

Trestegsförbränning för avskiljning av koldioxid

Ansökan om svenskt patent, 2 februari 2005

Sökande och uppfinnare
Anders Lyngfelt och Tobias Mattisson

1 Trestegsförbränning

Patentansökan avser ett förfarande för förbränning, *trestegsförbränning*, 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). Förfarandet är tillämpligt 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 Nordsjön¹ 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.^{3,4,5,6,7} Karakteristiskt för tvåstegsförbränning är att koldioxid kan fås avskild utan någon egentlig gasseparation, vilket potentiellt kan minska kostnaderna för koldioxidavskiljning. Det förfarande som patentansökan avser, trestegsförbränning, har vissa principiella likheter med tvåstegsförbränning och därför kommer tvåstegsförbränning, och dess begränsningar att

¹Torp, 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.

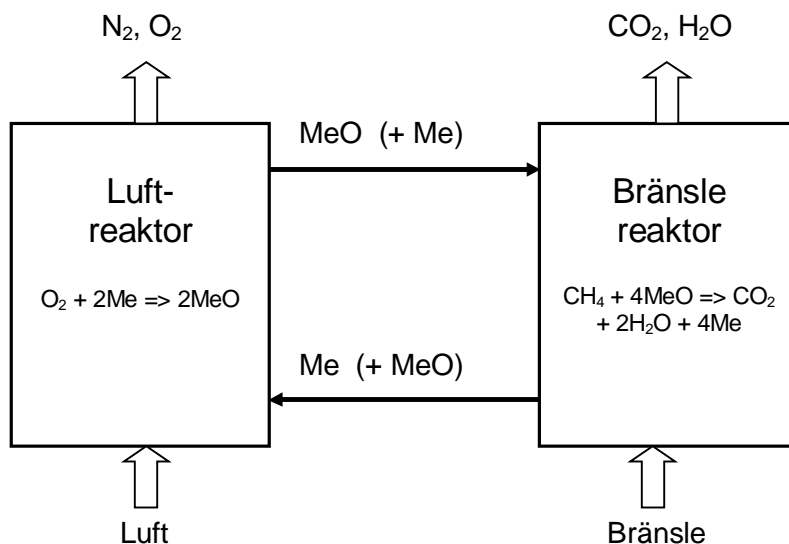
beskrivas nedan. Den viktigaste begränsningen för tvåstegsförbränning är att processen är svår att tillämpa för fasta bränslen. Det förfarande som patentansökan avser, trestegsförbränning, är däremot mycket väl lämpat för användning med fasta bränslen.

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. Vattenången 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, CH₄, 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):



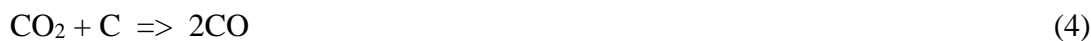
Figur 1. Principiell utformning av tvåstegsförbränningen. Syrebäraren symboliseras av MeO/Me där MeO är en metalloxid och Me är en metall eller en metalloxid med lägre syreinnehåll än MeO. Bränslet är här metan (CH₄).

I den skisserade processen fås CO₂ 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 CO₂ med kommersiellt tillgängliga metoder. Oavsett val av process åtgår dock energi för att komprimera avskild CO₂ till en deponerbar produkt (vätska). Reaktorerna 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 svår 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.

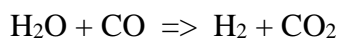
Detta kan ske genom gaser som kan transportera syre, t.ex. CO₂ och H₂O, vilket illustreras av följande reaktioner där det fasta bränslet något förenklat antas bestå av enbart kol (C):



Nettoreaktionen i bränslereaktorn blir då:



På samma sätt kan vattenånga överföra syre:



Nettoreaktionen i bränslereaktorn blir åter:



4 Problem

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.

