



1 Einleitung

Es ist zurzeit gesellschaftlich allgemein anerkannt, dass die anthropogenen CO₂-Emissionen gesenkt werden müssen, um den globalen Klimawandel auf ein akzeptables Niveau zu beschränken. Mit über 40 % der weltweiten CO₂-Emissionen trägt die energetische Nutzung von fossilen Brennstoffen zur Bereitstellung von Elektrizität und Wärme einen erheblichen Anteil am anthropogenen Klimawandel [1].

Grundsätzlich gibt es drei unterschiedliche Möglichkeiten die anthropogenen, klimarelevanten Emissionen im Kraftwerksbereich zu verringern:

- Nutzung von alternativen, klimaneutralen Primärenergieträgern
- Erhöhung der Energieeffizienz bei Energiewandlungsprozessen im Kraftwerk
- Abtrennung und klimaneutrale Speicherung des CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen

Zurzeit ist noch nicht abzusehen, ob die erst genannte Möglichkeit die globalen CO₂-Emissionen in einem ökonomisch und ökologisch sinnvollen Maße ausreichend senken kann. Im Jahre 2008 wurde 41 % der weltweiten Stromproduktion mittels des fossilen Primärenergieträgers Kohle bereitgestellt. Man geht davon aus, dass der relative Anteil bis zum Jahr 2035 auf 32 % deutlich abnehmen wird. Gleichzeitig wird prognostiziert, dass der Anteil an klimaneutralen Primärenergieträgern (regenerative Energien und Kernkraft) bei der Stromerzeugung von 32 auf 45 % zunehmen wird. Aufgrund des prognostizierten ansteigenden weltweiten Strombedarfs von 16819 TWh im Jahr 2008 auf 30329 TWh im Jahr 2035, würde dadurch der absolute Anteil der Stromerzeugung aus Kohle deutlich zunehmen [1]. Voraussichtlich kann auf die Nutzung von Kohle als Primärenergieträger mittelfristig also nicht verzichtet werden.

Die Minderung der CO₂-Emissionen durch die Verbesserung der Energieeffizienz führt dazu, dass für die gleiche bereitgestellte elektrische Energie weniger Brennstoff im Kraftwerk eingesetzt werden muss. Eine Erhöhung der Energieeffizienz von Kohlekraftwerken ist sowohl durch prozesstechnische als auch durch materialtechnische Limitierungen begrenzt [2]. Daher ist auch das CO₂-Reduktionspotential durch eine Erhöhung der Energieeffizienz eingeschränkt.

1 Einleitung

Die Abtrennung und klimaneutrale Speicherung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen (engl. Carbon Capture and Storage: CCS) ist die dritte Möglichkeit, um die CO₂-Emissionen des Energiesektors signifikant zu senken. Man unterteilt dabei nach Abbildung 1.1 in drei unterschiedliche Abtrennungstechnologiepfade: Post-Combustion, Pre-Combustion und Oxyfuel.

