



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Evaluierung von Mn-basierten Sauerstoffträgern für Chemical Looping Combustion

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

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

Dipl.-Ing. Karl Mayer

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

von

Stephan Piesenberger

0527311

Koppstraße 69-73/4/12

1160 Wien

Danksagung

Das Studium war ursprünglich so nicht geplant, da ich zuerst einen Lehrberuf erlernt hatte. Anschließend entschloss ich mich dazu die Matura nachzumachen und mit der Berufserfahrung und durch die Arbeitskollegen bekam ich Lust auf mehr und wählte das Studium der Verfahrenstechnik.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die mich am Weg zu meinem Studium und während dessen Verlauf unterstützt haben.

Bei Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hermann Hofbauer für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Dipl.-Ing. Dr. techn. Stefan Penthor, der mich unterstützte und mich immer wieder aufmerksam machte, dass es Zeit wird, zum Schluss zu kommen!

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Tobias Pröll, der mir die Möglichkeit bot, die Bachelor-Arbeit zu schreiben, welche das Sprungbrett in die CLC-Gruppe war.

Dipl.-Ing Karl Mayer, welcher mit mir alle Versuche durchgeführt und mir die CLC-Anlage erklärt hat und der immer ein Ohr für mich hatte, wenn ich nicht weiterwusste.

Den Arbeitskollegen der Arbeitsgruppe ZET für ihre Hilfsbereitschaft und das Bier, das für ein gutes Arbeitsklima gesorgt hat.

Ebenso gilt mein Dank meinen Eltern Gerlinde und Johann, die es in manchen Stunden ganz schön schwer mit mir hatten. Sie haben mich immer in all meinen Bestrebungen unterstützt und dafür möchte ich recht herzlich Danke sagen.

Meinen zwei Schwestern Christine und Irene und ihren Familienmitgliedern. Gerade sie haben mir immer Mut zugesprochen und mich motiviert. Manchmal musste ich zwar weite Strecken zurücklegen, um sie zu sehen, aber ich wurde ja auch besucht!

Ein ganz besonderer Dank gebührt Karin, meiner großen Liebe. Sie hat mich immer dann wiederaufgebaut, wenn es mal nicht mehr weiterging.

Abstract

Fossil fuels are still used to meet the worldwide energy demand. The combustion of fossil fuels increases the concentration of carbon dioxide in the atmosphere, one of the main causes of climate change. A method to reduce carbon dioxide emissions is Carbon Capture and Storage (CCS). Especially in the area of capturing CO₂, however, many technologies are still under development.

Chemical Looping Combustion (CLC) has shown to be a promising capture technology, keeping the energy demand for separation of CO₂ low. A CLC system consists two reactors, the so-called air reactor (AR) and the fuel reactor (FR). Between the two reactors, a metal oxide is circulating which is responsible for oxygen transport from AR to FR. These oxygen carriers are oxidized with air in the AR and then reduced by the fuel in the FR. This results in two separate exhaust gas streams. On the one hand, there is the oxygen-reduced air from the AR and, on the other hand, carbon dioxide with water vapour in the FR. After separating the steam, a highly concentrated CO₂ stream is available.

One of the challenges in CLC is to find a metal oxide that is suitable as an oxygen carrier. First experiments were performed with a nickel-based oxygen carrier and yielded promising results. Subsequently, research has been conducted with alternative oxygen carriers, mainly because of the high environmental risks and costs associated with nickel.

A new material for CLC coming from the field of fuel cells are perovskites. Perovskites consist of several elements and form a structure that is able to absorb and release oxygen. These materials are assigned to the category of CLOU - oxygen carriers (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling). Two of these materials, C14 and C28, were developed in the EU FP7 project INNOCUOUS. The stoichiometric composition of the C14 is CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} and of the C28 CaMn_{0.775}Mg_{0.1}Ti_{0.125}O_{3-δ}.

In the course of this thesis, the performance of these two oxygen carriers was tested at the existing 120kW_{th} CLC test unit of the TU Wien. Parameter variations were carried out in order to examine the influence of temperature, inventory, power, fuel type and air to fuel ratio, on the process. During a period of more than 40 CLC operating hours, a total amount of 75 operating points was obtained, evaluated and presented in this master thesis.

It was shown that full conversion of the used fuel is possible with both oxygen carriers. Temperature, air to fuel ratio and specific inventory were the main factors of influence. Higher temperatures had a positive effect on fuel conversion. The air to fuel ratio has an influence on the oxygen concentration in the AR and the solids circulation rate. It could be shown that a higher air to fuel ratio has a positive effect on the conversion of methane. In order to investigate the influence of oxygen concentration in the AR at a constant solids circulation rate, the air in the AR was gradually substituted with nitrogen. This allowed to vary the air to fuel ratio and keep the solids circulation constant. This dilution with nitrogen was carried out with both oxygen carriers and proved that the partial pressure of oxygen in the AR has decisive influence on the fuel conversion.

Furthermore, the two oxygen carriers were examined more closely using the following measurement methods: X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM) and particle size distribution. These analyses were conducted with both fresh and used material. Fresh material showed a higher elutriation during the first operating hours, whereas the elutriation decreased with operating time.

Besides, a modification of the grain size distribution could be detected. The element structure did not change during the experiments which can be attributed to their structure and the way of production.

The two oxygen carriers showed great performance in the 120kW_{th} CLC test unit. The oxygen carrier C28 proved to have better reactivity, which made it possible to improve the fuel conversion. The C14 showed better mechanical strength, which led to a lower elutriation.

Kurzfassung

Zur Deckung des Energiebedarfs werden noch immer fossile Brennstoffe herangezogen. Durch deren Verbrennung steigt die Kohlenstoffdioxid Konzentration in der Atmosphäre, welche den Klimawandel weiter vorantreibt. Carbon Capture and Storage (CCS) ist eine Maßnahme zur Reduktion des Kohlenstoffdioxid Ausstoßes in die Atmosphäre. Im Bereich der CO₂-Abscheidung befinden sich jedoch viele Technologien noch in der Entwicklung.

Eine vielversprechende Abscheide-Technologie ist Chemical Looping Combustion (CLC). Dabei ist es möglich, den notwendigen Energieaufwand bei der CO₂-Abscheidung gering zu halten. Ein CLC-System besteht aus zwei Reaktoren, dem sogenannten Air-Reaktor (AR) und dem Fuel-Reaktor (FR). Zwischen den beiden Reaktoren zirkuliert ein Metalloxid, welches den für die Verbrennung notwendigen Sauerstoff transportiert. Im AR wird der Sauerstoffträger mit Luft oxidiert und im FR, durch den Brennstoff reduziert. Dadurch kommt es zu einer Trennung der Verbrennungsluft und des Brennstoffs im Unterschied zur konventionellen Verbrennung. Es ergeben sich zwei getrennte Abgasströme: zum einen sauerstoffverminderte Luft aus dem AR und zum anderen Kohlenstoffdioxid mit Wasserdampf aus dem FR. Nach der Abtrennung des Wasserdampfes steht hochkonzentrierter CO₂-Strom zu Verfügung.

Eine der Herausforderungen bei CLC ist es, ein als Sauerstoffträger geeignetes Metalloxid zu finden. Die ersten Versuche wurden mit einem Nickel-basierten Trägermaterial durchgeführt und brachten erfolgversprechende Ergebnisse. In weiterer Folge wurde, unter anderem wegen der hohen Umweltrisiken und Kosten von Nickel, an alternativen Sauerstoffträgern geforscht. Ein für CLC neuartiges und aus dem Bereich der Brennstoffzellen kommendes Material sind Perowskite. Diese bestehen aus mehreren Metalloxiden welche eine Kristallstruktur bilden, der es möglich ist, Sauerstoff aufzunehmen und abzugeben. Diese Materialien werden der Kategorie der CLOU-Sauerstoffträger (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling) zugeordnet. Zwei Materialien dieser Art, C14 und C28, wurden im EU-FP7-Projekt INNOCUOUS entwickelt. Die stöchiometrische Zusammensetzung des C14 lautet $\text{CaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ und die des C28 $\text{CaMn}_{0.775}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{3-6}$.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde die Performance der beiden Sauerstoffträger in der 120kW_{th} CLC-Versuchsanlage der TU Wien getestet. Es wurden Parametervariationen durchgeführt, um den Einfluss von Temperatur, Feststoffinventar, Leistung und Luft-Brennstoff-Verhältnis auf den Prozess zu untersuchen. In über 40 CLC-Betriebsstunden wurden insgesamt 75 Betriebspunkte aufgenommen, evaluiert und in der vorliegenden Diplomarbeit zusammenfassend dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass ein vollständiger Brennstoffumsatz mit beiden Sauerstoffträgern möglich ist. Haupteinflussfaktoren waren unter anderem die Temperatur, das Brennstoff-Luft Verhältnis und das spezifische Feststoffinventar. Höhere Temperaturen wirkten sich positiv auf den Brennstoffumsatz aus. Das Brennstoff-Luft Verhältnis hat Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration im AR und auf den Feststoffumlauf. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine höhere Luftzahl positiv auf den Brennstoffumsatz auswirkt. Um den Einfluss der Sauerstoffkonzentration im AR bei gleichbleibendem Feststoffumlauf zu untersuchen wurde die Luft im AR sukzessive mit Stickstoff substituiert. Dadurch konnte die Luftzahl variiert und der

Feststoffumlauf konstant gehalten werden. Diese Verdünnungsreihe wurde mit beiden Sauerstoffträgern durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass der Sauerstoffpartialdruck im AR einen entscheidenden Einfluss auf den Brennstoffumsatz hat.

Des Weiteren wurden die beiden Sauerstoffträger durch folgende Messmethoden näher untersucht: Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRF), Thermogravimetrische Analyse (TGA), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Korngrößenverteilung. Die Analysen wurden sowohl mit frischem als auch mit gebrauchtem Material durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass in den ersten Betriebsstunden das frische Material einen höheren Austrag aus der Wirbelschicht aufwies. Bei dem Material mit mehr Betriebsstunden verringerte sich der Austrag deutlich.

Außerdem konnte eine Veränderung der Korngrößenverteilung festgestellt werden. Die Elementzusammensetzung änderte sich durch die Versuche nicht, was auf die Art der Struktur und Herstellung zurückzuführen ist.

Beide Sauerstoffträger wiesen eine gute Performance in der 120kW_{th} CLC-Versuchsanlage auf. Beim Trägermaterial C28 konnte eine bessere Reaktivität festgestellt werden, was einen besseren Methanumsatz ermöglichte. Der C14 wies eine bessere mechanische Festigkeit auf, was wiederum zu einem geringeren Austrag führte.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	II
Abstract	III
Kurzfassung	V
1 Einleitung	1
1.1 Klima und Klimawandel	1
1.2 Möglichkeiten zur Minderung der Klimaveränderungen	4
1.3 Kohlenstoffdioxid – Abscheidung, Transport und Speicherung	5
1.4 Zielsetzung der Arbeit	8
2 Theoretischer Hintergrund	9
2.1 Wirbelschicht	9
2.1.1 Charakterisierung der Partikel	9
2.1.2 Strömungsformen: vom Festbett zur Wirbelschicht	10
2.1.3 Zirkulierende Wirbelschicht	16
2.2 Chemical Looping Combustion CLC	18
2.2.1 CLC-Grundprinzip	18
2.2.2 Sauerstoffträger	19
2.2.2.1 Perowskit als Sauerstoffträger	23
2.2.3 Relevante Größen von CLC	26
3 Empirischer Teil	28
3.1 120kW _{th} - CLC-Versuchsanlage	28
3.2 Charakterisierung des Sauerstoffträgers	32
3.3 Prozess Simulation und Massen-, Energiebilanzen	35
4 Ergebnisse und Diskussion	37
4.1 Analysenergebnisse zur Charakterisierung des Sauerstoffträgers	37
4.1.1 Korngrößenverteilung	37
4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (SEM)	39
4.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	41
4.1.4 Austrag aus der Wirbelschicht - Abrieb	44

4.1.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	47
4.2	Fluiddynamische Erkenntnisse der CLC-Anlage	52
4.2.1	Druckprofil.....	52
4.2.2	Berechnung des globalen Feststoffumlaufes über Δp	53
4.3	Performance der Sauerstoffträger in der CLC-Anlage	55
4.3.1	Einfluss der Temperatur.....	56
4.3.2	Einfluss des Inventars.....	58
4.3.3	Einfluss des Verhältnisses Sauerstoff zu Brennstoff ϕ	59
4.3.4	Einfluss von Lambda und Sauerstoffpartialdruck im AR	60
4.3.5	Einfluss verschiedener Brennstoffe	61
4.3.6	Der CLOU-Effekt	62
5	Zusammenfassung	63
6	Nomenklatur.....	64
	Auflistung der Abbildungen.....	66
	Auflistung der Tabellen	69
	Literatur.....	70
	Anhang	73

1 Einleitung

1.1 Klima und Klimawandel

Globale Erwärmung, Steigen des Meeresspiegels, Schmelzen der Gletscher und sich häufende Naturkatastrophen – um nur einige wenige Phänomene zu nennen – der Klimawandel ist allgegenwärtig.

Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) definiert Klima wie folgt: *„Im engeren, traditionellen Sinne, ist das Klima die statistische Beschreibung des Wetters, genauer der bei der Wetterbeobachtung erfassten Messgrößen, über einen genügend langen Zeitraum (von Monaten bis Millionen von Jahren). Die Weltorganisation für Meteorologie (WMO) definiert jeweils 30-jährige Zeiträume als Klimanormalperioden. Der Betrachtungszeitraum kann aber davon abweichen“* [1].

Nun kommt es zu Klimaveränderungen im Laufe der Zeit und diese lassen sich einfach gesagt über die Energiebilanz erklären – ändert sich diese, so ändert sich auch das Klima. Dies kann im Wesentlichen durch drei Prozesse beschrieben werden:

- Änderung der ankommenden Solarstrahlung
- Änderung der reflektierten Solarstrahlung
- Änderung der in den Weltraum abgegebenen Wärmestrahlung

Eine Änderung der ankommenden Solarstrahlung kann durch Schwankungen der Sonnenintensität hervorgerufen werden. Solche Änderungen liegen im Bereich von 0,3% und gehören zu den natürlichen Einflussfaktoren auf das Klima.

Die Änderung der reflektierten Solarstrahlung wird beeinflusst durch die Beschaffenheit der Erdoberfläche sowie der Bewölkung und durch Aerosole in der Atmosphäre. Das Verhältnis zwischen ankommender und reflektierter Solarstrahlung wird Albedo genannt. Veränderungen der Albedo werden zum Teil auf natürliche Weise hervorgerufen. Zum Beispiel gelangen durch Vulkanausbrüche Aerosole in die Atmosphäre, was zur Folge hat, dass weniger Strahlung auf die Erdoberfläche gelangt und es zu einer Abkühlung kommt. Aber auch der Mensch beeinflusst durch sein Handeln die Albedo. So verändert sich die Beschaffenheit der Erdoberfläche durch Landnutzung oder Bebauung, sodass mehr oder weniger Strahlung reflektiert werden kann.

Bei der Änderung der in den Weltraum abgegebenen Wärmestrahlung ist die Zusammensetzung der Atmosphäre entscheidend, welche die Strahlung passieren muss. Die Erdatmosphäre enthält einen natürlichen Anteil an Treibhausgasen, die Wärmestrahlung absorbieren. Zu den wichtigsten Vertretern der Treibhausgase gehören unter anderem Kohlenstoffdioxid und

Methan. Diese absorbieren einen Teil der reflektierten Strahlung. Dieser Effekt ist wichtig für unser Klima, ohne ihn wäre unsere Erde vereist. Umso höher der Anteil an Treibhausgasen, desto mehr Wärme wird absorbiert und desto weniger Strahlung gelangt in den Weltraum. Daraus folgt eine Erhöhung der Oberflächentemperatur der Erde [2, 3].

Bislang konnte das Klima auf einer globalen Durchschnittstemperatur von 15°C gehalten werden, aber der Mensch beeinflusst die Zusammensetzung der Atmosphäre gerade in den letzten 50 bis 150 Jahren derart (siehe Abbildung 1-1), dass messbare Veränderungen des Klimas auftreten. Der IPCC kam bereits 2007 zu dem Ergebnis, dass der Temperaturanstieg hauptsächlich durch den Anstieg der Treibhausgase seit Beginn der Industrialisierung hervorgerufen wird [1].

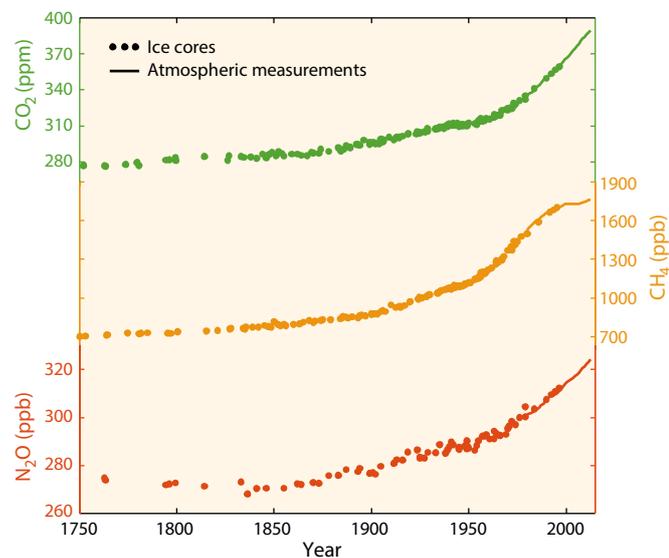


Abbildung 1-1: Aufzeichnungen der Beobachtungen von den Änderungen der Treibhausgaskonzentrationen in der Erdatmosphäre über die Jahre. Kohlenstoffdioxid (CO₂, grün), Methan (CH₄, orange) und Di-Stickstoffmonoxid (N₂O, rot). Daten stammen aus Eisbohrungen (Symbole) und direkten Messungen der Erdatmosphäre (Linien). Quelle: IPCC Climate Change 2014 [3].

In den letzten Jahrzehnten hat die Klimaveränderung sicht- und messbare Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt. Die Veränderungen sind geographisch bedingt teils recht unterschiedlich und wurden im 5. IPCC Bericht [3] dementsprechend dokumentiert. Global zu messen ist ein Anstieg der gemittelten Temperatur im Zeitraum von 1880 bis 2012 um 0,85°C. Beobachtungen zeigen, dass Gebirgsgletscher und Schneebedeckungen im Mittel deutlich abgenommen haben. Auch der mittlere globale Meeresspiegel ist in den letzten Jahrzehnten deutlich gestiegen. Des Weiteren ist eine statistisch signifikante Abweichung vom gewöhnlichen Wettergeschehen eine Folge des Klimawandels [1, 3].

Zu den wichtigsten klimawirksamen Gasen, welche zum anthropogen verursachten Klimawandel beitragen, gehören: Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄), Di-Stickstoffdioxid (N₂O), Fluorkohlenwasserstoffe (FKW), Schwefelhexafluorid (SF₆) und Wasserdampf (H₂O).

Wasserdampf stellt eine gewisse Ausnahme dar. Wasserdampf hat den größten Einfluss auf den natürlichen Treibhauseffekt. Die menschlich emittierten Mengen sind zwar im Vergleich zum natürlichen globalen Wasserkreislauf sehr gering und vernachlässigbar, die Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre steigt aber mit den zunehmenden Lufttemperaturen und dies führt somit indirekt zu einer weiteren menschlich verursachten Erwärmung [2].

Über den Strahlungsantrieb („radiative forcing“) können Aussagen getroffen werden, wie groß der Einfluss einzelner Faktoren auf die Strahlungsbilanz ist. Der Strahlungsantrieb wird in Watt pro Quadratmeter (W/m^2) angegeben. Er ist ein Maß für die Veränderung des Verhältnisses zwischen empfangener Solarstrahlung und abgegebener Strahlung. Ein positiver Strahlungsantrieb führt zu einer Erwärmung und ein negativer zu einer Abkühlung der Erde [2].

Der 5. IPCC Bericht schätzt den von CO_2 verursachten Treibhausgaseffekt als den größten Beitrag für den Klimawandel ein, siehe Abbildung 1-2. In diesem Bericht wurde auch wissenschaftlich festgehalten, dass ein anthropogener Klimawandel existiert und dieser unter anderem auf dem Anstieg der Konzentrationen von CO_2 und anderen Treibhausgasen beruht [3].

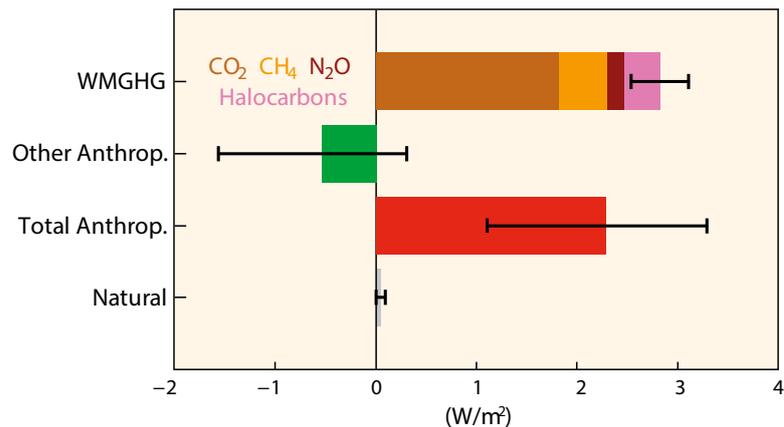


Abbildung 1-2: Überblick über den Beitrag zum Klimawandel verschiedener Komponenten ausgedrückt über den Strahlungsantrieb. Die Beiträge stammen von der Zusammensetzung der Erdatmosphäre aus dem Jahr 2011 verglichen mit dem vorindustriellen Strahlungsantrieb ($0 W/m^2$) aus dem Jahr 1750. Zu dem anthropogenen Strahlungsantrieb gehören z.B.: die Aerosole, die Änderungen der Landnutzungsflächen und das Ozon. Unter die natürlichen Veränderungen fallen die Solarkonstante und Effekte der Vulkan-Aktivitäten. Quelle: IPCC Climate Change 2014 [3].

Die Ursachen für den Anstieg an CO_2 und den Klimawandel gehen einher mit dem Beginn der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert. Durch die sozialen und wirtschaftlichen Entwicklungen der letzten Jahrzehnte hat sich der Energiebedarf deutlich erhöht und durch Zunahme der globalen Bevölkerung und der Industrialisierung wird dieser noch weiter steigen. Für die Bereitstellung der Primärenergie werden nach wie vor zum Großteil nicht erneuerbare Quellen, sprich fossile Brennstoffe herangezogen. Durch deren Verwendung wird der Ausstoß von CO_2 weiter vorangetrieben. Aber auch durch die Änderung der Landnutzungsflächen

(Abholzung, Versiegelung, Aufforstung) und Landwirtschaft (Düngung, Viehwirtschaft, Methanemissionen aus den Reisfeldern) werden die Klimaänderungen weiter begünstigt [2].

Bei der UN-Klimakonferenz in Paris 2015 wurde ein Klimaabkommen mit dem Ziel des Klimaschutzes beschlossen. Es wurde eine Begrenzung der globalen Erwärmung auf deutlich unter 2°C, möglichst 1,5°C im Vergleich zur vorindustriellen Zeit, vorgesehen. Um dies zu bewerkstelligen müssen ökonomische, infrastrukturelle und politische Schwierigkeiten überwunden werden. Des Weiteren erfordert es Maßnahmen, jetzt Emissionen zu reduzieren und Schritte, sich dem Klimawandel anzupassen.

1.2 Möglichkeiten zur Minderung der Klimaveränderungen

Um dem rasanten Trend des globalen Temperaturanstieges entgegen zu wirken, erfordert es Maßnahmen zur Emissionsminderung und zur Klimawandelanpassung. Maßnahmen der Emissionsminderung durch einen technologischen Wandel führen zur Reduktion der einzelnen Treibhausgase und fallen in die Bereiche Energieversorgung, Verkehr, Gebäude, Industrie, Land- und Forstwirtschaft. Unter den Anpassungen versteht man Initiativen und Maßnahmen, die helfen, besser mit den akuten und den zu erwartenden Folgen des Klimawandels umzugehen. Als Beispiel sei hier der Hochwasserschutz oder die Ansiedelung von besser angepassten Pflanzenarten angeführt. Diese Maßnahmen zur Minderung und Anpassung können sich sowohl ergänzen, substituieren als auch getrennt voneinander wirken [1, 2].

In verschiedenen Ländern werden unterschiedliche Ansätze in Erwägung gezogen. Der Fokus liegt dabei vorwiegend auf der Reduktion der Treibhausgase. Eine große Herausforderung ist die Reduktion der CO₂ Emissionen, welche durch folgende Maßnahmen umgesetzt werden könnte:

- die Verbesserung der Energieeffizienz und Förderung der Energieeinsparung
- Steigerung der Nutzung von kohlenstoffarmen Brennstoffen wie Erdgas
- Ausbau erneuerbarer Energien, wie Bioenergie, Erdwärme, Wasserkraft, Sonnenenergie, Windenergie und Meeresenergie
- CO₂ Abscheidung und Speicherung (CCS) in der Industrie und in der Energieversorgung

Um eine Stabilisierung des globalen Temperaturanstiegs auf unter 2°C zu ermöglichen, muss bis 2050 eine Reduktion der globalen Treibhausgasemissionen um zumindest 30 bis 70% im Verhältnis zu den Werten von 2010 erreicht werden. Da die Industriestaaten für einen großen Anteil an den vorhandenen Treibhausgasen verantwortlich sind, sollten diese einen größeren Beitrag zur Reduktion leisten. Daher gibt die EU eine Reduktion von 80 bis 95% im Vergleich zu den Emissionen von 1990 vor [2]. Dabei besitzt CCS (Carbon Capture and Storage) ein großes Potential, die CO₂ Emissionen dort zu reduzieren, wo große Mengen entstehen, wie in der Energieproduktion oder Industrie (siehe Abbildung 1-3). CCS beruht auf verschiedenen Technologien, die unterschiedliche Ansätze in der Abscheidung bzw. Separierung von CO₂ aufweisen. Danach folgen der Transport und die Speicherung.

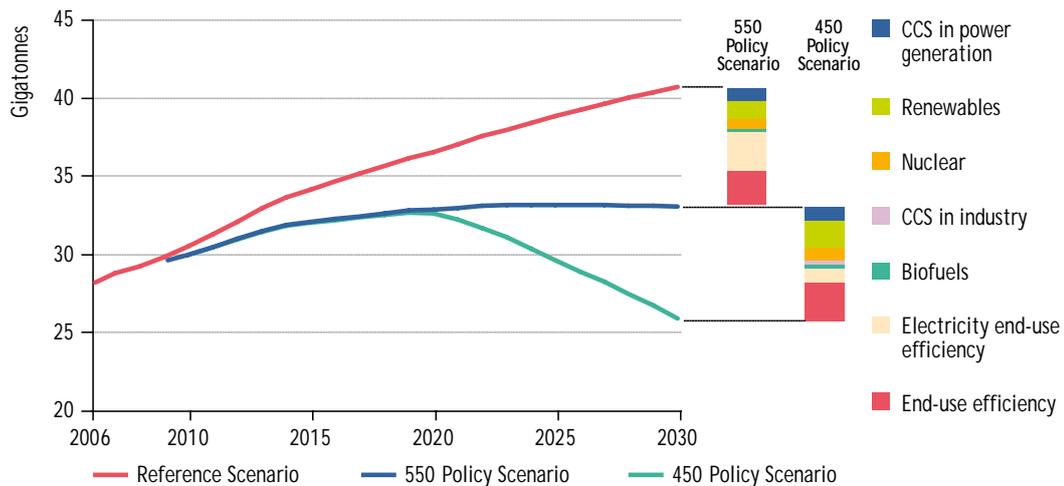


Abbildung 1-3: Zeigt die prognostizierte Entwicklung der CO₂ Emissionen bis 2030 und zwei unterschiedliche Szenarien, wie ein Grenzwert von 550 ppm oder 450 ppm CO₂ in der Atmosphäre erreicht werden kann. Quelle: [4]

1.3 Kohlenstoffdioxid – Abscheidung, Transport und Speicherung

Hauptsächlich konzentriert sich die Technologie zur CO₂-Abscheidung und Speicherung auf großindustrielle Prozesse und auf die Energiegewinnung, bei denen fossile Brennstoffe zum Einsatz kommen. Bei kleineren Anlagen ist es schwierig und zu kostenintensiv, Abscheidetechnologien zu implementieren. Die Abscheidung von CO₂ in industriellen Prozessen wird schon seit langem angewendet, zum Beispiel im Bereich der Petrochemie, bei der Reinigung von Erdgas und bei der Produktion von Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak. Zurzeit fehlt es aber noch an den geeigneten Möglichkeiten der Speicherung, weshalb die abgeschiedenen Mengen zum Großteil noch in die Atmosphäre gelangen. Ein weiteres Anwendungsgebiet wäre die Zement-, Eisen und Stahlindustrie. In diesem Bereich fallen große Mengen an CO₂ an [3].

Im Bereich der Energiegewinnung, verbunden mit dem Einsatz fossiler Brennstoffe, besteht großes Potential zur Minderung der CO₂ Emissionen. Die CO₂ Abscheidung bzw. Abtrennung bei Rauchgasen aus Verbrennung fossiler Energieträger setzt in Bereichen an, bei denen lokal große Mengen an CO₂ entstehen. Bei geringen Mengen und dezentraler Entstehung, wie sie z.B. bei der Gebäudeheizung (Hausbrand) anfallen, würden die Kosten der Abscheidung und auch der nachfolgenden Schritte wie des Transportes stark steigen.

Bereits existierende Technologien zur Abscheidung sind noch mit einem hohen Mehraufwand der Energiekosten verbunden und machen ca. 70-80% der gesamten Kosten von CCS aus. Nachfolgend werden vier Verfahren zur Abtrennung von CO₂ aus Verbrennungsprozessen fossiler Brennstoffe diskutiert. Ziel ist es, reines CO₂ zu erhalten, welches anschließend transportiert und gespeichert werden kann [5].

Unter **Post-Combustion** versteht man das Abtrennen von CO₂ durch einen nachgeschalteten Prozess. Diese Variante eignet sich ideal für die Umrüstung bereits bestehender Verbrennungsanlagen. Die Herausforderung dieser Technologie besteht zum einen in der geringen CO₂-Konzentration in den Abgasen (13-15% bei der Verbrennung von Kohle und 7-8% bei der Verbrennung von Erdgas) und zum anderen am niedrigen Druckniveau (± 1 bar) [6].

Pre-Combustion Abscheidung ist ein Prozess, bei dem das CO₂ vor dem Energieumsatz abgeschieden wird. Der Energieträger wird vergast und nachfolgend mittels der Wassergas-Shift Reaktion reformiert. Das resultierende Produkt enthält Wasserstoff und CO₂ (>20%). Anschließend kann dieses Gemisch durch gängige Verfahren wie z.B. die Druckwechselabsorption getrennt werden. Der gewonnene Wasserstoff stellt einen CO₂ neutralen Energieträger dar. Der Vorteil dieser Methode besteht in den hohen CO₂ Konzentrationen. Dies führt nachfolgend zu einer besseren Abscheideleistung [6].

Mittels **Oxyfuel** wird der Luftsauerstoff vor der Verbrennung vom Stickstoff getrennt. Das hier entstehende Abgas besteht aus CO₂ und Wasserdampf, welcher durch Auskondensieren einfach abgetrennt werden kann. Der Nachteil bei diesem Verfahren ist, dass der Energieaufwand für die Bereitstellung von Sauerstoff sehr hoch ist [6].

