



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech

Schlussbericht vom 14.01.2021

Gas Switching Technologie für das beschleunigte Scale-up von chemical looping-basierten Prozessen (GaSTech)

Zusammenfassung der Aktivitäten des WP1
(Materialauswahl, -untersuchung, und -herstellung)



Quelle: www.act-ccs.eu



Datum: 25.11.2020

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Schweizerische Eidgenossenschaft, handelnd durch das

Bundesamt für Energie BFE

Pilot-, Demonstrations- und Leuchtturmprogramm

CH-3003 Bern

www.bfe.admin.ch

Subventionsempfänger:

ETH Zürich, Laboratory of Energy Science and Engineering

Prof. Christoph Rüdiger Müller

Leonhardstrasse 21, CH-8092 Zürich

www.es.e.mavt.ethz.ch

Autoren:

Dr. Felix Donat, ETH Zürich, Laboratory of Energy Science and Engineering, donatf@ethz.ch

Prof. Christoph R. Müller, ETH Zürich, Laboratory of Energy Science and Engineering,
muelchri@ethz.ch

BFE-Programmleitung: Dr. Men Wirz, men.wirz@bfe.admin.ch

BFE-Projektbegleitung: Gunter Siddiqi, gunter.siddiqi@bfe.admin.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/501550-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern

Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Zusammenfassung

Aufgrund des durch die Aktivitäten des Menschen verursachten Klimawandels sind die Bestrebungen gross, den stetig steigenden Energiebedarf durch nachhaltige, emissionsarme und erneuerbare Technologien zu decken. Entsprechende Ziele sind in der klimapolitischen Ausrichtung der meisten Industrieländer definiert, beispielsweise hat der Bundesrat der Schweiz 2019 beschlossen, dass die Schweiz ihre Treibhausgasemissionen (insbesondere CO₂) bis 2050 auf Netto-Null absenken soll. Eine Energieversorgung durch 100 % erneuerbare Energien ist europaweit bis 2050 unrealistisch und mit dem gegenwärtigen und prognostizierten Energiebedarf nicht vereinbar. Fossile Brennstoffe werden deshalb in den nächsten Jahrzehnten weiterhin eine grosse Rolle spielen, und es gilt hier Lösungen zu finden und implementieren um deren Nutzung so umwelt- und klimafreundlich wie möglich zu gestalten.

CO₂ Abscheidetechnologien spielen in diesem Zusammenhang eine bedeutende Rolle und können einen grossen Beitrag leisten, CO₂ Emissionen in die Atmosphäre zu reduzieren. Chemical looping ist eine Hochtemperatur CO₂ Abscheidetechnologie der zweiten Generation und steht im Fokus des Projekts «GaSTech» - einer internationalen Zusammenarbeit bestehend aus sieben Projektpartnern aus sechs europäischen Ländern, inkl. zwei Industrieunternehmen. Chemical looping ermöglicht bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen (z.B. CH₄) durch die Nutzung von Metalloxiden – Sauerstoffträger genannt – die Abscheidung des im Prozess gebildeten CO₂ ohne zusätzlichen energetischen Aufwand; die Sauerstoffträger werden dabei zyklisch reduziert und oxidiert. Das chemical looping Konzept wurde in den letzten Jahren durch Sauerstoffträger mit günstigen thermodynamischen Eigenschaften um eine Vielzahl von möglichen Umwandlungsreaktionen erweitert, von denen im GaSTech Projekt vier näher untersucht werden unter Verwendung des «gas switching» Konzepts. Gas switching ist der Überbegriff für eine Technologieplattform, die durch modularisiertes Reaktordesign das Scale-up von chemical looping Prozessen beschleunigen soll. Ziel des Projekts ist die Demonstration der Umsetzbarkeit der entsprechenden vier gas switching Prozesse: (i) Wasserstoffproduktion (gas switching water splitting, GSWS), (ii) Reformierung zur Synthesegasproduktion (gas switching reforming, GSR) mit anschliessender Weiterverarbeitung zu Wasserstoff, (iii) Sauerstoffproduktion (gas switching oxygen production, GSOP) und (iv) Verbrennung zur CO₂-freien Stromerzeugung (gas switching combustion, GSC).

In dem den schweizerischen Projektpartner (ETH Zürich, Laboratory of Energy Science and Engineering, LESE) betreffenden Arbeitspaket (WP1) wurden zusammen mit dem Industrieunternehmen Euro Support Advanced Materials B.V. (NL) geeignete Sauerstoffträger entwickelt, detailliert charakterisiert und durch das Sprühtrocknungsverfahren in Partikelform (sandkorngross) in kg Mengen (bis zu 50 kg) produziert. Die produzierten Sauerstoffträgerpartikel wurden im entsprechenden gas switching Reaktorsystem durch die Projektpartner unter Prozessbedingungen untersucht (WP2), die Prozesse modelliert (WP3) und hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit untersucht (WP4), um zuletzt durch einen Industriepartner einen Business Case zu erstellen (WP5).

Geeignete Sauerstoffträger müssen über eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität verfügen (d.h. die Menge an Gittersauerstoff der an den Reduktions- und Oxidationsreaktion teilnimmt), eine hohe Reaktivität besitzen um die Reduktionsmittel (i.d.R. CH₄) bzw. Oxidationsmittel möglichst vollständig umzuwandeln, und v.a. über eine sehr hohe Langzeitstabilität verfügen. Die Untersuchungen des WP1 haben gezeigt, dass trotz umfangreicher Literatur (> 2000 Publikationen) die darin beschriebenen Sauerstoffträgerkompositionen nur bedingt verwendet werden können, da meistens Vereinfachungen hinsichtlich der Reaktionsbedingungen und Materialherstellung getroffen wurden, welche einen stabilen Prozess unter industriell relevanten Bedingungen nicht zulassen. Die Materialneuentwicklungen innerhalb des WP1 waren deshalb deutlich umfangreicher als vorgesehen; insgesamt wurden > 100



neue Materialkompositionen untersucht. Die entwickelten Sauerstoffträger wurden im LESE ausführlich untersucht mit Fokus auf die kompositionelle Langzeitstabilität, die Sinterbeständigkeit und die Selektivität bzgl. der Reaktionsprodukte des CH_4 mit dem Gittersauerstoff. Die Demonstrationsexperimente des WP2 wurden mithilfe eines kleinen Wirbelschichtreaktors emuliert. Für jeden gas switching Prozess wurden die vielversprechendsten Materialkompositionen durch das Sprühtrocknungsverfahren und den Einsatz kostengünstiger Rohstoffe hergestellt, wobei das Herstellungsverfahren mit Blick auf die zu erzielende hohe mechanische Stabilität und die kompositionelle Homogenität der verschiedenen Sauerstoffträger angepasst wurde. Insgesamt wurden mehr als 200 kg sprühgetrocknete Sauerstoffträgerpartikel erfolgreich hergestellt und an die Projektpartner für die Demonstrationsexperimente ausgeliefert.

Als vielversprechendste gas switching Prozesse wurden GSC und GSR (bzw. als Variante GSPOX, gas switching partial oxidation) identifiziert, da die entsprechenden Sauerstoffträgerpartikel (jeweils auf Perowskit-Basis) die höchste Langzeitstabilität aufwiesen und die Prozesse teilweise autotherm realisiert werden können. Für GSPOX konnte beispielsweise eine zyklische Stabilität von über 4000 Reaktionszyklen (> 45 Tage) demonstriert werden. Während dieser Zeit wurde CH_4 vollständig zu CO und H_2 (während der Reduktion der Sauerstoffträger), bzw. CO_2 vollständig zu CO (während der Oxidation der Sauerstoffträger) umgewandelt. Durch die WP3, WP4 und WP5 wurde gezeigt, dass die gas switching Prozesse teilweise höhere Energieeffizienzen aufweisen als die entsprechenden konventionellen Prozesse, und dabei anfallendes CO_2 abscheiden. Anwendungspotential besteht für diese beiden Prozesse dort, wo Energie ohne CO_2 Emissionen produziert werden soll, bzw. H_2 und CO als Einsatzstoffe verwendet werden und eine Infrastruktur für die Reduktionsmittel Erdgas oder Biogas bereits existiert. Durch das WP1 wurde gezeigt, dass stabile, reaktive Sauerstoffträgerpartikel für verschiedene Prozesskonfigurationen mittels skalierbarer Sprühtrocknung produziert werden können, sodass die Herstellung der Sauerstoffträgerpartikel der Weiterentwicklung der Technologie nicht im Wege steht.

Résumé

En raison du changement climatique provoqué par les activités humaines, de grands efforts sont déployés pour répondre à la demande énergétique en constante augmentation grâce à des technologies durables, à faible taux d'émission et renouvelables. Des objectifs correspondants sont définis dans l'orientation de la politique climatique de la plupart des pays industrialisés. Par exemple, le Conseil fédéral suisse a décidé en 2019 que la Suisse devrait réduire ses émissions de gaz à effet de serre (en particulier le CO_2) à zéro net d'ici 2050. Un approvisionnement énergétique provenant à 100 % d'énergies renouvelables d'ici 2050 est irréaliste dans toute l'Europe et incompatible avec la demande énergétique actuelle et prévue. Les combustibles fossiles continueront donc à jouer un rôle majeur dans les décennies à venir, et des solutions doivent être trouvées et mises en œuvre pour rendre leur utilisation aussi écologique et climatique que possible.

Les technologies de captage du CO_2 jouent un rôle important dans ce contexte et peuvent contribuer de manière significative à la réduction des émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Le bouclage chimique est une technologie de capture du CO_2 à haute température de deuxième génération et est au centre du projet "GaSTech" – une collaboration internationale composée de sept partenaires de projet de six pays européens, dont deux entreprises industrielles. Le bouclage chimique permet de capturer le CO_2 formé lors de la conversion des hydrocarbures (par exemple le CH_4) par l'utilisation d'oxydes métalliques – appelés transporteurs d'oxygène – sans effort énergétique supplémentaire; les transporteurs d'oxygène sont cycliquement réduits et oxydés. Le concept de bouclage chimique a été étendu ces dernières années par des transporteurs d'oxygène aux propriétés thermodynamiques favorables pour



inclure une variété de réactions de conversion possibles, dont quatre sont étudiées plus en détail dans le projet GaSTech en utilisant le concept de "commutation de gaz". La commutation des gaz est le terme générique d'une plateforme technologique qui vise à accélérer l'extension des processus de bouclage chimique grâce à une conception modulaire des réacteurs. L'objectif du projet est de démontrer la faisabilité des quatre processus de changement de gaz correspondants : (i) production d'hydrogène (Gas switching water splitting, GSWS), (ii) reformage pour la production de gaz de synthèse (Gas switching reforming, GSR) avec transformation ultérieure en hydrogène, (iii) production d'oxygène (Gas switching oxygen production, GSOP), et (iv) combustion pour la production d'électricité sans CO₂ (Gas switching combustion, GSC).

Dans le lot de travail (WP1) concernant le partenaire suisse du projet (ETH Zurich, Laboratoire de science et d'ingénierie de l'énergie, LESE), des transporteurs d'oxygène appropriés ont été développés en collaboration avec l'entreprise industrielle Euro Support Advanced Materials B.V. (NL), caractérisés en détail et produits en quantités de kg (jusqu'à 50 kg) par le procédé de séchage par pulvérisation sous forme de particules (taille des grains de sable). Les partenaires du projet ont étudié les particules porteuses d'oxygène produites dans le système de réacteur à commutation de gaz correspondant dans des conditions de processus (WP2), les processus ont été modélisés (WP3) et étudiés du point de vue de leur efficacité économique (WP4), afin de créer finalement un dossier commercial par un partenaire industriel (WP5).

Les transporteurs d'oxygène appropriés doivent avoir une grande capacité de stockage de l'oxygène (c'est-à-dire la quantité d'oxygène du réseau participant à la réaction de réduction et d'oxydation), une grande réactivité afin de convertir les agents réducteurs (généralement le CH₄) ou les agents oxydants aussi complètement que possible, et surtout avoir une très grande stabilité à long terme. Les recherches du WP1 ont montré qu'en dépit d'une littérature abondante (> 2000 publications), les compositions de porteurs d'oxygène qui y sont décrites ne peuvent être utilisées que dans une mesure limitée, car la plupart des simplifications ont été faites en ce qui concerne les conditions de réaction et la production de matériaux, qui ne permettent pas un processus stable dans des conditions industrielles pertinentes. Les nouveaux développements de matériaux au sein du WP1 ont donc été beaucoup plus étendus que prévu ; au total, plus de 100 nouvelles compositions de matériaux ont été étudiées. Les transporteurs d'oxygène développés ont été étudiés en détail dans le LESE en se concentrant sur la stabilité de la composition à long terme, la résistance au frittage et la sélectivité en ce qui concerne les produits de réaction du CH₄ avec l'oxygène du réseau. Les expériences de démonstration du WP2 ont été reproduites à l'aide d'un petit réacteur à lit fluidisé. Pour chaque procédé de changement de gaz, les compositions de matériaux les plus prometteuses ont été préparées par le procédé de séchage par pulvérisation et l'utilisation de matières premières peu coûteuses, en adaptant la procédure de fabrication en fonction de la grande stabilité mécanique à atteindre et de l'homogénéité de composition des différents porteurs d'oxygène. Au total, plus de 200 kg de particules porteuses d'oxygène séchées par pulvérisation ont été produites avec succès et livrées aux partenaires du projet pour des expériences de démonstration.

La CGC et la GSR (ou, comme variante de la GSPOX, l'oxydation partielle par commutation de gaz) ont été identifiées comme les procédés de commutation de gaz les plus prometteurs, car les particules porteuses d'oxygène correspondantes (chacune basée sur la pérovskite) présentent la plus grande stabilité à long terme et les procédés peuvent être partiellement mis en œuvre de manière autothermique. Pour le GSPOX, par exemple, une stabilité cyclique de plus de 4000 cycles de réaction (> 45 jours) a pu être démontrée. Pendant cette période, le CH₄ a été complètement converti en CO et H₂ (pendant la réduction des transporteurs d'oxygène), ou le CO₂ a été complètement converti en CO (pendant l'oxydation des transporteurs d'oxygène). Il a été démontré par les WP3, WP4 et WP5 que les procédés de changement de gaz ont des rendements énergétiques partiellement plus élevés que les procédés conventionnels correspondants, et qu'ils permettent de capturer le CO₂ produit dans le



processus. Il existe un potentiel d'application pour ces deux procédés, où l'énergie doit être produite sans émission de CO₂, ou bien l'H₂ et le CO sont utilisés comme matière première et une infrastructure pour les agents réducteurs que sont le gaz naturel ou le biogaz existe déjà. Le WP1 a montré que des particules porteuses d'oxygène stables et réactives peuvent être produites pour différentes configurations de processus au moyen d'un séchage par pulvérisation à échelle variable, de sorte que la production des particules porteuses d'oxygène n'entrave pas le développement ultérieur de la technologie.

Summary

Due to climate change caused by man's activities, efforts are high to meet the steadily increasing energy demand with sustainable, low-emission and renewable technologies. Corresponding targets are defined in the climate policy orientation of most industrialized countries, for example, the Federal Council of Switzerland decided in 2019 that Switzerland should reduce its greenhouse gas emissions (especially CO₂) to net zero by 2050. An energy supply from 100% renewables by 2050 is unrealistic across Europe and incompatible with current and projected energy demand. Fossil fuels will therefore continue to play a major role in the coming decades, and solutions must be found and implemented to make their use as environmentally and climate friendly as possible.

CO₂ capture technologies play an important role in this context and can make a major contribution to reducing CO₂ emissions into the atmosphere. Chemical looping is a second-generation high-temperature CO₂ capture technology and is the focus of the "GaSTech" project – an international collaboration consisting of seven project partners from six European countries, including two industrial companies. Chemical looping enables the capture of CO₂ formed during the conversion of hydrocarbons (e.g. CH₄) by using metal oxides – called oxygen carriers – without additional energy input; the oxygen carriers are cyclically reduced and oxidized. The chemical looping concept has been extended in recent years by oxygen carriers with favorable thermodynamic properties to include a variety of possible conversion reactions, four of which are being investigated in more detail in the GaSTech project using the "gas switching" concept. Gas switching is the umbrella term for a technology platform designed to accelerate the scale-up of chemical looping processes through modularized reactor design. The goal of the project is to demonstrate the feasibility of the corresponding four gas switching processes: (i) hydrogen production (gas switching water splitting, GSWS), (ii) reforming for synthesis gas production (gas switching reforming, GSR) with subsequent downstream processing to hydrogen, (iii) oxygen production (gas switching oxygen production, GSOP), and (iv) combustion for CO₂-free power generation (gas switching combustion, GSC).

In the work package (WP1) concerning the Swiss project partner (ETH Zurich, Laboratory of Energy Science and Engineering, LESE), suitable oxygen carriers were developed, characterized in detail and produced in kg quantities (up to 50 kg) by the spray drying process in particle form (sand grain size) together with the industrial company Euro Support Advanced Materials B.V. (NL). The produced oxygen carrier particles were investigated in the corresponding gas switching reactor system by the project partners under process conditions (WP2), the processes were modeled (WP3) and investigated with regard to their economic viability (WP4), and finally a business case was prepared by an industrial partner (WP5).

Suitable oxygen carriers must possess a high oxygen storage capacity (i.e. the amount of lattice oxygen participating in the reduction and oxidation reaction), a high reactivity to convert the reducing agents (usually CH₄) or oxidizing agents as completely as possible, and above all a very high long-term stability. The investigations of WP1 have shown that despite extensive literature (> 2000 publications) the oxygen carrier compositions described therein can only be used to a limited extent, since mostly simplifications



were made with regard to the reaction conditions and material production, which do not allow a stable process under industrially relevant conditions. The new material developments within WP1 were therefore much more extensive than envisaged; a total of > 100 new material compositions were investigated. The developed oxygen carriers were investigated in detail in LESE with a focus on compositional long-term stability, sintering resistance and selectivity with respect to the reaction products of the CH₄ with the lattice oxygen. The WP2 demonstration experiments were emulated using a small fluidized bed reactor. For each gas switching process, the most promising material compositions were prepared by the spray-drying process and the use of low-cost raw materials, adapting the fabrication process in view of the high mechanical stability to be achieved and the compositional homogeneity of the different oxygen carriers. In total, more than 200 kg of spray-dried oxygen carrier particles were successfully produced and delivered to the project partners for the demonstration experiments.

GSC and GSR (or as a variant GSPOX, gas switching partial oxidation) were identified as the most promising gas switching processes, since the corresponding oxygen carrier particles (each based on perovskite) exhibited the highest long-term stability and the processes can be partially realized autothermally. For GSPOX, for example, a cyclic stability of more than 4000 reaction cycles (> 45 days) could be demonstrated. During this time, CH₄ was completely converted to CO and H₂ (during the reduction of the oxygen carriers), or CO₂ was completely converted to CO (during the oxidation of the oxygen carriers). Through WP3, WP4 and WP5, it was shown that the gas switching processes have partially higher energy efficiencies than the corresponding conventional processes, and capture CO₂ produced in the process. There is application potential for these two processes where energy is to be produced without CO₂ emissions, or H₂ and CO are used as feedstocks and an infrastructure for the reducing agents natural gas or biogas already exists. WP1 demonstrated that stable, reactive oxygen carrier particles can be produced for different process configurations using scalable spray drying, so that the production of the oxygen carrier particles does not hinder further development of the technology.

Take-home messages

- Die gas switching Technologieplattform ermöglicht die praktische Umsetzung von chemical looping Prozessen in industriell-relevanten Massstäben mit integrierter CO₂-Abscheidung.
- Sauerstoffträgerpartikel können in industriell-relevanten Größenordnungen durch das Sprühtrocknungsverfahren produziert werden.
- Die thermodynamischen Eigenschaften von Sauerstoffträgern können durch die Variation der Stöchiometrie der enthaltenen Metalloxide für verschiedene Anwendungen und Produkte optimiert werden, z.B. für die Herstellung von reinem Wasserstoff oder Synthesegas.
- Gas switching Prozesse sind besonders attraktiv, wenn Erdgas oder Biogas zur Verfügung stehen und in Synthesegas, Wasserstoff oder Wärme ohne CO₂ Emissionen umgewandelt werden sollen.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung / Resúme / Summary	3
Take-home messages	7
Inhaltsverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	10
2 Vorgehen und Methode	14
3 Ergebnisse und Diskussion	19
4 Schlussfolgerungen und Fazit	38
5 Ausblick und zukünftige Umsetzung	40
6 Nationale und internationale Zusammenarbeit	42
7 Publikationen	43
8 Literaturverzeichnis	44



Abkürzungsverzeichnis

CCU	Carbon capture and utilisation
CCS	Carbon capture and storage
CLC	Chemical looping combustion
GSC	Gas switching combustion
GSOP	Gas switching oxygen production
GSPOX	Gas switching partial oxidation
GSR	Gas switching reforming
GST	Gas switching technology
GSWS	Gas switching water splitting
IGCC	Integrated gasification combined cycle
PSA	Druckwechsel-Adsorption
TGA	Thermogravimetrische Waage (thermogravimetric analyser)
WGS	Wassergas-Shift
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)



1 Einleitung

1.1 Ausgangslage und Hintergrund

Die langfristigen energiepolitischen Strategien der Industrieländer sehen vor, dass der Grossteil des Energiebedarfs durch nachwachsende Rohstoffe und erneuerbare Energien gedeckt wird. In Anbetracht des durch den Menschen verursachten Klimawandels sind die Bestrebungen gross, Emissionen von Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu vermeiden, bzw. CO_2 aus Emissionsströmen und der Luft abzuscheiden (carbon dioxide capture), um es in höherwertige Chemikalien umzuwandeln (carbon dioxide utilisation, CCU) oder unterirdisch in geeigneten geologischen Formationen zu speichern (carbon dioxide storage, CCS). Der Strukturwandel in der Energiegewinnung und -erzeugung fokussiert sich aktuell auch stark auf den Wasserstoff (H_2), welcher als sauberer Brennstoff gilt, da Wasserdampf das einzige Produkt seiner Verbrennung ist. Das langfristige Ziel in der europäischen Energiepolitik ist die kosteneffiziente und weit verbreitete Erzeugung von grünem Wasserstoff, also Wasserstoff, welcher ausschliesslich mit Hilfe von Strom aus erneuerbaren Energien gewonnen wird und somit CO_2 -frei ist. Die flächendeckende Verfügbarkeit von grünem Wasserstoff wird nicht vor Beginn der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts erwartet [1], weshalb bis dahin die vorhandenen, fossilen Energieträger möglichst effizient verwendet werden müssen. In der Schweiz ist die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger derzeit nicht relevant. Weiterhin gibt es aktuell keine Möglichkeit, aus der Luft abgeschiedenes CO_2 in industriell relevanten Grössenordnungen zu nutzen.

