



Academia Oamenilor de Știință din România
Universitatea POLITEHNICA din București
Facultatea de Energetică



RAPORT DE CERCETARE

TEMĂ DE CERCETARE:

INTEGAREA ENERGETICĂ A

PROCESELOR DE CAPTARE CO₂ PRIN

ABSORBȚIE FIZICĂ

ECHIPĂ DE PROIECT.

Responsabil: Prof.dr.ing. Adrian BADEA

Conf. dr. ing. Cristian DINCA

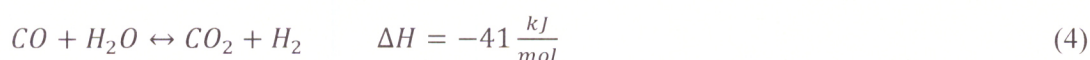
Introducere

Chiar dacă tehnologia IGCC este în continuă dezvoltare, rămân provocări care trebuie abordate. Principalele limitări ale acestei tehnologii sunt costul, disponibilitatea și complexitatea sistemului [3]. Costurile specifice de capital și exploatare, disponibilitatea tehnologică și diminuarea complexității instalațiilor existente (re tehnologizarea) sunt principalii factori care conduc la dezvoltarea și avansarea sistemelor de alimentare cu combustibili solizi, de gazeificare și de susținere, de tratare a gazului de sinteză și de fabricare a turbinelor. Dincolo de provocările descrise mai sus, integrarea conceptului CCUS, atât în partea de producere a energiei cât și în partea de utilizare și stocare (recuperarea petrolului din zăcămintele semiepuizate – EOR sau injectarea și stocarea într-un acvifer salin) rămâne un pas esențial în asigurarea funcționării sistemului și sub constrângerile de mediu aferente sectorului energetic.

În acest context, acest studiu se bazează pe un sistem de ciclu combinat cu gazeificarea integrată a biomasei – BIGCC. O primă etapă constă în determinarea compoziției gazului de sinteză obținut prin gazeificarea biomasei utilizând ca și agent oxidant aer/oxigen, urmând integrarea reactorului de conversie a CO în H₂ și maximizarea calității gazului de sinteză produs. După aceste etape, gazul de sinteză este tratat printr-un proces de separare a CO₂ prin absorbție fizică, urmând ca gazul de sinteză curat să fie utilizat pentru producerea de energie electrică.

1.2. Maximizarea calității gazului de sinteză prin integrarea reactorului de conversie a CO în H₂

Pentru aplicațiile în care raportul H₂/CO trebuie să fie mărit/ajustat pentru a satisface cerințele de calitate impuse, gazul de sinteză trece printr-un reactor în pat fix, cu mai multe etape, care conține catalizatori de schimbare pentru a transforma CO și vaporii de apă în H₂ și CO₂, conform reacției de mai jos, cunoscută sub numele de reacție de transformare apă-gaz (WGS).



În acest studiu am aplicat reacția de schimb apă-abur pentru compozițiile optime ale gazului de sinteză obținute la punctul 1.1, respectiv pentru un raport ER = 0.4 la gazeificarea cu aer, și pentru un raport ER = 0.35 la gazeificarea cu oxigen. Cantitatea de abur introdusă în reactorul de conversie a variat între 200..1400 kg/h, până la transformarea totală a CO. Compozițiile singazului după integrarea reactorului de conversie, pentru gazeificarea cu aer/oxigen, sunt reprezentate în Figurile 7 și 8. Odată cu creșterea debitului orar de abur introdus în reactorul de conversie, fracția volumică a CO scade iar cea a CO₂ crește. În schimb fracția volumică a H₂ crește până la un debit de abur de 800 kg/h în cazul gazeificării cu aer, obținându-se o valoare maximă de 0.205, urmând o scădere a fracției volumice acestuia pentru debite mai mari de abur. În cazul gazeificării cu oxigen, fracția volumică maximă a H₂ a fost obținută pentru un debit de abur de 400 kg/h.