Unmixed-Combustion gehört zur zweiten Generation der CCS-Technologien. Dabei wird ein direkter Kontakt vom Brennstoff mit der benötigten Verbrennungsluft vermieden und es kommt dadurch zu keiner Verdünnung der Abgase, sprich des CO₂, durch Stickstoff. Es erfolgt eine zweistufige Verbrennung, die in getrennte Reaktionszonen aufgeteilt ist. Ein Trägermaterial befördert selektiv den benötigten Sauerstoff von einer Zone in die andere. Vertreter dieser Technologie sind die Brennstoffzelle oder Chemical Looping Combustion (CLC), welche in den nachfolgenden Kapiteln näher erörtert wird [7].

Da in den meisten Fällen vor Ort keine geeigneten Speicherkapazitäten vorhanden sind, stellt sich die Frage des Transports. Möglichkeiten sind: Pipeline, Schiff, LKW oder Eisenbahn. Zwei wichtige Faktoren sind entscheidend für den Transport: der Aggregatzustand und die Reinheit, bzw. die Anteile und Art der Verunreinigungen. CO₂ besitzt im überkritischen Zustand (>30,9°C, >73,75 bar) eine besondere Eigenschaft. Es ist in diesem Zustand so dicht wie eine Flüssigkeit, hat aber dieselbe Viskosität wie ein Gas. So ergibt sich ein sehr gutes Verhältnis zwischen Masse und Volumen.

Die Verunreinigungen im CO₂-Gas stellen ebenfalls eine Herausforderung für den Transport dar. Wie schon erwähnt, ist die Reinheit des anfallenden CO₂ bei den Abscheideverfahren entscheidend. Bereits geringe Verunreinigungen können die Bedingungen für den überkritischen Zustand ändern. Aber auch Konzentrationen von 50 ppm Wasser können zu massiven Korrosionsproblemen in den Pipelines führen [6].

Für die Speicherung des CO₂ benötigt es geeignete Lagerstätten. Diese müssen bestimmte Anforderungen erfüllen: gute Erreichbarkeit, große effektive Speicherkapazitäten und eine geringe Leckage.

Drei unterschiedliche Ansätze für die Lagerung in geologischen Formationen werden in Erwägung gezogen: die Lagerung in erschöpften (oder nahezu erschöpften) Öl- oder Gaslagerstätten, in salzhaltigen Sedimentationsschichten (saline aquifers) und die Einlagerung in nicht abbaufähige Kohleflöze [5].

Es ist schwierig, die Kosten für CCS abzuschätzen, da gerade im Bereich der Speicherung immer noch große Unsicherheiten bestehen. Dabei spielen gesetzliche Richtlinien und die öffentliche Meinung eine große Rolle. Zurzeit ist noch nicht abzusehen, wann Kraftwerke mit integriertem CCS installiert werden, da auch die Industrie zögert, größere Investitionen zu tätigen. Obwohl die bereits erwähnten Technologien und Maßnahmen zur Schadstoffminderung bereit für die kommerzielle Umsetzung sind, ist es wichtig, im Bereich der Forschung und Entwicklung Systeme weiter zu entwickeln und zu verbessern [5].

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Chemical Looping Combustion hat sich in den letzten Jahren zu einer vielversprechenden CO₂-Abscheide-Technologie entwickelt. Es handelt sich dabei um eine Verbrennung, bei der selektiv Sauerstoff mit Hilfe eines Sauerstoffträgers transportiert wird. Daraus ergibt sich eine Trennung von Brennstoff und benötigter Verbrennungsluft. Durch diesen Vorgang erhält man zwei getrennte Abgasströme, einer bestehend aus sauerstoffverminderter Luft und der andere aus CO₂ und Wasserdampf. Der Wasserdampf wird auskondensiert und so kann das entstandene CO₂ direkt transportiert und gespeichert werden.

An der TU-Wien existiert eine CLC-Versuchsanlage mit einer thermischen Leistung von 120kW_{th}. An dieser wurden bereits einige Sauerstoffträger getestet. Die ersten erfolgreichen Sauerstoffträger waren Nickel basiert. Wegen der hohen Umweltrisiken von Nickel versucht man jedoch, andere Materialien für die Herstellung geeigneter Sauerstoffträger bereitzustellen.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit zwei Mangan/Magnesium-basierten Sauerstoffträgern, welche eine Perowskit-Struktur aufweisen. Es handelt sich um sprühgetrocknete Trägermaterialien mit der Kurzbezeichnung C14 und C28. Diese wurden im FP7 Projekt INNOCOUS entwickelt und in der Pilotanlage an der TU-Wien getestet. Im Gegensatz zu bisherigen Sauerstoffträgern besitzen diese die Eigenschaft, gebundenen Sauerstoff unter Bedingungen, wie sie im Fuel-Reaktor herrschen, abzugeben. Den Effekt bezeichnet man als CLOU (Chemical-looping with Oxygen Uncoupling). Dieser wurde erstmals durch Mattisson et al. [8] und Lyngfelt et al. [9] näher beschrieben.

Vorwiegend geht es in dieser Diplomarbeit um die Charakterisierung dieser beiden Sauerstoffträger und ihre Performance in der 120kW_{th}-CLC-Versuchsanlage. Folgende Schwerpunkte wurden in dieser Arbeit gesetzt:

- Partikelanalyse
 - Abriebverhalten
 - Änderungen über die Zeit
- Prozessanalyse
 - Leistungsvariation
 - Temperaturvariation
 - Lambda-Variation
- Vergleich von C14/C28 in Hinblick auf Prozess-Performance und Partikeleigenschaften

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Wirbelschicht

Eine Wirbelschicht besteht aus dem Bettmaterial, welches sich aus einer großen Anzahl einzelner Partikel zusammensetzt, und einem Medium, welches von unten nach oben durch die Schüttung strömt. Für unterschiedliche Partikel, lassen sich über die Strömungsgeschwindigkeiten Zustände der Wirbelschicht definieren. Durch das Durchströmen verändert sich das Verhalten der Schüttung und es kommt zu flüssigkeitsähnlichen Zuständen in der Wirbelschicht. Dies ist dann der Fall, wenn die Gewichtskraft der Partikel gleich der Widerstandskraft und der Auftriebskraft der Strömung ist.

Die erste industrielle Anwendung einer Wirbelschicht entwickelte der deutsche Chemiker Fritz Winkler. Durch Wirbelschichtvergasung, bei der feinkörnige Braunkohle im Winkler-Generator umgesetzt wird, entstehen die Hauptkomponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Weitere großindustrielle Anwendungen der Wirbelschicht findet man im Bereich der Petrochemie. Durch Fluid Catalytic Cracking (FCC) werden schwere Erdölfraktionen in höherwertige leichte Benzinfraktionen thermisch aufgespalten.

2.1.1 Charakterisierung der Partikel

Das Verhalten der Partikel in der Wirbelschicht ist stark abhängig von ihren geometrischen und materiellen Eigenschaften. Die geometrischen Eigenschaften beschreiben den Durchmesser, die Korngrößenverteilung und die Form der Partikel.

Die Ermittlung der Partikelgröße gestaltet sich schwierig, da die Form der einzelnen Partikel unterschiedlich sein kann. Da es sich meistens um nicht-kugelförmige Partikel handelt, wurden unterschiedliche Äquivalentdurchmesser definiert, welche sich auf das Volumen und / oder die Oberfläche beziehen (siehe Tabelle 2-1) [10].

Tabelle 2-1: Parameter zur Partikelbeschreibung

Symbol	Bezeichnung	Formel
d_p	Siebdurchmesser	
d_s	Oberflächenbezogener Durchmesser	$d_s = \sqrt{O_p/\pi}$
d_v	Volumenbezogener Durchmesser	$d_v = \sqrt[3]{6 \cdot V_p/\pi}$
d_{sv}	Oberfl. / Vol. -bezogener Durchmesser	$d_{sv} = 6 \cdot V_p/O_p$
ρ_p	Partikeldichte	$\rho_p = m_p/V_p$
$\rho_{p,abs}$	Feststoffdichte	$\rho_{p,abs} = m_p/(V_p - V_{Poren})$
ρ_b	Schüttdichte eines Haufwerks	$\rho_b = m/V_B$
ε	Porosität	$\varepsilon = 1 - \rho_b/\rho_p$
ϕ	Formfaktor	$\phi = (d_v/d_s)^2$

Das Bettmaterial besteht aus einem Haufwerk von Partikeln unterschiedlicher Größe. Daher ist die Korngrößenverteilung ein wichtiges Merkmal für die Charakterisierung. Üblicherweise wird die Korngrößenverteilung über die Verteilungsdichtefunktion und über die Summenfunktion angegeben. Anhand der Verteilungsdichte erkennt man, ob es sich um eine monomodale oder multimodale Verteilung handelt. Bei der Summenfunktion wird die Partikelgröße d_x über den prozentuellen Volumenanteil der Partikel aufgetragen. Daraus lassen sich charakteristische Kenngrößen ableiten. Zum einem der d_{50} , welcher die mittlere Partikelgröße angibt. Der d_{50} liefert einen Wert, bei dem 50% der Partikel kleiner sind als dieser. Des Weiteren werden in der vorliegenden Arbeit noch der d_{10} und d_{90} verwendet. Eine weitere physikalische Eigenschaft ist die Dichte, wobei man zwischen drei Arten unterscheidet: Feststoffdichte, Partikeldichte und Schüttdichte (siehe Tabelle 2-1).

2.1.2 Strömungsformen: vom Festbett zur Wirbelschicht

Der Bereich der Wirbelschicht ist zum einen abhängig von den charakteristischen Eigenschaften der Partikel und zum anderen von der Fluidgeschwindigkeit. Das Rohr in dem sich die Partikel befinden wird von unten nach oben vom Fluid durchströmt. Die Geschwindigkeit, die sich dabei einstellt, ist nicht direkt messbar, die Leerrohrgeschwindigkeit (U) hingegen schon. Diese ist definiert über den Gasvolumenstrom pro Rohrquerschnitt und ist leicht zu ermitteln. Mit U lassen sich die Bereiche der Wirbelschicht in der Abbildung 2-1 darstellen. Abgegrenzt wird die Wirbelschicht im unteren Bereich von der Lockerungsgeschwindigkeit (U_{mf}) und im oberen von der Schwebegeschwindigkeit (U_t).

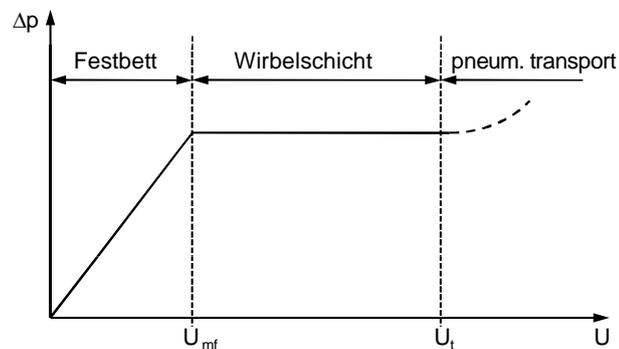


Abbildung 2-1: Druckverlust über die Leerrohrgeschwindigkeit

Bei geringen Fluidgeschwindigkeiten unter U_{mf} , spricht man von einem Festbett (Fixed Bed). Die einzelnen Partikel bewegen sich nicht und das Fluid strömt durch die Hohlräume. Der Druckverlust in einem Festbett wird durch die Gleichung von Ergun ausgedrückt:

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{sv}^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot U^2}{d_{sv}} \quad (2.1)$$

Erhöht man die Fluidgeschwindigkeit bis zum Lockerungspunkt, dehnt sich das Bett aus und die Partikel beginnen sich zu bewegen. Die Partikel verhalten sich nun fluidähnlich. Der Druckverlust kann über die Formel (2.2) ausgedrückt werden und ist anwendbar im Bereich zwischen der Lockerungs- und Schwebegeschwindigkeit. Wie in Abbildung 2-1 zu sehen ist, bleibt der Druckverlust im Bereich der Wirbelschicht konstant.

$$\Delta p = (1 - \epsilon_{mf}) \cdot (\rho_P - \rho_f) \cdot g \cdot H \quad (2.2)$$

Die Dichte des Gases kann in vielen Fällen vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich aus der Formel (2.2) folgender Zusammenhang (2.3), anhand dessen sich die Masse des Bettmaterials in der Wirbelschicht berechnen lässt.

$$m_{\text{Bettmaterial}} = \frac{\Delta p \cdot A_{\text{Reaktor}}}{g} \quad (2.3)$$

Durch Gleichsetzen der Formeln (2.1) und (2.2) lässt sich die Lockerungsgeschwindigkeit berechnen. Dadurch ergibt sich ein Zusammenhang, der in folgender vereinfachter Form ausgedrückt werden kann:

$$Ar = C_1 Re_{U_{mf}} + C_2 Re_{U_{mf}}^2 \quad (2.4)$$

Für C_1 und C_2 lassen sich in der Literatur unterschiedliche Konstanten finden. In der nachfolgenden Formel wurden die Konstanten von Wen und Yu verwendet [11].

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_f d_{sv}} (\sqrt{33.7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7) \quad (2.5)$$

Wird noch kein Bettmaterial ausgetragen und werden die Partikel in Schwebegeschwindigkeit gehalten, kann für ein kugelförmiges, freischwebendes Partikel eine Kräftebilanz aufgestellt werden. In Worte gefasst lautet diese: Gewichtskraft minus Auftriebskraft minus Widerstandskraft ist gleich Beschleunigungskraft.

$$d_P^3 \frac{\pi}{6} (\rho_P - \rho_f) g - c_W d_P^2 \frac{\pi \rho_f U_{mf}^2}{4} = d_P^3 \frac{\pi}{6} \rho_P \frac{dU_{mf}}{dt} \quad (2.6)$$

Durch diese Kräftebilanz verschwindet die Beschleunigungskraft, wenn die Partikel in Schwebegeschwindigkeit gehalten werden. Daraus ergibt sich eine Schwebegeschwindigkeit U_t [11]:

$$U_t = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(\rho_P - \rho_f) \cdot d_{SV} g}{\rho_f \cdot c_w}} \quad (2.7)$$

Der Widerstandsbeiwert, c_w , ist eine Funktion der Reynolds-Zahl (2.8):

$$Re = \frac{\rho_f \cdot U \cdot d_{SV}}{\mu} \quad (2.8)$$

Der Verlauf in Abbildung 2-2 wurde anhand experimenteller Werte ermittelt und es lassen sich daraus drei Bereiche definieren:

Laminarer Bereich:

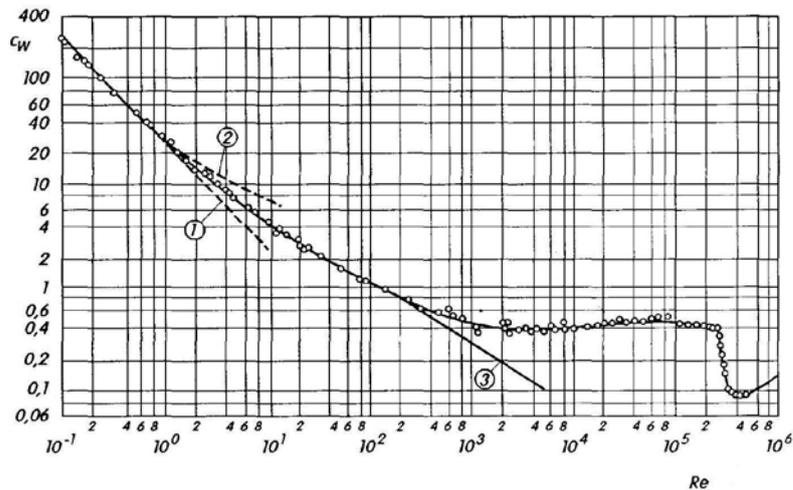
$$c_w = \frac{24}{Re} \quad Re < 0.2 \quad (2.9)$$

Übergangsbereich:

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0.4 \quad 0.2 < Re < 1000 \quad (2.10)$$

Turbulenter Bereich:

$$c_w = 0.43 \quad Re > 1000 \quad (2.11)$$



Kurve 1: Theorie nach G.G. Stokes (1856)
 Kurve 2: Theorie nach C.W. Oseen (1911)
 Kurve 3: Numerische Ergebnisse nach B. Fornberg (1988)

Abbildung 2-2: Widerstandsbeiwert c_w , aufgetragen über die Reynolds-Zahl [12].

In einem höheren Geschwindigkeitsbereich werden einzelne Partikel in Schwebelage gehalten oder aus der Wirbelschicht bereits ausgetragen – man spricht auch von Erreichen der Schwebegeschwindigkeit. Durch den hohen Anteil an Gas kommt es zu einer Vereinigung der Gasblasen und es bilden sich Feststoffstrahlen aus. Bei noch höheren Geschwindigkeiten erreicht man den Bereich der turbulenten Wirbelschicht [12].

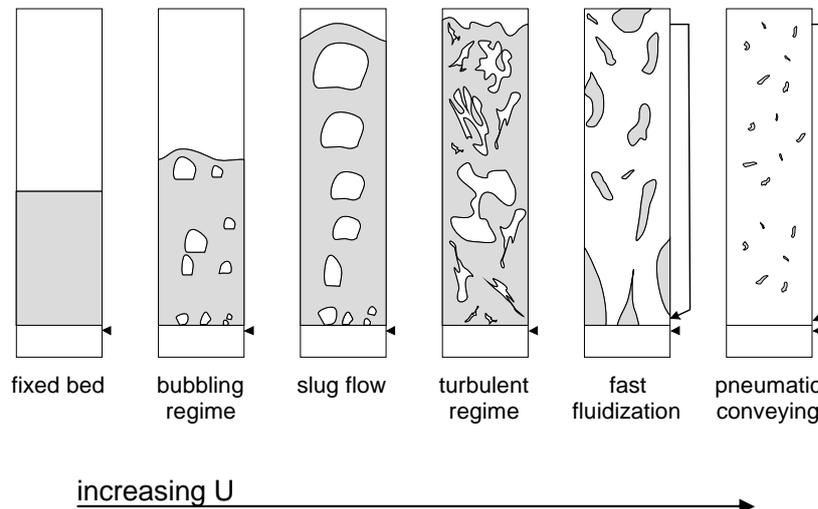


Abbildung 2-3: Strömungsformen einer Wirbelschicht. In Anlehnung an Grace [13].

In Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften, Gaseigenschaften und der Fluidodynamik bilden sich im Reaktor unterschiedliche Fluidisierungszustände, siehe Abbildung 2-3:

- | | |
|-------------------------------|---|
| Festbett: | Die Schüttung bildet ein Festbett, in dem sich die Partikel nicht bewegen. Das Fluid strömt durch die Hohlräume der Schüttung. |
| Blasenbildende Wirbelschicht: | Das Bett expandiert und die Schüttung wird von Gasblasen durchströmt, welche sich am Verteilerboden bilden und nach oben steigen. |
| Stoßende Wirbelschicht: | Die entstandenen Gasblasen vereinen sich beim Aufsteigen und werden größer. Durch das Zerplatzen kommt es zu Druckstößen und Bettoberflächenschwankungen. |
| Turbulente Wirbelschicht: | Die Gasphase stellt die kontinuierliche Phase dar. In dieser befinden sich Feststoffstrahlen. |
| Schnelle Wirbelschicht: | Bettmaterial wird bereits ausgetragen und muss der Wirbelschicht wieder zugeführt werden. |
| Pneumatischer Transport: | Kein sichtbares Wirbelbett mehr vorhanden. An den Wänden bilden sich Partikelstrahlen. Hoher Austrag der Partikel. |

Anhand von experimentellen Untersuchungen teilte Geldart [14] die unterschiedlichen Partikel, wie folgt, in die nachfolgenden Gruppen ein:

- Gruppe C: Sehr feine Partikel mit einer mittleren Partikelgröße unter 20 μm . Sie weisen kohäsive Eigenschaften auf. Die Fluidisierung dieser Gruppe ist schwierig, da die Anziehungskräfte der Partikel untereinander sehr groß sind. Dadurch kommt es zu einer Pfropfen- oder Kanalbildung, was weiter zu einem schlechten Gas-Feststoffkontakt führt.
- Gruppe A: Diese Partikel entsprechen einem engen Bereich des Korndurchmessers 20 – 100 μm . Sie lassen sich mit geringen Gasgeschwindigkeiten gut fluidisieren und es bildet sich eine homogene Expansion des Bettes aus.
- Gruppe B: Sandartige Partikel mit einem Korndurchmesser von 40 μm bis 500 μm . Sie sind leicht zu fluidisieren und neigen zur Blasenbildung. Keine homogene Expansion des Bettes und eine gute Feststoffdurchmischung werden erreicht.
- Gruppe D: Große Partikel mit einem Korndurchmesser von über 600 μm . Sie weisen ein dichtes Bett auf, sind schwierig zu fluidisieren und bilden dabei große Blasen, welche beim Aufsteigen explosionsartig zerplatzen.

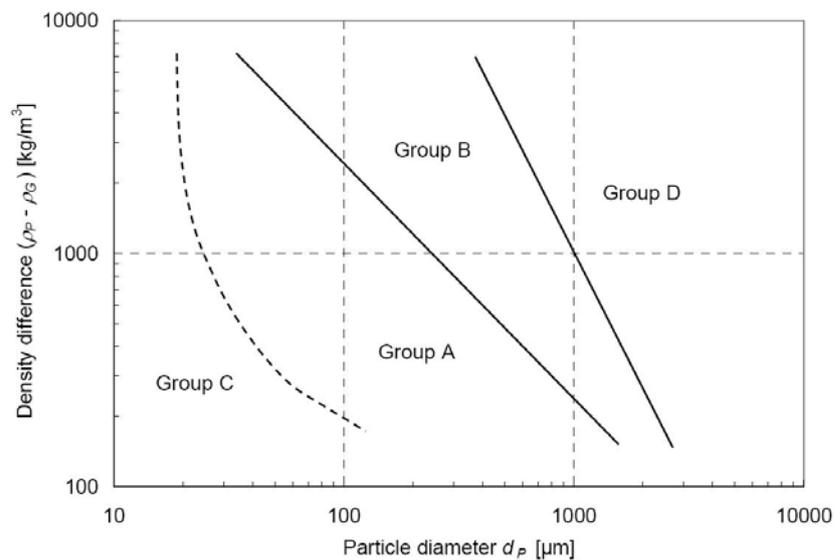


Abbildung 2-4: Einteilung der Partikel nach Geldart [14].

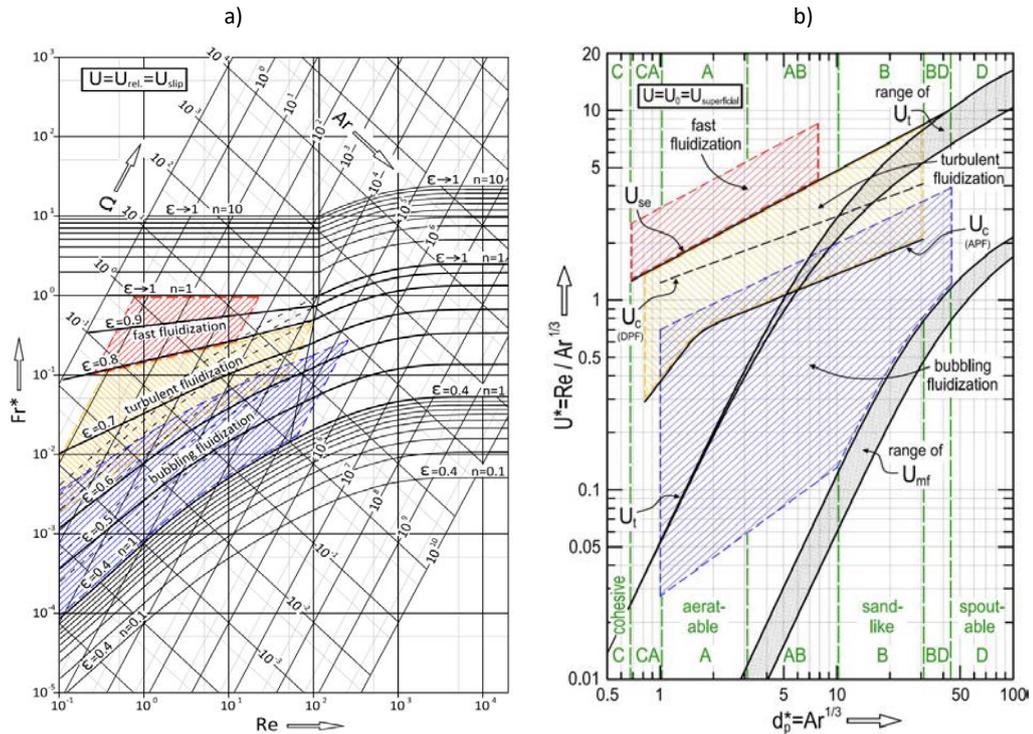


Abbildung 2-5: Zustandsdiagramm nach (a) Reh [15] und (b) Grace [16] adaptiert von [17]

Für die Einteilung in die einzelnen Bereiche der Wirbelschicht werden meist Zustandsdiagramme verwendet. In der Abbildung 2-5 sind jene von Reh [15] und Grace [16] zu sehen. Sie sind durch dimensionslose Kennzahlen dargestellt (siehe Tabelle 2-2), die das Strömungsverhalten charakterisieren. Zu erkennen ist, dass die Übergänge sehr breit sind.

Tabelle 2-2: Häufig verwendete dimensionslose Kennzahlen in der Wirbelschicht

Symbol	Bezeichnung	Formel
Ar	Archimedes Zahl	$Ar = \frac{\rho_f d_{SV}^3 (\rho_P - \rho_f) g}{\mu^2}$
Fr	Froude Zahl	$Fr = \frac{U^2}{g d_p}$
Re	Reynolds Zahl	$Re = \frac{\rho_f U d_p}{\mu}$
Ω	Liatschenko Zahl	$\Omega = \frac{U^3 \rho_f^2}{\mu g (\rho_P - \rho_f)}$

2.1.3 Zirkulierende Wirbelschicht

Die zirkulierende Wirbelschicht, besser bekannt als circulating fluidized bed-CFB, wird häufig bei der Verbrennung und Vergasung kohlenstoffhaltiger Ausgangsstoffe angewendet. Üblicherweise wird die zirkulierende Wirbelschicht im Regime der schnellen Wirbelschicht (fast fluidization) betrieben. Die Fluidgeschwindigkeiten liegen über der Schwebegeschwindigkeit der Partikel. Dadurch werden die Partikel aus der Wirbelschicht ausgetragen und verlassen diese am oberen Ende des Steigrohrs (Risers). Die ausgetragenen Partikel werden über eine Abscheidevorrichtung, z.B. einen Zyklon, vom Gasvolumenstrom getrennt und zum Boden des Risers zurückgeführt. Die Zurückführung erfolgt entweder über ein Loop Seal oder L-Valve. Dadurch wird auch verhindert, dass Gas über den direkteren Weg zum Zyklon strömt. Durch diese Art der Betriebsführung kann die gesamte Höhe des Reaktors genutzt werden [18].

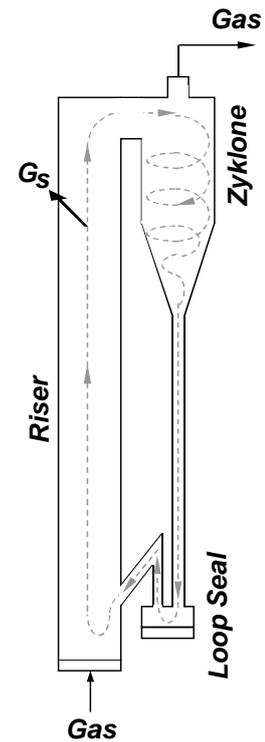


Abbildung 2-6: Typische CFB – Anordnung, die graue Linie deutet den Feststoffstrom an.

Fluiddynamische Untersuchungen von zirkulierenden Wirbelschichten haben ergeben, dass sich im Riser vier verschiedene Zonen ausbilden [13]. In der ersten Zone am Boden des Risers (bottom zone) befindet sich der größte Feststoffvolumenanteil. Deshalb wird diese Zone oft auch als „dichte Phase“ bezeichnet. In diesem Bereich werden die Partikel beschleunigt. Nach der „Übergangszone“ (transition zone) gelangen die Partikel in die „dünne Zone“ (dilute zone). Diese Zone ist durch niedrige Feststoffvolumenanteile gekennzeichnet. Am oberen Ende des Risers befindet sich die „Austragungszone“ (exit zone). Daraus ergibt sich eine Feststoffvolumenverteilung über die Reaktorhöhe. Es zeigt sich, dass der Massenstrom der Partikel über die Höhe des Risers abnimmt [13], siehe auch Abbildung 2-7.

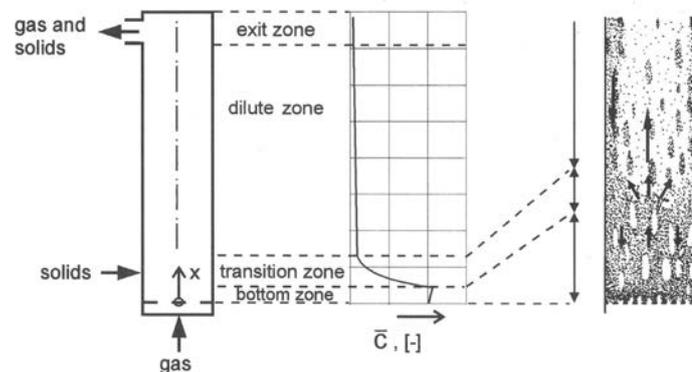


Abbildung 2-7: Zonen mit unterschiedlichen Feststoffvolumenanteilen in der zirkulierenden Wirbelschicht. Im rechten Bild ist die Hauptstromrichtung der Partikel durch die Pfeile angedeutet [13].

Die Massenstromdichte G_s ist definiert als Massenstrom der Partikel pro Quadratmeter, welche den Riser an dessen oberem Ende (Austragungszone) verlassen. Dieser wird durch das Inventar, die Fluidisierungsgeschwindigkeit, die Partikeleigenschaften und die Komponenten der Partikel (Binäre Gemische) [19] beeinflusst. Zur Bestimmung des Massenstromdichte gibt es verschiedene Methoden, welche zum Teil die Wirbelschicht beeinflussen. Eine Möglichkeit zur Messung besteht in dem Zusammenhang, welcher durch Kunii und Levenspiel [20] anhand der Formel (2.12) beschrieben wird.

$$(1 - \varepsilon) \cong \frac{G_s}{\rho_p(U - U_t)} \quad (2.12)$$

Anhand der Formel (2.2) und unter Vernachlässigung der Dichte des Fluides ergibt sich folgender Zusammenhang der Formel (2.13). Dieser Zusammenhang ist gültig bei vollständiger Fluidisierung und unter statischen Bedingungen. Dies bedeutet, dass die Änderungen des Druckgradienten am oberen Ende des Risers klein sind und sich daraus der mittlere Feststoffvolumenanteil berechnen lässt. Vorausgesetzt, die Beschleunigung und die Reibungskräfte in diesem Bereich sind klein und können vernachlässigt werden. Diese Bedingungen sind im oberen Bereich der „dünnen Zone“ des Risers gegeben [21].