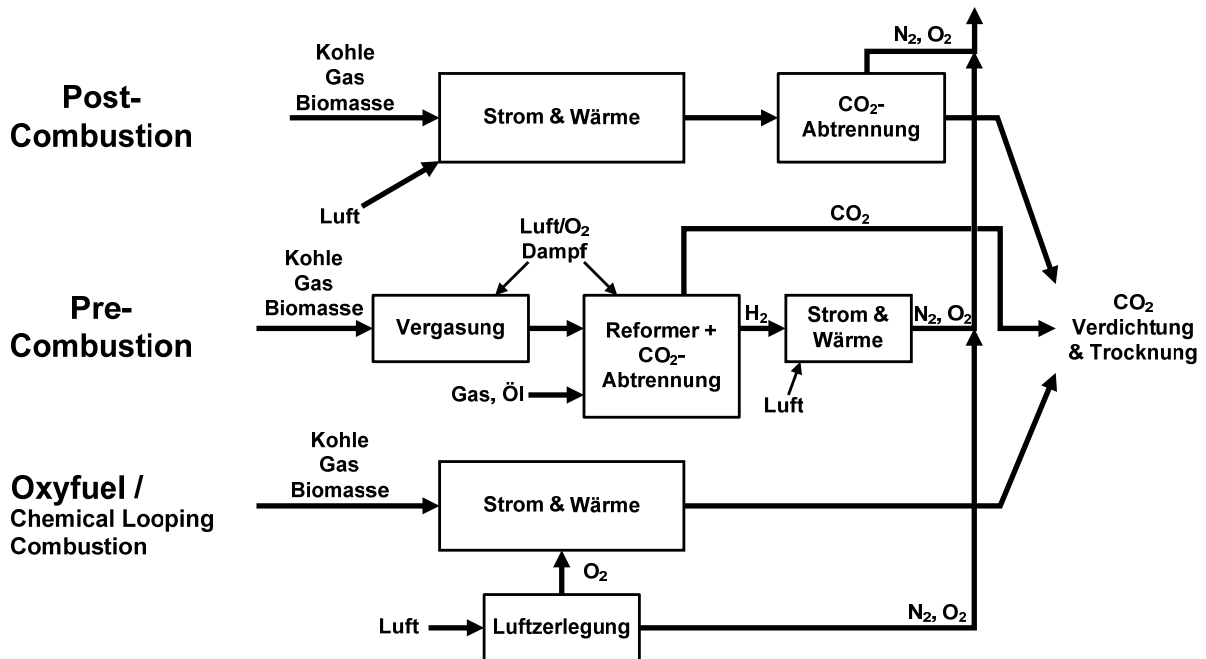


Abbildung 1.1: CO₂-Abtrennungstechnologien nach [3]

Bei den Post-Combustion-Verfahren wird das CO₂ nach der Verbrennung aus den Kraftwerksrauchgasen entfernt. Der eigentliche, konventionelle Kraftwerksprozess bleibt dabei erhalten. Bei den Pre-Combustion-Verfahren wird der feste Brennstoff zunächst vergast, das entstehende Rohgas wird aufbereitet und konvertiert, sodass das entstehende CO₂ aus dem Gasstrom abgetrennt werden kann. Das wasserstoffreiche Produktgas kann in einem GuD-Prozess verwendet werden. Das Ziel des Oxyfuel-Prozesses ist es, das CO₂ im Rauchgas aufzukonzentrieren, um eine Abtrennung zu vereinfachen. Der Brennstoff wird mittels hochkonzentrierten Sauerstoffs aus einer Luftzerlegungsanlage (LZA) in einem konventionellen Kraftwerksprozess verbrannt, sodass der Luftstickstoff das entstehende Rauchgas nicht verdünnt. Bei allen drei Technologierouten wird Energie benötigt, um das CO₂ abzutrennen bzw. den erforderlichen Druck, der für den Transport zum CO₂-Speicher benötigt wird, aufzubringen. Der Wirkungsgrad der Prozesse wird durch die zusätzliche CO₂-Abtrennung gesenkt und wirkt daher der Erhöhung der Energieeffizienz entgegen. Für genauere Ausführungen zu den unterschiedlichen Technologierouten wird auf die Literatur verwiesen [4, 5, 6, 7].



Das Verfahren des Chemical Looping Combustion (CLC) wird den Oxyfuel-Prozessen zugeordnet, da auch hier ein nahezu stickstoffreies Rauchgas erzeugt wird, um die CO₂-Abtrennung zu vereinfachen.

