung des Oxidationsgrads führt.

## 6 Fazit

### 6.1 Zusammenfassung

Im Folgenden werden die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Arbeiten und die daraus gewonnenen Ergebnisse kurz zusammengefasst.

In Vorbereitung auf die Versuche wurde die Gasversorgung der Versuchsanlage überarbeitet, um eine einfachere Bedienung sowie die Aufrechterhaltung der Fluidisierung im Falle eines Stromausfalls zu ermöglichen. Da die Anlage bislang die meisten Komponenten einer anderen, größeren CLC-Anlage mitverwendete, musste im ersten Schritt eine eigenständige Gasversorgung geplant werden. Die Bedienelemente wurden übersichtlich auf einem Bedienpanel seitlich am Rahmen zusammengefasst. Von dort kann nun zentral durch einen 3-Wege-Kugelhahn das Fluidisierungsmedium umgeschaltet werden. Für die Implementierung der Notfluidisierung wurde eine Leitung aus der Zuleitung zur Reaktorfluidisierung abgezweigt und in die Dampfleitung eingespeist. Dadurch kann die Fluidisierung der Wirbelschicht im Falle eines Stromausfalls mit Luft aufrechterhalten werden.

Um die Entnahmeverrichtung für Feststoffproben zu validieren, wurde diese auf eine etwaige Selektivität bezüglich der Partikelgröße untersucht, indem an verschiedenen Versuchspunkten im kalten Betrieb Proben entnommen wurden. Anschließend wurde deren Partikelgrößenverteilung mittels einer Siebturmanalyse bestimmt und mit der Partikelgrößenverteilung des Bettmaterials vor und nach dem Versuch verglichen. Durch die Ergebnisse konnte keinerlei Selektivität der Probenentnahmeverrichtung festgestellt werden.

Im nächsten Versuch wurde der Einfluss des Schneckenpflügelvolumenstroms auf die Brennstoffeinbringung untersucht. Dafür wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt bei denen der Brennstoff einmal mit einem langen Rohr direkt ins Reaktorbett und einmal mit einem kurzen Rohr auf die Bettoberfläche zugegeben wurde. Aus den Ergebnissen gehen zwei Erkenntnisse hervor: Erstens ist der bislang verwendete Volumenstrom von 15 NI/min zu gering, um den Brennstoff bei der Verwendung des langen Rohrs ins Bett zu drücken, wodurch nur ein unzureichender Kontakt zwischen Brennstoff und Sauerstoffträger hergestellt werden kann. Zweitens führt die Einbringung des Brennstoffs direkt im Reaktorbett, verglichen mit der Einbringung auf das Bett, zu keiner merklich verbesserten Umsetzung des Brennstoffs. Dies liegt daran, dass der Brennstoff nach Verlassen des Rohres viel zu schnell an die Bettoberfläche getragen wird, wodurch sich die Intensität des Kontakts zwischen Brennstoff und Sauerstoffträger nur marginal von der Einbringung auf der Bettoberfläche unterscheidet.

Abschließend wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Eignung biogener Reststoffe zur Anwendung in einem CLC-Prozess untersucht wurde. Dazu wurden die biogenen Reststoffe Holz, Rinde und Hühnermist mit Braunkohle als Maßstab, bei unterschiedlichen Fluidisierungsgeschwindigkeiten verglichen. Sowohl aus den Ergebnissen der Gasanalyse als auch der Feststoffanalyse war ersichtlich, dass die beste Umsetzung mit Braunkohle erreicht wurde, gefolgt von Rinde, Hühnermist und Holz.

## 6.2 Ausblick

Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit sollten als Erstes Lösungen zur Reduzierung der Schwankungen der Fördermenge untersucht werden, da diese einen großen Einfluss auf die Berechnung des Brennstoffumsatzes und der Ausbeute haben. Durch die Schwankungen, die durch die Förderschnecke verursacht werden, kann es derzeit dazu kommen, dass keine Aussage über den Einfluss des untersuchten Parameters auf den Brennstoffumsatz getroffen werden kann. Eine mögliche Lösung wäre, den Brennstoff, mit Augenmerk auf eine möglichst einheitliche Partikelgröße, weiter zu zerkleinern, um ihn für die Förderung mit der Schnecke zu optimieren. Eine weitere Möglichkeit würde konstruktive Veränderungen an der Brennstoffdosierung erfordern, sodass eine exakt definierte Menge Brennstoff durch ein Schleusensystem aus Kugelhähnen in den Reaktor eingebracht wird. Die Variation der Brennstoffgeschwindigkeit wäre mit diesem System jedoch nicht mehr möglich.

