

Openbaar Eindrapport Thermochemische Recuperatie in de industrie

M. van der Pal

November 2016
ECN-E--16-057



Verantwoording

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken. Subsidieregeling energie en innovatie (SEI), Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Contact en verkrijgbaarheid rapport

Exemplaren van dit rapport zijn te verkrijgen via de ECN website (www.ecn.nl) onder het kopje publicaties. Deze website kan ook worden gebruikt voor contact met de auteur(s) van deze rapportage.

“Hoewel de informatie in dit rapport afkomstig is van betrouwbare bronnen en de nodige zorgvuldigheid is betracht bij de totstandkoming daarvan kan ECN geen aansprakelijkheid aanvaarden jegens de gebruiker voor fouten, onnauwkeurigheden en/of omissies, ongeacht de oorzaak daarvan, en voor schade als gevolg daarvan. Gebruik van de informatie in het rapport en beslissingen van de gebruiker gebaseerd daarop zijn voor rekening en risico van de gebruiker. In geen enkel geval zijn ECN, zijn bestuurders, directeuren en/of medewerkers aansprakelijk ten aanzien van indirecte, immateriële of gevolgschade met inbegrip van gederfde winst of inkomsten en verlies van contracten of orders.”



Inhoudsopgave

1	Gegevens project	5
2	Inhoudelijk eindrapport	6
	Samenvatting	6
2.1	Inleiding	6
2.2	Doelstelling	7
2.3	Werkwijze	7
2.4	Project Resultaten	7
2.5	Mogelijkheden spin-off en vervolgactiviteiten	15
2.6	Discussie, conclusies en aanbevelingen	15

1

Gegevens project

Project nummer: TEMW130004
Project titel: Thermochemische recuperatie in de industrie
Penvoerder en medeaanvragers: ECN
Project periode: 01/01/2014 – 31/12/2014

2

Inhoudelijk eindrapport

Samenvatting

In dit rapport is gekeken naar de technische en economische haalbaarheid van thermochemische recuperatie van hoge temperatuur restwarmte in de industrie. Het omzetten van restwarmte in hoog calorische brandstoffen leidt netto tot energiebesparing. De resultaten zijn verkregen op basis van gegevens uit de literatuur, gesprekken met de industrie en model berekeningen. Hieruit blijkt dat TCR een technisch haalbare oplossing is voor energie besparing in met name de sectoren staal en glas waar er restwarmte van voldoende hoge temperatuur beschikbaar is. Het gebruik van sorbentia in het TCR proces, om daarmee de restwarmte nog beter te benutten, blijkt geen toegevoegde waarde te leveren. Binnen Nederland wordt het energie besparingspotentieel geschat op 8 PJ per jaar.

2.1 Inleiding

Binnen de sector industrie zijn er diverse processen die hoge temperatuur warmte vereisen en zodoende ook mogelijk hoge temperatuur restwarmte produceren. Het efficiënt gebruiken van deze warmte blijkt in de praktijk vaak lastig. Thermochemische recuperatie (TCR) is een proces dat gebruik kan maken van deze hoge temperatuur industriële restwarmte door middel van de chemische omzetting van relatief laagcalorische brandstoffen naar hoogwaardige, zoals de omzetting van methaan en stoom naar syngas. TCR kan voordeel bieden op het gebied van energie efficiëntie maar mogelijk ook helpen bij andere aspecten zoals productkwaliteit of productiesnelheid. Focus van dit onderzoek is op TCR processen waarbij opwaarderen van restwarmte naar meer hoogcalorische brandstoffen centraal staat. De inzet van hoge temperatuur restwarmte voor het aandrijven van endothermische reacties voor het opwerken van grondstoffen valt buiten de scope van dit onderzoek. Aangezien

thermochemische recuperatie typisch hoge temperaturen vereist ($>200^{\circ}\text{C}$) zal de warmte vooral uit rookgassen moeten worden onttrokken.

