

# **Sauerstoffbereitstellung für Kraftwerksprozesse: konventionelle Luftzerlegung und neue Membrantechnologie**

Frank Wiessner

Linde AG  
Geschäftsbereich Linde Engineering  
Entwicklung Verfahrenstechnik

Höllriegelskreuth bei München

## Warum brauchen Kraftwerke der Zukunft Sauerstoffanlagen?

- Einsatzstoffe der Kraftwerke bleiben fossile Brennstoffe, eine CO<sub>2</sub> Produktion ist dabei nicht zu vermeiden
- Das produzierte CO<sub>2</sub> muß aus den Abgasen abgetrennt und z.B. unterirdisch „entsorgt“ werden
- Eine Abtrennung ist nur aus einem mit CO<sub>2</sub> hoch angereicherten Abgasstrom sinnvoll
- Eine solche Anreicherung kann nur durch den Einsatz von Sauerstoff an Stelle von Luft für die Verbrennung realisiert werden

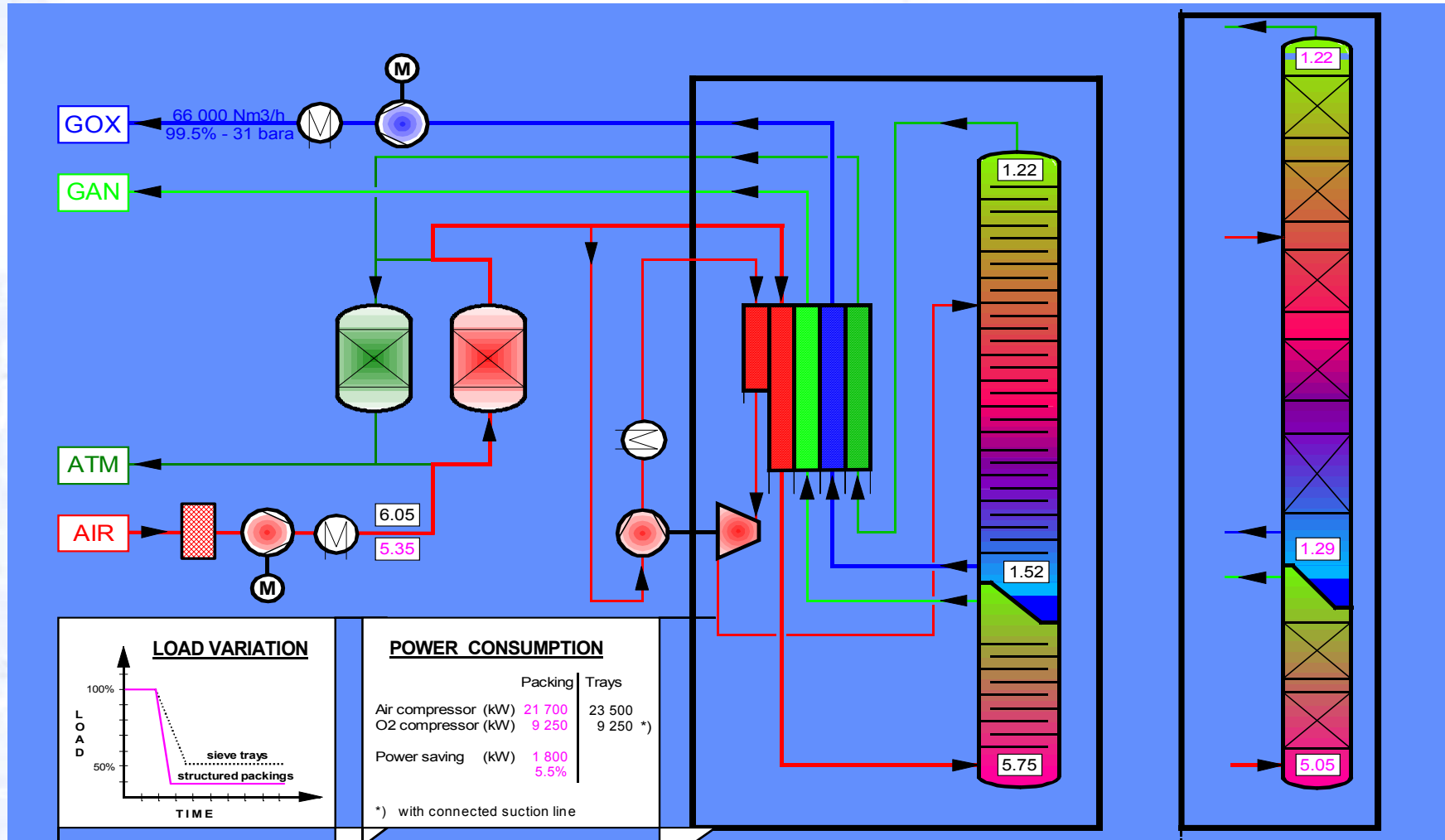
## Größenordnung des Sauerstoffbedarfs

Referenzfall

Einsatzstoff:	Kohle oder Erdgas
Wirkungsgrad:	35 % (netto, mit CO <sub>2</sub> Abtrennung)
Kraftwerk:	400 MW (el. Leistungsabgabe)
Sauerstoffbedarf:	225000 Nm <sup>3</sup> /h oder 7700 MTD

## Technische Prozesse zur Sauerstofferzeugung

- Vakuumdruckwechsel Adsorber Anlagen
- Kryogene Luftzerlegungsanlagen
- Anlagen auf Basis keramischer Werkstoffe

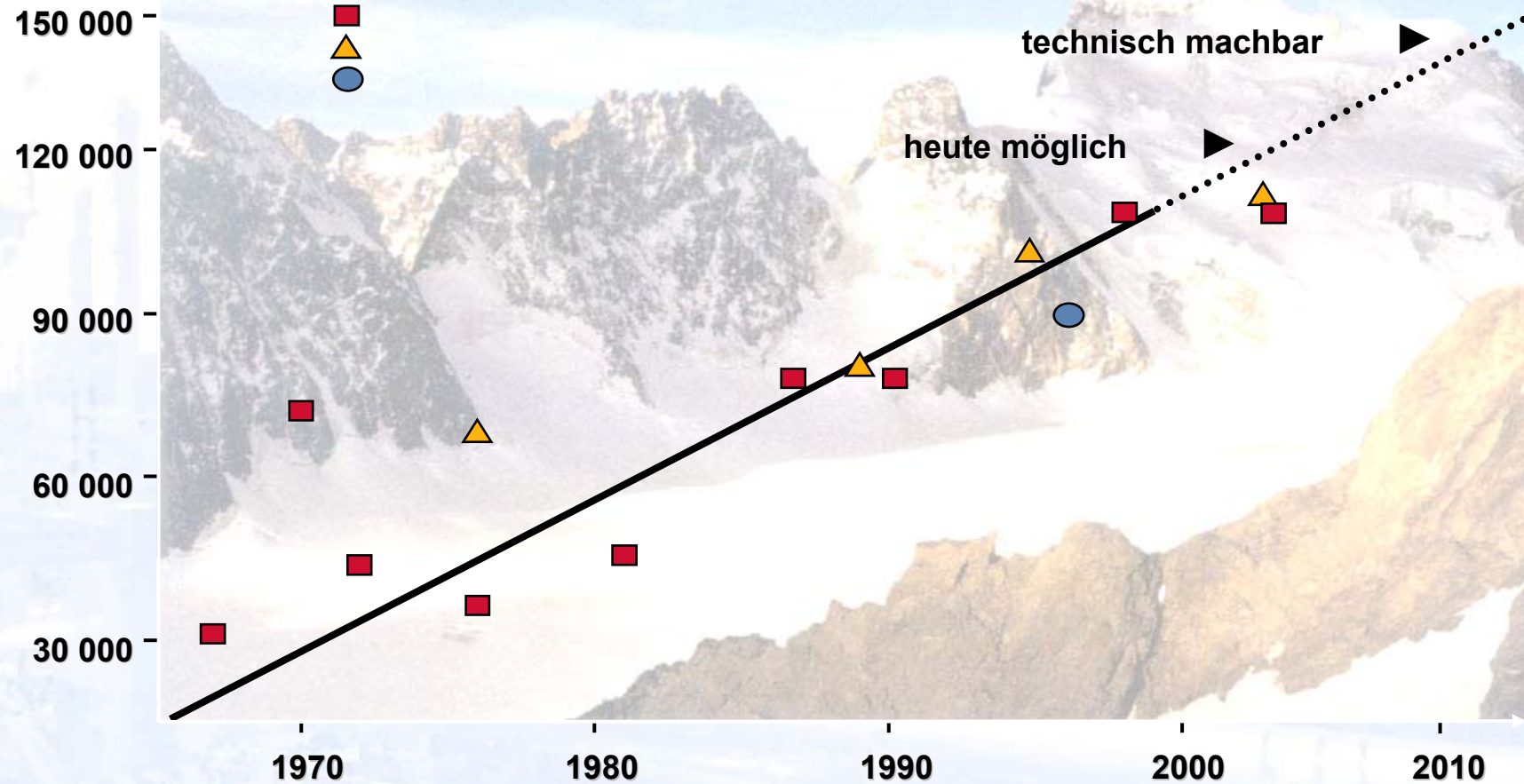


Prinzip der kryogenen Luftzerlegung

# ENERTEC 2005



Nm<sup>3</sup>/h O<sub>2</sub> (1 Strang)



