

CHALMERS

Kinetikexperiment på Ilmenit, LD-slagg och Järnsand som syrebärare.

Författare Joel Amrén, Daniel Brantebäck
Handledare Victor Purnomo, Henrik Leion
Examinator Henrik Leion

Sammandrag

2015 i Paris beslutades det att den globala temperaturen inte skulle öka med mer än 2°C sen den industriella revolutionen. För att detta mål ska kunna nås krävs mer miljövänliga metoder i våra industrier. En av dessa metoder är Carbon Capture Storage(CCS), den metoden utgår ifrån att samla upp koldioxid innan eller efter förbränning för att sedan kunna lagra det i marken. Den stora utmaningen med den här tekniken är hur man separerar koldioxiden från luften på ett energieffektivt och ekonomiskt hållbart sätt. En av de tekniker som idag undersöks är Chemical looping Combustion(CLC). CLC bygger på att dela upp reaktionen i två delar, en luftreaktor och en bränslereaktor. Där bäddmatrialet oxideras i luftreaktorn och sedan föras till bränslereaktorn där de reduceras. Detta gör att bränslet och luften aldrig kommer i direkt kontakt, som leder till en rökgas utan kväve. Den kvävefria rökgasen får då en hög koncentration koldioxid som kan användas till CCS. Det finns andra metoder som bygger på samma princip, Chemical looping Reforming(CLR) och Chemical looping gasification(CLG) där istället för koldioxid utvinns kolmonoxid och vätgas också kallad Syngas. Syngas kan användas till bränsle eller kemiskproduktion.

I den här rapport undersöks kinetiken för tre järnbaserade syrebärare Ilmenit, Järnsand och LD-slagg mot metan i massomvandlingsintervallet $1>\omega>0.98$. I experimenten användes en teknik som kallas pulsering där fler korta pulser av metan kördes, detta görs främst för att undvika back-mixing, vilket är när en del av rökgasen blandas med föregående gas. De tre syrebärarna testades vid olika temperaturer och ω för att undersöka hur dessa två faktorerna påverkade omvandlingen. Experimentet visade på att ω inte hade någon påverkan på Ilmenits omvandling av metan till koldioxid, men för Järnsand och LD-slag hade den en mycket stor påverkan då den minskade drastiskt vid ett lägre ω. Järnsand gav indikationer på att det skedde reformering till kolmonoxid, men hade fortfarande en lägre omvandling av metan än både LD-slagg och Ilmenit. Ilmenit var den mest lovande syrebäraren för både CLC och CLR/CLG, då den hade högst omvandling till koldioxid och kolmonoxid. Kolmonoxidbildningen för Ilmenit och LD-slagg var lägre än koldioxidbildningen i samtliga experiment därför bör dessa två testas i mer syrefattiga miljöer för en djupare förståelse för dess applikation i CLR/CLG.

Abstract

In Paris 2015 the decision was made that the global temperature would not exceed a 2°C increase since the industrial revolution. To reach this goal more environmentally friendly methods have to be developed. One such method is Carbon Capture Storage(CCS), this method captures carbon dioxide before or after the combustion stage to then store it underground. The big challenge is to find an economical and energy sustainable method to extract the carbon dioxide from air. Chemical looping Combustion(CLC) is one such method that is being researched. The CLC method splits the reaction in two parts, an air reactor and a fuel reactor. Where in the air reactor the bed material oxidizes and is transported to the fuel reactor where the bed material is reduced. With this method air and fuel never mix, which results in a flue gas without nitrogen. As this flue gas is not diluted with nitrogen the gas can be used for CCS. There are similar methods to CLC, Chemical Looping Reforming(CLR) and Chemical Looping Gasification(CLG), where the flue gas instead of carbon dioxide contains carbon monoxide and hydrogen also known as Syngas. Syngas can be used for fuel or chemical production.

In this report the kinetics of three iron-based oxygen carriers; Ilmenite, LD-slag and Järnsand were tested in the mass conversion interval of $1>\omega>0.98$. In these experiments the method; pulsing was used, which means that the fuel gas was introduced in short time periods, this was used mainly to avoid back-maxing in the analyser. The oxygen carriers were tested at different temperatures and ω to determine how these two factors influenced the reaction. The experiments showed that ω did not have any effect on the conversion rate for Ilmenite, but for LD-slag and Järnsand the conversion rate drastically dropped when they were not fully oxidized. Järnsand gave multiple indications of reforming methane to carbon monoxide and hydrogen to a higher degree instead of conversion to carbon dioxide and water, but still had a lower conversion rate of methane than both LD-slag and Ilmenite. Ilmenite was the most promising oxygen carrier for both CLC and CLR/CLG as it had the highest conversion rate to both carbon dioxide and carbon monoxide. The formation of carbon monoxide for Ilmenite and LD-slag was less than the carbon dioxide formation for every experiment, therefore these should be tested in an environment with lower oxygen concentration to get a deeper understanding of its application in CLR/CLG.

Innehållsförteckning

1. Inledning **5**
1.1 Bakgrund till projektet 5
1.2 Syfte 5

2. Teori **6**
2.1 Carbon capture and storage 6
2.2 Oxygen carrier aided combustion 6
2.3 Chemical looping koncept 7
2.3.1 Chemical looping combustion 7
2.3.2 Chemical looping gasification och Chemical looping reforming 8
2.4 Syrebärare 9

3. Metod **11**
3.1 Systembeskrivning och utförande 11
3.2 Aktivering 12
3.3 Kontinuerlig reducering 12
3.4 Pulsering 13
3.5 Utvärdering av data 13

4. Resultat och diskussion **16**
4.1 Metan mot syngas 16
4.2 Pulseringsmetod och uteslutande av parametrar 17
4.3 Experiment med Ilmenit som syrebärare 18
4.4 Experiment med LD-slagg som syrebärare 20
4.5 Experiment med Järnsand som syrebärare 23
4.6 Reaktionshastigheter och dess parametrar 24

5. Slutsats **26**

6. Källförteckning **27**

1. Inledning

1.1 Bakgrund till projektet

Klimatfrågan är ett av det största problemen som samhället idag står framför. I Centrum av detta finns Koldioxiden som är en så kallad växthusgas. Allt stigande koncentrationen av koldioxid i atmosfären leder till en global temperaturökning, vilket kommer leda till allt mer miljökatastrofer om inte något görs[1].

2015 i Paris vid United Nations Conference of Parties kom världens länder till en överenskommelse att den globala temperaturen inte skulle överskrida 2°C sedan den industriella revolutionen[2]. Många modeller har efter detta tagits fram för att detta målet ska kunnas nås och något som många av dom har gemensamt är användandet av Carbon Capture Storage(CCS)[2]. Detta är en teknik där man efter förbränning istället för att släppa ut avgaserna i luften pumpar ner gaserna i marken, vilket gör att inga utsläpp av koldioxid från förbränningen släpps ut i luften. Den här tekniken kan även appliceras vid förbränning av biobränslen vilket istället ger netto negativa utsläpp, eftersom då tas koldioxid bort från kolets kretslopp[1].

Den stora utmaningen med CCS är att luft består approximativt av 78.1% kväve, vilket mer eller mindre är en inert gas under förbränning. Det gör att förbränning på det traditionella sättet ger en gas till CCS som innehåller en relativt låg koncentration koldioxid. Det finns redan idag tekniker för att separera CO_2. Exempel (i) för-förbränning där C från bränslet tas bort innan förbränningen, (ii) oxy-förbränning vilket använder ren O_2 gas vid förbränningen som fås
av att separera O_2 från N_2 med nedkylning, (iii) efter-förbränningseparation vilket separerar CO_2 från rökgasen[3]. Det dessa tre separeringstekniker har gemensamt är att de är väldigt energikrävande vilket leder till ökade kostnader[3].

Chemical-Looping(CL) är en teknik som har potentialen att lösa detta problemet. Detta är ett system som delar upp förbränningen i två steg; en luftreaktor (LR) och en bränslereaktor (BR), med en fluidiserad bädd i respektive reaktor där syrebäraren cirkulerar mellan dessa två reaktorer[4]. I luftreaktorn kan vanlig luft pumpas in, genom oxidation tar syrebäraren upp syre. Den oxiderade syrebäraren cirkulerar sedan in i bränslereaktorn där en reduktion sker med bränslet som göra att bränsleomvandling kan ske. Detta gör att gasströmmen från BR kommer i stort sätt bara innehåll koldioxid och vatten, vilket lätt kan separeras genom att kondensera vattnet[5].

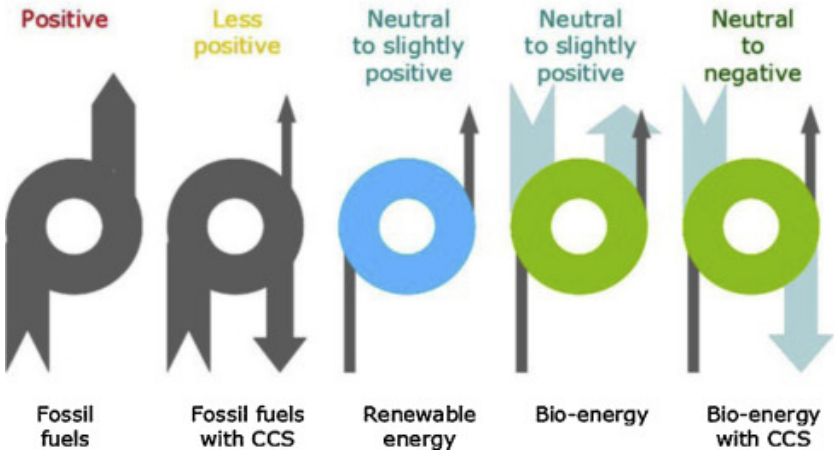
1.2 Syfte

Detta projektet fokuserar på reaktiviteten mellan syrebärare och metan, tre syrebärare har jämförts; Ilmenite, LD-Slagg och Järnsand. De har testas vid olika temperaturer och massbaserade omvandlingsgrader som också kallas omega. Detta för att kunna undersöka kinetiken och utforska om dessa tre syrebärare är anpassade till Chemical looping processen.

