

## **Förbränning av fasta bränslen med avskiljning av koldioxid**

Slutrapport till Ångpanneföreningens forskningsstiftelse  
Projekt 08-184

Tobias P. Mattisson

Institutionen för energi och miljö,  
Chalmers Tekniska Högskola, 412 96 Göteborg, tel: 031 - 7721425, fax: 031 - 7723592,  
email: [tm@chalmers.se](mailto:tm@chalmers.se)



## Innehållsförteckning

<b>INNEHÅLLSFÖRTECKNING</b>	<b>2</b>
<b>FÖRORD</b>	<b>3</b>
<b>SAMMANFATTNING</b>	<b>4</b>
<b>1. INTRODUKTION</b>	<b>5</b>
1.1. Tvåstegsförbränning	5
1.2. Trestegsförbränning (CLOU)	7
1.3. Metalloxider för trestegsförbränning	9
<b>2. MATERIAL</b>	<b>12</b>
2.1. Blandoxider av Mn-Cu, Cu-Zr och Fe-Mn (batch 1)	12
2.2. Syrebärare av Mn-Cu (batch 2)	13
<b>3. FÖRSÖKSUTFÖRANDE</b>	<b>14</b>
3.1. Praktiskt utförande	14
3.2. Beräkningar	15
<b>4. RESULTAT</b>	<b>17</b>
4.1. CLOU egenskaper för Mn-Fe, Mn-Cu och Cu-Zr (batch 1)	17
4.2. Resultat för Mn-Cu (batch 2)	22
4.3. CLOU med fasta bränslen	27
<b>5. DISKUSSION</b>	<b>29</b>
<b>6. REFERENSER</b>	<b>30</b>

## **Förord**

I denna rapport presenteras resultat av projektet ”Förbränning av fasta bränslen med avskiljning av koldioxid” som finansierats av Ångpanneföreningens forskningsstiftelse. Projektet har varit framgångsrikt, med utveckling av några mycket intressanta syrebärare som har egenskaper som kan göra dem lämpliga för förbränning av fasta bränslen med chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU), en förbränningsteknik med CO<sub>2</sub> avskiljning. Exempelvis har lovande resultat erhållits med en ny typ av syrebärare som baseras på systemet Mn-Cu-O. Materialet visar en god förmåga att avge syre i gasfas och hög reaktivitet mot såväl gasformiga bränslen som fasta bränslen i temperaturintervallet 750-800°C.

## Sammanfattning

I projektet har syrebärare för trestegsförbränning (CLOU) undersökts. Tekniken lämpar sig för förbränning av fasta bränslen med avskiljning av koldioxid som en del av processen. Därmed undviks behovet av energikrävande gasseparering. Trestegsförbränning innebär att förbränningen sker i tre steg i två reaktorer, en luftreaktor där en metalloxid tar upp syre från förbränningsluften (steg 1), och en bränslereaktor där metalloxiden sönderfaller och avger syre (steg 2) och där detta syre reagerar med ett bränsle (steg 3) till  $\text{CO}_2$  och  $\text{H}_2\text{O}$ . Eftersom ren koldioxid kan erhållas efter kondensation av vattnet så är förfarandena tillämpliga för att avskilja koldioxid från förbränning i syfte att minska klimatpåverkan. I projektet har ett stort antal syrebärare med lämpliga egenskaper för CLOU utvecklats. Tre typer av partiklar bestående av blandoxider av följande metaller tillverkades: Cu-Zr, Mn-Fe och Mn-Cu med varierande sammansättning samt sintringstemperatur. Materialen tillverkades i partikelform med frysgranulering och reaktiviteten undersöktes i en semi-batch fluidiserad bädd reaktor, där materialet utsattes för växlande oxiderande, inerta och reducerande betingelser. I första delen av projektet gjordes en analys av alla tillverkade material, där både partiklarnas förmåga att släppa syre i gas-fas samt deras reaktivitet mot metan undersöktes. Alla materialen släppte syre i gasfas och omfattningen var starkt beroende av temperatur. Efter denna studie gjordes bedömningen att systemet Mn-Cu och Cu-Zr visade mest lovande egenskaper. Ytterligare material av Mn-Cu tillverkades med varierande molförhållande av Cu:Mn och undersöktes med fasta bränslen, både med petroleum koks samt koks från biobränsle. Undersökningen av dessa material visade att lovande syrebärare kan erhållas genom att enbart tillsätta begränsade mängder CuO till  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Emellertid så är det inte troligt att systemet kan användas vid temperaturer som överstiger  $825^\circ\text{C}$  då det är svårt att oxidera dessa partiklar vid en låg syrekonzentration, som är nödvändig i ett optimerat kraftverk.

# 1. Introduktion

Utveckling av processer för koldioxidavskiljning vid förbränning kan få stor betydelse för möjligheten att minska utsläppen av klimatpåverkande koldioxid från förbränning. Det finns ett flertal tekniker för att avskilja koldioxid i samband med förbränning, varav oxy-fuel, post-combustion och pre-combustion är de huvudtekniker som idag i stor utsträckning framhålls som mest lämpliga. Emellertid kräver dessa metoder kostsam och energikrävande gasseparation. [1] En uppskattning av kostnaden för att avskilja koldioxid med dessa metoder ligger runt 500 kr/ton koldioxid, eller annorlunda uttryckt uppskattas kostnaden för att producera el med dessa metoder att öka med 50 till 100%. Det finns därmed ett stort behov av att finna metoder för avskiljning som är billigare och mindre energiintensiva. En alternativ process för infångning av koldioxid vid förbränning som för närvarande studeras på flera håll i världen är tvåstegsförbränning (chemical-looping combustion). Det finns ett stort antal publikationer som rör denna process, och det finns ett antal review artiklar i ämnet, exempelvis Lyngfelt et al. [2] and Hossain and de Lasa [3]. Karakteristiskt för tvåstegsförbränning är att koldioxid kan avskiljas utan någon egentlig gasseparation, vilket potentiellt kan minska kostnaderna för koldioxidavskiljning. Trestegsförbränning, har stora principiella likheter med tvåstegsförbränning, men är bättre lämpad för förbränning av fasta bränslen.

Den avskiljda koldioxiden behöver lagras på platser där uppehållstiden är tillräcklig för att undvika stora och snabba utsläpp till atmosfären. Platser som diskuteras är saltvatten akvefärer, uttjänta gas och oljekällor samt djuphaven. Vidare har geologisk lagring av koldioxid i stor skala demonstrerats bland annat i Nordsjön med 1 miljon ton/år sedan 1996, [4] samt i Kanada. Sådan lagring är relativt billig i jämförelse med själva avskiljningen.

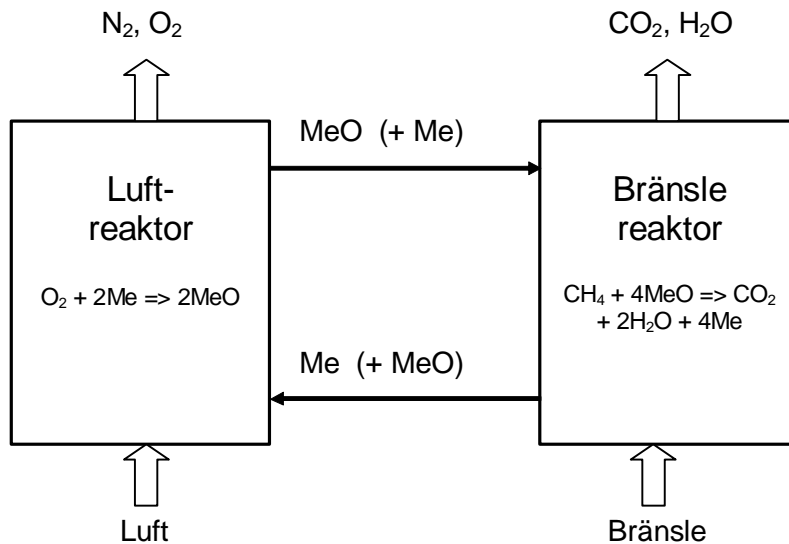
Projektet syftar till att studera syrebärare för trestegsförbränning. Nedan beskrivs denna process, men inledningsvis kommer tvåstegsförbränning, och dess begränsningar att beskrivas.

## 1.1. *Tvästegsförbränning*

Tvästegsförbränning, eller chemical-looping combustion, är en process för förbränning i vilken  $\text{CO}_2$  kan avskiljas. Processen innebär att en metall/metalloxid används för att överföra syre från luft till ett gasformigt bränsle. I en "luftreaktor" oxideras metallen med luft varvid värme utvecklas och en "rökgas" i form av luft med lägre syrehalt lämnar reaktorn, se figur 1.1.1. Metalloxiden förs till "bränslereaktorn" där den reagerar med bränslet varvid  $\text{CO}_2$  och vattenånga bildas. Vattenånga kan avlägsnas genom kondensation, vilket innebär att i princip ren  $\text{CO}_2$  erhålls. Den totala värmeutvecklingen för oxidation + reduktion är samma som för en direkt förbränning och kan utnyttjas på likartat sätt för produktion av elektricitet, exempelvis i en kombinerad gasturbin/ångturbin-process. De kemiska reaktionerna blir då, om bränslet antas vara metan,  $\text{CH}_4$ , och om MeO och Me betecknar metalloxid och reducerad metalloxid (med reducerad metalloxid avses här en oxid med mindre syre än MeO, alternativt en metall helt utan syre):



Nettoreaktionen blir då (reaktion 1 + 2):



Figur 1.1.1. Principiell utformning av tvåstegsförbränningen. Syrebäraren symboliseras av MeO/Me där MeO är en metalloxid och Me är en metall eller en metalloxid med lägre syreinnehåll än MeO. Bränslet är här metan ( $\text{CH}_4$ ).

I den skisserade processen fås  $\text{CO}_2$  i ren form utan att någon egentlig energi behöver uppoffras för själva separationen. I processen krävs viss extra hjälpenergi för att kompensera för t.ex. ökade tryckfall men denna energiförbrukning är marginell i jämförelse med den energi som krävs för avskiljning av  $\text{CO}_2$  med kommersiellt tillgängliga metoder. Oavsett val av process åtgår dock energi för att komprimera avskild  $\text{CO}_2$  till en deponerbar produkt (vätska). Reaktorerna i tvåstegsförbränning kan vara fluidiserade bäddar med metall/metalloxid som bäddmaterial. Värme till en kraftprocess fås dels genom kylning av luftreaktorn, dels som värme i produktgaserna i första hand från luftreaktorn.