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\Delta p}{\Delta H} \cdot \frac{1}{\rho_p \cdot g} \quad (2.13)$$

Aus den beiden Formeln (2.12) und (2.13) lässt sich folgender Zusammenhang definieren:

$$G_s = \frac{\Delta p \cdot (U - U_t)}{\Delta H \cdot g} \quad (2.14)$$

Im Riser kommt es zu einer Aufwärtsbewegung der Partikel, wenn die Fluidgeschwindigkeit größer ist als die Schwebegeschwindigkeit. Untersuchungen haben aber gezeigt, dass es auch einen Abwärtsstrom der Partikel gibt. Vorwiegend in der Nähe der Wand. Gerade bei Reaktoren mit seitlichem Auslass kommt es zu weiteren Effekten, welche zu einem zusätzlichen Abwärtsstrom der Partikel führen. Wie in der Abbildung 2-8 ersichtlich verlassen nicht alle Partikel den Riser über den seitlichen Auslass, sondern treffen die Wand oder die Decke. Dadurch werden diese umgelenkt und bewegen sich an der Reaktorwand nach unten. Diese Abwärtsbewegung liefert ebenfalls einen Beitrag zum Druckgradienten. Dies lässt sich aber anhand eines Faktors korrigieren, welcher reaktorspezifisch bestimmt werden muss. Dieser Effekt ist bei der Bestimmung des G_s über die Formel (2.14) zu berücksichtigen [21].

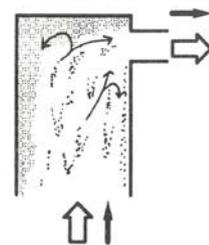


Abbildung 2-8:
Austragungszone eines Risers mit seitlichem Ausgang [13].

2.2 Chemical Looping Combustion CLC

2.2.1 CLC-Grundprinzip

Im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung wird ein Kontakt von Luft und Brennstoff vermieden. Die Verbrennung findet in zwei Stufen statt, Oxidation des Sauerstoffträgers und Oxidation des Brennstoffes durch den oxidierten Sauerstoffträger. Die Oxidation des Sauerstoffträgers findet im Air-Reaktor (AR) statt und die des Brennstoffes im Fuel-Reaktor (FR). Den Sauerstofftransport übernimmt hier der Sauerstoffträger (oxygen carrier, OC) und durch Aufteilung in zwei Reaktoren wird die Trennung von Luft und Brennstoff ermöglicht (Unmixed Combustion). Der Sauerstoffträger zirkuliert zwischen den beiden Reaktoren und sorgt für den selektiven Sauerstofftransport. Gängige Materialien sind Metalloxide.

Die Grundidee zu Chemical Looping Combustion lieferten Lewis und Gilliland [22] bereits 1954 mit dem Patent „Production of carbon dioxide“. Danach folgten 1968 Knoche und Richter [23] mit dem Ziel der Erhöhung der Reversibilität von Verbrennungsprozessen. Dadurch sollten höhere thermische Wirkungsgrade erzielt werden. Die ersten, die den Begriff Chemical-Looping Combustion verwendeten waren Ishida et al. [24] im Jahre 1987. Des Weiteren stellten Ishida et al. [25] im Jahr 1996 CLC als ein neues, fortschrittliches Konzept zur CO₂-freien Energiegewinnung vor.

Aufgrund der steigenden Notwendigkeit, den CO₂ Ausstoß in die Atmosphäre zu reduzieren, wurde diese Technologie weiterverfolgt. CLC entwickelte sich im Bereich der CO₂ Abscheidung als eine vielversprechende Technologie, da es, im Gegensatz zu anderen Abscheideverfahren ermöglicht, ohne größerer Energie-Verluste 100% CO₂ abzuscheiden.

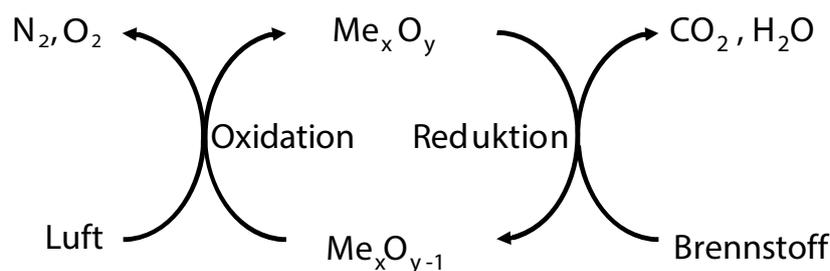
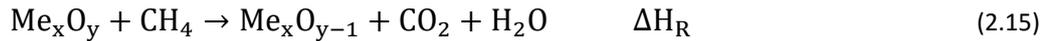


Abbildung 2-9: Das Prinzip von Chemical Looping Combustion CLC [26]

Die einzelnen Reaktionsschritte sind durch die nachfolgenden Reaktionsgleichungen näher beschrieben (2.15) - (2.17). Die Summe der Enthalpie aus den zwei Reaktionsschritten (2.15) und (2.16) ist die gleiche wie bei einer Verbrennung mit Luft. Daraus lässt sich ableiten, dass der gesamte Wärmestrom über die beiden Reaktoren gleich dem einer konventionellen Verbrennung ist [26].



Es resultieren zwei getrennte Abgasströme. Das Abgas vom AR besteht aus Luft mit vermindertem Sauerstoffgehalt. Das Abgas aus dem FR besteht aus CO₂ und Wasserdampf. Daraus ergibt sich ein Verbrennungsprozess mit integrierter CO₂ Abscheidung ohne zusätzlichen Abscheideprozess und ohne die dadurch verursachten Energieverluste [26].

An der TU-Wien wurde die erste 120kW_{th} – CLC – Versuchsanlage 2008 von Pröll et al. [27] entwickelt und gebaut. In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuchsergebnisse mit dieser Versuchsanlage ermittelt. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei miteinander verbundenen zirkulierenden Wirbelschichten, DCFB (dual circulating fluidized bed). Mit diesem System ergeben sich zwei getrennte Abgasströme und ein zirkulierender Feststoffstrom, dieser realisiert den Wärme- und Stofftransport zwischen den beiden Reaktoren. Die Schnittstelle zwischen den Reaktoren wird durch sogenannte Loop Seals realisiert, welche den Gasaustausch zwischen den Reaktoren verhindern. Der AR arbeitet im oberen Bereich des Regimes der turbulenten Wirbelschicht und bestimmt den globalen Feststoffumlauf. Der Feststoff wird vom Gas des AR durch einen Zyklon getrennt und die Partikel gelangen über das obere Loop Seal ULS (Upper Loop Seal) in den FR. Der FR wird im Regime der blasenbildenden bis zur turbulenten Wirbelschicht betrieben. Über das untere Loop Seal LLS (Lower Loop Seal) gelangen die Feststoffpartikel wieder in den AR. Die beiden Reaktoren verhalten sich wie zwei miteinander kommunizierende Gefäße. Detailinformationen über das Design der Anlage sind den wissenschaftlichen Artikeln Kolbitsch et al. [28] und [29] zu entnehmen.

2.2.2 Sauerstoffträger

Wie bereits erwähnt, basiert CLC auf dem Prinzip, Sauerstoff selektiv vom AR in den FR zu befördern. Dies erfolgt durch einen geeigneten Sauerstoffträger, welcher bestimmten Eigenschaften entsprechen muss. Laut Adanez et al. [26] wurden bereits über 700 Materialien näher untersucht, wobei ein Großteil davon in kleinen Laboranlagen hinsichtlich bestimmter Parameter getestet wurde. Ein weitaus geringerer Teil wurde in kontinuierlichen CLC-Anlagen getestet. Einen Überblick, welche Sauerstoffträger bereits an der TU-Wien getestet wurden findet man in der Literatur [30-33].

Der OC besteht aus einem aktiven Metall, welches für den Sauerstofftransport verantwortlich ist. Geeignete Metalle sind Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt, Mangan und Cadmium. Reine Metalloxide sind unter anderem wegen ihren materiellen Eigenschaften nicht geeignet, da diese

unter den vorherrschenden CLC-Bedingungen z.B. zu Agglomeration neigen oder zu sintern beginnen. Daher werden die aktiven Metalloxide durch ein Trägermaterial, welches inert ist, gestützt. Häufige Trägermaterialien sind Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiO_2 , TiO_2 oder ZrO_2 . Diese, teils porösen Materialien erhöhen die Oberfläche für die Reaktion und verbessern die mechanische Festigkeit [26]. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, anhand einer Mischung verschiedener aktiver Metalloxide die Eigenschaften der Sauerstoffträger zu verbessern. Als eine Sonderform der „Mixed Oxides“ gelten die Materialien mit einer Perowskit-Struktur. Nähere Angaben finden sich dazu im Kapitel 2.2.2.1.

Die ersten Versuche an der 120kW_{th} CLC-Versuchsanlage wurden mit einem Nickeloxid-basierten Sauerstoffträger durchgeführt [30]. Dieser Sauerstoffträger zeigte eine hohe Reaktivität und im Allgemeinen eine gute Performance. Jedoch ist durch die thermodynamischen Eigenschaften der Redox-Reaktion, bei nahezu vollständigem Methan-Umsatz, immer Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff im Abgas des FR-Reaktors vorhanden. Hinzu kommen die hohen Umweltrisiken und die gesundheitlichen Risiken, welche im Umgang mit Nickel auftreten.

Die CLC-Performance ist stark von den Eigenschaften des Sauerstoffträgers abhängig. Wie bereits erwähnt, spielen die Auswahl der Metalle, deren Mischungen und die verwendeten Trägermaterialien eine Rolle. Diese bestimmen die Thermodynamik und die Reaktionskinetik. Des Weiteren beeinflussen unterschiedliche Herstellungsverfahren (Sprühtrocknung, Imprägnierung, Gefriertrocknung) die Eigenschaften der Partikel wie z.B. die fluiddynamischen Eigenschaften durch Größe, Form und Dichte. Die richtige Auswahl ist also abhängig von vielen Parametern, die sich sowohl negativ als auch positiv auf das Verhalten auswirken können [26].

Ein weiterer Parameter bezieht sich auf die mechanische Festigkeit, welche den Abrieb bzw. den Verschleiß des Materials beeinflusst. Dieser kann durch die hohe mechanische Beanspruchung in der Wirbelschicht und in den Zyklonen hervorgerufen werden. Auch durch den chemischen Stress, dem die Partikel durch die ständigen Redox-Zyklen ausgesetzt sind, kann es zu einem höheren Abrieb kommen. Weitere Parameter die berücksichtigt werden sollten, sind die Kosten, Toxizität und Umweltbelastung [34].

Anhand folgender Parameter lassen sich Sauerstoffträger näher beschreiben. Einer der wichtigsten Parameter ist die Sauerstofftransport-Kapazität R_{OC} , definiert mit der Gleichung (2.18). Diese gibt an, wieviel Sauerstoff durch der OC aufgenommen bzw. abgegeben werden kann. Dieser kann theoretisch über die entsprechenden Reaktionsgleichungen und dem Gehalt des aktiven Metalloxids berechnet oder experimentell bestimmt werden, dazu näheres im Kapitel 3.

$$R_{OC} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (2.18)$$

Die Sauerstoffkapazität gibt die maximale Massenänderung anhand der Redoxreaktionen an. Die Partikel werden vollständig oxidiert (m_{ox}) und vollständig reduziert (m_{red}). In Abbildung 2-10 sind Sauerstoffkapazitäten R_O einiger reinen Metalloxide mit den jeweils bestimmten Redoxsystemen dargestellt [26].

Ein wichtiger Parameter ist der Oxidationsgrad X_S , welcher in der Formel (2.19) definiert ist. Erreicht dieser einen Wert von Eins, so ist der Sauerstoffträger vollständig oxidiert. Bei einem Wert von Null ist dieser vollständig reduziert. Der Oxidationsgrad des ULS entspricht jenen Partikeln, die im AR aufoxidiert wurden. Im LLS liegen die im FR reduzierten Partikel vor. Der Feststoffumsatz ΔX_S (Formel (2.20)) errechnet sich aus der Differenz des Oxidationsgrades des ULS und LLS.

$$X_S = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} \quad (2.19)$$

$$\Delta X_S = X_{S_ULS} - X_{S_LLS} \quad (2.20)$$

Bei bekanntem ΔX_S lässt sich somit für den Sauerstoffträger über die Sauerstoffbilanz, der minimale Feststoffumlauf berechnen. Er ist abhängig vom Sauerstoffbedarf des Brennstoffes, der Sauerstoffkapazität und ΔX_S . Dieser ist definiert durch die Formel (2.21).

$$\dot{m}_S = \frac{O_{min} \dot{m}_{fuel}}{R_O \Delta X_S} \quad (2.21)$$

Bei vollständigem Feststoffumsatz von $\Delta X_S = 1$ folgt, dass der OC im AR vollständig oxidiert und im FR vollständig reduziert wird. Bei Sauerstoffträgern mit einer geringen Sauerstoffkapazität erfordert dies einen höheren theoretischen Umlauf des Trägermaterials für eine stöchiometrische Umsetzung der gleichen Brennstoffleistung. Durch eine hohe Sauerstoffkapazität sinkt der theoretische Feststoffumlauf. Im realen Betrieb stellt sich über die Betriebsbedingungen ein $\Delta X_S < 1$ ein.

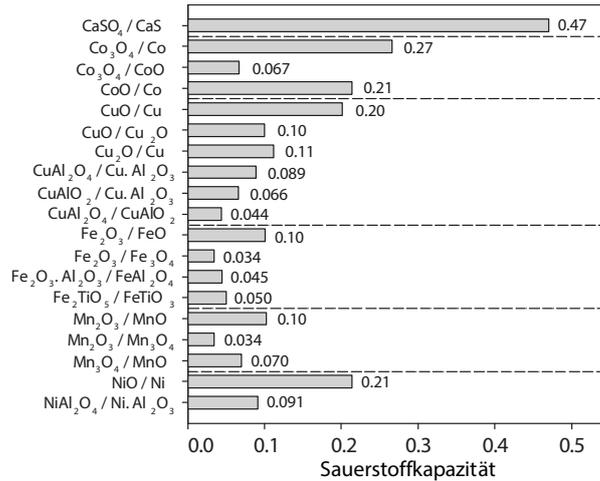
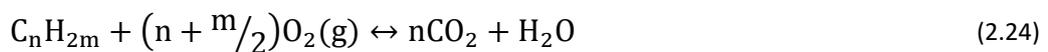


Abbildung 2-10: Die Sauerstoffkapazität (R_O) einiger Metalloxide [26]

CLOU – Sauerstoffträger wurden für die Verwendung von CLC mit festen Brennstoffen vorgeschlagen, siehe Mattison et al. [8]. Diese sind in ihrer oxidierten Form unter den Bedingungen im FR nicht stabil und geben gasförmigen Sauerstoff ab. Der Vorteil von CLOU – Sauerstoffträgern besteht darin, dass ein Anteil der Reaktionen homogen abläuft. Bei herkömmlichen Trägermaterialien finden nur heterogene Reaktionen statt. Die Hauptreaktionen können in drei Schritte unterteilt werden: die Sauerstoffaufnahme im AR, die Abgabe im FR und anschließend die Verbrennungsreaktion, siehe nachfolgende Formeln (2.23) bis (2.22).



Dieser Prozess verlangt einen Sauerstoffträger mit der Eigenschaft, im AR noch oxidierbar zu sein und im FR Sauerstoff abzugeben. Drei Metalle zeigen diese thermodynamische Eigenschaft und sind für den CLC-Prozess geeignet, darunter fallen Mn₂O₃/Mn₃O₄, CuO/C₂O und Co₃O₄/CoO.

$$R_{\text{O_CLOU}} = \frac{m_{\text{OX}} - m_{\text{CLOU}}}{m_{\text{OX}}} \quad (2.25)$$

Formel (2.25) beschreibt die maximale Abgabe des CLOU-Sauerstoffes. Dieser Wert kann nur experimentell bestimmt werden und die Differenz von (m_{OX} – m_{CLOU}) ergibt die Masse an Sauerstoff, welcher in einer sauerstofffreien Atmosphäre abgegeben wird.

Die treibende Kraft, welche dazu führt, dass das Trägermaterial Sauerstoff aufnimmt oder abgibt, ist die Sauerstoffkonzentration in den Reaktoren. Je nach den Bedingungen in den Reaktoren stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein. Temperatur und Druck beeinflussen dieses Gleichgewicht sowie die Partialdrücke einzelner Gas-Komponenten. Anhand des Sauerstoffpartialdruckes kann der Oxidationsgrad gesteuert werden. Unterhalb eines bestimmten Sauerstoffpartialdruckes gibt das Trägermaterial bereits Sauerstoff ab und kann nicht mehr vollständig aufoxidiert werden. Daher ist es wichtig, im AR diese Grenze nicht zu unterschreiten, da sonst das volle Potential des Trägermaterials nicht ausgenutzt werden kann [8]. Das CLOU-Konzept wurde 2005 durch Lyngfelt und Mattisson in einem Patent eingereicht [9].

Anfänglich beschränkte sich die Auswahl der CLOU-Sauerstoffträger auf einzelne Metalloxide, welche durch ein Trägermaterial gestützt wurden. Aber auch Verbindungen verschiedener Metalle, welche eine kristalline Struktur aufweisen, ist es möglich, Sauerstoff frei abzugeben. Ein bekannter Vertreter solcher Verbindungen ist Perowskit.

2.2.2.1 Perowskit als Sauerstoffträger

Perowskit ist ein häufig vorkommendes Mineral mit einer Zusammensetzung von CaTiO_3 (Calciumtitanat). Die Struktureigenschaften (siehe Abbildung 2-11) stellen eine Besonderheit dar und der natürlich vorkommende Perowskit dient als Grundlage für unterschiedliche Kombinationen und Verwendungszwecke in der Feststoffchemie.

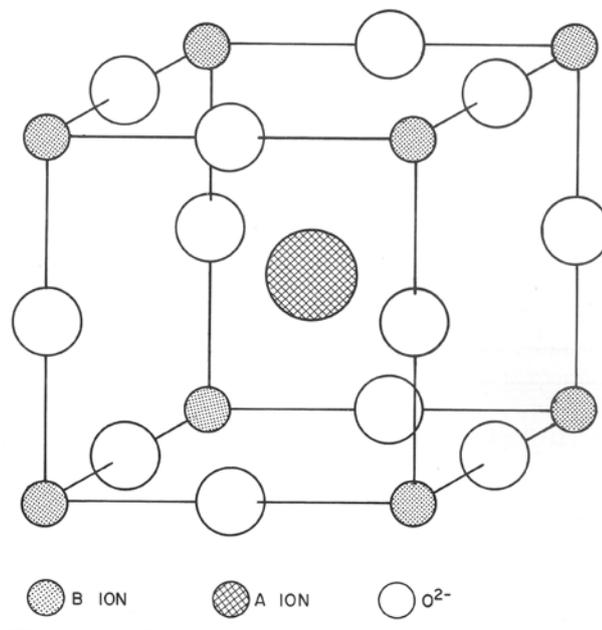


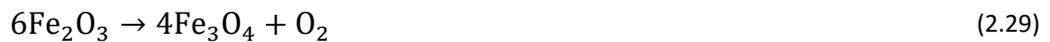
Abbildung 2-11: Die Struktur des Perowskit. Das Mineral - Calciumtitanat hat ein kubisches Kristallsystem bei hohen Temperaturen [35]

Um vom natürlichen Perowskit auf eine allgemeine Formel zu kommen, wurde diese wie folgt definiert: ABO_3 (A Kation ist größer als B). Die große Vielfalt an Möglichkeiten ergibt sich aus der Tatsache, dass 90% aller Metalle aus dem Periodensystem eine stabile Perowskit-Struktur einnehmen. Durch die Substitution von Kationen an der Stelle A und B lassen sich synthetisch Multikomponenten-Perowskite herstellen, welche eine Form wie in (2.26) darstellen [36].

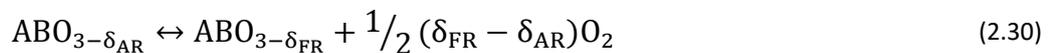


Für die stöchiometrische Zusammensetzung der einzelnen Komponenten von ABO_3 , sind Kombinationen von A^{n+} und B^{m+} , welche die Elektroneutralität anhand von $n + m = 6$ erfüllen, möglich. Als Beispiele seien angeführt: $NaTaO_3$, $CaTiO_3$ und $LaFeO_3$. Des Weiteren lässt sich zum Beispiel in einer $LaCo_3$ – Verbindung 4% Co gegen Th^{4+} austauschen, was zu einer stöchiometrischen Zusammensetzung von $La_{0.96}Th_{0.04}CoO_3$ führt. Die Kombinationen sind beschränkt auf stabile Dodekaeder- oder Oktaeder-Konfigurationen [35].

Perowskite unterscheiden sich wesentlich von den herkömmlichen Sauerstoffträgern. Bei den herkömmlichen Sauerstoffträgern ist das Redox-System durch die Stöchiometrie definiert (siehe Formeln (2.27) bis ((2.28)).



Bei den Perowskiten kommt es bei der Oxidation oder Reduktion zu keiner Umwandlung. Aber unter den Bedingungen, die im AR oder im FR herrschen, kann das δ aus der Formel (2.30) steigen oder sinken. Im vorliegenden Fall ist der Wert von δ_{AR} kleiner als der Wert von δ_{FR} . Der Gehalt an verfügbarem Sauerstoff für die Oxidation des Brennstoffes wird über die Differenz von $\delta_{FR} - \delta_{AR}$ ausgedrückt [34].



Bei einem Perowskit kann eine definierte Menge Sauerstoff abgegeben werden, ohne dass sich die Perowskit-Struktur ändert. Das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung (2.30) ist abhängig von der Temperatur und dem Partialdruck des Sauerstoffes und ist eine Funktion des nicht stöchiometrischen Faktors δ . Bei vollständig oxidierten Partikeln nimmt der Faktor δ den Wert null ein. [37].

Ein Perowskit kristallisiert häufig in der kubischen Kristallstruktur. Je nach den unterschiedlichen Ionenradien der einzelnen Elemente können auch andere Kristallstrukturen vorliegen. Am Beispiel von CaMnO_3 soll gezeigt werden, welche Strukturen möglich sind und wodurch diese Veränderungen hervorgerufen werden.

Der Perowskit CaMnO_3 liegt bei Raumtemperatur in einer rhombischen Kristallstruktur vor. Bei steigenden Temperaturen wird Sauerstoff abgegeben und die Struktur ändert sich ab 896°C in ein tetragonales System. Ab einer Temperatur von 913°C liegt ein kubisches Kristallsystem vor. Hohe Temperaturen und zusätzlich ein niedriger Sauerstoffpartialdruck haben zur Folge, dass sich der Perowskit ($\text{CaMnO}_{3-\delta}$) in eine Mischung bestehend aus den Komponenten Ca_2MnO_4 und CaMn_2O_4 zersetzt [38], siehe Abbildung 2-12. In der Abbildung sind zwei blau gekennzeichnete Bereiche eingezeichnet. In der Literatur wurden für die Sauerstofflücke (δ) der Perowskit-Trägermaterialien unterschiedliche Werte für zwei Temperaturbereiche gefunden [39, 40]. Zu beachten ist, dass es sich bei den gekennzeichneten Bereichen um die Perowskit-Strukturen des C14 und C28 handelt, siehe auch die Strukturformeln (2.31) und (2.32), und dass diese vom Ursprungs-Perowskit abweichen. Diese Abbildung soll nur veranschaulichen, dass unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Sauerstoffkonzentration) möglicherweise keine Perowskit-Struktur mehr vorhanden ist.

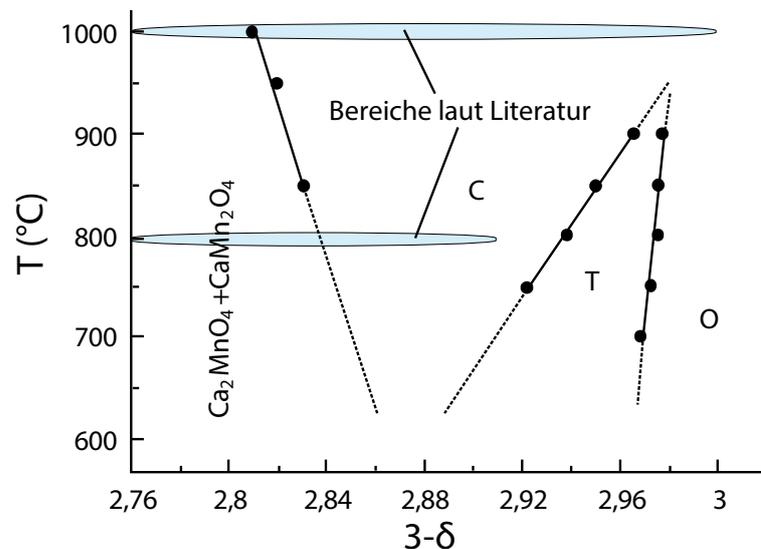


Abbildung 2-12: Phasendiagramm vom $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. Die Unterteilung in die Gruppen geben die vorliegenden Kristallsysteme an: kubisch (C), tetragonal (T) und rhombisch (O) [38].

In zuvor durchgeführten Studien wurden unterschiedliche Komponenten für die Perowskit-Struktur (A und B) getestet. Gute Kandidaten für die B Komponenten waren: Mangan, Magnesium, Eisen und Titan; für die A Komponente war es vorrangig Kalzium wegen der guten Verfügbarkeit und der geringen Kosten. Bei den Sauerstoffträgern, die in dieser Arbeit getestet wurden, handelt es sich um Perowskite, bei denen ein Anteil von Mangan durch Magnesium substituiert wurde. Dies ist ein Sonderfall, da die Ionen zu groß für die B-Seite und zu klein für

die A-Seite sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass MgO eine eigene Phase in der Struktur darstellt. Des Weiteren wurde bei dem Sauerstoffträger C28 eine geringe Menge an Titan in die Perowskit-Struktur eingebaut [34]. Die genauen stöchiometrischen Zusammensetzungen sind wie folgt definiert:



2.2.3 Relevante Größen von CLC

Einige Parameter sind wichtig, um den gesamten CLC-Prozess beschreiben zu können. Aber auch für den Vergleich von Sauerstoffträgern untereinander ist es wichtig, Kenngrößen zu definieren. Nachfolgend werden jene Größen beschrieben, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Der Methan-Umsatz (2.33) ist eine Kenngröße, welche eine Aussage bzgl. der Reaktivität des Sauerstoffträgers auf Methan liefert.

$$X_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{FR,exh}} \cdot Y_{\text{CH}_4}}{\dot{n}_{\text{FR,feed}} \cdot Y_{\text{CH}_4}} \quad (2.33)$$

Die CO₂ Ausbeute (Y_{CO_2}) ist bei kohlenstoffbasierten Brennstoffen ein Indikator für die Eignung des Sauerstoffträgers mit Hinblick auf CCS. Eine geringe CO₂ Ausbeute bedingt einen ineffizienten CO₂ – Abscheideprozess. Da durch ungebrannter Brennstoffanteile die Aufarbeitung des FR-Abgases dadurch deutlich erschwert wird.

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{FR,exh}} \cdot Y_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{C_FR_feed}}} \quad (2.34)$$

Die Luftzahl (Lambda (2.35)) ist eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das Verhältnis zwischen dem verfügbaren Sauerstoff in der Verbrennungsluft und dem mindestens notwendigen Sauerstoffbedarf für einen stöchiometrischen Umsatz des Brennstoffes. Diese entspricht der Luftzahl bei konventionellen Verbrennungen. Beim CLC-Prozess ist die Luftmenge, welche dem AR zugefügt wird, mit der Verbrennungsluft gleichzusetzen. Bei einem Lambda gleich eins findet eine vollständige Verbrennung unter stöchiometrischen Bedingungen statt. Hingegen ergibt sich bei einem Lambda kleiner eins ein Sauerstoffmangel und größer eins ein Sauerstoffüberschuss.

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{AR,O_2}}{\dot{m}_{O_2,stoich,FR}} \quad (2.35)$$

Der globale Feststoffumlauf (Formel (2.36)) beschreibt den Umlauf des Sauerstoffträgers.

$$\dot{m}_S = A_{\text{reactor}} \cdot G_S \quad (2.36)$$

Als wichtiger Parameter hat sich das Sauerstoffträger/Brennstoff - Verhältnis ϕ durchgesetzt. Es beinhaltet den globalen Umlauf den Oxidationsgrad der Partikel am Ausgang des AR und den stöchiometrischen Sauerstoffbedarf des Brennstoffs.

$$\phi = \frac{\dot{m}_S \cdot R_O \cdot X_{S,ULS}}{\dot{m}_{O_2,stoichiometrisch}} \quad (2.37)$$

$$\phi = \frac{\text{verfügbarer Sauerstoff des Sauerstoffträgers}}{\text{benötigter Sauerstoff}} \quad (2.38)$$

In Abbildung 2-13 ist der Zusammenhang zwischen dem Feststoffumsatz und dem notwendigen Feststoffumlauf zu sehen, welcher für einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Brennstoffes benötigt wird. Als Grundlage zur Berechnung der Daten wurden die Kennwerte des Sauerstoffträgers C28 herangezogen. Variiert wurde die Brennstoffleistung, wobei mit reinem Methan gerechnet wurde. Die Abbildung zeigt, dass bei kleiner werdendem Feststoffumsatz der notwendige Feststoffumlauf zum Erreichen eines vollständigen Brennstoffumsatzes stark ansteigt.

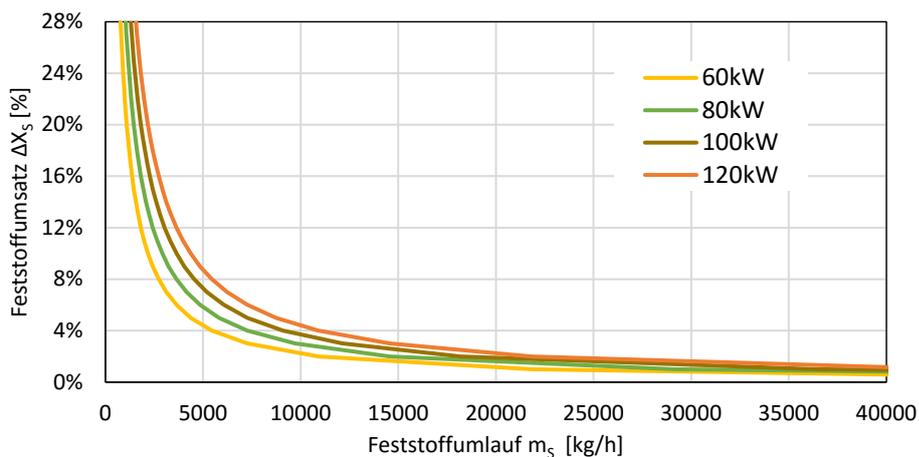


Abbildung 2-13: Feststoffumsatz ΔX_S aufgetragen über den Feststoffumlauf \dot{m}_S in Abhängigkeit verschiedener Brennstoffleistungen bei vollständigem Brennstoffumsatz. Herangezogen wurden die Daten für den Sauerstoffträger C28.

3 Empirischer Teil

3.1 120kW_{th} - CLC-Versuchsanlage

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden mit der 120kW_{th} – CLC-Versuchsanlage an der TU-Wien ausgeführt. Die Abbildung 3-1 zeigt das Reaktorsystem und in der Tabelle 3-1 finden sich die Betriebsparameter, welche für die Auslegung der Anlage herangezogen wurden.

Die Versuchsanlage besteht im Wesentlichen aus zwei zirkulierenden Wirbelschichten. Diese setzen sich aus je einem Reaktor und einem Zyklon zusammen. Durch die Zyclone findet die Trennung von Gas und Feststoff statt. Kleine Partikel können nicht mehr abgetrennt werden und gelangen so in die Filterbox, siehe auch Abbildung 3-2. Bei einer schlechten Abscheideleistung der Zyclone gelangen auch größere Partikel in die Filterbox.