2. Teori

2.1 Carbon capture and storage

Carbon Capture and Storage(CCS) är en teknik som har fått mer och mer uppmärksamhet det senaste 15 åren och ses som en viktig del för att reducera koldioxidutsläppen i industrin[6]. CCS är en process där man vid förbränning vill separera ut en så ren koldioxidgas som möjligt.Efter separationen behöver koldioxiden bli komprimerad för att förvaras i berggrunden[7].



Figur 1: olika bränsleförbränningar med och utan koldioxid uppfångning [7]

Vid förbränningen av fossila bränslen används kol som varit bunden i marken. Detta gör att mängden koldioxid i kolets-kretslopp ökar. Med CCS separeras koldioxid ut och binds ner i marken igen. Vilket gör att förbränningen inte tillför med några utsläpp av växthusgaser.

För biobränsle används kol som redan är en del av koldioxidens kretslopp, även fast koldioxid bildas vid förbränningen. Om CCS används vid förbränningen av biobränsle blir effekten att mängden koldioxid i kolets kretslopp minskar[7]. Problemet som finns idag är att hitta ett energi och kostnadseffektivt sätt att separera ut koldioxid från andra gaser[8]. En metod som undersöks för den här seperationen är Chemical looping Combustion CLC.

2.2 Oxygen carrier aided combustion

Fluidiserade bäddar används i många industrier för att förbränna ett material. Metoden bygger på att man har ett inert fast material som bädd, vanligast är sand. Under bädden körs en ånga in som vid tillräckligt hög hastighet får bädden att fluidisera, i detta stadiet efterliknar det fasta bäddmatrialet en vätska [9]. Funktionen bäddmaterialet skall fylla är att ha en jämn temperaturöverföring och omrörning i reaktorn.

Oxygen carrier aided combustion(OCAC) är en förbränningsmetod baserat på förbränning i fluidiserade bäddar[10]. Den stora skillnaden är bäddmaterialet, istället för att använda sand som bäddmaterial används istället en syrebärare. Detta gör att det krävs (i) mindre överskott av luft för reaktorn som i sin tur leder till att man kan minska reaktorstorleken, (ii) mindre överskott av varmt gasflöde som behöver kylas ut ur reaktorn och (iii) en lägre gashastighet

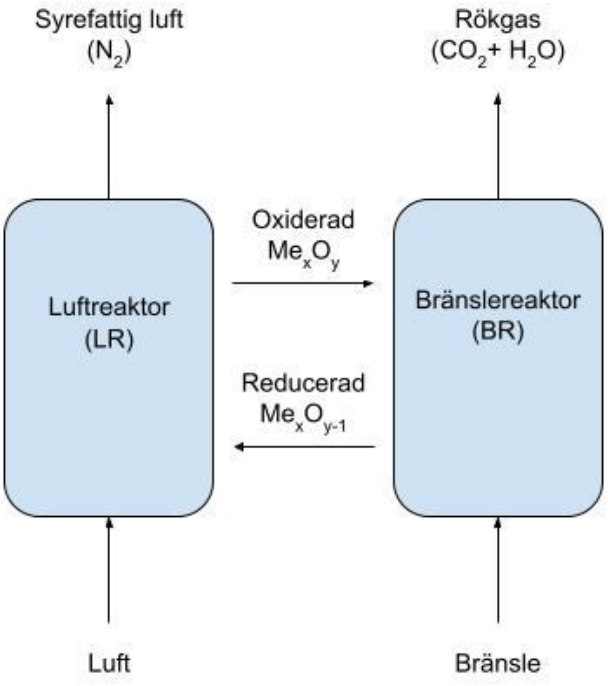
in i reaktorn som leder till ett minskat slitage av värmeöverförande ytor[9]. Dessa egenskaper gör den effektivare än en traditionell förbränningspanna med inert material, men för CCS krävs ett separationssteg då rökgasen inte bara innehåller koldioxid[9].

2.3 Chemical looping koncept

CL är en grupp av teknologier för att separera och fånga koldioxid vid förbränning och bränsleomvandling. Den här separationen fås därför CL delar upp förbränningen i två reaktorer. En luftreaktor och en bränslereaktorn som kan ses i figur(2). Med hjälp av ett syrebärande bäddmaterial såsom i OCAC, förflyttar man syret från luftreaktorn till bränslereaktorn. På detta vis kommer inte kvävet från luften inte i kontakt med bränslet[11]. Den här teknologi kan delas upp i 3 st huvudgrupper, CLC, Chemical looping gasification(CLG) och Chemical looping reforming(CLR). I avsnittet nedan beskrivs dessa teknologier mer i detalj.

2.3.1 Chemical looping combustion

För att kunna separera CO_2 från N_2 i luften i en traditionell förbränning behövs ett extra energikrävande steg[3]. CLC genererar samma mängd energi som en traditionell förbränning, men kan separera CO_2 från N_2 utan några energiförluster[12]. Den här unika fördel fås för att CLC processen gör så att kvävet aldrig kommer i kontakt med bränslet. Den inbyggda separationen fås utav hur CLC reaktorn är uppbyggd, istället för en reaktor delas reaktorn upp i två delar, se figur 2[13].



Figur 2: En schematisk bild över CLC, Där Me är syrebäraren.

De två reaktorerna är ihopkopplade fluidiserade bäddar där en syrebärare agerar som bäddmaterial.Syrebäraren i CLC är en metalloxid, antingen en naturlig mineral eller syntetiskt material med en möjlighet att oxideras och reduceras.[14] I vissa fall kan det vara

blandat med ett inert material så som AlO_3, ZrO_2 eller TiO_2 för att göra syrebäraren mer fysiskt stabilt[15]. I LR oxideras syrebäraren från luften och i BR reduceras den oxiderade syrebäraren av bränslet[13]. Oxidationen är exotermisk och energin den genererar kan användas till den endotermiska reduktionen i BR men främst till ren energiproduktion[16]. Efter reduktionen i BR kan sedan syrebäraren recirkuleras tillbaka till LR för att oxidera igen[15]. Detta samband går att uttrycka i ekvationerna (1) och (2)[17].

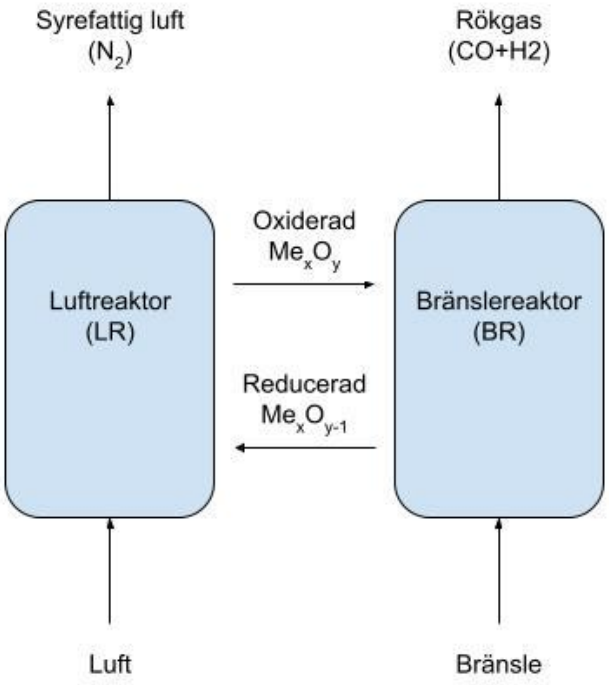
Reduktion: $C_nH_{2m} + (n+2m)Me_xO_y \rightarrow nCO_2 + mH_2O + (n+2m)Me_xO_{y-1}$ (1)

Oxidation : $O_2 + 2Me_xO_{y-1} \leftrightarrow 2Me_xO_y$ (2)

Eftersom syrebäraren tar upp O_2 från luften kommer aldrig bränslet i kontakt med N_2. Vilket gör att rökgasen från BR blir en gasström av CO_2 och H_2O utan någon N_2. Genom att sedan kondensera ut H_2O kan en gasström med enbart CO_2 fås ut vilket kan användas i CCS[16]. I CLC kan både en gas, ånga eller fasta material användas som bränsle. Gas är ett lättare bränsle att använda då inga restprodukter skapas i reaktorn där fasta material lämnar aska[18]. Detta för att askan kan leda till agglomeration som kan ändra fludiseringsegenskaper hos syrebäraren och försämra effektiviteten i processen[19]. Ett sätt att förhindra detta är att byta ut syrebäraren regelbundet vilket gör en billig syrebärare väldigt attraktiv i CLC[19].

2.3.2 Chemical looping gasification och Chemical looping reforming

CL systemet kan också användas till andra processer till exempel CLG och CLR. I figur 3 kan man se att systemet är näst intill identiskt med CLC systemet i figur 2. Det som skiljer CLG och CLR ifrån CLC är produkten rökgas, istället för koldioxid och vatten får man Syngas.



Figur 3: En schematisk bild över CLG/CLR, Där Me är syrebäraren.

Syngas är en blandning av CO och H_2 som beroende på sin sammansättning kan användas för tillverkning av flera olika bränslen med Fischer-tropsch syntes eller för kemikalieproduktion[20][21]. För att kunna producera syngas krävs en syrefattig miljö i BR. Detta kan uppnås antingen genom att minska cirkulationen eller att blanda ut bäddmaterialet av syrebärare med ett inert material [17]. Sambandet av dessa två system kan ses i ekvationerna (2) och (3), där oxidationen är densamma som i CLC[17].Vattengasreaktionen, ekvation (4) är en jämvikt som vid högre temperaturer går åt höger[22].Denna jämvikt är viktig då en påverkar sammansättningen av syngasen.