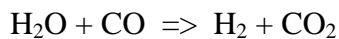
Tvästegsförbränning är mycket lämplig för gasformiga bränslen. Men en stor del av energiproduktionen och framförallt koldioxidutsläppen från större kraftverk kommer från förbränning av fasta bränslen såsom brun och stenkol. Tvästegsförbränning är svårare att applicera på fasta bränslen då det skulle innebära en fastfas-fastfas-reaktion (bränslepartiklar – metalloxidpartiklar) måste ske i bränslereaktorn. För att denna reaktion skall vara möjlig krävs att syret kan överföras från oxidpartiklarna till bränslepartiklarna i bränslereaktorn. Detta kan ske genom gaser som kan transportera syre, t.ex.  $\text{CO}_2$  och  $\text{H}_2\text{O}$ , vilket illustreras av följande reaktioner där det fasta bränslet något förenklat antas bestå av enbart kol (C):



Nettoreaktionen i bränslereaktorn blir då:



På samma sätt kan vattenånga överföra syre:



Nettoreaktionen i bränslereaktorn blir åter:



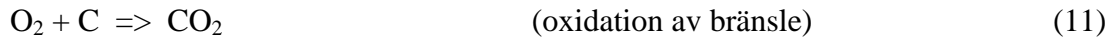
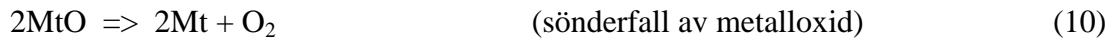
Det finns emellertid en svårighet i att genomföra dessa reaktioner. Det är dels så att det krävs ett stort massflöde av partiklar mellan reaktorerna för att erhålla en tillräcklig syretransport. Dels är reaktionerna (4) och (7), kända under många års arbete för förgasning av fasta bränslen, mycket långsamma. Detta innebär att de behöver en lång uppehållstid för att reagera färdigt i bränslereaktorn. Om de inte hinner reagera färdigt i bränslereaktorn innan de förs vidare med de cirkulerande metalloxidpartiklarna till luftreaktorn, kommer de att brinna i luftreaktorn och avge koldioxid där. Avskiljningen av koldioxid blir då ofullständig. För att processen skall vara meningsfull är det därför nödvändigt att det mesta av koldioxiden avges i bränslereaktorn.

Den långa uppehållstiden i kombination med det stora flödet av cirkulerande partiklar, dvs uppehållstiden gånger flödet, bestämmer mängden fast material som krävs i bränslereaktorn. Det vore en stor fördel om man kunde öka reaktionshastigheterna och därmed göra det möjligt att minska partikelmängden i bränslereaktorn.

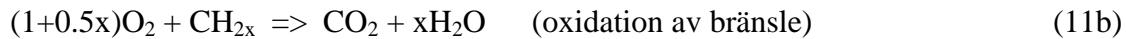
## 1.2. *Trestegsförbränning (CLOU)*

I den ovan beskrivna tvåstegsförbränningen reagerar reducerande gaser, alltså det gasformiga bränslet eller möjligen gaser som härrör från förgasning av ett fast bränsle, direkt med metalloxidpartiklarna. I trestegsförbränning, eller Chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU), så sker oxidationen av det fasta bränslet i två steg. Först sönderfaller syrebäraren, och avger syre i gasform. Därefter reagerar bränslet, som kan vara ett fast bränsle, med detta syre. Detta kräver en annan typ av syrebärare än de som används i tvåstegsförbränning. De syrebärare som behövs för trestegsförbränning måste ha egenskapen att både kunna ta upp och avge syre vid lämpliga temperaturer.

Dessa syrebärare betecknas nedan allmänt med MtO - Mt, där MtO är en metalloxid och Mt är den reducerade metalloxiden. Med det något förenklade antagandet att det fasta bränslet består enbart av C, så sker följande reaktioner i bränslereaktorn:



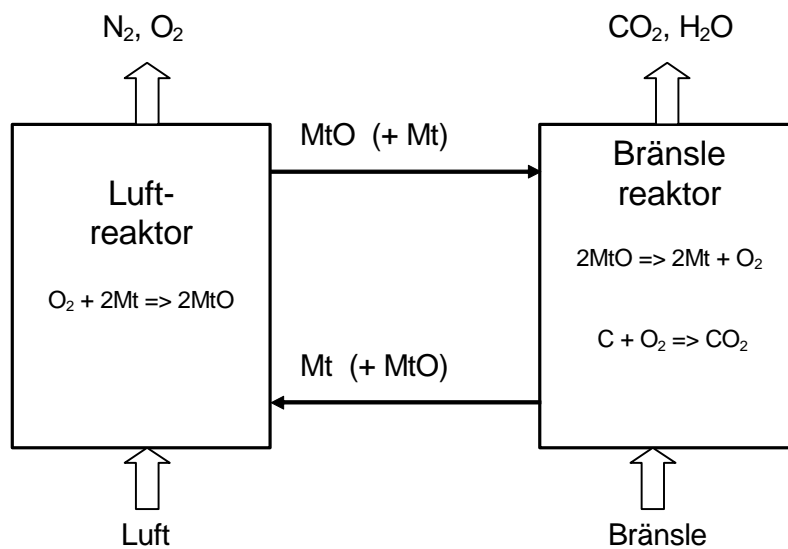
Om bränslet även innehåller väte kommer en del vattenånga att bildas, reaktion (11b)



Det tredje steget är regenerering av metalloxiden:



Nettoreaktionen blir då (reaktion 10 + 11 + 12):



Figur 1.2.1 Principiell utformning av trestegsbränningen. Syrebäraren symboliseras av MtO/Me där MtO är en metalloxid och Mt är en metall eller en metalloxid med lägre syreinhåll än MtO. Bränslet är här något förenklat kol (C). Sannolikt behövs också en bärigas, t.ex. återcirkulerad CO<sub>2</sub>, eller vattenånga, till bränslereaktorn för det fall fast bränsle används. Sannolikt är reaktorerna utformade som fluidiserade bäddar.

Det är tydligt att reaktionerna (10) och (12) tar ut varandra och nettoreaktionen (13) är identisk med reaktion (11). Om bränslet även innehåller väte blir nettoreaktionen identisk med reaktion (11b). Metalloxidpartiklarna används således till att flytta syret till bränslereaktorn, så att förbränningen kan ske där. Figur 1.2.1 visar principiell utformning av processen. Den viktiga skillnaden gentemot tvåstegsbränning, Fig. 1.1.1, är att en metalloxid används som spontant avger syre i bränslereaktorn. Bränslet behöver därmed inte



reagera med metalloxiden, utan kan brinna ”på vanligt sätt” genom att reagera med det frigjorda syret. Detta underlättar väsentligt för användning av fasta bränslen, som ju inte kan reagera direkt med metalloxiden. Trestegsförbränning innebär att det fasta bränslet inte behöver genomgå de långsamma förgasningsreaktionerna (4) och (7), utan kan reagera direkt med syret (en snabb reaktion, känd som förbränning).

Det är också tänkbart, för att inte säga troligt, att en process som innehåller syrebärare som kan avge syre i praktiken kan utgöra en kombination av två- och trestegsförbränning. Beroende på typen av bränsle, syrebärarens egenskaper, liksom driftförhållanden såsom reaktortemperatur, bäddmassa osv., kan den ena eller andra processen dominera. Det är dock tveklöst så att en syrebärare som har förmågan att avge syre väsentligt kan förbättra omvandlingen av gasen, liksom påskynda omvandling av fasta bränslen.

### 1.3. Metalloxider för trestegsförbränning

Såsom ovan nämndes, kräver trestegsförbränning syrebärare som har möjligheten att både kunna avge och ta upp syre vid lämpliga temperaturer. Tre sådana har tidigare identifierats: CuO/Cu<sub>2</sub>O och Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO. [5] CuO sönderfaller i luft spontant vid temperaturer över 1030 °C, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vid temperaturer över 820 °C och Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vid temperaturer över 890 °C. Tabell 1.3.1 visar jämviktstrycket av O<sub>2</sub> som funktion av temperaturen för dessa oxidpar.

Såsom framgår av Tabell 1.3.1, så bör Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reagera med luft under bildning av Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och maximalt kunna sänka syrehalten till 5% om temperatur är 750 °C eller lägre. (5% motsvarar ett luftöverskott på 25%<sup>1</sup>, vilket kan vara en normal nivå i en förbränningsanläggning). När

Tabell 1.3.1 Jämviktstryck över oxidblandningar.

T, °C	P <sub>O2</sub> över CuO/Cu <sub>2</sub> O	P <sub>O2</sub> över Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	P <sub>O2</sub> över Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoO
700		0.017	
725		0.030	
750		0.051	0.000635
775		0.086	
800	0.0012	0.139	0.005826
825	0.0024	0.222	
850	0.0046	0.345	0.043192
875	0.0084	0.526	
900	0.015	0.787	0.265291
925	0.026	1.157	
950	0.045		
975	0.076		
1000	0.124		
1025	0.199		
1050	0.313		

<sup>1</sup> Notera att beräkningen av luftfaktor för denna process blir något annorlunda än vid normal förbränning p.g.a. att gasen är mer koncentrerad då förbränningsprodukterna, CO<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O, lämnar processen som ett särskilt flöde.

dessa partiklar sedan förs till bränslereaktorn kommer de att sönderfalla och avge  $O_2$  i gasform, och vid den aktuella temperaturen kan denna reaktion ge ett syrepartialtryck på maximalt c:a 5%. På grund av att de reaktioner som sker i bränslereaktorn sammantaget är exoterma, kan man emellertid få en temperaturökning som ger ett väsentligt högre partialtryck av  $O_2$ , vilket framgår av tabell 1.3.1. Så kan exempelvis en temperaturökning med 50 °C, till 800 °C, ge ett syrepartialtryck av maximalt c:a 14%. Värmebalanser visar att en temperaturökning i denna storleksordning kan vara realistisk. [5]

På samma sätt kan  $Cu_2O$  reagera med luft under bildning av  $CuO$  och maximalt kunna sänka syrehalten till knappt 5% om temperaturen är 950 C eller lägre. När dessa partiklar sedan förs till bränslereaktorn kommer de att sönderfalla och avge  $O_2$  i gasform, och vid den aktuella temperaturen kan denna reaktion ge ett syrepartialtryck på maximalt drygt 4%. På grund av att reaktionen i bränslereaktorn är exoterm, kan man emellertid få en temperaturökning som ger ett väsentligt högre partialtryck av  $O_2$ , vilket framgår av ovanstående tabell. Så kan exempelvis en temperaturökning med 50°C , till 1000°C, ge ett syrepartialtryck av maximalt c:a 12%. Nedan gjorda värmebalanser visar att en temperaturökning i denna storleksordning kan vara realistisk.