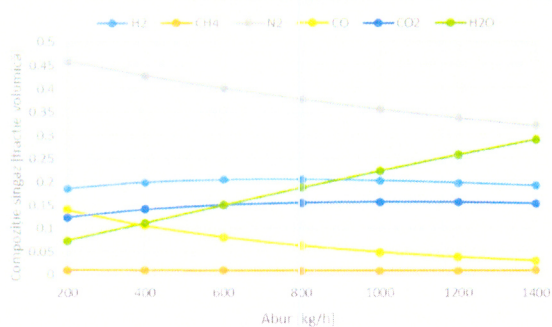


Figura 7. Compoziția singazului după WGS în cazul gazeificării cu aer

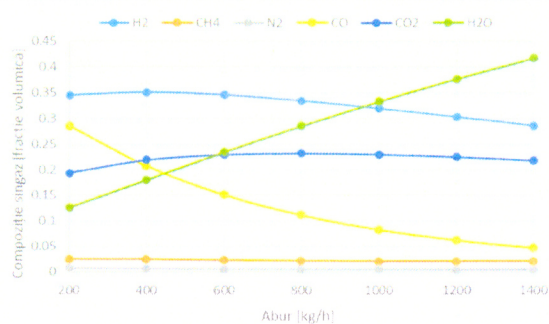


Figura 8. Compoziția singazului după WGS în cazul gazeificării cu oxigen

În Figurile 9 și 10 sunt reprezentate rapoartele H₂/CO și CO₂/CO obținute după reacția de schimb apă-abur în funcție de debitul orar de abur. Se observă că atât pentru gazeificarea cu aer, cât și pentru gazeificarea cu oxigen, aceste rapoarte cresc odată cu introducerea în reacție a unui debit mai mare de abur, datorită unei cantități mai mari de H₂ și CO₂ în gazul de sinteză după conversia monoxidului de carbon din gazul de sinteză. De exemplu, pentru cazul gazeificării biomasei cu aer, raportul H₂/CO înainte de WGS a fost de 0.93 mol_{H₂}/mol_{CO}, iar după WGS acesta a crescut până la 6.62 mol_{H₂}/mol_{CO} pentru un debit de abur de 1400 kg/h. Pentru raportul CO₂/CO mol_{CO₂}/mol_{CO}, după gazeificarea cu aer acesta a fost de 0.55 mol_{CO₂}/mol_{CO}, ajungând la 5.3 mol_{CO₂}/mol_{CO} pentru 1400 kg/h de abur introduse în reactorul de conversie.

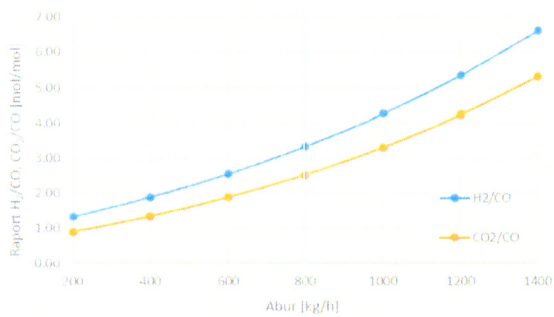


Figura 9. Raportul H₂/CO, CO₂/CO după WGS în cazul gazeificării cu aer

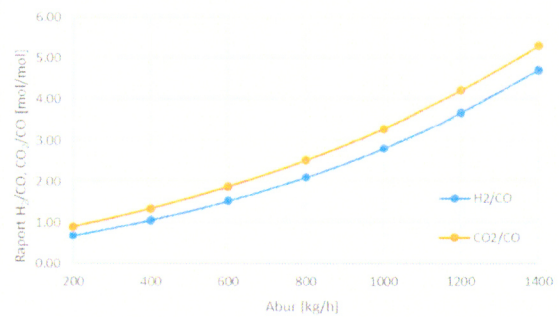


Figura 10. Raportul H₂/CO, CO₂/CO după WGS în cazul gazeificării cu oxigen

Pentru a îmbunătăți compoziția gazului de sinteză, după WGS, urmează o etapă de tratare a acestuia, respectiv de îndepărtare a particulelor solide și a vaporilor de apă, obținându-se un gaz bogat în H₂ și CO₂. Astfel, în Figura 11, respectiv 12 este reprezentată compoziția singazului în cazul gazeificării cu aer, respectiv cu oxigen după această etapă.