Zudem gibt es insgesamt drei Siphons (Loop Seals). Zwei verbinden die beiden Wirbelschichten. Das dritte ermöglicht einen internen Umlauf im FR, um mehr Flexibilität der Betriebsführung zu gewährleisten. So kann der FR mit unterschiedlichen Leistungen betrieben werden ohne den AR zu beeinflussen. Die Loop Seals werden während des CLC-Betriebes mit Dampf fluidisiert und verhindern einen Gasaustausch zwischen den Reaktoren. In der Abbildung 3-1 ist links der AR zu sehen. Dieser wird mit kalter oder vorgewärmter Luft fluidisiert. Durch Beimischen von Stickstoff kann der Partialdruck des Sauerstoffes im AR variiert werden, ohne dabei den Gesamtvolumenstrom und somit den Feststoffumlauf zu verändern. Dadurch können bestimmte Parameter gleichgehalten werden.

Durch die vorwiegend exothermen Reaktionen im AR, liefert dieser über den Umlauf der Partikel Wärme in den FR. Über installierte Kühlmäntel kann dem AR Wärme entzogen und dieser dadurch in einem stationären Betrieb gehalten werden.

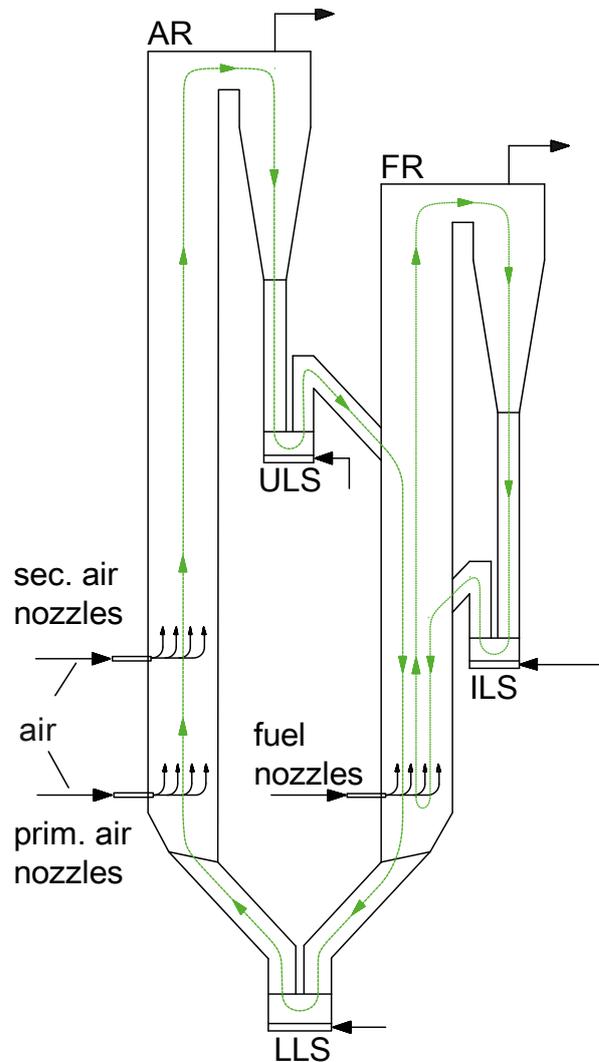


Abbildung 3-1: Darstellung des Reaktorsystems der CLC-Versuchsanlage an der TU-Wien

Der FR wird üblicherweise mit Erdgas betrieben, kann aber auch mit Mischungen, bestehend aus CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , C_3H_8 oder C_5H_{12} befeuert werden. Im FR laufen vorwiegend endotherme Reaktionen ab, die benötigte Reaktionswärme liefert der Sauerstoffträger über den AR. Aus diesem Grund gibt es im FR keine Möglichkeit der Kühlung.

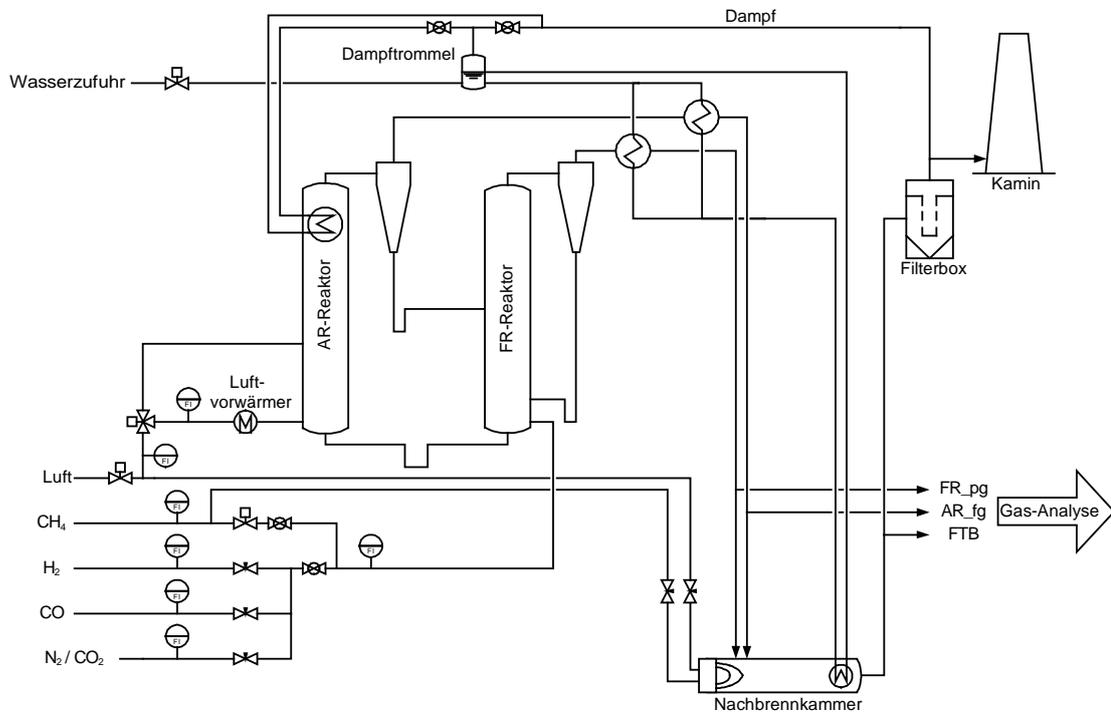


Abbildung 3-2: Flussdiagramm der 120kW_{th} CLC-Versuchsanlage

Die jeweiligen Abgasströme aus den Reaktoren werden durch Wärmetauscher gekühlt und ein Teilstrom für die Gas-Analyse abgetrennt siehe Abbildung 3-2 (Gas-Analyse). Der Rest gelangt in die Nachbrennkammer (Fire Tube Boiler - FTB), um nicht umgesetzten Brennstoff zu verbrennen. Die Nachbrennkammer ist Teil des Kühlsystems und erzeugt den benötigten Dampf für die Kühlung des AR.

Bevor das gesamte Abgas beider Reaktoren und des FTB in den Kamin gelangt, erfolgt eine Staubabscheidung über die Filterbox. Die Staubabscheidung erfolgt durch Schlauchfilter, welche bei Überschreiten eines gewissen Differenzdruckes anhand eines Druckstoßes abgereinigt werden.

Zusätzlich zur Gasanalyse kann während des Betriebes im ULS und LLS Bettmaterial entnommen werden, um den genauen Oxidationsgrad des OC zu bestimmen. Näheres im folgenden Kapitel 3.2.

Die Vorbereitung eines Versuches umfasst die Charakterisierung des Sauerstoffträgers, die Bereitstellung der Betriebsmittel, die Revision der Anlage und die Kalibrierung der Messgeräte/Analysengeräte.

Ein Versuch gliedert sich in drei Bereiche: das sogenannte Hochfahren (Start-up), die einzelnen stationären Betriebspunkte und das Herunterfahren (Shut-down).

Tabelle 3-1: Betriebs-Parameter der 120kW CLC-Versuchsanlage (zur Auslegung verwendeter Parameter basierend auf NiO-Sauerstoffträgern, siehe Pröll et al. [27]).

Parameter	Einheit	AR	FR
Eingangs-Gasvolumenstrom	[Nm ³ /h]	138	12
Ausgangs-Gasvolumenstrom	[Nm ³ /h]	113,9	35,9
Temperatur	[K]	1213	1123
Partikelgröße	[μm]	120	
Schüttdichte	[kg/m ³]	3200	
Formfaktor	-	0,99	
Archimedes Zahl	-	7,55	9,13
Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]	7,32	2,08
Verhältnis U/U _{mf}		1280,4	315,4
Verhältnis U/U _t		15,5	3,8
Brennstoffleistung (Erdgas)	[kW]	120	
Heizwert (Erdgas)	[MJ/kg]	48,8	
Lambda	-	1,2	

Hochfahren / Start-up

Beim Start-up wird das Reaktorsystem auf Betriebstemperatur gebracht. Als erste Schritte werden die Reaktoren und die Loop-Seals vorerst mit Luft fluidisiert. Die Primärluft des AR wird mit einem Luftvorwärmer (LUVO) erhitzt. Dem FR wird über einen Brenner, dem sogenannten Startbrenner (siehe Abbildung 1 im Anhang) Wärme zugeführt. Ab Erreichen der Zündtemperatur von Wasserstoff, wird dieser dem AR zugeführt. Dadurch steigt die Temperatur im System weiter. Sobald die Zündtemperatur von Propan erreicht ist, wird Wasserstoff durch dieses substituiert.

CLC-Betrieb / stationäre Betriebspunkte

Knapp unterhalb der gewünschten Temperatur wird auf den CLC-Betrieb umgeschaltet. Dazu wird die Fluidisierung der Loop-Seals von Luft auf Dampf umgestellt. Im nächsten Schritt wird der Startbrenner im FR abgedreht und der FR mit Stickstoff fluidisiert. Sobald kein Sauerstoff mehr im FR vorhanden ist, kann auf Erdgas umgestellt werden. Wichtig dabei ist, dass der AR mit einem ausreichendem Luft-Volumenstrom fluidisiert wird, da dieser den notwendigen Sauerstoff für den eingesetzten Brennstoff bereitstellt. Die Luftzahl dient als wichtiger Parameter, ob ausreichend Sauerstoff transportiert werden kann und sollte gerade beim Umschalten auf CLC über einem Wert von 1,2 liegen.

Für den nächsten Schritt werden die einzelnen Parameter für den gewünschten Betriebspunkt eingestellt. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein stationärer Zustand ein, der für 20-30min gehalten wird. Dieser Punkt dient anschließend für die Auswertung/Berechnung. In der Tabelle -2 ist ein Überblick über die verschiedenen Parameter gegeben.

Tabelle 3-2: Überblick über die durchgeführten Parametervariationen

	$m_{\text{solid, act}}$	λ_{eff}	$P_{\text{fuel, FR}}$	ϑ_{FR}	Betriebspunkte	Brennstoff	
	[kg]		[kW]	[°C]		Erdgas	Propan
C14	18-74	1,2-2,0	50-120	900-960	40	X	X
C28	12-30	1,1-1,9	50-100	950-960	35	X	X

Die Temperatur wird an jeweils vier Stellen in beiden Reaktoren gemessen, sowie in den jeweiligen Loop Seals. Des Weiteren befinden sich Temperaturmessstellen an wichtigen Punkten, die der Betriebsführung dienen.

Bei den meisten Temperaturmessstellen wird auch der Druck gemessen. Dies erfolgt über Differenzdrucktransmitter. Um zu gewährleisten, dass es nicht zu Anbackungen oder Verstopfungen der einzelnen Messstellen kommt, wird jede einzelne Druckmessstelle mit 0,2-0,4 NI/min gespült. Im CLC-Betrieb werden die Druckmessstellen des FR mit Argon gespült, um lokale Verbrennungen gerade im Bereich der Messstelle zu vermeiden. Die restlichen Messstellen werden mit Luft gespült.

Tabelle 3-3: Messbereiche der Rosemount NGA 2000

Komponente	AR	FR	FTB
CO	0-100%	0-100%	0-5000ppm
CO ₂	0-100%	0-100%	0-100%
O ₂	0-25%	0-25%	0-25%
CH ₄	-	0-100%	-
H ₂	-	0-100%	-

Wie bereits erwähnt werden die Abgasströme der einzelnen Reaktoren kontinuierlich auf deren Gaszusammensetzung hin analysiert. Zusätzlich wird der Abgasstrom der Nachbrennkammer (FTB) analysiert, um eine optimale Nachverbrennung gewährleisten zu können. Dazu wird ein Teilstrom der Abgase über beheizte Schläuche abgesaugt. Anschließend erfolgt eine Trocknung des Gases auf bei einem Taupunkt von 4°C mittels geeigneter Kühlung. Das trockene Abgas wird durch ein online Messgerät (Rosemount NGA 2000), dessen Messbereiche und Komponenten in der Tabelle 3-3 dargestellt sind, analysiert. Für die Analyse des FR wird zusätzlich ein Gas-Chromatograph (GC PerkinElmer Arnel) verwendet, welcher die Komponenten Kohlenstoffmonoxid, Methan, Ethylen, Ethan, Propan, Stickstoff und Sauerstoff/Argon bestimmt.

Herunterfahren / Shut-down

Beim Herunterfahren wird zuerst der Brennstoff im FR durch Stickstoff substituiert. Gegebenenfalls werden auch die Brennstoffe, welche dem AR zugeführt werden, gestoppt und der LUVO ausgeschaltet. Sobald kein Brennstoff mehr im FR vorhanden ist, wird auf Luft

umgestellt. Danach kann mit voller Leistung im AR gekühlt werden. Bei Erreichen von ca. 600°C werden die Fluidisierungen der Loop-Seals von Dampf auf Luft umgestellt. Ab einer Temperatur von ca. 400°C kann auch der FTB-Brenner abgeschaltet werden. Anschließend werden die Erdgasleitungen mit Stickstoff gespült und ab einer Temperatur von ca. 300°C werden die gesamten Fluidisierungen auf ein Minimum reduziert. Am nächsten Tag erreicht die Anlage bzw. das Bettmaterial eine Temperatur von ca. 35°C und kann entleert werden. Die dazu notwendige Auslassöffnung befindet sich an der untersten Stelle der Anlage, dem LLS, siehe auch Abbildung 1 im Anhang.

3.2 Charakterisierung des Sauerstoffträgers

Für eine Beschreibung des Sauerstoffträgers wurden im Vorfeld umfangreiche Kenndaten ermittelt.

Partikelgrößenanalyse

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde ein Laserbeugungs-Analysator (Mastersizer 2000) verwendet. Die zu analysierenden Partikel können entweder trocken oder nass dispergiert werden. Nachdem die Probe dispergiert wurde, durchströmt sie die Messzelle. Quer zur Strömungsrichtung befindet sich ein Laserstrahl. Der Lichtstrahl wird durch die Partikel reflektiert, gebeugt oder durchquert das Medium ungestört. Ein Detektor auf der anderen Seite nimmt diese Störungen wahr.

Gemessen werden die Ablenkungen, welche ein Lichtstrahl erfährt, wenn dieser auf ein Partikel trifft. Bei großen Partikeln ergeben sich kleine Winkel der gestreuten Strahlen. Im Gegensatz zu kleinen Partikeln, bei denen die gestreuten Strahlen einen großen Winkel aufweisen. Anhand dieser Abhängigkeit kann auf eine Partikelgröße umgerechnet werden. Diese Berechnung basiert auf der Mie-Theorie.

Der Detektor ermöglicht eine Ermittlung des Korngrößenspektrums von 0,02µm bis 2000µm. Bei Verwendung der Trocken-Dispersions-Einheit werden 10g Probe in Luft dispergiert im Gegensatz zur Nass-Dispersion, bei der lediglich 200mg an Probe in de-ionisiertem Wasser verwendet werden. Für jede Messung wurden fünf Einzelmessungen durchgeführt. Eine Einzelmessung besteht aus 12 000 Shots in 12 Sekunden.

XRF-Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Sauerstoffträgers wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse herangezogen. Dabei wird die Probe durch Röntgenstrahlung angeregt, indem kernnahe Elektronen aus der inneren Schale des Atoms herausgeschlagen werden. Die frei werdenden Stellen werden von Elektronen eines höheren Energieniveaus nachbesetzt. Dadurch wird eine elementspezifische Fluoreszenzstrahlung freigesetzt. Durch die qualitative Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge der reflektierten Strahlung kann diese einzelnen Elementen zugeordnet werden. Des Weiteren erhält man durch eine

quantitative Bestimmung der Intensität der einzelnen Wellenlängen die Konzentration des in der Probe enthaltenen Elementes.

Abriebverhalten des Trägermaterials

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, beruht der Abrieb des Bettmaterials auf chemischer und mechanischer Beanspruchung. Um nun Sauerstoffträger hinsichtlich des Abriebverhaltens charakterisieren zu können, wurden die Daten des Reaktorinventars herangezogen. Das Inventar in den Loop Seals und im Downcomer wurde als konstant angenommen.

Anhand der Massenbilanz (3.1) können weitere Parameter miteinbezogen werden. So beinhaltet diese Bilanz jeweils die Mengen des Sauerstoffträgers, welche dem System zugefügt oder entnommen wurden. Am Ende eines Versuches wurde ebenfalls die Masse in der Filterbox bestimmt. Diese beinhaltet jeweils den Abrieb der Partikel beider Reaktoren.

$$m_{\text{bed,eff}} = m_{\text{init}} + \sum m_{\text{added}} - \sum m_{\text{sampling}} - \sum m_{\text{attrition}} \quad (3.1)$$

TGA-Thermogravimetrische Analyse

Mittels eines thermogravimetrischen Messverfahrens wurde die Sauerstoffträgerkapazität R_{oc} bestimmt. Dies erfolgte mit einer TGA NETSCH STA 409. Anhand dieser Bestimmungsmethode ist es möglich, bei einer definierten Temperatur und verschiedenen Gaszusammensetzungen die Massenänderung der Partikel zu bestimmen. Mit einer Einwaage von ca. 50 mg in einen inerten Tiegel wurde die Probe zuerst unter oxidierenden Bedingungen auf eine Temperatur von 950°C gebracht. Anschließend wurde mit Wasserstoff reduziert. Die Massenänderung wurde aufgezeichnet und anhand der Formel (2.18) konnte die Sauerstoffkapazität bestimmt werden. Des Weiteren wurde der Anteil des Sauerstoffes, welcher auf das CLOU-Verhalten zurückzuführen ist, bestimmt. Dabei wurde nach einem Oxidations-Zyklus nicht direkt mit Wasserstoff reduziert, sondern mit einem inerten Gas (Stickstoff) die Massenänderung aufgezeichnet.

Bestimmung des Oxidationsgrades des Sauerstoffträgers

Um den Oxidationsgrad des Sauerstoffträgers nach dem AR und FR zu bestimmen, wurden während eines Betriebspunktes Proben direkt aus dem ULS bzw. dem LLS entnommen. In der Abbildung 3-3 ist eine schematische Darstellung abgebildet, die den Vorgang näher beschreibt. Eine detailliertere Ausführung der Funktionsweise ist zu finden unter Mayer [31].

Nachdem die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt sind erfolgt die Einwaage. Dazu werden jeweils zwei Proben von ca. 15-20g des ULS und LLS in einen Keramiktiegel eingewogen. Dies erfolgt anhand einer Analysen-Waage mit einer Auflösung von min. 0,1mg. Als nächsten Schritt erfolgt die Trocknung der Proben im Trockenschrank bei 105°C für 12 Stunden.

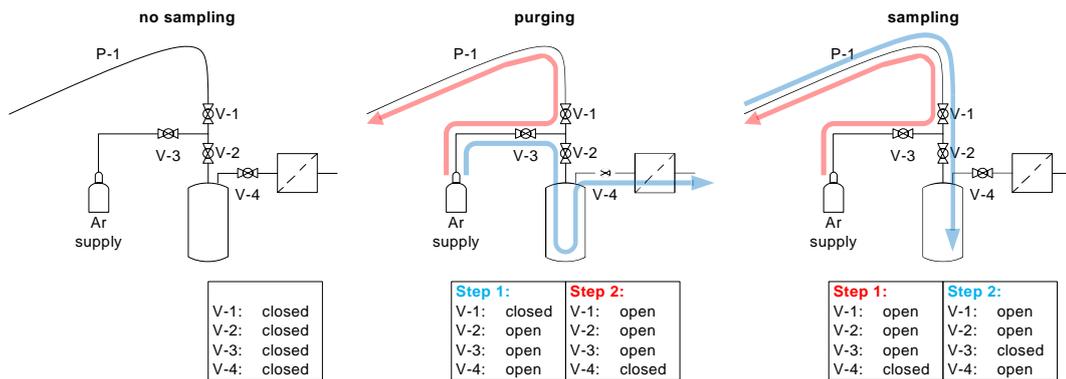


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung für die Probenentnahme im ULS und LLS zur Bestimmung des Oxidationsgrades und Reduktionsgrades im AR und FR [31]

Durch Abwiegen nach der Trocknung kann der Feuchtegehalt bestimmt werden. Anschließend werden die Proben im Muffelofen bei 950°C 24 Stunden lang oxidiert. Durch die Auswaage und mithilfe der Formeln (2.18) bis (2.20) erhält man den Oxidationsgrad X_s und ΔX_s . Eine Beschreibung des Vorganges ist auch unter Kolbitsch et al. [41] zu finden.

Bestimmung der Schüttdichte

In Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 3923-1 wurde die Schüttdichte des Bettmaterials bestimmt. Hierfür wurde eine Probenmenge in einen Trichter übergeführt. Diese Probenmenge entspricht einem Vielfachen des Volumens des darunterliegenden Auffangbehälters. Der Abstand des Trichters zum Auffangbehälter ist durch die Norm definiert. Im nächsten Schritt wird der Trichter am Auslass geöffnet und das Bettmaterial fließt in den unteren Auffangbehälter. Es kommt zu einem Überfließen des Behälters. Das überschüssige Material wird mittels eines Stabes oder einer Platte vorsichtig abgestreift. Anschließend wird die Masse des Behälters bestimmt. Durch das definierte Volumen des Auffangbehälters kann man anhand der Formel (3.2) die Schüttdichte berechnen. Das Volumen des Behälters lässt sich mit Hilfe von destilliertem Wasser von 20°C bestimmen. Der Behälter wird mit Wasser gefüllt und mit einer gewogenen Glasplatte abgedeckt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass sich keine Luftblasen unterhalb der Glasplatte oder am Rand des Behälters befinden. Über eine gravimetrische Bestimmung und durch Umrechnen mit der Dichte des Wassers kann das Volumen des Behälters bestimmt werden.

$$\rho_{\text{Schüttdichte}} = \frac{m_{\text{Behälter+Probe}} - m_{\text{Behälter}}}{V_{\text{Behälter}}} \quad (3.2)$$

3.3 Prozess Simulation und Massen-, Energiebilanzen

Für die Auswertung der Messdaten wurde die Software IPSEpro der Firma Simtech Simulation Technology verwendet. Dies ist ein Programm zur Simulation von chemischen und verfahrenstechnischen Prozessen. IPSEpro ist eine stationäre, gleichungsorientierte Simulations-Software. Anhand dieser Software wird ein Abbild des gesamten Prozesses erstellt und mittels geeigneter Datenbanken lassen sich diese Prozesse aufgrund von thermodynamischen Gleichgewichten mathematisch berechnen. Somit kann sichergestellt werden, dass aufgrund der erhaltenen Messdaten alle Stoff- und Energiebilanzen geschlossen werden können und sich im chemischen Gleichgewicht befinden.

Die verwendete Datenbank (AET) enthält alle stoffrelevanten Daten des gesamten Prozesses. Diese wurde in der Forschungsgruppe an der TU-Wien entwickelt.

Die Simulation basiert auf den gemittelten Messdaten, welche während der stationären Betriebspunkte über ein ausgewähltes Zeitintervall ermittelt wurden. Durch die Simulation ergibt sich aus den Bibliotheken, den Datenbanken und dem erstellten Prozess Schema ein Gleichungssystem, welches numerisch gelöst wird (z.B.: Newton-Raphson Algorithmus). Durch das gleichungsorientierte Verfahren konvergiert die Simulation schnell.

Für ein überbestimmtes System, wie es in diesem Fall vorliegt, gibt es weitere numerische Lösungsverfahren, welche eingesetzt werden können, zum Beispiel die Methode des Lagrange Multiplikators. Anhand dieser Methode lassen sich Lösungen finden, welche an Nebenbedingungen geknüpft sind. Dies führt weiter zur Methode der kleinsten Fehlerquadrate [42].

$$\sum_i \left(\frac{x_i - \bar{x}_i}{\text{tol}_{x_i}} \right)^2 \rightarrow \min \quad (3.3)$$

Durch die absolute Toleranz (tol_{x_i}), dargestellt in der Formel (3.3), beinhaltet das Ergebnis der Simulation eine Aussage über die Qualität der Messdaten.

Die Simulation ermöglicht auch das Auffinden eines systematischen Fehlers. Dieser wird durch den Vergleich zwischen den Toleranzen der gesetzten Werte (Schätzwerte) und den Fehlern der berechneten Werte ermittelt. Somit werden die einzelnen Messwerte validiert, sprich es erfolgt eine Plausibilitätsprüfung der Messdaten.

Als eine weitere Erkenntnis liefert die Simulation auch Daten, welche nicht direkt gemessen werden können, wie z.B.: den Feststoffumlauf oder Energiebilanzen (Wärmeverlust oder Kühlleistung) [42].

Des Weiteren erfolgt eine statistische Auswertung der einzelnen Ergebnisse, wie hoch deren Wahrscheinlichkeit ist und wie konsistent die Lösungen der Massen und Energiebilanzen sind.

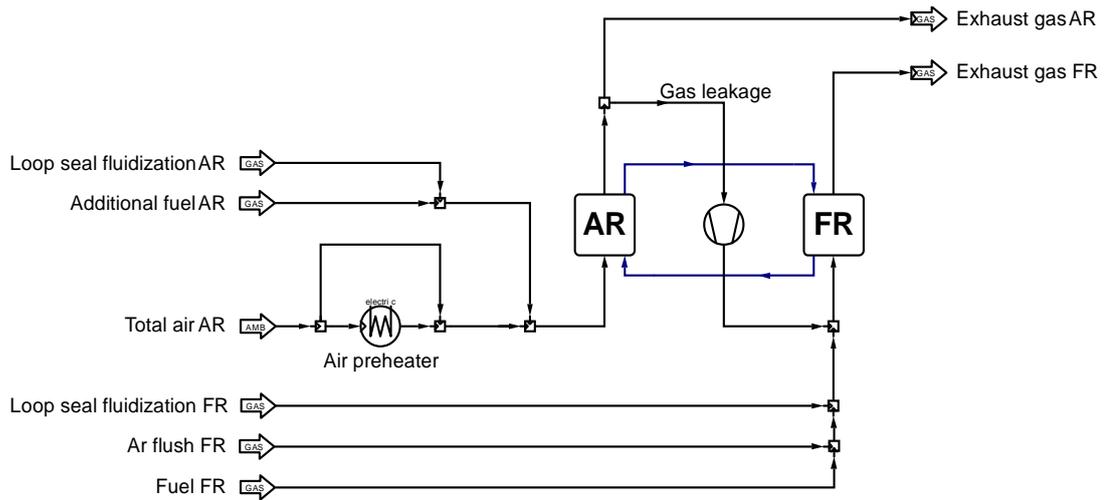


Abbildung 3-4: Prozess Schema der CLC-Anlage für die Auswertung mit Hilfe der Prozess Simulation

Für das Prozess Schema der CLC-Anlage (siehe Abbildung 3-4) werden beide Reaktoren als separate Einheiten betrachtet, welche anhand des zirkulierenden Feststoffumlaufes verbunden sind. Alle Gase, die in die Einheiten einfließen, werden zusammengeführt. Das heißt, dass die Volumenströme des LLS als Ganzes in den AR einbezogen werden und ULS und ILS vollständig in den FR eingehen. Da es im ULS zu einem Leakage-Strom vom AR in den FR kommt ist es sinnvoll, diesen miteinzuberechnen. Dafür ist es notwendig, die Leakage anhand der Stickstoff-Konzentration im FR Abgas zu bestimmen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Folgendes Kapitel gliedert sich in drei Teilbereiche auf. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Charakterisierung der untersuchten Sauerstoffträger. Diese umfasst die Korngrößenverteilung, den Austrag bzw. den Abrieb der Partikel, die chemische Zusammensetzung und die Sauerstoffkapazität, welche mittels der Thermogravimetrischen Analyse ermittelt wurde.

Der zweite Teil befasst sich mit den fluiddynamischen Eigenschaften der Wirbelschicht. Es wird das Druckprofil diskutiert und eine Methode zur Berechnung des globalen Feststoffumlaufs erläutert.

Im letzten Teil werden die Versuchsergebnisse der CLC-Anlage gezeigt. Dieser Teil beschreibt die einzelnen Parametervariationen und es werden die Ergebnisse der beiden Sauerstoffträger miteinander verglichen.

4.1 Analysenergebnisse zur Charakterisierung des Sauerstoffträgers

4.1.1 Korngrößenverteilung

Wie bereits im Abschnitt 2.1.1 näher beschrieben, ist das Verhalten der Partikel in der Wirbelschicht abhängig von der Korngrößenverteilung. Anhand der Ergebnisse lassen sich beide Sauerstoffträger der Gruppe B nach der Einteilung von Geldart zuordnen.

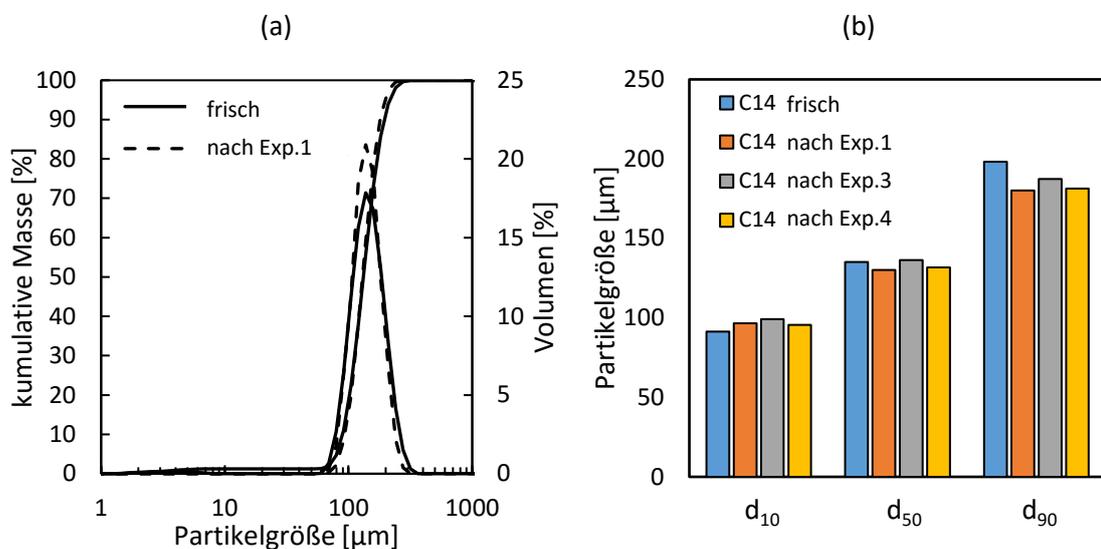


Abbildung 4-1: (a) Korngrößenverteilung des Sauerstoffträgers C14 vor und nach den Versuchen, (b) Änderungen der Summenverteilung angegeben über die Kenngrößen d_{10} , d_{50} und d_{90} nach den angegebenen Versuchen.

Die Korngrößenverteilung der beiden Trägermaterialien wurden vor und nach den Versuchen in der Heißenlage untersucht. Bei den jeweils ersten Versuchen wurde ausschließlich frisches Material verwendet. Die nachfolgenden Versuche wurden mit gebrauchtem Material des letzten Versuches durchgeführt und der Inventarverlust beim vorherigen Versuch mit frischen Material ausgeglichen. Genauere Angaben sind dem Kapitel 4.3 zu entnehmen.