1.1 Motivation

Die wesentlichen zusätzlichen Wirkungsgradverluste infolge des Oxyfuel-Prozesses ($\approx 60\%$) entstehen durch die Bereitstellung des Sauerstoffs mit Hilfe einer kryogenen LZA [5]. Diese Luftzerlegung mittels externer, kryogener LZA wird beim CLC-Verfahren nicht benötigt, da der Sauerstoff intern über einen festen Sauerstoffträger bereitgestellt wird. Durch die prozessinterne Luftzerlegung entfällt die für die LZA erforderliche Kompression der Luft auf ca. 4,5 bis 5,5 bar, welche den Wirkungsgrad des konventionellen Oxyfuel-Verfahrens maßgeblich senkt. Allerdings wird durch das CLC-Verfahren in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Verfahren (siehe Abschnitt 2) im Vergleich zu einer konventionellen Verbrennung ein anderer Oxidationspfad des Brennstoffs genutzt, der großtechnisch noch nicht für die Bereitstellung elektrischer Energie verwendet wird. Durch den geänderten Reaktionspfad entstehen wiederum andere prozessbedingte Problemstellungen wie z. B. unzureichende Brennstoffumsatzgrade im gewünschten Prozessbereich, welche die Leistungsfähigkeit beeinträchtigen. Das CLC-Verfahren ist bisher nur im kleineren Maßstab ($\leq 3 \text{ MW}_{\text{th}}$) im Forschungsbereich umgesetzt bzw. untersucht worden. Dabei sind vorwiegend die technische Realisierbarkeit des Verbrennungsvorgangs mit unterschiedlichen Sauerstoffträgern und unterschiedliche Reaktorkonzepte untersucht worden. Des Weiteren ist ein Großteil der experimentellen Untersuchungen aufgrund der erhöhten Komplexität des Prozesses bei festen Brennstoffen bisher nur mit gasförmigen Brennstoffen durchgeführt worden.

Auch die Analysen eines CLC-Gesamtprozesses sind in erster Linie für gasförmige Brennstoffe durchgeführt worden [8, 9]. Für feste Brennstoffe werden in der Literatur indirekte Konzepte vorgeschlagen. Zunächst wird dabei der feste Brennstoff in einem externen Vergaser vergast und anschließend die Vergasungsprodukte in einem CLC-Prozess umgesetzt [10, 11]. Konzepte für einen kohlebefeuchten CLC-Gesamtprozess mit direkter Umsetzung des Brennstoffs innerhalb des CLC-Prozesses sind bisher kaum veröffentlicht worden. Fillman et al. berechnen in einer Studie Gesamtprozesswirkungsgrade von etwa 36-42 % und CO₂-Abtrennungsraten von 77,9-99,1 % [12]. Morin et al. geben einen Gesamtwirkungsgrad von 41,5 % bei einer CO₂-Abtrennungsrate von



98 % an [13]. Diese Kennzahlen deuten ein hohes Wirkungsgradpotential an, wobei eine angestrebte CO₂-Abtrennungsrate von 90 % nur teilweise erreicht wird.

Um einen Überblick bzw. Ausblick auf die mögliche Leistungsfähigkeit eines kohlebeheizten CLC-Verfahrens zu erhalten, wird in dieser Arbeit das Verfahren unter realitätsnahen Randbedingungen und unter Berücksichtigung der zurzeit abzusehenden, prozessinternen Problemstellungen untersucht. Als Basis für alle Untersuchungen dient der Brennstoff Steinkohle. Dazu werden die wichtigsten Prozessparameter analysiert und deren Auswirkungen auf den Gesamtprozesswirkungsgrad sowie auf die erreichbaren CO₂-Abtrennungsraten dargestellt.

1.2 Vorgehensweise

Aufgrund des Entwicklungsstandes des CLC-Verfahrens und des fehlenden direkten Referenzprozesses (Vergleichsprozess ohne CO₂-Abtrennung) wird ein Vergleich mit anderen CO₂-Abtrennungstechnologien erschwert bzw. ist eine Aussage über den Wirkungsgradverlust durch die CO₂-Abtrennung nur bedingt möglich. Der Vergleich zu anderen Technologierouten muss direkt über den Gesamtwirkungsgrad und über die erreichbare CO₂-Abtrennungsrate bzw. die spezifischen CO₂-Emissionen erfolgen. Als Basis für die Verstromung der generierten Wärme dient in dieser Arbeit ein konventioneller Dampfkraftprozess, der den derzeitigen Stand der Technik für staubgefeuerte Steinkohlekraftwerke dargestellt. Über den Vergleich des verwendeten Dampfkraftprozesses kann der Bezug zu alternativen CCS-Technologierouten hergestellt werden, bei denen die generierte Wärme vergleichbar gut in elektrische Leistung umgewandelt wird. Somit wird gewährleistet, dass für die Bewertung des CLC-Prozesses vergleichbare Randbedingungen verwendet werden. Als Basis für den in dieser Arbeit verwendeten Wasser-/Dampfkreislauf dient die Studie zum Referenzkraftwerk NRW [14].