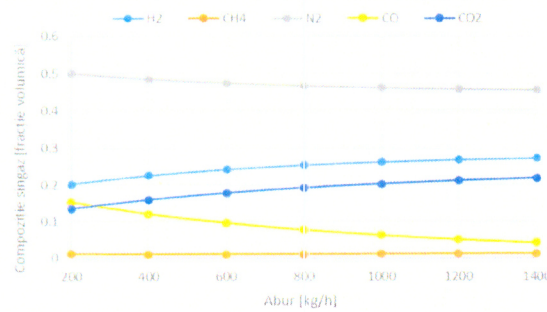


Figura 11. Compoziția singazului după etapa de tratare în cazul gazeificării cu aer

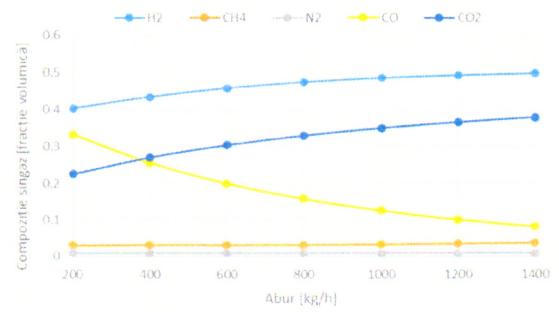


Figura 12. Compoziția singazului după etapa de tratare în cazul gazeificării cu oxigen

După etapa de gazeificare, WGA și etapa de tratare, dioxidul de carbon din gazul de sinteză este separat prin absorbție fizică. Compoziția gazului de sinteză considerată pentru separarea CO₂ este cea pentru care s-a obținut valoarea cea mai mare pentru raportul H₂/CO, respectiv pentru raportul CO₂/CO. Astfel, în continuare se va trata gazul de sinteză obținut în cazul gazeificării cu aer, cu următoarea compoziție: H₂ = 27 %, CH₄ = 1 %, N₂ = 46 %, CO = 4 %, CO₂ = 22 %.

1.3. Indicatorii tehnici de operare ai proceselor de absorbție fizică în vederea captării dioxidului de carbon

În cazul absorbției fizice pentru separarea CO₂ se utilizează solvenți fizici, fără o reacție chimică. Absorbția dioxidului de carbon în solvent se datorează solubilității. În general, solubilitatea crește odată cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii. Prin urmare, procesul

de absorbție fizică a CO₂ se realizează la presiune ridicată și temperatură scăzută [11, 12]. În mod normal, absorbția fizică a CO₂ are loc atunci când presiunea parțială a CO₂ este mai mare de 3.5 bar [13]. De asemenea, și alte componente din fluxul de gaze vor fi absorbite în solvenții fizici, în funcție de concentrația și solubilitatea acestora. Un avantaj al concentrației ridicate de CO₂ din gaz și a unei presiuni parțiale ridicate a CO₂ constă în faptul că echipamentul de captare a CO₂ poate fi realizat la dimensiuni mai mici și are sancțiuni mai mici pentru regenerare în comparație cu tratarea unui gaz cu o concentrație și o presiune parțială scăzută a CO₂.

Există și alte avantaje ale utilizării absorbției fizice pentru separarea CO₂. Primul, și cel mai important, este că, costurile de capital și de exploatare sunt relativ scăzute. În plus, conductele și echipamentele nu trebuie să fie din oțel aliat deoarece solvenții fizici nu sunt corozivi. Acest lucru reduce și mai mult costul capitalului. În cazul absorbției fizice nu este nevoie de o încălzire exterioară, singurul consum semnificativ de energie se datorează pompelor de recirculare a solventului fizic și a compresorului de gaze. Astfel, procesul de separare a CO₂ prin absorbție fizică poate fi realizat la un cost mai redus, comparativ cu celelalte procese de separare [14]. Procesul de regenerare a solventului fizic poate fi realizat prin reducerea presiunii, striparea cu gaz inert sau prin regenerarea termică. Metodele de regenerare prin reducerea presiunii și striparea cu gaz inert necesită o cerință mică de energie, în timp ce regenerarea termică poate necesita un consum mai mare de energie, dar totuși o cantitate semnificativ mai mică de energie decât cea necesară pentru procesul prin absorbție chimică. Cu toate acestea, dezavantajul major al integrării procesului de captare a CO₂ prin absorbție fizică constă în energia necesară ridicată pentru comprimarea gazului ce urmează a fi tratat [15].