Reduktion: $C_nH_{2m} + nMe_xO_y \rightarrow nCO + mH_2 + nMe_xO_{y-1}$ (3)

Vattengasreaktionen: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ (4)

Skillnaden mellan CLG och CLR är bränslet som används. I CLR används en gas eller ånga som bränsle, men med en reformering i FR istället för en omvandling till CO_2 som i CLC[21]. I en CLG process används ett fast material, som kol eller biomassa[23][24][25]. Det fasta materialet i CLG introducerar samma problem som fasta material har i CLC. Som i CLC är en lösning att regelbundet byta ut syrebäraren, vilket gör billiga syrebärare väldigt attraktiva för CLG[19].

2.4 Syrebärare

Som nämnt tidigare är syrebäraren en metalloxid, mineral eller syntetiskt tillverkad. Dess funktion är att oxideras i kontakt med luft och reduceras i kontakt med bränslet. Det finns en del viktiga parametrar att tänka på vid val av syrebärare. Dessa är: Hög smältpunkt, hög reaktivitet med bränslet, hög mekanisk styrka, säker, miljövänlig, bra fluidiserande karakteristik och billig[14]. Tidigare experiment har visat att syrebärare i system med en temperatur nära dess smältpunkt gör den mjuk och leder till att den agglomererar och defluidiserar[14]. För syrebärare som skall användas till CLC är det också viktigt med dess förmåga att konvertera bränslegasen till CO_2 och H_2O, idealt till 100% [26].

Järnbaserade syrebärare har fått mycket uppmärksamhet då dom har visats på bra redox egenskaper[21]. I en termodynamisk analys av olika syrebärare drogs en slutsats att metalloxid paren; Fe_2O_3/Fe_3O_4, Cu_2O/Cu, Mn_3O_4 och NiO/Ni var de mest lämpade paren för CLC med metan som bränsle [27]. Järnbaserade syrebärare har också fördelen att dom är miljövänliga[21]

Syntetiskt tillverkade syrebärare menas att modifikationer har gjorts på syrebäraren för att anpassa den till CL processen. Detta kan vara att blanda syrebäraren med andra material som Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, SiO_2, TiO_2 och ZrO_2 för att öka reaktionsförmåga eller mekaniska styrka[18]. Fler metoder som undersöks är Spray-drying, Sol-gel, mekanisk mixing och Combustion synthesis[18]. Men för varje steg av modifikation ökar kostnaden på materialet. I ett system som CL med oundvikliga förluster av syrebärare till slitning, fragmentation, deaktivering och aska, kommer syrebärarens pris vara en viktig faktor för den ekonomiska hållbarheten av CL processer.[18] Av dessa anledningar ligger idag mycket fokus på det billigare alternativet, naturliga järnmineraler[18]. Dessa innehåller också en blandning orenheter som AL_2O, SIO_2, TiO_2, MgO och CaO[28], liknande hur det syntetiska alternativen

blandar in supportmaterial, vilket gör att vissa naturliga järnmineraler kan användas i CL processen utan dyra modifikationer[18]. Förarbetet som måste göras för att använda naturlig järnmalm är nedbrytning, silning och kalcinering[18]. Det har också uppmärksammats att naturlig järnmineraler har visat en liknande effekt till syntetiska järnbaserade syrebärare vid enkla förbehandlingar[18].

På senare tid har det gjorts flera experiment med mineraler/restprodukter. På grund av att de är väldigt billiga och har strukturer som är relevanta för en syrebärare. Den vanligaste är Ilmenit som har använts i 45% av experimenten i jämförelse med andra mineraler[14]. Ilmenit är en mineral och råvara från järnutbrytning, förutom till CL används den som pigment till målarfärg [29]. Sammansättning för Ilmenit i detta projektet är Fe och Ti baserad, de exakta värdena kan ses i tabell 1.

LD-slagg är en Ca och Fe baserad restprodukt från metallutvinning, för tillfället läggs den på deponi. Det som skiljer LD-slagg från Ilmenit och Järnsand är dess höga koncentration av Ca som kan ses i tabell 1. LD-slagg har i tidigare rapporter visat en drastisk minskning av reaktionsförmåga vid reducering av metangas[30].

Det tredje materialet som har testats är Järnsand från Boliden. Järnsand är en biprodukt från Bolidens koppartillverkning[30]. Kompositionen av ämnet är som det låter med en majoritet av Fe och SiO_2, hela kompositionen kan ses i tabell 1. I nuläget används järnsand som ett alternativt byggmaterial med fokus på dränering då dess egenskaper konkurrerar med bergkross[31]. Det har inte genomförts några tidigare syrebärarelaborationer med järnsand vilket gör det till ett intressant material att jämföra med Ilmenit och LD-slagg.

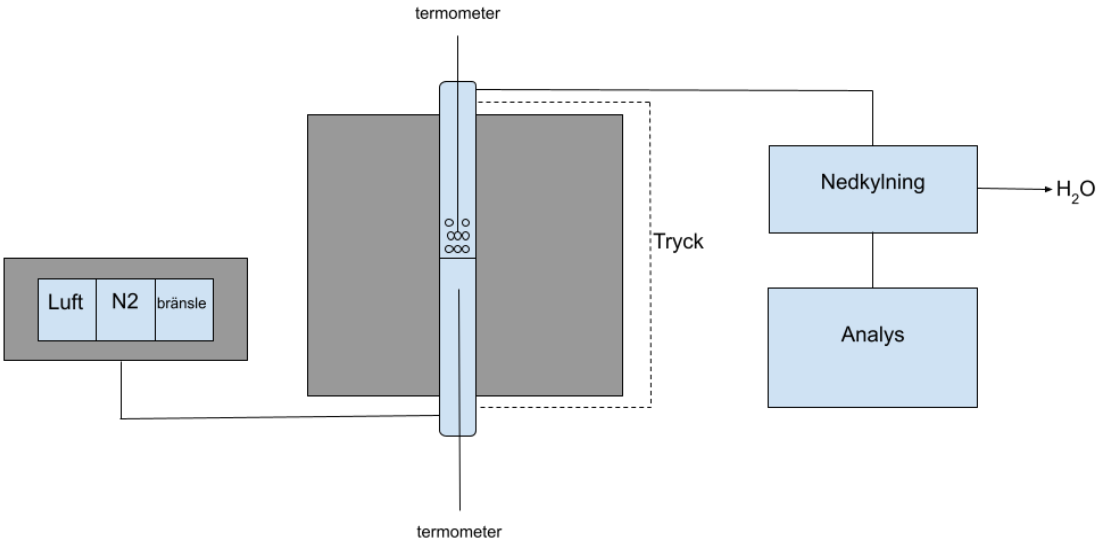
Tabell 1: Komposition av grundämnen i syrebärarna

Syrebärare/koncentration(vikt%)	Mn	Fe	Si	Al	Ca	Ti
Ilmenit	0.15	53.9	2.05	0.5	0.33	44.9
LD-slagg	3.6	24	10.2	1.3	49.5	1.1
Järnsand	0.35	35	16	2.39	2.3	0.13

3. Metod

3.1 Systembeskrivning och utförande

En överblick över systemet som används går att se i figur 4 och är designat för att kunna alternera mellan oxidation, inert och reduktion för att simulera ett CL system. För att försäkra sig att gasflödet inte kan blandas, används magnetiska ventiler som styrs elektroniskt. Reaktorn är av kvartsglas och kan motstå en temperatur på 1100 ˚C med en diameter på 22 mm och en höjd på 820 mm. För att hålla uppe bäddmaterialet användes en porös kvarts skiva som sitter 370 mm från botten. Reaktorn är monterad i en ugn, tillverkad av ElectroHeat Sweden AB.



Figur 4: Schematisk bild över systemet som användes

En lufttät koppling i botten av reaktorn för gasen in i reaktorn. En termogivare är införd från botten av reaktorn för att mäta temperaturen under den fluidiserade bädden. Tryckskillnaden mellan underdelen och överdelen av reaktorn mäts, den tryckskillnaden visar om bädden är fluidiserad eller inte. En termogivare införd från toppen av reaktorn mäter temperaturen i den fluidiserade bädden. På toppen sitter en lufttät koppling som för gasen vidare mot nedkylningen. På vägen till nedkylningen sitter en värmeslinga för att förhindra kondensation innan gasen nått kylaren. Kylaren som används är en M&C ECP1000, kylningen av gasen sker för att kondensera ut H_2O då analysator inte klarade av H_2O. När vattnet har kondenserat förs gasen vidare till analysatorn av modellen Rosemount^{TM} NGA 2000, som mätte upp koncentrationerna av CO_2, CO, CH_4 och O_2.

Efter experimenten för Ilmenit var avklarade slutade ugnen vi använde fungera. Detta gjorde att experimenten för Järnsand och LD-slag kördes på ett annat men liknande system. Detta innebar att ledningarna av gaserna och analysatorn inte var de samma som i systemet för Ilmenite. Samma reaktor användes och modellerna för ugn, kyl och analysator var dem samma.

3.2 Aktivering

Innan första experimenten för respektive syrebärare behövs en aktivering. Med en aktivering menas det att reducera och oxidera syrebäraren innan experimenten börjar. Detta görs då det uppmärksammats i tidigare rapporter att Ilmenit har haft en ojämn konverteringsgrad vid de första cyklarna[32][33][34]. För att uppnå en jämn konverteringsgrad aktiverades syrebärarna emot syngas på 900°C i 20s x 3 cyklar, där den blir fullt oxiderad mellan varje cykel.

3.3 Kontinuerlig reducering

Första experimentet som utfördes var för att hitta tider för när en bädd av 15 g Ilmenit hade reducerats till olika vikt%. För att uppnå detta placerades 15 g Ilmenit i reaktorn. Hela cykeln kan följas i tabell (2), där första steget var att oxidera syrebäraren med syntetisk luft(5% O_2 95% N_2). Detta gjordes tills analysatorn visade 5% syre i den utgående luftströmmen från reaktorn. Efter detta kördes en cykel som innehöll 2 steg av inert gas (N2) som delade upp reduktionen och oxidationen. Gasen i reduktionen var syngas eller metan och kördes i tidsintervaller av 10 mellan 10-60 s. Detta gjordes också vid olika temperaturer 850, 875, 900 och 950°C för att undersöka hur mycket vikt% reduceringen förändrades för både tid och temperaturer.

