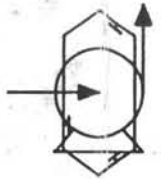




CO₂-verwijdering uit afgas

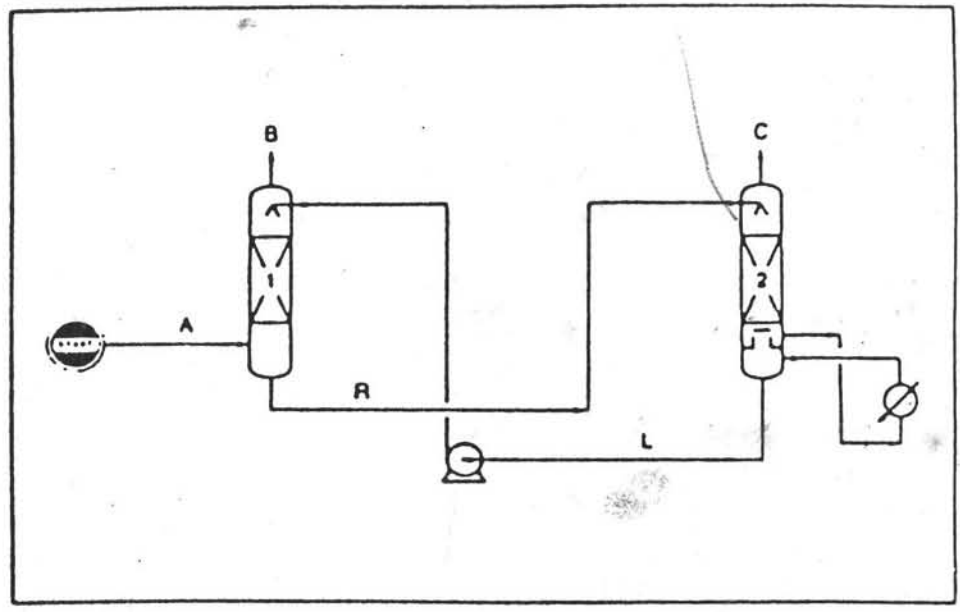
Studie naar CO₂-verwijdering bij een Hoogovengasgestookte energiecentrale



reboveraan

Technische Universiteit Delft
Laboratorium voor de Apparatenbouw
en de Procesindustrie
Postbus 5015
2600 GA Delft

G-groep 1991



CO₂-verwijdering uit afgas

Studie naar CO₂-verwijdering bij een Hoogovengasgestookte energiecentrale

G-groep voorjaar 1991, Delft

Erik Jan Bartels
Chris ten Böhmer
Astrid Effendi
Fakhri
Ivo Hoogerwerf
Pieter Janssen
Fritsander Lahr
Murk Peutz
Roger Reichrath
Aad Rooijmans
Judi Soetjahjo
Richard Tummers

Technische Universiteit Delft
Faculteit der Werktuigbouwkunde en Maritieme Techniek
Laboratorium voor Apparatenbouw Procesindustrie

Voorwoord

De G(ecombineerde)-opdracht is een onderdeel van het afstudeerprogramma van de vakgroep Apparatenbouw Procesindustrie. 'Gecombineerd' omdat tijdens de opdracht zowel de technologische als constructieve aspecten behandeld worden. De uitvoering geschiedt in teamverband. In ons geval werkten drie scheikundige en negen werktuigbouwkundige studenten gedurende drie maanden nauw samen aan een opdracht voor de UNA (elektriciteitsmaatschappij van Amsterdam, Noord-Holland en Utrecht).

In dit verslag treft u de resultaten van een onderzoek naar de mogelijkheden voor een 90% reductie van de CO₂-emissie bij een op HOG (Hoogovengas) gestookte centrale. Dit met het oog op eventueel door de overheid vast te stellen maximale hoeveelheden CO₂ die in de atmosfeer geloosd mogen worden in verband met het vermeende broeikaseffect. Hoewel de belangrijkste alternatieven de revue gepasseerd zijn, is het aantal besproken opties, gezien de beperkte tijdsduur van dit onderzoek, zeker niet volledig. Wij hopen echter dat dit werk een goede ingang zal zijn voor verder onderzoek op dit gebied.

Graag willen wij iedereen bedanken die op één of andere manier een bijdrage heeft geleverd aan de totstandkoming van dit rapport. In het bijzonder noemen wij onze begeleiders, drs. F.A. Meijer, dr. Ž. Olujić, ing. A. de bruin, ir. A.F.M. Paijens, prof.dr.ir. J. de Graauw en prof.ir. A.G. Montfoort voor hun goede suggesties gedurende de afgelopen periode. Tevens bedanken wij ir. A.C. van Dongen, ir. E.J. Stokman en ir. A. Bosch van de UNA en ir. T. Woudstra en ir. C.J. Houtman voor hun bijdrage aan ons onderzoek. Tenslotte willen wij iedereen op het laboratorium Apparatenbouw Procesindustrie bedanken voor het begrip en de tolerantie die zij tijdens onze werkzaamheden hebben getoond.

Erik Jan Bartels
Chris ten Böhmer
Astrid Effendi
Fahkri
Ivo Hoogerwerf
Pieter Janssen
Fritsander Lahr
Murk Peutz
Roger Reichrath
Aad Rooijmans
Judi Soetjahjo
Richard Tummers

Inhoud

Samenvatting

Deel 1

1 Inleiding	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Kooldioxide	2
1.3 Probleemstelling G-groep 1991	6
Literatuur	

Deel 2

2 De conventionele centrale	8
2.1 Inleiding	8
2.2 De centrale te Velsen	8
Literatuur	
3 STEG- en COMBI-centrale	10
3.1 Samenvatting	10
3.2 Rendementsverbeteringen in elektriciteitscentrales	10
3.3 Gasturbines	11
3.3.1 Inleiding	11
3.3.2 Algemeen	11
3.3.3 Hoogovengas als brandstof	12
3.3.4 Aanpassingen voor de verbranding van Hoogovengas	13
3.3.5 Rendement	15
3.3.6 Corrosie en vervuiling	16
3.3.7 Bestaande toepassingen met Hoogovengas	16
3.3.8 Conclusie	17
3.4 Gasmotoren	18
3.5 STEG en COMBI	19
3.6 Vergelijking met kolenvergassing	20
3.7 Conclusie	21
Literatuur	

Deel 3

4 Chemische absorptie met alkanolaminen	24
4.1 Inleiding	24
4.2 Procesbeschrijving	24

4.3 Solvents	25
4.3.1 Indeling naar moleculaire structuur	25
4.3.2 MEA	26
4.3.3 DEA	27
4.3.4 MDEA	27
4.3.5 DGA	28
4.3.6 DIPA	28
4.3.7 Gas/Spec solvents	28
4.4 Corrosie	29
4.5 Conclusie	30
Literatuur	
5 Chemische Absorptie met Warm Kalium Carbonaat	33
5.1 Inleiding	33
5.2 Principe	34
5.2.1 De chemische basisreacties	34
5.2.2 Precipitatie van kalium bicarbonaat	35
5.2.3 Corrosie en Erosie	36
5.2.4 Stofeigenschappen	36
5.2.5 Proces schema's	38
5.3 Commerciële processen	39
5.3.1 Catacarb proces	39
5.3.2 Benfield proces	39
5.3.3 Hi-pure proces	40
5.3.4 Giammarco-Vetrocoke proces	40
5.3.5 Exxon Hindered Amine WKC proces	40
Literatuur	
6 Fysische absorptie	43
6.1 Inleiding	43
6.2 Onderzochte fysische oplosmiddelen	44
6.2.1 Purisol	44
6.2.2 Selexol	44
6.2.3 Fluor	45
6.2.4 Rectisol	45
6.3 Fysisch-chemische solvent Sulfinol	45
6.3.1 Inleiding	45
6.3.2 Algemene procesbeschrijving	46
6.3.3 Toepassingen	46
6.4 Conclusie	46
Literatuur	
7 CO-shift	48
7.1 Inleiding	48
7.2 Theorie	48
7.3 Het doorrekenen van de High-Temperature-CO-shift reactor	49
Literatuur	

8 Membranen	51
8.1 Inleiding	52
8.2 Werkwijze van membranen	52
8.2.1 Eigenschappen van membranen	52
8.2.2 Membraanmaterialen	53
8.2.3 Mechanismen van stoftransport	54
8.3 Bestaande toepassingen van membranen	56
8.3.1 Commerciële membraansystemen	56
8.3.2 Evaluatie van het gebruik van membranen	56
Literatuur	
9 Adsorptie	60
9.1 Inleiding	60
9.2 Algemene procesbeschrijving	60
9.3 Gebruikte processen	61
9.3.1 Moleculaire zeven	61
9.3.2 Dimensionering CO ₂ verwijdering met zeolieten	62
9.3.3 Actief kool	62
9.4 Conclusie	63
Literatuur	