Dit rapport begint met een beschrijving van de omzetting van methaan naar syngas als meest kansrijke optie van thermochemische recuperatie. Hierin wordt met behulp van ASPEN berekeningen gekeken naar de mogelijkheden en effecten van het toepassen van sorbentia voor het verschuiven van het reactie-evenwicht om daarmee tot een hogere omzettingsgraad te komen. Dit zou een grotere benutting van de restwarmte en daarmee hogere energiebesparingspotentieel kunnen opleveren. Vervolgens is gekeken naar de mogelijkheden voor toepassing van TCR in de industrie. Hiertoe is een overzicht gemaakt van de sectoren die beschikken over hoge temperatuurrestwarmte en potentieel hebben tot hergebruik van deze restwarmte met behulp van TCR. Op basis van gesprekken met industrie is dit potentieel nader uitgewerkt waarbij gekeken is naar het effect op de energie efficiëntie en welke consequenties TCR heeft op het productieproces. Op basis van bovenstaande gegevens is tenslotte een schatting gemaakt van het energiebesparingspotentieel voor TCR in de industrie inclusief een eerste inschatting van de economische haalbaarheid.

2.2 Doelstelling

Doelstelling van dit project is om het toepassingspotentieel van TCR, zowel technisch als economisch, in kaart te brengen en helderheid te verschaffen over de impact van TCR op het productieproces.

2.3 Werkwijze

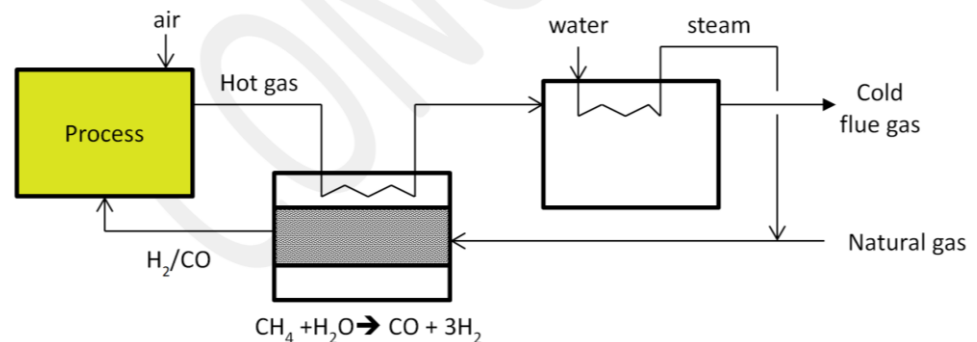
De benodigde gegevens zijn verkregen door middel van literatuuronderzoek, op basis van gesprekken met Tata Steel, Celsian en de vereniging Koninklijke Nederlandse Bouwkeramiek (KNB), en modelberekeningen in ASPEN.

2.4 Project Resultaten

2.4.1 Beschrijving Thermo Chemische Recuperatie

Thermochemische recuperatie is een proces waarin (hoge temperatuur) warmte wordt gebruikt voor het aandrijven van een chemische reactie waarmee vervolgens de warmte effectief kan worden ingezet. Figuur 1 geeft een voorbeeld van thermochemische recuperatie (TCR) schematisch weer voor het omzetten van aardgas en stoom in syngas. Hoge temperatuur rookgassen (Hot gas) afkomstig uit het proces worden door een reformer geleid. Hierin wordt warmte onttrokken aan het rookgas voor de thermochemische reactie, in dit voorbeeld de omzetting van methaan en stoom

naar waterstof en CO (syngas). De benodigde stoom is gegenereerd met behulp van de resterende warmte in het rookgas. Omdat het resulterende syngas (H₂/CO) een hogere calorische waarde heeft dan aardgas (Natural gas), kan het proces worden bedreven met minder aardgas en is zodoende energie efficiënter ten opzichte van een situatie zonder TCR.

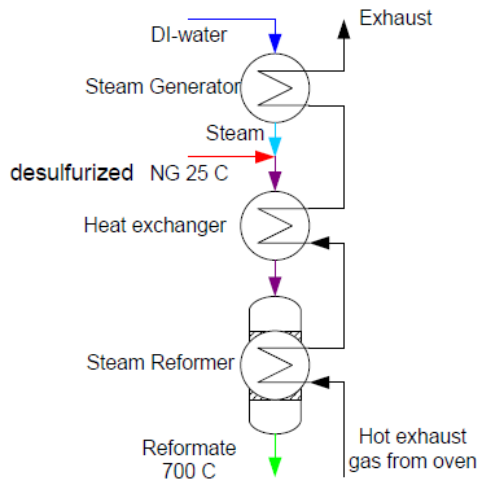


Figuur 1: Schematische weergave thermochemische recuperatie waarin aardgas wordt omgezet in syngas.

