



(12) PATENT

(11) 343140

(13) B1

(19) NO

NORGE

(51) Int Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/74 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

B01J 20/04 (2006.01)

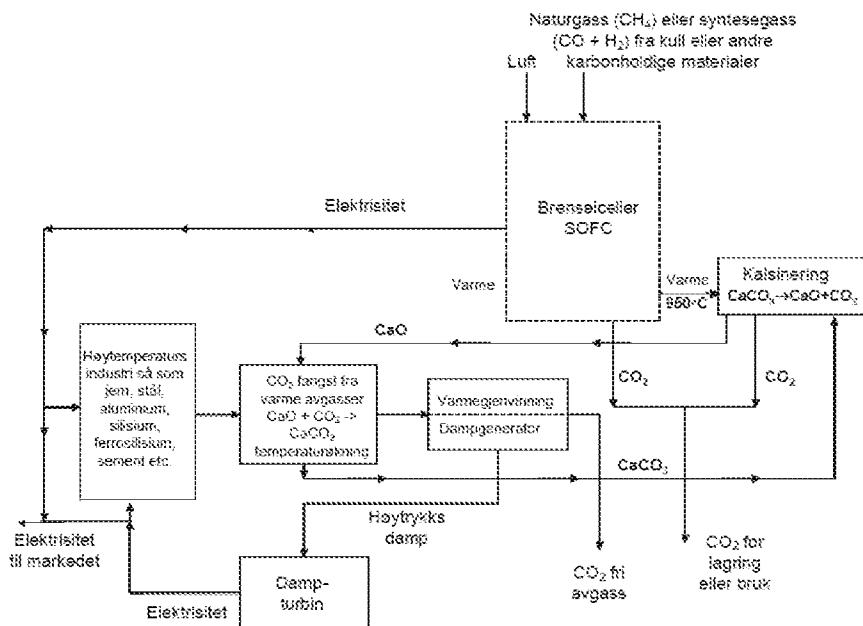
B01J 20/34 (2006.01)

## Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20130832	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2013.06.14	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2013.06.14	(30)	Prioritet
(41)	Alm.filgj	2014.12.15		
(45)	Meddelt	2018.11.19		
(73)	Innehaver	ZEG Power AS, Fantoftvegen 38, 5072 BERGEN, Norge		
(72)	Oppfinner	Arid Vik, Slettenvegen 76, 5258 BLOMSTERDALEN, Norge Arne Råheim, Rypelia 16, 2032 MAURA, Norge		
(74)	Fullmektig	CURO AS, Vestre Rosten 81, 7075 TILLER, Norge		

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for bærekraftig energiproduksjon i et kraftverk som omfatter en fastoksid brenselcelle</b>
(56)	Anførte publikasjoner	Han, S. et al. Carbon Dioxide Capture using Calcium Hydroxide Aqueous Solution as the Absorbent. Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea, Republic of Korea. Juni 2011., WO 2012070954 A1, EP 1495794 A1, Han, S. et al. Carbon Dioxide Capture using Calcium Hydroxide Aqueous Solution as the Absorbent. Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea, Republic of Korea. Juni 2011., WO 0142132 A
(57)	Sammendrag	

Den foreliggende oppfinnelsen viser en kostnads- og energieffektiv fremgangsmåte for CO<sub>2</sub>-fangst i et kraftverk kombinert med en fastoksid brenselcelle (SOFC). Fremgangsmåten bruker kalsiumoksid som sorbent for innfangning av CO<sub>2</sub> fra en varm avgass hvor kalsiumoksidet omdannes til kalsiumkarbonat. Fangstprosessen er eksoterm slik at temperaturen til den varme avgassen øker. Det dannede kalsiumkarbonatet regenereres til kalsiumoksid i en endoterm regenereringsprosess ved bruk av varme fra SOFC.



## Fremgangsmåte for bærekraftig energiproduksjon i et kraftverk som omfatter en fastoksid brenselcelle

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for bærekraftig energiproduksjon som angitt i ingressen av patentkrav 1.

### 5 Bakgrunn

Det internasjonale energibyrået (IEA) har definert energieffektivisering som ett av de viktigste trinnene for reduksjon av klimagasser (GHG) (se IEA Blue Map Scenario 2010). I tillegg representerer vellykket utvikling og anvendelse av CCS (karbonfangst og lagring) i kraftsektoren og en rekke energiintensive industrisektorer (f.eks. jern og stål, aluminium, silisium, ferrosilisium, sement, etc.) potensielt det viktigste alternativet for direkte storskala reduksjon av klimagassutslipp i kraftproduksjon og industri.

Publikasjonen WO 2004/025767 (Vik et al.) beskriver et anlegg for produksjon av elektrisitet fra et hydrokarbonholdig strømming. I henhold til én utførelsesform blir en fastoksid brenselcelle (SOFC) benyttet for å produsere elektrisitet. Prosessen involverer reformering av brennstoffet for å produsere hydrogen før det skilles det fra de andre komponentene for å bruke rent hydrogen som tilførselen til brenselcellen. CO<sub>2</sub> produsert under reformeringen kan fanges direkte i prosessen med brennt kalk (CaO) sorbent i en hydrogenproduksjonsreaktor. Det faste kalsiumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>) dannet i denne prosessen blir overført til sorbent regenereringsreaktoren. Det CO<sub>2</sub> som dannes i denne prosessen (se reaksjon II) kan lagres eller brukes i prosesser hvor det er behov for CO<sub>2</sub>. Prosessen ifølge Vik et al. er rettet mot applikasjoner der det ikke er behov for overskuddsvarme og hvor høy effektivitet for samproduksjon av elektrisitet og hydrogen er de viktige formål.