Naturgas (Erdgas) ist ein Energieträger, der bei seiner Verbrennung deutlich weniger CO_2 Emissionen verursacht als beispielweise Kohle. Erdgas ist relativ kostengünstig und flächendeckend verfügbar; bis zum Jahr 2030 wird Naturgas der am zweitmeisten verwendete Primärenergieträger im globalen Energiemix sein (nach Erdöl) [2].

1.2 Motivation des Projektes

«Chemical looping» ist eine Technologieplattform, die eine Vielzahl von chemischen Umwandlungsprozessen mit hoher Effizienz ermöglicht [3]. Hierbei wird eine Gasphasenreaktion, z.B. die Verbrennung von Methan (CH_4) mit Sauerstoff (O_2), in mehrere Reaktionsschritte aufgeteilt und mit Hilfe des Gittersauerstoffs von Metalloxiden realisiert (Abbildung 1a). In Verbindung mit einem gasförmigen Reduktionsmittel wie CH_4 wird das Metalloxid – Sauerstoffträger (oxygen carrier; Singular oder Plural) genannt – unter der Abgabe des Gittersauerstoffes an das Reduktionsmittel reduziert. Somit kann für das oben genannte Beispiel das CH_4 durch ein Metalloxid zu CO_2 und Wasserdampf oxidiert werden. Der Gittersauerstoff des reduzierten Metalloxids wird in einer räumlich oder zeitlich getrennten Oxidationsreaktion (z.B. mit Luft) wieder aufgefüllt. Was auf den ersten Blick umständlich und unnötig kompliziert erscheinen mag, ermöglicht eine Vielzahl von Vorteilen: (i) Für die eigentliche Verbrennungsreaktion wird kein gasförmiges O_2 bzw. Luft benötigt, sodass die einzigen Produkte der Verbrennung CO_2 und Wasserdampf sind; diese können leicht voneinander getrennt werden und somit reines CO_2 gewonnen werden, was in einem konventionellen Verbrennungsprozess, wo ausserdem unverbrauchter O_2 und Stickstoff (N_2) der Luft vorhanden sind, nur mit zusätzlichen, energie- und kostenintensiven Aufbereitungsschritten möglich ist. Chemical looping ermöglicht also die Erzeugung von reinen Stoffströmen im Prozess selbst. (ii) Die Summe der Reaktionswärmen der beiden Teilschritte Reduktion und Oxidation ist die gleiche wie bei der konventionellen Verbrennung, allerdings kann durch die Wahl des Sauerstoffträgers das Verhältnis der Reaktionswärmen variiert werden und dadurch Exergieverluste reduziert werden [4]; auch kann die Wärmeverteilung in einem komplexen Verbrennungsprozess dadurch angepasst und mit höchstmöglicher Effizienz gestaltet werden. (iii) Das Aufteilen einer chemischen Reaktion in zwei oder mehrere Teilschritte kann durch den Einsatz von



Sauerstoffträgern mit geeigneten thermodynamischen Eigenschaften für die Erzeugung einer Vielzahl von Produkten genutzt werden. Im GaSTech Projekt beispielsweise sind dies die Produkte CO_2 , O_2 , H_2 und Synthesegas (Mischung aus H_2 und CO); die einzelnen Reaktionen sind im Detail in Kapitel 2 beschrieben. Die Vorteile (i) und (ii) haben dazu geführt, dass chemical looping in den 1980er Jahren als Möglichkeit diskutiert wurde, konventionelle Verbrennungsprozesse (Kohle und Gas) effizienter zu gestalten, bzw. gegen Ende der 1990er Jahre im Rahmen der Debatte um den von Menschen verursachten Klimawandel als Technologie zu verwenden, um das Verbrennungsprodukt CO_2 effizient abzuscheiden und nicht in die Atmosphäre zu entlassen [5,6]. Chemical looping ist die CO_2 -Abscheidetechnologie mit dem mit Abstand geringsten dafür erforderlichen zusätzlichen Energieaufwand [7], bedingt allerdings, dass der gesamte Verbrennungsprozess als chemical looping Prozess konzipiert ist (d.h. ein Nachrüsten von existierenden Kraftwerken ist nicht möglich).

Trotz dieser Vorteile gibt es derzeit keinen industriellen chemical looping Prozess zur Energieerzeugung mit integrierter CO_2 -Abscheidung, was mehrere Gründe hat: (i) Um einen kontinuierlichen chemical looping Prozess zu fahren, müssen die Reduktions- und Oxidationsreaktionen zeitgleich ablaufen, d.h. man benötigt mindestens zwei Reaktoren, zwischen denen die partikelförmigen Sauerstoffträger zirkulieren (daher der Name «looping»). Für optimalen Wärme- und Stoffaustausch werden Wirbelschichtreaktoren bevorzugt; sind diese miteinander verbunden, spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht. Die Gasatmosphären der einzelnen Reaktoren müssen durch geeignete Ventile separiert werden, um reine Produktgasströme zu erhalten. Weiterhin ist bekannt, dass ca. 50 % der Kosten für die CO_2 -Abscheidung durch chemical looping durch die Kompression des Verbrennungsproduktes CO_2 verursacht werden [8]. Eine zirkulierende Wirbelschicht druckfest (ca. 20 – 30 bar) zu machen ist nicht trivial und wurde im industriellen Massstab nur vereinzelt realisiert [9]. (ii) Kernstück eines jeden chemical looping Prozesses sind die Sauerstoffträger, welche chemisch und mechanisch trotz der hohen Geschwindigkeiten im Reaktor im Idealfall über mehrere Tausend Reaktionszyklen stabil sind. Bislang konnte die Langzeitstabilität nicht demonstriert werden, sodass nicht unerhebliche Kosten mit dem Ersetzen von deaktivierten Sauerstoffträgern verbunden sind und entsprechende Unsicherheiten bzgl. der Betriebskosten bestehen. (iii) Verbrennungsprozesse sind am energetisch am effizientesten, wenn sie im grösstmöglichen Massstab (industriell im MW-Massstab) umgesetzt werden. Ein neues chemical looping Kraftwerk zu bauen und in Betrieb zu nehmen erfordert enorme Investitionskosten und ist aufgrund der Punkte (i) und (ii) mit Risiken verbunden, sodass solch ein Projekt noch nicht realisiert wurde. Zudem sieht die Energiepolitik der meisten Industrieländer vor, auf den Neubau von Kraftwerken (insbesondere, wenn fossile Energieträger wie Kohle oder Erdgas als Brennstoff verwendet werden) zu verzichten. Das grösste Anwendungspotential für grossmasstäbliche chemical looping-basierte Verbrennungsprozesse besteht derzeit in Asien.

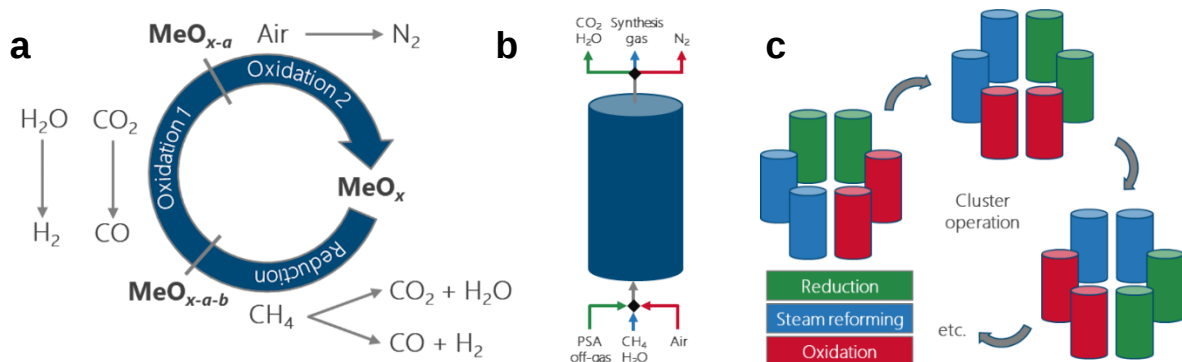


Abbildung 1: (a) Beispielhafte Illustration eines aus drei Reaktionsschritten bestehenden chemical looping Prozesses, in dem der Sauerstoffträger (MeOx) zunächst mit CH_4 reduziert wird, und anschliessend in zwei Oxidationsschritten (erst mit CO_2 oder H_2O , dann mit Luftsauerstoff) wieder oxidiert wird. (b) Vereinfachte Veranschaulichung des gas switching Reaktors mit drei Reaktionsschritten (GSR). (c) Vereinfachte Veranschaulichung des gas switching Konzepts wo durch die Koppelung mehrerer gas switching Reaktoren zu einem Cluster ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht wird.



Das GaSTech Projekt setzt genau hier an und hat zum Ziel, das Scale-up von chemical looping Prozessen zu vereinfachen und zu beschleunigen, indem die Technologie durch das «gas switching» Konzept modularisiert wird und o.g. Risiken reduziert werden. Dadurch soll die chemical looping Plattform auch für europäische Märkte attraktiver werden, da zudem die Möglichkeit besteht, ausser Energie noch weitere, höherwertige Produkte (wie z.B. H_2 oder Synthesegas) zu erzeugen. Konkret sieht das gas switching Konzept vor, die Reduktions- und Oxidationsreaktionen im gleichen Reaktor durchzuführen. Anstatt die Sauerstoffträger von einem Reduktionsreaktor zu einem Oxidationsreaktor (und zurück) zu transportieren, wird beim gas switching lediglich die Gasatmosphäre periodisch von reduzierend zu oxidierend und zurück geändert (Abbildung 1b). Dadurch entfällt der Transport der Sauerstoffträgerpartikel, sowie die komplexe Trennung der Gasatmosphären zweier (oder mehrerer) räumlich separierter Reaktoren. Der gas switching Reaktor ist ein flexibel einsetzbarer Wirbelschichtreaktor, indem die mechanische Beanspruchung der Sauerstoffträger deutlich geringer ist als in einer zirkulierenden Wirbelschicht. Ausserdem können hohe Drücke in einzelnen Reaktoren wesentlich einfacher umgesetzt werden, als in einem System bestehend aus mehreren Reaktoren, zwischen denen zusätzlich noch Partikel transportiert werden und Gasaustausch vermieden werden soll. Mehrere der gas switching Reaktoren werden parallel betrieben (Cluster), um so einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen (exemplarisch in Abbildung 1c für den GSR Prozess dargestellt). Jeder der einzelnen Reaktoren wird innerhalb des Clusters autotherm betrieben; dadurch sind verschiedene chemical looping Prozesse auch in kleineren Massstäben durchführbar.

1.3 Projektziele

Ziel des Gesamtprojekts ist die Demonstration des autothermen Betriebs eines neuartigen gas switching Reaktors unter Druck (bis zu 20 bar) für vier chemical looping Prozesse, welche in Kapitel 2 näher beschrieben sind: (i) Wasserstoffproduktion (gas switching water splitting, GSWS), (ii) Reformierung zur Synthesegasproduktion (gas switching reforming, GSR) mit anschliessender Weiterverarbeitung zu Wasserstoff, (iii) Sauerstoffproduktion (gas switching oxygen production, GSOP) und (iv) Verbrennung zur CO_2 -freien Stromerzeugung (gas switching combustion, GSC). Als Reduktionsmittel wird in allen Prozessen ausser GSOP CH_4 eingesetzt. Die Demonstration erfolgt innerhalb des WP2. Alle untersuchten chemical looping bzw. gas switching Prozesse haben gemein, dass sie sowohl als eigenständige Prozesse als auch als Teil von komplexeren Prozessen (z.B. eines Kraftwerksprozesses) betrachtet werden können; im letzteren Fall liegt der Fokus immer auf der nachhaltigen Energieerzeugung.

Im Projekt werden in insgesamt sechs Arbeitspaketen zusätzlich technisch-wirtschaftliche Analysen zu jedem der vier Prozesse durchgeführt, sowie umfangreiche Prozessmodellierungsarbeiten (WP3 und WP4) und eine Untersuchung des Potentials für die industrielle Implementierung durch einen Projektpartner aus der Industrie (Hayat, WP5). Das Konsortium des GaSTech Projekts umfasst sieben Projektpartner aus sechs europäischen Ländern, inkl. zwei Industrieunternehmen.



Tabelle 1: Übersicht über die Projektpartner des GaSTech Projekts.

Arbeitspaket	Beschreibung	Projektpartner
WP1	Materialauswahl, -untersuchung, -herstellung	ETH Zürich (ETH, CH), Euro Support Advanced Materials B.V. (ESAM, NL)
WP2	Demonstration der GSC, GSR, GSWS und GSOP Prozesse bei erhöhtem Druck	Stiftelsen SINTEF (SINTEF, NO), NTNU Trondheim (NTNU, NO)
WP3	Prozesssimulation der gas switching Technologie	Technical University of Madrid (UPM, ES), Stiftelsen SINTEF (SINTEF, NO), NTNU Trondheim (NTNU, NO)
WP4	Wirtschaftlichkeitsuntersuchung der gas switching Technologie	Babeş-Bolyai University (UBB, RO), Euro Support Advanced Materials B.V. (ESAM, NL)
WP5	Business Case	Hayat (HAYAT, TR)
WP6	Management und Dissemination	Stiftelsen SINTEF (SINTEF, NO)

In dem die ETH Zürich (Laboratory of Energy Science and Engineering, LESE) betreffenden Projektteil (WP1) geht es konkret um die Auswahl und Entwicklung geeigneter Materialien (Sauerstoffträger) für die vier chemical looping Prozesse, sowie deren detaillierte Charakterisierung um Optimierungspotential zu identifizieren. Die Herstellung findet in enger Zusammenarbeit mit der niederländischen Firma Euro Support Advanced Materials B.V. (ESAM) statt, die über die entsprechende Ausstattung verfügt, um die gewählten Materialkompositionen grossmassstäblich mittels Sprühtrocknung zu produzieren. Ziel ist es, funktionale Sauerstoffträger für jeden der vier chemical looping Prozesse zu produzieren, um diese im eigentlichen gas switching Reaktor sowie im während des Projekts errichteten Cluster an der NTNU durch die Projektpartner in WP2 zu untersuchen. Hierfür sind mindestens 10 kg notwendig, bzw. 50 kg für den Betrieb des Clusters.

Der Schlussbericht für das Gesamtprojekt mit den Ergebnissen aller Projektpartner wird separat in englischer Sprache veröffentlicht.

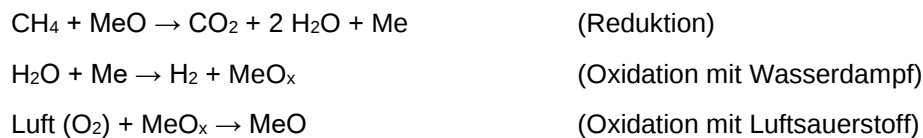


2 Vorgehen und Methode

2.1 Beschreibung der untersuchten Reaktionen und des prinzipiellen Vorgehens

Die prinzipiellen Reaktionsgleichungen (Reduktion und Oxidation) lauten für die vier im GaSTech Projekt zu untersuchenden Prozesse folgendermassen (im Gegensatz zu Abbildung 1a steht MeO dabei für einen oxidierten Sauerstoffträger, MeO_x für einen nicht vollständig oxidierten Sauerstoffträger und Me für einen reduzierten Sauerstoffträger):

1) GSWS



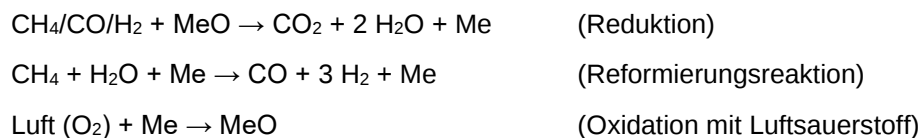
2) GSC



3) GSOP

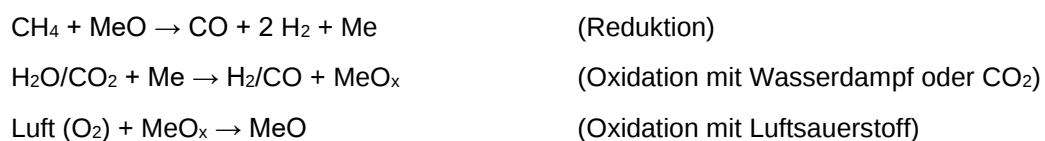


4) GSR



Die vier chemical looping Prozesse wurden im Laufe des Projekts noch um einen fünften erweitert (gas switching partial oxidation, GSPOX), der zu Beginn nicht vorgesehen war. Hierbei wird CH₄ im Reduktionsschritt direkt in Synthesegas umgewandelt und anschliessend mit Wasserdampf (oder CO₂) und Luftsauerstoff in zwei Stufen oxidiert. Im Gegensatz zu GSR muss der reduzierte Sauerstoffträger nicht katalytisch aktiv sein, um CH₄ in Synthesegas umzuwandeln.

5) GSPOX





Die Sauerstoffträger für die fünf chemical looping Prozesse sind hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften sehr verschieden. Beispielsweise muss für GSC das Reduktionsmittel CH_4 durch die Sauerstoffträger vollständig oxidiert werden um (nach der Kondensation von Wasserdampf) reines CO_2 gewinnen zu können. Für GSOP hingegen müssen die Sauerstoffträger ihren Gittersauerstoff ohne Reduktionsmittel abgeben können, sodass dieser dann als gasförmiges O_2 genutzt werden kann. Für GSPOX wird das Reduktionsmittel CH_4 durch die Sauerstoffträger nur partiell oxidiert.

Unabhängig vom chemical looping Prozess bestehen folgende allgemeine Anforderungen an geeignete Sauerstoffträger: (i) Sauerstoffträger müssen über Tausende von Reaktionszyklen chemisch stabil sein, d.h. die Zusammensetzung der Metalloxidphasen darf sich nicht ändern um gleichbleibende thermodynamische Eigenschaften und Reaktionskinetiken zu gewährleisten. (ii) Sauerstoffträger sollten eine möglichst hohe Sauerstoffspeicherkapazität besitzen. Zum Beispiel besitzt reines Fe_2O_3 eine Sauerstoffspeicherkapazität von ca. 0.3 g O_2 pro g Fe_2O_3 , verliert aber ohne Trägermaterial (meist ein Metalloxid mit einer hohen Schmelztemperatur, welches selbst keinen redox-aktiven Gittersauerstoff besitzt) sehr schnell seine Reaktivität, sodass die effektive Sauerstoffspeicherkapazität von auf Fe_2O_3 -basierenden Sauerstoffträgern deutlich niedriger ist. (iii) Die Materialien müssen somit auch eine hohe Sinterbeständigkeit haben, um einen reibungslosen Prozessbetrieb zu ermöglichen; z.B. würde durch die Agglomeration von Sauerstoffträgerpartikeln im Wirbelschichtreaktor die Fluidisierung der Partikel nicht mehr aufrechtzuerhalten sein. (iv) Sauerstoffträger sollten eine möglichst reaktiv sein, um Gittersauerstoff leicht abzugeben bzw. aufzunehmen und so effizient mit dem Reduktionsmittel bzw. Oxidationsmittel reagieren zu können. (v) Sauerstoffträger müssen eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, die in der Regel durch die Druckfestigkeit einzelner Partikel ermittelt wird. Durch Kollisionen im Wirbelschichtreaktor findet Abrieb an der Partikeloberfläche statt, der in Form von feinem Staub aus der Wirbelschicht ausgetragen wird; dies führt zum Verlust von Sauerstoffträgern für die Redoxreaktionen, der durch frische Sauerstoffträger kompensiert werden muss. (vi) Sauerstoffträger sollten kostengünstig sein und nicht umweltschädlich. Im GaSTech Projekt ist vorgesehen, auf Nickel als Sauerstoffträgermaterial zu verzichten, da die Verwendung von Nickel im Herstellungsprozess problematisch ist und zusätzliche Sicherheitsmassnahmen erfordert. Zudem darf der Projektpartner ESAM im Unternehmen Nickel nicht verarbeiten.

In den letzten 20 Jahren wurden mehrere Tausend Sauerstoffträger für verschiedene chemical looping Prozesse untersucht und die Ergebnisse publiziert. Im Projekt selbst soll deshalb auf umfangreiche, zeitaufwendige Materialneuentwicklungen verzichtet werden und stattdessen geeignete Materialien durch eine detaillierte Literaturrecherche identifiziert werden auf Basis der oben genannten Kriterien. Vielversprechende Materialien werden im Labor des LESE synthetisiert (ca. 5 g pro Synthese), getestet und charakterisiert. Dabei wird auf eine umfassende Infrastruktur zurückgegriffen, die alles beinhaltet, was für die Entwicklung und Charakterisierung von funktionalen Hochtemperaturmaterialien notwendig ist (z.B. Hochtemperaturöfen, Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrische Waagen (TGA), Festbett- und Wirbelschichtreaktoren mit Produktgasanalysegeräten, Druckfestigkeitsmessgeräte, Oberflächen- und Porenanalysatoren, sowie Zugang zu Elektronenmikroskopen). Die verwendeten Apparate und Analysemethoden sind am Ende des Kapitels im Detail beschrieben (Kapitel 2.2). Unabhängig vom betrachteten chemical looping Prozess wird die zyklische Gittersauerstoffabgabe und -aufnahme für alle Sauerstoffträger unter relevanten Gasatmosphären im TGA bei 850 °C untersucht (über mindestens 10 Redoxzyklen). Die Temperaturen im eigentlichen gas switching Reaktor variieren aufgrund der endo- und exothermischen Redoxreaktionen um mehrere Hundert Grad, sollten aber ca. 800 °C nicht unterschreiten. Materialien, die entsprechend den oben genannten Kriterien im TGA gut abschneiden, werden detailliert untersucht (Zusammensetzung der kristallinen Phasen, Oberfläche und Porenvolumen, etc.) und Parameter der Synthese variiert (z.B. Kalzinierungstemperatur und Stöchiometrie), um das Material hinsichtlich der Leistungsfähigkeit in den Redoxreaktionen zu optimieren. Bei der Nutzung von CH_4 als Reduktionsmittel ist wichtig, dass Kohlenstoffablagerungen auf



der Oberfläche der Sauerstoffträger durch die Crackingreaktion des CH_4 ($\text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{C}$) unterbunden werden, um eine Oxidation des Kohlenstoffs im Oxidationsschritt zu vermeiden. Oxidationsprodukte des Kohlenstoffs (v.a. CO_2) werden im Prozess nicht separiert und mindern die CO_2 -Abscheideeffizienz des Gesamtprozesses. Materialkompositionen, die alle Kriterien erfüllen, werden vom Projektpartner ESAM durch kostengünstigere Metalloxide hergestellt (ca. 500 g) und zur Untersuchung an LESE geschickt, wo die Leistungsfähigkeit der Sauerstoffträger erneut untersucht wird. Die Sauerstoffträger werden in Partikelform im Wirbelschichtreaktor unter den gleichen Bedingungen untersucht, wie sie auch im eigentlichen gas switching Reaktor an der NTNU vorherrschen. Der Wirbelschichtreaktor des LESE ist ca. 15 Mal kleiner als der Demonstrationsreaktor, und kann dadurch flexibler eingesetzt werden um bestimmte Reaktionsbedingungen zu emulieren, beispielsweise um Betriebsprobleme des Demonstrationsreaktors nachvollziehen zu können. Schlussendlich werden erfolgreich getestete Sauerstoffträger durch das Sprühtrocknungsverfahren durch ESAM hergestellt, vorgeseiht und an den Projektpartner NTNU ausgeliefert.