Zunächst werden in Abschnitt 2 die beiden wesentlichen Prozessarten des CLC-Verfahrens erläutert. Danach werden der Stand der experimentellen Forschung sowie mögliche Sauerstoffträger dargestellt. Zusätzlich werden die benötigten Kennzahlen erläutert, um den CLC-Prozess im Technikumsmaßstab umfassend beschreiben zu können.

In Abschnitt 3 werden die in dieser Arbeit entwickelten Gesamtprozessmodelle des CLC-Prozesses sowie der Stand der Technik der benötigten Teilprozesse (Wasser-/Dampfkreislauf, CO₂-Aufbereitung und Verdichtung sowie zusätzliche kryogene LZA)



dargelegt. Anschließend erfolgt die Berechnung der für die Modellierung der CO₂-Aufbereitung erforderlichen Mischungsparameter.

Die Beschreibung der Modellerstellung des eigentlichen CLC-Prozesses und der weiteren Teilprozesse erfolgt in Abschnitt 4. Ausgehend von der Ermittlung des Standes der Technik sowie der Ergebnisse aus den Abschnitten 2 und 3 werden insgesamt vier unterschiedliche CLC-Prozessvarianten unter Beachtung unterschiedlicher Brennstoffumsätze im Brennstoffreaktor modelliert.

Die umfassende Auswertung der in Abschnitt 3 und 4 erläuterten CLC-Gesamtprozessmodelle erfolgt in Abschnitt 5. Dabei werden zunächst die Teilergebnisse, die sich aus der Modellierung des eigentlichen CLC-Prozesses ergeben, analysiert und anschließend die Gesamtprozessergebnisse diskutiert. Abschließend erfolgt der Vergleich mit dem Referenzprozess und dem konventionellen Oxyfuel-Prozess.

Abweichend von den in Abschnitt 4 definierten Randbedingungen wird in Abschnitt 6 der Einfluss weiterer Prozessparameter auf den CLC-Gesamtprozess untersucht. Mit Hilfe einer ausgewählten Prozessvariante werden sowohl der Einfluss alternativer Prozessgestaltungen als auch unterschiedlicher festgelegter Randbedingungen, wie z. B. Druckverlust oder Brennstoffwahl, auf den Gesamtprozess untersucht. Auf diese Weise wird ein umfassendes Gesamtergebnis für den CLC-Prozess erstellt.





2 Grundlagen Chemical Looping Combustion

Das Grundprinzip des CLC-Prozesses, die Oxidation von Brennstoffen mittels fester Sauerstoffträger, ist bereits länger bekannt und wird in anderen Zusammenhängen z. B. zur Reduktion von Eisenerz in Hochofenprozessen angewendet. Lewis et al. veröffentlichten bereits in den 40er und 50er Jahren des 20. Jahrhunderts Patente über Verfahren zur Herstellung von hochreinem CO₂ aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen mittels Oxidation durch Kupferoxide und kontinuierlicher Regeneration der Oxide durch Luft [15]. Zunächst wird der CLC-Prozess von Ishida et al. 1987 als auch von Knoche und Richter, 1968 und 1983, als eine Möglichkeit betrachtet, die Entropiezunahme, die mit einer konventionellen Verbrennung einhergeht zu senken und somit die Effizienz des Verbrennungsvorgangs zu erhöhen [16, 17, 18]. Für die CO₂-Abtrennung im Kraftwerksbereich wird das CLC-Verfahren aufgrund der prozessinternen Gastrennung und dem damit verbundenen Aufkonzentrieren des CO₂ im Rauchgas erstmals von Ishida et al. 1994 vorgeschlagen [19]. Mit dem Ziel das CLC-Verfahren für eine Anwendung zur CO₂-Abtrennung in der Kraftwerkstechnik zu untersuchen, sind zunächst einige experimentelle Studien mit gasförmigen Brennstoffen durchgeführt worden [20, 21, 22, 23]. Die ersten kontinuierlichen Untersuchungen mit festen Brennstoffen wurden 2008 von Berguerand et al. veröffentlicht [24, 25, 26].