Han S et al., *Carbon Dioxide Capture using Calcium Hydroxide Aqueous Solution as the Absorbent*, Department of Environmental Engineering, University of Korea, Republic of Korea, June 2011, beskriver fangst av CO<sub>2</sub> ved hjelp av en vandig løsning av Ca(OH)<sub>2</sub>.

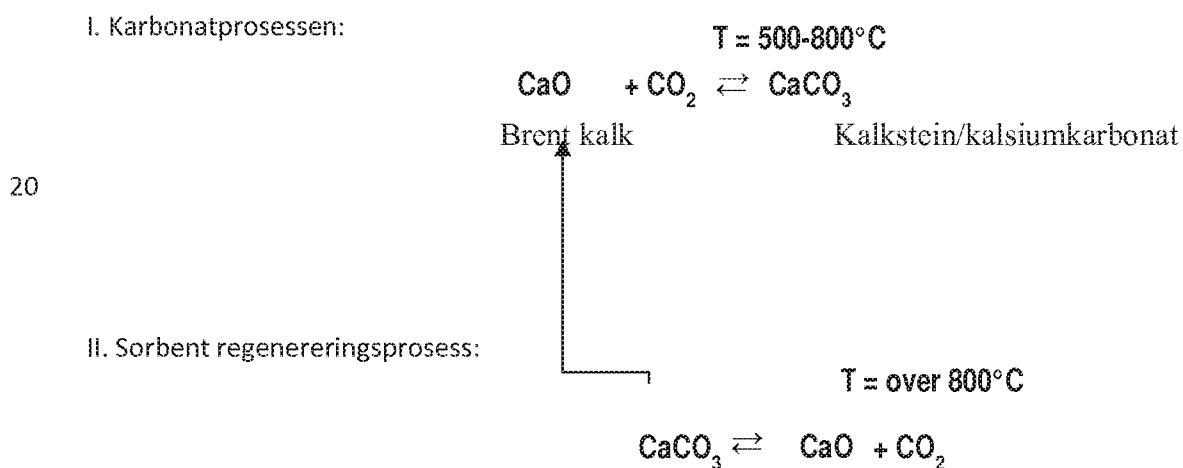
WO 2012/070954 A1 omhandler fangst av CO<sub>2</sub> fra varme røykgasser, for eksempel fra gassturbiner ved anvendelse av CaO oppløst i en saltsmelte, hvorved CaO i fangsttrinnet omdannes til CaCO<sub>3</sub>.

Fra EP 1 495 794 A1 er det kjent å benytte CaO i pulverform for fangst av CO<sub>2</sub> i forbrenningsgasser.

WO 0142132 A Beskriver en prosess for produksjon og anvendelse av hydrogen med utgangspunkt i et fast karbonholdig materiale. Prosessen omhandler bruk av fastoksid brenselcelle hvor igjen CaO benyttes som absorbent for CO<sub>2</sub>.

WO A1 2011/078681 beskriver en fremgangsmåte som muliggjør kostnads- og energibesparende, bærekraftig gjenvinning og energiproduksjon fra et hvilket som helst karbonholdig brensel (faststoff eller gass), det være seg av fossilt eller biologisk opprinnelse. Denne fremgangsmåte gir effektiv fangst av CO<sub>2</sub>, og tillater en meget allsidig produksjon av energi i form elektrisk strøm, hydrogen og varme. Med "fleksibilitet" i denne forbindelse skal det forstås at forholdet mellom mengdene av disse energiformer kan varieres innen vide grenser ved en enkel endring av parametere i prosessen. Denne publikasjonen gjør også bruk av fastoksid brenselcelle for energiproduksjon, i en prosess hvor CaO benyttes for å fange CO<sub>2</sub>. CaO blir omdannet til CaCO<sub>3</sub> i denne prosessen, og deretter regenerert i en sekundær prosess i lukket sløyfe, også kalt kalsium-looping, nærmere beskrevet nedenfor.

Brent kalk (CaO) brukes til å fange CO<sub>2</sub>. Kalsiumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>)/ kalkstein blir deretter dannet ved en temperatur på omtrent 650 °C (650 °C ± 150 °C), karbonatiseringsprosessen (se reaksjon nedenfor). Kalsiumkarbonatet (CaCO<sub>3</sub>) blir overført til en annen reaktor for sorbent regenerering, kalsineringsprosessen. I dette prosesstrinn blir kalsiumkarbonat oppvarmet til en temperatur i overkant av 800 °C (800 °C - 950°C) og frigjør CO<sub>2</sub>samtidig som kalksorbent (CaO) blir regenerert. Sorbenten (CaO) blir deretter overført til CO<sub>2</sub>-fangst reaktoren.



Kalsium-looping har en rekke fordeler i forhold til CO<sub>2</sub>-fangst ordninger nærmere markedet (se Chemical Engineering Research and Design 89 (2011), Review: *The calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production*, Dean et al.) Applikasjoner av Ca-looping etter forbrenning er aktuelt i kraftproduksjon fra naturgass (CH<sub>4</sub>), gassifisert kull (syntesegass) og i en rekke forskjellige høytemperatures industriprosesser. Imidlertid er det behov for ny teknologi fokusert på energioptimalisering (produksjon av mer elkraft med

samme energi input), energieffektiv CO<sub>2</sub>-fangst (ved Ca-looping metoden) og utnyttelse av spillvarme fra høytemperaturs industrier, for eksempel fremstilling av jern/ stål, aluminium, silisium, ferrosilisium, sement, og lignende.

### **Formål**

- 5 Det er et formål ved foreliggende oppfinnelse å ytterligere forbedre fremgangsmåtene ved oppfinnelsene i henhold til WO 2004/025767 og WO 2011/078681 A1, gjennom å tilveiebringe en fremgangsmåte som er enda mer kostnads- og energieffektiv.