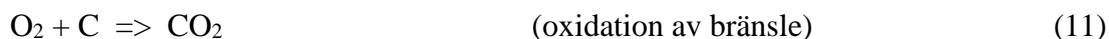
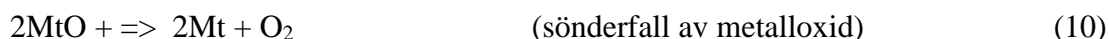
Den långa uppehållstiden i kombination med det stora flödet av cirkulerande partiklar, dvs uppehållstid gånger flöde, bestämmer mängden fast material som behöver finnas i bränslereaktorn. *Mycket talar därför för att de låga reaktionshastigheterna i kombination med det stora flödet, kan göra en bränslereaktor orimligt stor och dyr.*

5 Lösning på problem, trestegsförbränning.

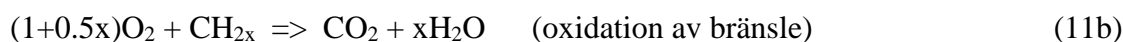
I den ovan beskrivna tvåstegsförbränningen reagerar reducerande gaser, alltså det gasformiga bränslet eller möjligen gaser som härrör från ett bränsle, direkt med metalloxidpartiklarna.

I föreslagna processen, 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 två 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.

Lösningen innebär att det fasta bränslet inte behöver genomgå de mycket långsamma förgasningsreaktionerna (4) och (7), utan kan reagera direkt med syret (en snabb reaktion, känd som förbränning).

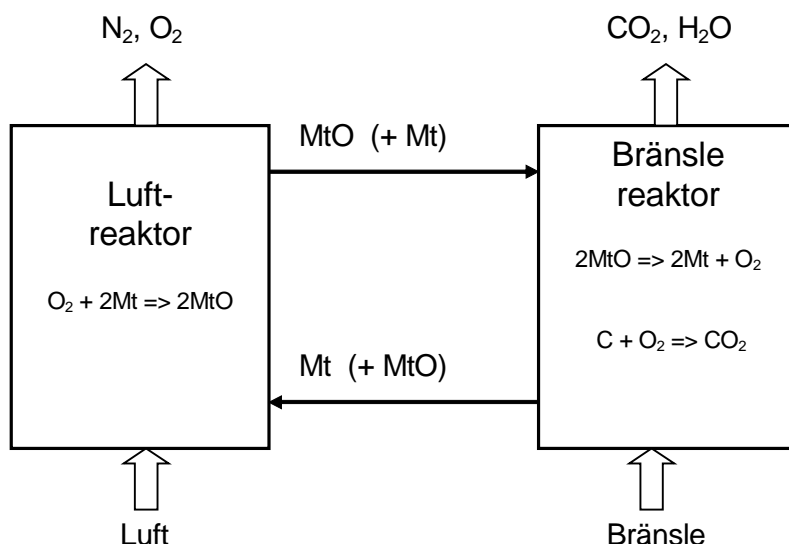


Fig. 2. Principiell utformning av trestegsförbränningen. Syrebäraren symboliseras av MtO/Me där MtO är en metalloxid och Mt är en metall eller en metalloxid med lägre syreinhåll än MtO. Bränslet är här något förenklat kol (C). Sannolikt behövs också en bärgas, t.ex. återcirkulerad CO₂, eller vattenånga,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

5.1 Metalloxider som kan användas i processen

Såsom ovan nämndes kräver processen syrebärare som både har möjligheten att både kunna avge och uppta syre vid lämpliga temperaturer. Tre sådana har identifierats: 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. Det är tänkbart att det även kan finnas andra metalloxider som har förutsättningar att kunna användas i denna process.

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%⁸, 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%. Nedan gjorda värmebalanser visar att en temperaturökning i denna storleksordning kan vara realistisk.

⁸ 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.

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 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.

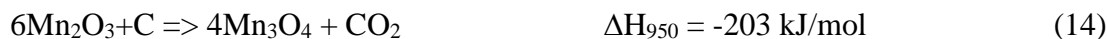
Det är också möjligt att utnyttja temperaturökningen i bränslereaktorn för att välja en lägre temperatur i luftreaktorn. Med exempelvis 925 C i luftreaktorn kan O₂ minskas till som lägst 2,6%, och med 975 C i bränslereaktorn kan en O₂-koncentration av maximalt 7.6% erhållas.

