



Patentbrev Sverige

Patent- och registreringsverket har,
med stöd av patentlagen, meddelat
patent enligt bifogade patentskrift.

Susanne Ås Sivborg
Generaldirektör



(12) Patentskrift

(10) SE 534 428 C2

(21) Patentansökningsnummer: 0900353-4
(45) Patent meddelat: 2011-08-16
(41) Ansökan allmänt tillgänglig: 2010-09-17
(22) Patentansökan inkom: 2009-03-16
(24) Löpdag: 2009-03-16
(83) Deposition av mikroorganism: —
(30) Prioritetsuppgifter: —

(51) Internationell klass:
F23L 7/00 (2006.01)
F23C 10/00 (2006.01)

(73) Patenthavare: Anders Lyngfelt, Kålgårdsgatan 10, 414 76 Göteborg SE
Tobias Mattisson, Godhemsgatan 22 A, 414 68 Göteborg SE
Alexander Shulman, Kallebäcksvägen 8d, 412 75 Göteborg SE
Erik Cleverstam, Hisingsgatan 14, 417 03 Göteborg SE

(72) Uppfinnare: Anders Lyngfelt, Göteborg SE
Tobias Mattisson, Göteborg SE
Alexander Shulman, Göteborg SE
Erik Cleverstam, Göteborg SE

(74) Ombud:

(54) Benämning: Nya syrebärare för två- och/eller trestegsförbränning

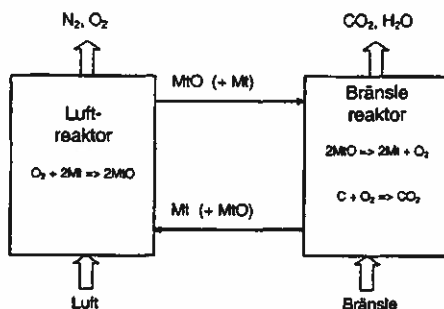
(56) Anförda

publikationer: US 20090020405 A1 • Hossain M.M., de Lasa H.I."Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations - a review" ingår i: CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 2008-09-01, vol. 63, nr. 18, sid. 4433 - 4451, ISSN 0009-2509.

(47) Sammandrag:

Patentansökan avser syrebärare som kan användas vid trestegsförbränning, eller i trestegsförbränning i kombination med tvåstegsförbränning. 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). Tvåstegsförbränning innebär att förbränningen sker i två steg i två reaktorer, en luftreaktor där en metalloxid tar upp syre från förbränningsluften (steg 1), och en bränslereaktor där metalloxiden reagerar med ett bränsle (steg 2) så att syre överförs till bränslet. Förfarandena är tillämpliga för att avskilja koldioxid från förbränning, exempelvis i syfte att minska klimatpåverkan.

De nya syrebärarna kännetecknas av att de har skapats genom att kombinera manganoxid med vissa andra oxider, varvid det kombinerade materialet erhållit förmågan att avge och uppta syre vid temperaturer som är lämpliga för trestegsförbränning.



Sammandrag

Patentansökan avser syrebärare som kan användas vid *trestegsförbränning*, eller i trestegsförbränning i kombination med tvåstegsförbränning. 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). Tvåstegsförbränning innebär att förbränningen sker i två steg i två reaktorer, en luftreaktor där en metalloxid tar upp syre från förbränningsluften (steg 1), och en bränslereaktor där metalloxiden reagerar med ett bränsle (steg 2) så att syre överförs till bränslet. Förfarandena är tillämpliga för att avskilja koldioxid från förbränning, exempelvis i syfte att minska klimatpåverkan.

De nya syrebärarna kännetecknas av att de har skapats genom att kombinera manganoxid med vissa andra oxider, varvid det kombinerade materialet erhållit förmågan att avge och uppta syre vid temperaturer som är lämpliga för trestegsförbränning.

Nya syrebärare för två- och/eller trestegsförbränning

1 Nya syrebärare i två- och trestegsförbränning

Patentansökan avser syrebärare som kan användas i två förfaranden för förbränning, *trestegsförbränning* eller *tvåstegsförbränning*, liksom kombinationer av dessa förfaranden, som möjliggör avskiljning av koldioxid. 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). Tvåstegsförbränning innebär att förbränningen sker i två steg i två reaktorer, en luftreaktor där en metalloxid tar upp syre från förbränningsluften (steg 1), och en bränslereaktor där metalloxiden reagerar med ett bränsle (steg 2) så att syre överförs till bränslet. Förfarandena är tillämpliga för att avskilja koldioxid från förbränning, exempelvis i syfte att minska klimatpåverkan.

2 Bakgrund.

Utveckling av processer för koldioxidavskiljning vid förbränning som har låga kostnader kan få stor betydelse för möjligheten att minska utsläppen av klimatpåverkande koldioxid från förbränning.

Geologisk lagring av koldioxid i stor skala är demonstrerad både i Nordsjön [1] med 1 miljon ton/år sedan 1996, och i Canada. Sådan lagring är relativt billig. Det finns ett flertal tekniker för att avskilja koldioxid i samband med förbränning. De flesta av dessa kräver någon form av kostsam och energikrävande gasseparation.[2] En vanlig 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 avskiljning av koldioxid att öka med 50 till 100%.

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 här ges några exempel. [3-7] Karakteristiskt för tvåstegsförbränning är att koldioxid kan fås avskild utan någon egentlig gasseparation, vilket potentiellt kan minska kostnaderna för koldioxidavskiljning. Trestegsförbränning, har stora principiella likheter med tvåstegsförbränning. Först kommer tvåstegsförbränning, och dess begränsningar att beskrivas nedan. Den viktigaste begränsningen för tvåstegsförbränning är att processen är svårare att tillämpa för fasta bränslen.