### **Foreliggende oppfinnelse**

Formålet som er nevnt ovenfor er oppfylt av foreliggende oppfinnelse som definert i patentkrav 1.

- 10 Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

Som det vil bli forstått av en fagperson på området, opprettholder foreliggende fremgangsmåte de fordelaktige trekk ved de tidligere kjente oppfinnelsene omtalt ovenfor, men innebærer en kombinasjon med andre høytemperaturs industrielle prosesser valgt blant produksjon av jern, stål, aluminium, silisium, ferrosilisium og sement, noe som gjør totalprosessen enda mer kostnads- og

- 15 energieffektiv.

Således blir den eksoterme natur av karbonfangstprosessen, hvor CaO omdannes til CaCO<sub>3</sub>, utnyttet for ytterligere å øke temperaturen av den høytemperaturs røykgass fra slike industrielle prosesser, noe som gjør denne røykgass enda mer nyttig for etterfølgende anvendelse til energigjenvinning.

- 20 Bærekraft er fortsatt et nøkkelord og fellesnevneren for totalprosessen.

### **Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen**

Forskjellige utførelsesformer av oppfinnelsen er illustrert under med referanse til de vedlagte tegninger, hvor:

- Fig. 1a og 1b gir skjematiske riss av foreliggende oppfinnelse relatert til avgasser fra  
25 høytemperaturs industrier valgt blant jern/ stål, aluminium, silisium, ferrosilisium og sement, med total CO<sub>2</sub>-fangst

Fig. 2a og 2b gir skjematiske riss av foreliggende oppfinnelse relatert til avgasser fra høytemperaturs industrier valgt blant jern/ stål, aluminium, silisium, ferrosilisium, sement, med total integrert CO<sub>2</sub>-fangst, kombinert med produksjon av hydrogen.

Fig. 3 viser en variant av utførelsesformen vist i figur 1a, idet avgassen blir tilveiebrakt ved en lavere temperatur.

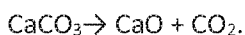
Den varme avgass med CO<sub>2</sub> fra de industrielle prosesser blir overført til en reaktor (fluidisert bed) hvor finpulverisert varm brennt kalk (CaO) reagerer med CO<sub>2</sub> under dannelse av kalsiumkarbonat.

- 5 Denne reaksjon ( $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ) er eksoterm (med delta Ho = 178 kJ/ mol, Dean, C. et al. 2011) og resulterer i en temperaturstigning (500 °C → 700 °C eller mer), av den gjenværende gass (hovedsakelig N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>),.. Absorpsjonen vil stoppe når temperaturen øke til likevekttemperaturen for en gitt konsentrasjon av CO<sub>2</sub>. Likevekt for reaksjonen  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  er gitt i tabell 1.

	550 °C	0,055	kPa
10	587 °C	0,13	kPa
	605 °C	0,31	kPa
	680 °C	1,80	kPa
	727 °C	5,9	kPa
	748 °C	9,3	kPa
15	777 °C	14	kPa
	800 °C	24	kPa
	830 °C	34	kPa
	852 °C	51	kPa
	871 °C	72	kPa
20	881 °C	80	kPa
	891 °C	91	kPa
	898 °C	101	kPa
	937 °C	179	kPa
	1082 °C	901	kPa
25	1241 °C	3961	kPa

Tabell 1. Absorpsjon likevektstemperatur og -trykk

Kalsiumkarbonat dannet i CO<sub>2</sub>-reaktoren (karbonatoren) blir overført til kalsineringsinnretningen for regenerering av CaO-sorbenten og frigjøring av CO<sub>2</sub> til lagring eller bruk, i henhold til ligningen;



- 30 Den nødvendige varme for kalsineringen blir i henhold til foreliggende oppfinnelse levert av fastoksid-brenselceller (SOFC) i stedet for, for eksempel oxy-forbrenning av kull (Dean et al. 2011). Naturgass kan benyttes som den primære energikilde for SOFC. Men også andre gasser, så som syntesegass eller hydrogen (som brukes i forskjellige utførelsesformer) som foreslått i WO 2011/078681 A1, (Raaheim og Vik), er alternative muligheter.

CO<sub>2</sub>-fangst fra SOFC er innrettet til å bli utført ved forbrenning av den gjenværende fraksjon av brensel i anodeavgassen fra brenselcellen i rent oksygen. Oksygenet kan oppnås ved bruk av en oksygenpumpe. Det er verdt å merke seg at denne CO<sub>2</sub>-fangst metoden reduserer effektiviteten med 2-3% sammenlignet med en reduksjon på mellom 5 og 10% ved mer konvensjonelle metoder  
5 (WO 2011/078681 Al, Raaheim og Vik).

Ytelsen av SOFC'en blir styrt, eller anordnet mot maksimal produksjon av varme (50-70%) og produksjon minimal av elektrisitet (30-50%). Produksjonen av varme fra SOFC'en ville være i overensstemmelse med den varmeenergi som kreves for Ca-looping prosessen, eller mengden av CO<sub>2</sub> i den varme avgass.

10 Viktige stasjonære industriell, punktkilde CO<sub>2</sub>-utslippsenheter, med varme eksos- eller avgasser, er industrier hvor metalloksider reduseres til metaller med karbon som reduksjonsmiddel. GHG'er-er dermed ikke bare en straff for energiforbruk (fra fossilt drivstoff) i høytemperaturs industrier, slike gasser er også til stede i de varme avgassene fra selve oksid til metall reduksjonen. Det bør  
15 bemerkes at disse utslippene er alltid til stede, uavhengig av hvilken type av energi som benyttes (fossil eller fornybar).