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 Värmebalanser

5.2.1 Värmebalans mangan

För enkelhetens skull får det fasta bränslet representeras av kol (C), och bruttoreaktionen i bränslereaktorn, reaktion (10) plus (11), är då för manganoxid:



Tabell 2 visar värmekapaciteter för reaktanter och produkter i det aktuella temperaturområdet.

Tabell 2. Värmekapacitet för reaktanter och produkter.

	cp J/K,mol (vid 1200 K)
Mn ₂ O ₃	144,719
Mn ₃ O ₄	203,563
CO ₂	56,342
CuO	86,123
Cu ₂ O	56,978
CO ₂	49,7 (medelvärde 0-1000 C)

Om vi antar 20% omvandling av oxiden får vi en molbalans enligt tabell 3.

Tabell 3. Molbalans för reaktion (14) med antagande av 20% omvandling av oxiden:

	Reaktanter, mol	Produkter, mol
Mn ₂ O ₃	30	24 (oreagerad reaktant)
C	1	
Mn ₃ O ₄		4
CO ₂		1

Från molbalansen kan vi räkna ut värmekapaciteten, c_p , för produkterna:

$$c_{p, \text{produkter}} = 4343.8 \text{ J/K}$$

och reaktionsentalpin för reaktion (14) bör då ge följande temperaturökning hos produkterna⁹:

$$\Delta T = -\Delta H / c_{p, \text{produkter}} = 47 \text{ K}$$

vilket skulle ge en temperatur av ca 800, om inkommande partiklar är 750 C.

Vi antar vidare att vi kanske behöver fluidiseringsgas av bränslereaktorn i form av återcirkulerad CO₂, att mängden är 0.5 mol per mol producerad CO₂, och att denna inte är förvärmad utan behöver värmas från 100 C till 900 C. Temperaturökningen blir då några grader lägre, 42 C. Man kan också tänka sig att i stället använda vattenånga som fluidiseringsgas. Vattenånga har visserligen en lite lägre värmekapacitet jämfört med koldioxid, men det skulle endast påverka temperaturökningen marginellt.

Kommentar till värmebalansen/molbalansen. Man kan mycket väl tänka sig att det är praktiskt möjligt med en mycket högre omvandlingsgrad av oxiden. Försök med CuO pekar på att en i stort sett fullständig omvandling av oxiden skulle kunna vara möjlig. Temperaturökningen skulle då öka i motsvarande mån, och för en i stort sett fullständig omvandling bli över 200 C. Man kan å andra sidan tänka sig att den aktiva oxiden blandas ut med ett inert bärrmaterial vilket ökar oxidens värmekapacitet, räknat per mol aktiv oxid.

Om hög omvandlingsgrad är möjlig så behöver den inte nödvändigtvis utnyttjas. Partikelcirkulationen kan alltid ökas så att omvandlingsgraden minskas, och temperaturskillnaden mellan reaktorerna minskas. Om hög omvandlingsgrad kan erhållas innebär det alltså stor frihet att välja lämplig temperatur för reaktorerna.

⁹ Reaktionsentalpin är här tagen vid 950 C, men den ändras ganska lite med temperaturen, så felet på grund av detta blir litet.

5.2.2 Värmebalans CuO

Som ovan får det fasta bränslet representeras av kol (C), och bruttoreaktionen i bränslereaktorn, reaktion (10) plus (11), är då för kopparoxid:



Tabell 4 visar värmekapaciteter för reaktanter och produkter i det aktuella temperaturområdet.

Tabell 4. Värmekapacitet för reaktanter och produkter

	cp J/K,mol (vid 1200 K)
CuO	86,123
Cu ₂ O	56,978
CO ₂	56,342

Om vi antar 20% omvandling av oxiden fås molbalansen enligt Tabell 5.