Tabell 2: En cykel av kalibrering reduktion

Fas	Tid	Gas in i reaktorn	Flöde (mL/min)
Oxidation	Tills utflödet visar 5% syre	Syntetisk luft (5%syre)	1000
Inert 1	180s	Kväve	900
Reduktion 1	0/10/20/30/40/50/60s	Syngas/Metan	600/450
Inert 2	180s	Kväve	900

3.4 Pulsering

För att få tydligare svar på reaktionens kinetik användes experimenten från och med detta pulsering. Pulsering menas att man kör ett kortare tidsspann av reducerande gas fler gånger, Ett exempel på hur detta ser ut finns i tabell 3, dock visas inte hela experimentet då 2/4/6s pulserna med en 60 s inertfas upprepas tills 10 pulser gjorts, med en sista inertfas på 180 s. Efter detta oxiderades syrebäraren fullt för att kunna börja på nästa cykel. Dessa 10 pulser tillsammans blir en pulsgrupp, anledningen till att 10 pulser valdes var för att det används vid ett tidigare experiment[26]. Om 0% viktreducering önskades innan pulsgruppen, skippades inert 1 och förreduceringen. Anledningen till att inertfasen var längre mellan oxidation och reducering var för att säkerhetsställa att ingen reaktion kunde ske i varken rören eller i analysatorn.

Tabell 3 Exempel på hur en pulsgruppcykel började.

Fas	Tid	Gas in i reaktorn	Flöde(mL/min)
Oxidation	Tills utflödet visar 5% syre	Syntetisk luft (5%syre)	1000
Inert 1	180 s	Kväve	900
Förreducering	0/10/20/30/40 s	Syngas	600
Inert 2	180 s	Kväve	900
Puls 1	2/4/6 s	Metan	450
Inert 3	60 s	Kväve	900
Puls 2	2/4/6 s	Metan	450

3.5 Utvärdering av data

För att få en uppfattning om kinetiken av syrebäraren är det främst bränslekonvertering man fokuserar på. Det fås utav CO_2 konvertering (γCO_2) och vikt% reduceringen (ω). Dessa kan beräknas i ekvation (5) respektive (9) och (10)[15].

$$\gamma CO_2 = \frac{yCO_2}{yCO_2 + yCO + yCH_4} \tag{5}$$

$$\gamma CO = \frac{yCO}{yCO_2 + yCO + yCH_4} \tag{6}$$

$$\gamma CH_4 = \frac{yCH_4}{yCO_2 + yCO + yCH_4} \tag{7}$$

I ekvation (5),(6) och (7) är yCO_2 andelen CO_2 i rökgasen, respektive för yCO och yCH_4. γ är alltså en procentsats av en specifik gas i rökgasen.

$$\omega = \frac{m}{m_{ox}} \tag{8}$$

$$\omega_{i,syngas} = \omega_{i-1} - \int_{t_0}^{t} \frac{nM_O}{m_{ox}}(2xCO_2 + xCO - xH_2)dt \quad (9)$$

$$\omega_{i,CH_4} = \omega_{i-1} - \int_{t_0}^{t} \frac{nM_O}{m_{ox}}(4xCO_2 + 3xCO - xH_2)dt \quad (10)$$

I ekvation (8),(9) och (10) är m_{ox} = vikt av fullt oxiderad syrebärare, m = vikt av syrebärare, n = gasflödet, M_O = molmassan för syre, x = är en koefficient för massbalansen i reaktionen med respektive bränsle och värdena för CO_2, CO och H_2 är tagna ifrån utgående rökgas. Ekvationerna (9) och (10) är nödvändiga för att räkna ut *ω,* kontinuerligt till hänsyn på tiden. Ekvation (9) används när bränslet är syngas och ekvation (10) används när bränslet är metan. För att gå djupare in i kinetiken för syrebäraren behövs reduktions hastigheten = r_ω, som fås av ekvation (11)[35].

$$r_\omega(t) = \frac{M_O}{m_{ox}} * (4nCO_2(t) + 3nCO(t) - 2nCO(t) * (\frac{nCO(t)}{nCO_2(t)} + 1) * \exp(-4.33 + \frac{4577.8}{T})) \quad (11)$$

M_O = molmassan för syre, m_{ox} = vikt av fullt oxiderad syrebärare, nCO = molmassa kolmonoxid ut, nCO_2 = molmassa koldioxid ut[35]. I ekvation(11) tar man hänsyn till ekvation(4), vattengasreaktionen. I Ekvation(12) är K = en jämviktskonstant för reaktionen och T = temperaturen, den används för att analysatorn inte kan detektera H_2 och är en ekvation för att räkna ut jämviktssambandet för ekvation 4 beroende på temperaturen[22]. För att ekvation(12) ska fungera antas det att vattengasreaktionen står i jämvikt[35].

$$K = \exp(-4.33 + \frac{4577.8}{T}) \quad (12)$$

Med r_ω värden kan vi sätta upp den i en kinetisk reaktion. r_ω värdet kommer att vara en funktion av temperaturen f(T), massviktsöverföringen f(*ω*) och oreagerad bränslegas f(C_g). Uttrycket finns i ekvation(13)[35].

$$r_\omega = f(T) * f(\omega) * f(C_g) \quad (13)$$

I denna allmänna ekvation(13) antas att f(T) är reaktionshastighets konstanten, k. För parametrarna f(*ω*) och f(C_g) används varsin kontant upphöjt med vektorerna för deras respektive påverkan på reaktionen. Ekvationen(13) kan då skrivas om till ekvation (14)[35].

$$r_\omega = k * \omega^e * C_g^f \quad (14)$$

Ekvationen(14) tar nu hänsyn till reaktionsordningen för f(T), *ω* och C_g i parametrarna k, e och f. För f(T) antogs att påverkan av temperaturen för kinetiken skulle följa Arrhenius ekvation(15) som är följande[35].

$$k = k_0 * \exp(\frac{-Ea}{T * \Re}) \tag{15}$$

Här är k_0 = frekvensfaktorn, Ea = aktiveringsenergi, $\Re$ = universella gaskonstanten (8.314472J/(mol K)) och T = temperaturen[35]. Ekvation(15) kan ersätta k i ekvation(14), den naturliga logaritmen tas också över ekvation(14) för att göra det lättare att räkna med, ekvation(16) fås då ut.

$$\ln(r_\omega) = \ln(k_0) - (\frac{Ea}{T * \Re}) + e * \ln(\omega) + f * \ln(C_g) \tag{16}$$

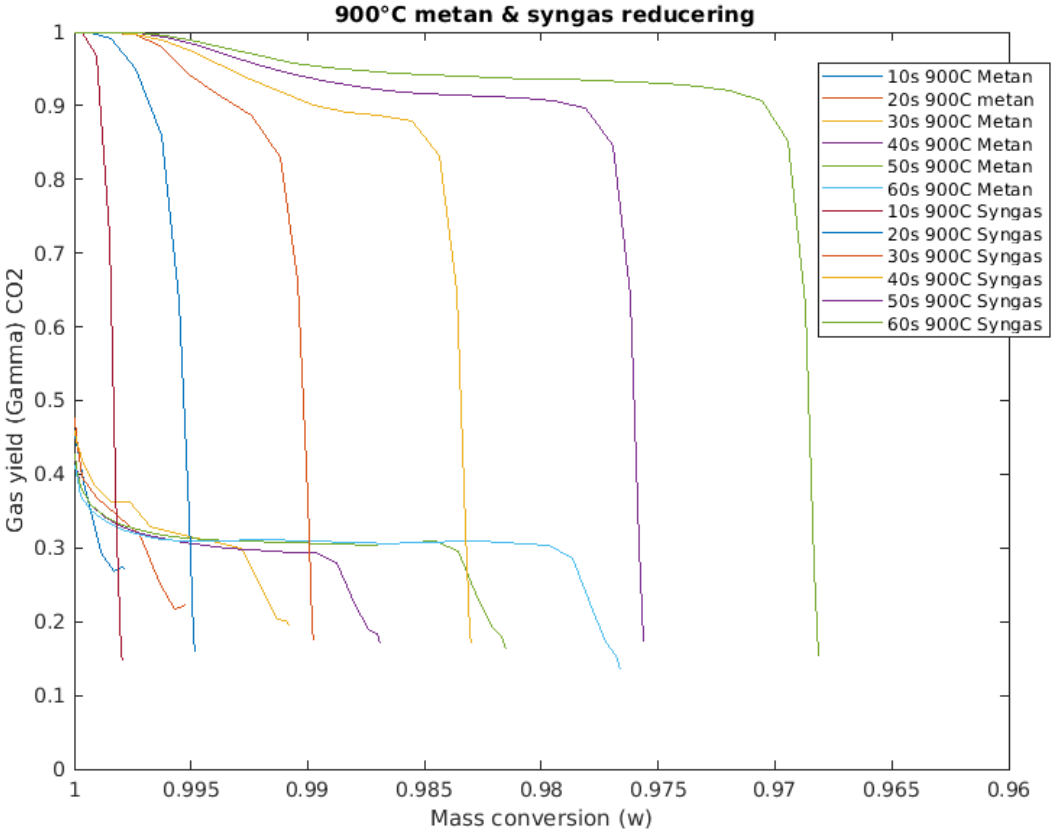
I ekvation(16) används medelvärdet för både T, ω och C_g för varje puls. r_ω räknas ut av arean under varje enskild puls från ekvationerna(10) och (11). Detta gör att det nu finns 4 okända konstanter k_0, Ea, e och f. Dessa kalkyleras med minsta kvadratroten. Med dessa konstanter kan ett teoretiskt r_ω räknas ut inom intervallet experimenten utförs på.