Există mai mulți solvenți fizici pentru utilizarea în aplicațiile de tratare a gazelor, cei mai utilizați sunt: dimetilul eter de polietilen glicol (DMEPG – Procesul Selexol), propilen carbonat (PC – Solvent Fluor), N-metil-2-pirolidon (NMP – Procesul Purisol) și metanolul (MeOH – Procesul Rectisol). Solvenții fizici nu sunt corozivi, nu sunt toxici și necesită echipamente fabricate din oțel carbon. Selectarea unui proces cu solvenți fizici depinde de obiectivele procesului și de caracteristicile solvenților [16]. Printre caracteristicile solvenților se numără selectivitatea pentru H₂S, COS, HCN, etc., efectul conținutului de apă în gazele ce urmează a fi tratate, aprovizionarea solvenților, costurile cu achiziționarea acestora și stabilitatea termică. În Tabelul de mai jos sunt prezentate proprietățile fizice pentru cei patru solvenți enumerați mai sus [17].

Tabelul 2. Proprietățile solventilor fizici

<i>Solvent</i>	<i>Metanol</i>	<i>DMEPG</i>	<i>NMP</i>	<i>PC</i>
Vâscozitate la 25°C, (Cp)	0.6	5.8	1.65	3
Greutate specifică la 25°C, (kg/m ³)	785	1030	1027	1195
Masă molară, (g/mol)	32	280	99	102
Presiune vapori la 25°C, (Pa)	16.7·10 ³	0.097	53	11.3
Punct de topire, (°C)	-92	-28	-24	-48
Punct de fierbere, (°C)	65	275	202	240
Conductivitate termică, (W/m/K)	0.21	0.19	0.16	0.21
Temperatură maximă operare, (°C)	-	175	-	65
Căldură specifică la 25°C, (kJ/kg/K)	2.37	2.05	1.68	1.4
Solubilitate CO ₂ la 25°C, (m ³ _{CO2} /m ³ _{solvent})	3.18	3.63	3.57	3.40
*pentru comparație, solubilitatea CO ₂ în apă la 35 °C și 1 atm presiunea parțială a CO ₂ este 0.6 m ³ _{CO2} /m ³ _{solvent}				

1.4. Analiza comparativă a proceselor de captare CO₂ prin absorbție fizică

În cadrul acestui studiu am analizat eficiența de captare a dioxidului de carbon pentru 3 dintre solventii fizici prezentați mai sus, respectiv pentru MeOH, NMP și PC, în funcție de temperatura și presiunea procesului de absorbție. Compoziția gazului de sinteză tratat este cea obținută la gazeificarea cu aer, pentru un raport ER = 0.4 kg_{aer_real}/kg_{aer_stoech} și pentru un raport H₂/CO de 6.62 mol_{H2}/mol_{CO}. Schema procesului prin absorbție fizică este prezentată în Figura 1.

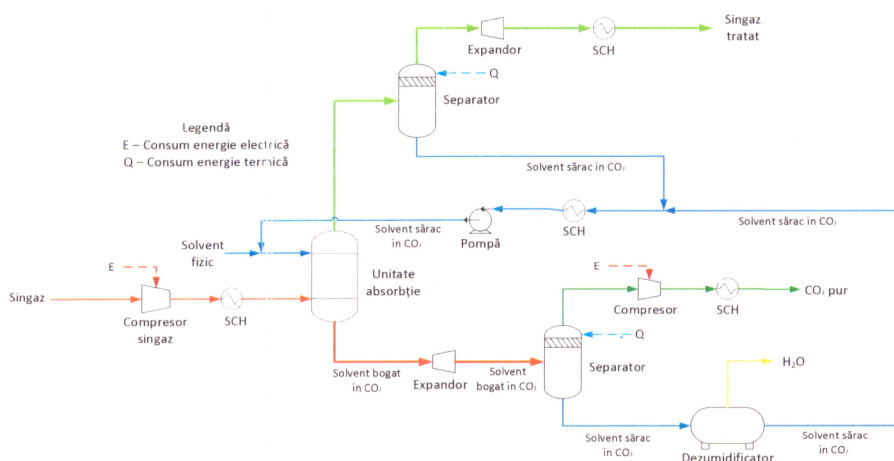


Figura 13. Schema procesului de captare CO₂ prin absorbție fizică [18]

Înainte de introducerea gazului de sinteză în unitatea de absorbție, acesta este comprimat și răcit pentru menținerea unei temperaturi scăzute în procesul de absorbție fizică. Presiunea procesului de absorbție a fost menținută constantă la 20 bar, astfel atât gazul de

sinteză cât și solventul fizic intră în unitatea de absorbție cu această presiune. Temperatura gazului de sinteză a fost considerată de 20 °C, iar temperatura solventului chimic a variat între -10..20 °C.