3 Tvåstegsförbränning

Tvåstegsförbränning, eller chemical-looping combustion, är en process för förbränning i vilken CO₂ 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 minskad syrehalt lämnar reaktorn, se figur 1. Metalloxiden förs till "bränslereaktorn" där den reagerar med bränslet varvid CO₂ och vattenånga bildas. Vattenångan kan avlägsnas genom kondensation, vilket innebär att ren CO₂ erhålls. Den totala värmeutvecklingen för oxidation + reduktion är samma som för en

direkt förbränning och kan utnyttjas på likartat sätt för produktion av elektricitet, t.ex. en kombinerad gasturbin/ångturbin-process. De kemiska reaktionerna blir då, om bränslet antas vara metan, CH_4 , och om MeO och Me betecknar är 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):



I den skisserade processen fås CO_2 i ren form utan att någon egentlig energi behöver uppoffras för detta. Processen kommer att kräva viss extra hjälpenergi för t.ex. ökade tryckfall men denna energiförbrukning är marginell i jämförelse med den energi som krävs för avskiljning av CO_2 med kommersiellt tillgängliga metoder. Oavsett val av process åtgår dock energi för att komprimera avskild CO_2 till en deponerbar produkt (vätska). Reaktorena 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.

Tvåstegsförbränning 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 stenkol. Tvåstegsförbränning är svårare att applicera på fasta bränslen då det skulle innebära en fastfas-fastfas-reaktion (bränslepartiklar – metalloxidpartiklar) i bränslereaktorn. För att denna reaktion skall vara möjlig krävs att syret kan överföras från oxidpartiklarna till bränslepartiklarna i bränslereaktorn.

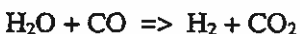
Detta kan ske genom gaser som kan transportera syre, t.ex. CO_2 och H_2O , vilket illustreras av följande reaktioner där det fasta bränslet något förenklat antas bestå av enbart kol (C):



Nettoreaktionen i bränslereaktorn blir då:



På samma sätt kan vattenånga överföra syre:



Nettoreaktionen i bränslereaktorn blir åter:



4 Nackdelar med tvåstegsförbränning

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 genom många års arbete att använda och utveckla förgasning av fasta bränslen, mycket långsamma, vilket 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.

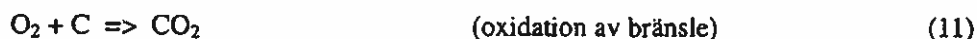
Den långa uppehållstiden i kombination med det stora flödet av cirkulerande partiklar, dvs uppehållstid gånger flöde, bestämmer mängden fast material som behöver finnas i bränslereaktorn. Det vore en stor fördel om man kunde öka reaktionshastigheterna

5 Förbättring av processen med trestegsförbränning.

I den ovan beskrivna tvåstegsförbränningen reagerar reducerande gaser, alltså det gasformiga bränslet eller möjligen gaser som härrör från ett bränsle, direkt med metalloxidpartiklarna.

I trestegsförbränning, 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 syre och sönderfalla vid lämpliga temperaturer.

Dessa syrebärare betecknas nedan allmänt med MtO - Mt, där MtO är en metalloxid och Mt är den reducerade metalloxiden. Vi låter åter det eventuellt fasta bränslet något förenklat utgöras av kol (C). De två stegen i bränslereaktorn är då:



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):



Vi ser här 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 2 visar pincipiell utformning av processen. Den viktiga skillnaden gentemot tvåstegsförbränning, Fig. 1, är att en metalloxid används som spontant sönderfaller i bränslereaktorn. Bränslet behöver därvid inte reagera med metalloxiden, utan kan brinna "på vanligt sätt" genom att reagera med det frigjorda syret. Detta skapar mycket stora möjligheter 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).

5.1 Processkombination

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, syrebärandens egenskaper, liksom driftförhållanden såsom reaktor Temperatur, 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.

5.2 Metalloxider som tidigare föreslagits för trestegsförbränning

Såsom ovan nämndes, kräver processen syrebärare som både har möjligheten att både kunna avge och uppta syre vid lämpliga temperaturer. Tre sådana har tidigare identifierats[8]: CuO/Cu₂O och Mn₂O₃/Mn₃O₄, Co₃O₄/CoO. CuO sönderfaller i luft spontant vid temperaturer över 1030 C, Mn₂O₃ vid temperaturer över 820 C och Co₃O₄ vid temperaturer över 890 C. Tabell 1 visar jämviktstrycket av O₂ som funktion av temperaturen för dessa oxidpar.

Såsom framgår av Tabell 1, så bör Mn₃O₄ reagera med luft under bildning av Mn₂O₃ och maximalt kunna sänka syrehalten till 5% om temperatur är 750 C eller lägre. (5% motsvarar ett luftöverskott på 25%¹, vilket kan vara en normal nivå i en förbränningsanläggning). När dessa partiklar sedan förs till bränslereaktorn kommer de att sönderfalla och avge O₂ 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 O₂, vilket framgår av ovanstående tabell. 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.

På samma sätt kan Cu₂O reagera med luft under bildning av CuO och maximalt kunna sänka syrehalten till knappt 5% om temperaturen är 950 C eller lägre, se tabell 1. När dessa partiklar sedan förs till bränslereaktorn kommer de att sönderfalla och avge O₂ i gasform, och vid den aktuella temperaturen kan denna reaktion ge ett syrepartialtryck på maximalt drygt 4%. På grund av reaktionen i bränslereaktorn är exoterm, kan man emellertid få en temperaturökning som ger ett väsentligt högre partialtryck av O₂, 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.

¹ 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, CO₂ och H₂O, lämnar processen som ett särskilt flöde.

Det är också möjligt att utnyttja temperaturökningen i bränslereaktorn för att välja en lägre temperatur i luftreaktorn. Med exempelvis 925 C i luftreaktorn kan O₂ minskas till som lägst 2,6%, och med 975 C i bränslereaktorn kan en O₂-koncentration av maximalt 7,6% erhållas.

Tabell 1. Jämviktstryck över oxidblandningar.

T, C	P _{O2} över CuO/Cu ₂ O	P _{O2} över Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	P _{O2} över Co ₃ O ₄ /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		

På samma sätt kan CoO reagera med luft under bildning av Co₃O₄ och maximalt kunna sänka syrehalten till knappt 5% om temperaturen är 850 C eller lägre, se tabell 1. När dessa partiklar sedan förs till bränslereaktorn kommer de att sönderfalla och avge O₂ 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.