Tabell 5. Molbalans för reaktion (15) med antagande av 20% omvandling av oxiden:

	Reaktanter, mol	Produkter, mol
CuO	20	16 (ej reagerad)
C	1	
Cu ₂ O		2
CO ₂		1

Från molbalansen och cp enligt tabell 4 kan vi räkna ut värmekapaciteten, c_p , för produkterna:

$$c_{p, \text{produkter}} = 1548.3 \text{ J/K}$$

och reaktionsentalpin för reaktion (15) bör då ge följande temperaturökning hos produkterna:

$$\Delta T = -\Delta H / c_{p, \text{produkter}} = 86 \text{ K}$$

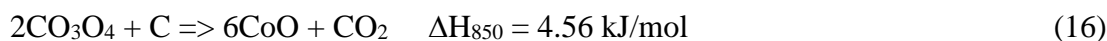
vilket skulle ge en temperatur av c:a 975 C , om inkommande partiklar är 890 C.

Vi antar vidare att vi kanske behöver fluidiseringsgas av bränslereaktorn i form av återcirkulerad CO₂, att mängden är 0.5 mol per mol CO₂ producerad, och att denna inte är förvärmad utan behöver värmas från 100 C till 900 C. Delta T blir då något lägre 73 C.

Kommentar till värmebalansen/molbalansen. Man kan, precis som för Mn₂O₃/Mn₃O₄, mycket väl tänka sig att det är praktiskt möjligt med en mycket högre omvandlingsgrad av oxiden, vilket skulle ge en större temperaturökning.

5.2.3 Värmebalans Co₃O₄

Som ovan får det fasta bränslet representeras av kol (C), och bruttoreaktionen i bränslereaktorn, reaktion (10) plus (11), är då för koboltoxid:



Tabell 6. Värmekapacitet för reaktanter och produkter.

	cp J/K,mol (vid 1200 K)
Co ₃ O ₄	236,733
CoO	57,922
CO ₂	56,342

Om vi antar 20% omvandling av oxiden fås molbalansen enligt Tabell 5.

Tabell 7. Molbalans för reaktion (16) med antagande av 20% omvandling av oxiden:

	Reaktanter, mol	Produkter, mol
Co ₃ O ₄	10	8 (ej reagerad)
C	1	
CoO		6
CO ₂		1

Från molbalansen och cp enligt tabell 6 kan vi räkna ut värmekapaciteten, c_p , för produkterna:

$$c_{p, \text{produkter}} = 2297.7 \text{ J/K}$$

och reaktionsentalpin för reaktion (16) bör då ge följande temperaturändring hos produkterna:

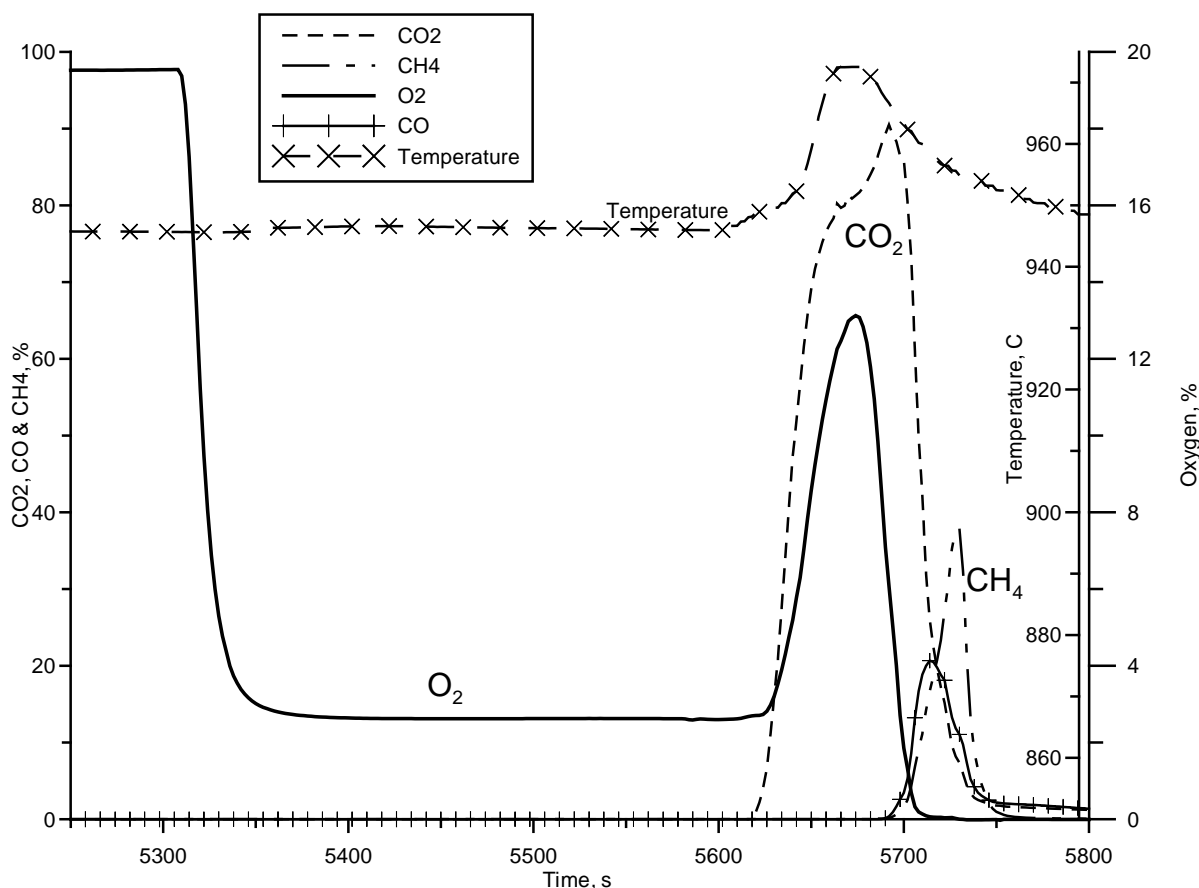
$$\Delta T = -\Delta H / c_{p, \text{produkter}} = -2 \text{ K}$$