2.1 Chemical Looping Combustion-Prozess

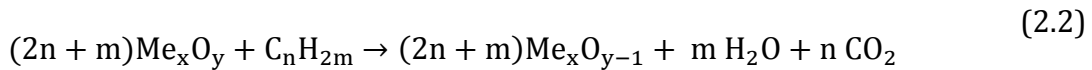
Der eigentliche CLC-Prozess besteht, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, aus zwei getrennt voneinander betriebenen Reaktoren (Luft- und Brennstoffreaktor). Ein fester Sauerstoffträger zirkuliert stetig zwischen beiden Reaktoren, um den Sauerstoff für die Oxidation des Brennstoffs innerhalb des Brennstoffreaktors bereitzustellen. Der Sauerstoffträger wird dabei kontinuierlich im Luftreaktor nach der Reaktionsgleichung (2.1) oxidiert und im Brennstoffreaktor nach der Reaktionsgleichung (2.2) reduziert. Der Brennstoff dient so als Reduktionsmittel für den festen Sauerstoffträger [26].

2 Grundlagen Chemical Looping Combustion

Luftreaktor:



Brennstoffreaktor:



Auf diese Weise entstehen ein sauerstoffabgereicherter Luftstrom (im Folgenden als Rauchgasstrom des Luftreaktors bezeichnet), der den Luftreaktor verlässt, und ein CO₂-reicher Rauchgasstrom, der den Brennstoffreaktor verlässt. Idealerweise besteht der Rauchgasstrom des Brennstoffreaktors ausschließlich aus Oxidationsprodukten des verwendeten Brennstoffs sowie aus den im Brennstoff enthaltenen Begleitkomponenten, z. B. N₂. Aufgrund der großen Sauerstoffträgermassenströme, die zwischen beiden Reaktoren transportiert werden müssen, und aufgrund des guten Wärme- und Stoffübergangs sind beide Reaktoren in der Regel als Wirbelschicht ausgeführt. Da der Luft- und der Brennstoffreaktor sowohl hinsichtlich der Reaktionstechnik als auch der Fluidodynamik stark unterschiedlichen Anforderungen unterliegen, sind beide Reaktoren zumeist deutlich unterschiedlich ausgelegt.

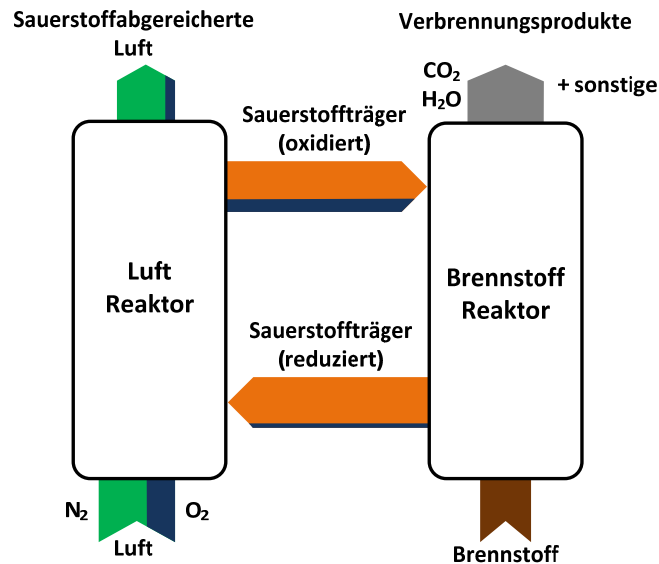


Abbildung 2.1: Schema des Chemical Looping Combustion-Verfahrens [27]

Im Luftreaktor wird zum einen der Sauerstoffträger durch den im Überschuss zugeführten Luftsauerstoff oxidiert und in der Regel gleichzeitig auf eine bestimmte geodätische Höhe gefördert, um den Transport in den Brennstoffreaktor zu ermöglichen [26, 28]. Im Vergleich zu einer konventionellen Feuerung ist dabei der eintretende



Gasmassenstrom größer als der austretende, da der Sauerstoff an den festen Sauerstoffträger abgegeben wird und somit der Gasmassenstrom abnimmt. Im anschließenden Zyklon werden die festen Sauerstoffträger größtenteils vom Gasstrom getrennt und über eine Feststoffschleuse, in der Regel ein Siphon, dem Brennstoffreaktor zugeführt.

