



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 049 801.7**

(22) Anmeldetag: **27.10.2010**

(43) Offenlegungstag: **03.05.2012**

(51) Int Cl.: **F02C 3/28 (2006.01)**
C10J 3/60 (2011.01)

(71) Anmelder:
**Technische Universität München, 80333,
München, DE**

(72) Erfinder:
**Kunze, Christian, Dipl.-Ing., 85737, Ismaning, DE;
Spliethoff, Hartmut, Prof. Dr.-Ing., 82140, Olching,
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	10 2008 048 062	B3
DE	44 10 812	A1
DE	196 51 282	A1
DE	10 2008 011 771	A1
DE	10 2009 017 131	A1
DE	689 11 972	T2
US	7 363 764	B2
US	2002 / 0 096 660	A1

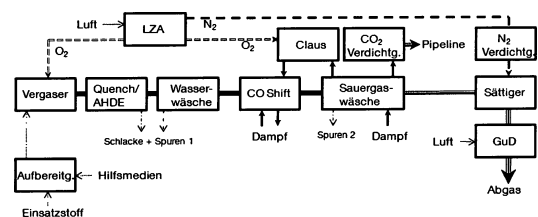
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **IGCC Kraftwerk mit Post Combustion CO₂ Abtrennung mittels Carbonate Looping (ES-CL Cycle)**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Konfiguration und eine Betriebsweise eines CO₂ freien IGCC Kraftwerkes bei dem die CO₂ Abtrennung im Gasturbinenabgas realisiert wird.

In einem Vergaser wird Brennstoff in ein brennbares Gas umgesetzt. Anschließend wird dieses Rohgas von Spurenstoffen befreit und in der Gasturbine verbrannt. Das heiße Gasturbinenabgas wird einem Carbonate Looping Prozess zugeführt. Dort werden in einem Karbonisierungsreaktor mittels CaO, CO₂ sowie Schwefelkomponenten aus dem Abgas abgetrennt. Das gereinigte Abgas kann aufgrund seiner hohen Temperatur anschließend in einem Abhitzedampferzeuger genutzt werden. Das entstehende CaCO₃ wird in einem Kalzinierungsreaktor bei höherer Temperatur regeneriert. Dabei werden die Gaskomponenten frei und können der Wärmerückgewinnung und weiteren stofflichen Aufbereitung zugeführt werden. Die notwendige Wärme wird durch die Verbrennung von Teilen des Rohgases erzeugt. Um eine Verdünnung des CO₂ mit Stickstoff zu vermeiden wird dafür Sauerstoff eingesetzt. Sowohl dieser Sauerstoff als auch jene für die Vergasung notwendige Menge wird durch eine Sauerstoffmembran bereitgestellt. Dazu wird die heiße Luft aus dem Gasturbinenkompressor extrahiert und über die Membran geführt. In dieser wird Sauerstoff sehr selektiv abgetrennt und die verbleibende abgereicherte Luft der Gasturbinenbrennkammer zugeführt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein IGCC Kraftwerk mit Post Combustion CO₂ Abtrennung mittels Carbonate Looping und integrierter Sauerstoffmembran

Stand der Technik

[0002] Die Kurzbezeichnung IGCC ist die Abkürzung für den englischen Ausdruck Integrated Gasification Combined Cycle und bezeichnet eine Kombination von Gas- und Dampfkraftwerk mit einer integrierten Vergasung. Das Prinzip weist aufgrund des Gasturbinenprozesses ein höheres Wirkungsgradpotential als in klassischen Dampfkraftwerken auf. Auch hinsichtlich der CO₂-Abtrennung ist das Prinzip vorteilhaft, da bei Integration eines Zusatzsystems CO₂ im Prozess aufkonzentriert werden kann.

[0003] Mittels Vergasung wird zunächst ein kohlenstoffhaltiger Einsatzstoff, wie Kohle, Biomasse oder Ölrückstände, unterstöchiometrisch in ein brennbares Gas überführt. Dieses besteht im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Daneben befinden sich im Rohgas eine Reihe von Nebenbestandteilen und Verunreinigungen wie Metall-, Chlor- und Schwefelverbindungen und Ammoniak sowie Partikel. Diese müssen für die weitere Nutzung des Gases aus dem Prozess entfernt werden. Gegenwärtig muss dazu das heiße Vergasungsgas bis auf die für die Reinigungsprozesse notwendige Temperatur abgekühlt werden.