Entwicklung der Anlagenkapazitäten, Referenzen in Betrieb

# ENERTEC 2005



Air Separation Plant for Vresova, Czech Republic –  
IGCC (Brown Coal)

*Customer:*

Linde Gas, Linde Sokolovska

*Process:*

Cryogenic air separation by rectification with front-end air clean-up by molecular sieve adsorbers. Cryogenic pure argon recovery. Varox System.

*Capacity:*

**40 000 Nm<sup>3</sup>/h gaseous O<sub>2</sub>, 99.5 %, 34 bar**

+/- 12 000 Nm<sup>3</sup>/h

5.000 Nm<sup>3</sup>/h liquid O<sub>2</sub>, 99,5 %

12 000 Nm<sup>3</sup>/h gaseous N<sub>2</sub>, 1ppm O<sub>2</sub>, 1,5 bar

4 000 Nm<sup>3</sup>/h, liquid N<sub>2</sub>, 1,0 ppm O<sub>2</sub>

1 800 Nm<sup>3</sup>/h liquid argon, 1ppmO<sub>2</sub>, 1ppmN<sub>2</sub>

40 Nm<sup>3</sup>/h liquid Kr/Xe

*Scope of work:* turnkey

*Contract signed :* **2003**



## Molsiebstation

- Rohrleitungen
- Schaltklappen
- Behälter

**Beispiel LZA**  
**ca 100 000 Nm<sup>3</sup>/h O<sub>2</sub>**



## Sauerstoff-Anwendungen

## typische Anlagengrößen

Nm<sup>3</sup>/h O<sub>2</sub>

- traditionelle Anwendungen

Stahlwerke

35 000

1 200 MTPD

60 000

- neue Anwendungen

Mega Methanol ( 5000 tpd MeOH )

1 x 90 000

Gas to Liquid Anlagen  
GTL - (70 000 bbpd)

4 x 105 000

DME (70 000 bbpd)

4 x 110 000

HIOX

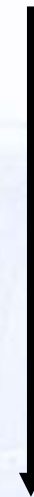
4 x 140 000

Shell Qatar GTL (140 000 bbpd)

8 x 105 000

28 000 MTPD

(840 000 Nm<sup>3</sup>/h)

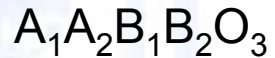


## **Merkmale der kryogenen Luftzerlegungsanlagen:**

- **bewährte Technologie**
- **hohe Verfügbarkeit**
- **keine unmittelbare Verkopplung mit dem Kraftwerksprozess**
- **Entwicklungspotential für Prozessoptimierungen und große Kapazitäten**
- **sichere Angaben zu Investitionskosten und Energiebedarf**