Deel 4

10 Optie I	64
10.1 Samenvatting	64
10.2 Inleiding	65
10.2.1 Optieverkenning	65
10.2.2 Energiehuishouding	65
10.3 Mogelijke processen	66
10.3.1 Adsorptie	66
10.3.2 Membranen	67
10.3.3 Absorptieprocessen	68
10.4 Afweging mogelijke processen	69
10.5 Procesbeschrijving van het gekozen proces	70
10.6 Flowsheet beschrijving	71
10.7 Dimensionering	75
10.7.1 Warmtewisselaars	75
10.7.2 Dimensionering van de absorber	75
10.7.3 Dimensionering van de stripper	77
10.8 Conclusie	78
10.9 Flowsheets	79
10.10 Massabalansen	79
Literatuur	
11 Optie II	81
11.1 Samenvatting	81
11.2 Inleiding	81
11.3 Globale Proces Keuze	82

11.4	Chemische absorptie met alkanolaminen	83
11.5	Proces beschrijving	83
11.5.1	De conventionele centrale	83
11.5.2	De STEG-centrale	84
11.6	Stroom Schema	85
11.6.1	Conventionele centrale	85
11.6.2	STEG Centrale	85
11.7	Dimensionering van de apparaten	86
11.7.1	Kolommen	86
11.7.2	Warmtewisselaars	86
11.7.3	Pompen en compressoren	86
11.8	Massabalansen	87
11.9	Discussie en aanbevelingen	87
11.10	Conclusie	88
	Literatuur	
12	Optie III	89
12.1	Samenvatting	89
12.2	Inleiding	89
12.3	Globale Proces Keuze	90
12.4	Het CO-shift Proces	90
12.4.1	CO-shift berekeningen	90
12.4.2	Discussie van het CO-shift proces	92
12.5	Het CO ₂ absorptie proces	93
12.5.1	Proces keuze voor het absorptie proces	93
12.5.2	Fysische absorptie met Selexol	93
12.5.3	Het MDEA Proces	94
12.5.4	Het Warm Kalium Carbonaat Proces	95
12.6	Dimensionering van de apparaten	98
12.6.1	Absorptie kolom	98
12.6.2	Stripper kolom	98
12.6.3	Compressor	99
12.6.4	Pompen	99
12.6.5	Warmtewisselaars	99
12.7	Het Proces Stroomschema	99
12.8	Discussie	101
12.8.1	De CO ₂ uitstoot	101
12.8.2	Het rendement van de centrale in optie III	101
12.9	Conclusies en aanbevelingen	102
12.9.1	Conclusies	102
12.9.2	Aanbevelingen	102
	Literatuur	
13	Warmte-integratie	104
13.1	Het onttrekken van warmte uit gasgestookte centrales	104
13.2	Een vergelijking van CO ₂ -verwijdering in kolengestookte centrales met die in aardgasgestookte centrales	105
13.3	Berekeningen	106

13.4 Conclusie Literatuur	107
------------------------------	-----

Deel 5

14 Proceskeuze	108
15 Conclusies en aanbevelingen	109
15.1 Conclusies	109
15.2 Aanbevelingen	110

Bijlagen

Tabel 14.1: Optie beoordelingscriteria in combinatie met een conventionele centrale.

Optie	% CO ₂ verwijdering	CO ₂ verwijderd (kmol/s) (kg/s)	Bijgemengd aardgas (kmol/s)	Netto vermogen (MW)	Thermisch rendement (%)	Totaal rendement (%)	Bruto regeneratie energie (MW)	Specifieke bruto regeneratie (MJ/kg CO ₂)	Netto regeneratie energie (MW)	Specifieke netto regeneratie (MJ/kg CO ₂)
1	90	3,89 171	0,26	300	31,5	27,9	440	2,57	70 +14 *	0,49
2	90	3,65 161	0,04	223	29,5	27,2	746	4,63	110	0,68
3	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt

* Gasaftap voor de katalytische verbranding.

Tabel 14.2: Optie beoordelingscriteria in combinatie met een STEG centrale.

Optie	% CO ₂ verwijdering	CO ₂ verwijderd (kmol/s) (kg/s)	Bijgemengd aardgas (kmol/s)	Netto vermogen (MW)	Thermisch rendement (%)	Totaal rendement (%)	Bruto regeneratie energie (MW)	Specifieke bruto regeneratie (MJ/kg CO ₂)	Netto regeneratie energie (MW)	Specifieke netto regeneratie (MJ/kg CO ₂)
1	90	4,05 178	0,41	427	38,9	33,8	455	2,56	36 +23 *	0,33
2	90	3,80 167	0,18	295	33,4	28,3	651	3,90	95	0,57
3	79,5	3,57 157	0,39	375	37,9	35,7	476	3,03	62	0,39

* Gasaftap voor de katalytische verbranding.

Samenvatting

De CO₂-concentratie in de atmosfeer neemt voortdurend toe, met circa 2 ppm per jaar. Dit is voor een groot deel toe te schrijven aan het verstoken van fossiele brandstoffen. Het is nog niet zeker in welke mate de globale temperatuur zal stijgen door deze concentratiestijging. Door de grote tijdsvertragingen die optreden tussen oorzaak en gevolg, is het echter wel raadzaam om maatregelen ter vermindering van de CO₂-uitstoot te overwegen.

In dit verslag zijn een aantal mogelijkheden onderzocht om met bestaande technologieën de CO₂-uitstoot van een op hoogovengas gestookte centrale met 90% te reduceren. De aangevoerde hoeveelheid hoogovengas is constant verondersteld op 285 kg/s (725 MW). Zowel de conventionele- als de STEG-centrale zijn in beschouwing genomen, omdat beide elektriciteitscentrales in de nabije toekomst in Nederland operationeel zijn. Het verstoken van hoogovengas op een gasturbine blijkt mogelijk zonder al te grote aanpassingen. Dit opent de mogelijkheid een STEG configuratie toe te passen, hetgeen zelfs de voorkeur verdient, gezien de relatief lage investering en het hoge rendement.

Naast een literatuuronderzoek naar de mogelijkheden om CO₂ af te scheiden is een uitgebreid technisch onderzoek verricht, toegespitst op de gasstromen van een met hoogovengas gestookte elektriciteitscentrale. Verscheidene fysische en chemische absorptie processen, alsook membranen en adsorptie processen zijn voor deze toepassing onderling vergeleken wat betreft de uitvoerbaarheid en de energiekosten. Dit onderzoek is gesplitst in drie principiële verschillende opties. Bij de drie opties wordt de energie die nodig is voor de CO₂-verwijdering onttrokken aan de stoomcyclus van de elektriciteitscentrale. In de tabellen 14.1 en 14.2 staan de belangrijkste grootheden van de drie opties.

Optie I:

In deze optie wordt CO₂ gas uit de rookgassen van een elektriciteitscentrale afgescheiden. Het afgas komt beschikbaar op een temperatuur van 120°C en een druk van 1 bar.

Een 50 wt.% MDEA oplossing (chemische solvent) blijkt de meest economische toepassing voor deze optie. Het absorptie- en desorptie proces wordt bij atmosferische druk uitgevoerd. De werkt temperatuur in de absorber kolom is circa 40 °C, in de stripper kolom circa 110 °C. Voordat CO₂ geabsorbeerd wordt, moet de resterende zuurstof in het afgas volledig verwijderd worden met behulp van een katalytische verbranding. Deze verwijdering is nodig om de corrosie (door de reactie van het oplosmiddel met zuurstof) te verminderen. De katalytische verbranding reduceert ook de NO_x uitstoot.

Optie II:

In deze optie wordt CO₂ gas vóór en na een elektriciteits-centrale afgescheiden.

In combinatie met een conventionele centrale worden 15 wt.% MEA absorptie-desorptie processen vóór en na de centrale toegepast. Deze processen werken bij atmosferische druk. De absorptie temperatuur is circa 40 °C en de desorptie temperatuur circa 110 °C.

In combinatie met een STEG centrale wordt een 50 wt.% MDEA proces vóór en een 15 wt.% MEA proces na de centrale toegepast. Vóór de centrale is de absorber werkdruk 3 bar, na de centrale is deze 1,2 bar. De absorber- en desorbtemperatuur van de processen zijn respectievelijk circa 40 °C en 110 °C.

Optie III:

In deze optie wordt CO₂ gas vóór een elektriciteitscentrale afgescheiden.

Met een CO-shift proces wordt eerst 90% van het (in het hoogovengas aanwezige) CO omgezet in CO₂. Dit CO-shift proces is alleen op hoge druk economisch toepasbaar.