In der Abbildung 4-1 ist die Korngrößenverteilung und deren Änderung nach den jeweiligen Versuchen mit dem Sauerstoffträger C14 abgebildet. Zur Charakterisierung der Korngrößenverteilung werden die Kenngrößen d_{10} , d_{50} und d_{90} verwendet, siehe Kapitel 2.1.1. Wie man in der Abbildung 4-1(b) sehen kann, ist die Veränderung des d_{90} nach dem ersten Versuch am größten. Der d_{90} (siehe Tabelle 4-1) verringerte sich um 9,2%, im Vergleich dazu änderte sich der d_{50} nur um 3,8%. Danach änderte sich die Partikelgröße nicht mehr signifikant.

Tabelle 4-1: Korngrößenverteilung und Schüttdichte der beiden Sauerstoffträger und deren Veränderung nach den jeweiligen Versuchen in der Heißeanlage.

Bettmaterial	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	ρ_b [kg/m^3]
C14	91,3	135,2	198,3	1565
C14 exp.1	96,6	130,0	180,1	-
C14 exp.3	99,1	136,3	187,3	-
C14 exp.4	95,6	131,7	181,4	1983
C28	106,6	151,5	215,3	1232
C28 exp.1	96,6	141,0	206,4	-
C28 exp.2	97,3	139,4	199,5	-
C28 exp.3	96,4	137,8	196,8	1643

Durch die Veränderung der Korngröße verändert sich auch die Schüttdichte des Haufwerks. Es wurde eine Änderung des C14 von $1565\text{kg}/\text{m}^3$ auf $1983\text{kg}/\text{m}^3$ festgestellt.

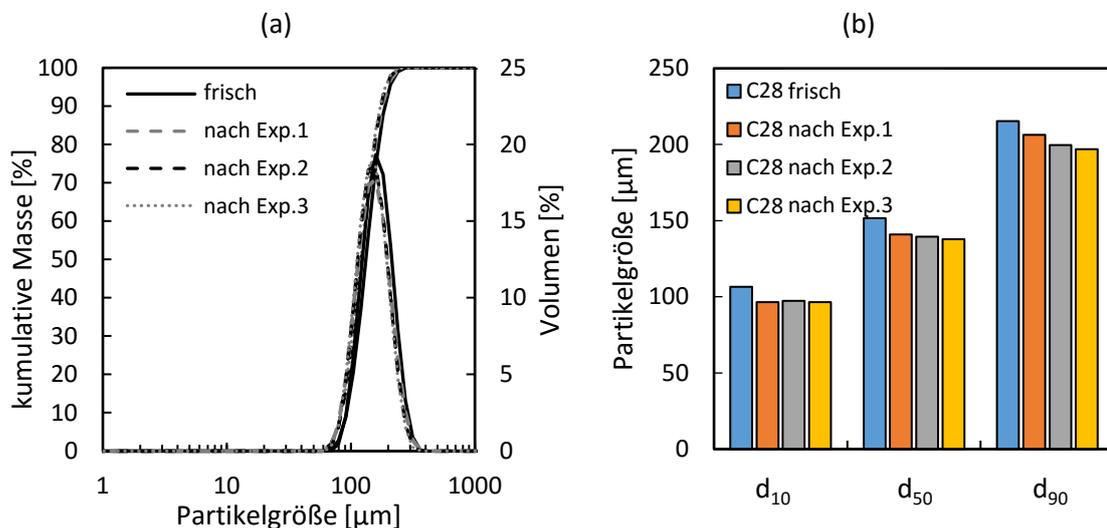


Abbildung 4-2: (a) Korngrößenverteilung des Sauerstoffträgers C28 vor und nach den Versuchen, (b) Änderungen der Summenverteilung angegeben über die Kenngrößen d_{10} , d_{50} und d_{90} nach jedem Versuch.

Die Ergebnisse der Korngrößenverteilung für C28 sind in der Abbildung 4-2 ersichtlich. Es zeigt sich, dass gerade das frische Material die größten Veränderungen erfährt. Wie auch der Tabelle 4-1 zu entnehmen, ergibt sich eine Reduktion des d_{10} von 9,4%, des d_{50} um 7,0% und des d_{90} um 4,1% nach dem ersten Versuch. Die weiteren Versuche ergaben keine großen

Veränderungen von d_{10} und d_{50} . Beim d_{90} zeigte sich eine weitere Verringerung um 4,7% während der Experimente 2 und 3.

Der Sauerstoffträger C28 hatte zu Beginn mit $151\mu\text{m}$ den größeren mittleren Korndurchmesser im Vergleich mit C14 ($135\mu\text{m}$). Im Laufe der Versuche näherte er sich dem Korndurchmesser des C14 jedoch an. Gesamt gesehen verringerte sich der mittlere Korndurchmesser des Sauerstoffträgers C28 deutlich stärker als jener des C14.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Materialien konnte bei der Schüttdichte gezeigt werden. Das frische Material C28 wies eine deutlich geringere Schüttdichte als der C14 auf, siehe Tabelle 4-1. Eine Erklärung dafür, siehe auch Kapitel 4.1.2. liegt in der Tatsache, dass im Haufwerk des C28 ein Anteil an Hohlkugeln identifiziert wurde. Die Schüttdichte, welche von der Partikeldichte abhängig ist, verringert sich mit einer großen Anzahl an Hohlkugeln. Durch den chemischen Stress, ständiges Reduzieren und Oxidieren, werden diese zerstört – platzen auf. Dadurch entstehen kleinere Fragmente der Hohlkugeln, deren Größe unter der Abscheideleistung des Zyklons liegen. Diese Fragmente werden aus dem System ausgetragen und gelangen in die Filterbox. Durch die Verringerung der Anzahl an Hohlkugeln steigt die Schüttdichte des Sauerstoffträgers.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (SEM)

Die Bilder des Sauerstoffträgers C28 in der Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops erzeugt. Die Abbildung 4-3 zeigt jeweils ein einzelnes Partikel, wobei in a) ein frisches und b) ein gebrauchtes abgebildet ist. Zum einen zeigen die Abbildungen die Sphärizität der Partikel. Daraus lässt sich ein Formfaktor ableiten. Dieser definiert das Verhältnis des realen Zustandes im Vergleich zu einer perfekten Kugel, siehe auch Tabelle 2-1. Zum anderen zeigt es die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel.

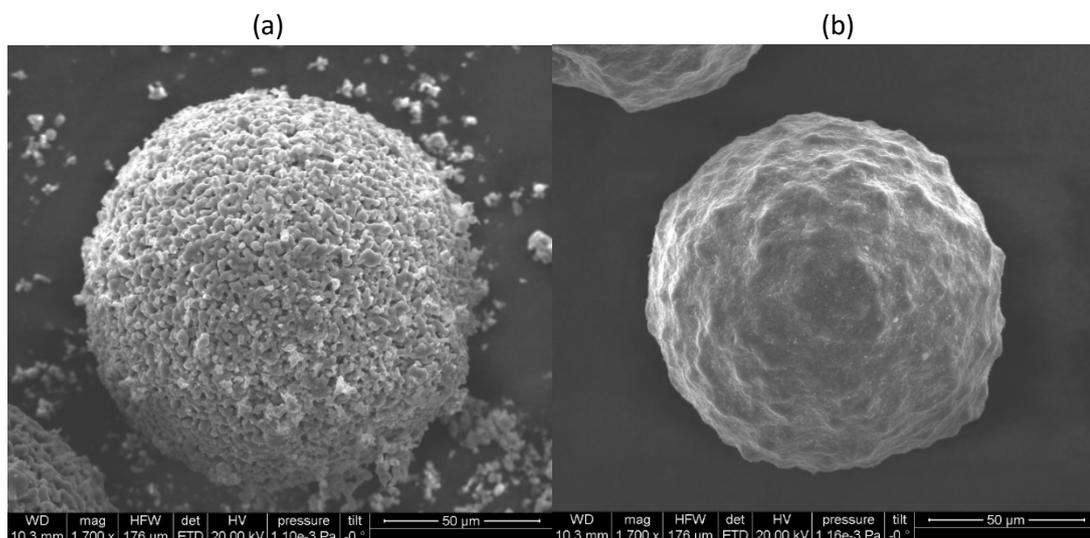


Abbildung 4-3: SEM-Bild eines frischen a) und eines gebrauchten Partikels C28 b)

Wie in Abbildung 4-3 a) ersichtlich sind die frischen Partikel an der schwammartigen, porösen Oberfläche und dem hohen Feinanteil rund um das Partikel zu erkennen. Die Oberflächenbeschaffenheit lässt sich durch das Herstellungsverfahren, die so genannte Sprühtrocknung erklären. Zuerst werden die Ausgangsmaterialien in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Anschließend erfolgt die Trocknung, indem die Lösung über eine Düse, den Zerstäuber, in einer heißen Umgebung fein verteilt wird. Durch diesen Trocknungsprozess und das Verdampfen des Lösungsmittels werden feinste Poren gebildet, die schlussendlich eine sehr feine, schwammartige und poröse Struktur ergeben [43]. Ganz anders sieht die Oberfläche eines gebrauchten Partikels aus (Abbildung 4-3 (b)). Durch die hohen Temperaturen und zyklischen Reaktionen (Reduktion und Oxidation) entstehen glatte Oberflächen. Der Feinanteil wird durch die Wirbelschicht aus dem System in die Filterbox ausgetragen und kommt so in der rechten Abbildung nicht mehr vor.

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 im Zusammenhang mit der Schüttdichte erwähnt, ist in der Abbildung 4-4 die Anwesenheit der Hohlkugeln (rote Markierung) zu erkennen. Diese entstehen bei der Herstellung des Sauerstoffträgers [44] und haben eine Auswirkung auf die Schüttdichte. Eine größere Anzahl an Hohlkugeln verringert die Partikeldichte und in Folge dessen auch die Schüttdichte des Haufwerkes.

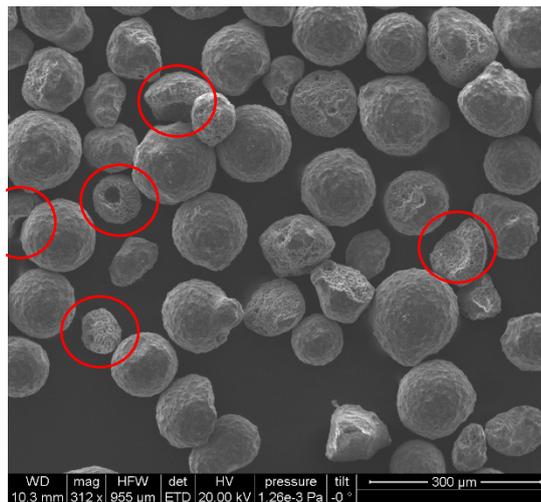


Abbildung 4-4: SEM-Bild des Sauerstoffträgers C28. Darauf sind Hohlkugeln (rote Markierung) zu erkennen, welche beim Herstellungsprozess entstehen.

4.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Anhand der stöchiometrischen Zusammensetzung des Sauerstoffträgers C14, gegeben durch die Perowskit-Struktur $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$, ergibt sich die in der Tabelle 4-2 angegebene Elementzusammensetzung.

Tabelle 4-2: Zusammensetzung C14. Anteile gerechnet laut Stöchiometrie des C14. Der Massenanteil ist einmal mit und einmal ohne den Sauerstoffanteil angegeben.

Element	Stöchiometrischer Faktor [-]	Molare Masse [g/mol]	Massen Anteil [Gew.%]	Massen Anteil [Gew.%]
Kalzium (Ca)	1	40,1	28,64	43,59
Mangan (Mn)	0,9	49,4	35,33	53,77
Magnesium (Mg)	0,1	2,4	1,74	2,64
Sauerstoff (O)	3	48,0	34,30	-

Durch die Elementaranalyse (XRF) wurden folgende Daten ermittelt (siehe Tabelle 4-3). Die Werte in der Tabelle wurden auf die angegebenen Elemente normiert. Verunreinigungen, welche auf vorangegangene Untersuchungen in der Anlage oder auf Spülvorgänge mit Quarzsand zurückzuführen sind, werden hier nicht näher betrachtet.

Tabelle 4-3: XRF-Analysen des C14. Die angegebenen Daten wurden normalisiert, jeweils auf die Elemente Kalzium, Mangan und Magnesium.

Element	C14 [Gew%]	C14 nach Exp.1 [Gew%]	C14 nach Exp.2 [Gew%]	C14 nach Exp.3 [Gew%]	C14 nach Exp.4 [Gew%]
Kalzium (Ca)	50,80	47,49	48,40	49,99	48,14
Mangan (Mn)	46,02	48,24	48,24	46,79	48,60
Magnesium (Mg)	3,19	4,27	3,35	3,22	3,26

Anhand der Werte aus den XRF-Messungen lässt sich auf eine Stöchiometrie umrechnen. Für Kalzium ergibt sich ein mittlerer stöchiometrischer Faktor von 1,1, für Mangan 0,78 und für Magnesium ein Wert von 0,13. Es kommt zu geringfügigen Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung, siehe Vergleich mit der Tabelle 4-2.

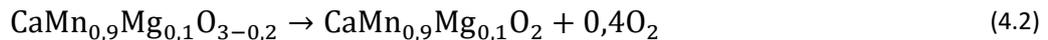
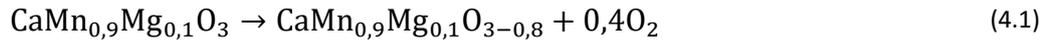
Nach jedem Versuch wurde eine XRF-Analyse durchgeführt, siehe Tabelle 4-3. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Elementzusammensetzung konstant bleibt. Zu Veränderungen könnte es in Folge von Phasenumwandlungen kommen, wenn sich die gebildeten Metalloxide in der Wirbelschicht entmischen.

Die Sauerstoff Leerstelle in der Perowskit Struktur ist über den Parameter δ definiert und ist abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration der vorliegenden Atmosphäre. Der Oxidationsgrad und in Folge die Sauerstoffkapazität können anhand der Formeln (4.1) und (4.2) dargestellt werden. Mit der gemessenen Sauerstoffkapazität (R_{OC} aus Kapitel 4.1.5) lässt

sich ein δ von 0,8 errechnen. Daraus folgt ein Bereich welcher durch zwei Extremwerte abgegrenzt ist, siehe die Formeln (4.1) und (4.2).

Die Formel (4.1) ist so definiert, dass immer von einer vollständigen Oxidation von $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ ausgegangen wird. Bei einer vollständigen Oxidation nimmt δ den Wert null ein (siehe Kapitel 2.2.2.1).

Hingegen wird bei der Formel (4.2) angenommen, dass bis zum $\text{CaMn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_2$ reduziert wird.



Bei dem Sauerstoffträger C28 ($\text{CaMn}_{0,775}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_3$) ergibt sich durch die Stöchiometrie folgende Elementzusammensetzung, siehe Tabelle 4-4:

Tabelle 4-4: Zusammensetzung C28. Anteile gerechnet laut Stöchiometrie des C28. Der Massenanteil ist einmal mit und einmal ohne den Sauerstoffanteil angegeben.

Element	Stöchiometrischer Faktor [-]	Molare Masse [g/mol]	Massen Anteil [Gew.%]	Massen Anteil [Gew.%]
Kalzium (Ca)	1	40,1	28,82	44,01
Mangan (Mn)	0,775	42,5	30,62	46,75
Magnesium (Mg)	0,1	2,4	1,75	2,67
Titan (Ti)	0,125	6,0	4,30	6,57
Sauerstoff (O)	3	46,4	34,51	-

Wie beim C14 wurden auch beim C28 die Ergebnisse der Elementanalyse (XRF) auf die angegebenen Elemente normiert, siehe Tabelle 4-5. Auch hier wurde nicht näher auf etwaige Verunreinigungen eingegangen.

Anhand der erhaltenen XRF-Werte des C28 lässt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung errechnen. Diese ergibt einen stöchiometrischen Faktor von 1,07 für Kalzium, für Mangan 0,64, für Magnesium 0,14 und für Titan einen Wert von 0,16. Es kommt zu leichten Veränderungen im Vergleich mit der Tabelle 4-4.

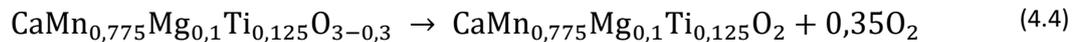
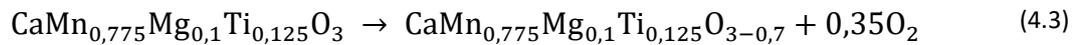
Mit dem Wissen aus den XRF-Messergebnissen des C14, wurde beim C28 darauf verzichtet, nach jedem Versuch eine Elementanalyse durchzuführen. Das Ergebnis der Tabelle 4-5 zeigt, dass es auch bei diesem Sauerstoffträger zu keiner erheblichen Veränderung der Elementzusammensetzung durch die Versuche kommt. Auch bei den ausgetragenen Partikeln in der Filterbox wurde keine signifikante Änderung in der Elementzusammensetzung festgestellt. Somit wurde gezeigt, dass die Partikel eine homogene Verteilung der Elemente aufweisen und nicht durch chemische Reaktionen oder Abrieb in den Reaktoren entmischt werden.

Tabelle 4-5: XRF- Analysen des C28. Die angegebenen Daten wurden normalisierte, jeweils auf die Elemente Kalzium, Mangan, Magnesium und Titan.

Element	C28 [Gew%]	C28 nach Exp.3 [Gew%]	C28 Filterbox [Gew%]
Kalzium (Ca)	49,06	48,26	49,07
Mangan (Mn)	39,29	39,38	38,46
Magnesium (Mg)	3,36	3,76	3,40
Titan (Ti)	8,29	8,61	9,07

Wie schon beim C14 gezeigt, lässt sich auch beim C28 die Sauerstoff Leerstelle δ bestimmen. Dazu wird die Sauerstoffkapazität R_{OC} aus dem Kapitel 4.1.5 benötigt. Daraus ergibt sich ein Wert für δ von 0,7. Die Formel (4.3) geht von einer vollständigen Oxidation der Partikel aus. Im Unterschied zu der Formel (4.4), welche von einer Reduktion bis zum $\text{CaMn}_{0,775}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_2$ ausgeht.

Um nun von der Theorie auf die realen Werte für die Leerstelle zu gelangen, werden empirische Daten benötigt. Das nachfolgende Kapitel 4.1.5 liefert diese Daten. Es wird gezeigt, dass in der Praxis von den Formeln (4.1) und (4.3) ausgegangen werden kann. Da es bei einer Reduktion wie in den Formeln (4.2) und (4.4) dargestellt, zu einem Zerfall der Perowskit-Struktur kommt.



4.1.4 Austrag aus der Wirbelschicht - Abrieb

Durch den mechanischen und chemischen Stress, der auf die Partikel wirkt, verringert sich die Korngröße der Partikel (siehe vorheriges Kapitel). Sehr kleine Partikel können nicht mehr im Zyklon abgetrennt werden. Diese werden aus dem System ausgetragen und gelangen in die Filterbox. Dies führt zu einem kontinuierlichen Austrag des Sauerstoffträgers, was sich in den Verlaufskurven des Inventars in den Reaktoren widerspiegelt, siehe Abbildung 4-5. Zusätzlich zum Abrieb kommt es zu zwei weiteren Effekten, welche zu einer Abnahme des Inventars führen. Zum einen variiert die Abscheideleistung der Zyclone durch unterschiedliche Betriebszustände. Dies hat zur Folge, dass unter ungünstigen Bedingungen auch größere Partikel aus dem System ausgetragen werden und in die Filterbox gelangen. Zum anderen wird durch die Entnahme der Feststoffproben, welche zur Bestimmung des Feststoffumsatzes dienen, Bettmaterial aus dem System abgezogen.

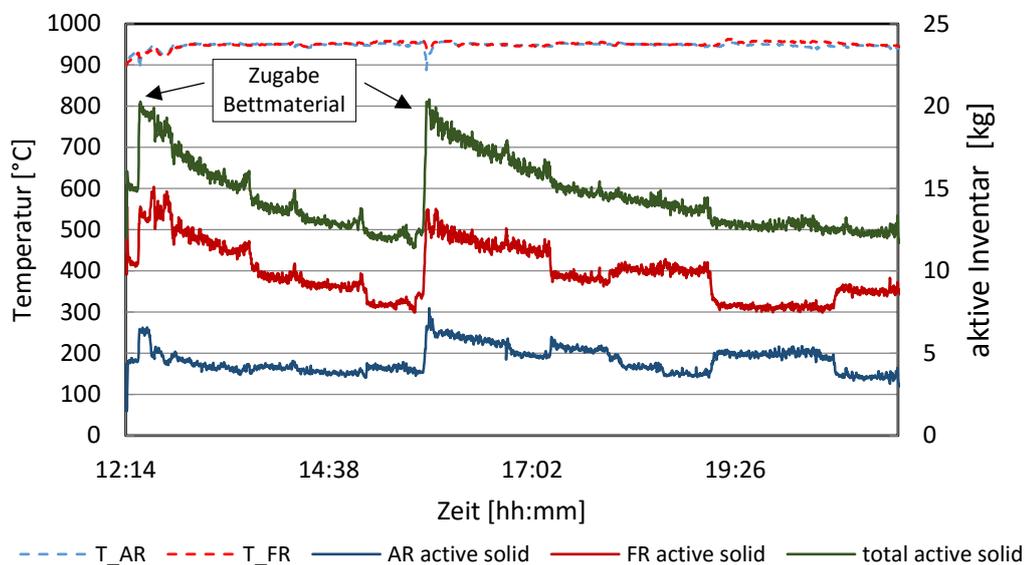


Abbildung 4-5: Die Abbildung zeigt die zeitlichen Veränderungen des Inventars der einzelnen Reaktoren und die Summe. Die Daten stammen aus dem ersten Versuch des Trägermaterials C28. In dem dargestellten Zeitfenster wurden elf Betriebspunkte ermittelt.

Mit Hilfe der Formel (2.3) lässt sich das aktive Inventar des Sauerstoffträgers in der Wirbelschicht bestimmen. Die zeitlichen Veränderungen des Inventars sind in Abbildung 4-5 ersichtlich. Es zeigt die Aufteilung des Inventars auf AR (blaue Linie) und FR (rote Linie) sowie die Summe (grüne Linie). Es lassen sich zwei größere Sprünge identifizieren, der erste um 12:23 und der zweite um 15:50. Dabei handelt es sich jeweils um die Zugabe frischen Trägermaterials um ausgetragenes Material wieder auszugleichen. Kleinere Sprünge, wie sie z.B. um 17:17 zu erkennen sind, weisen auf eine Umstellung einzelner Parameter hin. Durch die Veränderung der Leistung oder der Luftzahl kommt es zu einer Verschiebung des Inventars innerhalb des Systems. So wird Material vom AR in den FR verschoben oder umgekehrt, das gesamte aktive Inventar annähernd bleibt gleich. In dem abgebildeten Zeitfenster wurden elf Betriebspunkte ermittelt.

Anhand der Daten aus der Abbildung 4-5 ist es möglich, für jeden Versuch oder auch für einzelne Betriebspunkte die prozentuelle Massenänderung über die Zeit zu bestimmen, siehe Abbildung 4-6. Diese Abbildung zeigt, dass die Steigung der Massenänderung über die Zeit variiert. Die grüne Kurve zeigt die Massenänderung des frischen Materials im ersten Versuch. Deutlich zu sehen ist, dass die Steigung beim zweiten (blaue Linie) und beim dritten Versuch (orange Linie) abflacht. Anhand dieser Werte lassen sich nun Austragsraten bestimmen, siehe Abbildung 4-7.

Die frischen C14 Partikel weisen einen Austrag von ca. 1kg/h und die gebrauchten um die 0,6kg/h auf. Bei den C28 Partikeln wurde ein Wert von 1,6kg/h für das frische Material ermittelt. Bei den gebrauchten stellte sich ein deutlich niedrigerer Wert von ca. 0,9kg/h ein.

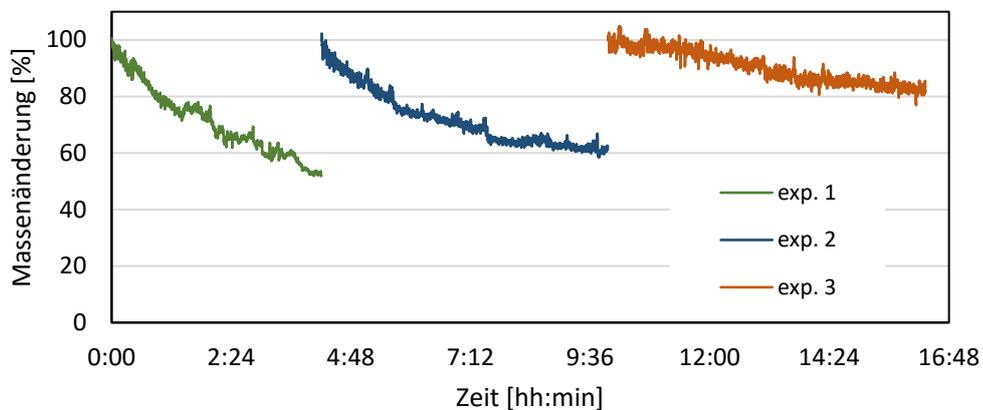


Abbildung 4-6: Anhand der Daten des gesamt Inventars lassen sich über die Steigung Austragsraten berechnen. Die gezeigten Daten umfassen die Versuche von C28. Die Darstellung über die Zeit entspricht nicht der gesamten Versuchsdauer. Das totale aktive Inventar betrug am Anfang des exp.1 16kg, für exp.2 20kg und für exp.3 31kg.

Die Partikellevensdauer ist für eine industrielle Anwendung von großer Bedeutung, da sie die laufenden Betriebskosten stark beeinflusst. Je höher der Austrag der Partikel desto mehr Material muss während des laufenden Betriebes nachgefüllt werden (Makeup). Der Austrag hängt von zwei Faktoren ab, zum einen von der Beschaffenheit der Partikel und zum anderen von der Anlage selbst, er ist also partikelspezifisch und anlagenspezifisch.

Es ist schwierig, von den gemessenen Werten auf eine allgemeine Partikellevensdauer zu schließen. Es kann aber anhand der erhaltenen Daten festgestellt werden, dass der Austrag der Partikel mit zunehmender Betriebsdauer abnimmt. Für eine genauere Aussage bzgl. der Partikellevensdauer reichen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht aus. Wie die Abbildung 4-7 zeigt, wurde noch kein stationärer Zustand erreicht. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Austragsraten mit zunehmender Betriebszeit weiter verringern. Der Vergleich beider Sauerstoffträger ist zulässig, da mit der gleichen Anlage getestet wurde. Es zeigt sich, dass der C14 deutlich geringere Austragsraten erzielte, was auf eine bessere Festigkeit schließen lässt.

Die Unterteilung in der Abbildung 4-7 für die drei Kategorien (frisch), (frisch & gebr.) und (gebraucht), richtete sich nach den Betriebsstunden. Für die erste Kategorie (frisch) lagen diese

bei kleiner 5 Stunden. Für die zweite Kategorie (frisch & gebr.) betrug die Betriebszeit zwischen 5 und 10 Stunden. Bei Betriebszeiten von mehr als 10 Stunden wurde die dritte Kategorie (gebr.) verwendet. Es sollte aber berücksichtigt werden, dass während der Versuche frisches Material zugefügt wurde, was gesamt gesehen die CLC-Betriebsstunden des Trägermaterials etwas verringert. Andererseits wird das Material beim Hochfahren und Herunterfahren der Anlage mechanisch beansprucht. Diese Zeit ist bei den Betriebsstunden nicht miteingerechnet.

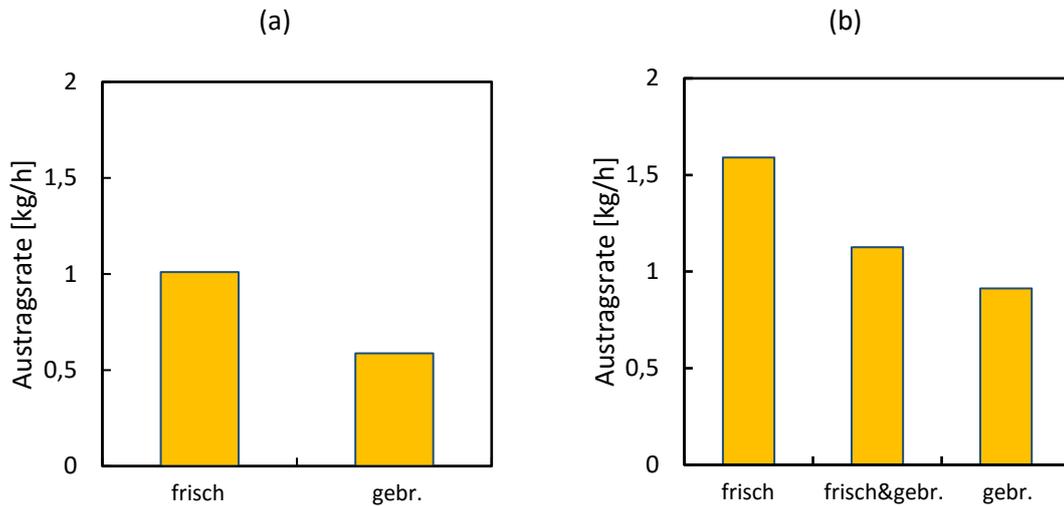


Abbildung 4-7: Berechnete Austragsraten beider Trägermaterialien. (a) C14, (b) C28.

4.1.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Sauerstoffkapazitäten beider Trägermaterialien wurden mit Hilfe einer TGA gemessen und an Hand der Gleichung (2.18) ausgewertet. In der Abbildung 4-8 ist die Massendifferenz von voll reduziert zu voll oxidiert als eine Funktion der Zeit dargestellt. Die Temperatur wurde konstant auf 950°C gehalten. Reduziert wurde der Sauerstoffträger mit einer Mischung aus 30vol.% Wasserstoff und 70vol.% Stickstoff. Die anschließende Oxidation erfolgte mit synthetischer Luft. Die ermittelte Sauerstoffkapazität (R_{Oc}) von C14 beträgt 0,094kg/kg, für C28 wurden 0,079kg/kg ermittelt.

Das CLOU-Potenzial wurde auch mittels einer TGA ermittelt. Hierfür wurde mit synthetischer Luft bei unterschiedlichen Temperaturen voll oxidiert und anschließend die Massenänderung in einer Stickstoff-Atmosphäre aufgezeichnet. Für den Sauerstoffträger C14 wurde eine CLOU-Sauerstoffkapazität (R_{O_CLOU}) von 0,00573kg/kg und für C28 von 0,0069kg/kg bei einer Temperatur von 950°C ermittelt.