Für das Testen neuer Sauerstoffträger und Brennstoffe empfiehlt es sich, ein Testprotokoll zu erstellen sowie den Auswertungsprozess zu vereinheitlichen, um die Vergleichbarkeit künftiger Versuchsergebnisse zu gewährleisten.

Außerdem sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden, ob und wie es möglich ist, die Ergebnisse des Batch-Reaktors zuverlässig mit den Ergebnissen von kontinuierlichen Großanlagen zu vergleichen.

## 7 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$Ar$	Archimedes-Zahl	-
$A_w$	Querschnittsfläche der Wirbelschicht	$m^2$
$d_p$	Partikeldurchmesser aufgrund einer Siebanalyse	m
$d_p^*$	dim. loser Partikeldurchmesser im Grace-Diagramm	-
$d_{pi}$	mittlerer Siebdurchmesser der i-ten Konklasse	m
$d_{sv}$	oberflächen/volumen-bezogenen Durchmesser	m
$d_{sv,j}$	oberflächen/volumen-bezogenen Durchmesser einer Probe	m
$d_w$	Durchmesser der Wirbelschicht	m
$Fr$	Froude-Zahl	-
$g$	Erdbeschleunigung	$m/s^2$
$h$	Betthöhe	m
$H_i$	Heizwert	J/kg
$h_L$	Betthöhe am Lockerungspunkt	m
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/h
$\bar{m}$	mittlere Probenmasse	kg
$m_0$	Aufgabegutmasse abzüglich Siebverlust	kg
$m_b$	Masse des Bettmaterials	kg
$m_f$	Brennstoffmasse	kg
$\dot{m}_f$	Brennstoffmassenstrom	kg/h
$m_i$	Überkornmasse auf dem i-ten Sieb	kg
$m_j$	Probenmasse	kg
$m_{ox}$	Masse des vollständig oxidierten Sauerstoffträgers	kg
$m_{red}$	Masse des vollständig reduzierten Sauerstoffträgers	kg
$\bar{m}_{total}$	mittlere Probenmasse aller Versuchspunkte	kg
$M_p$	Partikelmasse	kg
$n_i$	Stoffmenge der i-ten Komponente	mol
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der i-ten Komponente	mol/s
$p$	Druck	Pa
$q_3$	Verteilungsdichte	$m^{-1}$
$Q_3$	Verteilungssumme	-
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$R_O$	Sauerstofftransportkapazität	kg/kg
$S_i$	Selektivität der i-ten Abgaskomponente	%
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	$^{\circ}C$
$t_k$	Zeitpunkt des k-ten Messwerts	s
$U$	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
$U^*$	dim. lose Geschwindigkeit im Grace-Diagramm	-
$U_L$ bzw. $U_{mf}$	Lockerungsgeschwindigkeit	m/s
$U_S$ bzw. $U_t$	Schwebegeschwindigkeit	m/s

$\dot{V}$	Volumenstrom	Nm <sup>3</sup> /h
$\dot{V}_i$	Volumenstrom der i-ten Komponente	Nm <sup>3</sup> /h
$V_p$	Partikelvolumen	m <sup>3</sup>
$w_i$	Massenanteil	kg/kg
$X_C$	Brennstoffumsatz	%
$X_s$	Feststoffumsatz	%
$X_{s,ox}$	Feststoffumsatz des oxidierten Sauerstoffträgers	%
$X_{s,red}$	Feststoffumsatz des reduzierten Sauerstoffträgers	%
$Y_i$	Ausbeute der i-ten Abgaskomponente	%
$\Delta d_{pi}$	Kornklassenbreite	m
$\Delta d_{sv}$	Differenz des oberflächen/volumen-bezogenen Durchmessers	m
$\Delta m$	Massendifferenz	kg
$\Delta \bar{m}$	Differenz der mittleren Masse	kg
$\Delta p$	Druckdifferenz	Pa
$\Delta X_s$	Differenz des Feststoffumsatzes	%
$\varepsilon$	Porosität	-
$\mu$	dynamische Viskosität	Pas
$\rho_b$	Schüttdichte	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_g$	Gasdichte	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_i$	Dichte der i-ten Komponente	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Partikeldichte	kg/m <sup>3</sup>
$\phi$	Formfaktor	-
$\varphi_i$	Volumenanteil	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$\Omega$	Omega-Zahl	-