Cruciaal voor de mate van energie terugwinning is de minimale temperatuur vereist voor de reformer. Voor bovenstaande omzetting van methaan in syngas is de toepassing van een katalysator en het al dan niet onttrekken van reactieproducten om het reactie-evenwicht te beïnvloeden hierop van grote invloed. Onttrekking van reactieproducten zou kunnen plaatsvinden door middel van membranen en/of sorbentia. Door toepassing van katalysatoren kan de reactietemperatuur worden teruggebracht tot ongeveer 600°C, mogelijk lager wanneer reactieproducten worden onttrokken.

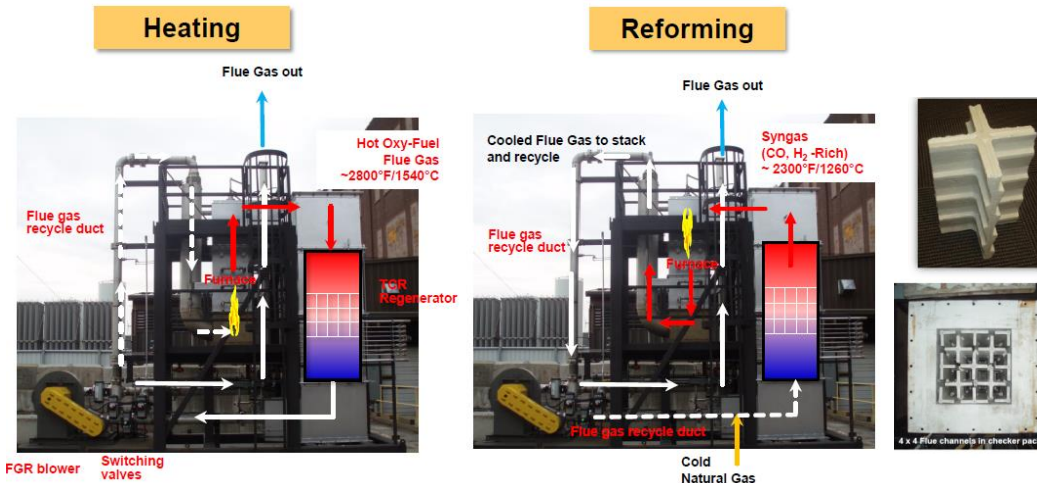
Ook de wijze waarop de warmte uit de rookgassen wordt onttrokken kan verschillen. Het systeem zoals voorgesteld door Celsian¹ voor toepassing in de glasindustrie (zie Figuur 2), maakt gebruik van directe warmte uitwisseling. Het systeem zoals dat door PraxAir wordt gebruikt (zie Figuur 3), slaat de warmte uit de rookgassen batch-gewijs op in keramische elementen waarna vervolgens de warmte uit de keramische elementen wordt gebruikt voor het opwarmen van het gas in de reformer.

¹ Celsian Glass & Solar B.V. is een spin-off van TNO Glass Group en levert onafhankelijk technologische en wetenschappelijk diensten en werkt samen met industrie om te komen tot proces innovaties, technologische oplossingen en nieuwe product toepassingen.



Figuur 2: Schematisch overzicht systeem CelSian met directe overdracht warmte in Steam Reformer.