Daarna wordt 95% van het aanwezige CO₂ met een Warm Kalium Carbonaat proces uit het gas verwijderd. De absorber werkdruk is 17,5 bar, de stripper werkdruk 1,2 bar. De absorber en stripper werken allebei bij circa 110 °C. Door de hoge gasdruk na de absorber is combinatie met een STEG centrale wél en met een conventionele centrale niet zinvol. In deze optie wordt slechts 79,5% van de totale CO₂-emissie verwijderd omdat het bijgemengde aardgas al 9,5% van de totale CO₂-uitstoot levert.

Dit verslag laat zien dat optie I in combinatie met een STEG centrale energetische de meest gunstige verwijderingstechniek bevat. Deze combinatie heeft namelijk:

- het hoogste geleverde vermogen (427 MW);
- het hoogste thermische centrale rendement (38,9 %);
- het laagste energieverbruik per kg verwijderde CO₂.

Er dient nog veel onderzoek gedaan te worden naar de verwerking van de afgescheiden CO₂. Voorlopig komt opslag het meest in aanmerking om de CO₂ uit de atmosfeer te houden.

Naast dit verslag komt een financieel rapport uit waarin de investerings- en operationele kosten van de opties worden uitgewerkt.

Deel 1

1 Inleiding

1.1 Inleiding

Tegenwoordig staat de milieuproblematiek volop in de belangstelling. Eén van de milieuproblemen is het broeikaseffect. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door de CO₂-emissie.

De laatste vijftig jaar zijn grote hoeveelheden CO₂ uitgestoten in de atmosfeer als gevolg van de verbranding van fossiele brandstoffen. De concentratie van CO₂ in de atmosfeer neemt mede daardoor ieder jaar met 2 ppm toe. Dit leidt (waarschijnlijk) tot een verhoging van de gemiddelde temperatuur op aarde. Deze temperatuurverhoging geeft grote klimaatveranderingen, welke belangrijke gevolgen voor het ecosysteem kunnen hebben.

Daarom is het noodzakelijk om kritisch de totale CO₂-emissie te onderzoeken en zo nodig te beperken. De UNA (Elektriciteits-maatschappij voor Utrecht, Noord-Holland en Amsterdam) heeft dan ook besloten om een studie te laten verrichten naar de mogelijkheden voor vermindering van de CO₂-uitstoot van een elektriciteitscentrale. In dit kader werd aan ons gevraagd om met de bestaande technologieën een oplossing te vinden, die de CO₂-emissie kan verminderen.

Het door ons uitgevoerde onderzoek is specifiek gericht op de CO₂-emissie vermindering van de elektriciteitscentrale, die voornamelijk met hoogovengas wordt gestookt. Er wordt gestreefd naar een 90% CO₂-emissie vermindering, zonder dat het rendement van de centrale veel afneemt.

Dit rapport bestaat uit vijf delen. In het eerste deel worden de probleemstelling en de opdracht nader toegelicht. Het tweede deel bespreekt de centrales. Het derde deel bevat de theorie van een aantal bestaande CO₂-verwijderingsmethoden. Vervolgens worden in het vierde deel de in de probleemstelling genoemde opties voor CO₂-verwijdering uitgewerkt en beoordeeld op hun technische en economische haalbaarheid. Tenslotte staan in het laatste deel de conclusies en aanbevelingen.

1.2 Kooldioxide

Kooldioxide is bij omgevingstemperatuur gasvormig. Het gehalte CO_2 in de atmosfeer is circa 345 ppm. Bij iedere verbranding van koolstof of koolstofverbindingen, zoals de koolwaterstoffen, komt CO_2 vrij. Door de sterk gestegen hoeveelheden fossiele brandstoffen die de afgelopen eeuw zijn verbrand neemt het CO_2 gehalte in de atmosfeer sterk toe, met ± 2 ppm per jaar. In 1985 was de totale Nederlandse CO_2 uitstoot 163 miljard kg, 0,8% van de mondiale uitstoot, 136 miljard kg hiervan kwam direkt bij verbranding vrij. De elektriciteitscentrales nemen daarvan 23,5% voor hun rekening [1.1].

Omdat wordt aangenomen dat CO_2 één van de 'broeikas'-gassen is, en het broeikas-effect (Treibhaus in Duitsland, greenhouse in de V.S.) als nadelig voor het klimaat wordt beschouwd, is het wenselijk dat het CO_2 -gehalte in de atmosfeer niet verder toeneemt. Dit kan op een aantal manieren:

- 1 Energiebesparing,
- 2 Aanwending van 'schone' energiedragers
- 3 Verwijdering van CO_2 uit de atmosfeer door opslag van zuivere CO_2 , of door chemische/fysische binding van CO_2 .

ad 1

Energiebesparing kan op 2 manieren, efficiënter met de geproduceerde elektriciteit omgaan, of efficiënter elektriciteit produceren. Dit laatste wordt gedaan door het inzetten van een gasturbine in een zogenaamde STEG-centrale. Hiermee wordt niet alleen de energie uit de warmte die bij de verbranding vrijkomt gehaald, maar ook de energie die vrijkomt bij de expansie van de verbrandingsgassen. Dit houdt in dat het rendement van een dergelijke energiecentrale stijgt. Dit wordt nader besproken in deel 2. Tegenwoordig is het zo dat centrales met een laag rendement nog slechts functioneren tijdens piekuren.

Energiebesparing zou het gewenste effect kunnen bereiken als er alleen nog op gas gestookt zou worden en er iets minder dan een kwart van het energiegebruik van 1985 gehaald zou worden. Verwacht wordt daarentegen dat de wereldbevolking groeit, en het energiegebruik in het jaar 2000 30% hoger ligt dan dat van 1985 [1.1].

ad 2

Het inzetten van schone energiedragers heeft bezwaren, bij kernenergie het radioactieve afval en het risico op een ongeval met zeer ernstige gevolgen, bij zonne- en windenergie het bezwaar dat de capaciteit niet toereikend is.

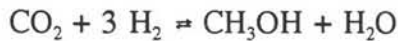
ad 3

Het CO_2 -gehalte in lucht is slechts 345 ppm, verwijdering van CO_2 uit de lucht houdt in dat een zeer grote volumestroom lucht bewerkt moet worden, met eveneens zeer hoge bedrijfskosten. De CO_2 is effectiever daar te verwijderen waar de concentratie het hoogst is, direkt na de verbranding, uit de verbrandingsgassen.

Eenmaal afgescheiden CO_2 is niet eenvoudig uit de atmosfeer te houden. In vrijwel alle

gevallen van CO₂ toepassing komt de CO₂ uiteindelijk weer vrij in de atmosfeer. Er is geen grote afzetmarkt voor CO₂, er komt meer vrij dan voor consumptie gevraagd wordt. De CO₂ verwerkende bedrijven zijn bij voorkeur gevestigd grenzend aan een bedrijf waar voldoende en gemakkelijk winbare CO₂ vrijkomt. De CO₂ wordt, behalve in de kassen in de zomer, niet primair geproduceerd. Alle CO₂ die verwerkt wordt in de industrie is bijproduct, bijvoorbeeld van de ammoniak productie. Kooldioxide kost, afhankelijk van transportkosten, tussen de 10 en 20 cent per kilo. CO₂ verwerkende bedrijven zijn bijvoorbeeld bierbrouwerijen, frisdrankproducenten, vloeibaar koolzuur producenten voor brandblussers, lassers, en koeling, waarvoor ook vast koolzuur wordt gebruikt, z.g. dry ice.[1.2]

CO₂ kan worden gebruikt voor methanolproductie, via onderstaande vergelijking:



waarna met de z.g methanol to gasoline (MTG) reaction benzine kan worden gemaakt. Door middel van hydrogenering van kooldioxide in aanwezigheid van een hybride katalysator kan benzine met een hoog oktaangetal worden geproduceerd. Een onlangs verschenen artikel van de hand van Chi-Kung Kuei en Min-Dar Lee [1.6] beschrijft een onderzoek naar deze mogelijkheid en geeft de resultaten van dit onderzoek.

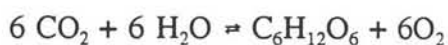
Schematisch zijn de volgende stappen te onderscheiden:

- (1) de omgekeerde CO-shift reactie $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- (2) hydrogenering tot koolwaterstoffen $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{O}$
- (3) kraken tot kleine olefines
- (4) transmutatie en oligomerisatie tot C₂-C₁₀ olefines
- (5) cyclisatie tot A₆-A₁₀ aromaten

De stappen (1) en (2) vinden plaats onder invloed van een ijzerhoudende katalysator, de stappen (3), (4), en (5) onder invloed van het HZSM-5 zeoliet. Deze zeoliet is er de oorzaak van dat het eindproduct iso-butanen bevat. De juiste procescondities (350 °C, 2100 kPa) zijn sterk bepalend voor de opbrengst van het proces, hogere temperaturen doen de omzetting afnemen tenzij de druk verder verhoogd wordt.