În cazul utilizării ca și solvent fizic metanolul, temperaturile solventului la intrarea în unitatea de absorbție au fost de 20, 10, 5, 0 și -5 °C. Raportul dintre cantitatea de solvent fizic (L) și cantitatea de singaz (G) este denumit în continuare raportul L/G. Astfel, eficiența de captare a CO₂ crește odată cu creșterea raportului L/G, datorită introducerii unei cantități mai mari de solvent în unitatea de absorbție pentru a trata același debit de gaz de sinteză. După cum se poate observa în Figura 14, scăderea temperaturii solventului fizic favorizează procesul de absorbție, și prin urmare dacă se dorește operarea cu debite mai mici de solvent fizic sunt necesare temperaturi mai scăzute. În Figura 15 este reprezentat raportul L/G și gradul de încărcare al solventului bogat în CO₂ în funcție de temperatura solventului, pentru o eficiență de captare a CO₂ de 90 %. Astfel, la temperaturi mai mici ale solventului, gradul de încărcare al solventului bogat în CO₂ este mai mare. Pentru o temperatură de 20 °C, raportul L/G necesar pentru o eficiență de 90 % este de 3.9 kg_{solvent}/kg_{singaz}, în schimb pentru o temperatură de -5 °C, raportul L/G este de 2.6 kg_{solvent}/kg_{singaz}.

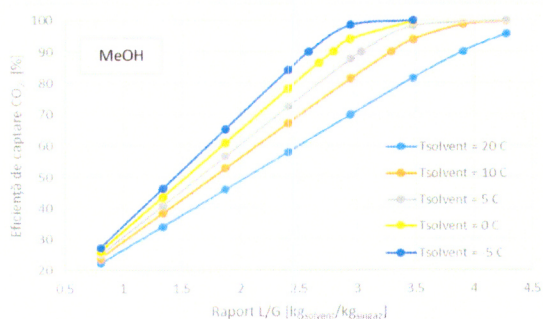


Figura 14. Eficiența de captare a CO₂ în funcție de raportul L/G pentru MeOH

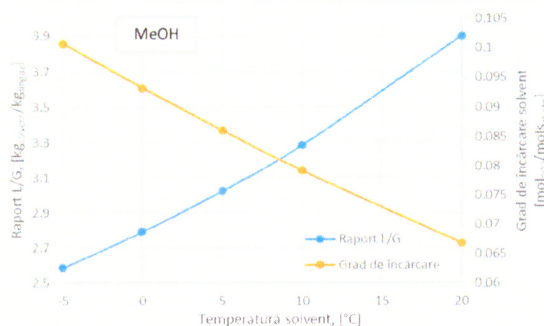


Figura 15. Raportul L/G și gradul de încărcare bogat în CO₂ în funcție de temperatura solventului

Pentru solventul fizic NMP, temperaturile considerate au fost de 20, 10, 0, -5 și -10 °C, ca și în cazul utilizării metanolului, eficiența de captare a CO₂ crește odată cu creșterea raportului L/G (Figura 16). Însă pentru o temperatură de 20 °C și o eficiență de captare a CO₂ de 90 %, raportul L/G obținut a fost de 11.3 kg_{solvent}/kg_{singaz}, sensibil mai mare decât în cazul metanolului (Figura 17). De aceea, pentru NMP s-a considerat și valoarea de -10 °C a temperaturii solventului la intrarea în unitatea de absorbție, pentru a se obține rapoarte L/G mai

mici. În Figurile 18 și 19 sunt prezentate rezultatele obținute pentru solventul fizic PC pentru aceleași temperaturi ca și în cazul solventului NMP.