Vi antar vidare att vi kanske behöver fluidiseringsgas av bränslereaktorn i form av återcirkulerad CO₂, att mängden är 0.5 mol per mol CO₂ producerad, och att denna inte är förvärmad utan behöver värmas från 100 C till 900 C. Då fås en temperatursänkning av totalt 10 C.

Kommentar till värmebalansen/molbalansen. Reaktionen med bränslet är en svagt endoterm reaktion och temperaturändringen blir liten.

5.2 Försöksresultat för CuO

I Figur 3 visas ett försök som visar hur O₂ frigörs från kopparoxid vid c:a 947 C. Vid tiden 5320 s växlas från luft till kvävgas. Figuren visar att kopparoxiden spontant sönderfaller vid denna temperatur och ger 2,6% syre i utgående gas. Nivån ligger mycket konstant och är av allt att döma begränsad av termodynamiken. (Detta innebär att om syret i bädden förbrukades av exempelvis kokspartiklar skulle syre av allt att döma frigöras ännu snabbare.) Vid tidpunkten 5620 s går gasformigt bränsle, metan, in i reaktorn. Bränslet reagerar dels med kopparoxiden under bildning av CO₂, dels ger den en temperaturökning som gör att O₂ spontant frigörs, O₂-toppen är 13% vid en temperatur på 973 C. Denna syrekoncentration ligger över vad som kan förväntas från termodynamiken, tabell 1. Det bör då påpekas att bädden befinner sig i en ugn där temperaturen är c:a 950 C, och termoelementet är strax ovanför bädden och inte direkt mäter bäddens temperatur. Vid en exoterm reaktion är det inte osannolikt att bädden kan nå en högre temperatur än vad som visas av termoelementet.