5.2.1 Kommentarer till kända syrebärare med förmåga att avge syre.

Koboltoxid är både mycket dyrt och giftigt och därför olämpligt att använda.

Kopparoxid, har visat sig mycket lovande i labbförsök. Den låga smältemperaturen 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.

6 Sammanfattning av uppfinningen

Patentansökan avser användning av nya material i förfaranden för förbränning, tvåstegsförbränning eller trestegsförbränning, liksom kombinationer av dessa förfaranden, som möjliggör avskiljning av koldioxid. 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). Tvåstegsförbränning innebär att förbränningen

sker i två steg i två reaktorer, en luftreaktor där en metalloxid tar upp syre från förbränningsluften (steg 1), och en bränslereaktor där metalloxiden reagerar med ett bränsle (steg 2) så att syre överförs till bränslet. Förfarandet är tillämpligt för att avskilja koldioxid från förbränning, exempelvis i syfte att minska klimatpåverkan.

Förfarandet enligt uppfinningen definieras av de bifogade patentkraven.

Resultaten för de oxider som undersökts, manganoxider i kombination med oxider av antingen järn, magnesium, kisel eller nickel, visar att dessa har förmåga att avge syre. Dessa bör således kunna fungera i en indirekt förbränningsprocess där de tar upp syre i en luftreaktor och sedan spontant sönderfaller under avgivande av syre i en bränslereaktor. I bränslereaktorn kan sedan syret reagera vidare med ett bränsle. Reaktionen med bränslet sänker syrekoncentrationen och kan på så sätt påskynda sönderfallet av metalloxidpartiklarna. Vidare är summareaktionen i bränslereaktorn exoterm, vilket kan ge en temperaturökning i bränslereaktorn. Denna temperaturökning är gynnsam för processen då den ytterligare påskyndar sönderfallet av metalloxiden i bränslereaktorn, alternativt tillåter en lägre temperatur i luftreaktorn. Det senare kan då möjliggöra en mera fullständig omvandling av luften, dvs lägre syrekoncentration.

Samtidigt kan också syrebäraren reagera direkt med bränslet och oxidera detta. Även om bränslet således kan oxideras direkt av syrebäraren, eller indirekt av syre som avges från syrebäraren, är det tveklöst så att syreavgivningen väsentligt underlättar bränslets omvandling, vilket kan ge mer fullständig omvandling av gas, liksom snabbare omvandling av fasta bränslen.

Processen ger möjlighet att förbränna fasta och gasformiga bränslen på ett sådant sätt att förbränningsprodukterna koldioxid och vattenånga kan fås i ett separat flöde. Då vattenånga är lätt att separera från koldioxid genom att temperaturen sänks under kondensationspunkten, kan mer eller mindre ren koldioxid erhållas från den föreslagna förbränningsprocessen.

Om avskiljningen sker i syfte att undvika utsläpp av denna klimatpåverkande gas, kan lagring exempelvis ske geologiskt.

7 Referenser

- [1] Torp, G. and Gale, J. Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: the Sleipner and SACS projects, Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, October 1-4, 2002, Pergamon 2003, pp. 311-316.
- [2] Lyngfelt, A. and Leckner, B. "Technologies for CO₂ separation." Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Chalmers University of Technology and Göteborg University, Göteborg, October 22, 1999, pp. 25-35. (available on <http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/sympCO2.html>)
- [3] Lyngfelt A, Leckner B, and Mattisson T. 2001. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science Vol. 56: 3101-3113.
- [4] Jin H, Okamoto T, and Ishida M. 1999. Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a Solid Looping Material of NiO/NiAl₂O₄. Industrial and Engineering Chemistry Research Vol. 38: 126-132.
- [5] Copeland, R.J., Alptekin, G., Cesario, M., and Gershanovich, Y., A Novel CO₂ Separation System, First National Conference on Carbon Sequestration, May 14-17, 2001, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, USA.

[6] Song, K., Seo, Y., Yoon, H., and Cho, S., 2003. Characteristics of the NiO/Hexaaluminate for Chemical Looping Combustion, *Korean Journal of Chemical Engineering* Vol. 20, No. 3: 471-475.

[7] Lyngfelt, A., Kronberger, B., Adanez, J., Morin, J.-X., and Hurst, P., The GRACE project. Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor. *7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, 5th-9th September 2004.

[8] Mattisson, T., Lyngfelt, A., and Leion, H., Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling for Combustion of Solid Fuels, *accepted for publication in International Journal of Greenhouse Gas Control*

8 Figurförteckning

Figur 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 (CH₄).

Fig. 2. Principiell utformning av trestegsförbränningen. Syrebäraren symboliseras av MtO/Me där MtO är en metalloxid och Mt är en metall eller en metalloxid med lägre syreinnehåll än MtO. Bränslet är här något förenklat kol (C). Sannolikt behövs också en bärgas, t.ex. återcirkulerad CO₂, eller vattenånga, till bränslereaktorn för det fall fast bränsle används. Sannolikt är reaktorerna utformade som fluidiserade bäddar.

Figur 3. Syrekonzentration som funktion av tiden för syrebäraren 92M7MC1100, vid 4 olika temperaturer. Den vertikala dubbellinjen visar växlingen till inert gas. Syret faller brant en stund senare, och fördröjningen beror på tiden gasen behöver för att nå gasanalysatorn.

Figur 4, Syrekonzentration som funktion av ω för de olika materialen, vid två olika temperaturer, a) 900°C and b) 950°C.

Figur 5. a) Gaskonzentrationer och temperatur vid tillsats av bränsle som funktion av tiden för 92M7MC1100. b) syrekonzentration och temperatur vid återoxidation av samma syrebärare.

Figur 6. Omvandlingsgrad som funktion av ω , för olika material och vid två temperaturer: a) 900°C and b) 950°C

Figur 7. Syrekonzentration som funktion av ω vid 850 C.

Figure 8. Syrekonzentration som funktion av ω vid 900 C.

Figur 9. Syrekonzentration som funktion av ω vid 950 C.

Figur 10. Omvandlingsgrad som funktion av ω vid 850 C.