Die Arbeitspakete WP1 und WP2 sind zeitlich abgestimmt, sodass es in den Demonstrationsexperimenten nicht zu Verzögerungen durch Mangel an Sauerstoffträgerpartikeln kommt. Um genügend Vorlaufzeit zu haben, wird für den ersten zu untersuchenden Prozess (GSC) auf ein Material zurückgegriffen, dass durch den Projektpartner ESAM bereits in einem vorherigen EU Projekt (EU FP 7, SUCCESS) entwickelt wurde. Da der Umfang der zu produzierenden Sauerstoffträgerpartikel für WP2 im kg-Bereich liegt, ist eine enge Zusammenarbeit zwischen den WP1 und WP2 mit mehreren Iterationsschritten vorgesehen, d.h. Sauerstoffträgerformulierungen für einen bestimmten gas switching Prozess können auch nach Auslieferung an den Projektpartner NTNU und deren Untersuchungen noch angepasst und optimiert werden.

2.2 Beschreibung der Testinfrastruktur

2.2.1 Untersuchung der zyklischen Reduktions- und Oxidationsreaktionen

Thermogravimetrische Waage (TGA): Mit Hilfe der TGA (Mettler Toledo, TGA/DSC 1), welche mit einer Produktgasanalyse (ABB EL3020) gekoppelt wurde, wurden folgende Eigenschaften der entwickelten Sauerstoffträger über mindestens zehn Reaktionszyklen unter isothermen Bedingungen untersucht: (i) Sauerstoffspeicherkapazität, (ii) Reaktivität, (iii), Selektivität bzgl. der Produktgase, (iv) Beständigkeit gegenüber Kohlenstoffablagerungen für hohe Reduktionsgrade, (v) Sinterbeständigkeit, und (vi) Wärmeentwicklung durch die Reduktions- und Oxidationsreaktionen [10].

In einem typischen Experiment wurden ca. 30 mg Sauerstoffträger ($< 50 \mu\text{m}$) in einem 30 μl Aluminiumoxid-Tiegel auf 750 – 950 °C in einer Luftatmosphäre erhitzt. Bei Erreichen der Temperatur wird die Gasatmosphäre zyklisch von reduzierend (ca. 7 Vol.% CH_4 in N_2) auf oxidierend (ca. 85 Vol.% Luft in N_2 bzw. ca. 7 Vol.% CO_2 in N_2) gewechselt; dieses Vorgehen war bei allen verwendeten Reaktorsystem gleich. Die Volumenströme der Gase wurden mit Massedurchflussreglern (Bronkhorst, EL-Flow) kontrolliert und gemessen. Unter Sauerstoffabgabe während der Reduktionsreaktion nimmt die Masse des Sauerstoffträgers ab, und unter Sauerstoffaufnahme nimmt die Masse des Sauerstoffträgers wieder zu, sodass genau ermittelt werden konnte, welche Menge an Gittersauerstoff an den Reaktionen teilgenommen hat und wie schnell dieser Vorgang ablief. In der TGA wurden pulverförmige ($< 50 \mu\text{m}$) Sauerstoffträger verwendet, da diese die Sinterbeständigkeit besser abbilden können als grössere Partikel. Die Produktgasanalyse wurde mit den gravimetrischen Messungen synchronisiert, um die Masseveränderung des Sauerstoffträgers direkt mit dem gebildeten Produktgasen korrelieren zu können.

Festbettreaktor: Ein Festbettreaktor (Quarzhöhre, Innendurchmesser: 6 – 10 mm) wurde verwendet um das Verhalten der Sauerstoffträger zu untersuchen für den Fall, dass diese nicht gleichmässig,



sondern graduell über die Länge des Festbetts mit den reaktiven Gasen reagieren. Dadurch können beispielsweise Totzonen in Wirbelschichtreaktoren simuliert werden, also Regionen innerhalb des Reaktors, in denen die Sauerstoffträgerpartikel nicht fluidisiert sind. Der Festbettreaktor befand sich innerhalb eines Röhrenofens, dessen Temperatur durch ein Thermoelement mit Regler im Festbett gemessen und reguliert wurde. Die Sauerstoffträgerpartikel wurden durch eine poröse Quarzscheibe in der Mitte der Quarzröhre in einer festen Position gehalten. Produktgase wurden durch entsprechende Analysegeräte (Micro Gaschromatograph (Thermo Scientific C2V-200), Massenspektrometer (MKS Cirrus 3 und Pfeiffer Omnistar GSD 320), sowie ABB EL3020) untersucht und deren Zusammensetzung quantifiziert.

Wirbelschichtreaktor: Der an der ETH verwendete Wirbelschichtreaktor ähnelt im Aufbau dem oben beschriebenen Festbettreaktor, d.h. die Wirbelschicht bestehend aus Sauerstoffträgerpartikel sitzt in der Mitte einer Quarzröhre (Innendurchmesser: 15 mm) in einem Röhrenofen und das ganze System ist mit einer Produktgasanalyse verbunden. Gase strömen von unten in den Wirbelschichtreaktor und führen so zu einem fluidähnlichen Zustand der Sauerstoffträgerpartikel. Die verwendeten Sauerstoffträgerpartikel hatten einen Mindestdurchmesser von ca. 150 μm ; kleiner Partikel lassen sich nicht einfach gleichmässig fluidisieren und es besteht die Gefahr, dass sie aus der Wirbelschicht herausgeblasen werden, was über die Dauer des Experiments zu erheblichen Materialverlusten führen kann. In einem typischen Experiment wurden ca. 4 ml Sauerstoffträgerpartikel verwendet.

Der an der NTNU verwendete eigentliche gas switching Reaktor ist im Aufbau ähnlich, besitzt allerdings einen grösseren Innendurchmesser (50 mm), sodass wesentlich mehr Sauerstoffträgerpartikel (bis zu ca. 300 ml) verwendet werden können [11]. Der Reaktor besteht nicht aus Quarz, sondern aus Inconel 600, um den hohen Temperaturen und Drücken standhalten zu können. Die Wirbelschichtreaktoren der ETH und der NTNU sind hinsichtlich des Wechsels der Gasatmosphäre so optimiert, dass Mischeffekte nur im Reaktor selbst, nicht aber im vorgeschalteten Gasverteilungssystem und den Röhren auftreten.

2.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Sauerstoffträger

Herstellung

Die in den verschiedenen gas switching Prozessen untersuchten Sauerstoffträger wurden zunächst im Labor des LESE synthetisiert. Dabei wurde auf eine einfache Nitratmethode zurückgegriffen um die Stöchiometrie im Material genau einstellen zu können und Verunreinigungen zu vermeiden. Metallnitratre wurden in destilliertem Wasser gelöst und vermischt. Das Wasser des Gemischs wurde in einem Ofen bei 80 °C verdampft und die viskose Restmasse auf 500 °C für 3 h erhitzt, um die Nitrate zu zersetzen. Das dabei entstandene Pulver wurde in einem zweiten Wärmebehandlungsschritt bei hohen Temperaturen (1000 – 1350 °C) für 12 h kalziniert, um die gewünschte Phasenzusammensetzung zu erhalten. Das Material wurde zunächst in der TGA untersucht. Weiterführende Untersuchungen im Festbett- oder Wirbelschichtreaktor bedingen Sauerstoffträger in Partikelgrösse ($> 150 \mu\text{m}$); dafür wurde das nach der ersten Kalzinierung (500 °C) entstehende Pulver fein gemahlen und durch einen Granulationsprozess in Partikeln umgewandelt (425 – 600 μm). Diese wurden anschliessend unter gleichen Bedingungen bei hohen Temperaturen kalziniert und dadurch auch mechanisch stabilisiert (aufgrund von Sintervorgängen).

Die im gas switching Reaktor der NTNU verwendeten (und im LESE untersuchten und getesteten) Sauerstoffträgerpartikel wurden vom Projektpartner ESAM durch das Sprühtrocknungsverfahren hergestellt. Dabei wurden zunächst geeignete, kostengünstige Grundstoffe ermittelt, welche die teuren Metallnitratre ersetzen können; dies waren meist Metalloxide oder Metallkarbonate. Die Ausgangsstoffe wurden fein gemahlen ($< 1 \mu\text{m}$), mit einem Bindemittel auf Polymerbasis versehen und der entstehende Slurry sprühgetrocknet. Im Anschluss wurden die kugelförmigen Partikel bei hohen Temperaturen kalziniert, gesiebt und die chemische Zusammensetzung sowie andere relevante Eigenschaften durch



das LESE analysiert, bevor die Partikel ausgeliefert wurden. Für jeden Teilprozess mussten Anpassungen getroffen werden hinsichtlich der Menge des Bindemittels und der Parameter der Sprühtrocknung, sowie der Kalzinierungstemperatur um mechanisch stabile Partikel zu erhalten.

Charakterisierung

Röntgendiffraktometrie (XRD): Die Zusammensetzung der kristallinen Phasen im pulverförmigen Sauerstoffträger wurde mittels XRD bestimmt (PANalytical Empyrean, Cu K α Strahlung, 45 kV und 40 mA). Mit Hilfe einer Anton Paar XRK 900 Reaktionskammer wurden Messungen auch bei erhöhten Temperaturen (bis zu 900 °C) unter verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt, um die Reduktions- und Oxidationsreaktionen mit den Phasenumwandlungen im Material in Zusammenhang zu bringen. Die Rietveld-Methode wurde verwendet, um aus den Messungen strukturelle Parameter zu gewinnen (z.B. das Volumen einer Elementarzelle oder die quantitative Zusammensetzung der kristallinen Phasen).

Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES): Die elementare Zusammensetzung der Sauerstoffträger wurde durch ICP-OES (Agilent 5100 VDV) quantifiziert. Die Proben wurden vor der Messung in Königswasser mit Hilfe von Mikrowellen aufgeschlossen (Multiwave GO, Anton Paar).

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS): XPS (Sigma II, Thermo Fisher Scientific) wurde genutzt, um die verschiedenen Arten von Gittersauerstoff und die Oxidationsstufen der Metalle im Sauerstoffträger, welche beide Auswirkungen auf die Selektivität bzgl. der Gasprodukte haben, mit dessen Reduktionsgrad zu korrelieren.

Raman-Spektroskopie. Ein Raman-Mikroskop (DXR, Thermo Scientific) mit einem 455 nm-Laser wurde verwendet um die Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche der Sauerstoffträger zu charakterisieren.

Elektronenmikroskopie: Die Morphologie der Oberfläche der Sauerstoffträgerpartikel sowie dessen kompositionelle Homogenität wurde durch elektronenmikroskopische Untersuchungen analysiert (Rasterelektronenmikroskopie (SEM) bzw. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)). Zugang zu den Mikroskopen wurde durch das Scientific Centre for Optical and Electron Microscopy (ScopeM) der ETH Zürich ermöglicht.

N₂ Sorption: Das Porenvolumen und die Oberfläche der Sauerstoffträger wurden mittels N₂ sorption (NOVA 4000e, Quantachrome Instruments) gemessen, um Aufschluss über Sintervorgänge und Verdichtungs- bzw. Ausdehnungsvorgänge über mehrere Reaktionszyklen zu bekommen. Vor den eigentlichen Sorptionsmessungen wurden die Proben unter Vakuum für 3 h bei 250 °C entgast.

Dichtemessungen: In Ergänzung zu den N₂ Sorptionsmessungen und den XRD Messungen wurden die Schüttdichte und die Porosität der Sauerstoffträgerpartikel bestimmt; dafür wurden das Volumen gemessen, welches eine bestimmte Masse an Sauerstoffträgerpartikel in einem Gefäss einnimmt.

Mechanische Stabilität: Die Kompressionsfestigkeit einzelner von ESAM produzierten Sauerstoffträgerpartikel wurde durch ein Kraftmessgerät (Shimpo FGN-20) mit einer Auflösung von 50 Hz bestimmt. Dabei wurde die Kraft aufgenommen, die notwendig ist um ein Einzelpartikel (vorgesiebt auf 180 – 212 μ m) zu zerbrechen. Mindestens 50 Messungen wurden je Sauerstoffträger vorgenommen um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Die erhaltenen Werte (in N) wurden durch die Projektionsfläche der Partikel dividiert (bezogen auf dem geometrischen Mittelwert deren Durchmessers), um einen normalisierten Druck zu erhalten (in MPa), der für gewöhnlich in der Literatur angegeben wird. Als «mechanisch stabil» gelten Partikel, welche vor und nach den Reaktionszyklen eine Kompressionsfestigkeit von > 30 MPa aufweisen. Andere Faktoren, die die mechanische Integrität der Partikel beeinflussen (z.B. Abrieb durch Reibung) können dadurch nicht quantifiziert werden, allerdings bieten mikroskopische Untersuchungen sowie die regelmässige Aufnahme der Partikelgrössenverteilung die Möglichkeit, das Ausmass solcher Reibungseffekte aufgrund der Fluidisierung im Reaktor nachvollziehen zu können.



3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Hauptergebnisse des WP1 für jeden der fünf im GaSTech Projekt untersuchten chemical looping Prozesse in chronologischer Reihenfolge präsentiert und diskutiert. Auf die eigentlichen Demonstrationsexperimente in WP2 wird nur eingegangen, falls die Ergebnisse direkte Auswirkungen auf WP1 hatten, beispielsweise wenn die Sauerstoffträger in den Reaktionszyklen unterschiedliche Ergebnisse zeigten.

3.1 GSWS (Produktion von H_2 mit integrierter CO_2 -Abscheidung)

3.1.1 Einführung

Das gas switching water splitting (GSWS) zielt darauf ab, reinen Wasserstoff zu produzieren und das im Reduktionsschritt anfallende CO_2 komplett abzuscheiden. Der durch den GSWS Prozess produzierte Wasserstoff soll verwendet werden, um eine Gasturbine zu betreiben um Wärme bzw. Energie zu erzeugen (siehe auch GSR, Kapitel 3.4). Das Verfahrensprinzip wurde erstmals Ende des 19. Jahrhunderts genutzt, um Wasserstoff zu produzieren, bevor das wirtschaftlich attraktivere Dampfreformierungsverfahren entwickelt wurde [12]. Nahezu alle Sauerstoffträger basieren auf Eisenoxid (Fe_2O_3), da für die Oxidation von metallischem Eisen (Fe^0) Wasserdampf genutzt werden kann, welcher durch die Abgabe von Sauerstoff an den Sauerstoffträger in Wasserstoff umgewandelt wird. Auch im 19. Jahrhundert wurde Eisenoxid verwendet, allerdings wurde dieses aufgrund der abnehmenden Aktivität nicht oft wiederverwendet und die CO_2 -Abscheidung während der Reduktion des Eisenoxids spielte auch noch keine Rolle.

Thermodynamisch betrachtet ist das Eisen(oxid)-System recht komplex und durch mehrere Phasenübergänge während der Reduktion bzw. Oxidation gekennzeichnet ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$). Jeder Phasenübergang ist mit einem anderen Gleichgewichtszustand verbunden, welcher durch den äquivalenten Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2,eq}$ ausgedrückt wird. Beispielsweise kann Fe_2O_3 bei 850 °C und einem Absolutdruck von 1 bar in einem Gasgemisch bestehend aus 50 mol% CO und 50 mol% CO_2 (entspricht $p_{O_2} = 6.3 \cdot 10^{-18}$ bar) nur zu FeO reduziert werden, nicht aber zu Fe (für den Übergang $FeO \rightarrow Fe$ beträgt der $p_{O_2,eq} = p_{O_2,eq,Fe-FeO} = 1.6 \cdot 10^{-18}$ bar). Somit stehen nur 33 % der maximalen Sauerstoffspeicherkapazität von 0.3 g O_2 pro g Fe_2O_3 zur Verfügung. Um die maximale Sauerstoffspeicherkapazität nutzen zu können, müsste man das Fe_2O_3 in einer Atmosphäre mit einem geringeren p_{O_2} reduzieren (sodass $p_{O_2} < p_{O_2,eq,Fe-FeO}$). Die Konsequenz der verschiedenen $p_{O_2,eq}$ ist, dass die Ausbeute an H_2 in der Oxidationsreaktion mit Wasserdampf variiert; bei 850 °C kann für den Übergang von $Fe \rightarrow FeO$ 65 % des Wasserdampfes in H_2 umgewandelt werden, für $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ dagegen nur noch 33 %. Eine Oxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 mit Wasserdampf ist aufgrund des hohen $p_{O_2,eq} = 3.9 \cdot 10^{-8}$ bar thermodynamisch nicht realisierbar. In diesem letzten Oxidationsschritt wird meistens Luftsauerstoff verwendet, da durch die exotherme Reaktion zusätzlich Wärme produziert wird, die im Prozess genutzt werden kann. Ein hoher $p_{O_2,eq}$ ist generell notwendig, um einen gasförmigen Brennstoff (z.B. CH_4) vollständig zu oxidieren (zu CO_2 bzw. H_2O), sodass reines CO_2 leicht abgeschieden werden kann. Dies ist für Sauerstoffträger für GSC relevant (Kapitel 3.2), bedeutet aber auch, dass für das Eisen(oxid)-System reines CO_2 (ca. 99.998 %) nur für die Reduktion $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ produziert werden kann, und dass in alle anderen Phasenübergängen ($Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ mit niedrigeren $p_{O_2,eq}$) weitere Oxidationsprodukte wie CO oder H_2 generiert werden, welche in nachgeschalteten Prozessschritten entsprechend behandelt werden müssen.

Sauerstoffträger, die nur aus Fe_2O_3 bestehen, verlieren sehr schnell ihre Reaktivität aufgrund der niedrigen Sintertemperaturen der Phasen Fe und FeO (ca. 700 °C). Führt man die chemical looping Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen durch (650 °C), so kann das Sintern der Eisen(oxid)phasen



unterbunden werden, allerdings ist die Reaktivität hinsichtlich der Reduktions- und Oxidationsreaktionen gering. Bei höheren Temperaturen, die aus Effizienzgründen anzustreben sind, sollte daher die Zeitdauer im reduzierten Zustand möglichst gering gehalten werden [13]. Materialentwicklungen in den letzten Jahren zielten darauf ab, das redox-aktive Eisenoxid in den Sauerstoffträgern zu stabilisieren, sodass eine hohe zyklische Langzeitstabilität ermöglicht wird. Eingesetzt werden meist Metalloxide, die selbst nicht redox-aktiv sind und hohe Schmelztemperaturen besitzen, z.B. Al_2O_3 oder ZrO_2 . Ziel ist es, das redox-aktive Metalloxid mit einer so geringen Menge Stabilisator wie möglich zu einem Sauerstoffträger zu kombinieren, um eine möglichst hohe Sauerstoffspeicherkapazität zu erhalten. Je höher die effektive Sauerstoffspeicherkapazität ist, desto mehr Wasserstoff kann pro Menge eingesetzter Sauerstoffträger produziert werden.

Das Konsortium des GaSTech Projekts hat auf der Basis von Prozesssimulationen entschieden, dass die Sauerstoffträger für GSWS mindestens 70 Gew.% Fe_2O_3 enthalten müssen, um eine hohe Prozesseffizienz zu ermöglichen [14]. Der Grund liegt im als gas switching Reaktor verwendeten Wirbelschichtreaktor, indem die Sauerstoffträger gleichmässig reduziert werden. Beim Wechseln der Gasatmosphäre von CH_4 (Reduktion) zu H_2O (Oxidation) treten Mischeffekte auf, sodass sich die Produktgase ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{H}_2$ und H_2) überlagern und der produzierte Wasserstoff nicht rein ist. Die Dauer der Überlagerung ist durch die verwendeten Gasflussraten sowie das Volumen der Sauerstoffträgerpartikel vorgegeben. Je höher die Sauerstoffspeicherkapazität der Sauerstoffträger, desto weniger stark fällt die Überlagerung der Produktgase ins Gewicht. Weiterhin müssen Kohlenstoffablagerungen an der Oberfläche der Sauerstoffträgerpartikel während der Reduktion durch die Crackingreaktion des CH_4 vermieden werden, was in der Literatur bislang nur wenig untersucht und diskutiert wurde. Würde als Oxidationsmittel CO_2 anstelle von Wasserdampf verwendet um CO zu produzieren, könnten die Kohlenstoffablagerungen toleriert werden, da sie durch die Vergasungsreaktion mit CO_2 zu zusätzlichem CO umgewandelt würden.