Det är också möjligt att utnyttja temperaturökningen i bränslereaktorn för att välja en lägre temperatur i luftreaktorn. Med exempelvis 925 °C i luftreaktorn kan  $O_2$  minskas till som lägst 2.6%, och med 975 °C i bränslereaktorn kan en  $O_2$ -koncentration av maximalt 7.6% erhållas.

På samma sätt kan  $CoO$  reagera med luft under bildning av  $Co_3O_4$  och maximalt kunna sänka syrehalten till knappt 5% om temperaturen är 850 °C eller lägre, se tabell 1.3.1. När dessa partiklar sedan förs till bränslereaktorn kommer de att sönderfalla och avge  $O_2$  i gasform, och vid den aktuella temperaturen kan denna reaktion ge ett syrepartialtryck på maximalt drygt 4%. För koboltoxid är reaktionerna i bränslereaktorn sammantaget svagt endoterma, så någon temperaturökning kan inte fås i bränslereaktorn. Vidare är koboltoxid både mycket dyrt och giftigt och därför sannolikt olämpligt att använda.

Kopperoxid har visat sig mycket lovande i labbförsök med både petroleum koks och brunkol, med väsentligt högre omvandlingshastigheter av bränslet jämfört med vanlig tvåstegsförbränning. [6, 7] Den låga smälttemperaturen kan eventuellt ge tekniska problem, och koppar är vidare ganska dyrt.

Manganoxid är ett betydligt billigare material, men försök med manganoxid, har inte lyckats visa att den avger syre med någon användbar hastighet. Vidare är partialtrycken för denna oxid alltför höga, man skulle vara tvungen att arbeta med temperaturer under 750 °C för att kunna oxidera syrebärarna vilket kan vara svårt i en förbränningsprocess. Dock har försök med manganoxid som kombinerats med andra oxider, visat att med ett förändrat oxidationstillståndet hos mangan så att den kan syre avges vid högre temperaturer. Shulman et al. har visat att vissa kombinationer av Mn-baserade blandoxider har goda egenskaper när det gäller att avge syre vid lämplig temperaturer. Shulman undersökte material av mangan-magnesium (Mn-Mg), mangan-järn (Mn-Fe), mangan-nickel (Mn-Ni) och mangan-kisel (Mn-Si). [8] Samtliga material påvisade CLOU egenskaper och hög reaktivitet mot metan. Mest lovande var material baserad på Mn-Fe och Mn-Ni, emellertid så var den fysiska stabiliteten på det förstnämnda dåligt och det senare materialet har nackdelen av att det innehåller Ni som

är både dyrt och cancerogent. Leion et al. har även visat att  $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_3$  har lovande egenskaper för användning vid förbränning med CLOU.[9]

Detta projekt syftar till att fortsätta att utveckla nya syrebärare för CLOU. I projektet har ett stort antal syrebärare tillverkats och undersökts med avseende på egenskaper som är viktiga i en CLOU process.

## 2. Material

### 2.1. Blandoxider av Mn-Cu, Cu-Zr och Fe-Mn (batch 1)

Det är förhållande få syrebärare som undersökts med avseende på CLOU egenskaper, och syftet med detta projekt var att utveckla och undersöka ytterligare material som kan vara lämpliga för denna intressanta process. Med utgångspunkt i det tidigare arbetet som utförts vid Chalmers valdes tre typer av material för undersökning: i) CuO/ZrO<sub>2</sub>, ii) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> på Mg-ZrO<sub>2</sub> och iii) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO. Material i) valdes pga att det tidigare visat sig mycket intressant som CLOU material [6, 7]. Emellertid så har CuO halten varit hög (40 vikt%) och det är av intresse att undersöka partiklar med lägre halt CuO för att framförallt minska riskerna med agglomerering. Material ii) valdes med utgångspunkt i de mycket höga reaktionshastigheterna som uppvisats i arbetet från Shulman et al. [8] för partiklar av

Tabell 2.1.1 Syrebärare tillverkade med frysgranulering i batch 1.

	Prov	Sammansättning (vikt%)	Identifierade ämnen med XRD (färska partiklar)	Identifierade ämnen med XRD (använda partiklar)	CS (N)*
1	M8Cu950	80% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20% CuO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO	2,8
2	M8Cu1100	80% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 20% CuO	Oklart	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ,	4,4
3	(M8F)6MZ1100	60% (80% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 20% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 40% (MgO/ZrO <sub>2</sub> )	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> (mycket amorft)	0,6
4	Cu4Z950	40% CuO 60% ZrO <sub>2</sub>	CuO ZrO <sub>2</sub>	CuO, Cu <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub>	0,4
5	Cu2Z950	20% CuO 80% ZrO <sub>2</sub>	CuO ZrO <sub>2</sub>	CuO ZrO <sub>2</sub>	0,7
6	Cu1Z950	10% CuO 90% ZrO <sub>2</sub>	CuO ZrO <sub>2</sub>	CuO ZrO <sub>2</sub>	0,7
7	Cu4Z1100	40% CuO 60% ZrO <sub>2</sub>	Ej undersökt	Ej undersökt	
8	Cu2Z1100	20% CuO 80% ZrO <sub>2</sub>	Ej undersökt	Ej undersökt	
9	Cu1Z1100	10% CuO 90% ZrO <sub>2</sub>	Ej undersökt	Ej undersökt	

\*CS=crushing strength. Medelvärde av 30 försök utförda på partiklar av diameter 180-250 µm.

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eftersom partiklarna i viss utsträckning gick sönder under reaktivitetstesterna så beslutades att tillverka materialet med en inert bärare av ZrO<sub>2</sub> som stabiliserats med Mg. Material iii) valdes utgående från en analys av fasdiagram av systemet Mn-Cu som visar att små mängder Cu kan väsentligt ändra strukturen och termodynamiken för Mn vilket skulle kunna vara positivt med avseende för användandet i CLOU. [10]

Samtliga partiklar tillverkades med frysgranulering. Detta är en metod för att producera mindre mängder sfäriska partiklar i lämplig storleksintervall för CLC och CLOU. En bättre beskrivning av frysgranuleringsprocessen kan fås i tidigare arbeten. [11] Tabell 2.1.1 visar beteckningar och sammansättning på de material som undersöktes i den första delen av projektet där partiklarna förmåga att släppa syre vid relevanta betingelser studerades samt deras reaktivitet mot metan.

## 2.2. Syrebärare av Mn-Cu (batch 2)

Från den inledande undersökningen visade sig både Cu-Zr och Mn-Cu vara mycket goda syrebärare för CLOU, men det beslutades att fokusera på systemet Mn-Cu då det inte tidigare har studerats för vare sig CLC eller CLOU. Därmed tillverkades sju material med varierande halt Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se tabell 2.2.1 nedan. Materialen i tabell 2.2.1 har ett Mn/Cu molförhållande på mellan 0.67 – 19. Även dessa partiklar tillverkades med frysgranulering och sintrades vid två olika temperaturer, 950°C och 1100°C.

Tabell 2.2.1 Syrebärare av Mn-Cu (batch 2)

	Prov	Sammansättning (vikt%)	CS (N)*
10	M95Cu950	94.8% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 5.2% CuO	0,7
11	M95Cu1100	94.8% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 5.2% CuO	2,6
12	M90Cu950	89.6% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10.4% CuO	1,4
13	M90Cu1100	89.6% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10.4% CuO	5,6
14	M69Cu950	69.1% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30.9% CuO	6,2
15	M69Cu1100	69.1% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30.9% CuO	6,1
16	M39Cu950	39% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 61% CuO	3,7
17	M39Cu1100	39% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 61% CuO	5,5

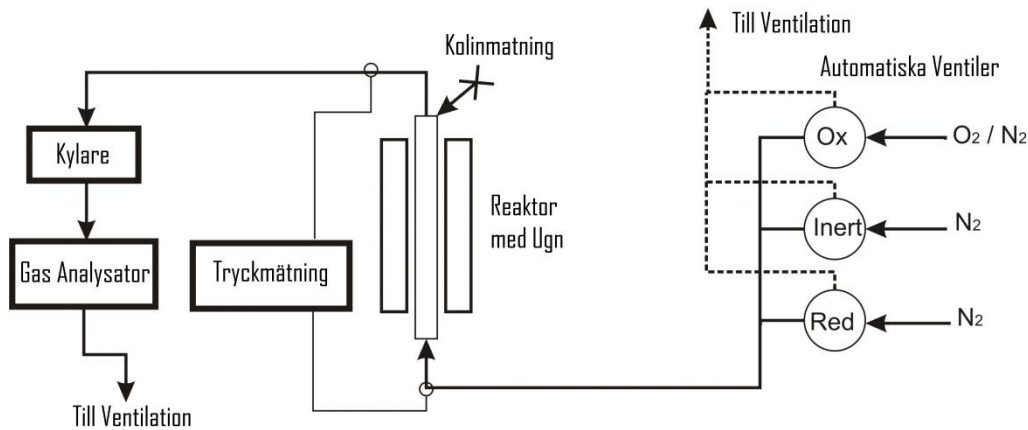
\*CS=crushing strength. Medelvärde av 30 försök utförda på partiklar av diameter 180-250 µm.

### 3. Försöksutförande

#### 3.1. Praktiskt utförande

Försöken utfördes i en fluidiserad bädd reaktor i kvartsglas. Reaktorn hade en innerdiameter på 22 mm. Syrebärarna placerades på en porös kvartsplatta, 370 mm från botten av reaktorn, som distribuerar gasen så att fluidiserande förhållande erhålls i partikelbädden då gasen strömmade igenom den.