Viktige industrier med varme avgasser, hvor sementindustrien representerer et spesialtilfelle, er som følger:

1. Jern- (og stål-) produksjon har normalt varme avgasser ved 400-500 °C. CO<sub>2</sub> blir dannet både fra reduksjonen av oksidmalmen (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) og fra kalkstein ofte brukt for slaggdannelse (CaCO<sub>3</sub> →  
20 CaO + CO<sub>2</sub> og CaO + SiO<sub>2</sub> → CaSiO<sub>3</sub> (slag)).

2. Aluminium blir dannet ved omtrent 900 °C. Avgass fra karbonanoden har en høy temperatur (omtrent 600 °C) og står for omtrent 50% av de totale, direkte CO<sub>2</sub> ekvivalente utslipp fra produksjon av aluminium, idet de resterende GHG er som slippes ut er PFK'er, inkludert tetrafluormetan (CF<sub>4</sub>) og heksafluoretan (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>). Disse forurensningene (PFK) forekommer i løpet av  
25 "anodeeffekter" som skyldes nedbryting av innholdet av alumina i cellen, og har i de senere år blitt dramatisk redusert ved innføring av automatiserte punktmatere for å sikre jevn og tilstrekkelig mating av alumina til hver celle i produksjonslinjen.

3. silisium og ferrosilisium har varme avgasser ved omtrent 650 °C. Avgassene inneholder også noe NO<sub>x</sub> og SO<sub>2</sub>, med mindre CO, CH<sub>4</sub>, VOC, N<sub>2</sub>O.

30 4. De(n) varme eksosgass (er) fra den energikrevende sementindustrien er i hovedsak (80 %) forårsaket av dekarbonatisering og dekarboniseringsbrensel for å frigjøre CO<sub>2</sub> fra kalkstein (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>, som forekommer ved omtrent 900 °C), Dean et al. (2011).

De varme eksosgasser fører til en temperaturøkning når CaO reagerer med CO<sub>2</sub>. Dette gir i sin tur mer varmegjenvinning, dampdannelse og til slutt kraftproduksjon, som skjematisk vist i figur 1a. Merk at CO<sub>2</sub> fra kraftproduksjonen (strøm fra SOFC og dampturbiner) og CO<sub>2</sub> fra metallreduksjonen kan begge bli fanget av den samme Ca-looping prosess (se fig. 1a), og bidrar sterkt til en total integrert, energieffektiv CO<sub>2</sub>-fangst.

For noen industrielle prosesser kan, som tidligere nevnt, CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i den varme avgass eller røykgass være for høy for effektiv CO<sub>2</sub>-fangst og varmegjenvinning i ett trinn. CO<sub>2</sub>-fangsten med Ca-looping metoden og varmegjenvinning for dampgenerering kan således utføres i to eller flere trinn, avhengig av CO<sub>2</sub>-fangsteffektivitet i hvert trinn, som vist i figur 1b.

10 For å oppnå den høyeste effektivitet for den termiske kraftproduksjonssyklus bør karbonatiseringsreaksjonen, som vist i tabell 1, fortrinnsvis finne sted ved den høyest mulige temperatur. For industrielle prosesser med lavere enn optimal temperatur, kan temperaturen økes med en varmeveksler.

Figur 3 viser hvordan lavtemperaturs, CO<sub>2</sub>-innholdende avgasser kan bli benyttet i foreliggende oppfinnelse. Avgassen blir først oppvarmet i en varmeveksler til en temperatur ved hvilken CO<sub>2</sub>-prosessen forløper ved en akseptabel reaksjonshastighet (ca. 500 °C), og den resulterende temperaturøkning (500 °C → 700 °C eller mer) kan benyttes mer effektivt i en dampsyklus for elektrisitetsproduksjon. Etter varmegjenvinning blir avgassen matet til varmeveksleren for å oppvarme innkommende avgass.

20 Den fangede CO<sub>2</sub> kan bli lagret i for eksempel egnede geologiske formasjoner, som imidlertid alltid resulterer i en tilleggskostnad. CO<sub>2</sub> gassen bør derfor fortrinnsvis bli brukt til industrielle formål.

Hvis hydrogen er nødvendig som et reduksjonsmiddel, for eksempel ved produksjonen av spesielle metaller (wolfram), eller for nærliggende industrier, så som raffinerier eller kjemiske produksjonsanlegg, er det en mulighet å kombinere Ca-loopingen med produksjon av hydrogen, ved å tilsette en hydrokarbongass (naturgass), eller syntesegass dannet fra et hvilket som helst karbonholdig materiale (sammen med en katalysator), og vann til den karbonatdannende prosessen, som illustrert i fig. 2a og 2b. Hydrogenet blir i dette tilfellet fremstilt ved den såkalte absorpsjonsforbedrede damp-metan reformeringsprosess (SE-SMR), hvor Ca-looping også representerer en viktig del av en energieffektiv produksjon av hydrogen (Industrial and Engineering Chemistry Research 40 (23) 2001, 5102-5109, *Hydrogen production using sorption-enhanced reaction*, Ortiz og Harrison; Dean et al (2011), WO 2004/025767 (Vik et al, (2004) og WO 2011/078681 A1 (Raaheim og Vik, 2011).)

Katalysatoren kan bli forhindret fra kontaminering / nedbrytning fra de varme industrirøykgasser eller avgasser fra kraftproduksjon (f. eks. SO<sub>2</sub> eller NO<sub>x</sub>), ved størrelses- eller magnetisk separasjon mellom reaktor 1 og 2 (se fig. 2a og 2b). Den totale mengde av naturgass (eller syntesegass) kan reformeres til hydrogen, og benyttes til å mate SOFC. Hvis hydrogen er nødvendig for andre formål, vil det bli tatt ut fra SOFC'en som vist i fig. 2b.

I figurene 2a og 2b er det vist at Ca-looping prosessen er delt i to, hvor én del av Ca-looping gir CaO til produksjonen av hydrogen og den andre delen gir CaO for effektiv CO<sub>2</sub> fangst fra den industrielle høytemperatur-prosess. Det vises også at varmen for den energikrevende kalsineringsprosessen (reaktor 2 i figurene 2a og 2b) for begge deler er tilveiebrakt av SOFC'en.