3.1.2 Ergebnisse

Auf Basis von Literaturrecherchen konnten nur wenige auf Fe_2O_3 -basierende Sauerstoffträger identifiziert werden, die prinzipiell für den GSWS geeignet sind. In den meisten Untersuchungen wurden CO oder H_2 als Reduktionsmittel verwendet, nicht jedoch CH_4 , das eine deutlich geringere Reaktivität mit Fe_2O_3 aufweist als CO oder H_2 . Der Anteil des Fe_2O_3 in den Sauerstoffträgern liegt häufig deutlich unter 50 Gew.%, da mit höheren Fe_2O_3 -Masseanteilen keine hohe Langzeitstabilität nachgewiesen werden konnte [15,16]. Nahezu alle Untersuchungen betrachten nur pulverförmige ($< 50 \mu\text{m}$) Sauerstoffträger und vernachlässigen somit die mechanischen Eigenschaften, die für einen Einsatz in einem Wirbelschicht- oder Festbettreaktor von grosser Bedeutung sind. Um Sauerstoffträgerpartikel mit einer hohen Kompressionsfestigkeit herzustellen sind hohe Kalzinierungstemperaturen notwendig, um Sintervorgänge zu initiieren. Im Gegensatz zu Katalysatoren, die in der chemischen Industrie breite Anwendung finden, spielen Porosität und innere Oberfläche aufgrund der hohen Prozesstemperaturen ohnehin nur eine untergeordnete Rolle.

Metallisches Eisen (Fe^0) katalysiert die Crackingreaktion des CH_4 . Um das Cracking zu unterbinden, wurden drei Möglichkeiten in Bezug auf das Design der Sauerstoffträger in Betracht gezogen; die Limitierung der Reduktionszeit, sodass Fe_2O_3 nur zu FeO (und nicht zu Fe) reduziert wird, kam hier nicht in Frage, da sonst ein erheblicher Anteil (ca. 67 %) der Sauerstoffspeicherkapazität ungenutzt bliebe. (i) Das CH_4 wird zunächst in ein Synthesegas umgewandelt, welches dann als Reduktionsmittel für die Sauerstoffträger fungiert. Dadurch wird nicht nur die Reaktivität erhöht, sondern auch die Crackingreaktion unterbunden. Das Konzept konnte in einem Festbettreaktor mit einer Mischung aus Reformierungskatalysator und Sauerstoffträger demonstriert werden [17], ist allerdings für einen durchmischten Reaktor wie den gas switching Reaktor ungeeignet. In weiteren Entwicklungen wurden die Funktionen des Katalysators für die CH_4/CO_2 Reformierungsreaktion und des Sauerstoffträgers in



einem Partikel vereinigt [18,19], jedoch konnten dabei Kohlenstoffablagerungen nicht vermieden werden. Im LESE wurde ein bi-funktionaler Sauerstoffträger entwickelt, bei dem Platin-Nanopartikel auf der Oberfläche eines $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ Sauerstoffträgers als effektiver Katalysator für die CH_4/CO_2 Reformierung zu Synthesegas dienen, ohne zu Kohlenstoffablagerungen zu führen. Teure Rohstoffe und komplexe Materialformulierungen sollten im GaSTech Projekt allerdings vermieden werden, da sie mit dem Sprühtrocknungsverfahren nicht umzusetzen sind. Die Materialentwicklung wurde daher nicht weiterverfolgt, auch wenn sie aus wissenschaftlicher Sicht hochinteressant ist. (ii) Das metallische Eisen liegt in einer Umgebung vor, in der Gittersauerstoff eines anderen Metalloxids mobil ist und dadurch Kohlenstoffablagerungen sofort zu CO oxidieren kann. Solche Metalloxide können Co_3O_4 oder Mn_2O_3 sein, welche nicht zu metallischem Co bzw. Mn unter typischen chemical looping Reaktionsbedingungen reduziert werden können. Entsprechende Materialformulierungen führten nicht direkt zum gewünschten Ergebnis und hätten ausführlichere Materialneuentwicklungsarbeiten benötigt, welche im Projekt aus Zeitgründen vermieden werden sollten. (iii) Im LESE wurde ein Sauerstoffträger entwickelt, in dem das Diffusionsverhalten von Kupfer ausgenutzt wurde, um Kohlenstoffablagerungen auf metallischem Eisen zu unterbinden [20]. Kupfer tendiert dazu, sich im Laufe der Reaktionszyklen an der Oberfläche eines Sauerstoffträgers aufgrund höherer Diffusionskoeffizienten anzureichern und blockiert damit aktive Eisenzentren, sodass diese nicht mehr katalytisch für die Crackingreaktion des CH_4 wirken.

Die Kompositionen 50/60/70 Gew.% Fe_2O_3 , 22/32/42 Gew.% MgAl_2O_4 (als stabilisierendes Trägermaterial) und 8 Gew.% CuO wurden deshalb näher untersucht und mit Referenzmaterialien aus der Literatur verglichen, welche zum Grossteil die Stabilisatoren CeO_2 , Mn_2O_3 oder ZrO_2 verwendet haben. Dabei fiel ein grundsätzliches Problem der Sauerstoffträgerentwicklungen in der Literatur auf: Die Kalzinierungstemperaturen der meisten Sauerstoffträger liegen bei unter 1000°C , sodass die redox-aktive Fe_2O_3 Phase getrennt von den anderen Metalloxidphasen (Stabilisatoren) vorliegt. Höhere Kalzinierungstemperaturen sind jedoch notwendig, um mechanisch stabile Partikel zu produzieren, die potenziell auch in industriellen Prozessen genutzt werden könnten. Im Beisein von anderen Metalloxidphasen, insbesondere auf Basis von Alkali- und Erdalkalimetallen, ist die Fe_2O_3 Phase bei hohen Kalzinierungstemperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$) thermodynamisch jedoch nicht stabil und es bilden sich bevorzugt Mischoxidphasen, wie beispielsweise Spinelle (AB_2O_4) oder Perowskite (ABO_3).

In Abbildung 2 ist deutlich erkennbar, dass das Ausmass der Formierung der Spinellphase (bestehend aus den Elementen Fe, Mg, Al, Cu und O) mit zunehmenden Kalzinierungstemperaturen in Zusammenhang steht. Spinellphasen haben oftmals hohe Schmelztemperaturen, sodass Kalzinierungstemperaturen von $> 1250^\circ\text{C}$ notwendig waren, um mechanisch stabile Partikel mit einer Kompressionsfestigkeit von $> 30\text{ MPa}$ zu erhalten; die Kompressionsfestigkeit entspricht der Kraft, die notwendig ist um ein einzelnes Partikel zu zerbrechen, bezogen auch dessen Projektionsfläche.

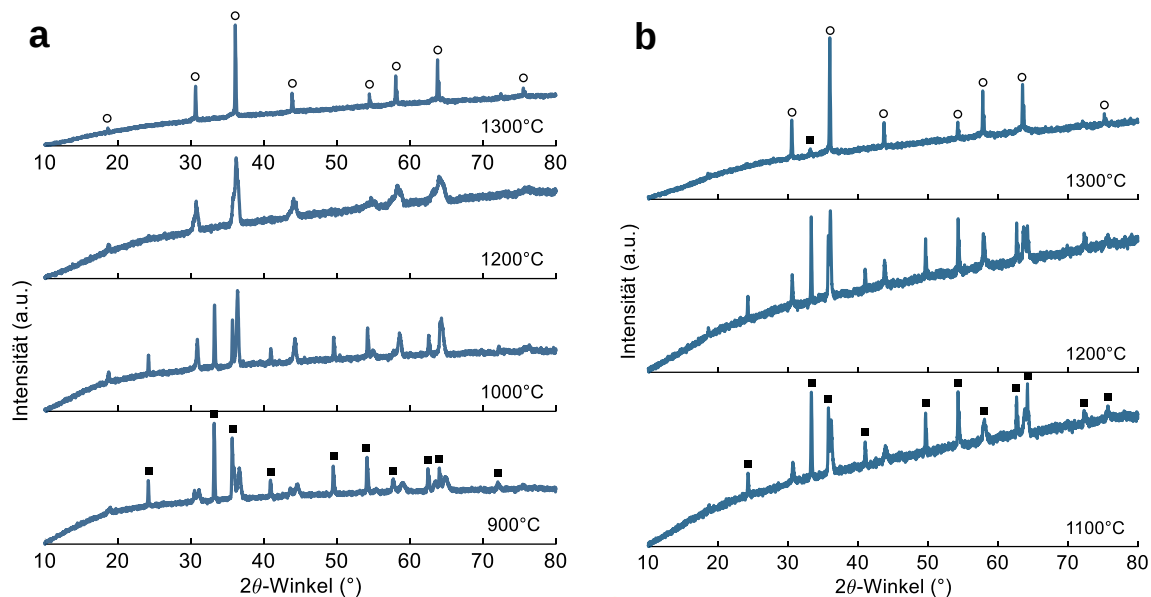


Abbildung 2: Röntgendiffraktogramme für verschiedene Kalzinierungstemperaturen. (a) 50 Gew.% Fe₂O₃, 42 Gew.% MgAl₂O₄ und 8 Gew.% CuO. (b) 70 Gew.% Fe₂O₃, 22 Gew.% MgAl₂O₄ und 8 Gew.% CuO. ■ Fe₂O₃, ○ Spinell. Die Hintergrundwölbung entsteht durch die starke Röntgen-Fluoreszenz des Eisenoxids.

Die Sauerstoffträger mit 70 Gew.% Fe₂O₃ Anteil (kalziniert bei 1200 °C) wurden im TGA auf ihre Langzeitstabilität untersucht. Dabei wurde ersichtlich, dass der Massverlust während der Reduktionsreaktion mit CH₄ mit der Anzahl der durchlaufenen Reaktionszyklen zunahm, das Material also «aktiviert» wurde. Mittels XRD wurde festgestellt, dass sich die Zusammensetzung der kristallinen Phasen im Sauerstoffträger veränderte und für die beobachtete Aktivierung verantwortlich war. Nach der Kalzinierungsreaktion im Rahmen der Materialherstellung war die Phase Mg(Fe_{0.5}Al_{0.5})₂O₄ (in die auch Cu eingebunden war) dominant, wohingegen sich die Komposition nach der Oxidation nach einigen Reaktionszyklen zu Mg(Fe_{0.9}Al_{0.1})₂O₄ verschob und sich die Spinellstruktur demnach mit Eisen angereicherte (zudem entstand eine Eisen-arme Spinellphase). Ein Vergleich der TGA Experimente beider Kompositionen (Mg(Fe_{0.5}Al_{0.5})₂O₄ sowie Mg(Fe_{0.9}Al_{0.1})₂O₄ mit jeweils 5 Gew.% CuO) zeigt deutlich, dass Mg(Fe_{0.9}Al_{0.1})₂O₄ die höhere Reaktivität besass und keine Aktivierung benötigte, da das Material bereits aus der thermodynamisch bevorzugten Phase bestand (Abbildung 3). Durch den höheren Eisenanteil ist die Sauerstoffspeicherkapazität im Material Mg(Fe_{0.9}Al_{0.1})₂O₄ deutlich höher als im Material Mg(Fe_{0.5}Al_{0.5})₂O₄ (22 Gew.% vs. 14 Gew.%). Der Zusatz von CuO war ursprünglich dadurch motiviert, dass die Diffusion des Cu(O) an die Partikeloberfläche die Aktivität des metallischen Fe⁰ für die Crackingreaktion des CH₄ unterbindet. Durch die Einbindung des CuO in die Spinellphase aufgrund der hohen Kalzinierungstemperaturen war dies nicht möglich und es wurde mittels Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie keine Anreicherung von CuO an der Oberfläche des Sauerstoffträgers nach mehreren Reaktionszyklen festgestellt. Ähnliche Beobachtungen hinsichtlich der «Verankerung» von CuO in Spinellen wurden auch in der Literatur dokumentiert [21]. Ohne den Zusatz von CuO jedoch waren alle Sauerstoffträger, in denen eine Fe-Mg-Al-O-Spinellphase nach der Kalzinierungsreaktion dominant war, relativ reaktionsträge, sodass CuO eine wichtige Rolle hinsichtlich der Reaktivität der Sauerstoffträger einnahm. Während der Reduktion der Sauerstoffträger mit CH₄ war die Crackingreaktion im Vergleich zu reinem Fe₂O₃ erst für hohe Umwandlungsgrade dominant, als ca. 75 % des redox-aktiven Gittersauerstoffs (bei maximal ca. 0.22 g O₂ pro g Sauerstoffträger) verbraucht wurden. Voraussetzung dafür war, dass die Sauerstoffträger gleichmässig reduziert wurden, was in Festbettreaktoren durch die sequentielle Reduktion über die Länge des Festbetts nicht möglich ist; in solchen Reaktoren sind Kohlenstoffablagerungen für deutlich



geringere Reduktionsgrade (bezogen auf die Gesamtmenge an Sauerstoffträger im Festbett) möglich. Vermutlich steht das verspätete Einsetzen der Crackingreaktion für den Sauerstoffträger $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$ im Zusammenhang mit der Gittersauerstoff-reichen Umgebung des Fe^0 innerhalb der reduzierten Spinellstruktur (ähnlich wie in der oben genannten Strategie (ii) zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen). Untersuchung der Art der Kohlenstoffablagerungen durch Raman-Spektroskopie und XRD zeigten, dass der Kohlenstoff sehr kristallin war und somit relativ schwer mit Wasserdampf während des ersten Oxidationsschritts zu vergasen. Der produzierte Wasserstoff war also trotz der Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche der Sauerstoffträgerpartikel nur wenig mit CO_x kontaminiert, und der Grossteil des Kohlenstoffs wurde während des zweiten Oxidationsschritts mit Luftsauerstoff oxidiert, was die CO_2 -Abscheideeffizienz erheblich verringerte.

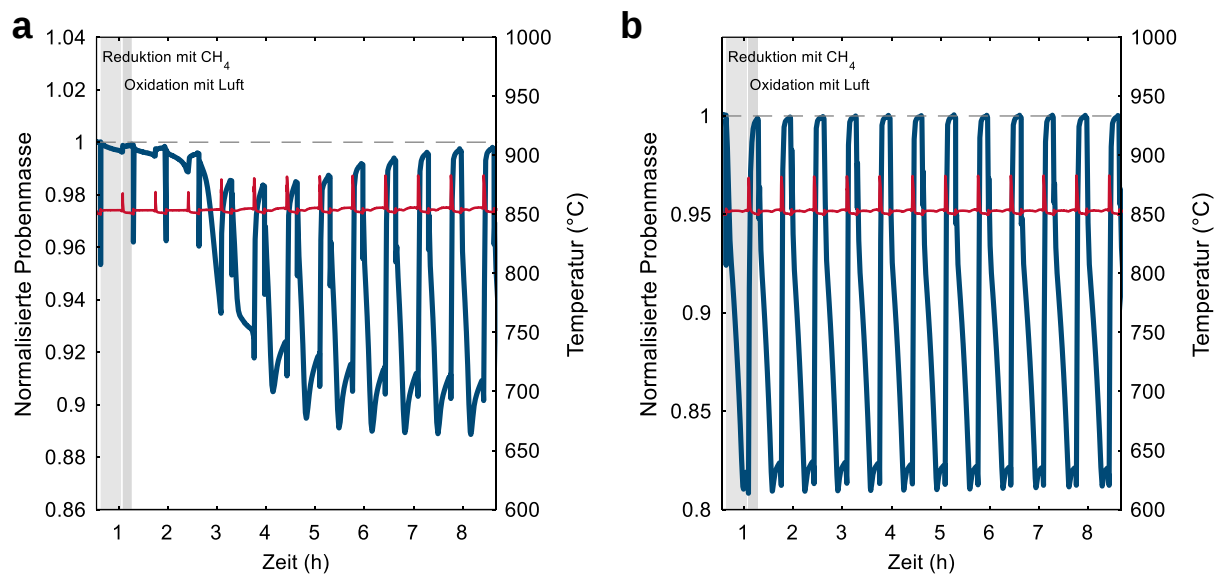


Abbildung 3: TGA Experiment über zwölf Reaktionszyklen. Die Sauerstoffträger wurden zunächst mit CH_4 reduziert für 25 Minuten und anschliessend mit Luftsauerstoff oxidiert für 11 Minuten. (a) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ (inkl. 5 Gew.% CuO). (b) $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$ (inkl. 5 Gew.% CuO).

Ziel des GSWS ist die Produktion von Wasserstoff im Oxidationsschritt mit Wasserdampf. Eisen innerhalb eines Spinells verhält sich thermodynamisch anders als Eisen, das als Monometalloxid vorliegt und für das thermodynamische Daten in der Literatur zur Verfügung stehen. Durch in-situ XRD und TGA Experimente wurde festgestellt, dass der prinzipielle Reaktionsmechanismus während der Reduktion und Oxidation des Sauerstoffträgers ähnlich dem eines Sauerstoffträgers mit einer separaten Fe_2O_3 Phase ist, d.h. $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$ (inkl. 5 Gew.% CuO) wird in drei Schritten reduziert, und die gesamte verfügbare Sauerstoffspeicherkapazität wird durch die Änderung der Oxidationsstufen des Eisens (von Fe^{3+} zu Fe^0) bzw. Kupfers (CuO zu Cu^0) erklärt. Prozentual betrachtet steht in etwa die gleiche Menge an redox-aktivem Gittersauerstoff zwischen je zwei Phasenübergängen zu Verfügung wie bei Fe_2O_3 . Die mit den Phasenübergängen verbunden $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$ sind allerdings unterschiedlich. Um zu ermitteln, wieviel Wasserdampf in H_2 umgewandelt werden kann, wurde bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C CO_2 (anstatt H_2O) als Oxidationsmittel verwendet und die Konzentration des produzierten CO gemessen; CO_2 und H_2O besitzen bei 800 °C nahezu das gleiche Oxidationspotential, und CO bzw. CO_2 können mit einer höheren Genauigkeit gemessen werden als H_2O . Die Gleichgewichtskonzentration wird durch $k = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ ausgedrückt. Für reines Fe_2O_3 liegen die Werte von k bei 0.54 für den Übergang $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ bzw. bei 1.66 für den Übergang $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Im Gegensatz dazu wurden für das $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$ Spinell die Werte 0.33 und 6.29 gemessen. Übertragen auf das Oxidationsmittel H_2O bedeutet dies, dass mit dem Spinell pro Einheit Wasserdampf

mehr Wasserstoff gewonnen werden kann für den Übergang zwischen den beiden niedrigsten Oxidationsstufen, wohingegen deutlich weniger Wasserstoff pro Einheit Wasserdampf gewonnen werden kann, wenn man den Übergang in die nächsthöhere Oxidationsstufe betrachtet. Um diese thermodynamischen Vorteile des Spinells im GSWS Prozess nutzen zu können, muss der Sauerstoffträger also möglichst komplett reduziert werden. Eine vollständige Oxidation zur Herstellung der Spinellphase ist ähnlich wie bei Fe_3O_4 mit Wasserdampf nicht möglich und erfordert stattdessen ein stärkeres Oxidationsmittel (z.B. Luftsauerstoff).

Die Materialkomposition $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$ mit 5 Gew.% CuO war die vielversprechendste von über 30, die im LESE hergestellt und getestet wurden, und wurde vom Projektpartner ESAM durch das Sprühtrocknungsverfahren hergestellt (Partikel > 150 μm ; Abbildung 4a). Die von ESAM produzierten Sauerstoffträgerpartikel waren mit den im LESE hergestellten Material hinsichtlich der Komposition der kristallinen Phase ($\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$) und des Redoxverhaltens trotz unterschiedlicher Rohstoffe identisch, und wurden im Wirbelschichtreaktor des LESE unter ähnlichen Bedingungen untersucht, wie sie auch im gas switching Reaktor der NTNU vorherrschen (Reduktion bei 900 °C in CH_4 , Oxidation zunächst mit Wasserdampf und dann mit Luftsauerstoff). Nach nur wenigen Reaktionszyklen konnte durch die Frequenzanalyse der Druckverlustmessungen über der Wirbelschicht bzw. der Produktgaszusammensetzung festgestellt werden, dass die Sauerstoffträgerpartikel während der Oxidationsreaktion agglomerierten. Die Agglomerate waren zwar meist nicht sehr stabil und konnten relativ einfach wieder in die individuellen Partikel separiert werden, allerdings führt die Bildung von Agglomeraten kurz- bis mittelfristig zur Defluidisierung der Wirbelschicht, sodass der Prozess nicht fortgeführt werden kann. Die Wirbelschicht konvertiert allmählich zum Festbettreaktor, was die Kohlenstoffablagerung durch die Crackingreaktion des CH_4 fördert. Weiterhin steigt durch die Bildung von Agglomeraten der Widerstand hinsichtlich von Wärme- und Stofftransport, was die unvollständige Umwandlung des CH_4 während der Reduktion bzw. des Wasserdampfes während der Oxidation zur Folge hat, obwohl die Reaktivität der eigentlichen Sauerstoffträgerpartikel unverändert hoch bleibt.

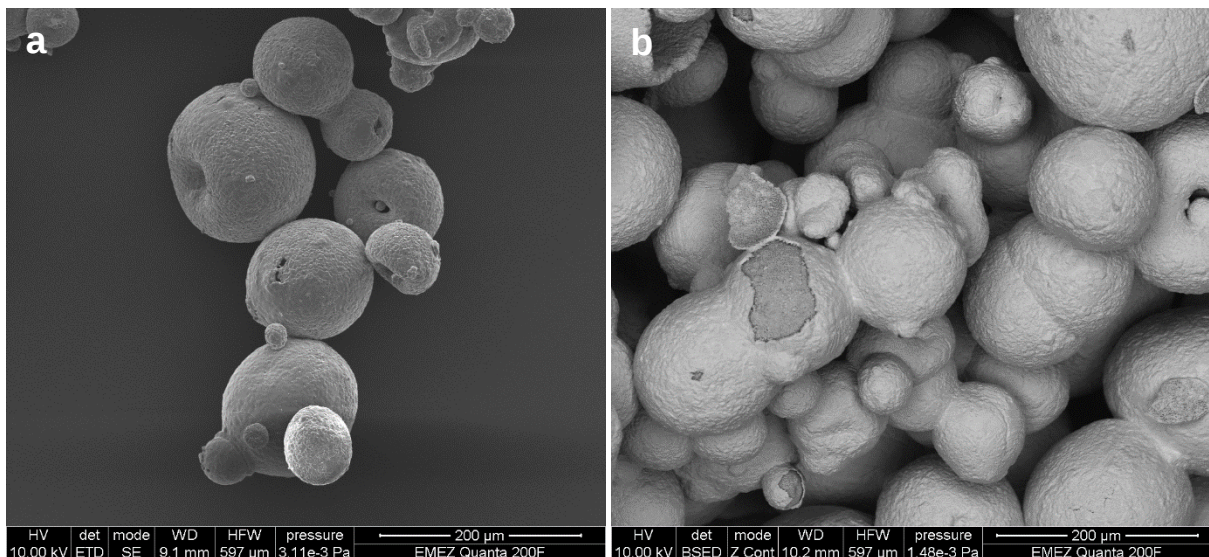


Abbildung 4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der sprühtrockneten Sauerstoffträgerpartikel $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$ mit 5 Gew.% CuO. (a) Nach der Herstellung durch ESAM. (b) Nach einem GSWS Experiment im gas switching Reaktor, bei dem die Partikel stark agglomerierten.