Reaktorn placerades i en ugn och två termoelement (Pentronic CrAl/NiAl thermocouples enclosed inconel-600) placerades 10 mm under och i bädden av partiklar för att mäta temperaturen. De utflödande gaserna från reaktorn leddes till en kylare för att kondensera bort vattenånga innan gaserna leddes till en gasanalysator (Rosemount NGA-2000). Analysatorn mätte koncentrationen av CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> samt gasflödet. Tryckfallet över reaktorn övervakades under experimentets gång för att avgöra om bädden fluidiserades. Flödet in i reaktor reglerades med automatiska magnetventiler. Figur 3.1.1 visar ett flödesschema för systemet. Samma uppsättning har används i tidigare utförda CLC och CLOU experiment. [7, 12]



Figur 3.1.1. Schematisk bild av försöksutrustningen

Experimenten genomfördes i cykler som bestod av fyra faser: oxidation, inert, reduktion med bränsle och inert. Vissa försök, som kallas tomcykler, bestod endast av oxidation och inertfas, alltså inget bränsle. I dessa försök kunde partiklarnas förmåga att avge och reagera med gasformigt syre studeras. Alla försök utfördes för 2 eller 3 cykler för varje försöksbetingelse. Värmning före experimenten och avkyllning efter försöken skedde med 5 eller 10% O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>.

Tre olika typer av försök genomfördes:

1. Gasförsök
  - a. Tomcykelförsök
  - b. Metanförsök
2. Fastbränsleförsök

Vid gasförsök användes tillsatt metan som fluidiserande gas. För fastbränsleförsök tillsattes 0.1 g av bränslet i toppen av reaktorn medan bädden fluidiserades med kväve. Flödena för samtliga faser och försökstyper anges tabell 3.1.1 nedan.

Tabell 3.1.1 Flöden vid de olika försöksbetingelserna

Fas	Oxidation	Inert	Reduktion	Inert
Fastbränsleförsök	1000 ml/min 5% O <sub>2</sub> i N <sub>2</sub>	1000 ml/min 100% N <sub>2</sub>	1000 ml/min 100% N <sub>2</sub>	1000 ml/min 100% N <sub>2</sub>
Metanförsök	1000 ml/min 5-10% O <sub>2</sub> i N <sub>2</sub>	600 ml/min 100% N <sub>2</sub>	450 ml/min 100% CH <sub>4</sub>	600 ml/min 100% N <sub>2</sub>
Tomcykelförsök	1000 ml/min 5% O <sub>2</sub> i N <sub>2</sub>	450/1000 ml/min* 100 % N <sub>2</sub>	-	-

\*450 ml/min användes i försöken med partiklar från batch 1, 1000 ml/min i försöken med partiklar från batch 2.

En analys av de två fasta bränslen som användes, träkol och petroleum koks ges i tabell 3.1.2.

Tabell 3.1.2 Analys av de fasta bränslena (vikt %)

Bränsle	Proximate [wt %, as received]			[wt% d.a.f]	Ultimate [wt %, d.a.f.]				
	M	A	Combustibles	VM	C	H	N	S	O
Pet. koks	8.0	0.5	91.5	10.9	88.8	3.1	1.0	6.6	0.5
Träkol	3.0	3.0	94	100*					

\*Antaget

### 3.2. Beräkningar

I försöken men CH<sub>4</sub> som bränsle beräknas mängden omvandlad gas med formel (14), där  $\gamma$  är andelen CO<sub>2</sub> i utgående gasflöde dividerat med summan av kolinnehållande gaser i utgående gasflöde. Full omvandling av bränslet fås då  $\gamma=1$ .

$$\gamma = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4}} \quad (14)$$

$x_i$  är andelen av komponenten  $i$  i utgående gasflöde där  $i$  är CO, CO<sub>2</sub> och CH<sub>4</sub>.

$\omega$  är omvandling av syrebäraren, där  $\omega$  är definierad som massan av syrebäraren dividerat med massan av syrebäraren då den är fullt oxiderade, formel (15).

$$\omega = \frac{m}{m_{OX}} \quad (15)$$

I formel (15) är  $m$  massan för syrebärarna i dess aktuella tillstånd och  $m_{OX}$  är massan för syrebärarna i fullt oxiderat tillstånd. När  $\omega=1$  så är syrebärarna fullt oxiderad.

$\omega$  har beräknats genom integrering över tiden av den utflödande gaskoncentrationen enligt formel (16).

$$\omega_i = \omega_{i-1} - \int_{t_{i-1}}^{t_i} \frac{\dot{n}M_o}{m_{OX}} (4x_{CO_2} + 3x_{CO} - x_{H_2}) dt \quad (16)$$

Här är  $\dot{n}$  det totala molflödet av gas som uppmättes i gasanalysatorn i anslutning till gasmätningen och  $M_O$  molmassan för syre.

För fastbränsleförsöken beräknades omvandlingsgraden av syrebäraren från

$$\omega_i = \int_{t_{i-1}}^{t_i} \frac{\dot{n}_{out} M_O}{m_{OX}} ((2 + 0.5(H / C))x_{CO_2} + 2x_{O_2}) dt \quad (17)$$

där (H/C) är molförhållandet mellan väte och kol i bränslet. Det utgående gasflödet efter kondensation beräknades från kväveflödet och de uppmätta koncentrationerna av syre och koldioxid i analysatorn,

$$\dot{n}_{out} = \frac{\dot{n}_{N_2, in}}{1 - x_{CO_2} - x_{O_2}} \quad (18)$$

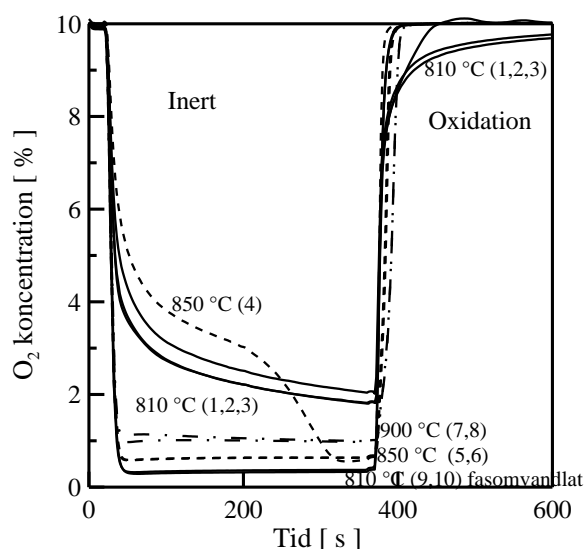


## 4. Resultat

### 4.1. CLOU egenskaper för Mn-Fe, Mn-Cu och Cu-Zr (batch 1)

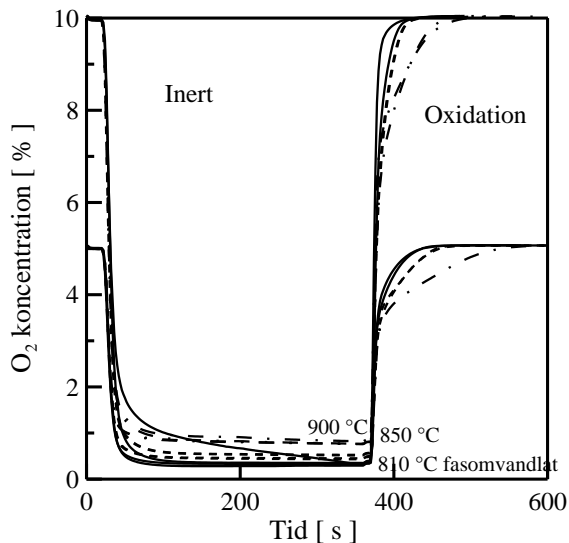
Inledningsvis tillverkades syrebärare av  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CuO}$  och  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  enligt sammansättningar som framgår av Tabell 2.1.1 Dessa undersöktes i en fluidiserad bädd reaktor av kvarts med avseende på deras i) CLOU egenskaper, dvs förmåga att släppa syre i gasfas samt ii) partiklarnas reaktivitet mot  $\text{CH}_4$ . Det förstnämnda utfördes genom att oxidera provet i 5% eller 10% syre och sedan fluidisera provet i 100%  $\text{N}_2$  samtidigt som syrekoncentrationen uppmättes, dvs ett tomcykelförsök. Figur 4.1.1 - 4.1.6 visar syrekoncentrationen för samtliga undersökta material vid olika temperaturer. Det bör noteras att samma material användes för de olika temperaturerna och att 2-3 försök utfördes vid varje temperatur.

För M8Cu950 partiklarna som visas i Figur 4.1.1 så finns en klar och tydlig CLOU effekt och syrekoncentrationen är över 2% vid  $810^\circ\text{C}$  för de linledande 3 cyklerna. Detta är intressant då det är betydligt högre än partialtrycket för  $\text{CuO}$ , se tabell 1.3.1, emellertid lägre än för ren  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Reproducerbarheten är god för dessa cykler, och materialet oxideras med 10%  $\text{O}_2$ . När temperaturen sen höjs till  $850^\circ\text{C}$  är syrekoncentrationen inledningsvis hög men sjunker drastiskt i slutet av den inerta fasen. Vidare ser det inte ut som att materialet går att oxidera fullständigt i oxidationsfasen. Därefter har partiklarna en betydligt lägre utgående koncentration av syre, oberoende av temperatur och är något lägre än jämviktstrycket för  $\text{CuO}$ , se Tabell 1.3.1. En analys av partiklarna före och efter behandling i den fluidiserade bädden visar att det reagerade provet innehåller enbart oxiderna  $\text{CuO}$  och  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . I det färskta provet så var all Cu bundet som  $\text{Mn}_3\text{Cu}_3\text{O}_8$ , och därmed är det troligt att en fasomvandling