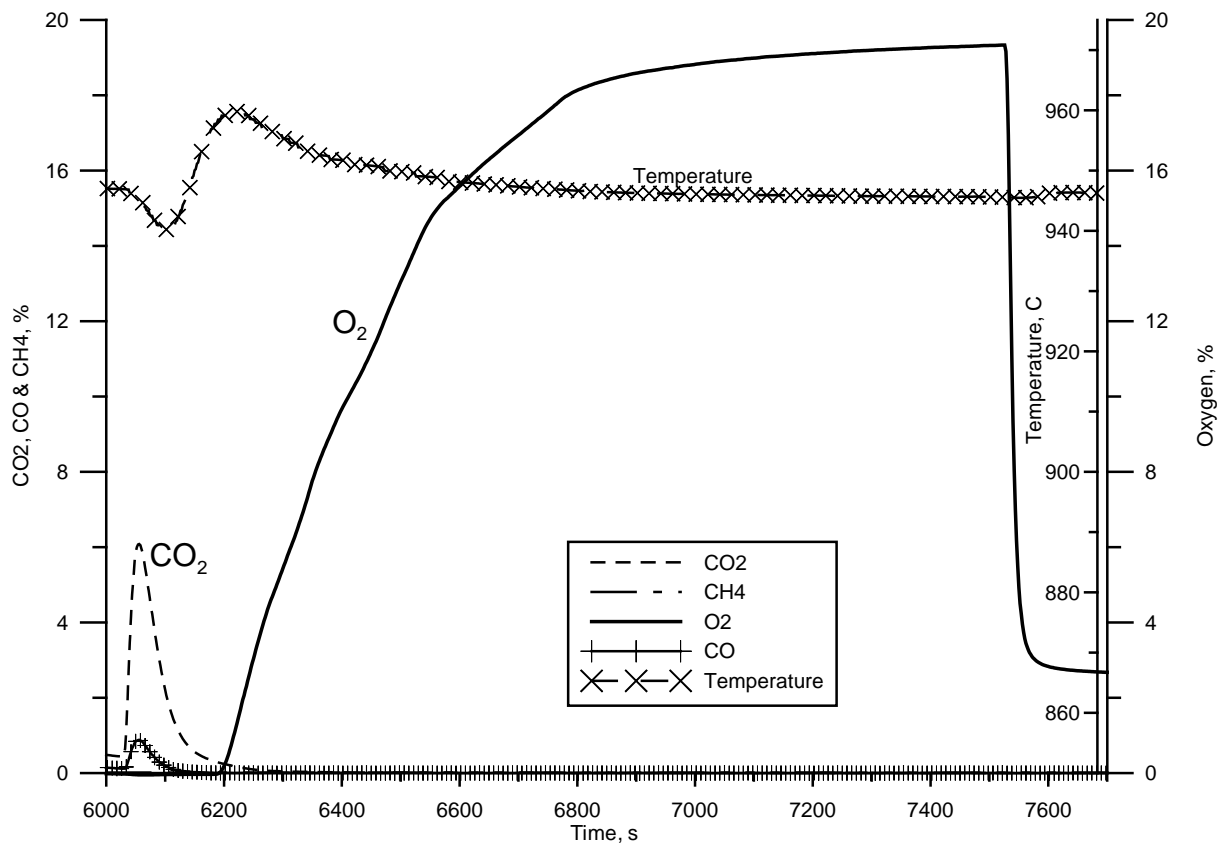
Figur 3. Sönderfall av oxid med frigörelse av syre. Efter oxidationsperioden startas kvävetillförseln vid cirka 5320 s, och metan tillförsel startas vid 5620 s.

I Figur 4 visas att metalloxygen vid denna temperatur, 950 C, kan ta upp syre från luft och återskapa CuO. De små CO₂/CO topparna vid 6050 s, beror på att det bildats små mängder koks på partiklarna under slutet av reduktionsperioden, när metankoncentrationen är hög. När oxidationsperioden börjar brinner denna koks.