10 Den høytemperatures industriprosess kombinert med SOFC-basert energiproduksjon er valgt blant prosesser for produksjon av jern, stål, aluminium, silisium, ferrosilisium og sement. Den kan foregå på en rekke måter, hvorav den ene er i en dampgenerator, idet nevnte damp blir benyttet for etterfølgende produksjon av elektrisitet.

15 Temperaturen av den varme gass fra en annen prosess kan økes ved varmeveksling når det er mulig, og dermed øke temperaturen fra en lavere temperatur til en temperatur over 500 °C.

SOFC'en kan være drevet av en rekke energi-rike gasser, blant annet er metan-inneholdende gasser, syntesegass og hydrogen foretrukket, noe som resulterer i produksjon av varme, elektrisitet og eventuelt hydrogen.

20



## Patentkrav

1. Fremgangsmåte for bærekraftig energiproduksjon i et anlegg omfattende en fastoksid brenselcelle (SOFC) i hvilken fremgangsmåte kalsiumoksid blir brukt som en sorbent i et eksotermt fangsttrinn hvor kalsiumoksid omdannes til kalsiumkarbonat, idet kalsiumkarbonatet senere  
5 omdannes til kalsiumoksid i et endotermt regenereringstrinn (oppvarmet av SOFC), **karakterisert ved** at fangsttrinnet utføres i nærvær av varm avgass med en temperatur på minst 400 °C fra en høytemperatures industriell prosess valgt blant produksjon av jern, stål, aluminium, silisium, ferrosilisium og sement, for derved å øke temperaturen av den varme gassen og derved forbedre kostnadseffektiviteten av nevnte høytemperatures industrielle prosess.
- 10 2. Fremgangsmåte ifølge patentkrav 1, idet den temperaturøkte, varme avgass benyttes til varmegjenvinning.
3. Fremgangsmåte ifølge patentkrav 2, idet varmegjenvinningen foregår i en dampgenerator, idet nevnte damp benyttes for etterfølgende fremstilling av elektrisitet.
4. Fremgangsmåte ifølge patentkrav 3, idet nevnte damp er høytrykksdamp.
- 15 5. Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående patentkrav, idet den temperaturøkte avgass benyttes til varmegjenvinning.
6. Fremgangsmåte ifølge patentkrav 5, idet varmegjenvinningen foregår i en dampgenerator, idet nevnte damp benyttes for etterfølgende fremstilling av elektrisitet.
7. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 1, idet den varme avgass fra en annen prosess blir  
20 skaffet ved å varmeveksle lavtemperatures avgass fra en industriell prosess.
8. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 7, idet den industrielle prosess er en prosess valgt blant produksjon av jern, stål, aluminium, silisium, ferrosilisium og sement.
9. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 7 eller 8, idet den temperaturøkte avgass benyttes for varmegjenvinning.
- 25 10. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 9, idet varmegjenvinningen foregår i en dampgenerator, idet nevnte damp benyttes for etterfølgende fremstilling av elektrisitet.
11. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 10, idet nevnte damp er høytrykksdamp.
12. Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående patentkrav, idet SOFC'en er drevet av en gass valgt blant en metanholdig gass, hydrogen og syntesegass.

13. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av de foregående patentkrav, idet energien som produseres av SOFC'en er varme, elektrisitet og eventuelt hydrogen.