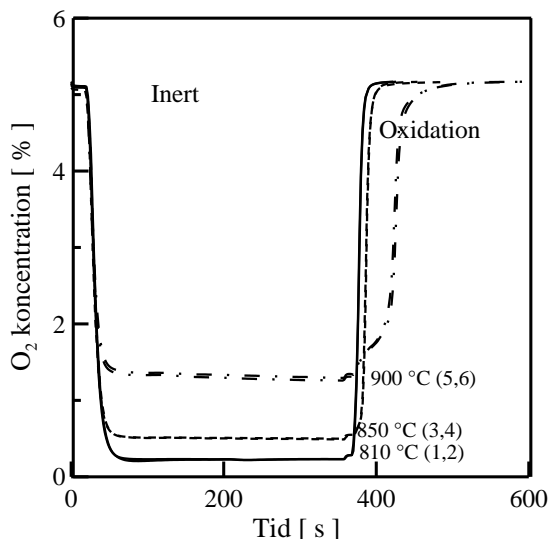


Figur 4.1.1. Utgående  $\text{O}_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 810 till  $900^\circ\text{C}$  för M8Cu950 partiklar. Syrekoncentrationen innan inertperioden är 10%  $\text{O}_2$ . Siffror i paranteserna avser cykelnummer.

skett i samband med reduktionen vid 850°C. En jämförelse mellan koncentrationsprofilerna vid 810°C och högre temperaturer efter fasomvandling visar även att syretrycket inte är konstant vid den lägre temperaturen utan är gradvis avklingande tillskillnad för de fasomvandlade provet där koncentrationen av syre är konstant vid en viss temperatur. För Mn-Cu materialet som sintrades vid 1100°C ser den utgående syrekoncentrationen ut enligt Figur 4.1.2. Här har provet en lägre utgående koncentration av syre redan vid första cykeln vid 810°C i jämförelse med syrebärarna som sintrades vid 950°C. Emellertid så är fortfarande syrekoncentrationen betydligt högre för den första cykeln i jämförelse med följande cykler då partiklarna ha liknande CLOU egenskaper som för det deaktiverade provet som sintrades vid 950°C.



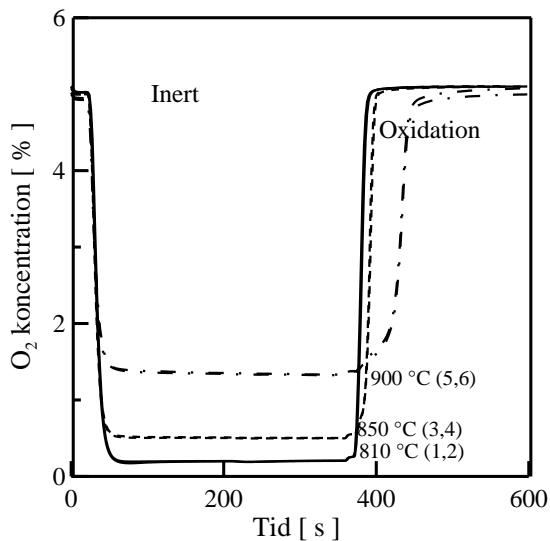
Figur 4.1.2. Utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 810 till 900°C för M8Cu1100 partiklar. Syrekoncentrationen innan inertperioden är 5 eller 10%  $O_2$ .



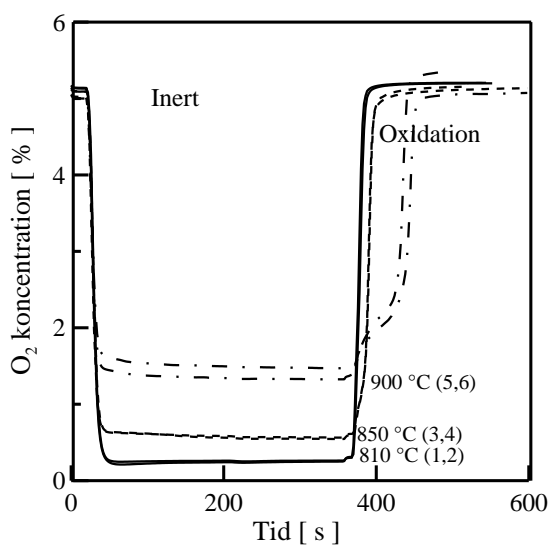
Figur 4.1.3. Utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 810 till 900°C för Cu1Z950 partiklar. Syrekoncentrationen innan inertperioden är 5%  $O_2$ .

Syrebärare av CuO/ZrO<sub>2</sub> visade goda CLOU egenskaper, något som var känt sedan tidigare. [6] Emellertid så studerades lägre halter CuO i detta projekt än tidigare, något som kan vara fördelaktigt med avseende på agglomereringsegenskaper. Figur 4.1.3-4.1.5 visar utgående koncentration av syre som funktion av tid för dessa material. Det är tydligt att partiklarna har samma typ av egenskaper, och den utgående syrekoncentrationen motsvarar i stort sätt jämvikt för CuO vid den använda temperaturen. Liknande material tillverkades och sintrades vid 1100°C, emellertid visade sig dessa material svåra att få att fluidisera bra i reaktorn och därmed gjordes inga ytterligare försök med dessa partiklar.

Figur 4.1.6 visar syrekoncentrationen vid tomförsök för material (M8F)6MZ1100. Materialet släpper syre vid alla undersökta temperaturer och koncentrationen stiger som funktion av

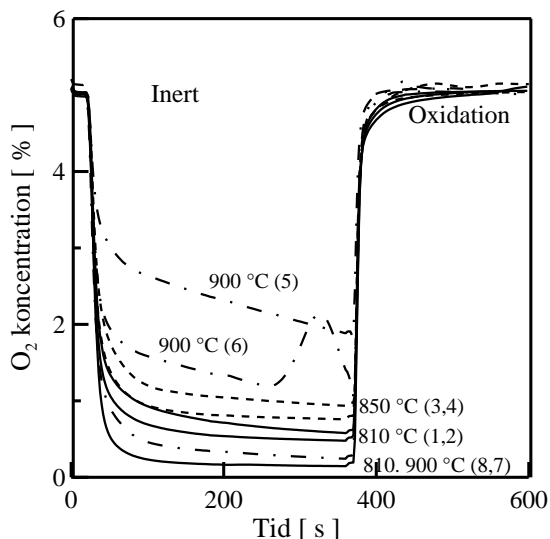


Figur 4.1.4. Utgående O<sub>2</sub> koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 810 till 900°C för Cu<sub>2</sub>Z950 partiklar. Syrekoncentrationen innan inertperioden är 5% O<sub>2</sub>.



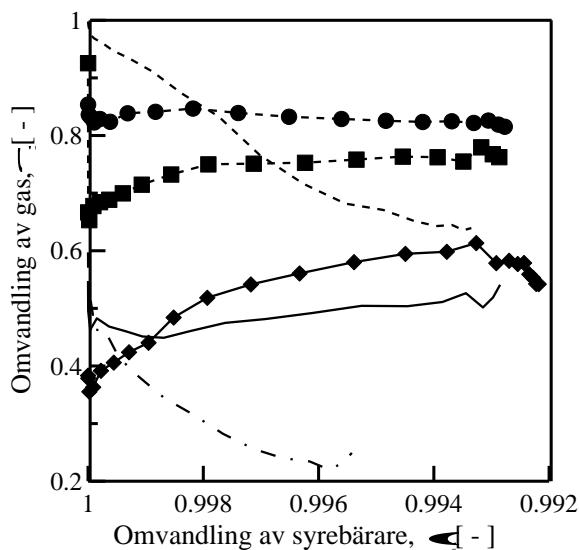
Figur 4.1.5. Utgående O<sub>2</sub> koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 810 till 900°C för Cu<sub>4</sub>Z950 partiklar. Syrekoncentrationen innan inertperioden är 5% O<sub>2</sub>.

temperatur. Vid 810 och 850°C så liknar den utgående koncentrationen det som uppvisades för Mn-Cu materialet, se Figur 4.1.1, dvs ett gradvis avklingande syretryck. Vid 900°C så oxideras inte materialet i efterföljande oxidationsperiod, och därmed så fås en betydligt lägre utgående syrekonzentration i cykel 6. Efterföljande cykler vid 900 och 810°C har en låg utgående koncentration av, men detta kan bero på att partiklarna har en låg andel syre redan i inledningen till inerta perioden.



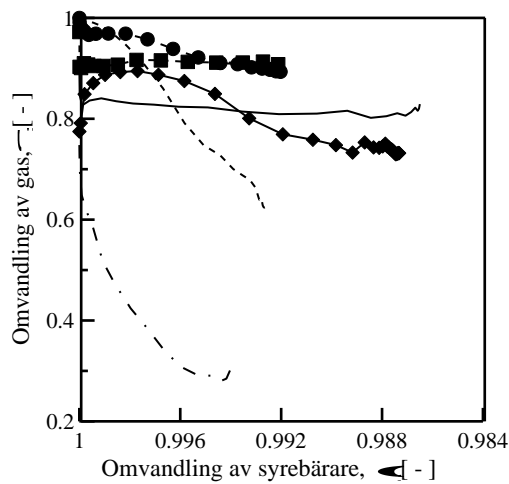
Figur 4.1.6. Utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 810 till 900°C för (M8F)6MZ1100 partiklar. Syrekonzentrationen innan inertperioden är 5%  $O_2$ .

Reaktiviteten mot metan för materialen ovan undersöktes i den fluidiserade bädden vid olika temperaturer. Det bör igen påpekas att samma material användes vid de olika temperaturerna.

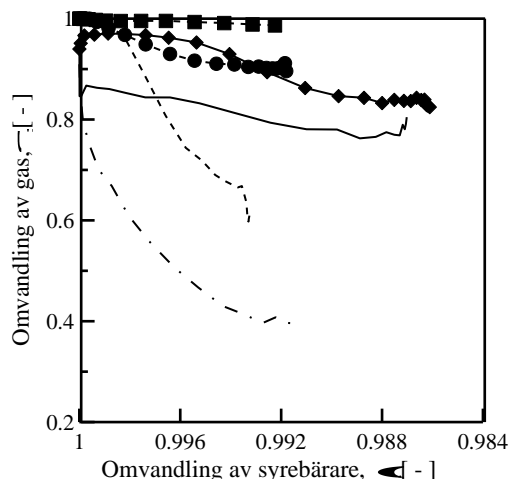


Figur 4.1.7. Omvandlingen av metan,  $\gamma$ , som funktion av omvandlingen av syrebäraren,  $\omega$  vid 810°C för följande syrebärare: Cu1Z950 (---), Cu2Z950 (●), Cu4Z950 (■), M8Cu950 (—), M8Cu1100 (◆), M8F)6MZ1100 (— · —).