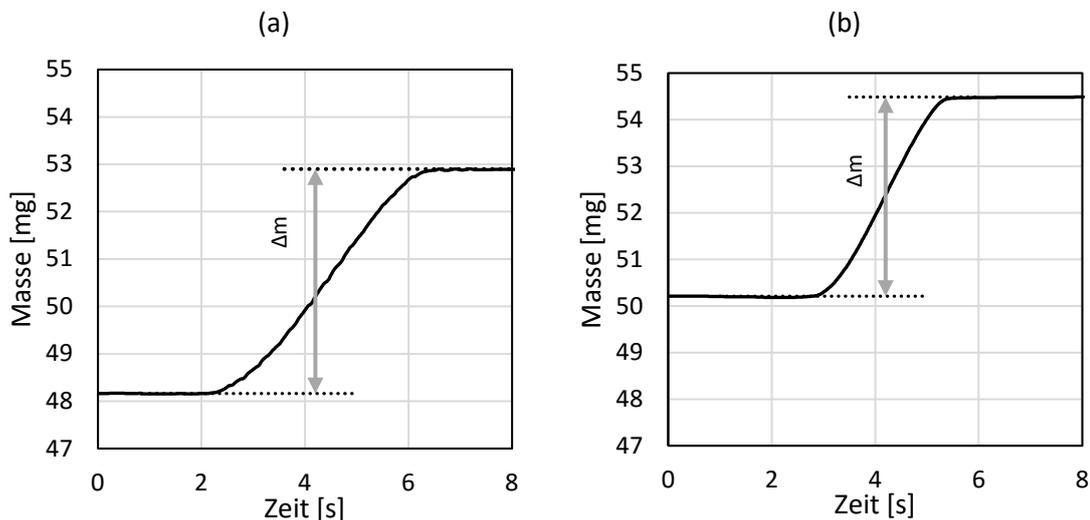


Abbildung 4-8: TGA Kurven zur Ermittlung der Sauerstoffkapazität R_{Oc} . Diese zeigen die Massenänderung von voll reduziert zu vollständig oxidiert mittels synthetischer Luft bei einer Temperatur von 950°C. Reduziert wurde mit 30vol.% Wasserstoff in Stickstoff. Die Messungen wurden mehrmals wiederholt und der Mittelwert wurde hier angegeben. (a) C14, (b) C28.

Die Abbildung 4-9 zeigt den Temperatureinfluss auf die CLOU-Kapazität der beiden Sauerstoffträger in einem Temperaturbereich von 750°C bis 950°C. Bei höheren Temperaturen steigt die CLOU-Sauerstoffkapazität. Ab einer Temperatur von 900°C konnte beim C14 kein Unterschied der Kapazität mehr detektiert werden. Des Weiteren zeigt die Abbildung einen Unterschied der Reaktionskinetik. Die Steigung der 950°C-Kurve des C14 ist deutlich steiler als jene des C28. Somit läuft die Reaktion bei C14, sprich die Abgabe des Sauerstoffes, schneller ab. Im nachfolgenden Kapitel 4.3.6 wird dieser Unterschied anhand des Sauerstoffgehaltes im Abgas des FR deutlich.

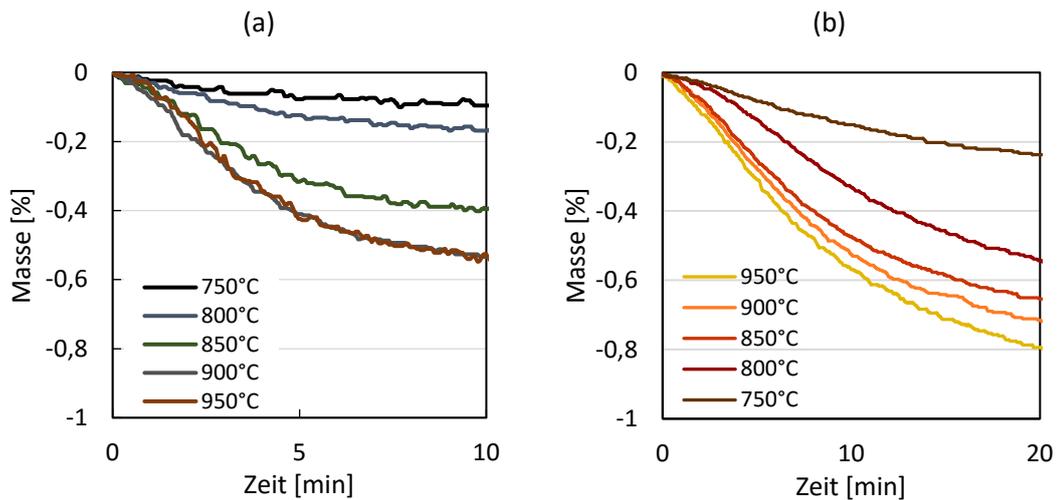


Abbildung 4-9: TGA Kurven der beiden Sauerstoffträger zur Ermittlung der CLOU-Sauerstoffkapazität $R_{O,CLOU}$. Diese zeigen den Temperatureinfluss des CLOU-Effektes in einem Temperaturbereich von 750°C bis 950°C. Die Werte des Sauerstoffträgers C14 stammen aus [45]. (a) C14, (b) C28.

Die Sauerstoffträgerkapazität bezieht sich immer auf vollständig oxidierte und reduzierte Partikel. Im realen CLC-Betrieb erreicht man wegen der kurzen Verweilzeiten in den Reaktoren und der gegebenen Reaktionskinetik nicht vollständigen Umsatz. Der Feststoffumsatz ist durch die Formel (2.19) definiert und beschreibt den Oxidationsgrad der Partikel in den einzelnen Reaktoren. Das genutzte Potenzial der Sauerstoffkapazität ist somit gegeben durch ΔX_s , definiert durch die Formel (2.20).

Die Abbildung 4-10 zeigt anhand der Linien den theoretischen erforderlichen Massenstrom bei unterschiedlichen Methan-Umsätzen und die eingezeichneten Punkte geben die realen Betriebszustände des Sauerstoffträgers C28 wieder (ermittelt aus den Feststoffproben, siehe Kapitel 3.2). Der Feststoffumsatz ist ein Wert, welcher während des Betriebes nicht direkt verändert werden kann. Dieser ergibt sich durch eingestellte Parameter wie z.B. den Sauerstoffpartialdruck im AR über das Lambda. Die Abbildung zeigt, dass bei größeren ΔX_s der Methan-Umsatz sinkt. Bei einem ΔX_s von 14% wurde ein Methan-Umsatz von 80% gemessen. Bei vollständigem Methan-Umsatz liegt hingegen das ΔX_s unter 4% bei geringem Feststoffumlauf. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die Verteilung des Sauerstoffes im Partikel. Leicht bzw. schnell verfügbarer Sauerstoff befindet sich an der Oberfläche des Partikels. Ein großer Anteil des Sauerstoffes befindet sich allerdings in den Poren und innerhalb der Struktur. Um den Sauerstoff in den Poren zu nutzen, bedarf es einer höheren Verweilzeit im FR, da Effekte wie z.B. der Stofftransport aus dem inneren der Partikel reaktionsbestimmend sind. Die Verweilzeit wird mit niedrigerem Feststoffumlauf größer und mit hohen Umläufen kleiner. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass bei hohen Verweilzeiten, sprich bei einem geringen Umlauf, mehr Sauerstoffpotential genutzt werden kann. Trotzdem ist die Verweilzeit nicht ausreichend für einen vollständigen Brennstoffumsatz. Je mehr Sauerstoff dem Partikel entzogen wird desto langsamer wird der Stofftransport im Partikel.

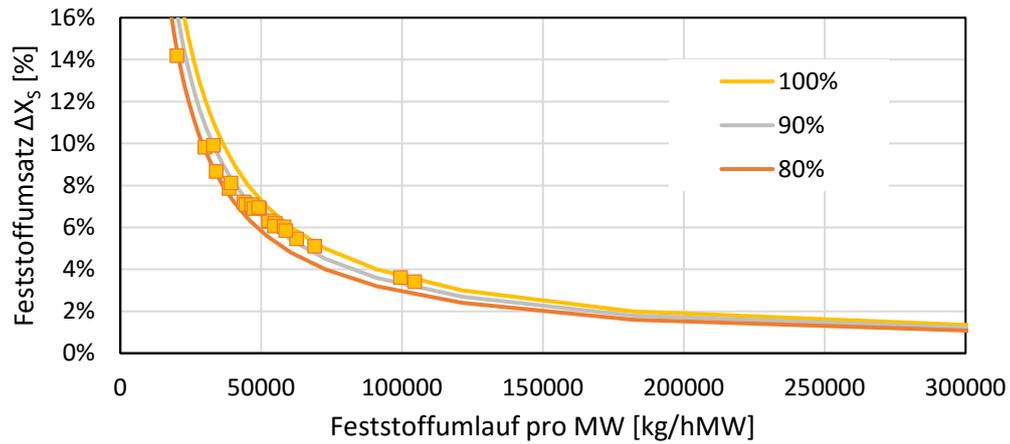


Abbildung 4-10: Der erforderliche theoretischen Feststoffumlauf pro MW des Sauerstoffträgers C28 bei einem Umsatz des eingesetzten Brennstoffes von 100% (gelbe Linie), 90% (graue Linie) und 80% (orange Linie). Die eingezeichneten Punkte geben gemessene Zustände einzelner Betriebspunkte in der Pilotanlage wieder.

Die Ergebnisse des Feststoffumsatzes der einzelnen Betriebspunkte beider Sauerstoffträger sind in der Abbildung 4-11 dargestellt. Diese zeigt den Feststoffumsatz im AR (X_{S_ULS} - orange), im FR (X_{S_LLS} - blau) und das ΔX_S (grün). Drei übereinanderliegende Punkte entsprechen einem Betriebspunkt. Zu erkennen ist, dass bei beiden Sauerstoffträgern ein ähnlicher Oxidationsgrad im AR erreicht wird. Bei C14 liegt dieser im Durchschnitt bei 90% und beim C28 bei 91%. Das lässt darauf schließen, dass durch die Restsauerstoffkonzentration im AR, welche im Durchschnitt bei 10 vol.% liegt, das Reaktions-Gleichgewicht erreicht wird. Somit ist das Maximum des Feststoffumsatzes an den Gleichgewichtspartialdruck des Sauerstoffes im AR gebunden. Dies spiegeln auch jene Punkte wider, bei denen der Oxidationsgrad deutlich unter 90% liegt. Bei diesen wurde der Sauerstoffpartialdruck im AR auf 3,8% beim C14 und 2,7% beim C28 gesenkt, was den Oxidationsgrad X_{S_ULS} reduzierte.

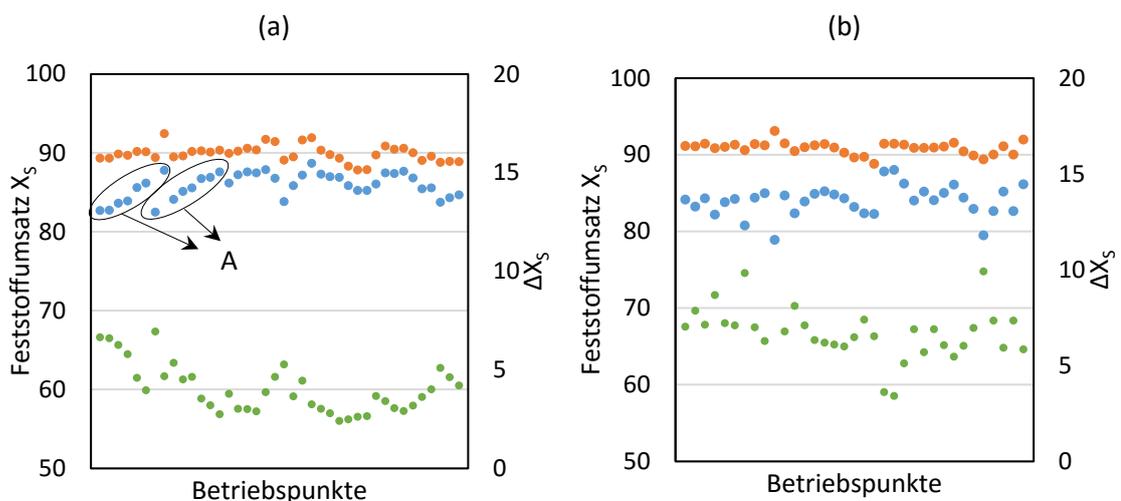


Abbildung 4-11: Feststoffumsatz X_{S_ULS} (orange) und X_{S_LLS} (blau), auf der Sekundärachse ΔX_S (grün) aller ermittelten Betriebspunkte (op.Pt.) der beiden Sauerstoffträger. (a) C14, (b) C28

Des Weiteren sind in der Abbildung 4-11 (a) fünf Betriebspunkte des Trägermaterials C14 zu erkennen, welche einen höheren Feststoffumsatz im AR aufweisen. Bei diesen Betriebspunkten lag die Temperatur um ca. 30°C unter den Werten der restlichen Betriebspunkte. Dieser Zusammenhang wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher beleuchtet.

Beim C14 sind die Änderungen der Luftzahl deutlich zu erkennen (siehe in der Abbildung 4-11 der gekennzeichnete Bereich A). Bei niedrigeren Lambdas wird der Sauerstoffträger im Vergleich zu höheren deutlich stärker reduziert. Zurückzuführen ist dieser Umstand auf höhere Verweilzeiten im FR bei einem niedrigeren Lambda. Beim C28 kann der Sauerstoffträger insgesamt stärker reduziert werden, was zu einem höherem ΔX_s führt.

Wie im vorherigen Kapitel 4.1.3 diskutiert, zeigt die Abbildung 4-11 anhand der X_{S_ULS} Daten, dass der Perowskit im AR unter allen durchgeführten Betriebsbedingungen vollständig oxidiert wird (90%/91%). Daraus folgt, dass für den realen CLC-Betrieb die Formeln (4.1) und (4.3) zu verwenden sind.

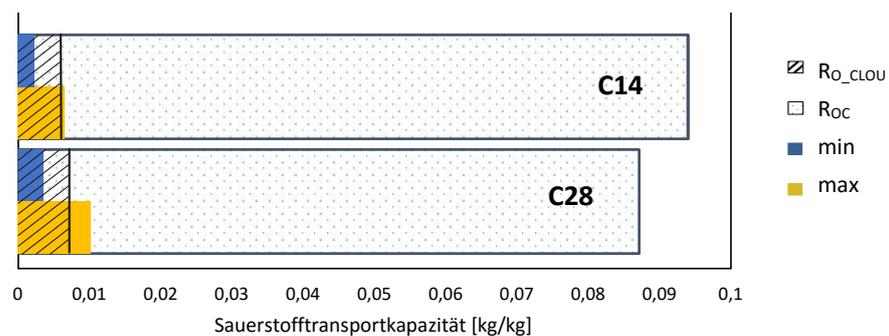


Abbildung 4-12: Sauerstoffträgerkapazität der beiden Trägermaterialien. Der blaue Balken stellt die minimal genutzte Kapazität dar und der gelbe die maximal genutzte Kapazität. Der schraffierte Bereich gibt den Anteil der gemessenen CLOU-Sauerstoffkapazität wieder.

In der Abbildung 4-12 ist die Sauerstoffkapazität (R_{OC}) beider Sauerstoffträger abgebildet. Es zeigt sich, dass die Kapazität des C28 geringer ist als jene des C14.

Die beiden farblich markierten Balken (blau und gelb) zeigen die im realen Betrieb genutzte Sauerstoffkapazität an. Maximal konnten 11,78% der Sauerstoffkapazität des C28 genutzt werden, beim C14 wurden 6,9% erreicht. Im Vergleich dazu liegt der prozentuelle Anteil der CLOU-Sauerstoffkapazität des C28 bei 8,7% und des C14 bei 6,1%, bezogen auf die Sauerstoffkapazität (R_{OC}).

Wie bereits im Kapitel 2.2.2.1 erwähnt, ändert sich die Kristall-Struktur der Sauerstoffträger zum einen mit der Temperatur und zum anderen mit dem Oxidationszustand des Perowskit. In der Abbildung 4-13 ist das Phasendiagramm vom $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von $3-\delta$ abgebildet. Eingezeichnet sind zwei grüne Punkte, welche den Oxidationszustand unter den Bedingungen in den Reaktoren widerspiegeln. Es soll hier gezeigt werden, dass es bei einer weiteren Reduzierung des Sauerstoffträgers ($3-\delta$ viel kleiner als 2,8) zu einer Phasenumwandlung

kommen kann. Deshalb sollte die genaue Grenze, wie weit reduziert werden kann, ermittelt werden. Das Phasendiagramm entspricht nicht dem des verwendeten Trägermaterials und soll hier nur als Beispiel dienen.

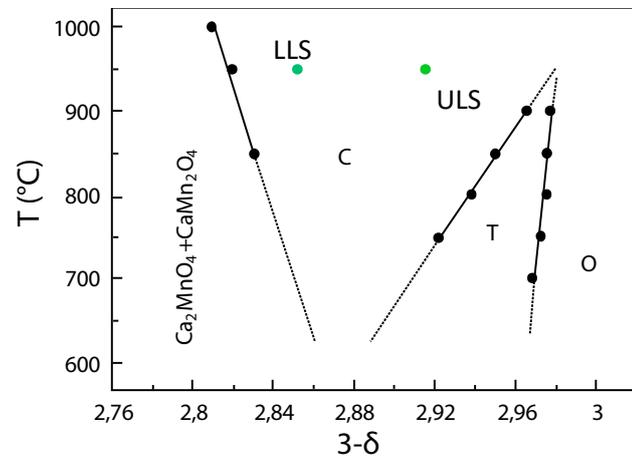


Abbildung 4-13: Phasendiagramm vom $\text{CaMnO}_{3.6}$. Die Unterteilung in die Gruppen gibt die vorliegenden Kristallsysteme an: kubisch (C), tetragonal (T) und rhombisch (O) [38].

4.2 Fluiddynamische Erkenntnisse der CLC-Anlage

4.2.1 Druckprofil

Das Druckprofil, siehe Abbildung 4-14, wird anhand der Messdaten der einzelnen Druckmessdosen erstellt. Auf der y-Achse ist die Reaktorhöhe aufgetragen, welche mit dem untersten Punkt der Anlage, dem Auslassstutzen des Bettmaterials beginnt.

Das Druckprofil gibt Aufschluss über die Verteilung des Bettmaterials und liefert Informationen über die fluiddynamischen Eigenschaften der Wirbelschicht. So kann über das Druckprofil eine Aussage getroffen werden, in welchem Fluidisierungs-Regime sich die Reaktoren befinden. In der Abbildung 4-14 ist ein deutlicher Druckunterschied zwischen der ersten und zweiten Druckmessstelle des FR zu erkennen (siehe auch Abbildung 1 im Anhang). Hier befindet sich die Übergangszone, wo der Wechsel von der dichten Zone in die dünne Zone stattfindet. Im Vergleich dazu bildet der AR ein stark expandiertes Bett aus, welches durch die stetige Abnahme des Drucks über die Höhe gekennzeichnet ist.

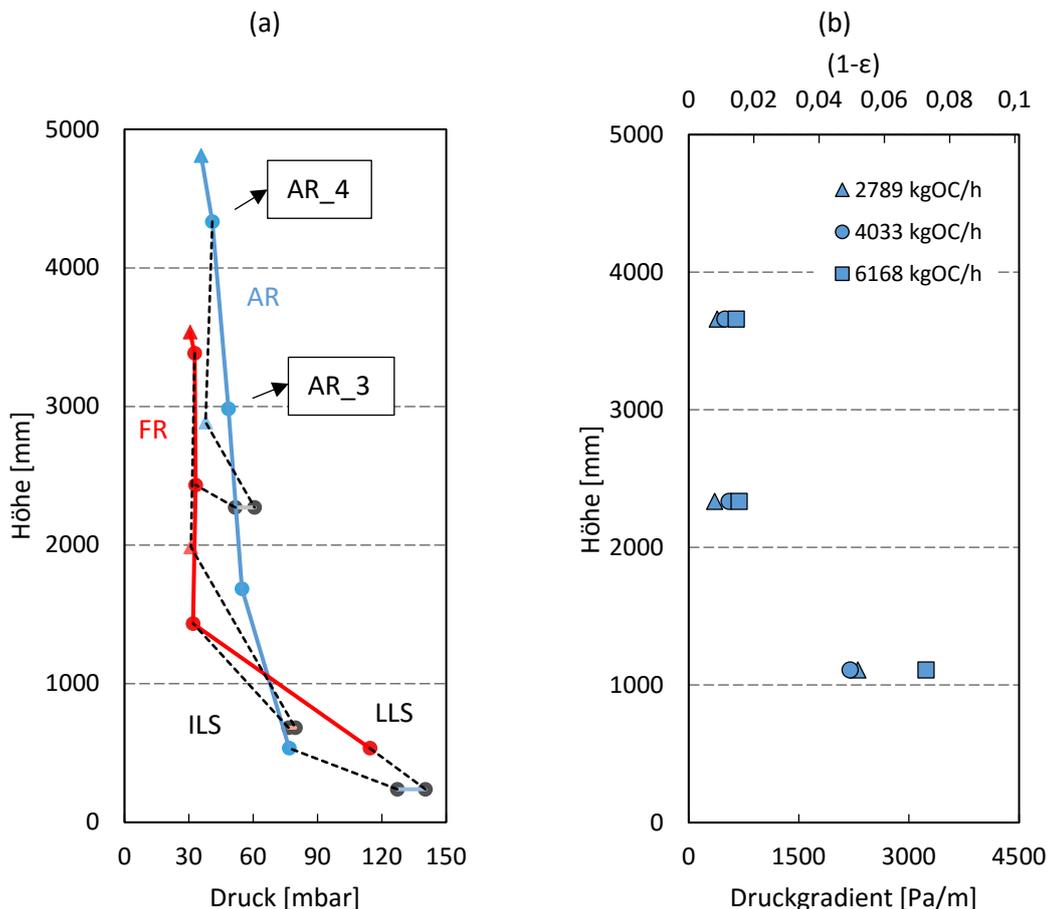


Abbildung 4-14: a) Druckprofil des Sauerstoffträgers C14 op.Pt. 4.1: 80kW $\lambda = 1,4$ $T_{FR} = 950^{\circ}\text{C}$ $m_{\text{solid,tot}} = 55\text{kg}$
 b) Druckgradient und $(1-\epsilon)$ des AR bei unterschiedlichem Feststoffumlauf: op.Pt. 3.1 (6168kg_{OC}/h), op.Pt. 3.2 (4033kg_{OC}/h) und op.Pt. 1.6 (2789kg_{OC}/h).

In der zweiten Darstellung in der Abbildung 4-14 (b) ist der Druckgradient im AR aufgetragen. Eingezeichnet sind drei unterschiedliche Betriebspunkte, bei denen der Feststoffumlauf variiert. Je größer der Feststoffumlauf wird, desto größer wird auch der Druckgradient. Auf der horizontalen sekundären Achse ist der Feststoffanteil ($1-\epsilon$) aufgetragen, siehe Gleichung (2.13).

4.2.2 Berechnung des globalen Feststoffumlaufes über Δp

Wie bereits im vorherigen Kapitel 4.1.5 erläutert, kann der globale Feststoffumlauf anhand der ermittelten Feststoffumsätze und aus den Beziehungen (2.21) und (2.36) berechnet werden. Deshalb erfolgt die Bestimmung des globalen Feststoffumlaufes immer erst nach der Auswertung der Rohdaten. Doch gerade für die Betriebsführung der Anlage ist es von Vorteil, den aktuellen globalen Feststoffumlauf schon während eines Versuches zu kennen.

Die Darstellung des Umlaufes während eines Betriebspunktes ist über die Beziehung (2.14) möglich. Notwendig dafür sind zum einen Stoffdaten der Partikel und des Fluides (siehe Tabelle 4-6) und zum anderen, die Fluidgeschwindigkeit und der Differenzdruck im oberen Bereich des AR. Hierfür wurde der Differenzdruck zwischen der dritten und vierten Druckmessstelle des AR herangezogen, siehe Abbildung 4-14 oder Abbildung 1 im Anhang.

Tabelle 4-6: Erforderliche Daten zur Berechnung des globalen Feststoffumlaufes anhand der Druckmessung.

		C14	C28
ρ_b	[kg/m ³]	1983	1643
d_p	[μm]	131,17	139,4
ρ_f	[kg/m ³]	0,3144	0,3144
ρ_p	[kg/m ³]	3966	3286
μ	[Pa·s]	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$
Re	[-]	0,6031	0,5946
C_w	[-]	45,3	45,9
U_t	[m/s]	0,692	0,644

Die Abbildung 4-15 zeigt den Zusammenhang zwischen der Feststoffstromdichte der experimentell bestimmten Daten G_{S_real} und den Ergebnissen, die anhand des Differenzdruckes berechnet wurden. Die Abweichung erreichte bei beiden Sauerstoffträgern einen Wert von 80%, dies entspricht einem gemittelten Faktor von 4,8. Diese Abweichung resultiert aus der Tatsache, dass der Auslaufkanal sich seitlich am Reaktor befindet [46]. Dadurch gelangen nicht alle Partikel, welche nach oben befördert werden in den Auslaufkanal. Ein Teilstrom der Partikel wird durch den Aufprall an der Decke oder an der Wand abwärts gelenkt (siehe auch Abbildung 2-8). Dies führt zu einem Abwärtsstrom der Partikel, welcher einen zusätzlichen Beitrag zum Druckgradienten liefert. Daraus ergibt sich der höhere gerechnete Feststoffstromdichte $G_{S_\Delta p}$. Vergleichswerte, welche eine ähnliche Abweichung aufwiesen, finden sich in der Literatur [19].

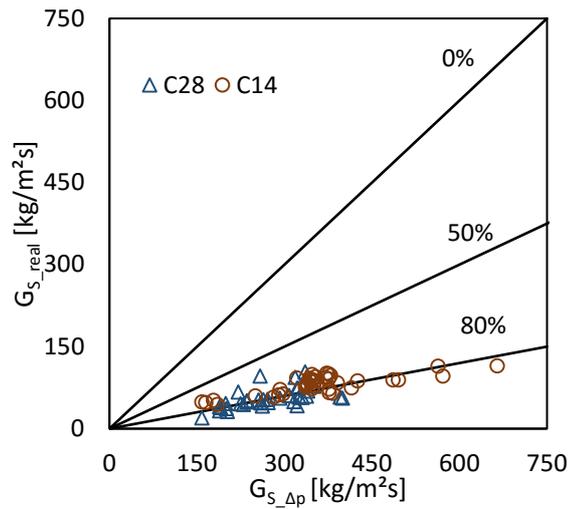


Abbildung 4-15: Vergleich zwischen den realen Massenstromdichten G_{S_real} (experimentell bestimmt) und den berechneten $G_{S_Δp}$ unter der Verwendung von $Δp$.

Eine weitere Beobachtung wird in der Abbildung 4-16 ersichtlich. Diese zeigt die realen und die über $Δp$ berechneten Feststoffstromdichte beider Sauerstoffträger, aufgetragen über U/U_t . Die beiden Sauerstoffträger sind mit unterschiedlichen Farben dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren Gasgeschwindigkeiten, ab einem U/U_t von 14, die Abweichungen größer werden. Durch den seitlichen Auslass sind die Partikel gezwungen über eine bogenförmige Flugbahn den Auslasskanal zu erreichen. Bei höheren Geschwindigkeiten wird ein Teil der Partikel tangential aus der bogenförmigen Flugbahn geworfen. Dadurch steigt der Anteil des Abwärtsstromes ab einer bestimmten Geschwindigkeit weiter an.

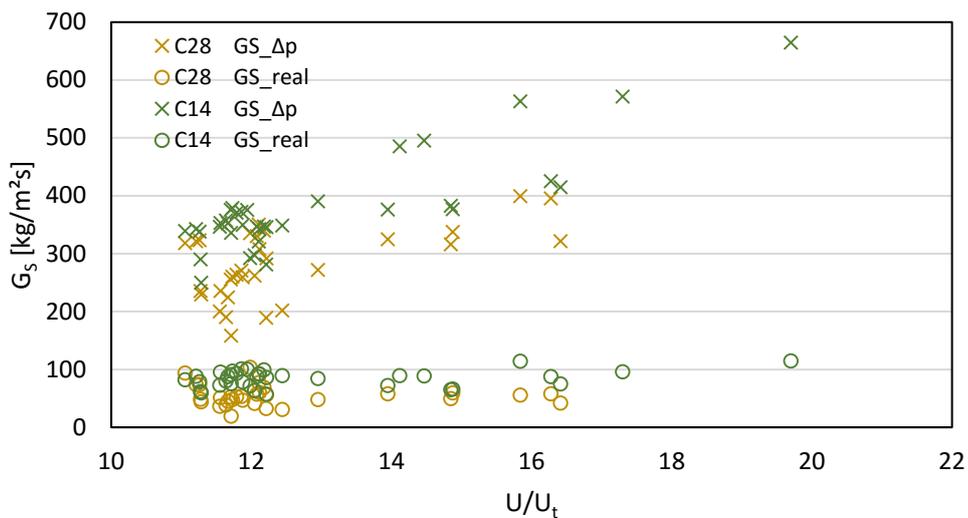


Abbildung 4-16: Realer und über $Δp$ berechneter Feststoffumlauf der beiden Sauerstoffträger, aufgetragen über U/U_t .

4.3 Performance der Sauerstoffträger in der CLC-Anlage

Zur Beschreibung und Charakterisierung der Sauerstoffträger wurden sieben Versuche an der Pilotanlage durchgeführt: vier mit dem Trägermaterial C14 mit 40 Betriebspunkten und drei mit dem Trägermaterial C28 mit 35 Betriebspunkten (siehe Tabelle 1 bis Tabelle 7 im Anhang). Die Dauer eines Versuches erstreckte sich durchschnittlich über 10 Stunden und beinhaltet das Aufheizen der Anlage, die Ermittlung der einzelnen Betriebspunkte und das Herunterfahren. Bei jedem Versuch wurden Schwerpunkte der Parametervariation festgelegt. Variiert wurden die Parameter Temperatur, Inventar, Lambda, Leistung und Brennstoffart. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, dass sich einzelne Parameter gegenseitig beeinflussen.

Temperatur: Durch die Veränderung der Temperatur wird die Reaktionskinetik, der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck und die Gasgeschwindigkeit in den Reaktoren beeinflusst und in Folge Auswirkungen auf den globalen Feststoffumlauf hat.

Inventar: Bei der Variation des Inventars verändern sich die Verweilzeiten des Trägermaterials in den Reaktoren, der globale Feststoffumlauf und das spezifische Inventar.

Lambda: Durch die Veränderung der Luftzahl wird der Sauerstoffpartialdruck im AR direkt beeinflusst. Da der AR mit der gesamten Luft fluidisiert wird, ändert sich der globale Feststoffumlauf mit dem Lambda.

Leistung: In Folge einer Leistungsvariation variiert die Leerrohrgeschwindigkeit im FR, was bei einer höheren Leistung zu einem höheren internen Feststoffumlauf führt. Bei einer Leistungsvariation bei gleichbleibenden Lambda verändert sich die Luftmenge im AR, Dies hat einen direkten Einfluss auf den globalen Feststoffumlauf.

Brennstoff: Durch die Verwendung unterschiedlicher Brennstoffe verändert sich die Reaktionskinetik. Die Stabilität der Moleküle haben ebenfalls einen Einfluss. Des Weiteren muss bedacht werden, dass sich je nach Umsatz des eingesetzten Brennstoffes der Gasvolumenstrom und somit die Gasgeschwindigkeit im FR ändern.

Im Anhang befinden sich die Tabellen die für jeden einzelnen Versuch die durchgeführten Betriebspunkte und deren Parametervariationen zeigen. Der Parameter ($m_{\text{solid_total}}$) bezieht sich auf das gesamte Inventar des Sauerstoffträgers, welches sich im Reaktorsystem befindet. Es entspricht der gesamten Einwaage welche vor und während des Versuches zugeführt wurde. Im Unterschied dazu gibt der Parameter ($m_{\text{solid_act}}$) das aktive Inventar in den beiden Reaktoren an (siehe Formel (2.3)). Das Lambda entspricht der Luftzahl (Formel (2.35)) und bei der Brennstoffart (Fuel) bedeutet n.g. natural gas, sprich Erdgas. Die angegebene Leistung ($P_{\text{fuel_FR}}$) bezieht sich nur auf den Brennstoff, welcher dem FR zugeführt wurde. Die Temperaturen ϑ_{FR} wurde am Einlass des LLS gemessen. Diese Temperatur entspricht am ehesten der Partikeltemperatur im FR und wurde auch als Regelparameter für die Temperatur herangezogen.