Figur 11. Omvandlingsgrad som funktion av ω vid 900 C.

Figur 12. Omvandlingsgrad som funktion av ω vid 950 C.

Figur 13. Exempel på hur reaktorsystem kan utformas. 1 luftreaktor med hög hastighet som drar med sig partiklar uppåt, 2 partikelavskiljning, 3 bränslereaktor. Två fluidiserade s.k. partikellås hindrar att gaserna i de två reaktorerna blandas.

9 Nya syrebärare med förmåga att avge syre

Vid försök med manganoxid, där denna har kombinerats med andra oxider, har det gått att förändra oxidationstillståndet hos mangan så att den kan avge syre vid högre temperaturer.

Följande kombinationer av oxider har i försök visat goda egenskaper när det gäller att avge syre vid lämplig temperatur: mangan-magnesium (Mn-Mg), mangan-järn (Mn-Fe), mangan-nickel (Mn-Ni) och mangan-kisel (Mn-Si).

Tabell 2 och 3 visar beteckningar och sammansättning på material som undersökts.

Tabell 2 Material undersökta med Mn-Mg.

Råmaterial	mass-%	Sintrings-temperatur (°C)	Beteckning	Identifierade ämnen
MnO ₂ /MgO Batch 5-1	68.3 / 31.7	1100 1300	51M7M1100 51M7M1300	Mg ₂ MnO ₄
MnO ₂ /MgO Batch 9-1	68.3 / 31.7	1125 1150 1200	91M7M1125 91M7M1150 91M7M1200	Mg ₂ MnO ₄
MnO ₂ /MgO/Ca(OH) ₂ Batch 9-2	66.7 / 28.2 / 5.1	1100 1150 1200	92M7MC1100 92M7MC1150 92M7MC1200	Mg ₂ MnO ₄ , CaMn ₂ O ₄ , Ca ₃ Mn ₂ O ₇
Mn ₃ O ₄ /MgO Batch 7-1	65.4 / 34.6	1100 1200 1300	71M65M1100 71M65M1200 71M65M1300	Mg ₂ MnO ₄
MnO ₂ /MgO/TiO ₂ Batch 5-2	60.2 / 31.9 / 7.9	1100	52M6MT1100	Mg _{1.2} Ti _{0.2} Mn _{1.6} O ₄

Tabell 3. Material undersökta med Mn-Fe, Mn-Ni, och Mn-Si.

Råmaterial	mass-%	Sintrings-temperatur (°C)	Identifierade ämnen	Beteckning
Mn ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ Batch 4-1	80 / 20	950 1100 1300	FeMnO ₃	41M8F950 41M8F1100 41M8F1300
Mn ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ Batch 10-2	80 / 20	1150	FeMnO ₃	102M8F1150
Mn ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ 10-1	60 / 40	1100 1200	FeMnO ₃	101M6F1100 101M6F1200
Mn ₃ O ₄ /NiO Batch 4-2	80 / 20	950 1100 1300	Mn ₂ NiO ₄ +Mn ₂ O ₃ Mn ₂ NiO ₄	42M8N950 42M8N1100 42M8N1300
Mn ₃ O ₄ /SiO ₂ Batch 4-3	80 / 20	950 1100	Mn ₂ O ₃ +SiO ₂ Mn ₂ O ₃ +SiO ₂	43M8S950 43M8S1100

9.1 Försöksutförande

Försök har utförts i en liten fluidiserad bädd-reaktor med 15 g material. Partiklar av storleken 125-180 μm har använts. Försök har dels utförts där syre avges i inertgas, och dels där brännbar gas, metan, förts genom bädden. Mellan varje försök där syrebäraren avgett syre i inertgas, alternativt fått reagera med bränsle, har den återoxiderats av en gas med normalt 10% syre. Att återoxidation med 5% syre också är möjligt har också testats. Följande flöden har använts, metan 450 mL_n/min, oxiderande gas 1000 mL_n/min, och inertgas 450 mL_n/min.

Kvoten bäddmassa/bränsleflöde är relativt låg, och motsvarar 57 kg/MW. Detta innebär att om omvandlingen av bränslet är hög är detta ett mycket gott resultat.

9.2 Material som kombinerar Mn med Mg.

Figur 3 visar exempel på syrekoncentrationer vid olika temperaturer för ett material vid växling från gas som innehåller 10% syre till ren kvävgas (inert gas). Syret börjar falla c:a 20 s efter växling till kvävgas. I en sandbädd som inte avger syre tar det ytterligare c:a 20-30 s innan syrekoncentrationen blir noll. De syrekoncentrationer som ses efter denna tidpunkt beror alltså på att materialen avger syre.

Figur 4, visar syrekoncentrationer som funktion av \square . \square är beräknad relativ massändring hos syrebäraren, alltså ett mått på hur mycket syre som avgivits totalt. Den tydliga ändringen i riktningskoefficient hos kurvorna i början visar när växlingen till kvävgas avslutas och syrekoncentrationen börjar visa hur mycket syre som avges.

Figur 5a, visar gaskoncentrationer under en period då bränsle i form av metan tillsätts. Det framgår av figuren att det mesta av metanet oxideras till CO₂. Vidare framgår klart att reaktionen är exoterm, då temperaturen i bädden ökar med drygt 5 grader. Liknande temperaturökningar eller högre, upp till 30 C, har observerats för alla material, med undantag för de som haft låg reaktivitet. En liknande temperaturökning ses också i Figur 5b som visar gaskoncentrationer under oxidationen.

Figur 6 visar omvandlingsgrad av gasen, \square_{ed} , som funktion av omega. Omvandlingsgraden visar hur stor del av inkommande metan som oxiderats till CO₂. Vid 950 C visar flera av materialen mycket hög omvandlingsgrad, >90%.

9.3 Material som kombinerar Mn med Fe, Ni, och Si.

I det följande visas motsvarande resultat för mangan-material kombinerade med Fe, Ni och Si. Figur 7, 8 och 9, visar syreavgivning vid temperaturerna 850, 900 och 950 C. Samtliga material avger syre.

Figur 10-12 visar omvandlingsgrad för samma material vid temperaturerna 850, 900 och 950 C.