Conclusie van de auteurs is dan ook dat de reacties onder hoge druk en bij lage temperatuur uitgevoerd moeten worden in een reactor die vooral de omgekeerde CO-shift reactie stimuleert. Dan geeft deze methode een "route" voor de synthese van benzine met een hoog oktaan getal uit kooldioxide. De voor de reactie benodigde energie zal 'schone' energie moeten zijn, en bij de verbranding van de benzine zal weer CO₂ vrijkomen. Het voordeel is dan dat de CO₂ gerecycled wordt, hetgeen betekent dat er CO₂-uitstoot vermindering plaats vindt van tenminste evenveel als er gerecycled wordt [1.3].

Een andere vorm van chemische binding van CO₂ geschiedt in planten en algen, de fotosynthetische omzetting van CO₂ in C₆H₁₂O₆ en zuurstof volgens onderstaande reactie:



Deze reactie maakt deel uit van de natuurlijke CO₂ kringloop. De planten en algen worden gegeten door hogere levensvormen, of sterven af, waarbij de C₆H₁₂O₆ wordt verbrand tot water en CO₂. Bij algen is de zuurstofproductie en de CO₂ consumptie hoger dan bij alle

planten te samen. CO_2 lost op in water en diffundeert tot op 75 m diepte, algen halen de CO_2 uit het water. Algen zijn tevens afhankelijk van zonlicht en dus aangewezen op de bovenste waterlaag. Een teveel aan algen verstikt ander waterleven, z.g. waterbloei. De levensduur van algen is veel korter dan die van planten, slechts een gering deel van de afgestorven algen zakt naar de bodem van de oceaan, de CO_2 met zich meenemend. Dat deel dat aanspoelt na afgestorven te zijn, wordt door bacteriën afgebroken en brengt weer CO_2 in de atmosfeer. Er is door 'De Dorschkamp', een instituut voor bosbouw en groenbeheer te Wageningen onderzoek gedaan naar de CO_2 -vastlegging in bossen in Nederland [1.5]. Door CO_2 -assimilatie en vastlegging van koolstof in structurele biomassa treedt er bij bosaanleg een netto vastlegging op, afhankelijk van groeisnelheid en bostype. Door verbranding en decompositie na gebruik van geogst hout komt deze koolstof weer vrij, hierdoor heeft de koolstofvastlegging in bos een tijdelijk karakter. In het rapport van De Dorschkamp worden de mogelijkheden uitgewerkt voor koolstofvastlegging in een aantal bostypen die geschikt zijn voor de Nederlandse groeiplaatsen, om vast te stellen hoe groot de CO_2 -vastlegging in bos is onder Nederlandse omstandigheden en om vast te stellen in hoeverre bosaanleg kan bijdragen tot een reductie van de totale CO_2 -uitstoot. Bij de vergelijking van de CO_2 -vastlegging en de accumulatie van koolstof in biomassa, strooisel en houtprodukten voor de beschouwde bostypen zijn vooral relevant de totale vastlegging, de snelheid van vastlegging gedurende 10 en 30 jaar vanaf nu en de mogelijke vervanging van fossiele brandstoffen bij gebruik van hout voor de energie-voorziening.

Het Nederlandse bos had in 1988 een totale oppervlakte van ruim 300.000 ha (C.B.S.). De jaarlijkse vastlegging van koolstof bedraagt zo'n 0,35-0,40 Mt puur koolstof. Hiervan wordt ongeveer 70% afgevoerd als geogst hout, waardoor er een netto voorraadverhoging optreedt van ongeveer 0,1 Mt C per jaar, voor het gehele Nederlandse bos. De totale nationale emissie van koolstof als gevolg van het gebruik van fossiele brandstoffen is in de orde van 50 Mt per jaar. Een energiecentrale van 1000 MW heeft ongeveer 1000 km² bosoppervlak nodig om zijn CO_2 -uitstoot geheel vast te leggen. De natuurlijke fotosynthese kan het evenwicht in de CO_2 -kringloop verleggen naar in planten gebonden CO_2 , het kan niet de CO_2 die bij de verbranding van fossiele brandstoffen vrijkomt voor eeuwig uit de atmosfeer houden. Een interessant onderzoek in dit licht zou zijn het vinden van een snelle manier om organisch afval en afgestorven planten om te zetten in fossiele brandstoffen.

Tuinders maken reeds gebruik van de CO_2 die vrijkomt in de stookketel in de kassen in de winter, zelfs in de zomer stoken zij de ketel, niet voor warmte, maar voor CO_2 produktie. Als de CO_2 kan worden aangeboden tegen lagere kosten dan het stoken van de ketel in de zomer, dan is dit een afzetmogelijkheid, zij het dat daarmee slechts een klein deel van de totale CO_2 -uitstoot tijdelijk wordt vastgelegd.

Andere opslagmethoden dan chemische CO_2 -binding zijn:

- 1- opslag van zuivere CO_2 in lege zoutkoepels [1.4];
- 2- opslag in praktisch lege gasvelden [1.4];
- 3- de toepassing van Enhanced Oil Recovery [1.4];
- 4- opslag in oceanen of zeeën vanaf 2500 m diepte [1.4].

In de Nederlandse zoutkoepels zou $25 \cdot 10^6$ ton CO_2 bij een druk van 100 bar en een

temperatuur van 75 °C kunnen worden opgeslagen, dit is 15% van de jaarlijkse Nederlandse CO₂-productie [1.4].

Een gasveld wordt leeg genoemd als de druk in het veld daalt tot 20 à 50 bar, afhankelijk van economische factoren. De voor opslag in aanmerking komende velden in Nederland hebben een gezamenlijke opslagcapaciteit van 1,3 Gt CO₂. Uitgaande van elektriciteitsproductie uit gas, met een emissiefactor van 360 g/kWh, zou in deze velden circa de helft van de Nederlandse CO₂-uitstoot gedurende een eeuw kunnen worden opgeslagen [1.4].

De toepassing van Enhanced Oil Recovery kent in de V.S al een toepassing. Daar wordt CO₂ gebruikt om olie uit gedeeltelijk lege olievelden te persen. De CO₂ verlaagt tevens de viscositeit en de dichtheid van de olie zodat het olietransport door rots- en zand formaties gemakkelijker wordt [1.4].

Voor CO₂-producerende bedrijven die in een kuststrook zijn gevestigd is er de mogelijkheid de CO₂ in een oceaan te dumpen. Bij een druk van 250 bar en een temperatuur van 7 °C heeft CO₂ een hogere dichtheid dan zeewater. Als de CO₂ onder druk op een diepte van 2500 m geïnjecteerd wordt, zal het een zeer lange tijd duren voor het weer in de atmosfeer terecht komt. Een dergelijke diepte vindt men in de buurt van Nederland in de Golf van Biskaje. Het is mogelijk de CO₂ vast, in de vorm van blokken dry-ice, in de oceaan te laten zakken, of een pijpleiding naar 300 m diepte te leggen. Het is nog niet duidelijk wat de verhoogde CO₂-concentratie op die diepte betekent voor eventuele levende organismen. Onderzoek op dit gebied is nog nodig. Het is ook geen oplossing op de lange duur daar onder invloed van stromingen en diffusie de CO₂ toch weer in de atmosfeer terecht komt, zij het pas na zeer lange tijd [1.3].

Opslag van CO₂ in vloeibare of vaste vorm betekent dat deze is uitgesloten van deelname aan de CO₂-kringloop. Opslag en herbebossing zal een daling van het CO₂-gehalte in de atmosfeer veroorzaken. Bij een sterk toegenomen hoeveelheid bebossing zou een deel van de opgeslagen CO₂ weer in de atmosfeer gebracht kunnen worden, of de uitstoot van CO₂ weer kunnen worden verhoogd.

Aan de CO₂-problematiek is de laatste jaren onderzoek verricht onder andere door:

-De KEMA: Onlangs is onderzoek aan CO₂-verwijdering in de KV-STEG centrale te Buggenum afgesloten.

-De Dorschkamp wageningen [1.5]: Bij de beoordeling van bosaanleg als effectgerichte maatregel in het licht van de broeikasproblematiek is in opdracht van de directie Bos- en Landschapsbouw van het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer, en Visserij en de directie Lucht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu een korte studie verricht naar CO₂-vastlegging door bossen en bomen in Nederland.