4.3.1 Einfluss der Temperatur

Die Testergebnisse hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit zeigen einen positiven Einfluss auf den Methanumsatz bei höheren Temperaturen, siehe auch Källén et al. [37]. Die Abhängigkeit der Temperatur ist vorwiegend auf die Reaktionskinetik des Sauerstoffträgers zurückzuführen und hat auch Auswirkungen auf die CLOU-Sauerstoffkapazität, siehe Kapitel 4.1.5.

Links in der Abbildung 4-17 sind die Ergebnisse des Trägermaterials C14 zu sehen, abgebildet durch vier Betriebspunkte in einem Temperaturbereich von 900 bis 965°C. Zum Vergleich ist rechts in dieser Abbildung ein dynamischer Temperaturverlauf mit zwei Betriebspunkten des Sauerstoffträgers C28 abgebildet, welcher einen Temperaturbereich von 850 – 960°C abdeckt. Wie schon im Kapitel 3.1 erklärt, versteht man unter einem Betriebspunkt einen stationären Zustand welcher über eine definierte Zeit gehalten wird. Anschließend erfolgt eine Auswertung und Validierung der erhaltenen Daten. Im Unterschied zu einem dynamischen Verlauf, wie hier in der rechten Abbildung gezeigt, wurde diese Daten nicht mit IPSEpro validiert.

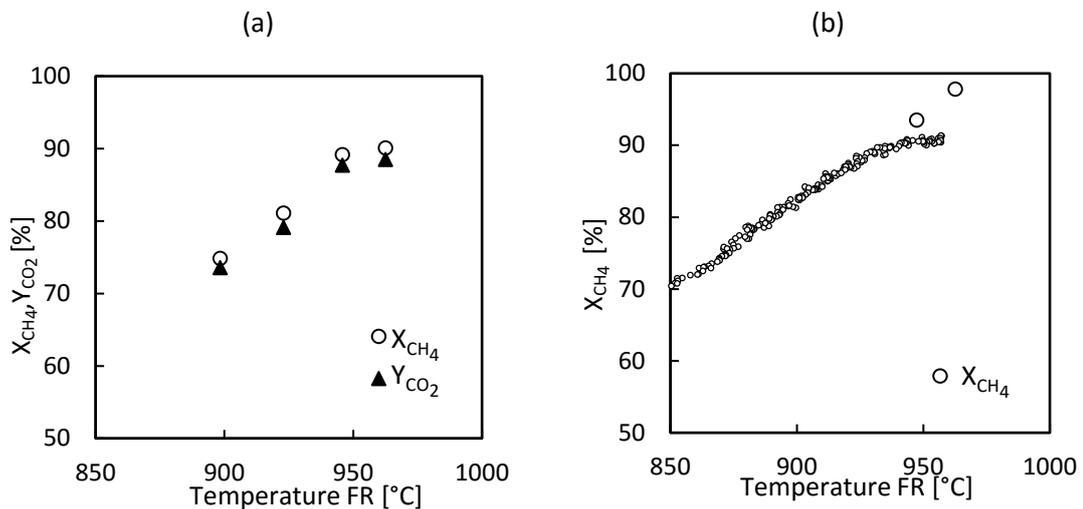


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Temperatur. (a) C14 im Bereich von 900 bis 965°C (opPt. 1.7, opPt. 3.2, opPt. 3.9, opPt. 3.3) (b) C28 im Bereich von 850 bis 960°C (opPt. 3.14, opPt. 3.9)

Bei beiden Trägermaterialien zeigt eine höhere Temperatur im FR einen positiven Einfluss auf den Methanumsatz. Ebenfalls wurde eine unterschiedliche Temperaturverteilung über die Reaktorhöhe im Vergleich zu nicht CLOU-fähigen Trägermaterialien festgestellt. Da die Temperatur in den Reaktoren von der Reaktionsenthalpie abhängt, welche durch die vorherrschende Reaktion definiert ist, kommt es je nach Art des Sauerstoffträgers zu einer unterschiedlichen Temperaturspreizung zwischen beiden Reaktoren. Dieser Temperaturunterschied wird stark durch den Feststoffumlauf beeinflusst.

Im Vergleich mit einem Festbett erfolgt in der Wirbelschicht eine gute Wärmeverteilung. Über den Massenstrom des Sauerstoffträgers werden die Unterschiede zwischen exothermen und endothermen Reaktionen in den Reaktoren ausgeglichen. Bei den bisherigen getesteten Materialien waren die Reaktionen im AR vorwiegend exotherm. Daraus folgte, dass der AR stets um 5 bis 15°C wärmer war als der FR.

Bei den verwendeten CLOU-Trägermaterialien gibt es aber im oberen Bereich des FR einen deutlichen Hot Spot. Dabei spielt der freiwerdende Sauerstoff eine Rolle. Die oxidierten Partikel fallen über das ULS in den FR und geben Sauerstoff ab. Dieser reagiert zugleich im oberen Bereich des FR mit noch nicht umgesetzten Brennstoff. Zusätzlich befinden sich kaum Partikel in diesem Bereich, was einen deutlichen Temperaturanstieg zur Folge hat, siehe auch Abbildung 4-18. Beim Betriebspunkt 3.3 des Trägermaterials C14 wurde die Temperatur auf 965°C gehalten und im oberen Bereich des FR wurden 992°C gemessen. Es konnten keine höheren Temperaturen gefahren werden, da über diesem Temperaturbereich das Material des Reaktors stark an Festigkeit verliert.

Anhand des Temperaturprofils aus der Abbildung 4-18 ist zu erkennen, dass beide Reaktoren im untersten Punkt miteinander verbunden sind. Der Sauerstoffträger wandert vom FR über das LLS in den AR. Im unteren Bereich des AR sind die Partikel noch deutlich kühler, werden aber über die Höhe mit dem vorhandenen Sauerstoff oxidiert – exotherme Reaktion und es kommt zu einem Temperaturanstieg. Umgekehrt verläuft es im FR. Der Hauptstrom der Partikel wandert von oben nach unten und es kommt durch endotherme Reaktionen zu einem Temperaturabfall.

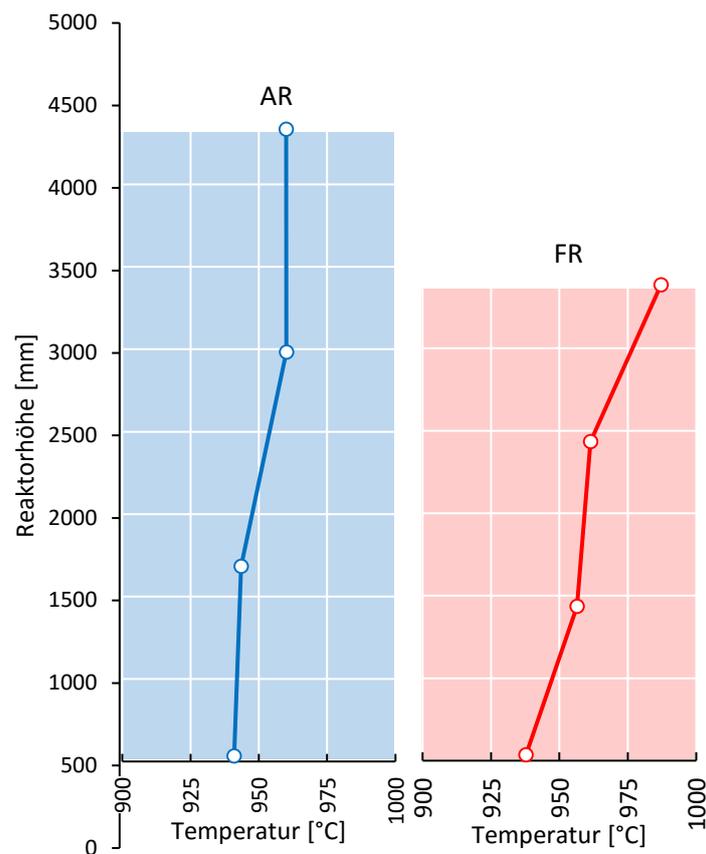


Abbildung 4-18: Temperaturprofil über die Höhe der einzelnen Reaktoren. AR (blau), FR (rot).

4.3.2 Einfluss des Inventars

Das Inventar wirkt sich zum einen auf die Verweilzeiten des Sauerstoffträgers in den Reaktoren aus und zum anderen auf den globalen Feststoffumlauf. Durch Zugabe von OC während des Versuches kann das gesamte Inventar erhöht werden. Im Gegensatz dazu kann die Abnahme des Inventars nicht gesteuert werden. Diese ergibt sich aus dem Austrag über die Zyklone und der Probenentnahme jeweils am Ende eines Betriebspunktes.

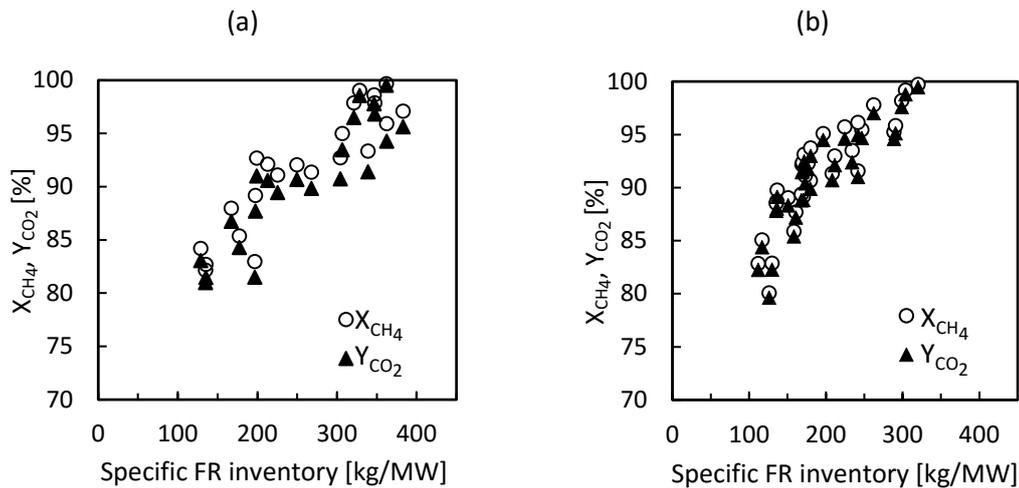


Abbildung 4-19: Einfluss des spezifischen Inventars im FR auf den Methanumsatz. (a) C14 (opPt. 1.1 – opPt. 1.6, opPt. 2.2 – opPt. 2.11, opPt. 3.7, opPt. 4.1 – opPt. 4.4); (b) C28 (opPt. 1.1 – opPt. 1.11, opPt. 2.1 – opPt. 2.4, opPt. 3.1 – opPt. 3.4, opPt. 3.6 – opPt. 3.11; opPt. 3.14 – opPt. 3.15)

Die Abbildung 4-19 zeigt den Methanumsatz und die CO_2 -Ausbeute als eine Funktion des spezifischen Inventars des FR, sowohl für das Trägermaterial C14 als auch für C28. Bei beiden Sauerstoffträgern verbessert sich der Umsatz durch ein höheres spezifisches Inventar. Beim Sauerstoffträger C14 wurde ein Methanumsatz von 99,55% mit einem spezifischen Inventar von 360kg/MW im FR erreicht. Im Vergleich dazu wurde mit dem Sauerstoffträger C28 ein vollständiger Methanumsatz bereits mit einem spezifischen Inventar von 320kg/MW erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass durch ein höheres Inventar im FR ein vollständiger Methanumsatz bei beiden Trägermaterialien möglich ist. Zurückzuführen ist dies auf einen besseren Gas-Feststoffkontakt im FR.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist in der Abbildung 4-19 ersichtlich: Die CO_2 -Ausbeute beim C14 liegt unter den Werten des Methanumsatzes. Daraus lässt sich aus der Kohlenstoffbilanz auf CO im FR-Abgas schließen. Im Vergleich dazu liegen beim C28-Material die Werte des Methanumsatzes und der CO_2 -Ausbeute deutlich näher beieinander. Somit zeigt dieser Sauerstoffträger eine bessere Reaktivität hinsichtlich Kohlenstoffmonoxid. In Bezug auf CCS kann dieser Unterschied eine entscheidende Rolle spielen. Da die Reinheitsanforderungen an das abgeschiedene CO_2 gerade für den Transport (Pipeline) eine entscheidende Rolle spielen.

Auch für die Speicherung können schon kleinste Verunreinigungen zu einem erheblichen Mehraufwand führen.

Zurückzuführen lässt sich dieser Unterschied auf den Anteil an Titan im Sauerstoffträger C28, dieser verbessert die Reaktivität Sauerstoff abzugeben [40].

4.3.3 Einfluss des Verhältnisses Sauerstoff zu Brennstoff ϕ

Dieser Parameter, definiert in der Gleichung (2.37), stellt das Verhältnis von verfügbarem Sauerstoff zum benötigten Sauerstoffbedarf dar.

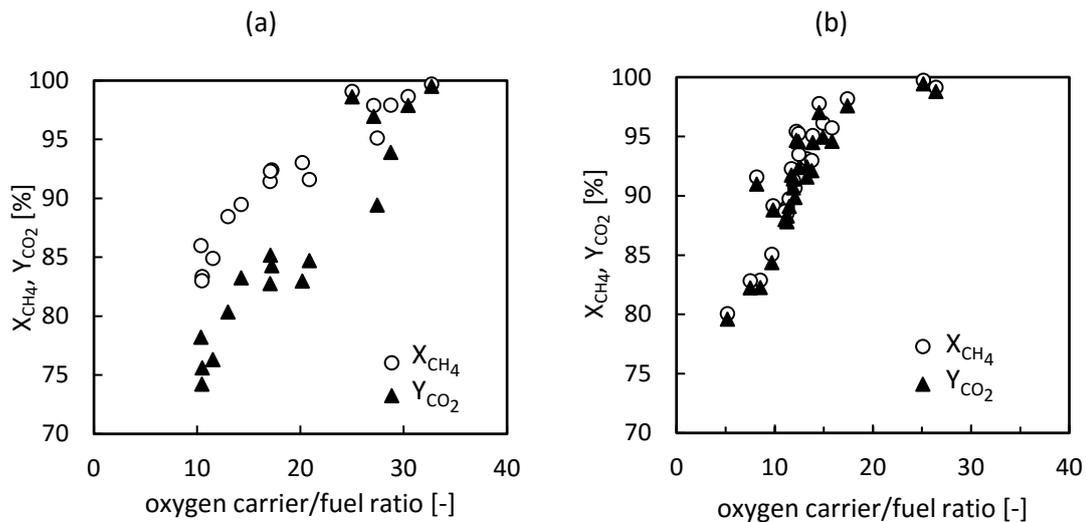


Abbildung 4-20: Einfluss des Verhältnisses von verfügbarem zu benötigtem Sauerstoff. (a) C14, (opPt. 1.1 - opPt. 1.6, opPt. 2.2 – opPt. 2.11) (b) C28 (opPt. 1.1 - opPt. 1.11, opPt. 2.1 – opPt. 2.9, opPt. 3.1 – opPt. 3.11, opPt. 3.15)

Anhand der Abbildung 4-20 wird deutlich, dass das Verhältnis um ein Vielfaches größer ist als eins. Viel Sauerstoff wird transportiert, kann aber im FR nicht umgesetzt werden. Somit wird die Sauerstoffkapazität des Trägermaterials nicht vollständig genutzt. Dies liegt an der Verweilzeit des Trägermaterials im FR welche über den Feststoffumlauf variiert werden kann. Wie aber bereits im Kapitel 4.1.5 diskutiert ist eine lange Verweilzeit nicht ausreichend da der Sauerstofftransport im Partikel langsamer ist, als an der Oberfläche.

Des Weiteren sollte darauf geachtet werden, dass die Reduktion bei Perowskit-Sauerstoffträgern ein Limit nicht unterschreitet, siehe auch Kapitel 2.2.2.1. Würde der Sauerstoffträger weiter reduziert werden, erhöht sich der chemische Stress und die Perowskit-Struktur zerfällt.

Wie schon in Abbildung 0-3 gezeigt, lässt sich auch hier ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Sauerstoffträgern erkennen. Beim Sauerstoffträger C14 liegt der Methanumsatz höher als die Kohlenstoffdioxid-Ausbeute. Für eine nähere Ausführung siehe Kapitel 4.3.2.

4.3.4 Einfluss von Lambda und Sauerstoffpartialdruck im AR

Das Lambda hat einen signifikanten Einfluss auf den Methanumsatz, siehe Abbildung 4-21. Zum einen erhöht sich der Feststoffumlauf mit einem höheren Lambda, zum anderen können die Partikel durch ein höheres Lambda höher oxidiert werden. Des Weiteren ändern sich die Verweilzeiten in den Reaktoren. Diese verkürzen sich mit einem höheren Lambda. Zu erkennen ist dies in der Abbildung 4-21 anhand des ΔX_s , welches sich bei höherem Lambda verkleinerte. Zu erkennen ist ebenfalls ein besserer Methanumsatz bei höherem Lambda bei beiden Sauerstoffträgern.

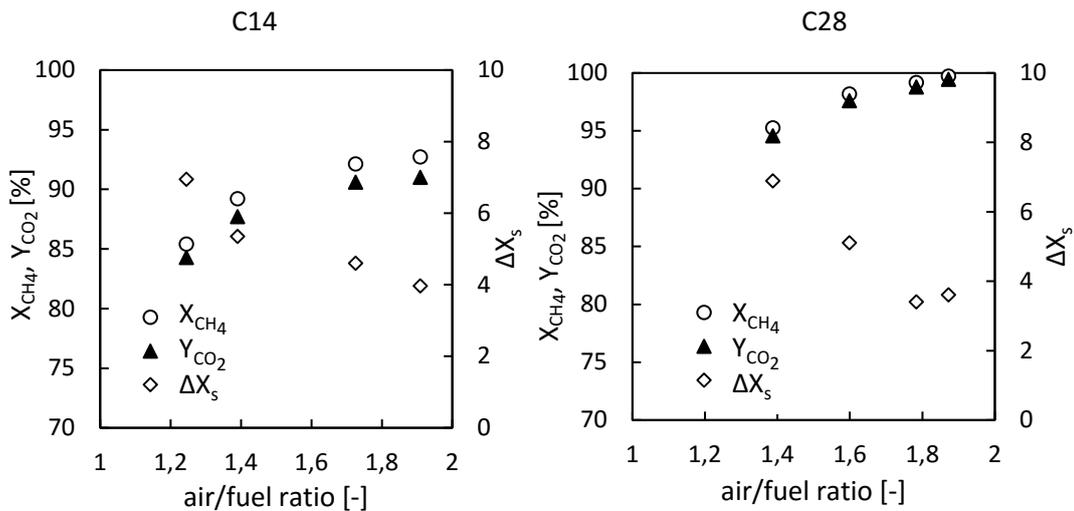


Abbildung 4-21: Einfluss des Lambdas auf den Methanumsatz und ΔX_s . (a) C14, (opPt. 1.4 - opPt. 1.5, opPt. 1.6, opPt. 2.2) (b) C28 (opPt. 3.1, opPt. 3.2, opPt. 3.3, opPt. 3.4)

Um zu zeigen, welcher der oben erwähnten Faktoren den größeren Einfluss auf den Methanumsatz hat, wurde die Primärluft in einer Verdünnungsreihe/Variation mit Stickstoff verdünnt.

Ausgehend von einem Betriebspunkt mit einer Leistung von 80kW bei einer Temperatur von 950°C und einem Lambda von 1,8 wurde sukzessive ein Teilstrom der Primärluft des AR durch Stickstoff ersetzt. Durch die Substituierung der Luft mit Stickstoff änderte sich der Sauerstoffpartialdruck im AR. Dabei änderte sich der Feststoffumlauf nicht, da der Gesamtvolumenstrom im AR gleichbleibt. Nur das Lambda wurde auf diese Weise in einem Bereich von 1,2 bis 1,6 variiert. Dabei wurden Sauerstoffkonzentration im Abgas des AR von unter 3% erreicht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-22 dargestellt. Je mehr Stickstoff zugefügt wurde, desto schlechter wurde der Methanumsatz. Daraus folgt die Bedingung, dass im AR genügend Sauerstoff vorhanden sein muss, um einen ausreichenden Methanumsatz zu gewährleisten.

Beide Sauerstoffträger verhalten sich annähernd gleich. Der C14 zeigt auch hier eine schlechtere Reaktivität hinsichtlich Kohlenstoffmonoxid im Gegensatz zum C28 auf.

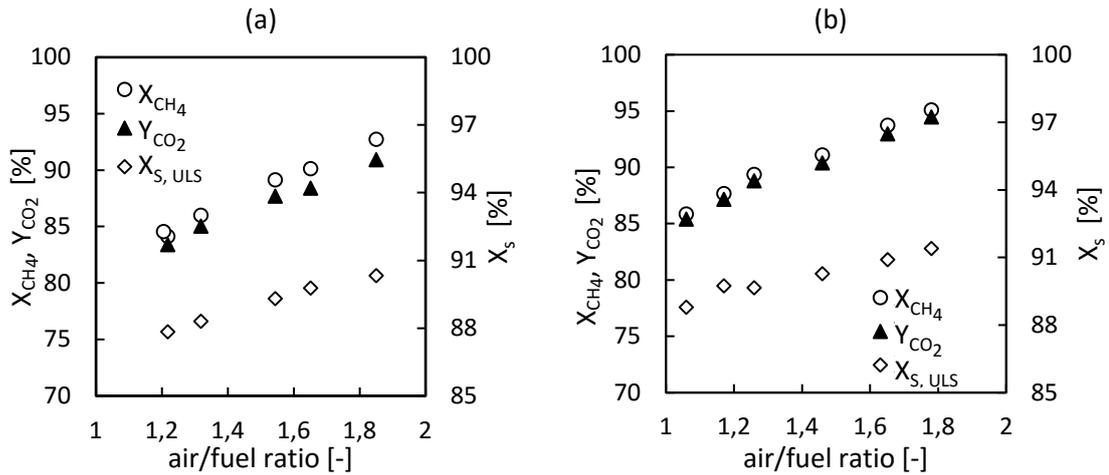


Abbildung 4-22: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks im AR. Die Verdünnungsreihe, bei der Stickstoff gegen Luft substituiert wurde. Der Feststoffumlauf gleich gehalten und der Sauerstoffpartialdruck vermindert wurde. (a) C14 (opPt. 3.7 - opPt. 3.8, opPt. 3.9, opPt. 3.10, opPt. 3.11) (b) C28 (opPt. 2.4, opPt. 2.5, opPt. 2.6, opPt. 2.6, opPt. 2.8, opPt. 2.9)

4.3.5 Einfluss verschiedener Brennstoffe

Das Verhalten von C14 auf andere Brennstoffe wurden mit Propan und einer Mischung aus Propan und Erdgas untersucht. Die Temperatur (950°C) und das Inventar (ca. 27kg) wurden konstant gehalten. Eine Lambdavarisation von 1,4-1,8 wurde durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei höherem Lambda auch hier ein besserer Umsatz (92%) erzielt werden konnte. Im Vergleich mit Erdgas ergaben die Betriebspunkte mit Propan keine wesentlichen Unterschiede.

Beim Sauerstoffträger C28 konnten nur wenige Betriebspunkte mit Propan durchgeführt werden. Das lag an der Tatsache, dass wenig OC zur Verfügung stand und somit die Betriebsstunden limitiert waren. Zwei Punkte konnten mit reinem Propan durchgeführt werden. Folgende Parameter wurden ausgewählt: eine Leistung von 100kW, eine Temperatur ϑ_{FR} von 960°C, ein Feststoffinventar von 25kg und ein Lambda von 1,4 und 1,7. Der Brennstoffumsatz erreichte einen Wert von 99,2% und die CO₂ Ausbeute 99,01%. Der Betriebspunkt mit dem niedrigeren Lambda zeigte einen schlechteren Umsatz.

4.3.6 Der CLOU-Effekt

Der Sauerstoffträger C14 ist ein CLOU Material, welches Sauerstoff im FR frei abgibt. Das führt dazu, dass bei gutem Umsatz freier Sauerstoff im Abgas des FR auftritt. Abbildung 4-23 zeigt die Gaszusammensetzung des FR Abgases während eines Betriebspunktes mit einem Umsatz von ($X_{\text{CH}_4} = 99,7\%$). Im Mittel wurden 1,6% Sauerstoff gemessen.

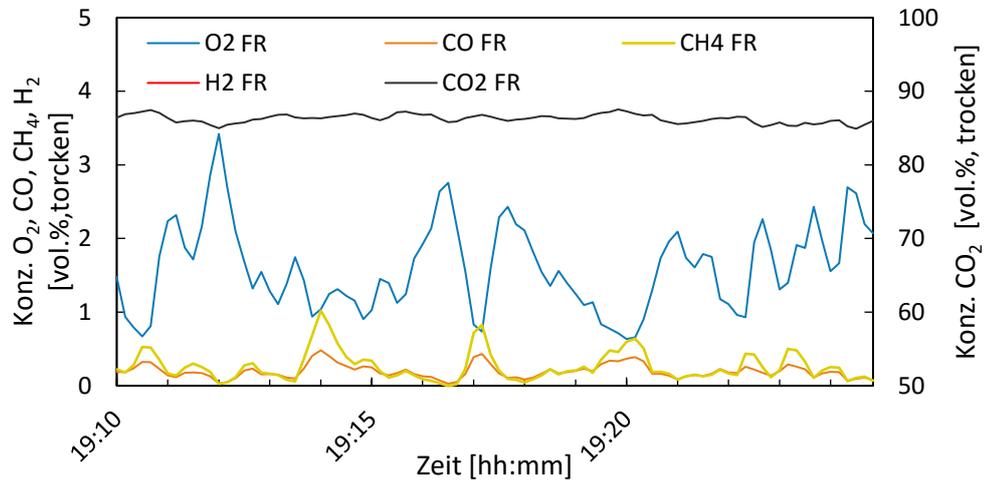


Abbildung 4-23: Gaszusammensetzung im FR-Abgas beim Betriebspunkt 2.7 des Sauerstoffträgers C14.

Wie auch der C14 ist der C28 ein CLOU-Material und gibt im FR-Reaktor Sauerstoff ab. Deutlich zu sehen ist dies in der Gaszusammensetzung des FR-Abgases, siehe Abbildung 4-24. Es zeigt sich, dass bei nahezu vollständigem Umsatz (99,2%) ein durchschnittlicher Wert von 0,7vol.% Sauerstoff im trockenen Abgas vorhanden ist. Im Vergleich zu C14 zeigt sich, dass bei annähernd gleichen Bedingungen eine deutlich niedrigere Sauerstoffkonzentration erreicht wurde. Dies ist auf die unterschiedliche Thermodynamik der beiden Trägermaterialien zurückzuführen.

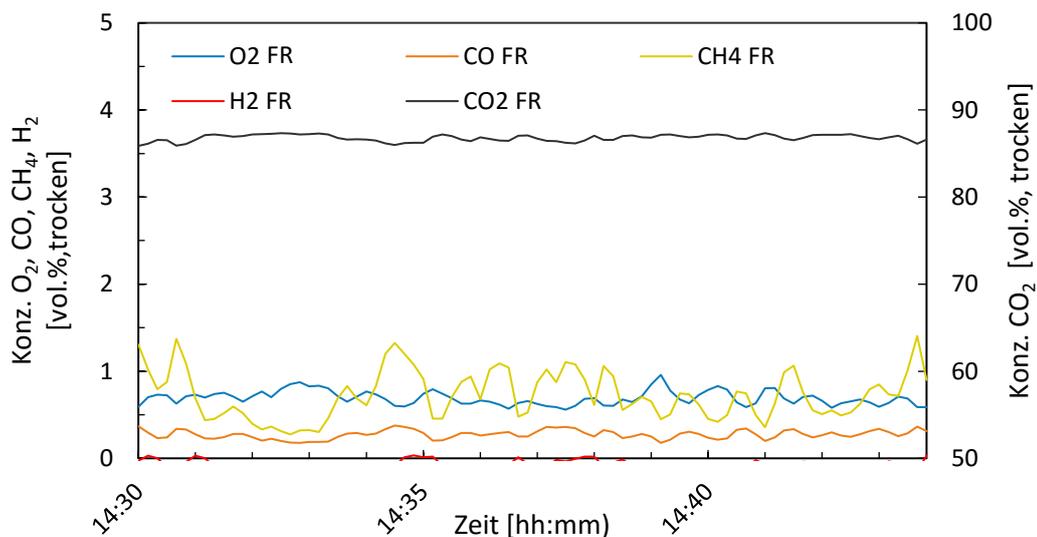


Abbildung 4-24: Gaszusammensetzung des FR-Abgases beim Betriebspunkt 3.2 des Sauerstoffträgers C28.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Performance zweier Sauerstoffträger in einer 120kW_{th}-CLC Versuchsanlage getestet. Bei den Trägermaterialien handelt es sich um sprühgetrocknete Materialien, welche eine Perowskit-Struktur aufweisen und CLOU Eigenschaften besitzen. Die Kurzbezeichnung lautet C14 und C28. Beide Materialien wurden im FP7 Projekt INNOCOUS entwickelt. Zusätzlich zu den Versuchen an der Anlage wurden umfangreiche Untersuchungen zur Charakterisierung der Partikel für den Betrieb in einer Wirbelschicht durchgeführt. Die physikalischen Eigenschaften wie z.B. die Korngrößenverteilung oder die Schüttdichte waren annähernd gleich.

Die Änderung der Korngrößenverteilung, hervorgerufen durch den mechanischen und chemischen Stress in der Wirbelschicht, lag bei beiden Sauerstoffträgern in derselben Größenordnung. In den ersten Betriebsstunden war ein hoher Austrag beider Materialien zu beobachten. Dieser stabilisierte sich nach der ersten Phase des Materialverlustes. Dabei änderte sich die chemische Zusammensetzung des Trägermaterials über die Zeit nicht.

Der zur Verfügung stehende CLOU-Sauerstoff liegt im Bereich von 10% gemessen an der gesamten Sauerstoffkapazität des Sauerstoffträgers. Materialproben wurden während der einzelnen Betriebspunkte entnommen. Diese zeigten, dass der genutzte Sauerstoff in derselben Größenordnung liegt wie der zur Verfügung stehende CLOU Sauerstoff.

Die Performance der beiden Sauerstoffträger wurde durch eine intensive Parametervariation getestet. Eine höhere Temperatur zeigte einen positiven Einfluss auf den Methanumsatz. Als Besonderheit bei der Verwendung von CLOU Materialien stellte sich heraus, dass die höchste gemessene Temperatur im oberen Bereich des FR liegt. Anhand der Variation des Inventars konnte vollständiger Umsatz bei einem spezifischen Inventar im FR von 360 kg/MW mit C14 und von 320 kg/MW beim C28 erreicht werden.

Die Versuche zeigten einen Zusammenhang zwischen dem Oxidationsgrad des Sauerstoffträgers und dem Sauerstoffpartialdruck im AR. Es konnte bei beiden Sauerstoffträgern festgestellt werden, dass für einen guten Methanumsatz ein hoher Sauerstoffpartialdruck im AR benötigt wird. Dieser Effekt hängt mit dem Lambda zusammen.

Durch das CLOU-Verhalten beider Sauerstoffträger zeigte sich bei Betriebspunkten mit annähernd vollem Methanumsatz ein Restsauerstoffgehalt von 1,6 vol.% beim C14 beziehungsweise von 0,7 vol.% beim C28.