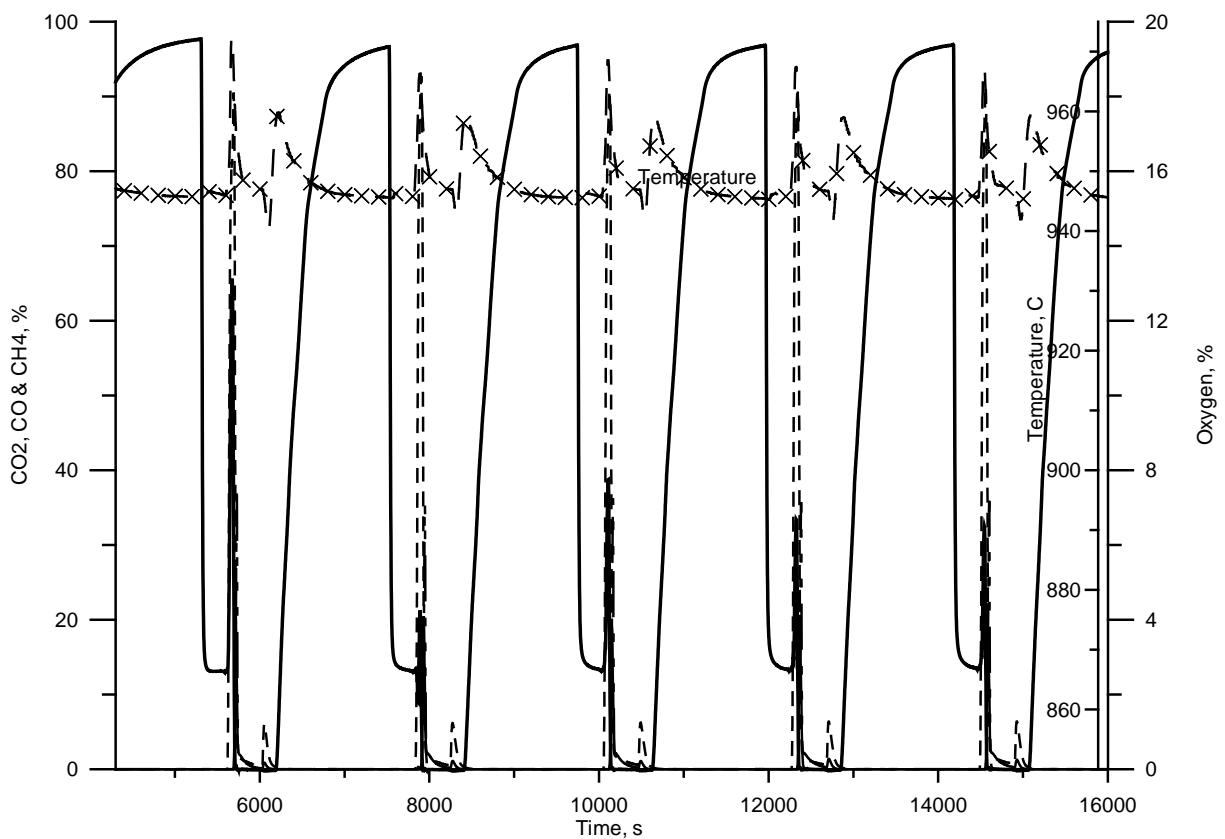
Till en början förbrukas alltså allt tillgängligt syre, vilket förklaras av att metanet i den tidigare reduktionen reducerat kopparoxiden ända ner till Cu, vilken först kan antas oxideras till Cu₂O. Efterhand blir oxidationen långsammare och syrehalten stiger till successivt till inloppskoncentrationen. Den senare delen av oxidationsfasen visar då oxidationen från Cu₂O till CuO.

Den reduktions/oxidations-cykel som visats i Figur 3 och 4, upprepades ytterligare 4 gånger och de fem cyklerna visas i Figur 5. Cyklerna är mycket lika. Dock är det en viss variation i den syrekonzentration som fås i samband med att bränsle tillsätts. Dessa toppar varierar mellan 4 och 13%, sannolikt beroende på att temperaturökningen är olika stor.

Det kan noteras att den syrekonzentration som fås under inertperioden är mycket konstant, med lägsta värden på mellan 2,6 och 2,7%.



Figur 4. Oxidationsperiod som följer efter reduktionsperiod visad i figur 3.



Figur 5. Visar fem reduktionscykler med efterföljande oxidationscykler.