Figur 4.1.7 visar reaktiviteten för syrebärarna vid 810°C. Reaktiviteten karakteriseras med omvandlingen av metan,  $\gamma$ , som funktion av omvandlingen av syrebäraren,  $\omega$ . Tydligt är att vid denna temperatur reagerar syrebärarna bestående av CuO/ZrO<sub>2</sub> bäst, med gasomvandling som överstiger 70% för materialen med 20 och 40 vikt% CuO. Syrebäraren med 10 vikt% CuO hade initialt mycket hög omvandling som föll som funktion av syrebärarens omvandlingsgrad. När temperaturen höjdes till 850°C ökade även omvandlingsgraden för samtliga material, se Figur 4.1.8. Här har Mn-Cu materialen liknande reaktivitet som Cu-Zr. En ytterligare temperaturökning visar även på en ökad reaktivitet för de flesta material, se Figur 4.1.9. Det är värt att notera den höga reaktiviteten för M8Cu1100 vid 900°C, som har en gasomvandling som överstiger 95% initialt, samtidigt som partiklarna är rätt hårda, med en CS på 4,4 N.



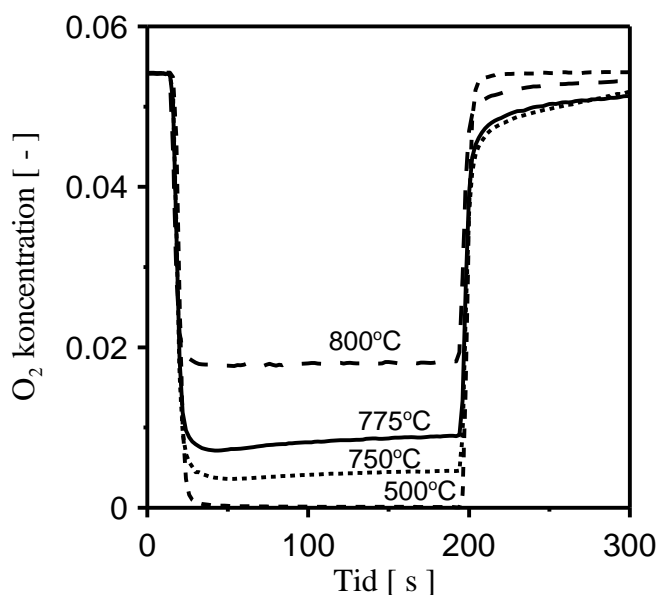
Figur 4.1.8. Omvandlingen av metan,  $\gamma$ , som funktion av omvandlingen av syrebäraren,  $\omega$  vid 850°C för följande syrebärare: Cu1Z950 (---), Cu2Z950 (●), Cu4Z950(■), M8Cu950 (—), M8Cu1100 (◆), M8F)6MZ1100 (---).



Figur 4.1.9. Omvandlingen av metan,  $\gamma$ , som funktion av omvandlingen av syrebäraren,  $\omega$  vid 900°C för följande syrebärare: Cu1Z950 (---), Cu2Z950 (●), Cu4Z950(■), M8Cu950 (—), M8Cu1100 (◆), M8F)6MZ1100 (---).

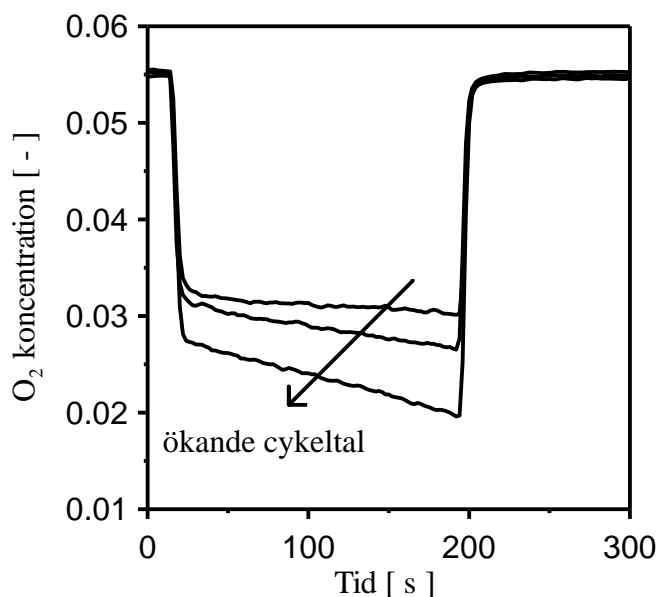
## 4.2. Resultat för Mn-Cu (batch 2)

Från resultaten av reaktivitetsundersökningen av materialen i batch 1 valdes att fortsätta undersöka systemet Mn-Cu med olika förhållande Mn:Cu, se tabell 2.2.1. Figur 4.2.1 visar utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för syrebäraren M95Cu950 och för olika temperaturer, dvs det material med minst Cu i förhållande till Mn (Mn/Cu molförhållande=19). Kurvan för 500°C är med som jämförelse då detta är en temperatur då i princip ingen reaktion sker. Det är tydligt att högre temperatur leder till att mer syre avges i inertfasen i det undersökta temperaturintervallet, dvs under 800°C. Som i fallet med syrebäraren M8Cu från batch 1 så är partialtrycket av syre betydligt högre än för ren CuO, men lägre än för  $Mn_3O_4$ . En jämförelse med Figur 4.1.1 visar ett annat typ av förlopp vid 800°C, som är mer exponentiellt avklingande för M8Cu950. Observera även den stora skillnaden mellan 775 och 800°C samt den påföljande oxidationen. Den översta kurvan är den för 500°C då ingen reaktion sker. Därpå följer kurvan för 800°C vilket betyder att endast lite av det pålagda syret tas upp av partiklarna vid denna temperatur. Sedan följer 775 och 750°C som tar upp mer syre. Detta innebär att högre temperaturer leder till att mer syre frigörs under inertfasen men kräver också ett högre partialtryck av syre för att kunna återoxideras. Detta skiljer sig även från M8Cu950 i figur 4.1.1 där materialet återoxiderades vid denna temperatur, emellertid med ett högre partialtryck av syre, 10%.



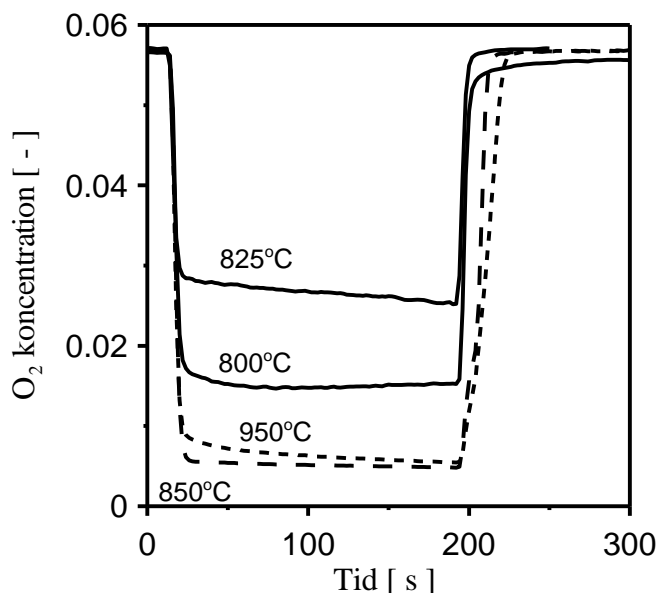
Figur. 4.2.1. Utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 500 till 800°C. Badden bestod av M95Cu950 partiklar.

Figur 4.2.2 visar samma typ av experiments för syrebärare (M95Cu950) som i figur 4.2.1 fast enbart för en temperatur, 825°C. Här syns tydligt hur partiklarna släpper mindre och mindre syre för varje cykel. Det sker heller ingen egentlig återoxidering av partiklarna då  $O_2$  koncentrationen direkt efter inertfasen stiger till den i ingående  $O_2$  koncentrationen, dvs låg eller ingen reaktivitet.



Figur. 4.2.2. Utgående  $O_2$  koncentration för inertfasen mellan två oxidationsfaser för tre cykler vid  $825^\circ\text{C}$ . Bädden bestod av M95Cu950 partiklar.

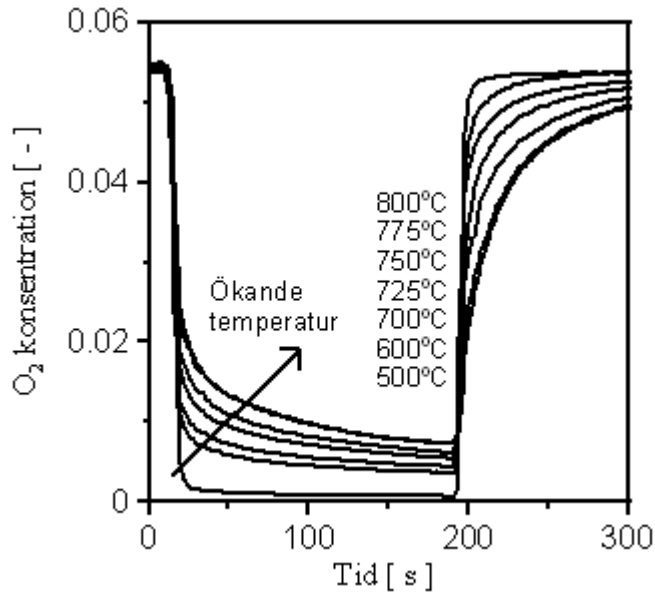
Figur 4.2.3 visar återigen samma typ av experiments för syrebärare (M95Cu950) denna gång för  $800^\circ\text{C}$ , den första cykeln för  $825^\circ\text{C}$  (observera att efter denna cykel följde cyklerna som presenterats i figur 4.2.2.) samt två cykler vid  $850$  och  $950^\circ\text{C}$ . Vid de högre temperaturerna frigörs väsentligt mindre  $O_2$  under inertfasen. Partiklarna tar även upp  $O_2$  i den påföljande oxidationen något som inte observerades vid  $825^\circ\text{C}$  för partiklar som höll på att fasomvandlas. Detta är tydliga bevis på att en fasomvandling har skett och att partiklarna nu ställer in sig vid en annan nivå av syresläpp och syreupptag.