4. Resultat och diskussion

4.1 Metan mot syngas

Här testades reduceringseffektiviteten av syngas och metan med Iliminite som syrebärare. Detta gjordes för att hitta det mest effektiva sättet att reducera bäddmaterialet till olika reducerade tillstånd inför pulseringsexprimenten. Dessa experiment gjordes vid 900 C och reduceringen skedde i 10 till 60 sek med 10 sek intervaller.

I figur(5), under är alla dessa körningar plottade med ekvation 5 för att räkna ut γ och ekvation 7 för ω. Här syns det tydligt att bränslekonverteringen γ är högre för alla syngas reduceringar. Detta är rimligt då syngas är en mycket mer reaktiv gas än vad metan är.



Figur 5: Jämförelse av syngas och metan reducering

I tabell(4) jämförs den massbaserade omvandlingsgraden, ω för det olika körningarna. Vid 10 s har metan och syngas reducerat Ilmenite ungefär lika mycket, metan har till och med reducerat aningen mer, det finns två faktorer som gör att detta kan ske fast γ värdet är mycket lägre för metan gentemot syngas som kan följas i figur(5).
Den första faktorn handlar om hur γCO_2 räknas ut i ekvation (5). För syngas som bränsle i ekvation(5) är CO_2 den enda gasen som bildats, CO är bränslet och då ingen CH_4 bildats är den orelevant. Då CO_2 är den enda gasen som bildas för syngas i ekvation(5) blir täljaren all gas som har bildats. Men när CH_4 är bränsle bildas både CO_2 och CO. Detta gör att när γCO_2 räknas ut för CH_4 med ekvation(5) är inte all gas som bildats i täljaren då CO bara står

i nämnaren. Detta gör att så länge CO bildas när CH_4 är bränsle kommer γCO_2 för CH_4 vara lägre än γCO_2 för syngas, om båda gaserna reducerat syrebäraren lika mycket.

Reaktionsbalans för syngas: $2O + CO + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (17)

Reaktionsbalans för metan: $4O + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (18)

Den andra faktorn är syret som krävs för att omvandla syngas respektive CH_4. För Syngas enligt ekvation(17) krävs 2 O för att få ut 1 CO_2 och 1 H_2O. För CH_4 enligt ekvation (18) krävs 4 O för att få ut 1 CO_2 och 2 H_2O. Eftersom dubbelt så mycket H_2O produceras för CH_4 i jämförelse med syngas kommer γCO_2 för CH_4 vara lägre än för syngas, om båda reducerat lika mycket då mer O har gått åt till H_2O för CH_4 omvandlingen.

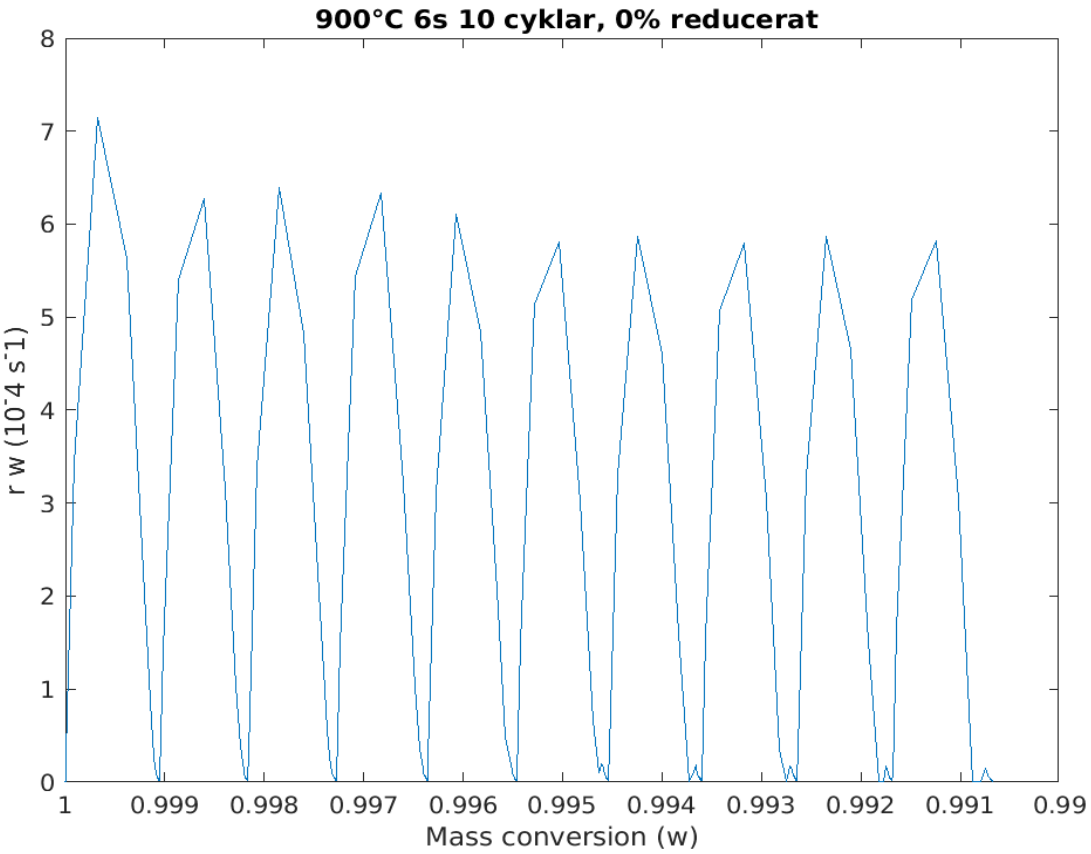
Både tabell(4) och figur(5) visar tydligt att desto längre körningar som görs desto mer effektiv är syngas i jämförelse med metanen. För att spara på tid togs beslutet att använda syngas vid förreduceringarna. Beslutet togs också att inte använda 50 och 60 s för att det reducerade över intervallet 0-2%viktreducering och för att undvika defludisering.

Tabell 4: Jämförelse av $\Delta\omega$ för syngas och metan i Ilmenite vid 900°C

	10 s	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s
syngas	0.00204	0.00518	0.0102	0.0170	0.244	0.0318
metan	0.00216	0.00478	0.00922	0.0131	0.0185	0.0234

4.2 Pulseringsmetod och uteslutande av parametrar

Pulseringar med metan gjordes för att få ut mer data till kinetiken av syrebäraren och förhindra back-mixing i analysatorn. Som nämnt i metoden gjordes 10 st pulser per pulsgrupp av respektive temperatur och massomvandling. För att minimera back-mixing gjordes beslutet att jämföra 2, 4 och 6 sekunder långa pulser. Vid beräkningar av reaktionshastigheten ekvation (11), uppmärksammades små uppgångar under inertfasen för 6s pulserna, detta kan följas i figur(6). En förklaring till detta kan vara att det sker back-mixing under inertfasen då en reaktionshastighet mätts upp.



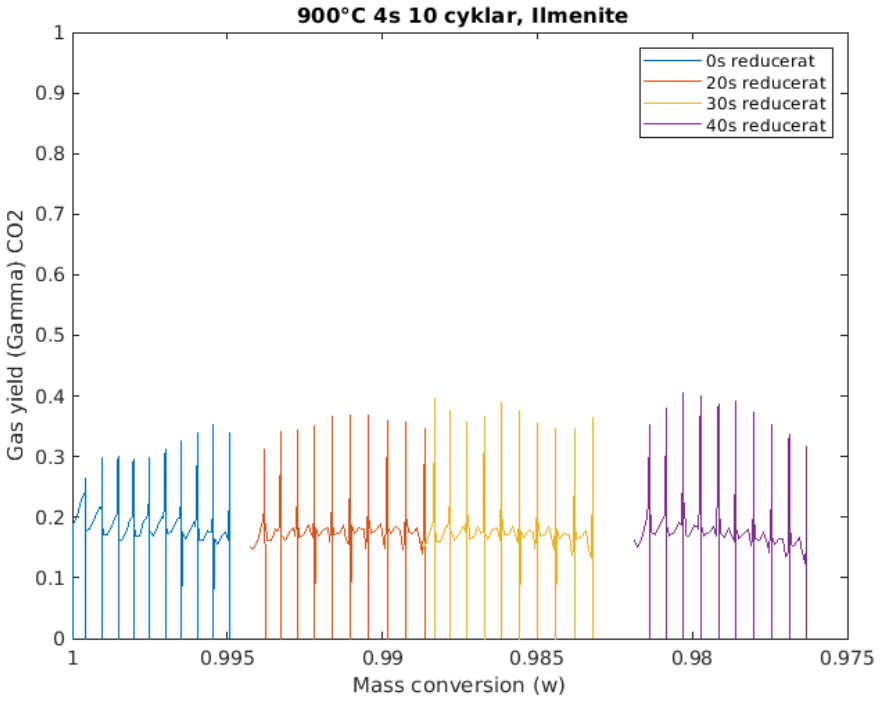
Figur 6: Reaktionshastigheten för ilmenite vid 0s reducering med metan som bränslegas.

Med den datan togs beslutet att 6 sekunder visade upp möjlig back-mixing i figur(6), detta gjorde den bortvald ifrån fortsatta experiment. Både 2 s pulsen och 4 s pulsen gav givande resultat som var konsekventa, men för att spara tid till att utföra labbar på alla syrebärarna valdes 4s pulsen i fortsatta försök. Skillnaden i koncentration koldioxid per puls kan bero på att syrebäraren blir mer och mer reducerad. En annan faktor kan vara att programmet vi använt för att mäta av från analysatorn mäter en datapunkt varannan sekund +- millisekunder som gör att varje datapunkt har en liten differens på uppsättningen av gaskoncentrationen.