Praxair TCR Single Bed Pilot System

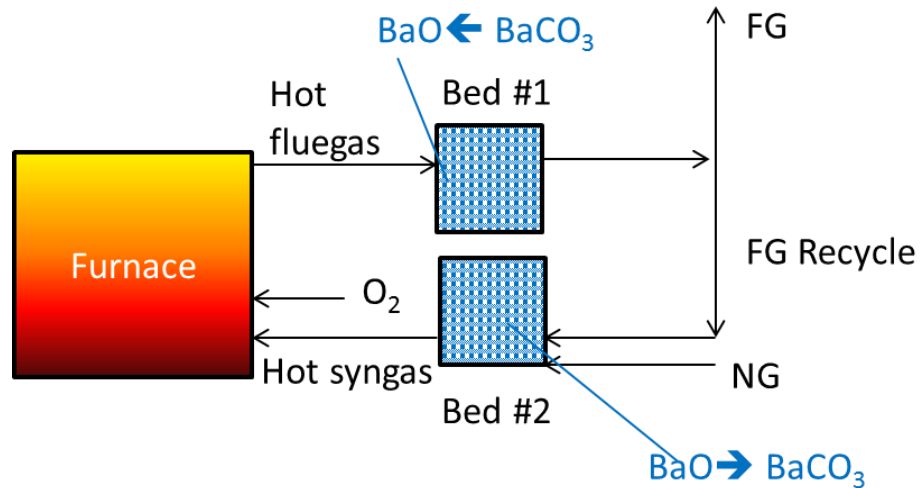


Figuur 3: Schematisch overzicht Praxair systeem met indirecte warmteoverdracht: batch-gewijs wordt een stapel keramische elementen (rechts) verwarmd met rookgassen (links) en vervolgens gebruikt voor opwarmen en productie van syngas (midden).

Effect van sorbentia op efficiëntie van TCR

Binnen ECN is gekeken naar de mogelijkheden voor het gebruik van sorbentia in het PraxAir concept zoals weergegeven in Figuur 4. Hierbij is gefocust op het verwijderen van CO₂ als reactieproduct in het syngas. Randvoorwaarde is dat de CO₂ kan worden verwijderd van het sorbent door verhitting van de keramische elementen. Op basis van de gekozen condities (rookgassen met een temperatuur van 1500°C met uitkoeling tot 800°C) blijken CaO en BaO over de vereiste sorptie eigenschappen te beschikken om reversibel te kunnen reageren tot carbonaat, zoals $BaO + CO_2 \Rightarrow BaCO_3$. Verdere analyse toonde aan dat op basis van smeltgedrag, sorptie-evenwicht en sorptie-enthalpie BaO duidelijk te prefereren is ten opzichte van CaO.

Door de adsorptie van CO₂ door het BaO verschuift het reactie evenwicht naar een hogere concentratie syngas en wordt (onder dezelfde condities) een hogere conversie van methaan bereikt. Omdat de sorptie van CO₂ gepaard gaat met warmte-effecten worden de temperatuurcondities van het rookgas beïnvloedt en om dat effect correct mee te nemen zijn berekeningen in ASPEN uitgevoerd.



Figuur 4: Gebruik van sorbent (BaO) voor het verschuiven van het reactie evenwicht.

Tabel 1 toont de resultaten voor de ASPEN berekeningen voor een TCR systeem gebruikmakend van de warmte in rookgasen tussen 1500°C en 800°C met en zonder sorptie-effect van BaO. Hieruit blijkt dat het toevoegen van een sorbent in de vorm van BaO niet leidt tot verhoogde conversie en efficiëntie maar juist tot een lagere conversie. De reden hiervoor is dat warmte die gebruikt wordt voor desorptie van de CO₂ onvoldoende wordt gecompenseerd door het verschuiven van het reactie-evenwicht. De conclusie is dan ook dat sorbentia geen positief effect hebben op de mate van conversie van methaan. Omdat membranen geen last hebben van warmte-effecten, is toepassing ervan een goed alternatief. Membranen kennen echter weer een uitdaging in toepassing bij hoge temperaturen, voldoende selectiviteit, mogelijke vervuiling in combinatie met voldoende lage kosten. HyGear heeft een systeem met membraanmodules ontwikkeld voor het scheiden van waterstof die mogelijk kunnen worden toegepast in een TCR systeem, zie Figuur 5.

Tabel 1: Vergelijking tussen TCR base case met BaO sorption enhanced TCR.

	800°C TCR Base case	800°C SE-TCR case
CH ₄ conversie	31%	21%
Temperatuur syngas	657°C	920°C
Efficiëntie	85.7%	83.6%