Figur. 4.2.3. Utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för  $800$  till  $950^\circ\text{C}$ . Bädden bestod av M95Cu950 partiklar.

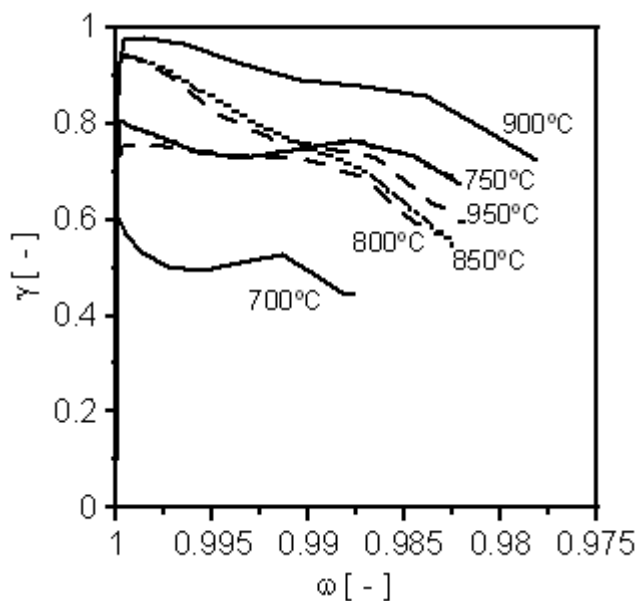
Utgående  $O_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för syrebäraren M39Cu950 och för olika temperaturer, dvs det material med mest Cu i förhållande till Mn, kan ses i Figur 4.2.4. Kurvan för  $500^\circ\text{C}$  är med som jämförelse då detta

är en temperatur då i princip ingen reaktion sker. Syresläppet liknar det i Figur 4.2.1 men i detta fall är nivån på syreavgången något lägre för jämförbara temperaturer samt att förloppet för avgången är mer logaritmiskt avklingande än det in Figur 4.2.1. Återoxideringen av provet sker som synes med det omvända förloppet. Kurvorna för 800 och 775°C är så lika att de ligger ovanpå varandra och inte går att urskilja. M95Cu950 hade den största skillnaden mellan dessa temperaturer, se Figur 4.2.1. Dessa förlopp liknar de som tidigare observerats för M8Cu950 vid 810°C samt för pervoskitmaterialet  $\text{CaMn}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_3$ . [9] Vid högre temperaturer är det emellertid svårt att oxidera provet med 5%  $\text{O}_2$ .



Figur. 4.2.4. Utgående  $\text{O}_2$  koncentration vid olika temperaturer för en inertfas mellan två oxidationsfaser för 500 till 800°C. Bädden bestod av M39Cu950 partiklar.

Figur 4.2.5. visar metanomvandlingen vid olika temperaturer för syrebäraren M95Cu950. Förmågan att omvandla metan ökar med ökande temperatur. Det är dock inte större skillnad

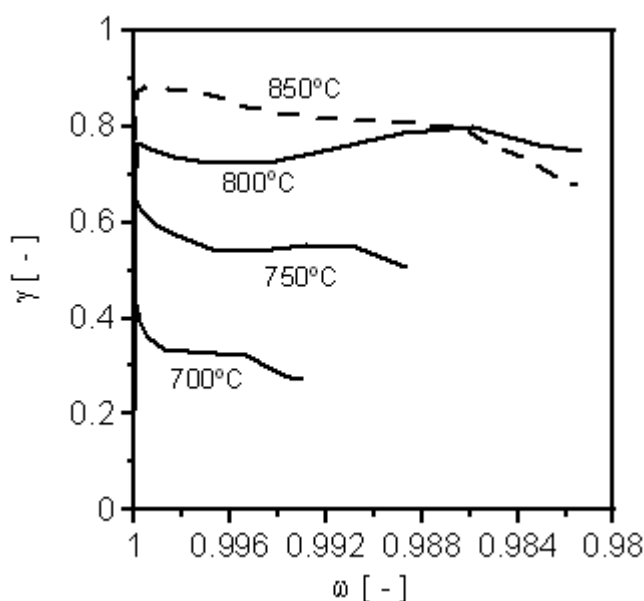


Figur. 4.2.5. Metanomvandling vid olika temperaturer för M95Cu950 partiklar.

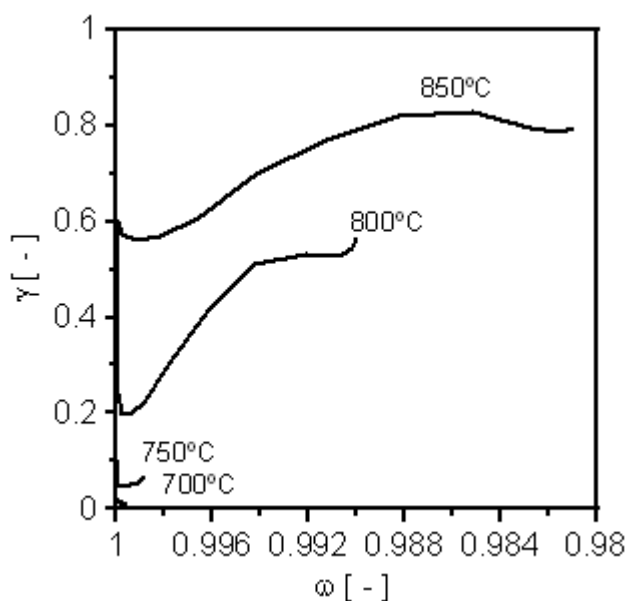


mellan de temperaturer då deaktivering eller fasomvandlingen sker, 800 och 850°C. Den försämring som syns för 950°C beror troligen på att provet defluidiserade vid denna temperatur. De relativt höga gasomvandlingarna är liknande de som observerats för M8Cu950, se Figur 4.1.7-4.1.9, och är betydligt högre än många syrebärare som testats på liknande sätt. Nackdelen kan vara den relativt låga styrkan i dessa partiklar, 0,7 N.

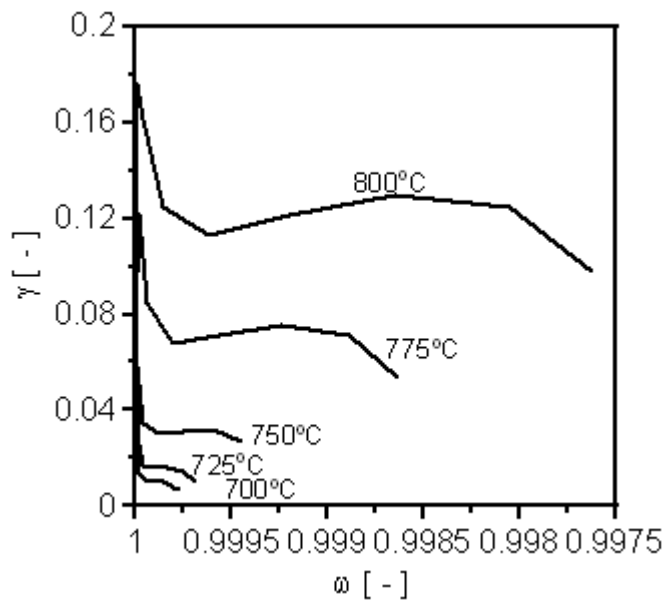
Figur 4.2.6, 4.2.7 och 4.2.8. visar metanomvandlingen vid olika temperaturer för syrebärarna M90Cu950, M39Cu950 respektive M69Cu950. Vid temperaturer över 850°C var det problem med defluidisering och därmed redovisas inga försök över denna temperatur. Förmågan att omvandla metan ökar med ökande temperatur i samtliga fall. Även om M90Cu950 fortfarande har relativt hög metanomvandling är det tydligt att förmågan att omvandla metan sjunker med ökande andel koppar i partiklarna. Vid 800°C kan M69Cu950 bara omvandla en sjundedel av den metan M95Cu950 omvandlar.



Figur. 4.2.6. Metanomvandling vid olika temperaturer för M90Cu950 partiklar.



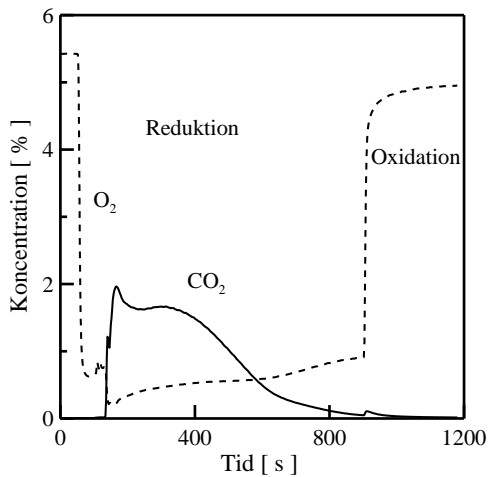
Figur. 4.2.7. Metanomvandling vid olika temperaturer för M39Cu950 partiklar.



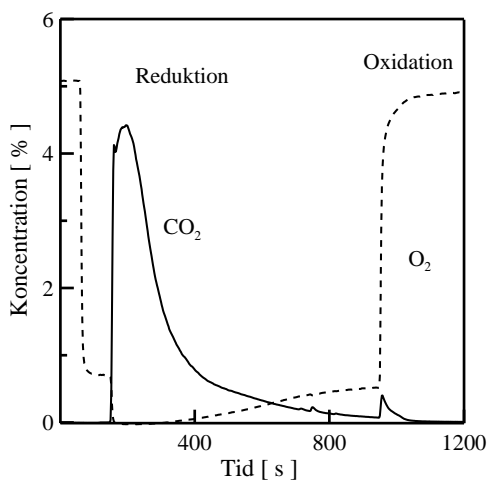
Figur. 4.2.8. Metanomvandling vid olika temperaturer för M69Cu950 partiklar.