9.4 Kommentar till försök med nya syrebärare

Försöken visar tydligt att undersökta material har förmåga att avge syre, liksom att många av materialen har förmåga att ge mycket hög omvandling av ingående gasformigt bränsle.

Samtliga material visar också en tydligt exoterm reaktion med bränsle, detta är mycket fördelaktigt då möjliggör en högre temperatur i bränslereaktorn.

10 Bränslen

Förfarandet kan användas för både fasta, flytande och gasformiga bränslen. Dess största fördel är vid användande av fasta bränslen. Fasta bränslen kan innefatta bränslen med varierande halt flyktiga beståndsdelar såsom petroleumkoks, koks, biobränslen och kol med varierande flykthalt alltifrån lågflyktig antracit till högflyktig lignit. Gemensamt för dessa bränslen är att de efter att flyktiga ämnen avgått har en koksåterstod som är svår att reagera direkt med en metalloxid, se avsnitt 3 och 4 ovan. Däremot kan de flyktiga beståndsdelarna antingen reagera med frigjort syre eller, genom en gas-fastfasreaktion, direkt med metalloxidpartiklarna. För den process som patentansökan avser kan det dock experimentellt vara svårt att på ett enkelt sätt visa om flyktiga beståndsdelar reagerar direkt med metalloxiden eller med frigjort syre.

En konsekvens av ovanstående resonemang är att för de flesta fasta bränslen kommer en del av bränslet att avgas som flyktiga beståndsdelar, alltså som gas, vilken delvis kan reagera direkt med metalloxiden. Det innebär i så fall att inte bränslet nödvändigtvis i sin helhet reagerar enligt den ovan beskrivna trestegsmekanismen.

Detta gäller i ännu högre grad om processen tillämpas på gasformiga eller flytande bränslen, att en del av reaktionen kan ske direkt mellan metalloxiden och gasen.

11 Utformning av process

Processen kan lämpligen utformas genom att använda fluidiserade bäddar som reaktorer. Processen kan då utformas som en modifierad cirkulerande fluidiserad bädd-panna, vilket innebär att kommersiellt välkänd teknik för reaktorsystemet delvis kan användas, se figur 6.

I figur 6 är bränslereaktorn utformad som en bubblande fluidiserad bädd, men den kan även vara en cirkulerande fluidiserad bädd. Vidare kan den modifieras på olika sätt för att minska möjligheten för oförbränt bränsle att följa med partikelströmmen till luftreaktorn. Den kan exempelvis sektioneras, eller utrustas med anordningar som återför bränslepartiklar.

Patentkrav

1. Förfarande för förbränning där ett syrebärarmaterial används vid trestegsförbränning, eller i en kombination av trestegsförbränning och tvåstegsförbränning, kännetecknat därav att syrebärarmaterialets funktionella beståndsdelar består av en oxid av mangan och en annan oxid, här kallad hjälpoxid, och att denna kombinerade oxid har förmåga att avge syre i gasfas och att jämviktstrycket av syre i gasfas för den nya oxiden eller det nya oxidsystemet är lägre jämfört med det rena manganoxidsystemet Mn_2O_3/Mn_3O_4 .

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 i gasfas (steg 2) och där detta syre reagerar med ett bränsle (steg 3). Tvåstegsförbränning innebär att förbränningen sker i två steg i två reaktorer, en luftreaktor där en metalloxid tar upp syre från förbränningsluften (steg 1), och en bränslereaktor där metalloxiden reagerar med ett bränsle (steg 2) så att syre överförs till bränslet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1 kännetecknat därav att bränslet till del reagerar direkt med metalloxiden.

3. Förfarande enligt patentkrav något av patentkraven 1 eller 2, kännetecknat därav att det fasta materialet som innehåller metalloxid förekommer i partikelform och att de reaktorer som används är fluidiserade bäddar.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat därav att bränslet till minst 10% reagerar med det frigjorda syret.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat därav att bränslet till minst 30% reagerar med det frigjorda syret.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat därav att bränslet till minst 50% reagerar med det frigjorda syret.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, kännetecknat därav att bränslet till minst 60% är ett fast bränsle.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, kännetecknat därav att bränslet till minst 80% är ett fast bränsle.

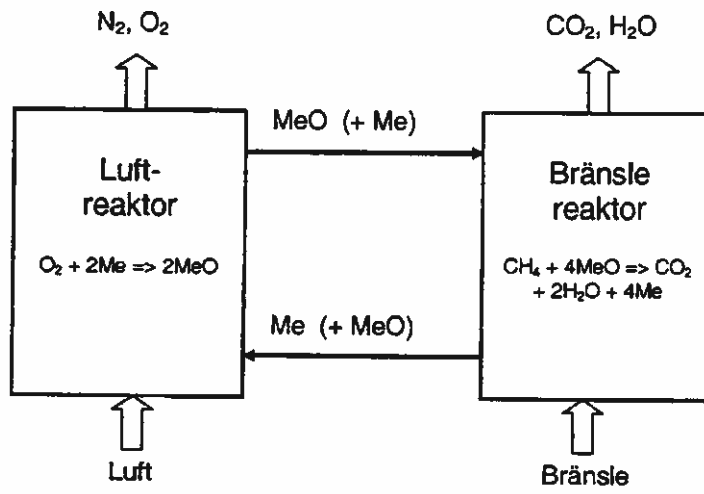
9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, kännetecknat därav att en ökning av jämviktstrycket för syre eller en ökning av reaktionshastigheten för syreavgivningen åstadkommes genom att en temperaturökning sker vid avgivning av syret samt oxidation av bränslet, eller vid direkt reaktion mellan bränslet och syrebäraren till följd av att dessa reaktioner är exoterma.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknat därav att syrebäraren till mer än 60% består av en manganoxid och hjälpoxid.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknat därav att syrebäraren till mer än 80% består av en manganoxid och hjälpoxid.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxiden är järnoxid och att masskvoten järn-mangan är i intervallet 0,1-1.