6 Nomenklatur

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AR	Air Reaktor
FR	Fuel Reaktor
CLC	Chemical Looping Combustion
FCC	Fluid Catalytic Cracking
DCFB	Dual Circulating Fluidized Bed
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
WMO	Weltorganisation für Meteorologie
CCS	Carbon Capture and Storage
ULS	Upper Loop Seal
LLS	Lower Loop Seal
ILS	Intern Loop Seal
LUVO	Luftvorwärmer
OC	Sauerstoffträger (oxygen carrier)
XRF	Röntgenfluoreszenz
TGA	Thermogravimetrische Analyse
SEM	Rasterelektronenmikroskop

Notation

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension
d_p	Siebdurchmesser	[m]
d_s	Oberflächenbezogener Durchmesser	[m]
d_v	Volumenbezogener Durchmesser	[m]
d_{SV}	Oberfl. / Vol. –bezogener Durchmesser	[m]
O_p	Oberfläche des Partikels	[m ²]
V_p	Volumen des Partikels	[m ³]
V_B	Volumen der Schüttung	[m ³]
V_{Poren}	Volumen der Poren	[m ³]
m_p	Masse der Partikeln	[kg]
U_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit	[m/s]
U_t	Schwebegeschwindigkeit	[m/s]
U	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
p	Druck	[Pa]
H	Höhe des Bettes	[m]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]

$m_{\text{Bettmaterial}}$	Masse des Bettmaterials in der Wirbelschicht	[kg]
A_{Reaktor}	Querschnittsfläche des Reaktors	[m ²]
Ar	Archimedes-Zahl	[-]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
C_W	Widerstandsbeiwert	[-]
Fr	Froude Zahl	[-]
G_S	Massenstromdichte	[kg/s m ²]
R_{OC}	Sauerstoffkapazität	[kg/kg]
m_{ox}	Masse der voll oxidierten Partikel	[kg]
m_{red}	Masse der voll reduzierten Partikel	[kg]
X_S	Feststoffumsatz	[%]
X_{S_ULS}	Feststoffumsatz des AR	[%]
X_{S_LLS}	Feststoffumsatz des FR	[%]
\dot{m}_S	Feststoffumlauf	[kg/s]
O_{min}	Mindestens erforderliche Sauerstoffbedarf für einen vollständigen Umsatz des Brennstoffes	[kg/kg]
\dot{m}_{fuel}	Brennstoffmenge	[kg/s]
R_{O_CLOU}	CLOU-Sauerstoffkapazität	[kg/kg]
X_{CH4}	Methan-Umsatz	[%]
Y_{CO2}	Kohlenstoffdioxid-Umsatz	[%]
ΔH	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
\dot{n}	Molarer Strom	[mol/s]
y	Molare Gaskonzentration	Mol/mol

Griechische Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension
ρ_P	Partikeldichte	[kg/m ³]
$\rho_{P,abs}$	Feststoffdichte	[kg/m ³]
ρ_b	Schüttdichte	[kg/m ³]
ρ_f	Dichte des Fluides	[kg/m ³]
ϵ	Porosität	[-]
ϵ_{mf}	Porosität am Lockerungspunkt	[-]
ϕ	Formfaktor	[-]
μ	Dynamische Viskosität	[kg/m·s]
Ω	Liatschenko Zahl	[-]
λ	Lambda Luft-Zahl	[-]
ϕ	Sauerstoff/Brennstoff Verhältnis	[-]

Auflistung der Abbildungen

<i>Abbildung 1-1: Aufzeichnungen der Beobachtungen von den Änderungen der Treibhausgaskonzentrationen in der Erdatmosphäre über die Jahre. Kohlenstoffdioxid (CO₂, grün), Methan (CH₄, orange) und Di-Stickstoffmonoxid (N₂O, rot). Daten stammen aus Eisbohrungen (Symbole) und direkten Messungen der Erdatmosphäre (Linien). Quelle: IPCC Climate Change 2014 [3].</i>	2
<i>Abbildung 1-2: Überblick über den Beitrag zum Klimawandel verschiedener Komponenten ausgedrückt über den Strahlungsantrieb. Die Beiträge stammen von der Zusammensetzung der Erdatmosphäre aus dem Jahr 2011 verglichen mit dem vorindustriellen Strahlungsantrieb (0 W/m²) aus dem Jahr 1750. Zu dem anthropogenen Strahlungsantrieb gehören z.B.: die Aerosole, die Änderungen der Landnutzungsflächen und das Ozon. Unter die natürlichen Veränderungen fallen die Solarkonstante und Effekte der Vulkan-Aktivitäten. Quelle: IPCC Climate Change 2014 [3].</i>	3
<i>Abbildung 1-3: Zeigt die prognostizierte Entwicklung der CO₂ Emissionen bis 2030 und zwei unterschiedliche Szenarien, wie ein Grenzwert von 550 ppm oder 450 ppm CO₂ in der Atmosphäre erreicht werden kann. Quelle: [4].</i>	5
<i>Abbildung 2-1: Druckverlust über die Leerrohrgeschwindigkeit</i>	10
<i>Abbildung 2-2: Widerstandsbeiwert c_w, aufgetragen über die Reynolds-Zahl [12].</i>	12
<i>Abbildung 2-3: Strömungsformen einer Wirbelschicht. In Anlehnung an Grace [13].</i>	13
<i>Abbildung 2-4: Einteilung der Partikel nach Geldart [14].</i>	14
<i>Abbildung 2-5: Zustandsdiagramm nach (a) Reh [15] und (b) Grace [16] adaptiert von [17].</i>	15
<i>Abbildung 2-6: Typische CFB – Anordnung, die graue Linie deutet den Feststoff-strom an.</i>	16
<i>Abbildung 2-7: Zonen mit unterschiedlichen Feststoffvolumenanteilen in der zirkulierenden Wirbelschicht. Im rechten Bild ist die Hauptstromrichtung der Partikel durch die Pfeile angedeutet [13].</i>	16
<i>Abbildung 2-8: Austragungszone eines Risers mit seitlichem Ausgang [13].</i>	17
<i>Abbildung 2-9: Das Prinzip von Chemical Looping Combustion CLC [26].</i>	18
<i>Abbildung 2-10: Die Sauerstoffkapazität (R_o) einiger Metalloxide [26].</i>	22
<i>Abbildung 2-11: Die Struktur des Perowskit. Das Mineral - Calciumtitanat hat ein kubisches Kristallsystem bei hohen Temperaturen [35].</i>	23
<i>Abbildung 2-12: Phasendiagramm vom CaMnO_{3-δ}. Die Unterteilung in die Gruppen geben die vorliegenden Kristallsysteme an: kubisch (C), tetragonal (T) und rhombisch (O) [38].</i>	25
<i>Abbildung 2-13: Feststoffumsatz ΔX_s aufgetragen über den Feststoffumlauf mS in Abhängigkeit verschiedener Brennstoffleistungen bei vollständigem Brennstoffumsatz. Herangezogen wurden die Daten für den Sauerstoffträger C28.</i>	27
<i>Abbildung 3-1: Darstellung des Reaktorsystems der CLC-Versuchsanlage an der TU-Wien.</i>	28
<i>Abbildung 3-2: Flussdiagramm der 120kW_{th} CLC-Versuchsanlage</i>	29

<i>Abbildung 3-3: Schematische Darstellung für die Probenentnahme im ULS und LLS zur Bestimmung des Oxidationsgrades und Reduktionsgrades im AR und FR [31]</i>	<i>34</i>
<i>Abbildung 3-4: Prozess Schema der CLC-Anlage für die Auswertung mit Hilfe der Prozess Simulation</i>	<i>36</i>
<i>Abbildung 4-1: (a) Korngrößenverteilung des Sauerstoffträgers C14 vor und nach den Versuchen, (b) Änderungen der Summenverteilung angegeben über die Kenngrößen d_{10}, d_{50} und d_{90} nach den angegebenen Versuchen.</i>	<i>37</i>
<i>Abbildung 4-2: (a) Korngrößenverteilung des Sauerstoffträgers C28 vor und nach den Versuchen, (b) Änderungen der Summenverteilung angegeben über die Kenngrößen d_{10}, d_{50} und d_{90} nach jedem Versuch.</i>	<i>38</i>
<i>Abbildung 4-3: SEM-Bild eines frischen a) und eines gebrauchten Partikels C28 b)</i>	<i>39</i>
<i>Abbildung 4-4: SEM-Bild des Sauerstoffträgers C28. Darauf sind Hohlkugeln (rote Markierung) zu erkennen, welche beim Herstellungsprozess entstehen.</i>	<i>40</i>
<i>Abbildung 4-5: Die Abbildung zeigt die zeitlichen Veränderungen des Inventars der einzelnen Reaktoren und die Summe. Die Daten stammen aus dem ersten Versuch des Trägermaterials C28. In dem dargestellten Zeitfenster wurden elf Betriebspunkte ermittelt.</i>	<i>44</i>
<i>Abbildung 4-6: Anhand der Daten des gesamt Inventars lassen sich über die Steigung Austragsraten berechnen. Die gezeigten Daten umfassen die Versuche von C28. Die Darstellung über die Zeit entspricht nicht der gesamten Versuchsdauer. Das totale aktive Inventar betrug am Anfang des exp.1 16kg, für exp.2 20kg und für exp.3 31kg.</i>	<i>45</i>
<i>Abbildung 4-7: Berechnete Austragsraten beider Trägermaterialien. (a) C14, (b) C28.</i>	<i>46</i>
<i>Abbildung 4-8: TGA Kurven zur Ermittlung der Sauerstoffkapazität R_{OC}. Diese zeigen die Massenänderung von voll reduziert zu vollständig oxidiert mittels synthetischer Luft bei einer Temperatur von 950°C. Reduziert wurde mit 30vol.% Wasserstoff in Stickstoff. Die Messungen wurden mehrmals wiederholt und der Mittelwert wurde hier angegeben. (a) C14, (b) C28.</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 4-9: TGA Kurven der beiden Sauerstoffträger zur Ermittlung der CLOU-Sauerstoffkapazität R_{O_CLOU}. Diese zeigen den Temperatureinfluss des CLOU-Effektes in einem Temperaturbereich von 750°C bis 950°C. Die Werte des Sauerstoffträgers C14 stammen aus [45]. (a) C14, (b) C28.</i>	<i>48</i>
<i>Abbildung 4-10: Der erforderliche theoretischen Feststoffumlauf pro MW des Sauerstoffträgers C28 bei einem Umsatz des eingesetzten Brennstoffes von 100% (gelbe Linie), 90% (graue Linie) und 80% (orange Linie). Die eingezeichneten Punkte geben gemessene Zustände einzelner Betriebspunkte in der Pilotanlage wieder.</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 4-11: Feststoffumsatz X_{S_ULS} (orange) und X_{S_LLS} (blau), auf der Sekundärachse ΔX_S (grün) aller ermittelten Betriebspunkte (op.Pt.) der beiden Sauerstoffträger. (a) C14, (b) C28.</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 4-12: Sauerstoffträgerkapazität der beiden Trägermaterialien. Der blaue Balken stellt die minimal genutzte Kapazität dar und der gelbe die maximal genutzte Kapazität. Der schraffierte Bereich gibt den Anteil der gemessenen CLOU-Sauerstoffkapazität wieder.</i>	<i>50</i>
<i>Abbildung 4-13: Phasendiagramm vom $CaMnO_{3-\delta}$. Die Unterteilung in die Gruppen gibt die vorliegenden Kristallsysteme an: kubisch (C), tetragonal (T) und rhombisch (O) [38].</i>	<i>51</i>

Abbildung 4-14: a) Druckprofil des Sauerstoffträgers C14 op.Pt. 4.1: 80kW $\lambda = 1,4$ $T_{FR} = 950^\circ\text{C}$ $m_{\text{solid_tot}} = 55\text{kg}$ b) Druckgradient und $(1-\epsilon)$ des AR bei unterschiedlichem Feststoffumlauf: op.Pt. 3.1 ($6168\text{kg}_{\text{OC}}/\text{h}$), op.Pt. 3.2 ($4033\text{kg}_{\text{OC}}/\text{h}$) und op.Pt. 1.6 ($2789\text{kg}_{\text{OC}}/\text{h}$). 52

Abbildung 4-15: Vergleich zwischen den realen Massenstromdichten G_{S_real} (experimentell bestimmt) und den berechneten G_{S_Ap} unter der Verwendung von Δp 54

Abbildung 4-16: Realer und über Δp berechneter Feststoffumlauf der beiden Sauerstoffträger, aufgetragen über U/U_t 54

Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Temperatur. (a) C14 im Bereich von 900 bis 965°C (opPt. 1.7, opPt. 3.2, opPt. 3.9, opPt. 3.3) (b) C28 im Bereich von 850 bis 960°C (opPt. 3.14, opPt. 3.9) 56

Abbildung 4-18: Temperaturprofil über die Höhe der einzelnen Reaktoren. AR (blau), FR (rot). 57

Abbildung 4-19: Einfluss des spezifischen Inventars im FR auf den Methanumsatz. (a) C14 (opPt. 1.1 – opPt. 1.6, opPt. 2.2 – opPt. 2.11, opPt. 3.7, opPt. 4.1 – opPt. 4.4); (b) C28 (opPt. 1.1 – opPt. 1.11, opPt. 2.1 – opPt. 2.4, opPt. 3.1 – opPt. 3.4, opPt. 3.6 – opPt. 3.11; opPt. 3.14 – opPt. 3.15) 58

Abbildung 4-20: Einfluss des Verhältnisses von verfügbarem zu benötigtem Sauerstoff. (a) C14, (opPt. 1.1 - opPt. 1.6, opPt. 2.2 – opPt. 2.11) (b) C28 (opPt. 1.1 - opPt. 1.11, opPt. 2.1 – opPt. 2.9, opPt. 3.1 – opPt. 3.11, opPt. 3.15) 59

Abbildung 4-21: Einfluss des λ auf den Methanumsatz und ΔX_s . (a) C14, (opPt. 1.4 - opPt. 1.5, opPt. 1.6, opPt. 2.2) (b) C28 (opPt. 3.1, opPt. 3.2, opPt. 3.3, opPt. 3.4) 60

Abbildung 4-22: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks im AR. Die Verdünnungsreihe, bei der Stickstoff gegen Luft substituiert wurde. Der Feststoffumlauf gleich gehalten und der Sauerstoffpartialdruck vermindert wurde. (a) C14 (opPt. 3.7 - opPt. 3.8, opPt. 3.9, opPt. 3.10, opPt. 3.11) (b) C28 (opPt. 2.4, opPt. 2.5, opPt. 2.6, opPt. 2.6, opPt. 2.8, opPt. 2.9) 61

Abbildung 4-23: Gaszusammensetzung im FR-Abgas beim Betriebspunkt 2.7 des Sauerstoffträgers C14. 62

Abbildung 4-24: Gaszusammensetzung des FR-Abgases beim Betriebspunkt 3.2 des Sauerstoffträgers C28. 62

Abbildung 1: Darstellung des CLC-Reaktorsystems, mit den einzelnen Abmessungen den Druck und Temperaturmessstellen. 77

Auflistung der Tabellen

<i>Tabelle 2-1: Parameter zur Partikelbeschreibung.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabelle 2-2: Häufig verwendete dimensionslose Kennzahlen in der Wirbelschicht</i>	<i>15</i>
<i>Tabelle 3-1: Betriebs-Parameter der 120kW CLC-Versuchsanlage (zur Auslegung verwendeter Parameter basierend auf NiO-Sauerstoffträgern, siehe Pröll et al. [27]).....</i>	<i>30</i>
<i>Tabelle 3-2: Überblick über die durchgeführten Parametervariationen.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabelle 3-3: Messbereiche der Rosemount NGA 2000.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabelle 4-1: Korngrößenverteilung und Schüttdichte der beiden Sauerstoffträger und deren Veränderung nach den jeweiligen Versuchen in der Heianlage.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabelle 4-2: Zusammensetzung C14. Anteile gerechnet laut Stiometrie des C14. Der Massenanteil ist einmal mit und einmal ohne den Sauerstoffanteil angegeben.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabelle 4-3: XRF-Analysen des C14. Die angegebenen Daten wurden normalisiert, jeweils auf die Elemente Kalzium, Mangan und Magnesium.</i>	<i>41</i>
<i>Tabelle 4-4: Zusammensetzung C28. Anteile gerechnet laut Stiometrie des C28. Der Massenanteil ist einmal mit und einmal ohne den Sauerstoffanteil angegeben.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabelle 4-5: XRF- Analysen des C28. Die angegebenen Daten wurden normalisierte, jeweils auf die Elemente Kalzium, Mangan, Magnesium und Titan.</i>	<i>43</i>
<i>Tabelle 4-6: Erforderliche Daten zur Berechnung des globalen Feststoffumlaufes anhand der Druckmessung.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabelle 1: Betriebspunkte und Parametervariation der ersten Kampagne von C14.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabelle 2: Betriebspunkte und Parametervariation der zweiten Kampagne von C14</i>	<i>73</i>
<i>Tabelle 3: Betriebspunkte und Parametervariation der dritten Kampagne von C14.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabelle 4: Betriebspunkte und Parametervariation der vierten Kampagne von C14.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabelle 5: Betriebspunkte und Parameter der ersten Kampagne von C28</i>	<i>75</i>
<i>Tabelle 6: Betriebspunkte und Parameter der zweiten Kampagne von C28.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabelle 7: Betriebspunkte und Parameter der dritten Kampagne von C28</i>	<i>76</i>

Literatur

1. *IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.*
2. *Austrian Panel on Climate Change (APCC). Österreichischer Sachstandsbericht Klimawandel 2014 (AAR14). Report; 2014.*
3. *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate Change 2014: Synthesis Report of the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Report; 2014.*
4. *OECD/IEA. The role of energy in climate policy. World Energy Outlook 2008, 2008.*
5. *Leung, D.Y.C., G. Caramanna, and M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 39: p. 426-443.*
6. *Blomen, E., C. Hendriks, and F. Neele, Capture technologies: Improvements and promising developments. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 1505-1512.*
7. *IPCC, 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, New York, USA, ISBN: 13 978-0-521-68551-1.*
8. *Mattisson, T., A. Lyngfelt, and H. Leion, Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009. 3(1): p. 11-19.*
9. *Lyngfelt, A., Mattisson, T. (2005). Trestegsförbränning för ravskiljning av koldioxid. Sweden.*
10. *Wang, D. and L.S. Fan, Particle characterization and behavior relevant to fluidized bed combustion and gasification systems. Fluidized Bed Technologies for near-Zero Emission Combustion and Gasification, 2013(59): p. 42-76.*
11. *Fan, L.-S. and C. Zhu, "Principles of Gas-Solid Flows", Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, First Edition. 1998.*
12. *Hofbauer H.: Skriptum zur Vorlesung Wirbelschichttechnik Nr. 159.220.*
13. *Grace, J.R., A.A. Avidan, and T.M. Knowlton, Circulating Fluidized Beds. 1996.*
14. *Geldart, D., Types of gas fluidization. Powder Technology, 1973. 7(5): p. 285-292.*
15. *Reh, L., Verbrennung in der Wirbelschicht. Chemie Ingenieur Technik - CIT, 1968. 40(11): p. 509-515.*

16. Grace, J.R., *Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1986. **64**(3): p. 353-363.
17. 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): p. 229-244.
18. Grace, J.R. and C.J. Lim, *Properties of circulating fluidized beds (CFB) relevant to combustion and gasification systems*. 2013: p. 147-176.
19. Alghamdi, Y., et al., *Predicting the solid circulation rate in chemical looping combustion systems using pressure drop measurements*. Powder Technology, 2015. **286**: p. 572-581.
20. Kunii, D. and O. Levenspiel, *Circulating fluidized-bed reactors*. Chemical Engineering Science, 1997. **52**(15): p. 2471-2482.
21. Rhodes, M.J., et al., *Similar profiles of solid flux in circulating fluidized-bed risers*. Chemical Engineering Science, 1992. **47**(7): p. 1635-1643.
22. Lewis and Gilliland, *Production of pure carbon dioxide*. 1954.
23. Knoche, K.F. and H. Richter, *Verbesserung der Reversibilität von Verbrennungsprozessen*. Brennstoff-Wärme-Kraft 1968: p. 205-210.
24. Ishida, M., D. Zheng, and T. Akehata, *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis*. Energy, 1987. **12**(2): p. 147-154.
25. Ishida, M. and H. Jin, *A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion*. Energy, 1994. **19**(4): p. 415-422.
26. Adanez, J., et al., *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(2): p. 215-282.
27. Pröll, T., et al., *A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes*. AIChE Journal, 2009. **55**(12): p. 3255-3266.
28. Kolbitsch, P., T. Pröll, and H. Hofbauer, *Modeling of a 120kW chemical looping combustion reactor system using a Ni-based oxygen carrier*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(1): p. 99-108.
29. Kolbitsch, P., et al., *Design of a Chemical Looping Combustor using a Dual Circulating Fluidized Bed (DCFB) Reactor System*. Chemical Engineering & Technology, 2009. **32**(3): p. 398-403.
30. Bolhàr-Nordenkampf, J., et al., *Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 19-25.
31. Mayer, K., *Ilmenite and mixtures with Olivine as oxygen carriers in a chemical looping combustion pilot plant*. 2010.

32. Schanz, E., *Performance of a Fe-based oxygen carrier in a CLC Pilot Plant*. 2014.
33. Zerobin, F., *Evaluation of a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier for Chemical Looping Combustion*. 2013.
34. Hallberg, P., et al., *Chemical Looping Combustion and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Experiments in a Batch Reactor Using Spray-Dried CaMn_{1-x}MxO_{3-δ} (M = Ti, Fe, Mg) Particles as Oxygen Carriers*. *Energy & Fuels*, 2013. **27**(3): p. 1473-1481.
35. Burton, J.J. and R.L. Garten, *Advanced materials in catalysis*, in *Materials science and technology*. 1977, Academic Press, INC, New York. p. xii, 329 p.
36. Peña, M.A. and J.L.G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*. *Chemical Reviews*, 2001. **101**(7): p. 1981-2018.
37. Källén, M., et al., *CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} as Oxygen Carrier in a Gas-Fired 10 kW_{th} Chemical-Looping Combustion Unit*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(21): p. 6923-6932.
38. Leonidova, E.I., et al., *Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of CaMnO_{3-δ}*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011. **15**(5): p. 1071-1075.
39. de Diego, L.F., et al., *Reduction and Oxidation Kinetics of a CaMn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. **53**(1): p. 87-103.
40. Abad, A., et al., *Redox kinetics of CaMg_{0.1}Ti_{0.125}Mn_{0.775}O_{2.9-δ} for Chemical Looping Combustion (CLC) and Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **269**: p. 67-81.
41. Kolbitsch, P., et al., *Characterization of Chemical Looping Pilot Plant Performance via Experimental Determination of Solids Conversion*. *Energy & Fuels*, 2009. **23**(3): p. 1450-1455.
42. Bolhàr-Nordenkamp, J., et al., *Comprehensive Modeling Tool for Chemical Looping Based Processes*. *Chemical Engineering & Technology*, 2009. **32**(3): p. 410-417.
43. Seydel, P., *Modellierung der Feststoffbildung in Einzeltropfen bei der Sprühtrocknung*, in *Fakultät für Maschinenbau*. 2005, Ruhr-Universität Bochum: Bochum.
44. Vehring, R., W.R. Foss, and D. Lechuga-Ballesteros, *Particle formation in spray drying*. *Journal of Aerosol Science*, 2007. **38**(7): p. 728-746.
45. Ertl, F., *Characterization of Mn-Based oxygen carrier for chemical looping combustion: Particle properties and reactivity*. 2013.
46. Harris, A.T., J.F. Davidson, and R.B. Thorpe, *Influence of exit geometry in circulating fluidized-bed risers*. *AIChE Journal*, 2003. **49**(1): p. 52-64.

Anhang

Tabelle 1: Betriebspunkte und Parametervariation der ersten Kampagne von C14

opPt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
1.1	55	20.6	1.3	n.g.	113	949
1.1	55	20.2	1.3	n.g.	111	948
1.2	55	19.8	1.3	n.g.	118	951
1.3	55	18.4	1.5	n.g.	80	951
1.4	60	22.2	1.7	n.g.	76	946
1.5	60	20.5	1.9	n.g.	80	950
1.6	60	20.0	1.2	n.g.	76	949
1.7	60	19.7	1.4	n.g.	79	898

Tabelle 2: Betriebspunkte und Parametervariation der zweiten Kampagne von C14

Op.Pt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
2.2	55	22.9	1.4	n.g.	78	950
2.3	60	26.8	1.4	n.g.	80	950
2.4	65	29.3	1.4	n.g.	78	947
2.5	65	29.2	1.8	n.g.	60	950
2.6	65	28.4	1.8	n.g.	61	948
2.7	65	28.9	2.0	n.g.	55	948
2.8	70	32.0	1.4	n.g.	80	947
2.9	70	30.9	1.7	n.g.	68	946
2.10	70	30.6	1.8	n.g.	60	948
2.11	70	30.7	1.8	n.g.	60	947

Tabelle 3: Betriebspunkte und Parametervariation der dritten Kampagne von C14

Op.Pt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
3.1	55	23.1	1.9	n.g.	60	924
3.2	55	22.0	1.5	n.g.	59	923
3.3	55	21.8	1.5	n.g.	59	963
3.4	55	21.6	1.9	n.g.	59	962
3.5	65	29.3	1.5	n.g.	57	922
3.6	65	29.8	1.9	n.g.	60	922
3.7	65	26.7	1.8	n.g.	61	948
3.8	65	25.9	1.7	n.g.	61	947
3.9	65	25.3	1.5	n.g.	57	946
3.10	65	24.8	1.3	n.g.	57	947
3.11	65	25.0	1.2	n.g.	57	946
3.12	65	26.2	1.2	n.g.	56	944

Tabelle 4: Betriebspunkte und Parametervariation der vierten Kampagne von C14

Op.Pt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
4.1	55	23.0	1.4	n.g.	84	950
4.2	65	30.6	1.7	n.g.	61	948
4.3	65	30.9	1.9	n.g.	55	950
4.4	65	30.0	1.8	n.g.	57	949
4.5	65	28.8	1.8	n.g. + propane	83	948
4.6	65	27.8	1.4	n.g. + propane	86	949
4.7	65	27.0	1.6	n.g. + propane	85	947
4.8	65	26.2	1.4	propane	107	946
4.9	65	26.4	1.6	propane	103	948
4.10	65	27.5	1.7	propane	111	949

Tabelle 5: Betriebspunkte und Parameter der ersten Kampagne von C28

Op.Pt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
1.1	51	15.5	1.6	n.g.	83	948
1.2	51	13.7	1.4	n.g.	81	947
1.3	51	12.8	1.7	n.g.	60	947
1.4	51	12.0	1.4	n.g.	61	948
1.5	60	17.0	1.4	n.g.	84	947
1.6	60	16.0	1.5	n.g.	83	945
1.7	60	14.7	1.2	n.g.	85	947
1.8	60	14.2	1.8	n.g.	59	947
1.9	60	13.7	1.9	n.g.	59	947
1.10	60	12.7	1.2	n.g.	61	945
1.11	60	12.3	1.9	n.g.	48	944

Tabelle 6: Betriebspunkte und Parameter der zweiten Kampagne von C28

Op.Pt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
2.1	54	17.0	1.4	n.g.	62	949
2.2	54	16.3	1.6	n.g.	62	948
2.3	54	15.3	1.8	n.g.	62	947
2.4	58	17.7	1.8	n.g.	61	948
2.5	58	16.1	1.7	n.g.	62	949
2.6	58	15.5	1.5	n.g.	62	947
2.7	58	14.9	1.3	n.g.	62	948
2.8	58	14.3	1.2	n.g.	62	947
2.9	58	13.9	1.1	n.g.	62	947

Tabelle 7: Betriebspunkte und Parameter der dritten Kampagne von C28

Op.Pt.	m_{solid_total} [kg]	m_{solid_act} [kg]	λ	Fuel	P_{fuel_FR} [kW]	ϑ_{FR} [°C]
3.1	63	30.4	1.9	n.g.	61	947
3.2	63	30.0	1.8	n.g.	63	947
3.3	63	30.0	1.6	n.g.	62	948
3.4	63	29.5	1.4	n.g.	60	947
3.5	63	28.8	1.4	n.g.	60	947
3.6	63	28.0	1.2	n.g.	81	948
3.7	63	27.1	1.4	n.g.	80	947
3.8	63	26.4	1.6	n.g.	79	947
3.9	63	26.2	1.5	n.g.	61	963
3.10	63	25.7	1.4	n.g.	62	962
3.11	63	25.4	1.2	n.g.	60	962
3.12	63	24.2	1.4	propane	100	961
3.13	63	24.5	1.7	propane	101	957
3.14	63	23.0	1.6	n.g.	61	947
3.15	63	22.5	1.8	n.g.	60	947

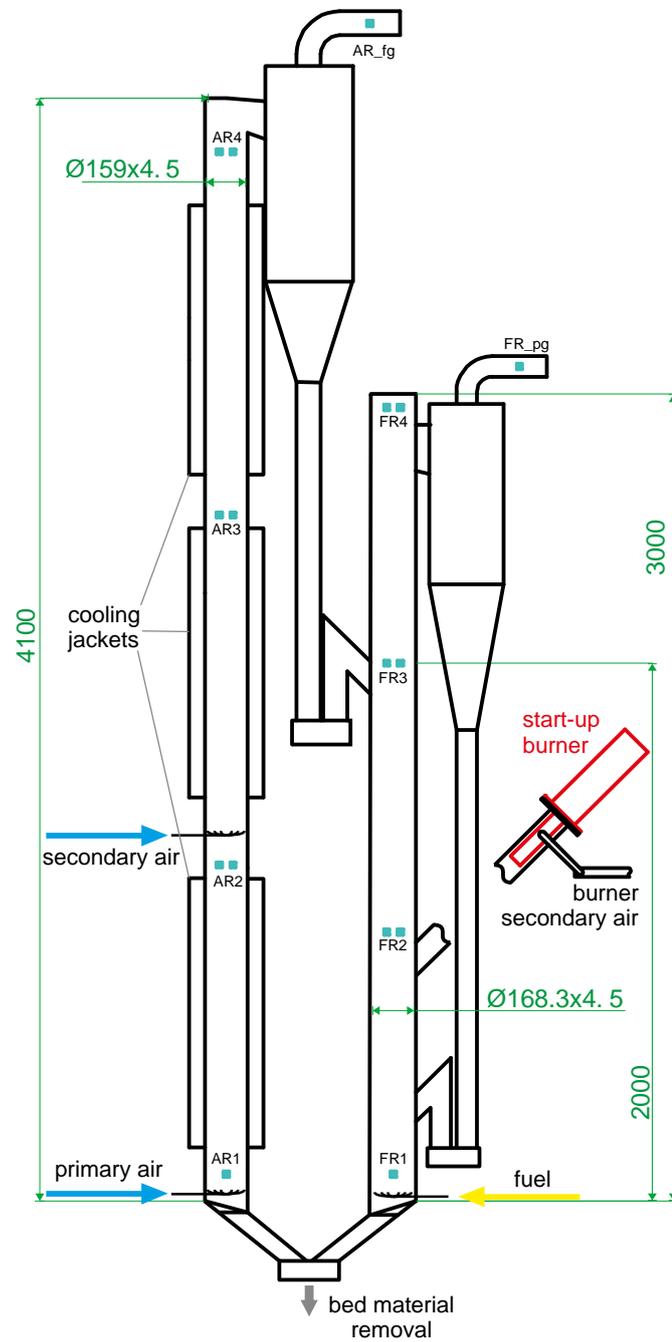


Abbildung 1: Darstellung des CLC-Reaktorsystems, mit den einzelnen Abmessungen den Druck und Temperaturmessstellen.