[0004] Gegenwärtig werden IGCC Kraftwerke mit CO₂ Abtrennung (siehe [Fig. 1](#)) daher so betrieben, dass das bis zu 1500°C heiße Rohgas bis in den Bereich von 200°C gekühlt wird. Danach werden Aschepartikel abgetrennt. Das Gas wird dann in Wasserwäschen von Chlorverbindungen, Metallen und Ammoniak befreit. Im Gas befindliches CO wird dann in der Konvertierungsstufe mittels Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlendioxid überführt. Um hohe Umsätze zu erreichen, muss die Prozess Temperatur der exothermen Reaktion möglichst tief gewählt werden, wodurch auch das Temperaturniveau für die Abwärmennutzung auf maximal 300–400°C limitiert ist. Weiterhin muss der Wasserdampf im starken Überschuss (2 bis 2.5 fache des stöchiometrischen Verhältnisses) zugegeben werden. Trotz aller Maßnahmen ist die Umwandlung unvollständig, wodurch ein CO₂ freier IGCC Prozess nicht realisierbar ist. Nachfolgend muss das konvertierte Gas wieder gekühlt werden, um mittels physikalischer Waschverfahren das CO₂ sowie Schwefelkomponenten abzutrennen. Gängige Verfahren benötigen dabei Temperaturen von bis zu – 65°C. Nach der Abtrennung werden die Schwefelkomponenten in Claus Anlagen in elementaren Schwefel überführt (in Claus-Anlagen findet die industrielle Herstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff statt). Das abgetrennte CO₂ aus der

Wäsche wird nahe Umgebungsdruck gewonnen und muss daher für den Transport zunächst auf über 100 bar verdichtet und anschließend verflüssigt werden.

[0005] Das kalte Reingas besteht nun größtenteils aus Wasserstoff und muss vor der Nutzung in der Gasturbine mit Wasser und/oder Stickstoff verdünnt werden. Dazu muss das Gas ebenfalls wieder erwärmt werden. In der Gasturbine wird es dann mit Luft verbrannt. Die Abwärme des heißen Verbrennungsgases wird in einem nachgeschalteten Abhitzedampferzeuger mit entsprechendem Dampfkraftprozess genutzt.

[0006] In DE 196 51 282 A1 wird zudem ein IGCC Verfahren genannt, welches aus einem Teilstrom des Synthesegases Rohwasserstoff für die stoffliche Nutzung gewinnt. In DE 44 10 812 A12 wird weiterhin ein IGCC Verfahren genannt, welches das Kohlenmonoxid aus dem gereinigten Synthesegas mittels permeabler Membran abtrennt. Das restliche Gasgemisch wird dann in der Gasturbine verbrannt.

[0007] In DE 689 11 972 T2 wird ein IGCC Verfahren genannt, welches einen wesentlichen Teil des CO₂ in einem Membranseparator durch Wäsche abtrennt. In DE 689 11 972 T2 wird ein IGCC Verfahren genannt, bei dem das Synthesegas neben der Stromerzeugung auch noch in einer Methanolsynthese eingesetzt wird. Die Anreicherung des CO wird dabei über eine CO selektive Membran realisiert.

[0008] In US 7,363,764, B2 wird ein Verfahren genannt bei dem das entstehende CO₂ aus dem Synthesegas nach der Shiftstufe durch eine physikalische oder chemische Absorption abgetrennt wird.

[0009] Neben den absorptiven Abtrennungsmethoden könnte, wie bereits zuvor bei anderen Gas Komponenten beschrieben, auch die Trennung CO₂/H₂ mittels Membranen realisiert werden. Bei diesem Trennungsprozess ist als treibende Kraft ein Partialdruckgefälle der abzutrennenden Komponenten über die Membran einzustellen. Dies kann entweder durch eine absolute Druckdifferenz oder durch Verdünnung mit Spülgas erfolgen. Es wurden bereits verschiedene Ansätze diskutiert. Eine Variante ist die Trennung des Gasgemisches nach der CO Konvertierung.