Figuur 5: Prototype membraanmodule van HyGear voor scheiding van waterstof

Gebruik alternatieve thermochemische reacties

Binnen dit project is ook gekeken naar de mogelijkheid om andere thermochemische reacties te gebruiken, met name die op basis van andere brandstoffen zoals (bio)ethanol. Terugkerend probleem hierbij is dat voor toepassingen waar TCR kan worden ingezet, hoge temperatuur warmte is vereist. Dit wordt typisch bereikt door gebruik te maken van een hoge verhouding waterstof – koolstof vanwege de hoge warmtecapaciteit en lage bindingsenergie van koolstofverbindingen ten opzichte van waterstofverbindingen. Na waterstofgas is methaan de brandstof met de hoogste ratio en daardoor het meest geschikt voor hoge temperatuur verbrandingsprocessen. Bovendien vinden er meer nevenreacties met bijbehorende (ongewenste) reactieproducten plaats naarmate de koolstofketens langer worden. Het gebruik van conversie van methaan lijkt dan ook de meest geschikte reactie voor gebruik in thermochemische recuperatie voor hoge temperatuur toepassingen. De nevenreacties is tevens de reden om TCR voor productie van chemicaliën niet nader te beschouwen aangezien dit betekent dat naast de TCR installatie er een uitgebreide scheidingstrein benodigd is.

2.4.2 Toepassingspotentieel industrie

TCR vindt zijn toepassing in sectoren met hoge temperatuur restwarmte. Enerzijds omdat een relatief hoge temperatuur is vereist voor de thermochemische reactie, anderzijds omdat voor het hergebruik van hoge temperatuur restwarmte het gebruik van traditionele warmtewisselaars niet mogelijk is en TCR een mogelijk aantrekkelijk alternatief vormt.

Tabel 2 toont de belangrijkste sectoren in Nederland met hoge temperatuur warmtevraag. De grootste sector is de staalindustrie met 58 PJ per jaar aan hoge temperatuur warmte. Daarnaast leveren de sectoren glas en keramiek een bijdrage van respectievelijk 8 en 7 PJ per jaar. De hoeveelheid hoge temperatuur warmte in andere sectoren is beperkt tot minder dan 5 PJ per jaar.

Tabel 2: Energiegebruik sectoren met hoge temperatuur warmte vraag

Sector	PJ per jaar
Glas	8
Staal	58
Keramiek	7
Diversen	<5

Op basis van deze gegevens is het niet mogelijk om direct een toepassingspotentieel voor TCR te bepalen. De besparing die wordt bereikt met TCR hangt namelijk af van:

- de verbrandingstemperatuur: des te hoger des meer warmte kan worden gebruikt voor TCR;
- het verbrandingsregime: verbranding met lucht levert meer restwarmte voor TCR dan oxyfuel;
- huidige warmte terugwinningsmethoden;
- proces gerelateerde aspecten die toepassing van TCR bemoeilijken, zoals bijvoorbeeld noodzaak tot andere type branders of aanwezigheid van vervuilingen die gebruik van een katalysator verhinderen.

Om het toepassingspotentieel voor TCR te bepalen is het daarom noodzakelijk voor elke sector in kaart te brengen in welke processen er hoge temperatuur restwarmte beschikbaar en in welke mate TCR deze warmte kan benutten.

Sector staal

Volgens gegevens van Tata Steel vormt het hoogovensgas de grootste warmtebron. De restwarmte van het hoogovensgas wordt echter al grotendeels teruggewonnen. Dit leidt ertoe dat de gastemperatuur bij de uitlaat nog slechts 120°C bedraagt. TCR biedt voor dit proces dan ook geen toegevoegde waarde. Het kooksovensgas is wel beschikbaar op voldoende hoge temperatuur. Naar schatting kan 25% van de warmte worden gebruikt voor TCR en daarmee zou enkele PJ per jaar aan energiebesparing haalbaar zijn. Uitdaging is dat het kooksovensgas is vervuild met onder andere teren. Vraag is in hoeverre dit de werking van de katalysator nadelig beïnvloedt. Het oxygas is meest kansrijk als bron voor TCR. In dit proces komt het gas vrij bij hoge temperatuur. Uitdaging is het batch-gewijze karakter van dit proces waarbij produktie van heet gas wordt afgewisseld met hervullen maar mogelijk dat dit proces goed kan worden gecombineerd met de indirecte warmte uitwisseling van het PraxAir proces (zie Figuur 3). Met behulp van TCR zou zo'n 50% van de warmte kunnen worden hergebruikt. Totaal binnen de staal sector is er dan een toepassingspotentieel voor TCR van ongeveer 6.5 PJ per jaar.