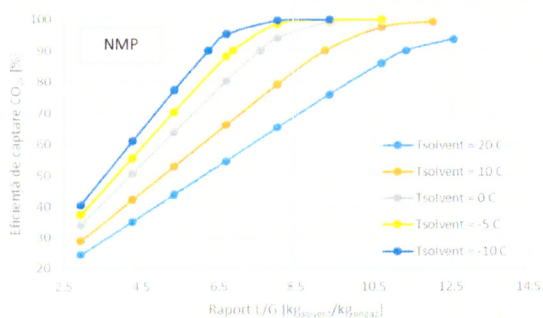


Figura 16. Eficiența de captare a CO₂ în funcție de raportul L/G pentru NMP

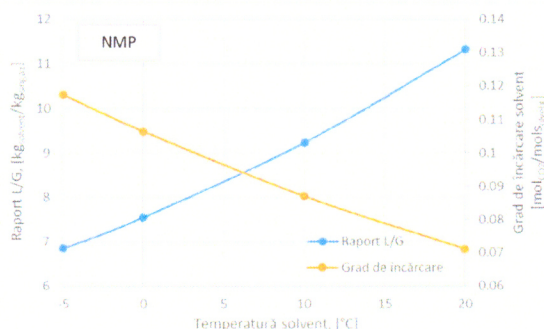


Figura 17. Raportul L/G și gradul de încărcare bogat în CO₂ în funcție de temperatura solventului

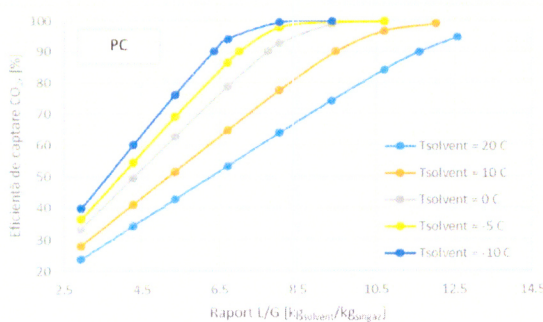


Figura 18. Eficiența de captare a CO₂ în funcție de raportul L/G pentru PC

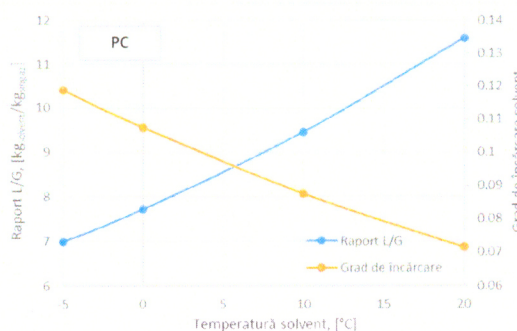


Figura 19. Raportul L/G și gradul de încărcare bogat în CO₂ în funcție de temperatura solventului

În Figura 20 este reprezentată eficiența de captare a CO₂ în funcție de raportul L/G, pentru solventii fizici analizați (MeOH, NMP și PC), la o temperatură de intrare a solventului fizic în coloana de absorbție de 20 °C. Rapoartele L/G cele mai mici au fost obținute pentru MeOH, datorită proprietăților fizice ale acestuia, având un impact asupra dimensiunilor coloanei de absorbție și asupra cerinței de energie asociată cu răcirea solventului fizic. În cazul NMP și PC, rezultatele obținute nu prezintă diferențe semnificative. Comparativ cu MeOH, se constată că atingerea unei eficiențe de 90 % se obține pentru un raport L/G mai mare de 10 ceea ce conduce la creșterea costurilor de operare.