**Perovskite**

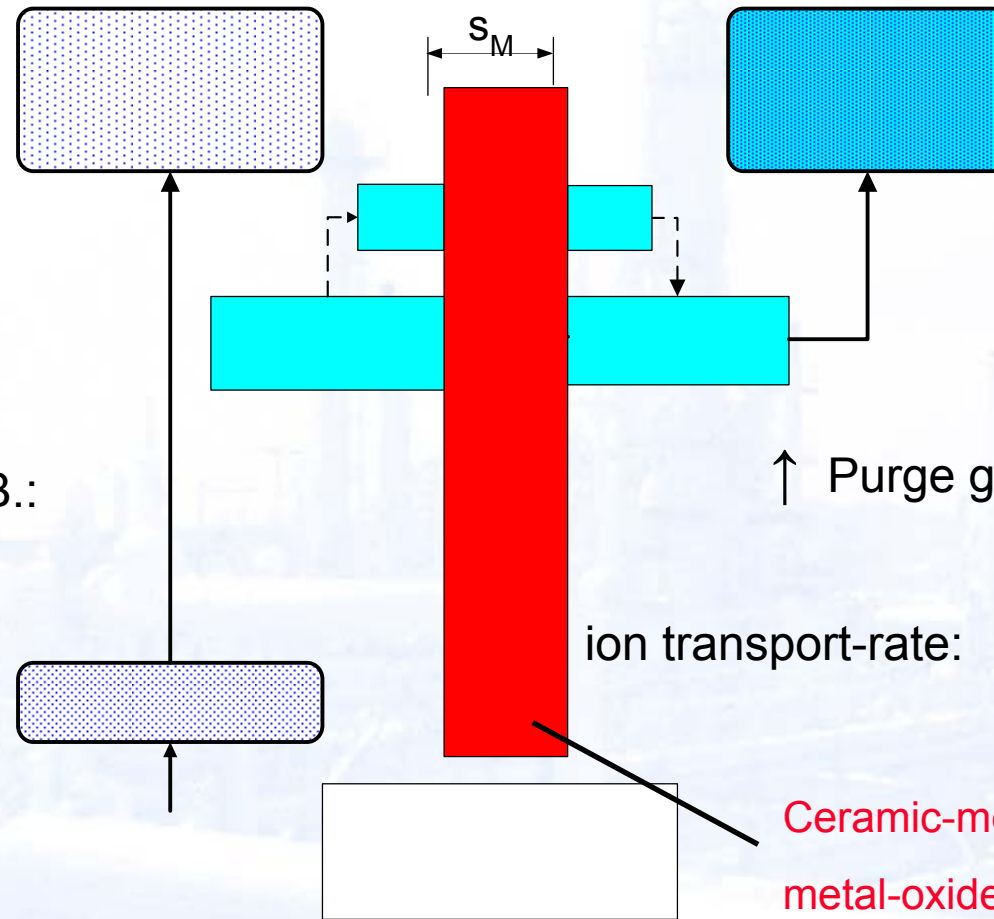
Struktur:



Komponenten, z.B.:

A: La, Ba, Sr, Ca

B: Cr, Ni, Co, Fe

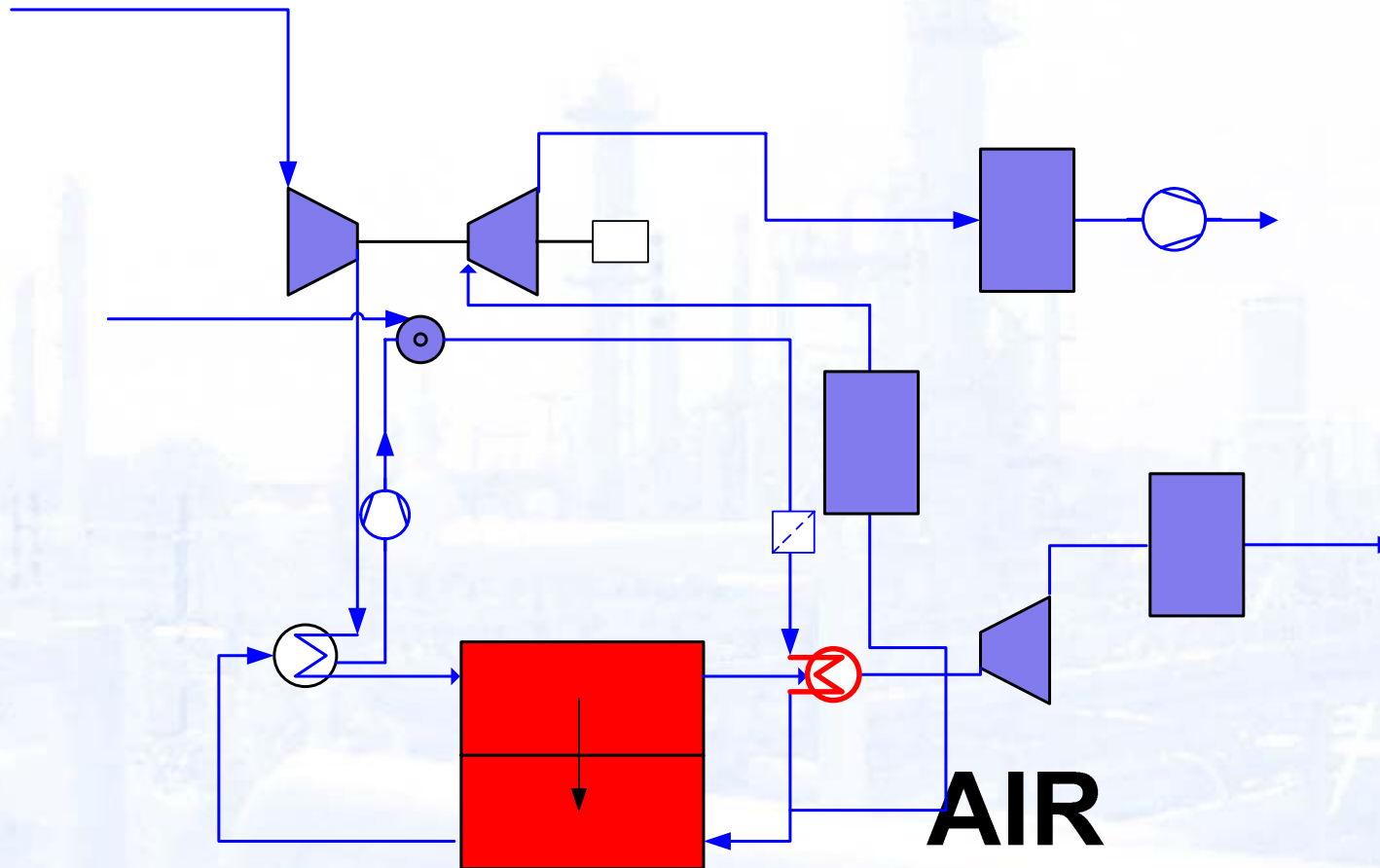


ion transport-rate: 
$$j_{O_2} = C(T) \frac{1}{s_M} \cdot \ln \frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}}$$

Ceramic-membrane  
metal-oxides with ionic and  
electronic conductivity

Prinzip der Sauerstoffgewinnung mit keramischen Material

dep



Grundlegende Anwendung im oxy fuel Prozess

## Einige Problemstellungen

**Das Material: Sauerstofffluss versus Stabilität und Beständigkeit**

**Der strukturelle Aufbau: monolithische Form versus Schichtformen**

**Die Formgebung: Rohre, Platten, Wabenkörper**

**Der Herstellprozess: Pulverpräparation, Extrusion, Sinterung, Endbearbeitung**

**Die Abdichtung zu bzw. Verbindung mit Stahlbauteilen: Ausdehnungskoeffizienten, Materialverträglichkeit, thermische Spannungen**

**Die technische Größenordnung:**

**Für das 400 MW Kraftwerk und einem O<sub>2</sub>-Fluss von 3 ml/cm<sup>2</sup>,min sind 125000 m<sup>2</sup> Austauschfläche erforderlich**

**Der Anlagenbau und Betrieb:**

**Qualitätskontrolle der keramischen Bauteile, Festigkeitsnachweise, Sicherheitsbetrachtungen, Wechsel defekter Elemente  
An-, Abfahrprozesse (900 °C), Lastwechsel, Störungen**

## Merkmale der keramischen Sauerstoffanlagen

- **O<sub>2</sub> Gewinnungsprozess bei hoher Temperatur, von daher für Kraftwerksprozesse prinzipiell geeignet**
- **neben dem Reaktor sind zusätzliche kostenintensive Komponenten erforderlich**
- **Verkopplung mit dem Kraftwerksprozess**
- **keine signifikante Energieeinsparung gegenüber der LZA zu erwarten**
- **Material und Reaktor Entwicklung im Frühstadium**
- **z.Z. keine seriöse Kostenermittlung möglich**
- **ob eine technischen Anwendungsreife erreichbar ist, wird sich in den nächsten 5 Jahren klären**
- **Ein technischer Einsatz ist nicht vor 10 Jahren zu erwarten**

### **Aber:**

- **Einzigste Alternative zur kryogenen Luftzerlegung**
- **„Entwicklungshilfe“ durch die Entwicklung von Synthesegas  
Reaktoren mit keramischen Membranen**

## Stand der Entwicklung keramischer Sauerstoffanlagen

Weltweit:	Akademische Untersuchungen von Materialien
USA:	Air Products, planare Module Praxair, Rohrmembranen
Europa:	Norsk Hydro, Wabenkörper, AZEP Verfahren STATOIL, IRCC Verfahren, Encap Partner BOC, CAR Verfahren, Encap Partner
Deutschland:	Oxycoal-AC Projekt der RWTH Aachen (u.a. Beteiligung von Linde, gestartet Sept. 2004)

## Zusammenfassung

- ▶ Konkrete Planungen für oxy fuel Kraftwerke können z.Z. nur auf der Basis kryogener Luftzerlegungsanlagen durchgeführt werden. Hier sind realistische Angaben zu Technik, Energiebedarf und Kosten verfügbar.
- ▶ Die Membrantechnik ist in einem Stadium, in welchem in den nächsten Jahren zunächst die Machbarkeit nachzuweisen sein wird. Wenn es hier Erfolge gibt, kann sich der Werkstoff „keramische Membran“ zu einer wirklichen Alternativtechnik entwickeln.

**ENERTEC 2005**

---



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**