Die Agglomerationsprobleme setzten sich trotz der deutlichen höheren Gasgeschwindigkeiten im gas switching Reaktor der NTNU in WP2 fort und konnte nur durch einen geringeren Umwandlungsgrad des Sauerstoffträgers unterbunden werden, was allerdings für die Gesamteffizienz des Prozesses



problematisch ist [14]. Abbildung 4b zeigt elektronenmikroskopischen Aufnahmen von im gas switching Reaktor besonders schwer agglomerierten Partikeln.

3.1.3 Schlussfolgerungen

Im GSWS Teil des GaSTech Projekts wurden wertvolle Erkenntnisse gewonnen, die für den weiteren Verlauf des Projekts sehr wichtig waren. Dies betrifft beispielsweise die Wahl der Reaktionsbedingungen des Reaktors im LESE, um das Verhalten des gas switching Reaktors der NTNU besser vorhersagen zu können und Ergebnisse besser einordnen zu können. Weiterhin sind Angaben bezüglich der Leistungsfähigkeit der Sauerstoffträger in der Literatur oftmals irreführend und für praktische Anwendungen ungeeignet, was die Auswahl erschwert und verstärkt Materialentwicklungsarbeit notwendig macht. Leider besteht zu oft die Tendenz, Materialien als «vielversprechend» zu bewerben, ohne die notwendigen Untersuchungen durchgeführt zu haben um solche Schlussfolgerungen ziehen zu können.

Von allen bekannten chemical looping Prozessen stellt der der Wasserstoffherstellung mit integrierter CO₂-Abscheidung die mit Abstand höchsten Anforderungen an die Sauerstoffträger um eine gute Langzeitstabilität zu ermöglichen. Das Hauptproblem liegt in den geringen Sintertemperaturen der reduzierten Eisenoxidphasen, sowie der hohen Wärmeentwicklung bei deren Oxidation.

Der im Projekt entwickelte Sauerstoffträger besitzt eine höhere Sauerstoffspeicherkapazität und höhere Reaktivität mit CH₄ als alle anderen auf Fe₂O₃-basierende Materialien, die für ähnliche chemical looping Anwendungen bisher hergestellt wurden. Dennoch hat sich gezeigt, dass der Sauerstoffträger für den GSWS nicht geeignet ist, was zum Grossteil am gas switching Reaktor selbst liegt: Um den GSWS Prozess effizient betreiben zu können, sind bedingt durch die Art der Vermischung von Gas und Partikel sehr hohe Umwandlungsgrade notwendig (d.h. ein grosser Anteil des redox-aktiven Gittersauerstoffs im Sauerstoffträger muss genutzt werden). Dadurch steigt das Risiko, dass Sauerstoffträgerpartikel im Prozess agglomerieren; zudem kann die katalytische Aktivität des Fe⁰ für die Crackingreaktion des CH₄ nicht effizient unterdrückt werden. Andere chemical looping Prozesse sind für die Wasserstoffherstellung überlegen, da sie durch Reaktor- und Prozessdesign die Nachteile der auf Fe₂O₃-basierenden Sauerstoffträger kompensieren können. Beispielsweise konnte in Ohio ein Prozess demonstriert werden, der zwei im Gegenstrom betriebene Bewegtbettreaktoren mit einem Wirbelschichtreaktor kombiniert, um reines CO₂ und reines H₂ zu produzieren, obwohl der auf Fe₂O₃-basierende Sauerstoffträger nur zu ca. 17 % reduziert wird, dadurch aber eine sehr hohe Langzeitstabilität aufweist [22–25].

3.2 GSC (Erzeugung von Wärme mit integrierter CO₂-Abscheidung)

3.2.1 Einführung

Chemical looping combustion (CLC) ist der erste entwickelte chemical looping Prozess seit der Wiederentdeckung des chemical looping in den 1980er Jahren, mit dem Ziel, Wärme bzw. Energie zu produzieren und das durch die Verbrennung der fossilen Energieträger anfallende CO₂ im Prozess abzuscheiden. Die Probleme des Scale-up wurden in Kapitel 1.2 angesprochen und der GSC Prozess hat das Ziel, durch das integrierte Design den Betrieb bei erhöhtem Druck den Prozess schneller zu industriellen Reife zu bringen. Dabei soll der GSC Prozess nicht als eigenständiger Prozess ablaufen (obwohl dies konzeptionell möglich ist [26]), sondern mit anderen Technologien kombiniert werden um die Effizienz der Energieerzeugung zu maximieren und energetische Verluste durch die integrierte CO₂-Abscheidung zu minimieren. Im GaSTech Projekt wurde durch die WP3 und WP4 vor allem die Option



betrachtet, GSC mit einem Gas- und Dampfkraftwerk mit integrierter Kohlevergasung (integrated gasification combined cycle, IGCC) zu verbinden [27]. In welcher Form der GSC Prozess mit anderen Technologien gekoppelt wird, hat für die experimentellen Untersuchungen in WP1 und WP2 allerdings keine Relevanz. GSC ist der einzige chemical looping Prozess, der nicht nur im gas switching Reaktor der NTNU untersucht werden soll, sondern zudem noch im während des Projekts in WP2 erbauten Cluster, der mehrere gas switching Reaktoren kombiniert, um einen kontinuierlichen Prozess zu realisieren.

Die Materialentwicklung des WP1 konnte für den GSC Prozess auf Vorarbeiten anderer Projekte zurückgreifen (EU FP7 SUCCESS und INNOCUOUS). Das Konsortium hatte bereits zu Projektbeginn beschlossen, das Material C28 zu verwenden, da der Projektpartner ESAM in den vorherigen Projekten grosse Mengen davon produziert hat. C28 ist eine Entwicklung der Chalmers University of Technology und des Forschungsinstituts VITO, und hat die Materialkomposition $\text{CaMn}_{0.775}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [28,29]. Im WP1 wurde das Material hinsichtlich seiner thermodynamischen Eigenschaften, seiner kompositionellen Langzeitstabilität sowie der mechanischen Festigkeit untersucht.

3.2.2 Ergebnisse

Der Sauerstoffträger C28 wurde entwickelt, um den hohen Prozesstemperaturen standhalten zu können und die Agglomeration von Sauerstoffträgerpartikeln zu verhindern. Die exothermische Oxidationsreaktion kann Temperaturen bis zu 1200 °C erreichen. Deshalb wurde im Material auf Eisen- bzw. Kupferoxide verzichtet aufgrund deren geringe Sintertemperaturen. Zudem wurden keine Materialien verwendet, welche katalytisch hinsichtlich der Crackingreaktion des CH_4 wirken. C28 besteht im Wesentlichen aus der Perowskitphase CaMnO_3 , wobei die Zusätze von Ti und Mg zur Erhöhung der Reaktivität und thermischen Stabilität beigetragen haben. Wie viele Perowskite kann auch der Sauerstoffträger C28 in Atmosphären mit geringem p_{O_2} gasförmigen Sauerstoff abgeben, welcher zur vollständigen Verbrennung des eingesetzten Energieträgers (hier CH_4) führt. Das heisst, dass im Gegensatz zu den meisten chemical looping Reaktionen, wo ein gasförmiges Reduktionsmittel mit dem Gittersauerstoff des Sauerstoffträgers reagiert, die Reaktion mit dem Reduktionsmittel überwiegend in der Gasphase stattfindet. Die Sauerstoffabgabe ist endotherm und mindert die bei der Verbrennung entstehende Wärme. Die für die Gasphasenreaktion zur Verfügung stehende Menge an Sauerstoff ist beschränkt und beträgt für C28 ca. 20 % der Sauerstoffspeicherkapazität von ca. 0.086 g O_2 pro g Sauerstoffträger. Der restliche Gittersauerstoff wird durch mehrere Phasenumwandlungen an das Reduktionsmittel übertragen. Interessanterweise wurde der Sauerstoffträger C28 trotz jahrelanger Entwicklung in einer Stöchiometrie hergestellt, die thermodynamisch nicht stabil ist. Über viele Reaktionszyklen wird die Perowskitphase teilweise in mehrere, andere kristalline Phasen umgewandelt, wie z.B. die Spinellphase CaMn_2O_4 und MgO . Im reduzierten Zustand formen sich die Phasen $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ sowie CaTiO_3 , was darauf hinweist, dass ein Grossteil der Sauerstoffspeicherkapazität durch die Änderung der Oxidationsstufe des Mangans (von $\text{Mn}^{3+/4+}$ zu Mn^{2+}) erklärt wird. Es besteht daher sicherlich Optimierungspotential hinsichtlich der Zusammensetzung des Sauerstoffträgers C28, was im Projekt allerdings nicht weiterverfolgt wurde.

Die Umwandlung der kristallinen Phasen im Material bewirkt, dass sich die Reaktionswärmen während der Reduktions- und Oxidationsreaktionen verändern, wobei die Summe über beide Reaktionen gleichbleibt. Diese Veränderung kann grosse Auswirkungen auf den GSC Prozess und die Wärmeverteilung haben, wie in Abbildung 5 dargestellt, vor allem wenn der GSC Prozess autotherm realisiert werden soll.

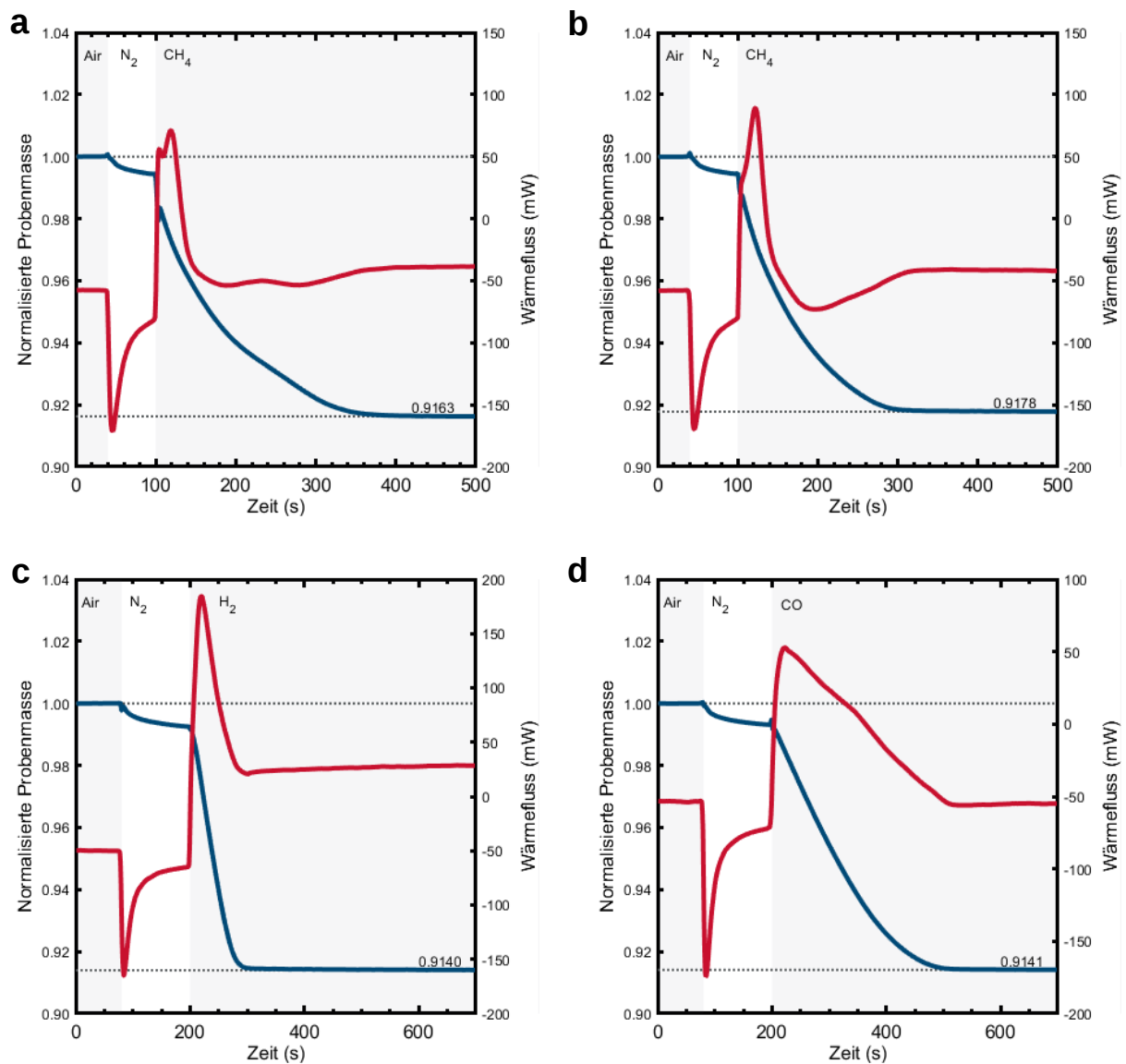


Abbildung 5: TGA Experimente mit dem Sauerstoffträger C28. (a) Reduktion mit CH₄, zweiter Reaktionszyklus. (b) Reduktion mit CH₄, zehnter Reaktionszyklus. (c) Reduktion mit H₂. (d) Reduktion mit CO.

In den TGA Experimenten in Abbildung 5 ist die Abgabe des Gittersauerstoffs als gasförmiger Sauerstoff in der Stickstoffumgebung ($p_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2, \text{eq}}$) endotherm. Der restliche Gittersauerstoff reagiert mit den Reduktionsmitteln CH₄/H₂/CO in einer Gas-Feststoffreaktion. Etwa die Hälfte des restlichen Gittersauerstoffs reagiert mit CH₄ in einer exothermen Reaktion, wohingegen die andere Hälfte nahezu wärmeneutral mit CH₄ reagiert (Abbildung 5a). Mit zunehmenden Reaktionszyklen (und einhergehender Veränderung der im Sauerstoffträger enthaltenen kristallinen Phasen) reagiert die zweite Hälfte des Gittersauerstoffs verstärkt endotherm mit CH₄, was im Reaktor zu einer Temperaturverringerung führen würde. Wenn dagegen H₂ oder CO als Reduktionsmittel verwendet werden, ist die gesamte Reduktion exotherm (Abbildung 5b). Die Reaktivität des C28 mit H₂ ist höher als mit CO, wobei die Reaktionswärme geringfügig kleiner ist (Abbildung 5c/d). Weiterhin wurde festgestellt, dass CO₂ als Oxidationsmittel verwendet werden kann, um ca. 75 % des redox-aktiven Gittersauerstoffs wiederaufzustocken. Aus thermodynamischen Gründen bedeutet dies, dass CH₄ im Reduktionsschritt



nicht vollständig oxidiert werden kann, wenn mehr als ca. 25 % des redox-aktiven Gittersauerstoffs verbraucht wurden. In den Experimenten des WP2 wurde beobachtet, dass mit zunehmenden Reaktionszyklen der Umwandlungsgrad des CH_4 leicht abnahm, was vermutlich mit den Phasenänderungen und veränderten thermodynamischen Eigenschaften in Verbindung steht, nicht jedoch mit einer «Deaktivierung» durch Sintervorgänge oder ähnlichem. Der GSC Prozess kann mit dem Sauerstoffträger C28 und dem Reduktionsmittel CH_4 am effizientesten betrieben werden, wenn der Reduktionsgrad des Sauerstoffträgers auf ca. 25 % reduziert wird. Reduktionsgrade bis ca. 35 – 40 % können umgesetzt werden, falls geringere Umwandlungsgrade von CH_4 (ca. 85 – 90 %) zusammen mit kleinen Mengen an partiellen Oxidationsprodukten (CO und H_2) in nachgeschalteten Prozessen toleriert werden können.

Ein wichtiger im WP1 untersuchter Aspekt des C28 ist dessen mechanische Stabilität. Die von ESAM produzierten Sauerstoffträgerpartikel zeigten in einem 1 MW chemical looping Reaktor nur eine geringe Lebensdauer von ca. 500 h [30]. Die Lebensdauer wird anhand der Menge der im Filter aufgefangenen Partikel mit einer Grösse $< 40 \mu\text{m}$ über die Zeit bestimmt. Für die Testkampagne wurden laut ESAM mehr als 1 t Sauerstoffträgerpartikel produziert. Der Herstellungsprozess der eigentlichen Partikel wurde optimiert, allerdings lag das Problem der geringen Lebensdauer der Partikel in der ungleichmässigen Temperaturbehandlung. Die von ESAM in den Kalzinierungsöfen verwendeten Container wiesen grosse Temperaturunterschiede über die Füllhöhe auf, sodass ein nicht unbeträchtlicher Anteil der Sauerstoffträgerpartikel bei niedrigeren Temperaturen kalziniert wurde als vorgesehen. Im GasTech Projekt wurde der Kalzinierungsprozess optimiert, wodurch die Kompressionsfestigkeit der Sauerstoffträgerpartikel auf $> 30 \text{ MPa}$ gesteigert werden konnte und die Lebensdauer somit deutlich erhöht werden konnte; eine genaue Abschätzung der Lebensdauer der im Cluster verwendeten Sauerstoffträger C28 durch WP2 steht allerdings noch aus.

3.2.3 Schlussfolgerungen

Der Sauerstoffträger C28 ist für den GSC Prozess geeignet, verfügt über eine hohe Reaktivität mit CH_4 und günstige thermodynamische Eigenschaften, um CH_4 vollständig zu CO_2 und H_2O zu oxidieren. Die Zusammensetzung der kristallinen Phasen im Material ändert sich mit zunehmenden Reaktionszyklen, was dessen thermodynamische Eigenschaften beeinflusst. Um eine gleichbleibende Leistungsfähigkeit im GSC Prozess sowie gleichbleibende Produktgasströme zu gewährleisten, sollte der Reduktionsgrad auf ca. 25 % (unter Umständen auch 40 %) beschränkt werden. Im WP1 konnte die mechanische Stabilität des C28 durch einen optimierten Kalzinierungsprozess bei ESAM erhöht werden, sodass eine hohe Lebensdauer in den Demonstrationsexperimenten im Cluster durch WP2 (noch ausstehend) zu erwarten ist.

3.3 GSOP (Sauerstoffproduktion)

3.3.1 Einführung

In den letzten Jahren wurde die chemical looping Plattform um neue Prozesse erweitert, welche die thermodynamischen Eigenschaften bestimmter Sauerstoffträger nutzen, um chemische Reaktionen mit höherer Effizienz durchzuführen. Ein Anwendungsgebiet ist die Abtrennung von Sauerstoff aus einem Gas bzw. die Erzeugung von gasförmigem Sauerstoff, z.B. in Form einer Sauerstoffpumpe oder in Kombination mit einem Oxyfuel Verbrennungsprozess [31,32]. Die Sauerstoffträger besitzen dabei thermodynamische Eigenschaften, die es ermöglichen schnell Sauerstoff in ihre Struktur einzulagern bzw. auszugliedern. Von den Monometalloxiden sind nur CuO , Co_3O_4 und Mn_2O_3 dafür geeignet, wohingegen Mischoxide, wie beispielsweise Perowskite, nahezu unbeschränkte kompositionelle



Möglichkeiten bieten, um die thermodynamischen Eigenschaften hinsichtlich der Sauerstoffabgabe und -aufnahme unter verschiedenen p_{O_2} zu optimieren. Hauptsächlich soll der chemical looping Prozess hier den konventionellen Sauerstoffproduktionsprozess ersetzen, welcher auf der kryogenen Luftzerlegung basiert und sehr energieintensiv ist.

Der im GaSTech untersuchte GSOP Prozess basiert auf Voruntersuchungen mit dem Material $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ [33]. Dabei wurde experimentell ein Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck von $p_{O_2,eq} = 0.2$ bar bei 590 °C ermittelt, d.h. der Sauerstoffträger ist thermodynamisch in der Lage, hohe Sauerstoffpartialdrücke bei nicht allzu hohen Temperaturen zu generieren. Die Abhängigkeit des $p_{O_2,eq}$ von der Temperatur wurde für höhere Temperaturen extrapoliert, sodass $p_{O_2,eq} = 1$ bar bei 720 °C. Im GSOP Prozess soll der Sauerstoffträger O_2 bei 15 – 20 bar produzieren, welcher direkt für die Vergasung von Kohle in einem IGCC-Prozess verwendet wird [34]. Die wesentlichen konzeptionellen Vorteile des integrierten GSOP-IGCC-Prozesses liegen in der Vermeidung der kryogenen Luftzerlegung, sowie der direkten Nutzung des O_2 bei hohen Temperaturen und Drücken, was zu höheren Prozesseffizienzen führt.

Der GSOP Prozess ist der einzige im GaSTech Projekt untersuchte Prozess, bei dem die Anforderungen an den Sauerstoffträger aufgrund der Integration mit dem IGCC-Prozess klar definiert sind [34]. Ähnlich wie beim GSC Prozess spielt die Integration mit anderen Prozessen für die experimentellen Untersuchungen in WP1 und WP2 keine Rolle. Ziel in WP1 war es, den Sauerstoffträger $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ genauer zu untersuchen und durch den Projektpartner ESAM durch das Sprühtrocknungsverfahren für die Untersuchungen im gas switching Reaktor zu produzieren.