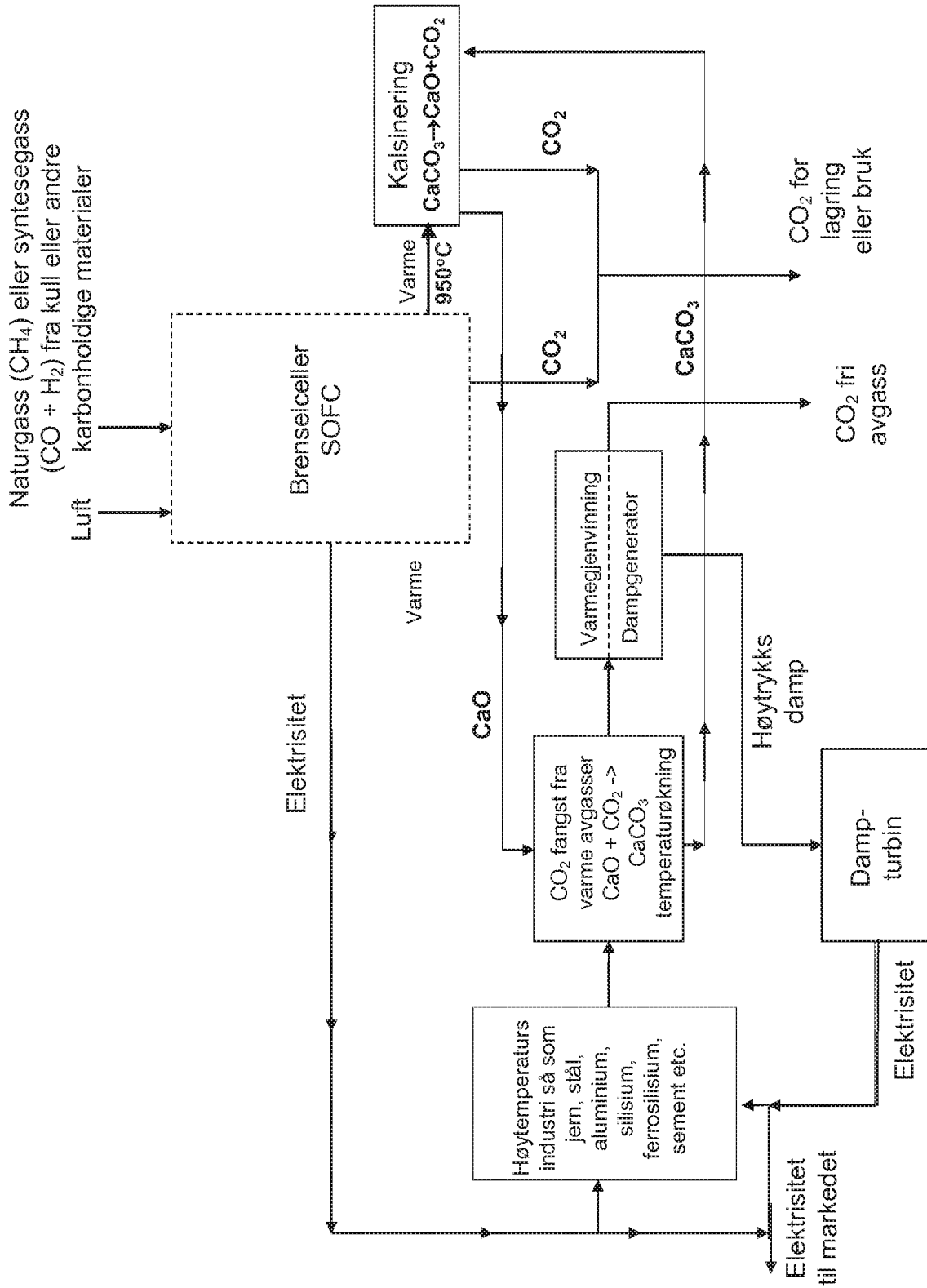


Fig. 1a

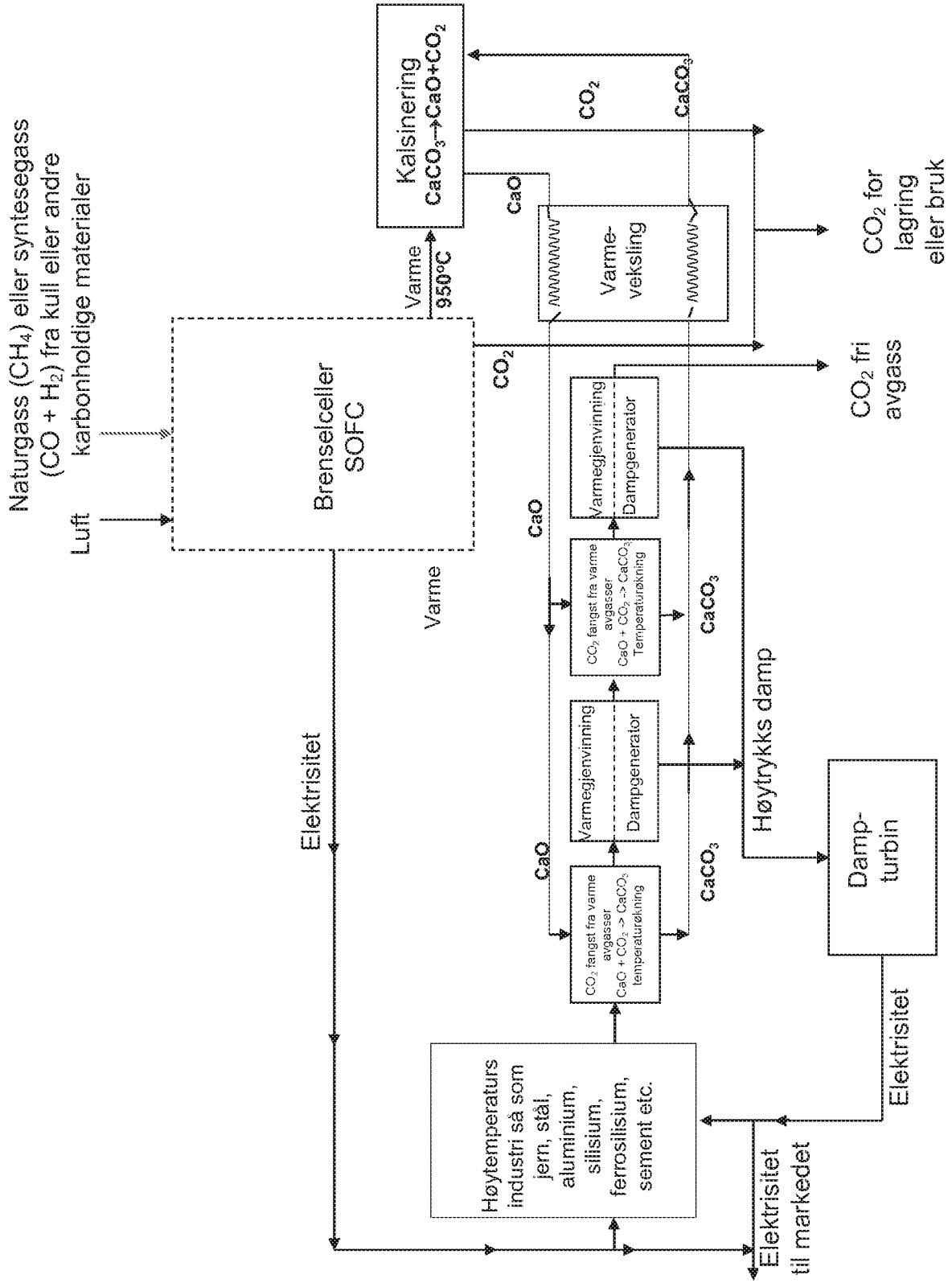