4.3 Experiment med Ilmenit som syrebärare

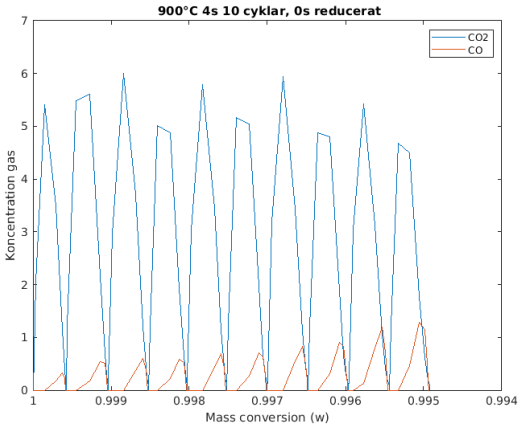
I figur(7) och (8) kan resultatet från omvandling vid 900°C med 4 s långa pulser följas vid olika förreducerade ω. Det figur(7) visar är att γ är konstant inom och mellan pulsgrupperna och är oberoende på hur långt den redan är förreducerad inom intervallet av $0.975 < \omega < 1$.

De toppar som är i slutet av varje puls i figur(7) är irrelevanta för att gamma är en kvot enligt ekvation 5 och de skapas av låga värden som delas med varandra, man kan även se att ω ej förändras i dessa toppar vilket bevisar att syrebäraren inte har reducerats under dem. Detta ger att γ för Ilmenite emot metan är ungefär 20%. Vid en jämförelse mellan figur(5), och figur(7) Så skiljer sig γ ifrån det kontinuerliga experimentet (30%) med pulseringen. Det borde inte vara någon skillnad mellan γ pulsering och kontinuerlig och behöver därför undersökas i fler experiment för att förstå varför detta resultatet har fåtts.

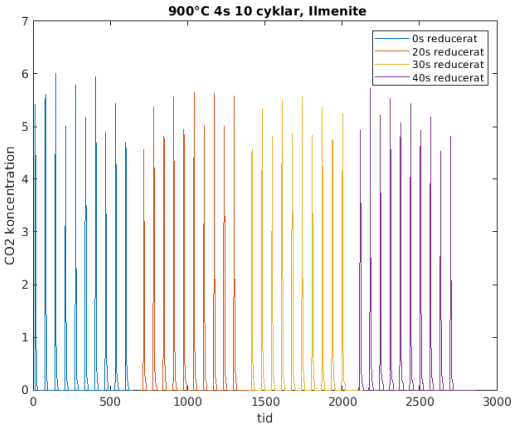


Figur 7: Gas koncentrationen γCO2 emot massbaserade omvandlingsgraden *ω,* för pulseringar av metan på Ilmenite vid 0, 20, 30 och 40s förreducering av syngas.

Det kan även följas i figur(9) som även visar att koncentrationen koldioxid som mäts upp är 5.4% +- 0.5 per puls. Då koldioxid koncentrationen sjunker något vid en mer reducerad syrebärare ökar även kolmonoxid i analysatorn detta kan följas i figur(8). Detta gör att mass omvandlingen förblir den samma inom intervallet $0.975 < \omega < 1$ per puls och att ω inom det intervallet ej har någon påverkan för Ilmenits reaktionsförmåga för omvandling av metan.



Figur 8 :Jämförelse av CO2 och CO bildning i Ilmenit vid pulsering av Metan.



Figur 9 : Koldioxidkoncentration för metanpulsering i Ilmenit vid 0, 20, 30 och 40s förreducering av syngas.

Tabell 5: Δω för pulsgrupperna för ilmenit vid olika temperaturer och förreduceringar

Temperatur [°C]/Syngas reducerings tid [s]	0	20	30	40
850	0.00171	0.0016	0.00174	0.00178
875	0.00305	0.00217	0.00237	0.0025
900	0.00508	0.00562	0.00558	0.00556
950	0.0074	0.00757	0.00848	0.00865

I tabellen (5) ovan, syns påverkan temperaturen har på reduceringen av syrebäraren. Ökad temperatur ger en ökad reducering, liknande resultat har även visats i andra rapporter för chemical looping[30][35]. Den visar även att ω är jämn över de olika temperaturerna vilket betyder att pulsgrupperna är oberoende på hur långt de reducerats. Något som man kan uppmärksamma är att 30 och 40s förreducerat på 950°C har en större avvikelse i reducering.

4.4 Experiment med LD-slagg som syrebärare

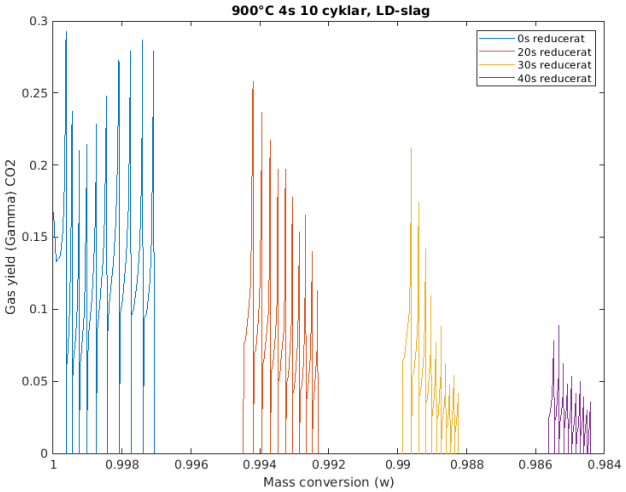
I tabell (6) visas metanpulsgrupperna som gjordes i LD-slagg. Här är dock 850°C, 20 s bara 9 pulser då ett fel uppstod under laborationen.

Tabell 6: Δω för pulsgrupperna för LD-slagg vid olika temperaturer och förreduceringar

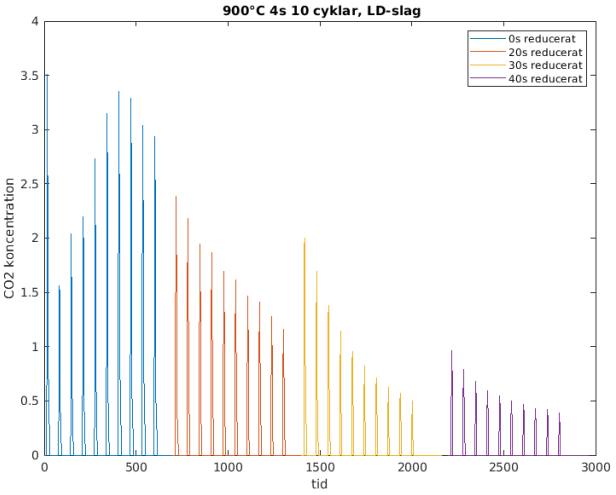
Temperatur [°C]/Syngas reducerings tid [s]	0	20	30	40
850	0.00113	0.000864*	0.000608	0.0003
875	0.0021	0.00117	0.000695	0.000466
900	0.00293	0.002165	0.00162	0.00122
950	0.00524	0.00376	0.00261	0.00232

* 850 °C, 20 s är bara 9 pulser.

Om man jämför varje kolumn för sig i tabell (6) ser man tydligt trenden att pulsgruppernas reduceringen ökar vid högre temperaturer. Om man jämför varje rad för sig verkar det som att ω har en påverkan för LD-slagg, då metanpulsgrupperna reducerar mindre vid ett mer reducerat tillstånd. Detta är en stor skillnad till Ilmenite som hade en konstant reducering i intervallet 0-2% viktreducering. Detta går också tydligt att se i figur(10) och (11) där γ och CO_2 koncentrationen minskar vid lägre ω.



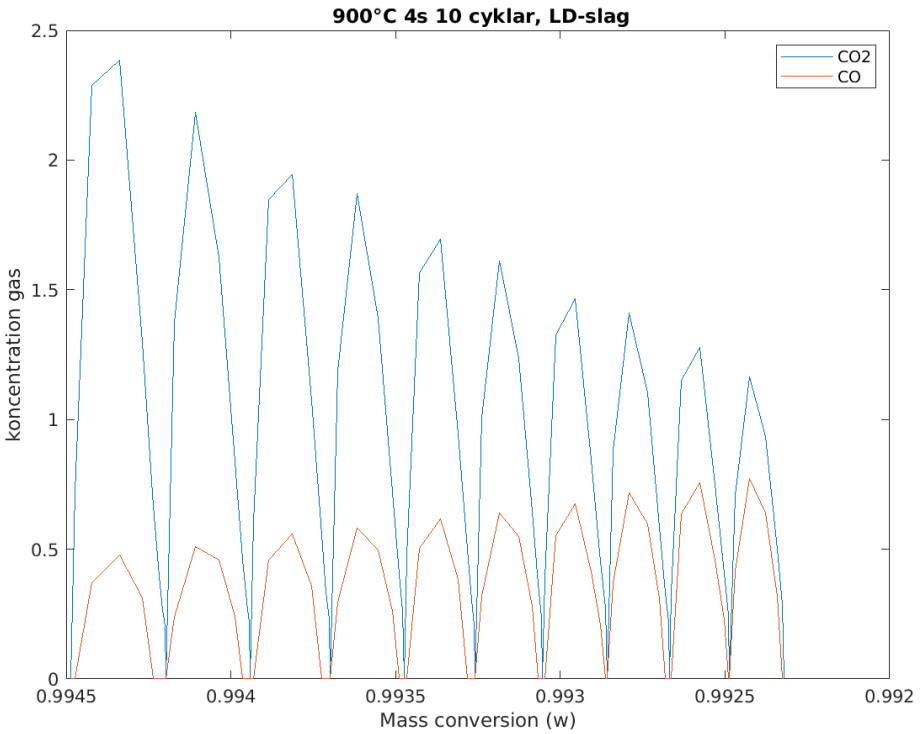
Figur 10: Gas koncentrationen γCO_2 emot massbaserade omvandlingsgraden *ω,* för pulseringar av metan i LD-slagg vid 0, 20, 30 och 40s förreducering av syngas.



Figur 11: CO_2 för metanpulsering i LD-slagg vid 0, 20, 30 och 40s förreducering av syngas.

I figur(10) och (11) kan man se att pulserna vid 0 s reducerat går både γ och koncentrationen ner efter den första pulsen. Detta var något som bara observerades för 900 och 950°C för LD-slagg. För att förklara fenomenet krävs vidare experiment.