[0010] In DE 10 2008 048 062 B3 wird ein IGCC Verfahren genannt bei dem Stickstoff aus dem Gasturbinenabgas abgetrennt, verdichtet und in einem Membrankonvertierungsreaktor als Spülgas eingesetzt wird.

[0011] In DE 10 2008 011 771 A1 wird ein IGCC Verfahren genannt mit Spülgasrückführung, Membrankonvertierungsreaktor und Kombination einer O₂ erzeugenden Membran. Die Membran erzeugt O₂ für

die Vergasung. Das Restgas wird in der Gasturbine genutzt.

Aufgabe der Erfindung

[0012] Aufgabe der Erfindung ist ein verbessertes IGCC Kraftwerkskonzept, bei dem die Verluste der CO Konvertierung sowie der CO₂ Wäsche vermieden werden. Außerdem sollte eine nahezu vollständige Abtrennung des CO₂ ermöglicht werden. Dies würde den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses deutlich erhöhen und die Emissionen weiter senken.

Gegenstand der Erfindung

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein IGCC Kraftwerkskonzept bei dem das CO₂ nach der Verbrennung, aus dem Gasturbinenabgas abgetrennt wird. Das mittels Vergaser erzeugte Rohgas wird von Feststoffen, Metallen und Alkalien befreit und in der Gasturbine verbrannt. Dazu werden die Gasturbinenparameter derart angepasst, dass die Gasturbinenaustrittstemperatur dem notwendigen Temperaturniveau des CO₂ Abtrennungsprozesses entspricht. Dadurch kann direkt das CO₂ aus dem Abgas entfernt werden. Dazu wird das Abgas mit Stoff in Kontakt gebracht welches mit dem CO₂ reagiert. Das Reaktionsprodukt wird anschließend unter Zugabe von Teilen des Brenngases und Sauerstoff regeneriert wobei das CO₂ freigesetzt wird. Sowohl der Wärmeinhalt des gereinigten Abgases als auch des abgetrennten CO₂ kann zur Produktion von überhitzten Dampf genutzt werden. Das CO₂ muss anschließend ggf. für eine weitere Verwendung von Verunreinigungen befreit werden.

[0014] Gemäß der obigen Beschreibung kann der Prozess wie in [Abb. 2](#) verdeutlicht dargestellt werden.

[0015] Als eine konkrete Ausgestaltung des erfindrischen Prozesses kann der Teilprozess der CO₂ Abtrennung aus dem Gasturbinenabgas mit dem sogenannten Carbonate Looping Prozess ([Abb. 3](#)) realisiert werden. Dabei wird CaO als Abtrennungsmittel verwendet. Dieses reagiert mit dem CO₂ aus dem Abgas unter Wärmeabgabe zu CaCO₃ und kann anschließend bei höheren Temperaturen unter Freisetzung von CO₂ wieder regeneriert werden. Die benötigte Wärme kann dabei durch Verbrennung von Teilen des Rohgases mit Sauerstoff bereitgestellt werden. Zur Begrenzung der resultierenden hohen Verbrennungstemperatur muss dabei kaltes CO₂ retikuliert werden.

[0016] Eine konkrete Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, sowohl den für die Regenerierung des CO₂ Abtrennungsmittels als auch für die Vergasung notwendigen Sauerstoff über eine Sauerstoffmembran zu erzeugen. Da dieser Prozess ([Abb. 4](#)) nahezu auf

demselben Temperaturniveau stattfindet wie die Regenerierung kann der heiße Sauerstoff direkt dem Prozess zugeführt werden. Die Sauerstoffmembran kann weiterhin mit dem Luftverdichter der Gasturbine gekoppelt werden. Die sauerstoffarme Luft nach der Sauerstoffmembran kann in diesem Fall noch als Verbrennungsluft der Gasturbinenbrennkammer zugeführt werden.