3.3.2 Ergebnisse

Experimentelle Untersuchungen gestalteten sich aufgrund der hohen $p_{O_2,eq}$ schwierig. Es gibt in der Literatur keine relevanten Untersuchungen zu Sauerstoffträgern, in denen experimentell $p_{O_2,eq} > 1$ bar (meist sogar nur 0.2 bar) bestimmt wurden. Im LESE wurde ein Hochdruck-TGA verwendet, um $p_{O_2,eq} > 1$ bar messen zu können. Der Sauerstoffträger $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ wurde zunächst direkt von SINTEF bezogen und mit einem im LESE bzw. ESAM hergestellten Sauerstoffträger der gleichen Komposition verglichen. Die Experimente wurden anfangs bei 700 °C bei einem Absolutdruck von 20 bar durchgeführt. Der Wechsel der Gasatmosphäre zwischen N_2 und Luft ergab jedoch keine messbaren Masseänderungen des Sauerstoffträgers, was darauf schliessen lässt, dass der reale $p_{O_2,eq}$ bei 720 °C deutlich höher ist, als der durch Extrapolation ermittelte Wert von 1 bar, und der Sauerstoffträger keinen Sauerstoff mit $p_{O_2} = 4$ bar aufnehmen kann (Abbildung 6a). Das gleiche Experiment bei 580 °C zeigte eine deutliche Abnahme (Sauerstoffabgabe) bzw. Zunahme (Sauerstoffaufnahme) der Masse des Sauerstoffträgers (Abbildung 6b). Zwischen den Materialien (SINTEF vs. LESE/ESAM) gab es keine signifikanten Unterschiede.

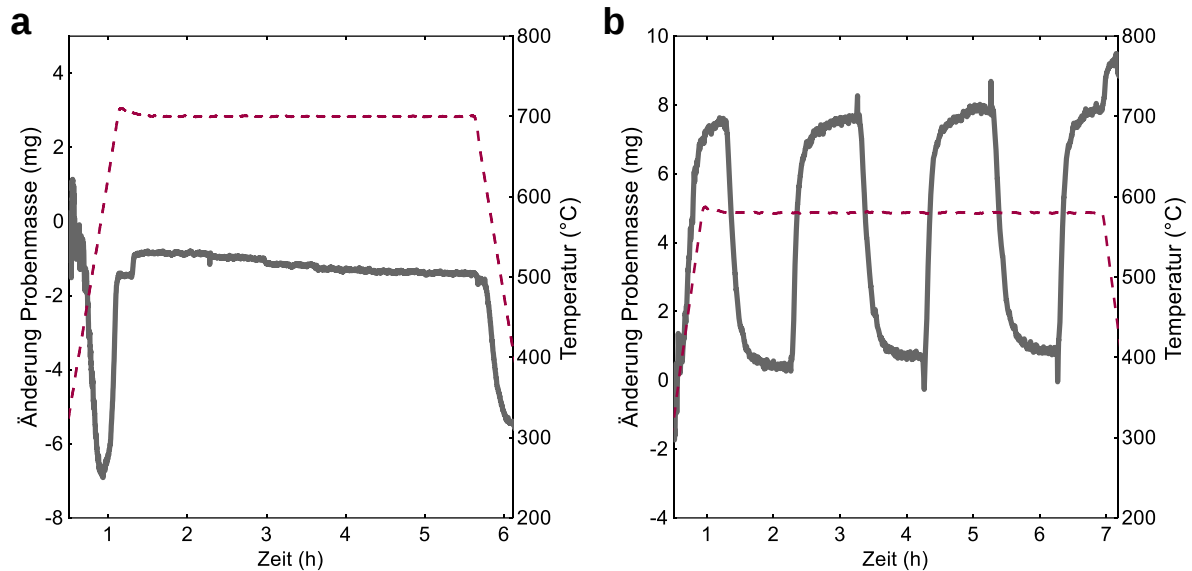


Abbildung 6: Hochdruck-TGA Experiment bei 20 bar mit dem Sauerstoffträger $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$. (a) Wechsel der Gasatmosphäre zwischen Stickstoff und Luft bei 700 °C. (b) Wechsel der Gasatmosphäre zwischen Stickstoff und Luft bei 580 °C.

Der $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$ des Sauerstoffträgers $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ weist demnach eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf, als durch Extrapolation auf Basis von Experimenten bei Umgebungsdruck erwartet wurde, und macht den Sauerstoffträger für den vorgeschlagenen GSOP-IGCC-Prozess unbrauchbar. Im LESE wurden andere Sauerstoffträger auf Perowskit-Basis untersucht (SrFeO_3 mit verschiedenen Substitutionen des Sr bzw. Fe mit Ca bzw. Co [35]), allerdings konnte keiner der Sauerstoffträger die Anforderungen des GSOP erfüllen. Erschwerend kommt hinzu, dass der $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$ von nicht-stöchiometrischen Metalloxiden wie Perowskite variabel ist und von der Menge des in die Perowskitstruktur eingelagerten Gittersauerstoffs abhängig ist. Die Kontrolle des $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$, also die Reduktion bzw. Oxidation des Materials innerhalb einer bestimmten, für den Prozess vorteilhaften Bereichs von verschiedenen $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$, ist in einem Wirbelschichtreaktor wie dem gas switching Reaktor nur schwer umzusetzen. Festbettreaktoren sind hier, ähnlich wie für den GSWS Prozess, wesentlich besser geeignet. Ein letztes Problem hinsichtlich der Entwicklung von für den GSOP Prozess geeigneten Sauerstoffträgern lag in den Schwierigkeiten des WP2, im gas switching Reaktor Drücke von 20 bar zu ermöglichen. Es bestand zum Zeitpunkt der Entwicklung der Sauerstoffträger somit keine Möglichkeit, die produzierten Materialien in WP2 zu testen, weshalb vom Konsortium entschieden wurde, den Fokus verstärkt auf die Prozesse GSR bzw. GSPOX zu legen.

3.3.3 Schlussfolgerungen

Der GSOP Prozess wurde in den WP1 und WP2 nur kurz betrachtet und stattdessen der Fokus verstärkt auf die Prozesse GSR bzw. GSPOX gelegt, da festgestellt wurde, dass die thermodynamischen Eigenschaften des Sauerstoffträgers $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ einen integrierten GSOP-IGCC-Prozess nicht zulassen. Die WP3 und WP4 des GaSTech Projekts untersuchten den GSOP Prozess unter der Annahme, dass es Sauerstoffträger mit den entsprechenden thermodynamischen Eigenschaften gibt und kamen zu der Erkenntnis, dass durch die Kopplung von GSOP und IGCC deutliche Effizienzvorteile erzielt werden können. Ein geeigneter Sauerstoffträger muss dafür jedoch noch gefunden werden. Die Testinfrastruktur der meisten im chemical looping Bereich tätigen Forschungsgruppen lässt experimentelle Untersuchungen bei hohen p_{O_2} nicht zu, sodass bei der Materialentwicklung nicht auf entsprechende Literatur zurückgegriffen werden konnte. Mit Hilfe eines Hochdruck-TGA existieren auf diesem Gebiet viele Möglichkeiten für zukünftige Projekte und Materialneuentwicklungen.



3.4 GSR (Produktion von Synthesegas für die Weiterverarbeitung zu H₂)

Der GSR Prozess ist der von den Projektpartnern am ausführlichsten untersuchte Prozess. Die prinzipielle Idee ist, CH₄ und H₂O in ein H₂-reiches Synthesegas umzuwandeln, das in weiteren Prozessschritten (Wassergas-Shift Reaktion, WGS, und Druckwechsel-Adsorption, PSA) zu reinem H₂ aufbereitet wird und in einer Gasturbine verwendet wird, um Wärme bzw. Energie zu erzeugen (Abbildung 7). Es geht somit nicht um die Erzeugung von H₂ als Endproduktprodukt (auch wenn diese Option besteht), sondern darum, H₂ zu nutzen, um emissionsfrei Energie zu produzieren. Das im Prozess anfallende CO₂ wird abgeschieden und der GSR Prozess zur Umwandlung von CH₄ in Synthesegas kann autotherm betrieben werden. Der GSR ersetzt die konventionelle, energie- und emissionsintensive Dampfreformierung von Methan.

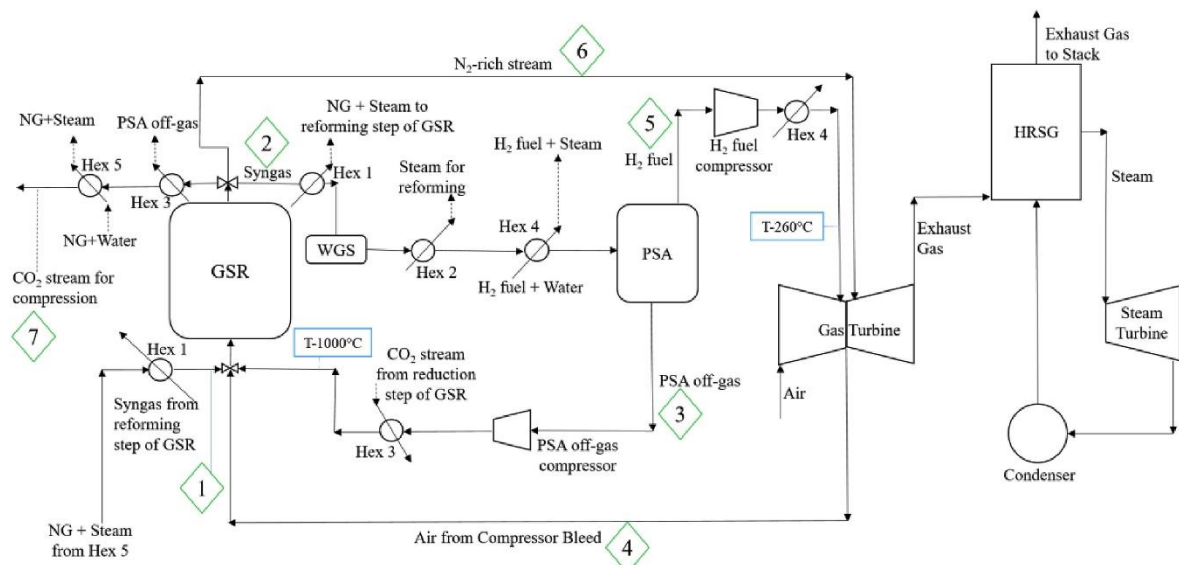


Abbildung 7: Prozessschema des GSR Prozesses in Kombination mit einem Gas- und Dampf-Kombikraftwerk [36].

Der GSR Prozess läuft dabei in 3 Stufen ab [36]: Der Sauerstoffträger wird mit dem Restgas der PSA (grösstenteils CO, CO₂ und H₂ zu gleichen Teilen) exotherm reduziert, sodass die einzigen Produkte CO₂ und H₂O sind. Der reduzierte Sauerstoffträger fungiert anschliessend als Katalysator für die endotherme Dampfreformierung von CH₄. Die katalytische Reformierung sollte mindestens 80 % des CH₄ und H₂O in Synthesegas umwandeln. Im dritten Reaktionsschritt wird der reduzierte Sauerstoffträger mit Luftsauerstoff vollständig oxidiert; die dabei entstehende Wärme wird benötigt, um die endotherme Reformierungsreaktion zu ermöglichen. Die Dauer der Reformierungsreaktion hängt somit davon ab, wieviel Wärme im Prozess zur Verfügung steht. Die Komplexität des GSR Prozesses entsteht durch die Separierung der drei Feed- und Produktgasströme, um als Hauptprodukte CO₂ (während des Reduktionsschritts) und Synthesegas (während der Reformierungsschritts) zu gewinnen. Analog zum GSWS Prozess muss der Sauerstoffträger über eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität verfügen, um die Mischeffekte des gas switching Reaktors auszugleichen.

In der Literatur wurden für diesen chemical looping Prozess nahezu ausschliesslich auf Nickel basierende Sauerstoffträger verwendet, da Nickel industriell als Katalysator für die Reformierung von CH₄ verwendet wird. Durch den Projektpartner SINTEF wurden weitere Metalloxide untersucht, inkl. CeO₂ und Fe₂O₃ [37], und es wurde gezeigt, dass alle Sauerstoffträger CH₄ und CO₂ während des



Reformierungsschritts (nachdem der redox-aktive Gittersauerstoff verbraucht wurde) in Synthesegas umwandeln konnten. Hohe Umwandlungsgrade von CH_4 (ca. 75 %) wurden dabei nur mit Nickelhaltigen Sauerstoffträgern erzielt, was auf die katalytische Aktivität des Nickels für die Reformierungsreaktion zurückzuführen ist. CeO_2 und Fe sind nicht katalytisch aktiv und die beobachtete Reformierung von $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ist mit den gleichzeitig stattfindenden Reduktions- (durch CH_4) bzw. Oxidationsreaktionen (durch H_2O) zu erklären; hohe Umwandlungsgrade von $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ sind dadurch (also ohne Katalysator) allerdings nicht realisierbar.

Im GaSTech Projekt muss auf die Verwendung von Nickel im Sauerstoffträger verzichtet werden, sowie auf teure Materialien, die potenziell als Katalysator fungieren könnten (z.B. Pt). Die einzige, realistische Strategie um $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ in Synthesegas umzuwandeln liegt in der Verwendung eines Materials, das sehr schnell Sauerstoff in seiner Struktur ein- und ausgliedern kann, um gleichzeitig CH_4 als Reduktionsmittel und H_2O als Oxidationsmittel zu verwenden. Das Material muss ausserdem sehr temperaturbeständig sein, was Fe_2O_3 oder CuO aufgrund der im GSWS Teil des Projekts gemachten Erfahrungen ausschliesst. Die Herausforderung besteht weiterhin darin, gleichzeitig thermodynamisch hohe Umwandlungsgrade des Reduktionsmittels CH_4 und des Oxidationsmittels H_2O zu ermöglichen, obwohl sich beides eigentlich ausschliesst; nimmt man das System CO/CO_2 als Beispiel, so kann für einen hohen $p_{\text{O}_2, \text{eq}}$ CO fast vollständig zu CO_2 umgewandelt werden, aber CO_2 nicht zu CO (da das chemische Gleichgewicht deutlich auf der Seite des CO_2 liegt). Materialien mit solchen variablen thermodynamischen Eigenschaften sind Perowskite [38]. Eine Reduktion mit dem Restgas des PSA ist dann jedoch nicht möglich, sodass als Reduktionsmittel zunächst reines CH_4 (oder ein $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ Gemisch mit einem hohen CH_4 Anteil) verwendet werden muss. Der GSR Prozess wurde deshalb im GaSTech Projekt als GSPOX Prozess untersucht, weil eine katalytische Reformierung ohne Katalysator nicht umsetzbar ist und stattdessen eine «thermodynamische Route» untersucht wurde.

3.5 GSPOX (Produktion von Synthesegas und H_2 oder CO)

3.5.1 Einführung

Um Methan (mit oder ohne CO_2 bzw. H_2O) durch eine Reformierungsreaktion in Synthesegas umzuwandeln, ist ein Katalysator notwendig. Katalysatoren können im Projekt allerdings nicht verwendet werden, da sie entweder zu teuer sind (z.B. Rh, Pd oder Pt) oder als gesundheitsschädlich eingestuft werden (z.B. Ni) und deshalb vom Projektpartner ESAM nicht verarbeitet werden können. Wie in Kapitel 3.4 angedeutet liegt die einzige realistische Möglichkeit CH_4 durch das chemical looping Konzept in Synthesegas umzuwandeln in seiner partiellen Oxidation ($\text{CH}_4 + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$). Der Sauerstoffträger muss dafür Gittersauerstoff bei einem p_{O_2} bereitstellen, der die vollständige Oxidation des CH_4 verhindert und stattdessen CH_4 nur partiell oxidiert. Bei einer partiellen Oxidation kann im Vergleich zu einer vollständigen Oxidation bei gleicher Menge genutzten Gittersauerstoffs viermal mehr Produktgas erzeugt werden. Im Gegensatz zur in der Gasphase stattfindenden exothermen partiellen Oxidation ist die partielle Oxidation durch den Gittersauerstoff eines Sauerstoffträgers endotherm; die Summe der Reaktionswärmen der Reduktions- und Oxidationsreaktion ist allerdings die gleiche wie bei der konventionellen partiellen Oxidation und somit exotherm.

In der Literatur wurden eine Vielzahl von Materialien untersucht, die sich für die partielle Oxidation von CH_4 eignen. In den meisten Fällen wurden Perowskite untersucht, welche über ausgezeichnete elektronische und ionische Leitfähigkeiten verfügen [10], aber auch mit auf Fe_2O_3 -basierenden Sauerstoffträgern kann CH_4 effizient in Synthesegas umgewandelt werden, vorausgesetzt die Oxidationsstufen des Eisenoxids (und damit die Phasenübergänge) können durch geeignetes Prozess- und Reaktordesign kontrolliert werden [39–41]. Der gas switching Reaktor bietet relativ wenig Kontrolle über die Oxidationsstufen, falls diese thermodynamisch nicht beschränkt sind. Beispielsweise ist es nur



schwer möglich, die Oxidationsreaktion vorzeitig zu stoppen, um den Sauerstoffträger nicht vollständig zu oxidieren. Festbettreaktoren mit Konzentrationsgradienten über die Länge des Reaktors lassen sich oftmals besser regeln und können so das thermodynamische Potential vieler Metalloxide ausschöpfen, um Reaktionen zu ermöglichen, die bei gleichen Temperaturen in der Gasphase unmöglich sind [42]. Die Schwierigkeit in der Nutzung von Perowskiten liegt, wie in Kapitel 3.3.2 angesprochen, in ihrer Nicht-Stöchiometrie δ , also dass der $p_{O_2,eq}$ variabel ist und von der Menge des in die Perowskitstruktur eingelagerten Gittersauerstoffs abhängt. In der Literatur wurde Perowskite hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften oftmals so modifiziert (durch die partielle Substitution der Elemente A oder B in der Struktur $ABO_{3-\delta}$), dass ihr $p_{O_2,eq}$ über einen grossen Bereich $\Delta\delta$ nur wenig variiert. Überschreitet $\Delta\delta$ (also die Menge des aus dem Material entfernten redox-aktiven Gittersauerstoffs) einen bestimmten Wert, so ist die Perowskitstruktur nicht mehr stabil und es findet ein Phasenübergang statt. Phasenübergänge sind im Bereich des chemical looping häufig unerwünscht, da die molaren Volumina zweier Phasen in der Regel unterschiedlich sind und somit zu mechanischen Instabilitäten führen können, welche die Lebensdauer von Sauerstoffträgerpartikeln reduzieren.

Die Idee der Materialentwicklung des WP1 setzt allerdings hier an und basiert auf den folgenden Überlegungen: Wenn ein Phasenübergang stattfindet, so geschieht dies bei einem konstanten $p_{O_2,eq}$, sodass sich die Selektivität bzgl. der Produkte nicht verändert. Im Eisenoxid beispielsweise finden bei vollständiger Reduktion drei Phasenübergänge mit unterschiedlichen $p_{O_2,eq}$ statt; könnte man die Anzahl der Phasenübergänge auf einen reduzieren, so hätte man die Möglichkeit, den gesamten Gittersauerstoff bei einem bestimmten p_{O_2} abzugeben. Betrachtet man Perowskite, so kann mit einem Phasenübergang wesentlich mehr Gittersauerstoff transferiert werden als durch eine Veränderung der Nicht-Stöchiometrie δ innerhalb der Perowskitstruktur, da die redox-aktiven Bestandteile im Perowskit immer noch in einer hohen Oxidationsstufe vorliegen. Die Idee, Phasenübergänge bei der Reduktion von Perowskiten auszunutzen um eine hohe, gleichbleibende Produktselektivität zu erzielen, wurde in der Literatur bislang nicht betrachtet. Im GSPOX Teil des Projekts waren demzufolge umfangreiche Materialneuentwicklungen notwendig. Im WP1 wurde der GSPOX Prozess als eigenständiger Prozess betrachtet um Synthesegas zu produzieren. GSPOX ist kein Ersatz des GSR und kann nicht ohne Weiteres dessen Rolle im Schema der Abbildung 7 einnehmen. Derzeit werden in den WP3 und WP4 verschiedene Möglichkeiten untersucht, den GSPOX Prozess mit anderen Prozessen in ähnlicher Art und Weise zu kombinieren.

3.5.2 Ergebnisse

Insgesamt wurden mehr als 30 verschiedene Perowskitkompositionen untersucht, welche als Hauptbestandteile die Elemente La, Sr und Fe (als redox-aktive Komponente) besaßen. In den Untersuchungen (TGA Experimente mit Produktgasanalyse) wurde primär die Selektivität bezüglich des Synthesegases als Kriterium für ein vielversprechendes Material betrachtet. Die Elemente La, Sr und Fe wurden durch Ba, Ca, Ce, Mn, Co, Cr und Al teilweise ersetzt, wodurch die Eigenschaften Selektivität, Reaktivität, Sauerstoffkapazität, Sinterverhalten sowie die Beständigkeit gegenüber Kohlenstoffablagerungen variiert wurden.

Die beiden Materialien mit dem grössten Potential für den GSPOX Prozess waren $La_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$ [43] sowie $La_{0.85}Sr_{0.15}Fe_{0.95}Al_{0.05}O_3$ [10], wurden von ESAM produziert und anschliessend im Detail untersucht. Durch das Hinzufügen von Al wurde die Reaktivität des Materials deutlich erhöht, sodass hohe Umwandlungsgrade von CH_4 bei gleicher Temperatur ermöglicht wurden; die Ergebnisse fokussieren sich deshalb auf diesen Sauerstoffträger. Die Sauerstoffspeicherkapazität des Sauerstoffträgers beträgt ca. 9 Gew.%, wovon ca. 97 % vollständig selektiv bzgl. des Synthesegases sind. Bei der Reduktion findet eine klare Trennung zwischen vollständiger und partieller Oxidation statt. Erstere wird durch die Abgabe von Sauerstoff aus der Perowskit-Kristallstruktur ermöglicht ($La_{0.85}Sr_{0.15}Fe_{0.95}Al_{0.05}O_3 \rightarrow La_{0.85}Sr_{0.15}Fe_{0.95}Al_{0.05}O_{2.5}$) und letztere durch den einzigen Phasenübergang



($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.5} \rightarrow \text{Fe} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_4$). Der geringe Anteil an Sr im Material minimiert die Menge an redox-aktivem Gittersauerstoff innerhalb der Perowskitphase und ermöglicht dadurch, dass nur ca. 3 % des redox-aktiven Gittersauerstoffs für die vollständige Oxidation des CH_4 verbraucht werden. Das Verhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}$ im generierten Synthesegas entspricht dem idealen, stöchiometrischen Verhältnis 2:1, sodass das erzeugte Synthesegas direkt in nachgeschalteten Prozessen, wie z.B. der Fischer-Tropsch-Synthese für die Herstellung von Flüssigkraftstoffen, genutzt werden kann. Der Phasenübergang findet bei sehr niedrigem $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$ statt ($p_{\text{O}_2,\text{eq}} \approx 10^{-20}$ bar), was zur Folge hat, dass der reduzierte Sauerstoffträger leicht oxidiert werden kann und selbst kleinste Mengen an Oxidationsmittel (im ppm Bereich) aus einem Gas «herausfiltert». Die gemessenen Umwandlungsgrade von CO_2 zu CO bzw. H_2O zu H_2 betrugen bei 900 °C ca. 97 % bzw. 94 %, was deutlich höher ist als für den Übergang $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ (siehe Kapitel 3.1).