- 13 Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxygen är järnoxid och att masskvoten järn-mangan är i intervallet 0,2-0,4.
- 14 Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxygen är magnesiumoxid och att masskvoten magnesium-mangan är i intervallet 0,3-1.
- 15 Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxygen är kiseloxid och att masskvoten kisel-mangan är i intervallet 0,05-0,5.
- 16 Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxygen är kiseloxid och att masskvoten kisel-mangan är i intervallet 0,1-0,3.
- 17 Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxygen är nickeloxid och att masskvoten nickel-mangan är i intervallet 0,1-0,5.
- 18 Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, kännetecknat därav att hjälpoxygen är nickeloxid och att masskvoten nickel-mangan är i intervallet 0,2-0,4.



Figur 1.

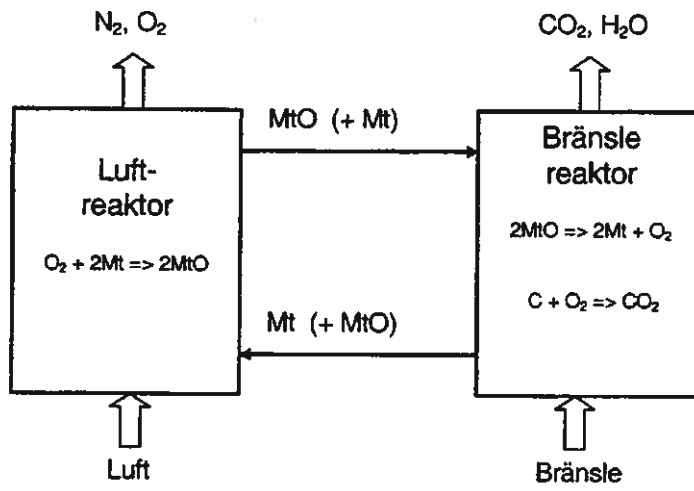
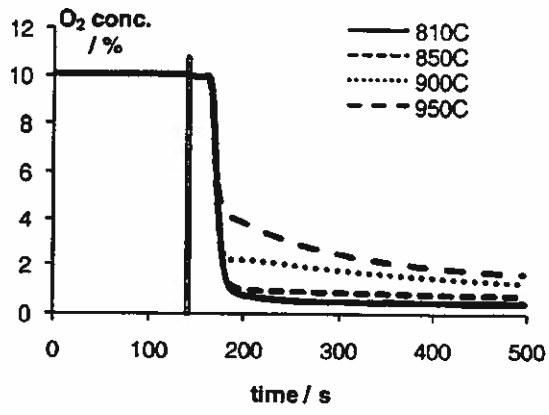
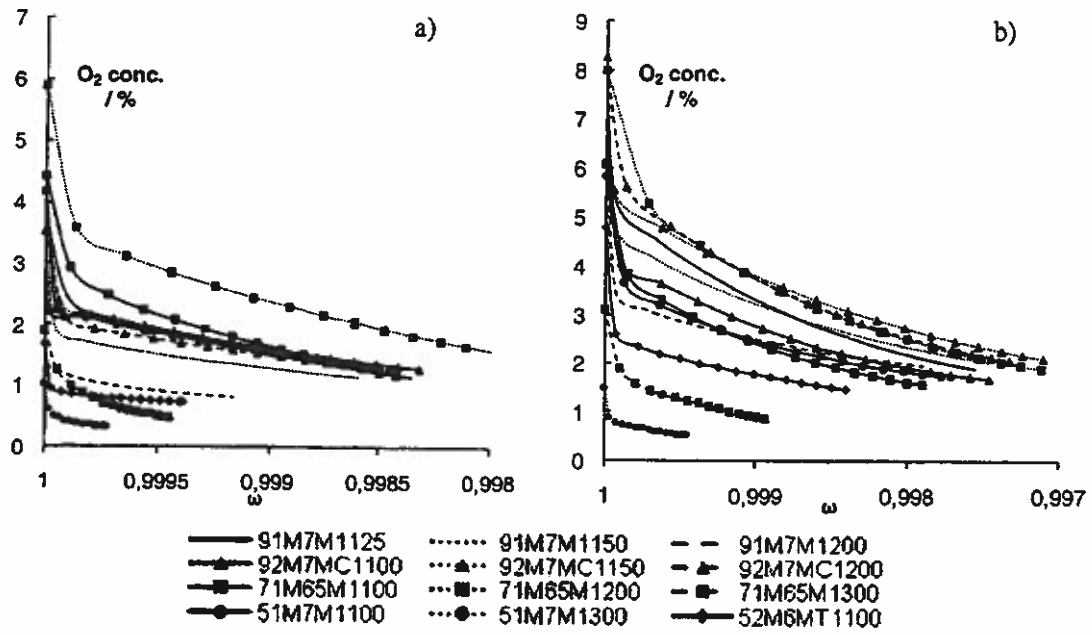


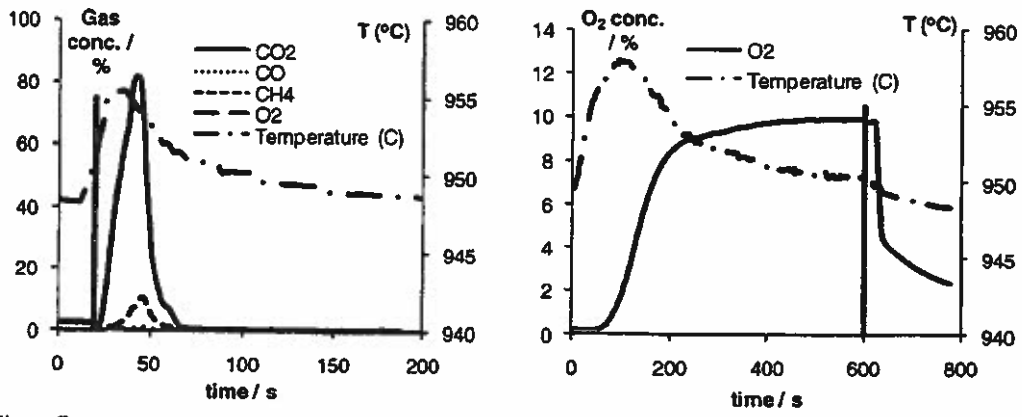
Fig. 2.