[0017] Weiterhin kann in einer Variation der Erfindung das Gasturbinenabgas bei erhöhtem Druck gewonnen werden. Wenn nun der nachfolgende CO₂ Abtrennungsprozess ebenfalls auf dieses erhöhte Druckniveau ausgelegt ist, kann das CO₂ letztlich auch auf einem höheren Druckniveau gewonnen werden.

[0018] Wesentlich für die Erfindung ist die Kombination des IGCC Kraftwerkes, mit einem Gas/Feststoff Abtrennungsprozess wie dem Carbonate Looping Prozess zur Realisierung einer CO₂ nach der Verbrennung.

[0019] Im Gegensatz zum Stand der Technik und DE 10 2008 048 062 B3 sowie DE 10 2008 011 771 A1 wird das Gas also zur Reinigung nicht auf ein geringes Temperaturniveau gekühlt, sondern wird oberhalb der Ascheschmelztemperatur von Feststoffen sowie Metallen und Alkalien gereinigt.

[0020] Anders als im Stand der Technik sowie bei DE 10 2008 048 062 B3, DE 10 2008 011 771 A1 beinhaltet das Konzept keine CO Konvertierung oder Wäsche bzw. Membran zur CO₂ Abtrennung.

[0021] In Abgrenzung zu bisherigen Konzepten in Verbindung mit der CO₂ Abtrennung nach der Verbrennung handelt es sich beim gegenwärtigen Konzept nicht um ein konventionelles Dampfkraftwerk sondern um ein Vergasungskraftwerk.

[0022] Die Kopplung der Gasturbine mit der Sauerstoffmembran zur Bereitstellung des Sauerstoffs für die Kalzinierung wurde in Verbindung mit dem Carbonate Looping Prozess bisher ebenfalls nicht publiziert.

Spezieller Beschreibungsteil

[0023] Analog dem Stand der Technik wird ein Brennstoff in einem Vergasungsreaktor mittels Hilfsstoffe (Dampf, Sauerstoff, CO₂, ...) in ein Gas überführt welches im Wesentlichen aus H₂, CO und CH₄ besteht. Spurenstoffe im Rohgas müssen durch entsprechende Reinigungsstufen auf ein für die Gasturbine akzeptables Maß reduziert werden. Dies betrifft insbesondere Partikel, Metalle sowie Alkalien.

[0024] Im Gegensatz zum Stand der Technik muss das CO hier nicht konvertiert werden. Folglich entfällt auch die CO₂ Wäsche und die mit beiden Systemen verbundenen thermodynamischen Verluste und Kosten. Es ergibt sich entsprechend für das Kraftwerkskonzept eine Struktur gemäß [Abb. 2](#).

[0025] Das Brenngas kann nun in der Gasturbine verbrannt werden. Dazu wird im Gegensatz zum klassischen Prozess sauerstoffarme Luft verwendet. Diese stammt aus der Sauerstoffbereitstellung via Membranen. In diesem Prozess wird komprimierte Luft bei Temperaturen um 900°C über O₂ leitende Materialien geführt. Aufgrund der Materialeigenschaften und des Partialdruckunterschiedes wird dabei selektiv O₂ aus der Luft abgetrennt. Der Prozess ist zum besseren Verständnis in [Abb. 4](#) dargestellt. Die heiße Luft wird dabei aus dem Luftverdichter der Gasturbine entnommen und danach mit reduzierten O₂ Gehalt der Gasturbinenbrennkammer zugeführt. Damit kann energetisch günstig sowohl der Sauerstoff für die Vergasung als auch die Regenerierung bereitgestellt werden.

[0026] Durch Anpassung der Turbineneintrittstemperatur als auch des Druckverhältnisses der Gasturbine tritt das Abgas mit etwa 600°C aus, was dem Temperaturniveau des nachfolgenden CO₂ Abtrennungsprozesses entspricht. Als Abtrennungsprozess kann der Carbonate Looping Prozess eingesetzt werden ([Abb. 3](#)). In diesem Prozess reagiert das CaO mit dem CO₂ unter Wärmeabgabe zu CaCO₃. Zusätzlich werden verbliebende Schwefelbestandteile mit abgetrennt. Die Reaktionswärme wird zur Erzeugung von stark überhitztem Dampf genutzt. Das CaCO₃ wird anschließend bei Temperaturen von 800°C bis 1000°C regeneriert. Zur Bereitstellung der Wärme wird ein Teil des Brenngases an der Turbine vorbei geleitet und mit Sauerstoff verbrannt. Zur Temperaturbegrenzung wird als Moderator abgetrenntes gekühltes CO₂ rezirkuliert. Mittels des entstehenden Gasgemisches wird sowohl die Wärme für die endotherme Reaktion als auch die Aufwärmung der Medien bereitgestellt. Das Abgas der Regenerierung besteht daher hauptsächlich aus CO₂ und H₂O sowie Spuren von Stickstoff und Sauerstoff.