Im Brennstoffreaktor findet die Oxidation des Brennstoffs statt. Je nach Wahl des Sauerstoffträgers können dabei unterschiedliche Reaktionspfade eingeschlagen werden (vgl. Abschnitt 2.2). Werden feste Brennstoffe im Prozess verwendet, muss der Brennstoffreaktor über eine zusätzliche Rauchgasrezirkulation oder über die Zuführung von Wasserdampf fluidisiert werden (vgl. Abbildung 2.5). Der reduzierte Sauerstoffträger wird wiederum über eine Feststoffschleuse zurück in den Luftreaktor geführt. Um eine ausreichende Verweilzeit des festen Brennstoffs und des Sauerstoffträgers innerhalb des Brennstoffreaktors zu gewährleisten, wird der Brennstoffreaktor im Vergleich zum Luftreaktor häufig mit deutlich geringeren Anströmgeschwindigkeiten betrieben sowie mit einem größeren Durchmesser ausgelegt [26, 28].

2.2 Sauerstoffträger

Neben dem Reaktorkonzept ist der Sauerstoffträger entscheidend für den Betrieb eines CLC-Prozesses. Die einzelnen Sauerstoffträgerpartikel sind aufgrund der hohen Betriebstemperaturen, den wechselnden Betriebsatmosphären im Luft- und im Brennstoffreaktor, der wechselnden Sauerstoffaufnahme und -abgabe und der damit verbundenen Volumenänderung sowie des mechanischen Abriebs starken Belastungen innerhalb des CLC-Prozesses ausgesetzt. Der Sauerstoffträger sollte daher u. a. folgende Kriterien erfüllen:

- hohe mechanische und thermische Stabilität
- geringe Agglomerationsneigung
- hohe Reaktivität
- hohe Sauerstofftransportkapazität
- kostengünstig und umweltverträglich

Die mechanische und thermische Stabilität beeinflussen den Verlust an Sauerstoffträger während des Betriebs und somit den Bedarf an neuem Sauerstoffträgermaterial. Der Sauerstoffträger sollte auch in Verbindung mit Asche möglichst keine Agglomerate innerhalb des Prozesses ausbilden, um die Fluidisierung des Bettmaterials in den unterschiedlichen Bereichen des Prozesses nicht negativ zu beeinflussen. Eine hohe Reak-



2 Grundlagen Chemical Looping Combustion

tivität führt zu einem hohen Umsatz des verwendeten Brennstoffs sowie der zugeführten Luft und somit zu einem höheren Wirkungsgrad des Gesamtprozesses. Die Sauerstofftransportkapazität R_0 (2.3) ist ein Maß dafür, wie viel Sauerstoff ein Sauerstoffträgerpartikel in den Brennstoffreaktor transportieren kann [28]. Eine hohe Sauerstofftransportkapazität kann den benötigten zirkulierten Sauerstoffträgermassenstrom verringern und damit den Eigenbedarf des Systems minimieren.

$$R_0 = \frac{m_{0,ox} - m_{0,red}}{m_{0,ox}} \quad (2.3)$$

Zusätzlich sollte der verwendete Sauerstoffträger möglichst kostengünstig verfügbar sein. Außerdem sollte die Umweltverträglichkeit – insbesondere hinsichtlich des Abriebs in Kombination mit den Verunreinigungen, die sich durch die Vermischung mit verbrennlichen Bestandteilen aus dem Brennstoff ergeben, – gewährleistet sein.

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialien, die als Sauerstoffträgermaterial für das CLC-Verfahren untersucht werden. Dies gilt insbesondere für die Verwendung von gasförmigen Brennstoffen. In Tabelle 2.1 sind einige ausgewählte Beispiele zusammengefasst. Hauptsächlich werden die Oxide der Übergangsmetalle Ni, Fe, Co, Cu und Mn auf die Eignung für den CLC-Prozess untersucht. Da Ni/NiO- und Co-Stäube als krebserregend gelten, werden sie vermutlich für einen großtechnischen Einsatz im Kraftwerksbereich nicht in Frage kommen, da ein gewisser Anteil entweichen würde und nicht mit vertretbarem Aufwand zurückgehalten werden kann [29, 30].