Det mest intressanta i figur(10) och (11) är att den första pulsen i varje pulsgrupp ger högre γ och CO_2 koncentration i jämförelse med de sista pulserna för den föregående pulsgruppen, tex har de första pulserna för 30s ett högre γ än de sista pulserna för 20s. Detta motskrider vad tabell(6) visade, då ett lägre Δω bör ge lägre γ eller CO_2 koncentration. Anledningen till varför denna ökningen sker behöver undersökas mer, men en hypotes är att syngas som körs innan varje ny pulsgrupp på något sätt hjälper till att göra LD-Slagg mer reaktiv.
.

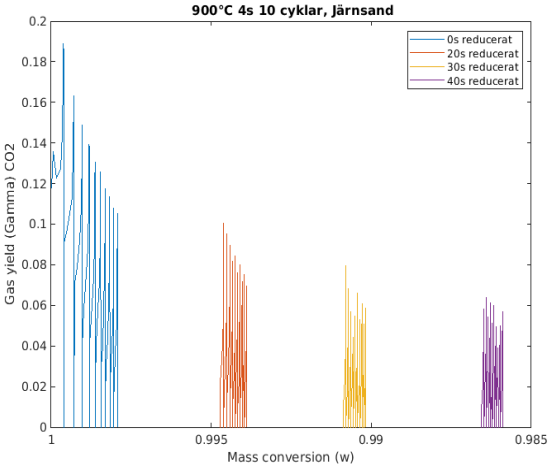


Figur 12: Jämförelse av CO_2 och CO bildning i LD-slagg vid pulsering i metan.

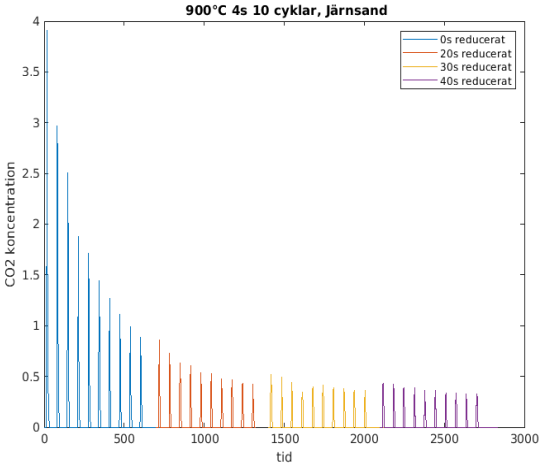
I figur(12) ovan syns CO_2 mot CO, Där CO ökar vid ett mer reducerat tillstånd och CO_2 minskar. Detta sker eftersom miljön i reaktorn blir mer syrefattigt vilket leder till mer ofullständig omvandling. CO är dock fortfarande låg i jämförelse med CO_2 så ett mer syrefattig miljö bör undersökas för att kunna köra CLR i LD-slagg.

4.5 Experiment med Järnsand som syrebärare

Järnsand visar en tydlig trend i sitt betende med beroende på ω, när ω minskar sjunker γCO_2 och CO_2 som kan följas i både figur(13) och (14). Detta kan bero på dess sammansättning, då järnsand utöver järnet har en högre andel ickereaktivt material till skillnad från Ilmenit . Vilket kan leda till att dess struktur har mindre andel reaktiva syre som skapar en syrefattigare miljö.



Figur 13: Gas koncentrationen γCO_2 emot massbaserade omvandlingsgraden ω, för pulseringar av metan i Järnsand vid 0, 20, 30 och 40s förreducering av syngas.



Figur 14: CO_2 för metanpulsering i Järnsand vid 0, 20, 30 och 40s förreducering av syngas.

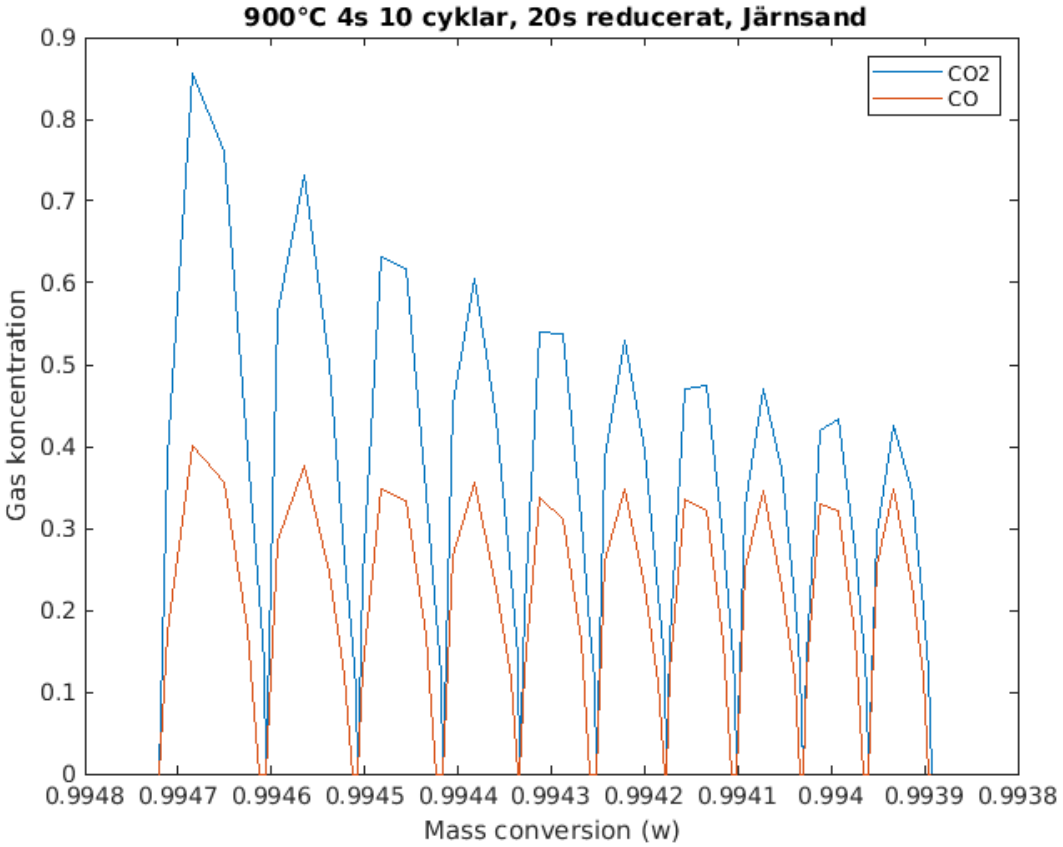
Järnsand får en högre reaktivitet vid högre temperaturer som kan följas i tabell (7). Det finns en avvikelse på 875°C för 0 och 20s reducerat, där den reducerade ned mindre än vid 850 C vid respektive tid, detta är en avvikelse som kan uppstå vid mätning av gaser på grund av dess flyktighet. I tabellen kan man även se att det finns en tydlig påverkan av hur långt järnsand blivit reducerad. Då pulsgruppen sjunker i total reducering beroende på hur länge den blivit förreducerad.

Tabell 7: $\Delta\omega$ för pulsgrupperna för Järnsand vid olika temperaturer och förreduceringar

Temperatur [°C]/Syngas reducerings tid [s]	0	20	30	40
850	0.00161	0.00043	0.000299	0.00028
875	0.00124	0.000378	0.000319	0.000305
900	0.00207	0.000827	0.000706	0.000667
950	0.00268	0.002	0.00152	0.000984

I figur(15) kan man se att CO-bildningen är konstant över de tio pulserna mellan 0.99475 > ω > 0.9399, samtidigt som CO_2 minskar. Detta tyder också på att järnsand innefattar en mer

syrefattig miljö. En hypotes är att det inte sker full omvandling av CO_2 på grund av syrebrist och att det istället sker en reformering i kontakt med metan.



Figur 15: Jämförelse av CO_2 och CO bildning i Järnsand vid pulsering i metan.

4.6 Reaktionshastigheter och dess parametrar

I tabell (8) sammanställdes all mätdata från de olika syrebärarna med minsta kvadratroten från ekvation (16).

Tabell 8: Sammanställning av log k_0, Ea, e och f.

	Ilmenit	Järnsand	LD-slagg
k_0	0.53	$3.61e^{10}$	$1.2e^{9}$
Ea	19015.96	347469.68	227944.96
e	-34.21	206.52	242.21
f	0.73	-1.42	1.59

Ea för alla dessa tre hamnar inom samma storleksordning vilket visar på att dessa värdena verkar rimliga. Ilmenit hade den lägsta aktiveringsenergin vilket speglar testerna vi gjorde då den reagerade mest med både metan och syngas. Det låga Ea värdet är också kopplat med ett lågt k_0 vilket är rimligt då de tar ut varandra i ekvation(15) när k beräknas. Detta är också

sant för Järnsand och LD-slagg där ett större värde på aktiveringsenergin och ett större k_0 tar ut varandra.

Ilmenit får ett negativt värde på e som är reaktionsordningen för ω, detta tyder på att omega har nära till noll inverkan på reduceringen vilket stämmer överens med experimenten som gjorts. Även fast den är negativ borde konstanten i praktiken vara närmare 0.

Reaktionsordningen för Cg, f är ett negativt värde för Järnsand. Detta värde borde inte vara negativt. Detta pekar också på att att en reformering skett istället för förbränning, då ekvation(11) är framtagen för att beräkna en förbränning.

Det teoretiska k värdet fås fram med ekvation(14). Eftersom k bara är beroende av temperaturen fås ett intervall mellan 850-950°C. Här var LD-slagg störst med ett intervall på 0.0317-0.22. Ilmenit hade ett liknande men lite mindre värde med ett intervall på 0.0069-0.0077. Järnsand avvek däremot mycket från det två andra syrebärarna med ett intervall på 1.1e-6 - 2.2e-5. Detta kan vara ännu en indikation att det i högre grad sker reformering i Järnsand.