[0027] Da sowohl das CO₂ als auch das gereinigte Abgas nach dem Prozess bei hoher Temperatur vorliegen, kann aus deren Wärmeinhalt stark überhitzter Dampf gewonnen werden. Das CO₂ muss danach aufbereitet und für den Transport verdichtet werden.

[0028] Das Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes wird gegliedert in folgende Schritte:

- Umsetzung von Brennstoff unter Verwendung von Hilfsstoffen beispielsweise Sauerstoff, Dampf, CO₂ in einem Vergaser
- Rohgas aus dem Vergaser wird ohne große Abkühlung von Feststoffen, Metallen und Alkalien befreit
- Das gereinigte Vergasungsgas wird in einer Gasturbine mit sauerstoffarmer Luft verbrannt
- Das Gasturbinenabgas wird in einem nachgeschalteten Carbonate Looping Prozess von Sauerstoffen (CO₂ und Schwefelverbindungen) befreit.
- O₂ für Kalzinierungsreaktor und Vergasungsreaktor wird mittels einer Membran aus der heißen Luft nach dem Gasturbinenkompressor abgetrennt
- Das nach dem Carbonate Looping Prozess verbleibende CO₂ als auch Abgas kann in einem Abhitzedampferzeuger genutzt werden

[0029] Weitere Kennzeichen des Verfahrens sind:

- Das Vergasungsgas kann oberhalb der Ascheschmelztemperatur von Schlacke und teilweise von Spurenkomponenten befreit werden.
- Im Vergasungsgasweg sind keine zusätzliche Rohgassättigung (Quench) enthalten.
- Es wird Dampf zur Abführung der Reaktionswärme und Einstellung der isothermen Bedingungen im Karbonisierungsreaktor produziert.
- Das Temperaturniveau der Abhitzennutzung ermöglicht die Produktion von Hochdruckdampf mit über 400°C Frischdampf Temperatur.
- Das CO₂ kann einer Entschwefelung-, einer Entstickung-, einer Trocknung-, einer Filtrierung oder Druckwechseladsorptionsanlage zugeführt werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 19651282 A1 [[0006](#)]
- DE 4410812 A12 [[0006](#)]
- DE 68911972 T2 [[0007](#), [0007](#)]
- US 7363764 B2 [[0008](#)]
- DE 102008048062 B3 [[0010](#), [0019](#), [0020](#)]
- DE 102008011771 A1 [[0011](#), [0019](#), [0020](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes mit den Schritten

- Umsetzung von Brennstoff unter Verwendung von Hilfsstoffen beispielsweise Sauerstoff, Dampf, CO₂ in einem Vergaser
 - das heiße, grob gereinigte Vergasungsgas wird in einer Gasturbine mit O₂-abgereicherter Luft verbrannt
 - Gasturbinenabgas wird direkt in einen nachgeschalteten Carbonate Looping Prozess von CO₂ befreit
 - Abgas und CO₂ Strom können in einem Abhitze-dampferzeuger genutzt werden
 - Das verbleibende CO₂ wird nachbehandelt
- dadurch gekennzeichnet**, dass die CO₂ Abtrennung nach der Verbrennung realisiert wird.

2. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach Anspruch 1, bei dem die Gasturbine so abgestimmt ist, dass die Gasturbinenaustrittstemperatur dem Arbeitsbereich des Karbonisierungsreaktors entspricht.

3. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem, lediglich Spuren- und Feststoffe im Rohgas bei hoher Temperatur abgetrennt werden.

4. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem, die Entschwefelung nach der Verbrennung erfolgt.

5. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Teile des Vergasungsgases mit Sauerstoff verbrannt wird zur Bereitstellung der Wärme im Kalzinierungsreaktor.

6. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem CO₂ rezirkuliert wird zur Temperierung der Verbrennung von Vergasungsgas mit Sauerstoff.

7. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der benötigte Sauerstoffbedarf durch eine mit der Gasturbine gekoppelte Sauerstoffmembran erzeugt wird.

8. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem keine weitere Stufe zwischen der Gasturbine und der CO₂ Abtrennung liegt, die Abtrennung entsprechend direkt aus dem heißen Abgas erfolgt.

9. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei

dem das Vergasungsgas bei Temperaturen oberhalb von 300°C gereinigt wird

10. Verfahren zum Betreiben eines IGCC Kraftwerkes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Dampf dem Brenngas vor/in der Gasturbine zugeführt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

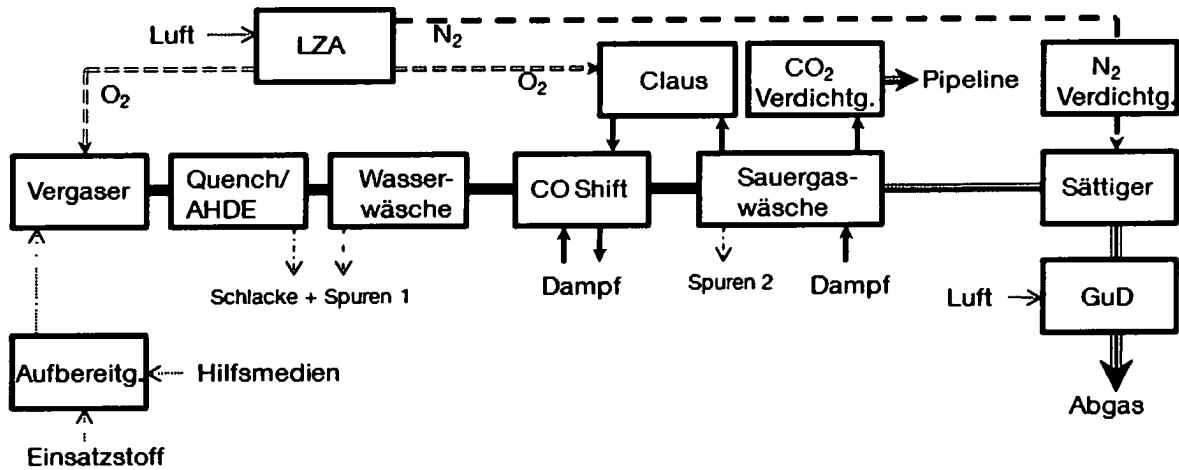


Abb. 1: IGCC Prozess mit CO₂ Abtrennung nach Stand der Technik

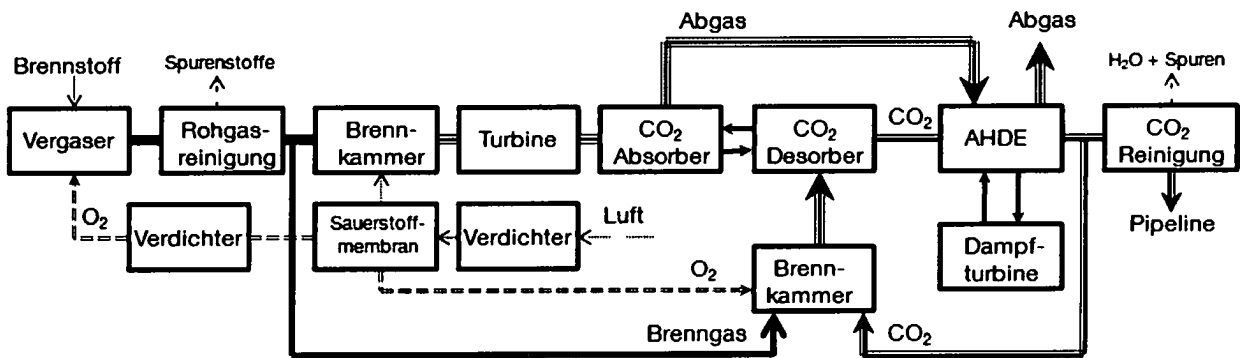


Abb. 2: IGCC Prozess mit CO₂ Abtrennung mittels Carbonate Looping und integrierter Sauerstoffmembran