### 4.3. CLOU med fasta bränslen

Försök utfördes med två typer av fasta bränslen, petroleum koks och träkol, vars analyser kan ses i Tabell 3.1.2. Försöken utfördes i temperaturintervallet 700-900°C med Cu-Mn material från Tabell 2.2.1, främst med materialet M95Cu950. Vid temperaturer över 800°C avtog reaktiviteten av bränslet vilket sannolikt kan förklaras av att syrebäraren deaktiverades enligt tidigare diskussion. Figur 4.3.1 och 4.3.2 visar gaskoncentrationerna för försök vid 775°C. För petroleum koks i den första figuren är det intressant att notera att det är betydande koncentrationer av O<sub>2</sub> ut från reaktorn även när bränslet tillsätts. Detta innebär att reaktionshastigheten av syresläpp från partiklarna är snabb och det är i detta fall förbränningen som begränsar den totala omvandlingshastigheten. För träkol vid samma temperatur, Figur 4.3.2 så omvandlas allt syre inledningsvis, emellertid så ökar utgående koncentration successivt under bränsleperioden. I båda försöken var uppmätt CO koncentration mycket liten och inga tendenser till defluidisering av bädden av syrebärare noterades. En liten koldioxid topp observerades vid början av oxidationen, som härrör från bränsle som ej oxiderats under bränsleperioden.

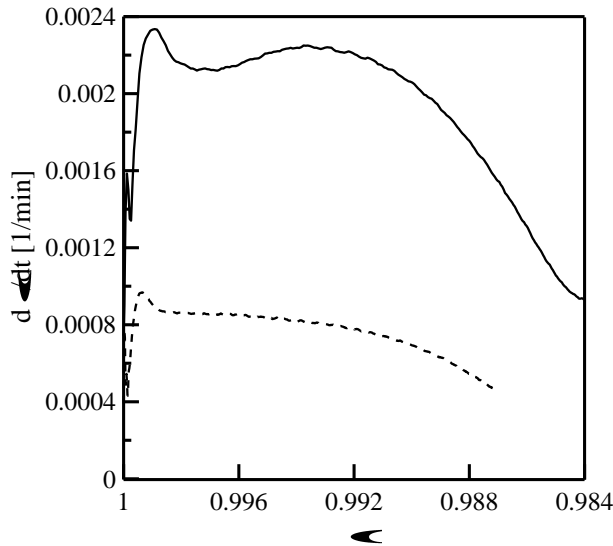


Figur 4.3.1. Koncentration av CO<sub>2</sub> och O<sub>2</sub> vid ett försök med petroleum koks vid 775°C. Syrebäraren var M95Cu950.

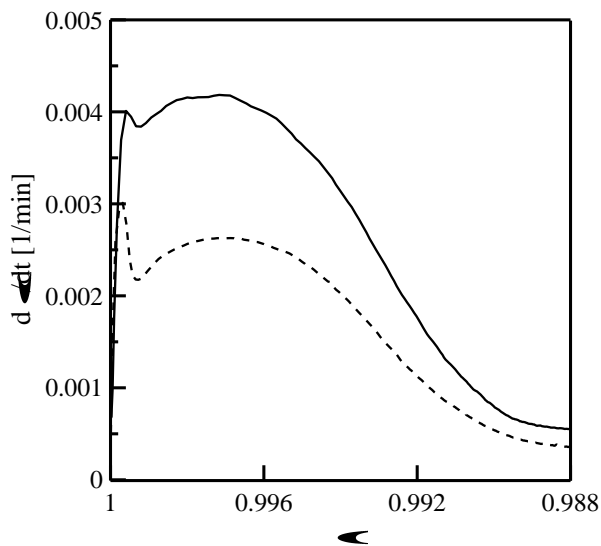


Figur 4.3.2. Koncentration av CO<sub>2</sub> och O<sub>2</sub> vid ett försök med träkol vid 775°C. Syrebäraren var M95Cu950.

Från reaktionen av bränsle med syrebärare kan reaktionshastigheten av syrebäraren erhållas. Figur 4.3.3 och 4.3.4 visar  $d\omega/dt$  som funktion av  $\omega$  för försöken vid 750 och 775°C för M95Cu950. Det kan observeras att omvandlingshastigheten av bränslet är betydligt snabbare för träkol jämfört med petroleum koks. Vid ett tillstånd där syresläpp från syrebäraren inte begränsas av förbränningen, dvs där utgående koncentration av syre är noll, så bör rimligtvis reaktionshastigheten var densamma oavsett bränsle. Detta kan ju delvis förklaras av att förbränningen av petroleum koks styr reaktionshastigheten, se Figur 4.3.1 ovan.



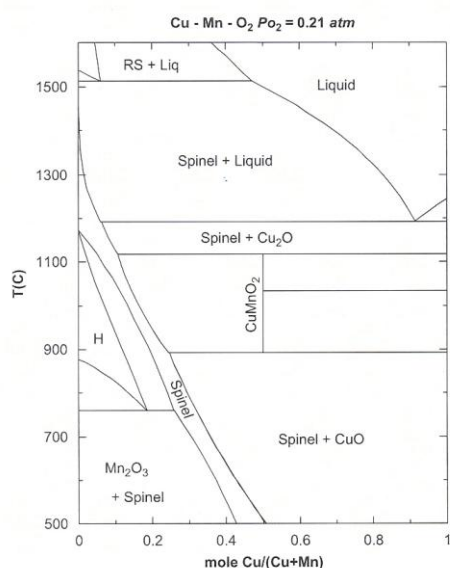
Figur 4.3.3. Reaktionshastighet  $d\omega/dt$  som funktion av  $\omega$  för försök med petroleum koks vid 750°C (-----) och 775°C (-). Syrebäraren var M95Cu950.



Figur 4.3.4. Reaktionshastighet  $d\omega/dt$  som funktion av  $\omega$  för försök med petroleum koks vid 750°C (-----) och 775°C (-). Syrebäraren var M95Cu950.

## 5. Diskussion

Ett stort antal syrebärare med lämpliga egenskaper för förbränningstekniken CLOU har tillverkats och undersökts under relevanta betingelser. Tre typer av partiklar bestående av blandoxider av följande metaller tillverkades: Cu-Zr, Mn-Fe och Mn-Cu med varierande sammansättning samt sintringstemperatur. Speciellt blandoxiderna Cu-Zr och Mn-Cu visade sig släppa mycket syre i gasfas i lämpliga temperaturintervaller. Systemet som består av Mn-Cu-O var högst intressant då det visade sig att mycket små mängder Cu påverkade egenskaperna drastiskt. Det är känt att ren  $Mn_2O_3$  har förmågan att teoretiskt släppa syre i gasfas, men försök har visat att kinetiken begränsar reaktionshastigheten. I detta projekt har vi tydligt visat att kombinationen 95%  $Mn_3O_4$  och 5% CuO släpper syre vid temperaturer som överstiger  $750^\circ\text{C}$ . Emellertid så deaktiverades materialen vid  $825^\circ\text{C}$ . Det är inte helt klart vilka mekanismer det är som styr reaktionerna under studerade redox betingelser, men fasdiagrammet av Mn-Cu-O i figur 5.1.1 ger en viss vägledning. Diagrammet är framtaget i luft, vilket inte är helt relevant för denna undersökning, men helt klart är att vid höga halter Mn, dvs till vänster i diagrammet, så är  $Mn_2O_3$  och  $(Mn,Cu)_3O_4$  (spinel) stabila. I detta två-fas område är partialtrycket av syre beroende på oxidationsgrad av materialet. Detta innebär att i tomförsöken som presenterades i kapitel 4, så kan den gradvis avklingande syrekoncentrationen i inert vid låga temperaturer (se Fig. 4.1.1) förklaras av att partiklarna befinner sig i detta område. Vid högre temperaturer i regionen med höga halter Mn, så finns ett område där enbart hausmanite(H) ( $Mn_3O_4$ ) är stabilt. Eventuellt skulle en bildning av hausmanite vara irreversibel och förklara deaktiveringen som sker vid höga temperaturer, där partialtrycket av syre minskar och är relativt konstant som funktion av temperatur.



Figur 5.1.1. Fasdiagram för Mn-Cu-O systemet i luft. [10]

## 6. Referenser

1. Lyngfelt, A. and B. Leckner. *Technologies for CO<sub>2</sub> separation*. in *Minisymposium on CO<sub>2</sub> capture and storage*. 1999. Göteborg: Chalmers University of Technology and University of Gothenburg.
2. Lyngfelt, A., M. Johansson, and T. Mattisson, *Chemical-looping combustion - Status of development*, in *9th International Conference on Circulating Fluidized Bed (CFB-9)*. 2008: Hamburg, Germany.
3. Hossain, M.M. and H.I. de Lasa, *Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separation – A review*. *Chemical Engineering Science*, 2008. **63**: p. 4433-4451.
4. Torp, G. and J. Gale. *Demonstrating storage of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs: the Sleipner and SACS projects*. in *6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 2002. Kyoto: Pergamon.
5. Mattisson, T., A. Lyngfelt, and H. Leion, *Chemical-looping oxygen uncoupling for combustion of solid fuels* *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008. **2**: p. 520-530.
6. Mattisson, T., H. Leion, and A. Lyngfelt, *Chemical-looping oxygen uncoupling using CuO/ZrO<sub>2</sub> with petroleum coke*. *Fuel*, 2009. **88**: p. 683-690.
7. Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Combustion of a German lignite using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU)*, in *The Clearwater Coal Conference - The 33rd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*. 2008: Clearwater, FL, USA.
8. Shulman, A., E. Cleverstam, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Manganese/Iron, Manganese/Nickel, and Manganese/Silicon oxides Used in Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) for combustion with methane*. *Energy and Fuels*, 2009. **24**: p. 5269 – 5275.
9. Leion, H., Y. Larring, E. Bakken, R. Bredesen, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Use of CaMn<sub>0.875</sub>Ti<sub>0.125</sub>O<sub>3</sub> as oxygen carrier in chemical-looping with oxygen uncoupling*. *Energy and Fuels*, 2009. **23**: p. 5276-5283.
10. Broemme, A. and V. Brabers, *Preparation and properties of copper- and manganese containing mixed oxides*. *Solid State Ionics*, 1985. **16**: p. 171-178.
11. Mattisson, T., M. Johansson, and A. Lyngfelt, *The use of NiO as an oxygen carrier for chemical-looping combustion*. *Fuel*, 2006. **85**: p. 736-747.
12. Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion*. *Fuel*, 2007. **86**: p. 1947-1958.