-Innogas voor VAM/Regas/Novem/RIVM : Op het terrein van de N.V.VAM te Wijster wordt momenteel door REGAM b.v. Synthese Natural Gas (SNG) geproduceerd uit stortgas. Deze opwerkingsinstallatie bestaat uit een voorreinigungssectie (verwijdering van H₂S en NH₃ en hogere en gehalogeneerde koolwaterstoffen) en een CO₂/CH₄ scheidingssectie. Deze aanpak

kan gezien worden als een typisch voorbeeld van stortgasbenutting in het algemeen. De scheiding berust op het principe van drukwisseladsorptie (PSA). Hierbij komt de CO₂ vrij in een vrij hoge zuiverheid.

Bestudeerd wordt in hoeverre het economisch interessant en technisch haalbaar is om deze CO₂ te winnen.

1.3 Probleemstelling G-groep 1991

Vermindering van de CO₂-uitstoot met 90% bij een elektriciteitscentrale met hoogovengas als brandstof op een zo goedkoop mogelijke manier.

Mogelijke opties:

- I Verwijdering van CO₂ uit de rookgassen van de bestaande centrale;
- II Verwijdering van CO₂ uit het hoogovengas (waardoor het rendement van de eventueel nieuw toe te passen ketel en/of turbines verhoogd kan worden) en verwijdering van de bij de verbranding vrijkomende CO₂ uit de rookgassen;
- III Omzetting van de in het hoogovengas aanwezige CO in CO₂ en vervolgens verwijdering van alle CO₂ uit het hoogovengas voordat het wordt toegevoerd aan een hoogrendement centrale.

Elk van deze opties zal in detail uitgewerkt worden, dat wil zeggen dat er een complete procesberekening zal worden gemaakt. Daarna zal uit kostenooipunt een keuze tussen deze drie opties gemaakt worden.

Literatuur

- [1.1] Adriaanse, 'Milieukerngegevens Nederland', 1990.
- [1.2] persoonlijk gesprek met Hoekloos b.v. Koolzuurproducenten.
- [1.3] Pruschek, V.R. en Oeljeklaus, G., 'Potentielle CO₂ Emissionsminderungsverfahren', VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) Heft 8.
- [1.4] Ruiters, J.P., 'CO₂-verwijderingstechnieken', Voordracht voor de Commissie Milieu, dd 17-05-1990.

- [1.5] Mohren,G.M.J. en Klein Goldewijk,C.G.M., ' *CO₂-vastlegging in bos*', De Dorschkamp, instituut voor bosbouw en groenbeheer, rapport nr.613, 1990, wageningen, issn 0924-9141.
- [1.6] Chi-Kung Kuei, Min-Dar Lee, '*Hydrogenation of carbon dioxide by hybrid catalists, direct synthesis of aromatics from carbon dioxide and hydrogen*', The Canadian journal of Chemical Engineering, vol 69, febr,1991.

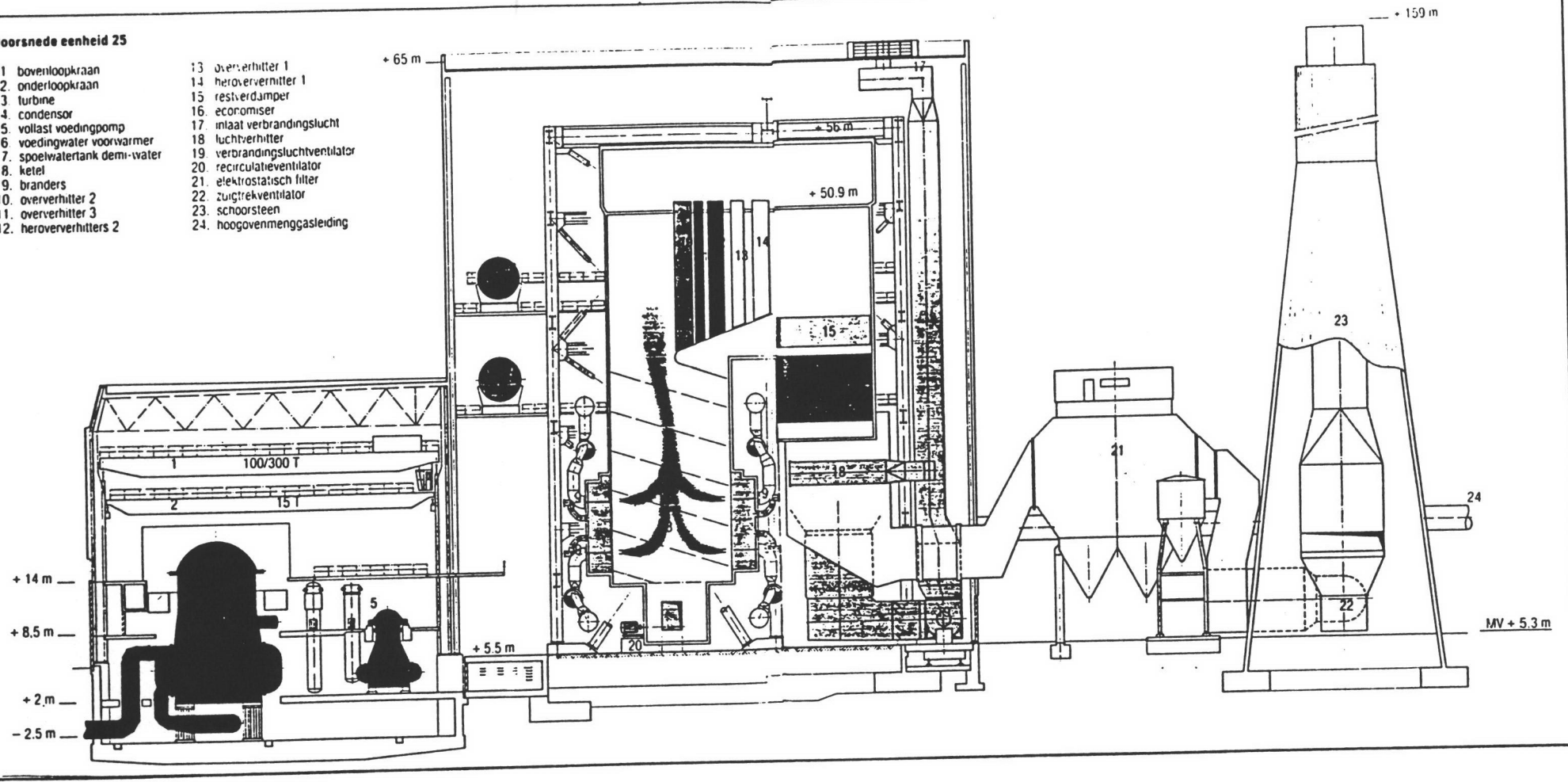
benaming	type brandstof in de ketel	type brandstof in de gastur bine
conventioneel	Hoogovengas (bijgestookt)	niet van toepassing
SToomEnGas (steg)	niet van toepassing	hoogovengas (bijgestookt)
combi installatie	Hoogovengas (bijgestookt)	aardgas
mixed	hoogovengas (bijgestookt)	hoogovengas (bijgestookt)

Figuur 2.1: Configuraties van voorkomende centrales.

Deel 2

Doorsnede eenheid 25

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 1 bovenloopkraan | 13 oververhitter 1 |
| 2 onderloopkraan | 14 heroververhitter 1 |
| 3 turbine | 15 restverdamp(er) |
| 4 condensor | 16 economiser |
| 5 vollast voedingpomp | 17 inlaat verbrandingslucht |
| 6 voedingwater voorwarmer | 18 luchtverhitter |
| 7 spoelwatertank demp-water | 19 verbrandingsluchtventilator |
| 8 ketel | 20 recirculatieventilator |
| 9 branders | 21 elektrostatisch filter |
| 10 oververhitter 2 | 22 zuigtrekventilator |
| 11 oververhitter 3 | 23 schoorsteen |
| 12 heroververhitters 2 | 24 hoogovenmenggastleiding |



Figuur 2.2:
Doorsnede van eenheid VN 25.

2 De conventionele centrale

2.1 Inleiding

Energiecentrales waarbij fossiele brandstoffen worden gebruikt voor energie opwekking, kunnen, afhankelijk van de brandstof, in vier configuraties, voorkomen.

De brandstof die in de ketel gebruikt wordt verschilt van de gebruikte brandstof voor de eventueel voorgeschakelde gasturbine. Dit is in figuur 2.1 in matrixvorm gepresenteerd.

N.B. De term 'bijgestookt' geeft het opwaarderen van het gebruikte gas aan. Om namelijk aan de minimaal vereiste stookwaarde te voldoen wordt het hoogovengas met aardgas of lichte olie bijgestookt.