Die Sauerstoffträger können zunächst in synthetisch hergestellte Partikel und in Sauerstoffträger natürlichen Ursprungs unterteilt werden. Bei der Herstellung der synthetischen Sauerstoffträger wird das aktive Material auf ein weitestgehend inertes Trägermaterial aufgebracht, um die Stabilität der Partikel zu gewährleisten. Neben dem in Tabelle 2.1 aufgeführten Al_2O_3 werden dabei auch die bereits in der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien wie SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 oder $MgAl_2O_4$ eingesetzt [31].

Aufgrund der vergleichsweise hohen Herstellungskosten ist man bemüht, kostengünstigere Materialien wie Eisenerze oder Abfallprodukte aus der metallverarbeitenden Industrie einzusetzen [26, 32]. Insbesondere das im Wesentlichen aus Fe_2O_3 und $FeTiO_3$ bestehende Ilmenit wird dabei aufgrund der vergleichsweise hohen Sauerstofftransportkapazität häufig untersucht [26, 33].

Tabelle 2.1: Ausgewählte Sauerstoffträgermaterialien

Aktives Material	Anteil aktives Material in Ma.-%	Inertes Trägermaterial	Brennstoff	Sauerstofftransportkapazität
NiO/Ni	60	NiAl ₂ O ₄	Kohle, CH ₄	0,13 [33, 34]
Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	60	Al ₂ O ₃	Kohle	0,02 [33]
CoO/Co	34,8	Al ₂ O ₃	CH ₄	0,07 [35]
CuO/Cu	13	Al ₂ O ₃	CH ₄ , CO, H ₂	0,02 [36]
CuO/Cu ₂ O	60	ZrO ₂	Kohle	0,04 [33, 37]
Mn ₃ O ₄ / MnO	29,4	Al ₂ O ₃	CH ₄	0,02 [35]
Ilmenit	-	-	Kohle	0,04-0,05 [38, 39] ¹
Eisenerz	-	-	Kohle	0,03 [33, 40] ¹
CaSO ₄ /CaS	-	-	CH ₄	0,47 [41, 42] ¹

Neben den erwähnten Metalloxiden werden in der Literatur auch die Sulfatverbindungen der Elemente Ca, Sr und Ba als Sauerstoffträgermaterial vorgeschlagen [41, 42, 43]. Die Anzahl der Veröffentlichungen ist allerdings gering. Lediglich das Sauerstoffträgersystem CaSO₄/CaS wird in größerem Umfang untersucht, da es sich durch eine hohe Sauerstofftransportkapazität auszeichnet, bereits aus der Direktentschwefelung in konventionellen Wirbelschichtfeuerungen bekannt ist und somit als kostengünstige Alternative zu den Metalloxiden gilt [41, 42, 44].

Im Laufe des Betriebs durchläuft der Sauerstoffträger häufig eine Strukturänderung, sodass sich die ursprünglichen Eigenschaften wie Porosität und Dichte, Bruchfestigkeit und die spezifische Oberfläche deutlich verändern können. So wird bei der Aktivierung von Ilmenit über mehrere Zyklen festgestellt, dass die ursprüngliche Sauerstofftransportkapazität von etwa 4 auf 2 % absinkt, wobei sich gleichzeitig die Reaktivität des Sauerstoffträgers deutlich erhöht [39]. Beides ist auf eine Ausbildung einer äußeren Schale aus Fe₂O₃ auf dem Partikel zu erklären [39]. Zusätzlich können sich andere Oxide wie z. B. MgFeAlO₄ bei Verwendung von Fe₂O₃ auf MgAl₂O₃ oder wie bei Verwendung von Ilmenit TiO₂ und Fe₂TiO₅ ausbilden [33, 39, 40]. Neben reinen Sauerstoffträgern, die nur ein bestimmtes Metalloxid als aktives Material verwenden, werden auch Kom-

¹ Sauerstoffträger natürlichen Ursprungs (Ilmenit, Eisenerze oder CaSO₄) können in ihren Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Reinheit und ihren Begleitstoffen variieren.