5. Slutsats

Alla syrebärarna visade på en ökad reaktionsförmåga i samband med ökad temperatur.

Ilmenit var den syrebärare som var mest reaktiv till metan och hade högst CO_2 och CO koncentration utav de 3 syrebärarna. Ilmenit var även den enda av syrebärarna vars reaktionsförmåga inte förändrades med avseende på omega inom $1>\omega>0.975$.

Både Järnsand och LD-slag hade en drastisk minskning i reaktionsförmåga då syrebäraren inte längre var fullt oxiderad.

Ilmenits resultat gör den till den bästa kandidaten för användning i CLC då den har högst och konstant γCO_2 inom $1>\omega>0.975$.

Järnsand har många indikationer på att det inte sker full omvandling till CO_2 utan mer troligt en reformering av metan men har ändå en lägre CO koncentration än Ilmenite och LD-slag.

Då både Ilmenit och LD-slagg visade på god omvandling av metan fick de även mer rimliga värden för de olika kinetik parametrarna.

För att få en djupare förståelse för vilken syrebärare som är mest anpassad för CLR/CLG, rekommenderas en syrefattigare miljö för att inte få full omvandling till CO_2.

6. Källförteckning

[1] S. Tanzer, K. Blok, A. Ramírez, “Can bioenergy with carbon capture and storage result in carbon negativ steel?,” *International Journal of Greenhouse Gas Control,* vol 100, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103104.

[2] N. Jaoua, “Global CO_2 emissions mathematical modelling to meet the 2015 Paris Agreement on Climate Change,” *International journal of Global Warming,* vol 21, no. 4, pp 1758-2083, 2020. https://doi.org/10.1504/IJGW.2020.107868

[3] M. Hossain, H. Lasa, “Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO2 separations—a review.” *Chemical Engineering Science*, vol 63, pp 4433-4451, 2008. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.028.

[4] X. Wang, Y. Gong, X. Wang, B. Jin, “Experimental and kinetics investigations of separated-gasification chemical looping combustion of char with an iron ore as the oxygen carrier,” *Fuel Processing Technology*, vol 210, 2020. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106554.

[5] D. Yamaguchi, L. Tang, J. Orellana, T. Hadley, S. Bhattacharya, K. Lim, “Characterisation of Australian ilmenite oxygen carrier during chemical looping combustion of victorian brown coal,” *Fuel Processing Technology,* vol 213, 2021. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106669.

[6] O. Omoregbe, A. Mustapha, R. Steinberger-Wilckens, A. El-Kharouf, H. Onyeaka, “Carbon capture technologies for climate change mitigation: A bibliometric analysis of the scientific discourse during 1998–2018”, *Energy Reports*, vol 6, pp 1200-1212, 2020. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.05.003.

[7] J. Kemper, “Biomass and carbon dioxide capture and storage: A review”, *International Journal of Greenhouse Gas Control,* vol 40, pp 401-430, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.012.

[8] M. Bui, C. Adjiman, J. Wilcox, N. Mac Dowell, “Carbon capture and storage (CCS): the way forward”, *Energy Environ.Sci.,* vol 11, pp1062-1176, 2018. DOI: 10.1039/C7EE02342A

[9] M. Rydén, M. Hanning, A. Corcoran, F. Lind, “Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) of Wood Chips in a Semi-Commercial Circulating Fluidized Bed Boiler Using Manganese Ore as Bed Material.”, *Appl. Sci.,* vol 6, 2016. https://doi.org/10.3390/app6110347

[10] I. Staničić, T. Mattisson, R. Backman, Y. Cao, M. Rydén, “Oxygen carrier aided combustion (OCAC) of two waste fuels - Experimental and theoretical study of the interaction between ilmenite and zinc, copper and lead.”, *Biomass and Bioenergy,* vol 148, 2021
https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106060.

[11] L. Fan, L. Zeng, S. Luo, “Chemical-looping technology platform”, *AIChE journal,* vol 61, pp 2-22, 2015.
https://doi.org/10.1002/aic.14695

[12] A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson, “A fluidized-bed combustion process with inherent CO2 separation; application of chemical-looping combustion”, *Chemical Engineering Science,* vol 56, pp 3101-3113, 2001.
https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0.

[13] Y. Wang, X. Tian, H. Zhao, K. Liu, “The use of a low-cost oxygen carrier prepared from red mud and copper ore for in situ gasification chemical looping combustion of coal”, *Fuel Processing Technology*, vol 205, 2020.
https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106460.

[14] S. Abuelgasim, W. Wang, A. Abdalazeez, “A brief review for chemical looping combustion as a promising CO2 capture technology: Fundamentals and progress”, *Science of The Total Environment,* vol 704, 2021.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142892.

[15] H. Leion, V. Frick, F. Hildor, “Experimental Method and Setup for Laboratory Fluidized Bed Reactor Testing.”, *Energies*, 2018.
https://doi.org/10.3390/en11102505.

[16] D. Yamaguchi, L. Tang, J. Orellana, T. Hadley, S. Bhattacharya, K. Lim, “Characterisation of Australian ilmenite oxygen carrier during chemical looping combustion of Victorian brown coal”, *Fuel Processing Technology,* vol 213, 2021.
https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106669.

[17] T. Mattisson, M. Keller, C. Linderholm, P. Moldenhauer, M. Rydén, H. Leion, A. Lyngfelt, “Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development”, *Fuel Processing Technology*, vol 172, pp 1-12, 2018.
https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.016.

[18] M. Matzen, J. Pinkerton, X. Wang, Y. Demirel, “ Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: A review”, *International Journal of Greenhouse Gas Control,* vol 65, pp 1-14, 2017
https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.08.008.

[19] A. Giuliano, I. Funcia, R. Pérez-Vega, J. Gil, K. Gallucci, “Novel Application of Pretreatment and Diagnostic MEthod Using Dynamic Pressure Fluctuations to Resolve and Detect Issues Related to Biogenic Residue Ash in Chemical Looping Gasification” *Recent Advances in Fluidized Bed Hydrodynamics and Transport Phenomena*, vol 8, 2020. https://doi.org/10.3390/pr8091137

[20] S. Bernesson, S. Ahlgren, “Synthesis gas from agricultural feedstock - A review of possible technical pathways” *The Swedish Knowledge Centre For Renewable Transportation Fuels*, 2013. https://f3centre.se/app/uploads/f3-Report-2013-24_Synthesis-gas-from-agricultural-feedstock_151126.pdf

[21] C. Lu, R. Xu, I. Muhammed, X. Zing, Y. Wei, X. Qi, K. Li, “Thermodynamic evolution of magnetite oxygen carrier via chemical looping reforming of methane” *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol 85, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103704.

[22] F. Bustamante. R. Enick, A. Cugini, R. Killmeyer, B. Howard, K. Rothenberger, M. Ciocco, B. Morreale, S. Chattopadhyay, S. Shi, “High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction”, *AIChE journal*, vol 50, no. 5, pp 1028-1041, 2004. https://doi.org/10.1002/aic.10099

[23] Y. Wang, X. Tian, H. Zhao, K. Liu, “The use of a low-cost oxygen carrier prepared from red mud and copper ore for in situ gasification chemical looping combustion of coal”, *Fuel Processing Technology*, vol 205, 2020. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106460.

[24] Z. Hu, Z. Miao, H. Chen, J. Wu, W. Wu, Y. Ren, E. Jiang, “ Chemical looping gasification of biochar to produce hydrogen-rich syngas using Fe/Ca-based oxygen carrier prepared by coprecipitation”, *Journal of the Energy Institute*, vol 94, pp 157-166, 2021. https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.12.006.

[25] O. Condori, F. García-Labiano, L. Diego, M. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, “Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kWth unit”, *Chemical Engineering Journal*, vol 405, 2021. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126679.

[26] M. Johansson, T. Mattisson, A. Lyngfelt, A. Abad, “Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies”, *Fuel*, vol 87, issue 6, pp 988-1001, 2008. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.010.

[27] E. Jerndal, T. Mattisson, A. Lyngfelt, “Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion”, *Chemical Engineering Research and Design*, vol 84, issue 9, pp 795-806, 2006
https://doi.org/10.1205/cherd05020.

[28] D. Li, R. Xu, X. Li, Z. Li, X. Zhu, K. Li, “Chemical Looping Conversion of Gaseous and Liquid Fuels for Chemical Production: A Review”, *Energy Fuels*, vol 34, issue 5, pp 5381-5431, 2020.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01006

[29] H. King, “Ilmenite, A black iron titanium oxide mineral. The primary ore of titanium, source of titanium dioxide”.
Hämtat 10/03-2021 ifrån: https://geology.com/minerals/ilmenite.shtml

[30] V. Purnomo, D. Yilmaz, H. Leion, T. Mattisson, “Study of defluidization of iron- and manganese-based oxygen carriers under highly reducing conditions in a lab-scale fluidized-bed batch reactor”, *Fuel Processing Technology*, vol 219, 2021.
https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106874.

[31] “Vad är Järnsand?”
Hämtat 07/04-2021 ifrån: http://jarnsand.boliden.com/jarnsand/

[32] G. Schwebel, H. Leion, W. Krumm, “Comparison of natural ilmenite as oxygen carriers in chemical-looping combustion and influence of water gas shift reaction on gas composition”, *Chemical Engineering Research and Design*, vol 90. No. 9, pp 1351-1360, 2012.
https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.017

[33] J. Adánez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán. L. Diego, F. García-Labiano, “Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion”, *Energy fuels,* vol 24, no. 2, pp 1402-1413.
https://doi.org/10.1021/ef900856d

[34] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jermdal, T. Mattisson, “The use of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion”, *Chemical Engineering Research and Design*, vol 86, no. 9, pp 1017-1026, 2008.
https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.03.019

[35] G. Schwebel, S. Sundqvist, W. Krumm, H. Leion, “Apparent kinetics derived from fluidized bed experiments for Norwegain ilmenite as oxygen carrier”, *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol 2, no. 2, pp 1131-1141, 2014.
https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.013