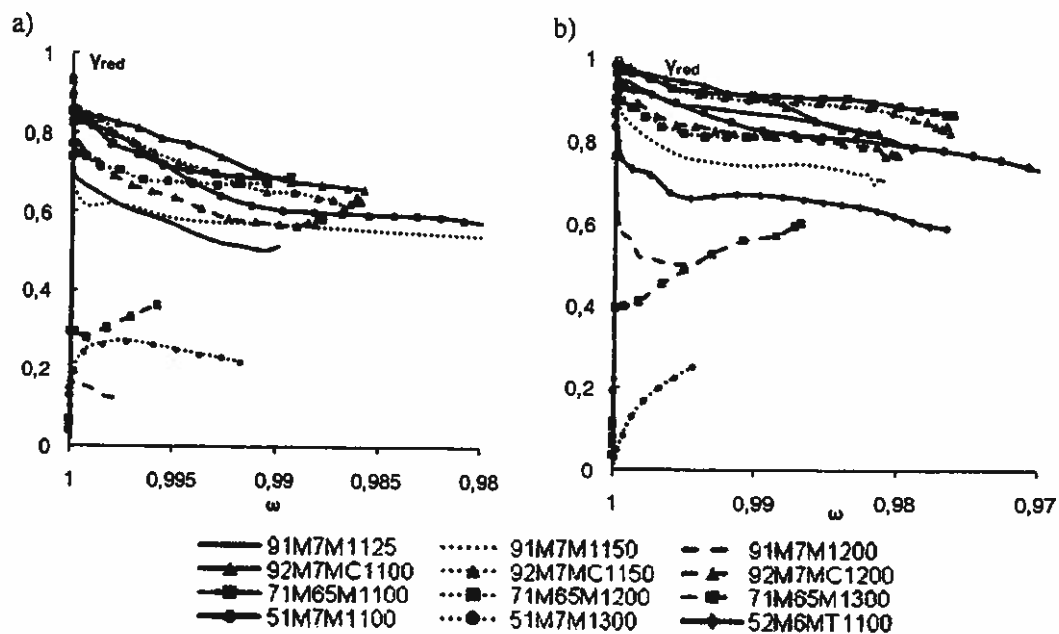
Figur 3.



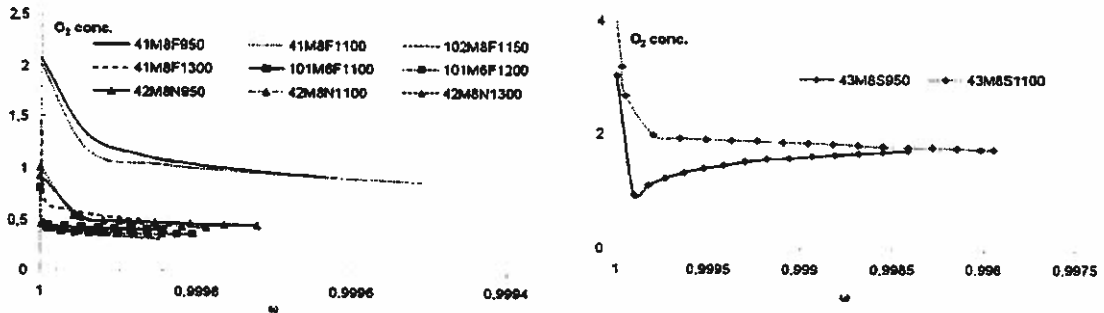
Figur 4,



Figur 5.



Figur 6.



Figur 7.

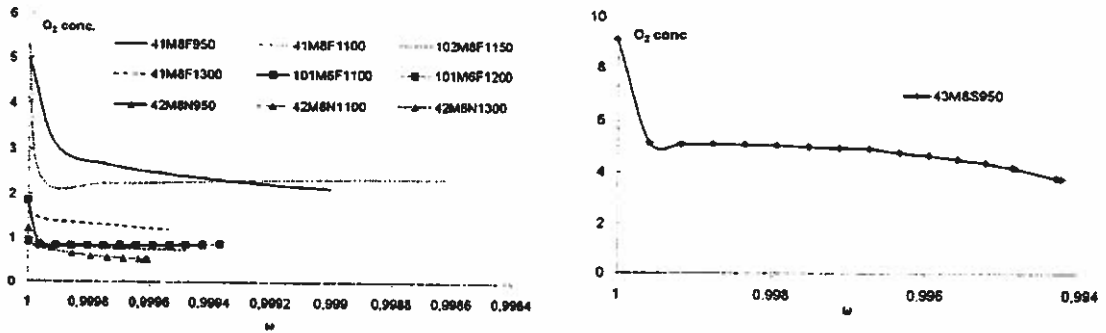
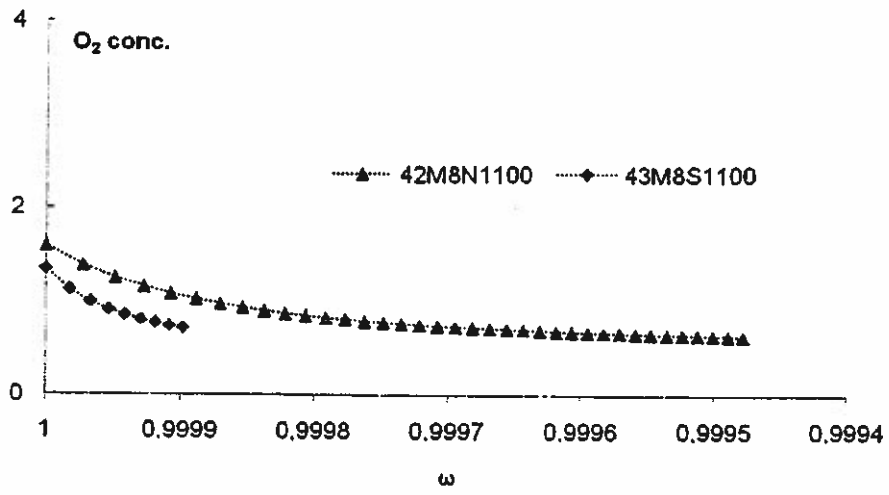
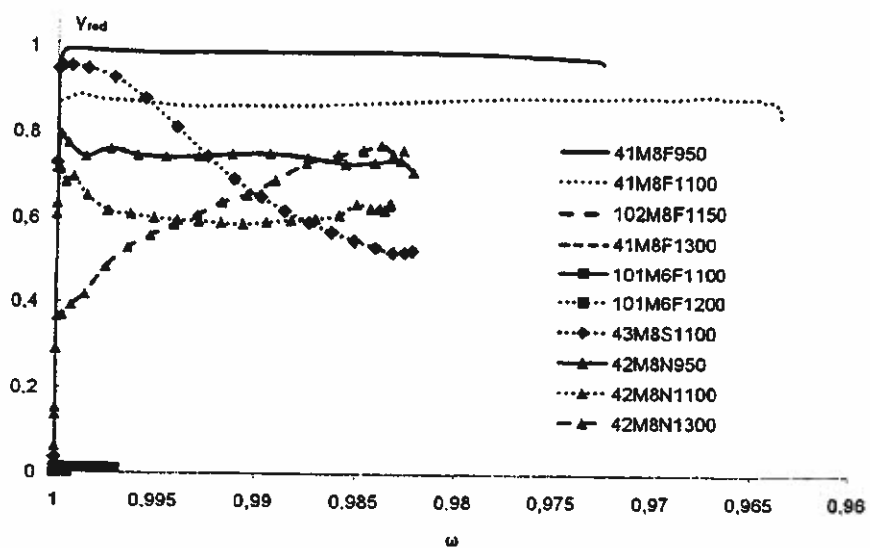