## 8 Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
AR	Air Reactor
BECCS	Bioenergy with Carbon Capture and Storage
CCR	Carbon Capture and Recycling
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
CLC	Chemical Looping Combustion
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
DCFB	Dual Circulating Fluidized Bed
EOR	Enhanced Oil Recovery
FR	Fuel Reactor
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
iG-CLC	in-Situ Gasification Chemical Looping Combustion
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
KV	Kaltversuch
LLS	Lower Loop Seal
Me	Metall
MFC	Mass Flow Controller
OX	Oxidierender Betrieb
Ox.-Kat.	Oxidationskatalysator
RCP	Representative Concentration Pathways
RED	Reduzierender Betrieb
ULS	Upper Loop Seal
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Weltweiter Verbrauch an Primärenergie, aufgeschlüsselt nach Energieträgern [1] .....	1
Abbildung 1-2: Globaler durchschnittlicher CO <sub>2</sub> -Stoffmengenanteil in der Luft. Reproduziert aus [4] .....	2
Abbildung 1-3: Jährliche CO <sub>2</sub> -Emissionen in den unterschiedlichen RCP Szenarien [2] .....	4
Abbildung 1-4: Global gemittelte Erdoberflächenerwärmung in Abhängigkeit von der kumulativen CO <sub>2</sub> -Emission [2] .....	5
Abbildung 1-5: CO <sub>2</sub> -Abscheidesysteme. Adaptiert aus [12] .....	7
Abbildung 2-1: Betriebszustände einer Wirbelschicht. Adaptiert aus [22] .....	14
Abbildung 2-2: Druckabfall im Bett, abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit. Adaptiert aus [19] .....	15
Abbildung 2-3: Zustandsdiagramme nach Reh [21] (links) und nach Grace [23] (rechts) .....	17
Abbildung 2-4: Grundprinzip der Chemical Looping Combustion [26] .....	18
Abbildung 2-5: DCFB-Reaktor [30] .....	19
Abbildung 2-6: Reaktionsschema für iG-CLC (links) und CLOU (rechts) [31] .....	22
Abbildung 2-7: Sauerstofftransportkapazität R <sub>O</sub> verschiedener Redoxsysteme [26] .....	23
Abbildung 3-1: Verfahrensflißschema der Versuchsanlage. Adaptiert aus [33] .....	26
Abbildung 3-2: Versuchsanlage .....	27
Abbildung 3-3: Reaktor mit Brennstoffdosierung und Probenentnahmevorrichtung .....	28
Abbildung 3-4: Verfahrensflißschema der Messstrecke .....	31
Abbildung 3-5: Verfahrensflißschema der Gasversorgung .....	32
Abbildung 3-6: Bedienpanel der Gasversorgung .....	33
Abbildung 4-1: Vergleich der Fluidisierungszustände im Reh-Diagramm [21] .....	36
Abbildung 4-2: Vergleich des langen und mittellangen Rohrs .....	40
Abbildung 4-3: Typischer Verlauf der Abgaszusammensetzung über die Dauer eines Versuchspunkts mit fünf Zyklen .....	40
Abbildung 4-4: Untersuchte Brennstoffe (v. li. oben): Braunkohlebruch, Holzpellets, Rindenpellets und Hühnermistpellets .....	43
Abbildung 4-5: Vergleich der Fluidisierungszustände im Grace-Diagramm [23] .....	45
Abbildung 5-1: Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilungen der (a) Initialbestimmung, (b) Finalbestimmung, (c) Kaltversuch 1: nach 0 h Fluidisierung, (d) Kaltversuch 2: nach 24 h Fluidisierung, (e) Kaltversuch 3: bei geringer Fluidisierungsgeschwindigkeit, (f) Kaltversuch 4: bei hoher Fluidisierungsgeschwindigkeit .....	48
Abbildung 5-2: Brennstoffumsatz .....	50
Abbildung 5-3: CO <sub>2</sub> -Ausbeute .....	52
Abbildung 5-4: (a) CO-Ausbeute, (b) CH <sub>4</sub> -Ausbeute .....	52
Abbildung 5-5: CO <sub>2</sub> -Selektivität .....	53
Abbildung 5-6: (a) CO-Selektivität, (b) CH <sub>4</sub> -Selektivität .....	53
Abbildung 5-7: Brennstoffumsatz .....	55
Abbildung 5-8: CO <sub>2</sub> -Ausbeute .....	56
Abbildung 5-9: (a) CO-Ausbeute, (b) CH <sub>4</sub> -Ausbeute .....	56

Abbildung 5-10: CO<sub>2</sub>-Selektivität ..... 57  
Abbildung 5-11: (a) CO-Selektivität, (b) CH<sub>4</sub>-Selektivität..... 57  
Abbildung 5-12: Feststoffumsatz der entnommenen Feststoffproben ..... 58



## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Grubler, A., et al., *Energy Primer*. In Global Energy Assessment Writing Team, Hrsg. *Global Energy Assessment: Toward a Sustainable Future*. 2012, Cambridge University Press: Cambridge. S. 99-150.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014, New York: Cambridge University Press.
- [3] Reichstein, M., *Universell und Überall. Der terrestrische Kohlenstoffkreislauf im Klimasystem*. In J. Marotzke und M. Stratmann, Hrsg. *Die Zukunft des Klimas: Neue Erkenntnisse, neue Herausforderungen*. 2015, C.H. Beck: München. S. 123-136.
- [4] Meinshausen, M., et al., *Historical greenhouse gas concentrations for climate modelling (CMIP6)*. Geoscientific Model Development, 2017. **10**(5), 2057-2116.
- [5] NOAA Earth System Research Laboratory. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. [Zugriff am: 08.10.2018]. online: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/graph.html>.
- [6] Keeling, R. *Note on Reaching the Annual Low Point*. [Zugriff am: 23.10.2018]. online: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2016/09/23/note-on-reaching-the-annual-low-point/>.
- [7] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014, New York: Cambridge University Press.
- [8] United Nations Framework Convention on Climate Change. *The Paris Agreement*. [Zugriff am: 08.10.2018]. online: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [9] International Energy Agency, *Energy, Climate Change and Environment 2016 Insights*. 2016, Paris: OECD/IEA.
- [10] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2016*. 2016, Paris: OECD/IEA.
- [11] International Energy Agency, *20 years of Carbon Capture and Storage*. 2016, Paris: OECD/IEA.
- [12] Intergovernmental Panel on Climate Change, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. 2005, New York: Cambridge University Press.
- [13] Fishedick, M., K. Görner, und M. Thomeczek, *CO<sub>2</sub>: Abtrennung, Speicherung, Nutzung - Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. 2015, Berlin Heidelberg: Springer Vieweg.
- [14] Toftegaard, M.B., et al., *Oxy-fuel combustion of solid fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(5), 581-625.
- [15] Linderholm, C., A. Lyngfelt, und C. Dueso, *Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10kW reactor system using natural minerals as oxygen carrier*. Energy Procedia, 2013. **37**, 598-607.
- [16] International Energy Agency, *Combining Bioenergy with CCS - Reporting and Accounting for Negative Emissions under UNFCCC and the Kyoto Protocol*. 2011, Paris: OECD/IEA.
- [17] Österreichisches Parlament. *Verbot der geologischen Speicherung von Kohlenstoffdioxid sowie Änderung des Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetzes 2000, des Bundes-Umwelthaftungsgesetzes, der Gewerbeordnung 1994 sowie des Mineralrohstoffgesetzes*. [Zugriff am: 07.12.2018]. online: [https://www.parlament.gv.at/PAKT/VHG/XXIV/I/I\\_01387/index.shtml](https://www.parlament.gv.at/PAKT/VHG/XXIV/I/I_01387/index.shtml).

- [18] Werther, J., *Grundlagen der Wirbelschichttechnik*. Chemie Ingenieur Technik, 1982. **54**(10), 876-883.
- [19] Stieß, M., *Mechanische Verfahrenstechnik 2*. 1997, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [20] Wang, D. und L.-S. Fan, *Particle characterization and behavior relevant to fluidized bed combustion and gasification systems*. In F. Scala, Hrsg. *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*. 2013, Woodhead Publishing: Cambridge. S. 42-76.
- [21] Bohnet, M., *Mechanische Verfahrenstechnik*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
- [22] Grace, J.R., A.A. Avidan, und T.M. Knowlton, *Circulating Fluidized Beds*. 1997, London: Blackie Academic and Professional.
- [23] Schmid, J.C., et al., *Cold flow model investigations of the countercurrent flow of a dual circulating fluidized bed gasifier*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2012. **2**(3), 229-244.
- [24] Lewis, W.K. und E.R. Gilliland, *Production of pure carbon dioxide*. 1954.
- [25] Ishida, M. und H. Jin, *A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion*. Energy, 1994. **19**(4), 415-422.
- [26] Adánez, J., et al., *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(2), 215-282.
- [27] Lyngfelt, A. und B. Leckner, *A 1000 MWth boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs*. Applied Energy, 2015. **157**.
- [28] Rubin, E.S., J.E. Davison, und H.J. Herzog, *The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **40**, 378-400.
- [29] Nandy, A., et al., *Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **59**, 597-619.
- [30] Marx, K., et al., *Chemical looping combustion for power generation—Concept study for a 10MWth demonstration plant*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(5), 1199-1205.
- [31] Adánez, J., et al., *Chemical looping combustion of solid fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2018. **65**, 6-66.
- [32] Lyngfelt, A. und C. Linderholm, *Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Status and Recent Progress*. Energy Procedia, 2017. **114**, 371-386.
- [33] Parzer, S. *Design, Errichtung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage für innovative Wirbelschichtprozesse*. Diplomarbeit Technische Universität Wien, 2018.