Fig. 1b

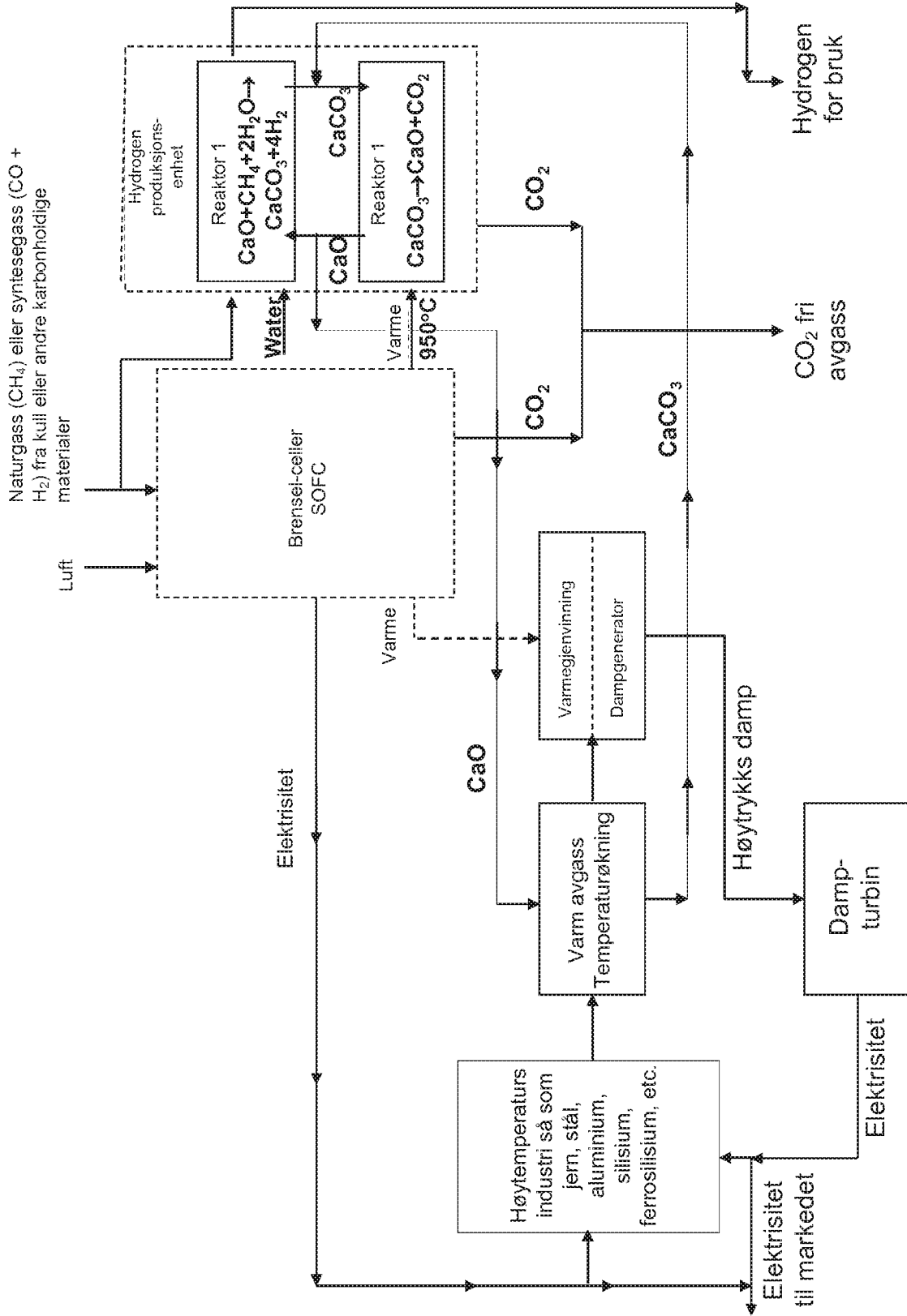


Fig. 2a