Sector glas

Binnen de glassector is CelSian (TNO spin-off) actief op het gebied van TCR. Zij schatten dat TCR op 30% van de glasovens kan worden toegepast. CelSian heeft samen met HyGear een prototype TCR unit gebouwd, zie Figuur 6. Deze unit beschikt over een stoomgenerator (midden), reformer (rechts) en ontzwavel unit (links). Deze laatste is noodzakelijk omdat zwavel de gebruikte katalysator deactiveert en de levensduur van de installatie verkort. Tests tonen aan de TCR toepasbaar is in het glasproces en met name voor oxyfuel ovens en recuperatieve ovens energiebesparing kan opleveren². Vergelijkbare ontwikkelingen op het gebied van TCR in glasovens vinden plaats bij het Gas Technologie Instituut (GTI) in de Verenigde Staten³.



Figuur 6: Links: prototype TCR unit ontwikkeld door CelSian en HyGear. De cilinder links zorgt voor verwijderen zwavel, midden (achterin) is de stoomgenerator en de cilinder rechts bevat de reformer unit. Rechts: binnenwerk van de reformer unit.

Omdat veel restwarmte in het glas achterblijft en niet in de rookgassen terecht komt, is de geschatte energiebesparing met TCR beperkt tot 20 tot 35%⁴. Door de gewijzigde samenstelling van de brandstof kan worden verwacht dat voor sommige glasprocessen aanpassingen aan de brander onvermijdelijk zijn.

Naast additionele kosten kan dit echter ook kansen bieden in de vorm van proces- en productverbeteringen. Deze zijn namelijk sterk gerelateerd aan het brander proces. Het

² Glass production dedicated thermo chemical recuperator, Celsian, ICG, Praag 2013.

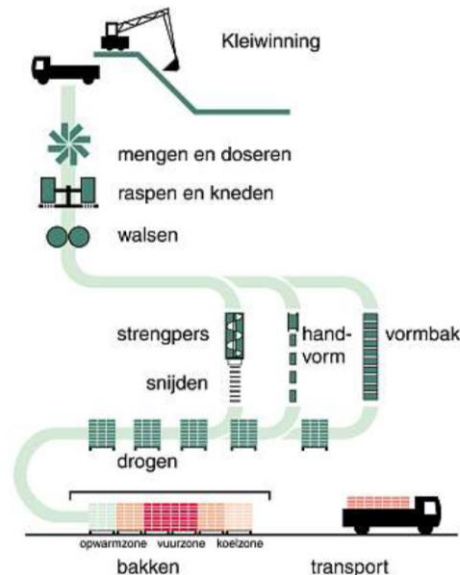
³ <http://www.asminternational.org/documents/10192/1917649/htp00705p028.pdf/9db475e5-b284-44d6-b373-d36879e8de60/HTP00705P028>

⁴ Overview of methods to recover energy from flue gases of glass furnaces, Celsian Glasstrends.

toepassingspotentieel voor TCR in de glassector wordt derhalve geschat op 1 tot 1.5 PJ per jaar.

Sector keramiek

Figuur 7 geeft schematisch weer hoe het productieproces van keramiek verloopt⁵. Vanuit energie oogpunt zijn hierin twee processen relevant, te weten het droogproces en het bakproces. Het bakproces vindt plaats op hoge temperatuur en is potentieel interessant voor toepassing van TCR. Daarnaast wordt laagwaardige warmte gebruikt in het droogproces.



Figuur 7: Schematisch overzicht van het productieproces van keramiek.

In state-of-the-art tunnelovens die voor bakstenen worden gebruikt is er geen hoge temperatuur restwarmte beschikbaar. Door tegenstroom warmtewisseling tussen steenladingen en de baklucht maakt dat warmte typisch op 150°C uit de oven komt. Een verdere uitkoeling van deze lucht is problematisch vanwege het zuurdauwpunt dat hier net onder ligt.

Mogelijkheden voor energiebesparing kunnen worden gevonden in de ontkoppeling van de droogsectie en de oven. In de huidige situatie wordt een deel van de hete lucht uit de oven rechtstreeks naar de droogsectie geleid. Deze situatie zorgt voor een lock-in effect die verdere energiebesparing bemoeilijkt. De mogelijkheden voor de keramiek industrie om te investeren in nieuwe technologieën zijn zeer beperkt vanwege de lastige economische situatie waarin de sector zich bevindt. Het toepassingspotentieel voor TCR binnen de keramiek sector lijkt dan ook nihil.