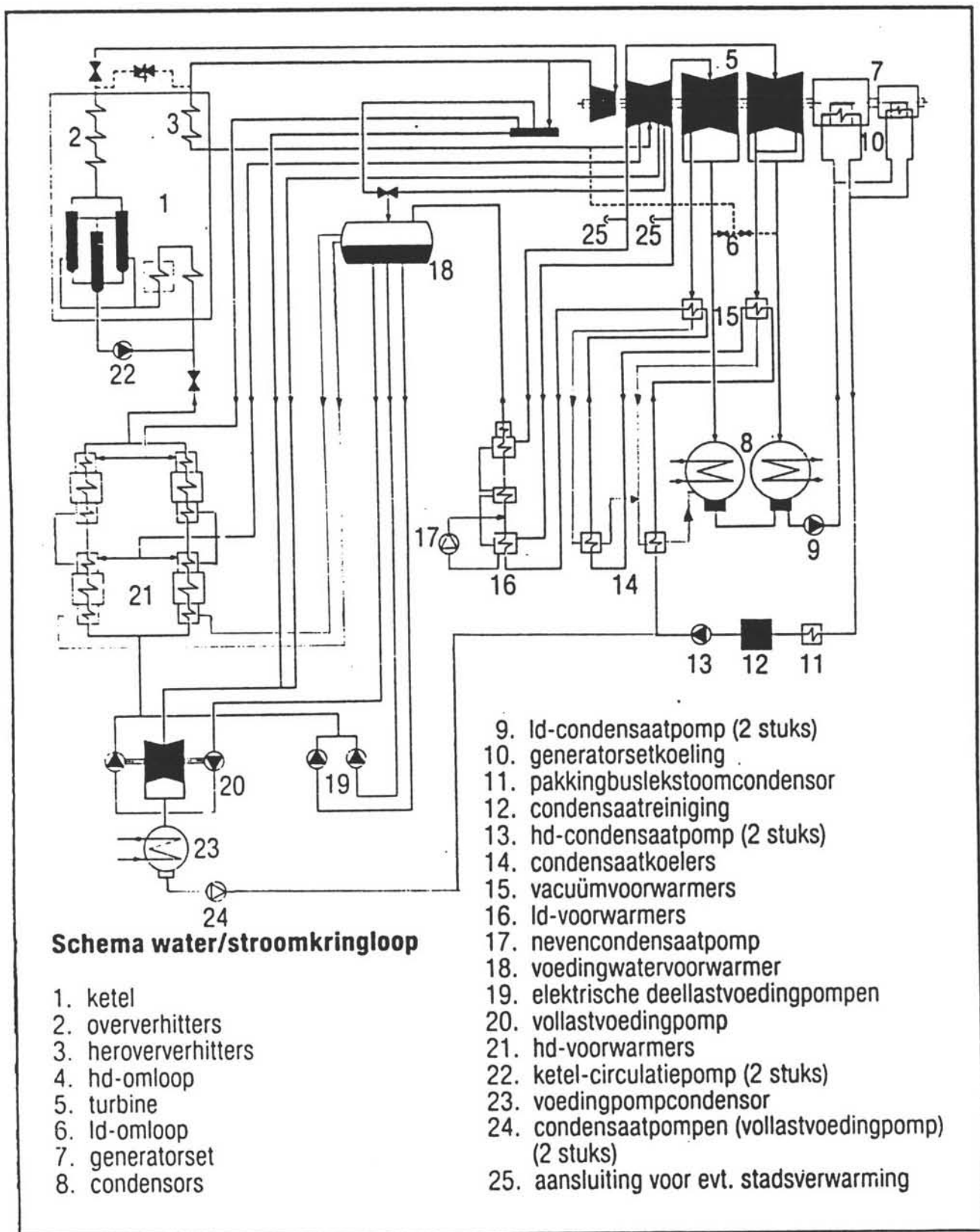
De term 'mixed' geeft een ingewikkelde theoretische optie aan die niet verder is uitgewerkt.

Deze configuraties zijn opgesteld met het oog op een mogelijke CO₂-verwijdering uit de afgassen van zowel de bestaande eenheden als ook de nog nieuw te bouwen eenheid, van de energiecentrale te Velsen.

In het verleden was het elektriciteitsnet in Nederland verdeeld naar provincie. Iedere provincie had zijn eigen provinciaal elektriciteitsbedrijf. Tegenwoordig is Nederland nog maar opgedeeld in vier regio's. Alle vier elektriciteitsbedrijven werken samen binnen een overkoepelend orgaan, de SEP (samenwerkende elektriciteitsproducenten). In de toekomst, met name na de Europese eenwording, wordt het mogelijk om ook in het buitenland elektriciteit te kopen. Om deze buitenlandse concurrentie het hoofd te bieden is het van belang om goedkope energie te produceren. Dit betekent dat het rendement van de centrale in combinatie met de CO₂-verwijdering zo hoog mogelijk moet zijn. Nu al worden centrales met laag rendement stil gelegd om slechts bij een piekbelasting van het net te worden ingeschakeld.

2.2 De centrale te Velsen

In 1987 produceerde de conventionele centrale 85% van het totale geplaatste vermogen. Als voorbeeld van een conventionele centrale is gekozen voor de modernste eenheid op het terrein van de UNA te Velsen-Noord, de VN 25. De VN 25, in 1986 in bedrijf genomen, heeft een vermogen van 360 MW en is daarmee een middelgrote centrale. In Nederland staan conventionele centrales van 115 MWe tot 600 MWe. De VN 25 verbrandt Hoogovengas (HOG) en cokes-ovengas, die vrijkomen bij de nabijgelegen Hoogovens, aardgas en lichte olie, ter opwekking van elektriciteit. Hoogovengas en cokes-ovengas wordt gekocht voor



Figuur 2.3: Schema van de water/stroomkringloop van eenheid VN 25.

dezelfde prijs per Joule stookwaarde als aardgas. De aanvoer van Hoogovengas is niet constant, noch in hoeveelheid, noch in samenstelling, noch in stookwaarde. Dit stelt niet alleen eisen aan het transportsysteem en de branders maar maakt tevens de regeling van de verbranding zeer complex.

Het hoogovengas is een laag-calorisch gas en wordt na vermenging met aardgas, lichte olie of cokes-ovengas verbrand in een ketel. De ketel kan worden gevoed met acht verschillend samengestelde brandstoffen, waaronder pure aardgas en olie. Om van een stabiele verbranding verzekerd te zijn moeten Hoogovengas en cokes-ovengas worden gemengd met aardgas of lichte olie tot de stookwaarde van het mengsel minimaal $4,4 \text{ MJ/Nm}^3$. Omdat het HOG zo laag calorisch is, moet een grote gasstroom worden verbrand, hetgeen de apparaten en de gasleidingen van en naar de centrale groter maken dan bij een aardgasgestookte centrale.

De elektriciteitsopwekking geschiedt met behulp van een water/stoom cyclus. In een ketel (van het type doorpompsysteem volgens het Benson-principe) wordt water verdampt tot stoom ($306,4 \text{ kg/s}$) en vervolgens oververhit tot een temperatuur van ongeveer $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Om het risico van vergiftiging van het bedienend personeel bij lekkage van HOG te verkleinen heerst in de ketel een onderdruk van 1 mbar , opdat er geen gas uit de ketel kan stromen. De ketel heeft in zijn totaliteit 16 branders, allen in combi-uitvoering, dat wil zeggen dat alle brandstoffen in dezelfde brander zijn ondergebracht. De eindvuurhaardtemperatuur van de gevormde rookgassen is $\pm 1215 \text{ }^\circ\text{C}$. De verbrandingsgassen worden op hun weg naar de schoorsteen door stoomoververhitters, heroververhitters, een restverdamer, een Economizer en een luchtvoorverhitter geleid. De verbrandingsgassen verlaten de centrale via de schoorsteen, met een temperatuur tussen de 80 en de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Het zuurstof gehalte is dan lager dan 1% . Figuur 2.2 toont een dwarsdoorsnede van VN 25 met daarin aangegeven de gasstroom [2.1].

De stoom verlaat de ketel bij een druk van $\pm 180 \text{ bar}$, om vervolgens in een stoomturbine te expanderen. Om de uitrede-temperatuur van de stoom uit de ketel in de hand te houden wordt een deel van de rookgassen gerecirculeerd in de vuurhaard.

Figuur 2.3 toont een schematische weergave van de water/stoom cyclus, figuur 2.4 toont de bijbehorende getalwaarden van enige parameters [2.1].

De warmte die vrijkomt bij de verbranding in de ketel wordt met een totaalrendement van tussen de 38 en de 42% omgezet in elektrische energie.