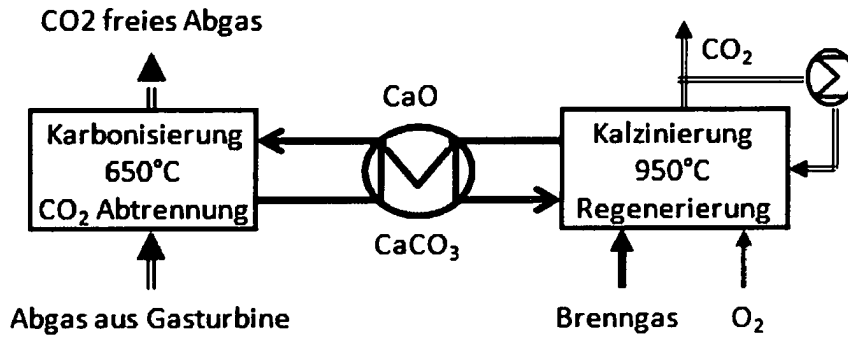


Abb. 3: Schema des Carbonate Looping Prozess

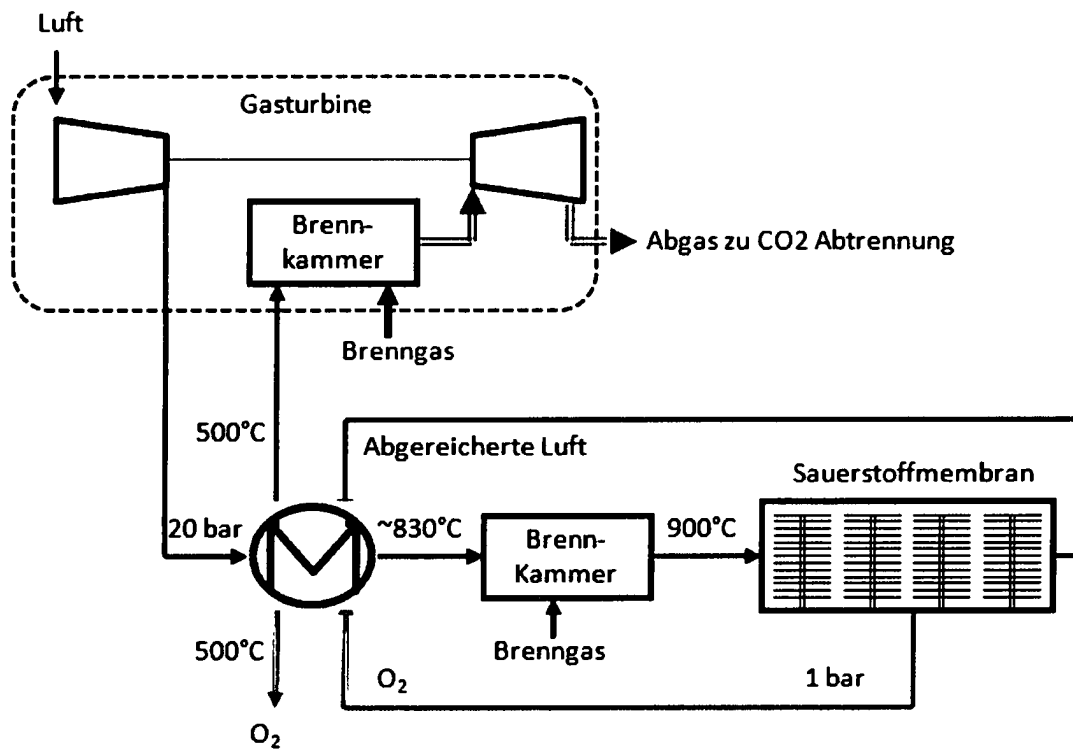


Abb. 4: Schema der integrierten Sauerstoffmembran mit Gasturbine