Op basis van bovenstaande inventarisatie kan worden geconcludeerd dat het toepassingspotentieel voor TCR lijkt met name te vinden in de sectoren staal en glas. De omvang van het energiebesparingspotentieel wordt op ongeveer 8 PJ per jaar geschat.

⁵ Brochure KNB, Van klei tot baksteen... en meer, November 2007.

2.4.3 Techno-economische evaluatie

Een toepassingspotentieel voor TCR van 8 PJ per jaar vertegenwoordigt een besparing van ongeveer 50 M€ per jaar en komt overeen met zo'n 500 kton vermeden CO₂ emissies. Deze waarden zijn gebaseerd op besparing van gebruik van aardgas. Indien door TCR gebruik van kolen wordt verminderd dan neemt de hoeveelheid vermeden CO₂ toe.

Uitgaande van 8000 draaiuren per jaar dan dient 240 MW aan TCR installaties te worden geïnstalleerd om het volledige toepassingspotentieel te benutten. Wanneer wordt uitgegaan van een terugverdientijd van 5 jaar voor energiebesparende maatregelen, vertalen bovenstaande gegevens zich in een budget van ongeveer 1 M€/MW. Let wel: dit bedrag beslaat zowel CAPEX als OPEX en omvat alle kosten dus naast de TCR apparatuur, ook de installatie- en integratiekosten, de kosten voor het nemen van eventuele veiligheidsmaatregelen, het voldoen aan de wettelijke regelgeving, en de onderhouds- en vervangingskosten. Op basis van literatuurgegevens, die de kosten van een volledige reformer installatie schatten tussen 0.3 M€/MW⁶ en 0.9 M\$/MW⁷, lijkt dit bedrag haalbaar.

2.5 Mogelijkheden spin-off en vervolgactiviteiten

Vervolgactiviteiten op gebied van TCR dienen zich te focussen op toepassing ervan in de sectoren glas en staal. Binnen TATA Steel zijn vervolgactiviteiten gepland in de vorm van haalbaarheidsstudies. CelSian is bezig met het aantrekken van bedrijven uit zowel de glas- als staalsector en financiers voor het uitvoeren van een demonstratie project van TCR in een glasoven. Op basis van de resultaten van een dergelijk demonstratieproject kan het toepassings- en besparingspotentieel van de technologie verder worden uitgewerkt. Een dergelijk project zal ook verder inzicht geven in de noodzakelijke technische ontwikkelingen en de economische randvoorwaarden voor succesvolle introductie van TCR.

2.6 Discussie, conclusies en aanbevelingen

In dit rapport is gekeken naar de technische mogelijkheden van TCR voor energiebesparing. Hieruit blijkt dat TCR een bijdrage kan leveren aan energiebesparing in hoge temperatuur processen. Het gebruik van sorptie of andere thermochemische reacties (anders dan syngas productie uit methaan en stoom) biedt geen toegevoegde waarde ten aanzien van energiebesparing. Ontwikkelingen van partijen zoals PraxAir en CelSian tonen aan dat het proces technisch haalbaar is en potentie heeft om energie te besparen. Toepassing van TCR is niet in alle sectoren en/of processen met hoge

⁶ Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, F. Mueller-Langera, E. Tzimasb, M. Kaltschmitta, S. Petevesb, International Journal of Hydrogen Energy, 32(2007), 3797-3810.

⁷ Reduction of CO₂-emissions by adding hydrogen to natural gas, IEA Greenhouse gas R&D programme, report number PH4/24, October 2003.

temperatuur warmte mogelijk. Met name in de sectoren staal en glas zijn toepassingsmogelijkheden te vinden met veelal proces specifieke uitdagingen. Het huidige productieproces van keramiek biedt geen toepassingsmogelijkheden. Het besparingspotentieel van TCR wordt voor de Nederlandse industrie geschat op 8 PJ per jaar.

Toekomstige ontwikkelingen op het gebied dienen zich te concentreren op de sectoren staal en glas. Volgens de producenten van TCR technologie, heeft het de potentie om meer toegevoegde waarde te bieden naast energiebesparing. Benutting van dergelijke meerwaarde maakt het eenvoudiger om het concept economisch haalbaar te maken.

ECN

Westerduinweg 3
1755 LE Petten

Postbus 1
1755 LG Petten

T 088 515 4949
F 088 515 8338
info@ecn.nl
www.ecn.nl