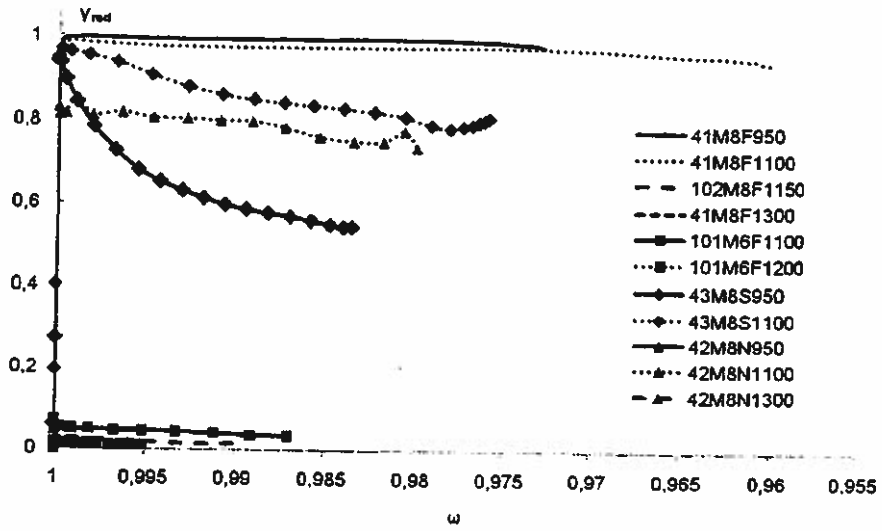
Figure 8.



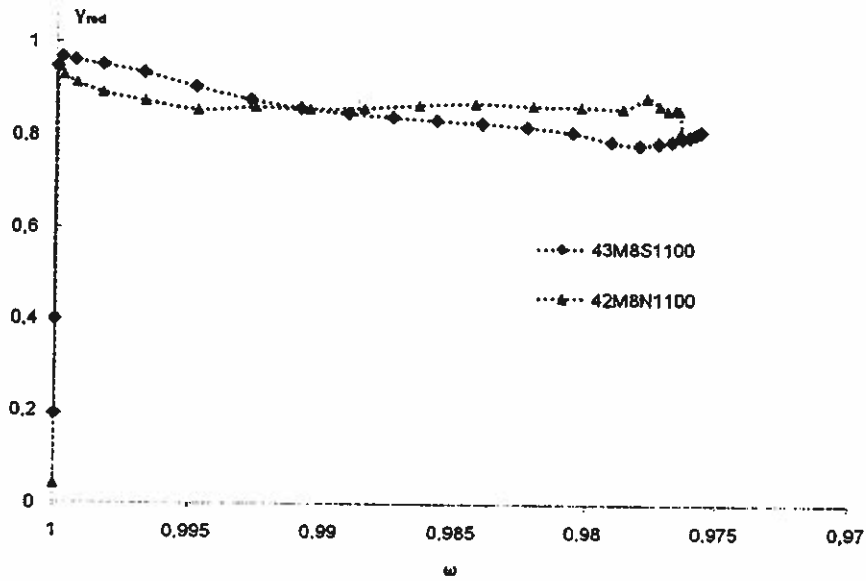
Figur 9.



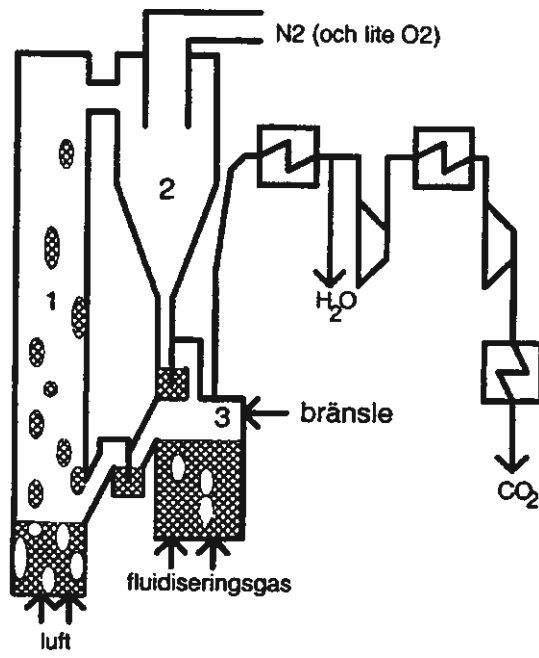
Figur 10.



Figur 11.



Figur 12.



Figur 13.