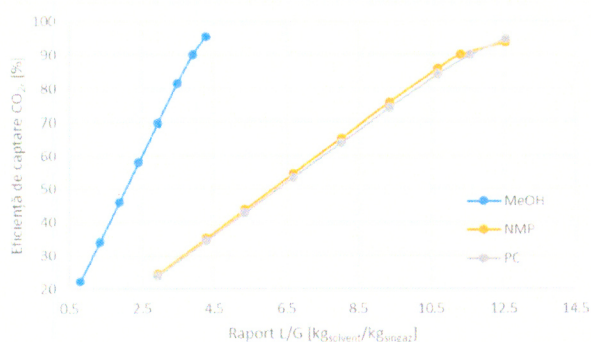


Figura 20. Eficiența de captare a CO₂ în funcție de raportul L/G

Concluzii

În cadrul acestui studiu s-a analizat procesul de gazeificare al biomasei, folosind ca și agent de oxidare aerul și oxigenul pur. Puterea termică maximă conținută în gazul de sinteză a fost obținută pentru un raport ER de 0.4 în cazul gazeificării cu aer, și de 0.35 în cazul gazeificării cu oxigen. După procesul de gazeificare, pentru îmbunătățirea calității gazului de sinteză, s-a integrat un reactor de conversie al monoxidului de carbon în hidrogen. Astfel, odată cu creșterea concentrației de hidrogen din gazul de sinteză, crește și concentrația de dioxid de carbon, datorită reacției de schimb apă-gaz. După această etapă, gazul de sinteză a trecut printr-o etapă de tratare, de îndepărtare a particulelor solide și a vaporilor de apă, obținându-se un gaz compus în principal din H₂ și CO₂. Concentrația dioxidului de carbon din gazul de sinteză a fost de 22 % la gazeificarea cu aer, și de 38 % la gazeificarea cu oxigen. În aceste condiții, captarea pre-combustie a dioxidului de carbon este cea mai avantajoasă tehnologie de separare, datorită concentrației ridicate de CO₂ din gazul de sinteză. S-a analizat procesul de captare a CO₂ prin absorbție fizică pentru trei solvenți fizici (MeOH, NMP, PC) determinându-se eficiența de captare a CO₂ în funcție de temperatura acestora la intrarea în coloana de absorbție. Procesul Rectisol (MeOH) a rezultat ca fiind cel mai avantajos, având eficiențe de captare a CO₂ mai mari la temperaturi mai ridicate și rapoarte L/G mai mici.

Bibliografie

- [1] EIA, U. S. Annual energy review 2011. Energy Information Administration, 2012.
- [2] Morehead, H. Siemens gasification technology: improving plant economics through performance. In: Gasification Technologies Conference. Siemens Energy, Washington, DC, 26 October 2014.

- [3] Mancuso, L. Advances in gasification plants for low carbon power and hydrogen coproduction. *New Horizons in Gasification*. Foster Wheeler Italiana, Rotterdam, 10 March 2014.
- [4] Christopher Higman, Marteen van der Burgt. *Gasification*. New York: Elsevier Science; 2003.
- [5] Souza-Santos, L. Marcio, *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modelling, Simulation, and Equipment Operation*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2004.
- [6] Arranz, J.I. *Analysis of Densified of the Combination from Different Biomass Waste*. Doctoral Thesis, University of Extremadura, Badajoz, Spain, 2011.
- [7] Poddar, S.; Kamruzzaman, M.; Sujan, S.M.A.; Hossain, M.; Jamal, M.S.; Gafur, M.A.; Khanam, M. Effect of compression pressure on lignocellulosic biomass pellet to improve fuel properties: Higher heating value. *Fuel*, 131, 43–48, 2014.
- [8] Duca, D.; Riva, G.; Foppa Pedretti, E.; Toscano, G. Wood pellet quality with respect to EN 14961–2 standard and certifications. *Fuel*, 135, 9–14, 2014.
- [9] Sepulveda, F.J. *Selective Use for the Integral Valorization of Wastes from Cork Industry*. Ph.D. Thesis, University of Extremadura, Badajoz, Spain, 2014.
- [10] Miranda, Teresa, et al. A review of pellets from different sources. *Materials*, 8.4: 1413-1427, 2015.
- [11] Nexant Inc., *Survey and Down-Selection of Acid Gas Removal Systems for the Thermochemical Conversion of Biomass to Ethanol with a Detailed Analysis of an MDEA System Alliance for Sustainable Energy* San Francisco, California, 2009.
- [12] Olajire, A.A., CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review, *Energy*. 35, 2610-2628, 2010.
- [13] Abdi, M.A. *Design and Operations of Natural Gas Sweetening Facilities*. in *Workshop for the 2nd Iranian Gas Forum*. Iran, 2008.
- [14] Newman, S.A., *Acid and sour gas treating process*, 1985.
- [15] Kelly, Thambimuthu, M. Soltanieh, J.C. Abanades, Z. Abu-Ghararah, and T. Yashima, *Capture of CO₂*, IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, 2005.
- [16] Bucklin, R. W., and R. L. Schendel, “Comparison of Physical Solvents Used for Gas Processing,” *Energy Progress*, October, 1984.
- [17] Ranke, G., and V. H. Mohr, “The Rectisol Wash: New Developments in Acid Gas Removal from Synthesis Gas,” from *Acid and Sour Gas Treating Processes*, Stephen A. Newman, ed., Gulf Publishing Company, Houston, pp. 80-111, 1985.

[18] W. Guo, F. Feng, G. Song, J. Xion, L. Shen, “Simulation and energy performance assessment of CO₂ removal from crude synthetic natural gas via physical absorption process”, in *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 21, pp. 633 – 638, 2012.