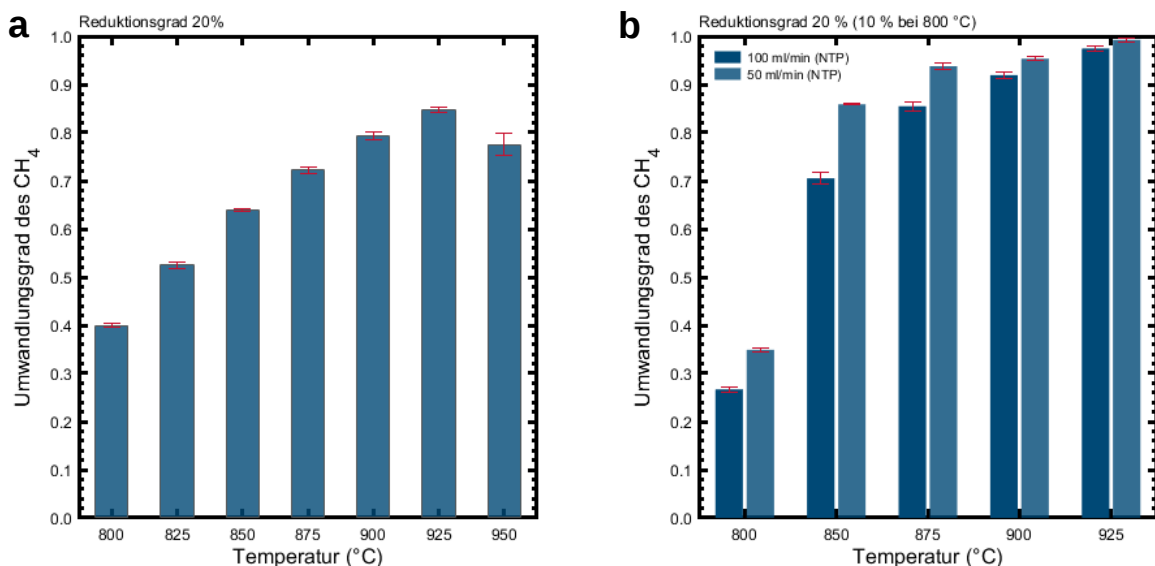


Abbildung 8: Umwandlungsgrade des CH_4 während des Reduktionsschritts mit Sauerstoffträger $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Die Werte wurden für einen Reduktionsgrad von 20 % angegeben. (a) Wirbelschichtreaktor. (b). Festbettreaktor mit zwei verschiedenen Flussraten.

Der Sauerstoffträger wurde in verschiedenen Reaktorsystemen untersucht. Im Wirbelschichtreaktor wurden Umwandlungsgrade des CH_4 von bis zu 92 % bei 925 °C gemessen (Abbildung 8a). Der Umwandlungsgrad des CH_4 nahm dabei mit zunehmendem Reduktionsgrad zu trotz sinkender Temperaturen (aufgrund der endothermen Reduktionsreaktion) zu, was darauf schliessen lässt, dass die Sauerstoffleerstellen im reduzierten Sauerstoffträger zur Aktivierung des CH_4 beitrugen. Bei gleichmässiger Reduktion des Sauerstoffträgers in der Wirbelschicht wurde für Reduktionsgrade > 70 % ein Anstieg des Verhältnisses $\text{H}_2:\text{CO}$ im Synthesegas festgestellt, was auf die zunehmende katalytische Aktivität des Fe^0 für die Crackingreaktion des CH_4 hindeutete. Im Festbettreaktor wurde das CH_4 für Temperaturen > 915 °C vollständig in Synthesegas umgewandelt (Abbildung 8b). Aufgrund der graduellen Reduktion des Sauerstoffträgers über die Länge des Festbetts war die Crackingreaktion bereits für deutlich geringere Reduktionsgrade relevant (siehe Abbildung 9). In der Oxidation mit CO_2 als Oxidationsmittel wurden die Kohlenstoffablagerungen komplett zu CO umgewandelt; problematisch sind sie hingegen wenn das Ziel ist, reinen Wasserstoff während des Oxidationsschritts mit Wasserdampf zu produzieren, da der Wasserstoff durch die gleichzeitige Vergasungsreaktion mit CO kontaminiert wird. Die flexible Wahl des Oxidationsmittels ermöglicht das präzise Einstellen des $\text{H}_2:\text{CO}$ Verhältnisses über den gesamten Reaktionszyklus (Reduktion und Oxidation): Würde man nur CO_2 für die Oxidation verwenden, so wäre das Verhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}$ im produzierten Synthesegas 1:1 und somit



gleich wie bei der konventionellen, katalytischen Trockenreformierung von CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$). Würde man nur Wasserdampf als Oxidationsmittel verwendet, so erhielte man ein Synthesegas mit dem Verhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}$ 3:1, also gleich wie bei der konventionellen, katalytischen Dampfreformierung von CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$). Unabhängig von der Wahl des Oxidationsmittels ist die Oxidationsreaktion exotherm; auch Kohlenstoffablagerungen haben keinen Einfluss auf das Verhältnis, vorausgesetzt, dass der Kohlenstoff während der Oxidation vollständig vergast wird.

Die Langzeitstabilität des Sauerstoffträgers wurde in einem Festbettreaktor bei 915 °C über einen Zeitraum von 45 Tagen untersucht. Während dieser Zeit wurde der Sauerstoffträger mit 5 Vol.% CH_4 in N_2 für 8 min reduziert und anschliessend mit 5 Vol.% CO_2 in N_2 für 8 min oxidiert. Eine Separierung der beiden Reaktionsschritte, z.B. durch ein Spülgas, gab es nicht. Auch wurde auf eine Oxidation mit Luftsauerstoff verzichtet, um zu demonstrieren, dass CH_4 und CO_2 vollständig in Synthesegas umgewandelt werden können; in der höchsten Oxidationsstufe des Sauerstoffträgers wäre dies nicht möglich. Da das Experiment weitestgehend unbeaufsichtigt ablief, konnten Wasserdampf als Oxidationsmittel und der Wirbelschichtreaktor nicht genutzt werden. Insgesamt wurden so mehr als 4000 Reaktionszyklen durchgeführt – deutlich mehr als in jedem anderen chemical looping Experiment zuvor.

In Abbildung 9a ist ersichtlich, dass im Produktgas (absehen von N_2) nur H_2 und CO vorzufinden waren und das Reduktionsmittel CH_4 sowie das Oxidationsmittel CO_2 vollständig umgewandelt wurden. Das Synthesegas bestand nur aus den Komponenten H_2 und CO im Verhältnis 2:1. Dieses Verhältnis stieg mit zunehmenden Reaktionszyklen an, was auf die Crackingreaktion des CH_4 zurückzuführen ist (Abbildung 9b). Die Kohlenstoffablagerungen wurden während der Oxidationsreaktion grossenteils mit CO_2 zu CO umgewandelt; ein Anstieg des Verhältnisses $\text{H}_2:\text{CO}$ (betrachtet über einen gesamten Reaktionszyklus) mit zunehmenden Reaktionszyklen hinweg deutet allerdings darauf hin, dass die Kohlenstoffablagerungen während des Oxidationsschritts nicht vollständig vergast wurden (Abbildung 9c). Der Reduktionsgrad des Sauerstoffträgers im Festbett nahm leicht ab und in jedem Reaktionszyklus wurden nur etwa 11 % des maximal zur Verfügung stehenden redox-aktiven Gittersauerstoffs umgewandelt; ein Grossteil des Sauerstoffträgers nahm somit nicht an den Redoxreaktionen teil. Die XRD Charakterisierung des Sauerstoffträgers vor und nach dem 45-Tage Experiment zeigte, dass die Komposition nahezu unverändert war (Abbildung 9d). Allerdings bildete ein Teil des Eisens im Material eine separate kristalline Phase, die eventuell ursächlich war für die zunehmende Aktivität bzgl. der Crackingreaktion. Um Phasenseparierungen zu vermeiden, sollte der Sauerstoffträger periodisch mit Luftsauerstoff vollständig oxidiert werden.

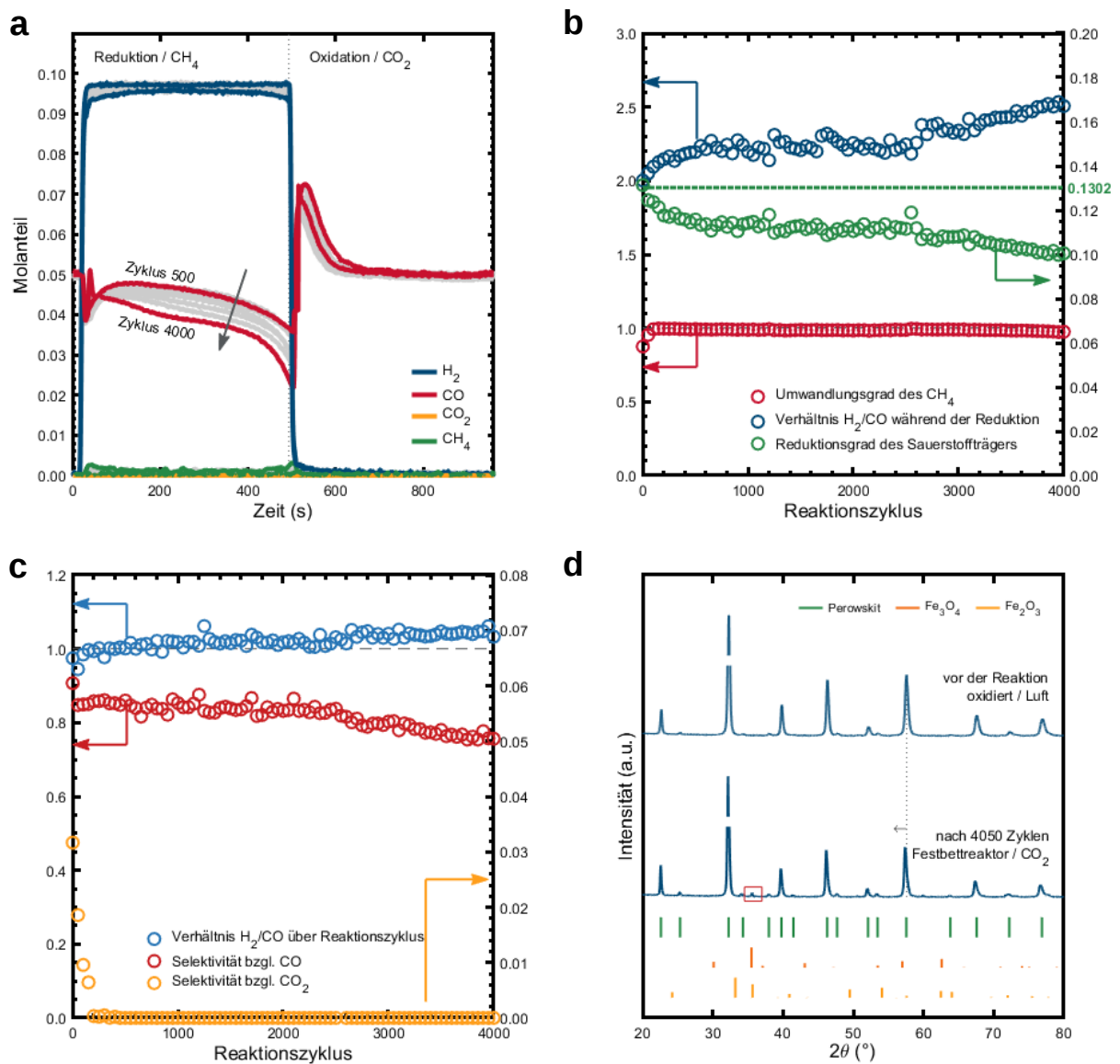


Abbildung 9: Ergebnisse des Langzeitexperiments mit dem Sauerstoffträger $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ im Festbettreaktor bei 915 °C. (a) Produktgaskonzentrationen als Funktion der Reaktionszykluszeit. (b) und (c) Leistungsziffern als Funktion der Reaktionszykluszahl. (d) Röntgendiffraktogramme des Sauerstoffträgers vor und nach dem Experiment.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse hat der Projektpartner ESAM vom Sauerstoffträger $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ mehr als 50 kg hergestellt für eine Testkampagne im gas switching Cluster der NTNU, und somit deutlich mehr als im Projekt ursprünglich vorgesehen (geplant war für jeden der vier gas switching Prozesse jeweils 10 kg zu produzieren, sowie 50 kg des Sauerstoffträgers C28 für die Demonstration des GSC Prozesses im gas switching cluster). In WP2 wurden Untersuchungen durchgeführt, in denen der Sauerstoffträger mit einem Gemisch aus CH_4 und CO_2 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$) bei 950 °C reduziert wurde. Über einen Zeitraum von ca. 12 h wurden ca. 80 % des Gemisches in Synthesegas umgewandelt. Die dafür benötigte Menge an Gittersauerstoff überstieg die im Sauerstoffträger enthaltene Menge deutlich, sodass der Sauerstoffträger nicht nur reduziert wurde, sondern gleichzeitig reduziert (durch CH_4) und oxidiert wurde (durch CO_2). Weiterführende Untersuchungen im LESE zeigten, dass ein Verhältnis $\text{CH}_4:\text{CO}_2 > 3$ benötigt wird, um den



Sauerstoffträger effektiv zu reduzieren. Ein Gasgemisch mit $\text{CH}_4:\text{CO}_2 < 3$ wirkt hingegen oxidierend. Höhere Umwandlungsgrade des Gemischs aus CH_4 und CO_2 sind zu erwarten, wenn die gleichzeitige Oxidation und Reduktion bei einer höheren Konzentration von Sauerstoffleerstellen stattfindet (also wenn der Sauerstoffträger zu einem höheren Grad reduziert ist), da diese CH_4 aktivieren können (siehe oben). Die thermodynamischen Eigenschaften des Sauerstoffträgers sowie dessen Fähigkeit, Gittersauerstoff in der Struktur schnell ein- und auszulagern, ermöglicht somit einen ähnlichen Effekt, wie er sonst nur mit Hilfe eines Katalysators erzielt werden kann.

3.5.3 Schlussfolgerungen

Der Sauerstoffträger $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ auf Perowskit-Basis wurde für den GSPOX Prozess entwickelt, welcher als Ersatzprozess für den GSR Prozess fungierte. Der GSR Prozess ist ohne Katalysator für die Trocken- bzw. Dampfreformierung des CH_4 nicht umzusetzen. $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ selbst wirkt nicht katalytisch, kann aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften einen Katalysator aber emulieren. Der Sauerstoffträger ermöglicht die vollständige Umwandlung von CH_4 in Synthesegas ohne dabei CO_2 zu generieren. Im Oxidationsschritt können CO_2 , H_2O oder Luftsauerstoff verwendet werden, um zusätzlich zum Synthesegas die Produkte CO , H_2 oder Wärme zu erzeugen. Im letzteren Fall kann der gesamte Prozess autotherm durchgeführt werden. Um reinen Wasserstoff zu produzieren, sind aufgrund der Kontaminierung mit Produkten der Vergasung der Kohlenstoffablagerungen weitere Aufbereitungsschritte notwendig. Diese können jedoch vermieden werden, wenn der Sauerstoffträger maximal nur zu ca. 70 % reduziert wird. Das Material bietet somit vielseitige Einsatzmöglichkeiten, die in den anderen Arbeitsgruppen (insbesondere WP3 und WP4) noch analysiert werden. Der Sauerstoffträger verfügt über eine ausgezeichnete Langzeitstabilität. Im Gegensatz zu den meisten anderen Sauerstoffträgern, die aus mehreren verschiedenen Phasen bestimmen, kann das Material $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ jederzeit wiederverwendet werden und etwaige Materialverluste durch Zykline oder Filter direkt wieder als Rohstoff genutzt werden.

Gegen Ende des GaSTech Projekts wurden Strategien entwickelt, um die Kohlenstoffablagerungen durch eine Legierung des Eisens zu unterbinden. Dadurch kann der Sauerstoffträger auch genutzt werden, um reinen Wasserstoff zu produzieren, ohne dass dieser aufbereitet werden muss.



4 Schlussfolgerungen und Fazit

Ziel des GaSTech Projekts war die Demonstration von vier auf dem chemical looping Prinzip basierenden gas switching Prozessen bei hohen Drücken (bis zu 20 bar). Gas switching ist ein Technologiekonzept, welches die Umsetzung von chemical looping Reaktionen in modularer Form ermöglicht, und so das Scale-up der verschiedenen Prozesse beschleunigen kann. Bei den vier Prozessen handelte es sich um (i) Wasserstoffproduktion (gas switching water splitting, GSWS), (ii) Reformierung zur Synthesegasproduktion (gas switching reforming, GSR) mit anschliessender Weiterverarbeitung zu Wasserstoff, (iii) Sauerstoffproduktion (gas switching oxygen production, GSOP) und (iv) Verbrennung zur CO₂-freien Stromerzeugung (gas switching combustion, GSC). Eine Umsetzung des GSR Prozesses erforderte katalytisch aktive Materialien (z.B. Nickel), auf die im Projekt allerdings verzichtet werden musste, sodass die experimentellen Untersuchungen des GSR Prozesses durch den GSPOX Prozess (gas switching partial oxidation) ersetzt wurden.

Der Schwerpunkt des WP1, an dem die ETH Zürich durch das LESE beteiligt war, lag in der Materialauswahl, der Materialuntersuchung, sowie durch den Projektpartner ESAM der Materialherstellung mittels eines skalierbaren Sprühtrocknungsverfahrens. Die eigentlichen Demonstrationen der gas switching Prozesse fanden innerhalb des WP2 statt. WP3 und WP4 fokussierten auf die Prozessmodellierung sowie die technisch-ökonomischen Analysen der Prozesse, wenn diese in anderen Energieerzeugungsprozesse integriert werden. In WP5 wurde das Potential einer industriellen Anwendung untersucht.

Die Meilensteine des WP1 wurden erreicht und es wurden insgesamt mehr als 200 kg Sauerstoffträgerpartikel für die verschiedenen gas switching Prozesse produziert und an die Partner des WP2 geliefert. Die Materialneuentwicklungen waren umfangreicher als zu Beginn gedacht, da sich die meisten, in der Literatur als «vielversprechend» genannten Materialkompositionen unter den industriell relevanten Reaktionsbedingungen des GaSTech Projekts als ungeeignet erwiesen. Ein Hauptproblem liegt in den geringen Kalzinierungstemperaturen, die in den meisten Untersuchungen verwendet wurden, und der damit verbundenen Vernachlässigung der mechanischen Stabilität der Sauerstoffträgerpartikel. Mechanische Stabilität erfordert hohe Kalzinierungstemperaturen, wodurch es leichter zur Bildung von Mischoxidphasen kommt, welche im chemical looping Bereich weitestgehend unerforscht sind. Die enge Zusammenarbeit zwischen den WP1 und WP2 in einer Art Feedbackschleife war von grosser Bedeutung, um Materialien hinsichtlich den Prozessanforderungen zu optimieren.

Das GaSTech Projekt wurde so konzipiert, dass das Risiko der Nichterfüllung von vorgesehenen Meilensteinen der verschiedenen Arbeitspakete minimiert wurde. Das bedeutet, dass die verschiedenen Arbeitsgruppen unabhängig voneinander arbeiten konnten, obwohl die Arbeitspakete methodisch aufeinander aufbauen (WP1 produziert funktionale Sauerstoffträgerpartikel, welche in WP2 auf Prozessebene untersucht werden. Der gas switching Prozess wird in WP3 modelliert und in WP4 auf seine Wirtschaftlichkeit untersucht. In WP5 wird das praktische Anwendungspotential untersucht). Der grosse Vorteil lag darin, dass jede Arbeitsgruppe die anvisierten Ziele erfüllen konnte, v.a. auch im Hinblick auf die notwendige Anzahl an Publikation für die erfolgreiche Promotion zweier durch das Projekt finanzierter Doktoranden. Der Nachteil dieser Risikominimierung lag in der Relevanz der Ergebnisse der «vorgelagerten» Arbeitspakete, also auch WP1, welches den schweizerischen Projektpartner betrifft. Erst gegen Ende des Projektes wurde experimentelle Ergebnisse hinsichtlich der im Projekt entwickelten Sauerstoffträger (Reaktivität, Selektivität, Sauerstoffspeicherkapazität sowie Reaktionswärme) in den Modellierungsarbeiten der WP3 und WP4 berücksichtigt (GSPOX). Dabei wurde deutlich, dass das Prozessdesign (Integration des gas switching Reaktors mit den anderen Komponenten, siehe z.B. Abbildung 7) von grösserer Bedeutung ist als die Eigenschaften des Sauerstoffträgers. Als eigenständiger Prozess wäre dies sicherlich anders, aber diese Option wurde in



den Modellierungsarbeiten der WP3 und WP4 nicht berücksichtigt. Wichtig ist, dass der Sauerstoffträger stabil ist, also dass sich seine physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht verändern, sowie dass er hinreichend reaktiv ist, um $> 80\%$ des Feedstroms CH_4 in die entsprechenden Oxidationsprodukte umzuwandeln. Die effiziente Kopplung mit nachgeschalteten Gasaufbereitungsschritten (z.B. WGS und PSA für den GSR Prozess) ermöglicht dadurch eine hohe Gesamtprozesseffizienz. Die Bedeutung der WP1 und WP2 im Hinblick auf das Gesamtprojekt lag somit weniger in der Entwicklung von Materialien und Prozessen, welche im Anschluss durch WP3 und WP4 modelliert wurden, sondern vielmehr in der Demonstration, dass hocheffiziente gas switching Prozesse (wie sie in WP3 und WP4 modelliert wurden) auch tatsächlich über praktisches Anwendungspotenzial verfügen, indem geeignete Sauerstoffträger entwickelt, produziert und getestet wurden, welche die Anforderungen der jeweiligen gas switching Prozesse erfüllen konnten.