6 Bränslen

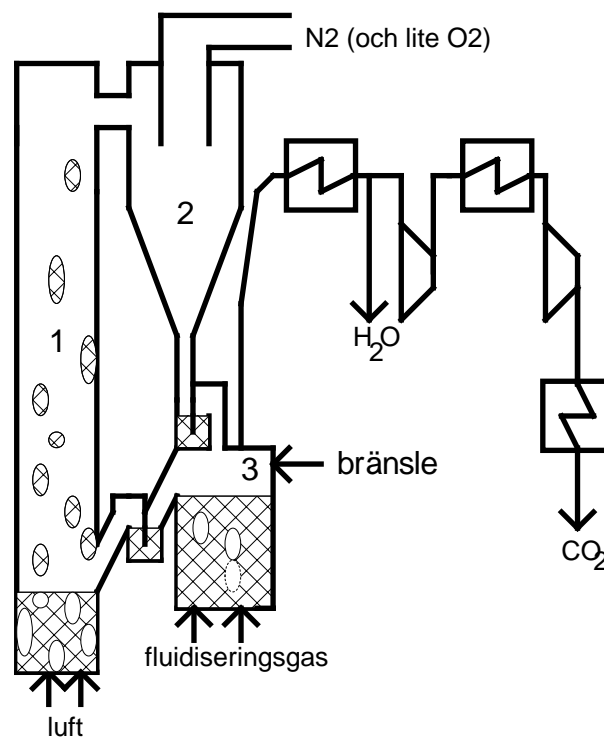
Förfarandet kan användas för både fasta, flytande och gasformiga bränslen. Dess största fördel är vid användande av fasta bränslen. Fasta bränslen kan innefatta bränslen med varierande halt flyktiga beståndsdelar såsom petroleumkoks, koks, bibränslen och kol med varierande flykthalt alltifrån lågflyktig 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 avges som flyktiga beståndsdelar, alltså som gas, vilken 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.

7 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.



Figur 6. 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.

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.

8 Sammanfattning

Patentansökan avser ett förfarande för förbränning, *trestegsförbränning*, 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). Förfarandet är tillämpligt för att avskilja koldioxid från förbränning, exempelvis i syfte att minska klimatpåverkan.

Termodynamiska data för några olika oxider visar att dessa borde 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. I vissa fall är summareaktionen i bränslereaktorn exoterm, såsom för exemplen kopparoxid och manganoxid ovan, vilket kan ge en temperaturökning i bränslereaktorn. Denna temperaturökning är gynnsam för processen då den ytterligare påskyndar sönderfallet metalloxiden i bränslereaktorn, alternativt tillåter en lägre temperatur i luftreaktorn. Det senare kan då möjliggöra en mera fullständig omvandling av luften, dvs lägre syrekoncentration.

Försök med kopparoxid visar att denna både kan ta upp och avge syre i enlighet med vad som kan förväntas av de termodynamiska beräkningarna.

Processen ger möjlighet att förbränna fasta och andra 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.

Patentkrav

1. Trestegsförfarande för förbränning kännetecknat därav att ett fast material innehållande metalloxid oxideras av en syrenehållande gas i en reaktor, sedan förs till en annan reaktor där det fasta materialet med metalloxid avger syre, vilket utnyttjas för att oxidera ett bränsle.
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 30% reagerar med det frigjorda syret.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat därav att bränslet till minst 50% reagerar med det frigjorda syret.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat därav att bränslet till minst 70% reagerar med det frigjorda syret.
- 7 Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, kännetecknat därav att bränslet till minst 80% är ett fast bränsle.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, kännetecknat därav att bränslet till minst 60% är ett fast bränsle.
9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, kännetecknat därav att en temperaturökning sker vid avgivning av syre samt oxidation av bränsle till följd av att dessa reaktioner sammantaget är exoterma.
- 10 Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknat därav att en kopparoxid används för att överföra syre.
- 11 Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknat därav att en manganoxid används för att överföra syre.
- 12 Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknat därav att en koboltoxid används för att överföra syre.

Sammandrag

Patentansökan avser ett förfarande för förbränning, trestegsförbränning, som möjliggör avskiljning av koldioxid. Trestegsförbränning innebär i korthet 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). Metalloxider med lämpliga termodynamiska egenskaper har identifierats och försök med en av dessa, visar att processen bör vara möjlig. Reaktorerne kan utformas som fluidiserade bäddar. Förfarandet är tillämpligt för att avskilja koldioxid från förbränning, exempelvis i syfte att minska klimatpåverkan, och kan potentiellt ge väsentligt minskade kostnader för avskiljningen av koldioxid. Speciellt lämplig kan processen vara för fasta bränslen.