De kring van ingenieurs van de VDEN besteedde in de loop van 1990 de nodige aandacht aan de elektriciteitsopwekking in een openbare centrale met behulp van HOG. De daar uitgewisselde ervaringen leverden de basis voor een aantal artikelen die allen verschenen in literatuurverwijzing [2.2]

Literatuur

- [2.1] Brochure uitgegeven door de UNA Velsen-Noord, *Nieuw vermogen in Velsen-Noord*.
- [2.2] Serie artikelen verschenen in de ELEKTROTECHNIEK, *Facetten van Grootschalige Opwekking van Elektriciteit*, bewerking door R.Hagebout, ELEKTROTECHNIEK, 69, februari 1991, pag. 112-129.

Ketel				Regeling		elektro/ hydraulisch
Type		Benson				
Capaciteit	kg/s	306,395		Generator		
Stoomdruk uitlaat oververhitter	bar	180		Vermogen	MVA	450
Stoomtemperatuur uitlaat oververhitter	°C	540		cos φ		0,8
Stoomhoeveelheid heroververhitter	kg/s	278,125		Nominale spanning	V	21.000 +/- 10%
Stoomdruk uitlaat heroververhitter	bar	46,70		Koeling		waterstof
Stoomtemperatuur uitlaat heroververhitter	°C	540		Opwekker		
Minimale continu stoomproductie	kg/s	45,959		Hoopopwekker		
Verbrandingsluchtventilator				Vermogen	kW	2640/4023
Type		axiaal		Nominale spanning	V	600/792
Aantal		2		Nominale stroom	A	4400/5080
Capaciteit	m³/s	162,9		Bekrachtigingsspanning	A	125
Opvoerhoogte	mbar	60,6		Bekrachtigingsstroom	A	110
Regeling		schoepverstelling		Toerental	n/s	50
Vermogen	kW	1.393		Aantal polen		6
Toerental	n/min.	985		Aantal thyristoren		36
				Aantal zekeringen		36
				Schakeling thyristoren		3 fasen brug
				Rotorwikkeling		2 laags golf
Zuigtrekventilator				Hulpopwekker		
Type		axiaal		Vermogen	kVA	52
Aantal		2		Nominale spanning	V	220
Capaciteit	m³/s	365,8		Nominale stroom	A	160
Opvoerhoogte	mbar	50,5		cos φ		0 - 1
Regeling		schoepverstelling		Frequentie	Hz	400
Vermogen	kW	2.926		Toerental	n/s	50
Toerental	n/min.	990				
Schoersteen				Machinetransformator		
Hoogte	m	150		Vermogen	MVA	462
				Spanning	kV	21/154
Roekgascirculatie				Hoofdcondensers		
Type		radiaal		Koelend oppervlak 1	m²	10.772
Aantal		2		Aantal pijpen		6.223
Capaciteit	m³/s	154,6		Almeting pijpen	mm	29/27
Opvoerhoogte	mbar	277,4		Lengte tussen pijpplaten	mm	9.500
Regeling		inlaatschoepen		Pijpmateriaal		CuZn20Al
Vermogen	kW	517		Aantal doorgangen		2
Toerental	n/min.	745		Hoeveelheid koelwater	kg/s	7.125
				Koelend oppervlak 2	m²	10.040
Ketelvoedingpompen				Aantal pijpen	mm	5.800
30% voedingpompen				Almeting pijpen	mm	29/27
Aantal		2		Lengte tussen pijpplaten	mm	9.500
Trappen		7		Pijpmateriaal		CuZn20Al
Toerental	n/min.	4.850		Aantal doorgangen		2
Regeling		tandwiel-regelkoppeling elektrisch		Hoeveelheid koelwater	kg/s	6.641
Aandrijving				Condenservoedingpomp		
Vermogen	kW	3.200		Aantal		1
100% voedingpomp				Verkoelend oppervlak	m²	1.118
Aantal		1 met voordrukpomp		Aantal pijpen	mm	4.064
Trappen voordrukpomp		1		Almeting pijpen	mm	19/17
Toerental	n/min.	1.800		Lengte tussen pijpplaat	mm	4.600
Hoofdopomtrappen		4		Pijpmateriaal		CuZn20Al
Toerental	n/min.	5.800		Hoeveelheid koelwater	kg/s	885
Aandrijving		stoomturbine		LD-condensaatpomp		
Trappen		2 x 17 getijdkruk		Aantal		2
Toerental	n/min.	5.800		Type		centrifugaal
Stoomhoeveelheid	kg/s	11,134		Capaciteit	kg/s	275 100%
Stoomdruk	bar	9,5		Opvoerhoogte	bar	6,6
Uitlaatdruk	mbar	0,035		Vermogen	kW	270
Vermogen	kW	11.300		Toerental	omw./min.	980 (vast)
Roekgasluchtverhitters				HD-condensaatpomp		
Type		Ljungström		Aantal		2
Aantal		2		Type		centrifugaal
Toerental motor	n/min.	1.420/710		Capaciteit	kg/s	275 100%
Toerental rotor	n/min.	0,933/0,466		Opvoerhoogte	bar	22
Vermogen	kW	7,8 - 3		Vermogen	kW	850
Verwarmd oppervlak	m²	23.813 per stuk		Toerental geregeld elektr.	omw./min.	2.980 max.
Stoomluchtverhitter				Bedrijfsvacuümpompen		
Type		ribbenbuis		Aantal		3
Aantal		2		Type		waterring
Temperatuur inlaat/uitlaat	°C	25/90		Capaciteit	m³/h	2.400
Verwarmd oppervlak	m²	577 per stuk		Toerental	omw./min.	500
Brandstof				Vermogen	kW	105
Aardgas	Nm³/s	23,578		Voorverdichting		luchtjector
Zware stookolie	kg/s	20,533		Aanzuigdruk	mbar	32
Cokesovengas	Nm³/s	8,96		Einddruk	mbar	1.013
Hoogovengas	Nm³/s	155		Hoofdkoelwaterpompen		
Aantal branders		16 gecombineerd stoom		Aantal		3
Stookolieverstuiving				Type		halfaxiaal beton
Hoofdstoom- en voedingleidingen				Capaciteit	m³/h	18.000
Verse stoom	inw. diam. x wanddikte:	387,4 x 47,6 mm		Opvoerhoogte	m	11,5
	materiaal:	12%Cr. Mo.V.staal		Vermogen	kW	650
HD-omloopleidingen	inw. diam. x wanddikte:	397 x 30 mm		Toerental E-motor	omw./min.	1.000
	materiaal:	15 Mo3		Reductie		tandwiel-overbrenging
Koude herverhitterleidingen	inw. diam. x wanddikte:	527 x 18 mm		Toerental pomp	omw./min.	249
	materiaal:	15 Mo3 gelast				
Warme herverhitterleidingen	inw. diam. x wanddikte:	520,7 x 19,7 mm				
	materiaal:	12%Cr. Mo.V.staal				
Persvoedingleiding	inw. diam. x wanddikte:	350 x 25 mm				
	materiaal:	15 NiCuMoNb5				
Turbine						
Type		overdruk				
Vermogen	MW	360				
Toerental	n/min.	3.000				
Aantal huizen		4				
Maximale schoeplengte	mm	852,4				
Aantal aftappen		7				

Figuur 2.4: Technische gegevens bij figuur 2.3.

3 STEG- en COMBI-centrale

3.1 Samenvatting

Het verbeteren van het rendement van een centrale kan voornamelijk gerealiseerd worden door het voorschakelen van een gasturbine. Door het naschakelen van een aparte cyclus kan maar een kleine rendementsverbetering bereikt worden en is in deze studie niet beschouwd.

Twee specifieke configuraties van gas/stoom-cycli zijn de COMBI en de STEG. De COMBI is in de meeste uitvoeringen een verbetering van een al bestaande centrale door een gasturbine te plaatsen voor de bijgestookte ketel. In Nederland zijn een aantal centrales op deze manier uitgevoerd. De STEG bestaat uit een gasturbine waar achter een (niet bijgestookte) afgassenketel is geplaatst.

Bij de huidige brandstofprijzen is het zinvol om bij nieuwbouw een STEG te kiezen. De COMBI heeft namelijk een te grote investering nodig om tot een vergelijkbaar rendement te komen.

Het belangrijkste element in een STEG-cyclus is de gasturbine: deze levert in een ideale configuratie 60% van het opgewekte vermogen.