Die Prozesse GSC und GSPOX waren die vielversprechendsten Prozesse, sodass hierfür jeweils mehr als 50 kg Sauerstoffträgerpartikel produziert wurden, um die Prozesse im in WP2 errichteten Cluster (eine Koppelung mehrerer gas switching Reaktoren) zu untersuchen. Beide Demonstrationen sind derzeit noch ausstehend aufgrund andauernder technischer Schwierigkeiten. In den einzelnen gas switching Reaktoren konnte allerdings gezeigt werden, dass die jeweiligen Prozesse realisierbar sind.

Die Prozesse GSWS und GSOP haben beide hohe Anforderungen an die Sauerstoffträger hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität bei hohen Reduktionsgraden sowie der thermodynamischen Eigenschaften. Obwohl für den GSWS Prozess Sauerstoffträgerpartikel produziert und im LESE erfolgreich getestet wurden, traten bei den Demonstrationen Schwierigkeiten mit der Sinterbeständigkeit der Partikel auf. Der GSWS Prozess ist gegenüber anderen, auf dem gleichen Reaktionsprinzip beruhenden Prozessen unterlegen, da die (wenigen) konzeptionellen Nachteile des gas switching Reaktors, wie beispielsweise die Überlagerung von verschiedenen Produktgasströmen im Reaktor, durch das Materialdesign per se nicht ausgeglichen werden können. Andere Prozesse bieten hinsichtlich des Reaktordesigns mehr Flexibilität, sodass die Anforderungen an die Sauerstoffträger deutlich reduziert werden können und Phasenübergänge zu Phasen mit geringen Schmelztemperaturen vermieden werden können. Für den GSOP Prozess konnten keine Materialien identifiziert werden, die den Prozessanforderungen hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften genügen.

Aus Sicht des WP1 war das GaSTech Projekt erfolgreich und es konnte ein gutes Verständnis gewonnen werden, wie Sauerstoffträger designet und produziert werden müssen, um bestimmte Prozessanforderungen zu erfüllen. Die Komplexität bei der Herstellung ist aufgrund der hohen Kalzinierungstemperaturen und der untergeordneten Bedeutung von Oberfläche und Porenvolumen deutlich geringer als beispielsweise bei der Herstellung von Katalysatoren für die chemische Industrie. Die Kosten für die Herstellung der Sauerstoffträgerpartikel durch das industriell etablierte Sprühtrocknungsverfahren hängen primär von den Einkaufspreisen der eingesetzten Rohstoffe sowie der Gesamtproduktionsmenge ab; beispielsweise könnten die Produktionskosten (inkl. Rohstoffkosten) für den Sauerstoffträger C28 (für den GSC Prozess) von ca. 40 CHF pro kg auf unter 10 CHF pro kg reduziert werden, wenn die Herstellungsmenge von 1 Tonne auf 4000 Tonnen erhöht wird. In den WP3 und WP4 konnte demonstriert werden, über welches Potential die gas switching Prozesse hinsichtlich Energieeffizienz und Vermeidung von CO_2 Emissionen verfügen; diese sind im Projektbericht ausführlich dargelegt.



5 Ausblick und zukünftige Umsetzung

Im GaSTech Projekt wurden interessante, vielsprechende Materialien entwickelt, die in verschiedenen chemical looping Prozessen verwendet werden können. Die Materialentwicklung wurde gemeinsam mit einem industriellen Partner (ESAM) durchgeführt, sodass die Sauerstoffträger unter industriell relevanten Bedingungen produziert, untersucht und getestet wurden; darin unterscheidet sich das GaSTech Projekt grundsätzlich von den meisten anderen Forschungsarbeiten auf dem chemical looping Gebiet. Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, worin die konzeptionellen Unterschiede hinsichtlich der Entwicklung von Sauerstoffträger in der akademischen Welt und im industriellen, anwendungsbezogenen Kontext bestehen, und welche Schwerpunkte bei der Charakterisierung der Materialien gelegt werden müssen, um zuverlässige Vorhersagen hinsichtlich der Langzeitstabilität treffen zu können. Die gemeinsam mit WP2 publizierten Ergebnisse bieten aus unserer Sicht eine wertvolle Hilfestellung für künftige Projekte, die auf eine industrielle Anwendung von chemical looping Prozessen abzielen. Die Herstellung der Sauerstoffträgerpartikel mittels der industriellen Sprühtrocknung wurde durch den Projektpartner ESAM in den Niederlanden durchgeführt, kann aber prinzipiell überall durchgeführt werden, wo industrielle Sprühtrockner zur Herstellung inorganischer Materialien verwendet werden (z.B. in der chemischen Industrie in der Schweiz). Im Projekt wurde deutlich, dass sich Metalloxide bzw. -karbonate gut als Rohstoffe eignen und Verunreinigungen toleriert werden können ohne die chemischen und thermodynamischen Eigenschaften wesentlich zu verändern.

Eine Implementierung der chemical looping bzw. gas switching Prozesse hängt primär davon ab, ob dadurch signifikante ökonomische und ökologische Vorteile gegenüber vergleichbaren Prozessen bestehen. Höheres Umsetzungspotential besteht automatisch, wenn die Prozesse auch im kleinen, dezentralen Massstab realisiert werden können und flexibel im Einsatz sind. In den WP3 und WP4 wurden zum Grossteil Kombinationen der gas switching Prozesse (z.B. GSC, GSOP oder GSR) mit anderen, etablierten industriellen Prozessen betrachtet, um diese energetisch effizienter zu machen und im Prozess anfallendes CO₂ abzuscheiden. Obwohl die Simulationen sehr vielversprechend sind, ist die Wahrscheinlichkeit eher gering, dass solche kombinierten Prozesse, die auf den MW-Massstab ausgelegt sind, in naher Zukunft realisiert werden – zumindest solange der Preis für CO₂ Emissionen nicht deutlich ansteigt. Für einige der gas switching Prozesse wurde der autotherme Betrieb in WP2 demonstriert, sodass eine Umsetzung auch im kleineren Massstab möglich erscheint. In WP5 wurde durch den Projektpartner Hayat für seine Spanplattenproduktionsanlage in Gebze (Türkei) ein Business Case erstellt und für positiv bewertet, bei dem Biomassevergasungsprozess mit einem GSC Prozess zur Energieproduktion (2.2 MW) mit integrierter CO₂ Abscheidung gekoppelt wird. Die bei der Spanplattenherstellung nicht verwendeten Biomassereste werden zu Synthesegas vergast, welches im GSC Prozess als Reduktionsmittel für den Sauerstoffträger verwendet wird. Die Amortisationszeit wurde mit 46 Monaten angegeben. Ob dieser Business Case in die Realität umgesetzt wird steht zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht fest. Ähnliche Prozesskonfiguration sind auch in der Schweiz denkbar, vor allem dort wo Biomasse energetisch genutzt wird. Die gas switching Technologie bietet hier die Möglichkeit, den Energiegewinnungsprozess CO₂-negativ zu realisieren, da in der Biomasse gebundener Kohlenstoff nicht in die Atmosphäre freigesetzt wird. Notwendig hierfür sind allerdings infrastrukturelle Vorraussetzungen um das abgeschiedene CO₂ direkt weiterzuverwenden oder möglicherweise im Untergrund einzulagern.

Ein dezentraler Einsatz mit Fokus auf die Gasprodukte ist aus Sicht des WP1 am ehesten durch den GSPOX Prozess zu erwarten, da aufgrund der hohen Selektivitäten nachgeschaltete Gasaufbereitungsschritte nahezu vollständig eliminiert werden können. Die hierfür produzierten Sauerstoffträger sind robust, weisen eine ausgezeichnete Langzeitstabilität auf und sind flexibel einsetzbar (z.B. in Festbettreaktoren oder Wirbelschichtreaktoren). Ein Einsatz ist dort denkbar, wo



eine Erdgas- oder Biogas-Infrastruktur vorliegt und Synthesegas bzw. Wasserstoff benötigt wird, z.B. in der chemischen Industrie. Wasserstoff als Energieträger spielt in der Schweiz derzeit nur eine untergeordnete Rolle, sodass eine Umwandlung von Erdgas in Wasserstoff zur energetischen Nutzung wenig sinnvoll erscheint.

Eine Weiterentwicklung der gas switching bzw. chemical looping Technologie in der Schweiz erfordert also nationale Partnerschaften mit Industrieunternehmen, welche (i) fossile Brennstoffe oder Biomasse für die Energieerzeugung nutzen und die dabei anfallenden CO₂ Emissionen verringern bzw. vermeiden möchten, oder (ii) in ihren Produktionsprozessen Synthesegas bzw. Wasserstoff verwenden und dafür Erdgas oder Biogas nutzen wollen (z.B. aufgrund infrastruktureller Gegebenheiten) ohne zusätzliche CO₂ Emissionen zu verursachen



6 Nationale und internationale Zusammenarbeit

Nationale Zusammenarbeit

Im GaSTech Projekt fanden innerhalb des WP1 die Schweiz betreffend keine nationalen Zusammenarbeiten statt, abgesehen von der Nutzung von experimentellen Analysegeräte (z.B. Elektronenmikroskopie) innerhalb der ETH Umgebung.

Internationale Zusammenarbeit

Das GaSTech Projekt ist ein europäisches Projekt mit Partnern aus Spanien (UPM), Rumänien (UBB), Norwegen (SINTEF, NTNU), den Niederlanden (ESAM) und der Türkei (HAYAT). Das Konsortium hat sich alle 6 Monate für zwei Tage zu einer ausführlichen Projektbesprechung getroffen. Diese Treffen fanden in Trondheim, Madrid, Zürich, Uden und Istanbul statt. Das letzte Treffen in Trondheim wurde aufgrund der aktuellen Umstände (Covid-19) abgesagt und hat am 16. Dezember 2020 virtuell stattgefunden.

Innerhalb der Arbeitsgruppen WP1 (ETH und ESAM) und WP2 (NTNU und SINTEF) fanden regelmässige (2 – 3 Wochen) meetings via Skype statt sowie Telefonate wann immer erforderlich. Über die dreimonatlichen traffic-light Berichte wurden alle Projektpartner über die Fortschritte der anderen Arbeitsgruppen informiert.

Die Zusammenarbeit innerhalb der WP1 und WP2 war so ausgelegt, dass NTNU und SINTEF die Materialanforderungen mit Input der WP3 und WP4 an die ETH weitergaben und die sprühgetrockneten Materialien in deren gas switching Reaktor untersuchen. ESAM produzierte die Sauerstoffträger nach Absprache mit der ETH. ETH analysierte die Proben von ESAM bzw. NTNU und SINTEF, und stellte experimentelle Daten für die Modellierungsarbeiten in WP3 und WP4 bereit.



7 Publikationen

Im GaSTech Projekt wurden mehr als 20 wissenschaftliche, von externen Fachleuten geprüfte (peer-review) Arbeiten veröffentlicht sowie eine Vielzahl von Konferenzbeiträgen; die gesamte Liste ist im Abschlussbericht des Gesamtprojekts aufgeführt sowie auf der Internetseite des Projekts, www.sintef.no/projectweb/gastech/.

Innerhalb des WP1 wurden drei wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht, sowie weitere Arbeiten gemeinsam mit den WP2 und WP3.

1. X. Zhu, Q. Imtiaz, F. Donat, C.R. Müller, F. Li, Chemical looping beyond combustion – a perspective, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 772–804. doi:10.1039/C9EE03793D
2. F. Donat, Y. Xu, C.R. Müller, Combined Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas and Production of Hydrogen or Carbon Monoxide in a Fluidized Bed using Lattice Oxygen, *Energy Technol.* 8 (2020) 1900655. doi:10.1002/ente.201900655.
3. F. Donat, C.R. Müller, CO₂-free conversion of CH₄ to syngas using chemical looping, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119328. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119328>.



8 Literaturverzeichnis

- [1] R. Dickel, Blue hydrogen as an enabler of green hydrogen: the case of Germany, 2020.
- [2] IEA, Key world energy statistics 2020, 2020.
- [3] X. Zhu, Q. Imtiaz, F. Donat, C.R. Müller, F. Li, Chemical looping beyond combustion – a perspective, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 772–804. doi:10.1039/C9EE03793D.
- [4] M. Ishida, D. Zheng, T. Akehata, Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis, *Energy*. 12 (1987) 147–154. doi:10.1016/0360-5442(87)90119-8.
- [5] R.K. Lyon, J.A. Cole, Unmixed combustion: an alternative to fire, *Combust. Flame*. 121 (2000) 249–261. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00136-4.
- [6] A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson, A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 3101–3113. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0.
- [7] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L.F. Diego, Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 215–282. doi:10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- [8] A. Lyngfelt, B. Leckner, A 1000MWth boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs, *Appl. Energy*. 157 (2015) 475–487. doi:10.1016/j.apenergy.2015.04.057.
- [9] T. Shimizu, Pressurized fluidized bed combustion (PFBC), in: F.B.T.-F.B.T. for N.-Z.E.C. and G. Scala (Ed.), *Fluid. Bed Technol. Near-Zero Emiss. Combust. Gasif.*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 669–700. doi:https://doi.org/10.1533/9780857098801.3.669.
- [10] F. Donat, C.R. Müller, CO₂-free conversion of CH₄ to syngas using chemical looping, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119328. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119328.
- [11] A. Ugwu, A. Zaabout, J.R. Tolchard, P.I. Dahl, S. Amini, Gas Switching Reforming for syngas production with iron-based oxygen carrier-the performance under pressurized conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2019). doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.191.
- [12] V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, K. Kordes, Hydrogen production by steam-iron process, *J. Power Sources*. 86 (2000) 531–535. doi:https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00458-9.
- [13] J. Hu, H. Poelman, G.B. Marin, C. Detavernier, S. Kawi, V. V Galvita, FeO controls the sintering of iron-based oxygen carriers in chemical looping CO₂ conversion, *J. CO₂ Util.* 40 (2020) 101216. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101216.
- [14] A. Ugwu, F. Donat, A. Zaabout, C.R. Müller, K. Albertsen, S. Cloete, G. van Diest, S. Amini, Hydrogen Production by Water Splitting using Gas Switching Technology, *Powder Technol.* 370 (2020) 48–63.
- [15] G. Voitic, V. Hacker, Recent advancements in chemical looping water splitting for the production of hydrogen, *RSC Adv.* 6 (2016) 98267–98296. doi:10.1039/C6RA21180A.
- [16] L. Protasova, F. Snijkers, Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping processes, *Fuel*. 181 (2016) 75–93. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.110.
- [17] V. V Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, Hydrogen Production from Methane and Carbon Dioxide



- by Catalyst-Assisted Chemical Looping, *Top. Catal.* 54 (2011) 907. doi:10.1007/s11244-011-9709-7.
- [18] V. V Galvita, H. Poelman, C. Detavernier, G.B. Marin, Catalyst-assisted chemical looping for CO₂ conversion to CO, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 184–191. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.007.
- [19] J. Hu, L. Buelens, S.-A. Theofanidis, V. V Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, CO₂ conversion to CO by auto-thermal catalyst-assisted chemical looping, *J. CO₂ Util.* 16 (2016) 8–16. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.05.006.
- [20] Q. Imtiaz, N.S. Yuzbasi, P.M. Abdala, A.M. Kierzkowska, W. van Beek, M. Broda, C.R. Muller, Development of MgAl₂O₄-stabilized, Cu-doped, Fe₂O₃-based oxygen carriers for thermochemical water-splitting, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 113–123. doi:10.1039/C5TA06753G.
- [21] J.Y. Do, N. Son, N.-K. Park, B.S. Kwak, J.-I. Baek, H.-J. Ryu, M. Kang, Reliable oxygen transfer in MgAl₂O₄ spinel through the reversible formation of oxygen vacancies by Cu²⁺/Fe³⁺ anchoring, *Appl. Energy*. 219 (2018) 138–150. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.041.
- [22] M. V Kathe, A. Empfield, J. Na, E. Blair, L.-S. Fan, Hydrogen production from natural gas using an iron-based chemical looping technology: Thermodynamic simulations and process system analysis, *Appl. Energy*. 165 (2016) 183–201. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.047.
- [23] T.-L. Hsieh, D. Xu, Y. Zhang, S. Nadgouda, D. Wang, C. Chung, Y. Pottimurphy, M. Guo, Y.-Y. Chen, M. Xu, P. He, L.-S. Fan, A. Tong, 250 kWth high pressure pilot demonstration of the syngas chemical looping system for high purity H₂ production with CO₂ capture, *Appl. Energy*. 230 (2018) 1660–1672. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.104.
- [24] C. Chung, L. Qin, V. Shah, L.-S. Fan, Chemically and physically robust, commercially-viable iron-based composite oxygen carriers sustainable over 3000 redox cycles at high temperatures for chemical looping applications, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2318–2323. doi:10.1039/C7EE02657A.
- [25] F. Kong, J. Swift, Q. Zhang, L.-S. Fan, A. Tong, Biogas to H₂ conversion with CO₂ capture using chemical looping technology: Process simulation and comparison to conventional reforming processes, *Fuel*. 279 (2020) 118479. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118479.
- [26] A. Zaabout, S. Cloete, S.T. Johansen, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, S. Amini, Experimental Demonstration of a Novel Gas Switching Combustion Reactor for Power Production with Integrated CO₂ Capture, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 14241–14250. doi:10.1021/ie401810n.
- [27] S. Cloete, M.C. Romano, P. Chiesa, G. Lozza, S. Amini, Integration of a Gas Switching Combustion (GSC) system in integrated gasification combined cycles, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 42 (2015) 340–356. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.08.012.
- [28] T. Mattisson, J. Adánez, K. Mayer, F. Snijkers, G. Williams, E. Wesker, O. Bertsch, A. Lyngfelt, Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-looping Combustion, *Energy Procedia*. 63 (2014) 113–130. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.012.
- [29] P. Ohlemüller, M. Reitz, J. Ströhle, B. Eppe, Investigation of chemical looping combustion of natural gas at 1 MWth scale, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 4353–4360. doi:https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.035.
- [30] P. Ohlemüller, M. Reitz, J. Ströhle, B. Eppe, Investigation of chemical looping combustion of natural gas at 1 MWth scale, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 4353–4360. doi:https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.035.



- [31] B. Bulfin, J. Vieten, C. Agrafiotis, M. Roeb, C. Sattler, Applications and limitations of two step metal oxide thermochemical redox cycles; a review, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 18951–18966. doi:10.1039/C7TA05025A.
- [32] R.H. Görke, W. Hu, M.T. Dunstan, J.S. Dennis, S.A. Scott, Exploration of the material property space for chemical looping air separation applied to carbon capture and storage, *Appl. Energy* 212 (2018) 478–488. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.083.
- [33] S. Cloete, A. Giuffrida, M. Romano, P. Chiesa, M. Pishahang, Y. Larring, Integration of chemical looping oxygen production and chemical looping combustion in integrated gasification combined cycles, *Fuel* 220 (2018) 725–743. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.048.
- [34] C. Arnaiz del Pozo, S. Cloete, J. Hendrik Cloete, Á. Jiménez Álvaro, S. Amini, The oxygen production pre-combustion (OPPC) IGCC plant for efficient power production with CO₂ capture, *Energy Convers. Manag.* 201 (2019) 112109. doi:https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112109.
- [35] G. Luongo, F. Donat, C.R. Müller, Structural and thermodynamic study of Ca A- or Co B-site substituted SrFeO_{3-δ} perovskites for low temperature chemical looping applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020).
- [36] S. Szima, S.M. Nazir, S. Cloete, S. Amini, S. Fogarasi, A.-M. Cormos, C.-C. Cormos, Gas switching reforming for flexible power and hydrogen production to balance variable renewables, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 110 (2019) 207–219. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.061.
- [37] A. Zaabout, P.I. Dahl, A. Ugwu, J.R. Tolchard, S. Cloete, S. Amini, Gas Switching Reforming (GSR) for syngas production with integrated CO₂ capture using iron-based oxygen carriers, *Int. J. Greenh. Gas Control* 81 (2019) 170–180. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.12.027.
- [38] J. Vieten, B. Bulfin, P. Huck, M. Horton, D. Guban, L. Zhu, Y. Lu, K.A. Persson, M. Roeb, C. Sattler, Materials design of perovskite solid solutions for thermochemical applications, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1369–1384. doi:10.1039/c9ee00085b.
- [39] C. Park, T.-L. Hsieh, Y. Pottimurthy, V. Shah, D. Xu, Y.-Y. Chen, L.-S. Fan, A. Tong, Design and Operations of a 15 kWth Subpilot Unit for the Methane-to-Syngas Chemical Looping Process with CO₂ Utilization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 6886–6899. doi:10.1021/acs.iecr.9b05577.
- [40] M. Guo, Z. Cheng, Y. Liu, L. Qin, J. Goetze, J.A. Fan, L.-S. Fan, Cobalt doping modification for enhanced methane conversion at low temperature in chemical looping reforming systems, *Catal. Today* 350 (2020) 156–164. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.016.
- [41] Y. Kang, M. Tian, C. Huang, J. Lin, B. Hou, X. Pan, L. Li, A.I. Rykov, J. Wang, X. Wang, Improving Syngas Selectivity of Fe₂O₃/Al₂O₃ with Yttrium Modification in Chemical Looping Methane Conversion, *ACS Catal.* 9 (2019) 8373–8382. doi:10.1021/acscatal.9b02730.
- [42] I.S. Metcalfe, B. Ray, C. Dejoie, W. Hu, C. de Leeuwe, C. Dueso, F.R. García-García, C.-M. Mak, E.I. Papaioannou, C.R. Thompson, J.S.O. Evans, Overcoming chemical equilibrium limitations using a thermodynamically reversible chemical reactor, *Nat. Chem.* (2019). doi:10.1038/s41557-019-0273-2.
- [43] F. Donat, Y. Xu, C.R. Müller, Combined Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas and Production of Hydrogen or Carbon Monoxide in a Fluidized Bed using Lattice Oxygen, *Energy Technol.* 8 (2020) 1900655. doi:10.1002/ente.201900655.