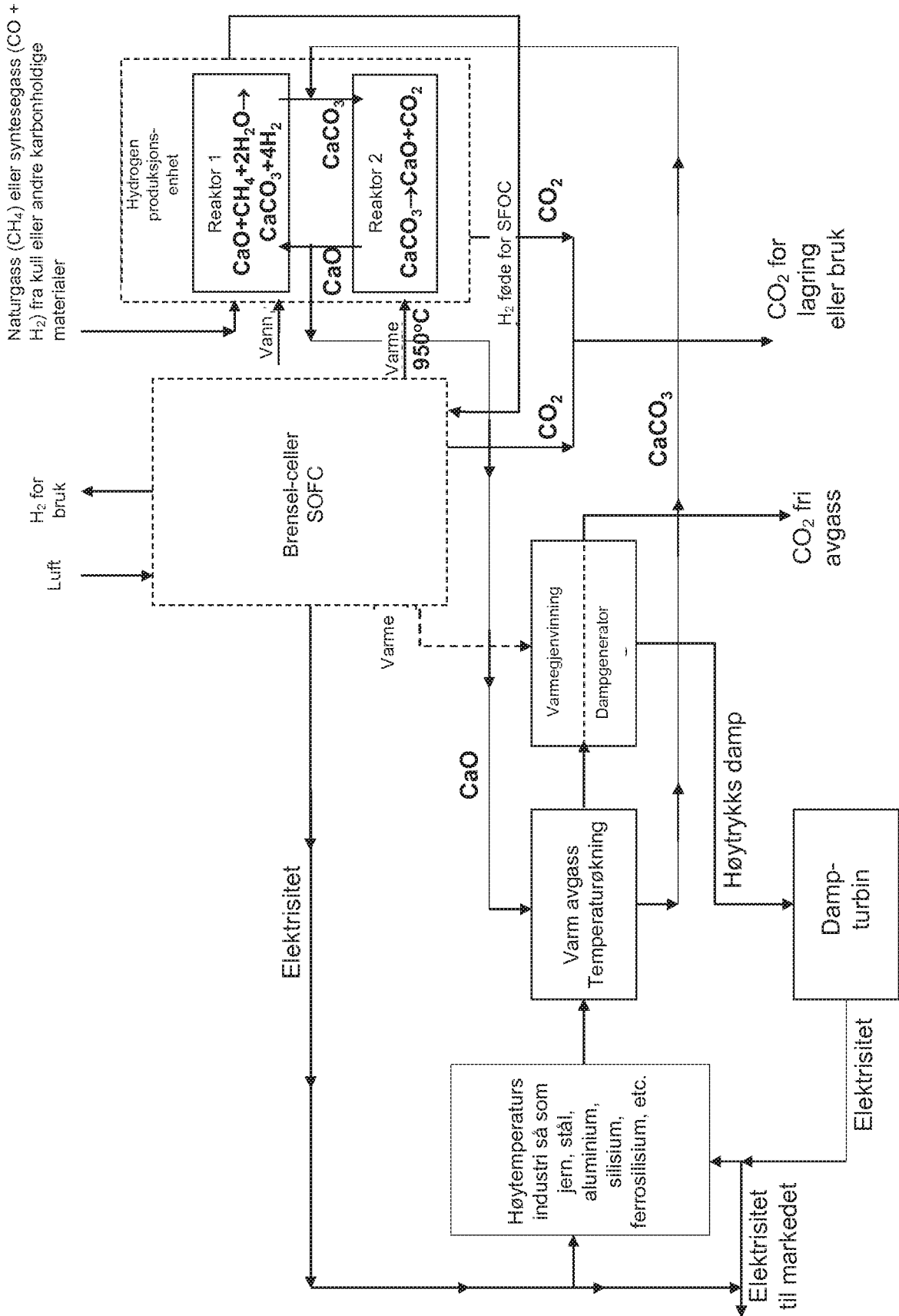


Fig. 2b

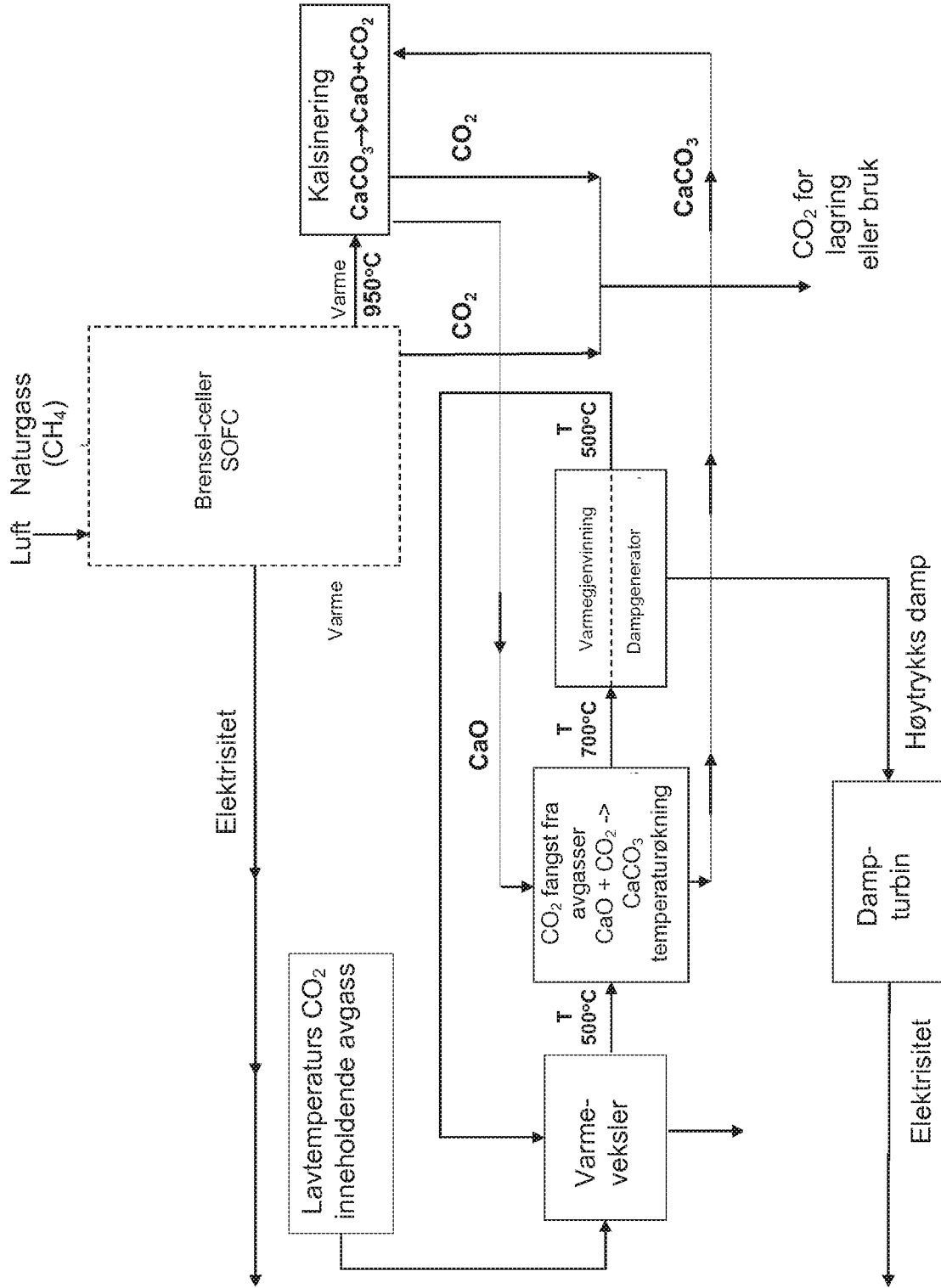


Fig. 3