Het verstoken van Hoogovengas, opgewaardeerd tot 5 MJ/Nm^3 , kan met enkele aanpassingen gebeuren. De verbrandingskamer zal aangepast moeten worden en het compressorgedeelte zal op het kleinere luchtdebiet afgestemd moeten worden. Verder moet er een Hoogovengas-compressor geïnstalleerd worden. De rendementsafname van de gasturbine lopend op Hoogovengas neemt met 5 tot 6%-punt af in vergelijking met een aardgasgestookt exemplaar. Het verstoken van Hoogovengas in een STEG kan met een dergelijk aangepaste gasturbine in principe goed gebeuren. Het rendement van de totale STEG wordt geschat op 44%.

De ervaringen met de kolengasgestookte STEG zullen waardevol zijn voor de ontwikkeling van een Hoogovengasgestookte STEG.

3.2 Rendementsverbeteringen in elektriciteitscentrales

Rendementsverbeteringen van de elektriciteitsproductie kunnen bereikt worden op een bestaande installatie door het toepassen van voor- en naschakelsystemen. Bij het voorschakelen wordt het plaatsen van een gasturbine voor de ketel bedoeld, naschakel-systemen zijn zogenaamde bottomingcyclesystemen [3.1]. De laatstgenoemde hebben maar een kleine rendementsverbetering tot gevolg.

Voor nieuw te bouwen installaties verdient het de voorkeur een STEG-centrale te bouwen

waarin de gasturbine de grootse bijdrage levert in de elektriciteitopwekking. De gasturbine wordt hier nader bekeken; de ervaring met gasturbines van deze omvang is klein, de ervaring met gasturbines gestookt op Hoogovengas is zelfs nog schaarser.

3.3 Gasturbines

3.3.1 Inleiding

De belangstelling voor gasturbines bij de elektriciteitsproducenten is sinds er gasturbine voorhanden zijn met vermogens boven de 120 MW groot. Met het gebruik van deze gasturbines in een STEG-configuratie op aardgas kunnen rendementen tot 52 % gerealiseerd worden. De vraag rijst of het verstoken van laag-calorisch gas op deze grote gasturbines realiseerbaar is.

In de volgende tekst wordt bestudeerd welke gevolgen dat heeft voor de constructie en welke eisen er worden gesteld aan de verbranding van arme brandstof. De algemene opbouw en de gestelde eisen worden besproken, waarna het verstoken van hoogovengas wordt bekeken met de gevolgen voor de opbouw en het rendement van de installatie. Verder worden enkele bestaande installaties nader bekeken.

3.3.2 Algemeen

De gasturbine is een arbeidsmachine die lucht als procesmedium gebruikt. De werking ervan komt overeen met het arbeidsproces in een viertakt zuigermotor. Te onderscheiden zijn: aanzuiging van de lucht, compressie en verbranding van de brandstof in de gecompriëerde lucht, expansie en uitdrijving van de afgassen. Bij een gasturbine is in tegenstelling tot een zuigermotor sprake van een continu proces.

Arbeid wordt geleverd tijdens de expansie, en gevraagd tijdens de compressie (ongeveer tweederde van de expansiearbeid). Het doel van de verbranding in een gasturbine is het verhogen van de mediumtemperatuur zodat de opgewekte arbeid in de expansieturbine groter is dan de compressiearbeid.

Om de brandstofwarmte zo volledig mogelijk te benutten dient de verbranding onder een viertal vereiste condities plaats te vinden [3.4]:

- Vlamstabilisatie.

Hiervoor moet de luchtsnelheid na de compressor in een diffusor worden verlaagd. Onder variabele omstandigheden (zoals veranderlijke brandstofhoeveelheden en stookwaarde) zal

	aardgas	hoogovengas bijgemengd met aardgas		
		ref.	min.	max.
stookwaarde (MJ/Nm ³)**	36,16	5,0	5,0	5,0
fractie aardgas (%)	0	2,3	5,3	7,0
stochiometrische luchtbehoefte*	22,75	2,10	2,02	1,96
equivalente ratio lucht***	2,34	2,36	2,15	1,88
th. vlamtemperatuur (°C)	1040	1100	1101	1101

Tabel 3.1: Brandstof / lucht-verhoudingen bij aardgas en hoogovengas (bijlage 1).

	aardgas	hoogovengas		
		ref.	min.	max.
stookwaarde (MJ/Nm ³)	36,16	4,4	3,5	5,0
Wobbe-index (MJ/Nm ³)	46,35	6,33	5,30	7,00
stochiometrische luchtbehoefte*	9,73	0,89	0,94	1,04
th. vlamtemperatuur (°C)	1940	1557	1483	1636

Tabel 3.2: Vlamtemperaturen (bijlage 1).

(*) stochiometrische luchtbehoefte uitgedrukt in de verhouding lucht/gas.

(**) hoogovengas opgewaardeerd met aardgas tot $H_i=5,0$ MJ/Nm³.

(***) werkelijke gas/lucht-verhouding gedeeld door de stochiometrische gas-lucht verhouding.

hier extra aandacht aan besteed moeten worden.

- Goede verstuiving van de brandstof.
Dit geeft geen problemen voor een gasvormige brandstof.
- Goede ontsteekbaarheid en juiste dosering van lucht.
De benodigde ontstekingsenergie hangt af van de reactantenconcentratie en is minimaal bij de stoichiometrische samenstelling.
- Een goede menging brandstof/lucht.
Dit kan worden bewerkstelligd door een snelheidsverschil tussen lucht en de gasvormige brandstof te creëren.

3.3.3 Hoogovengas als brandstof

Bestaande gasturbines zijn in het algemeen ontworpen voor hoogcalorische gassen (aardgas) of lichte vloeibare brandstof. De vraag is of het laagcalorische Hoogovengas ook efficiënt gebruikt kan worden in een gasturbine.

Voor het verbranden van Hoogovengas in een gasturbine moeten de drie volgende factoren onderzocht worden:

1. de stookwaarde
2. de vlamtemperatuur
3. de explosiegrenzen van het gas

ad 1. De stookwaarde

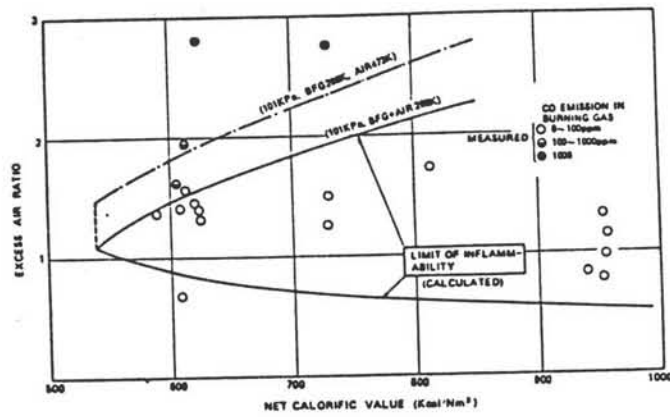
Bij een constante turbine inlaattemperatuur is de lucht/brandstofverhouding bij de verbranding van brandstoffen met een lage stookwaarde veel lager dan bij brandstoffen met een hoge stookwaarde. De massastroom brandstof in de verbrandingskamer neemt dus toe bij afnemende stookwaarde terwijl de luchtstroom afneemt (tabel 3.1). De luchtcompressor zal hiervoor aangepast moeten worden.

De Wobbe-index is een maat voor de hoeveelheid energie die via een spuitstuk aan een brander wordt toegevoerd [3.18]. Indien de variatie van de Wobbe-index voor twee brandstoffen een bepaalde waarde overschrijdt ($\approx 10\%$) moet de brander aangepast worden. Het brandstofsysteem van een standaard gasturbine zal aangepast moeten worden aan de grotere brandstofstroom: de diameters van de brandermonden moeten worden vergroot. De verbrandingskamer van de gasturbine zal aangepast moeten worden.

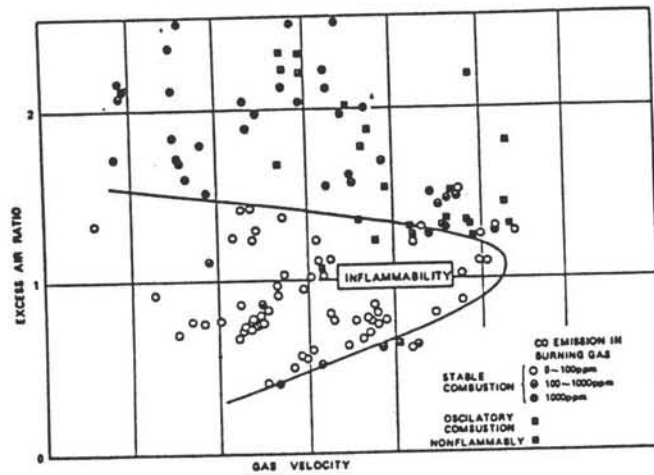
ad 2. De vlamtemperatuur

De vlamtemperatuur wordt bepaald door:

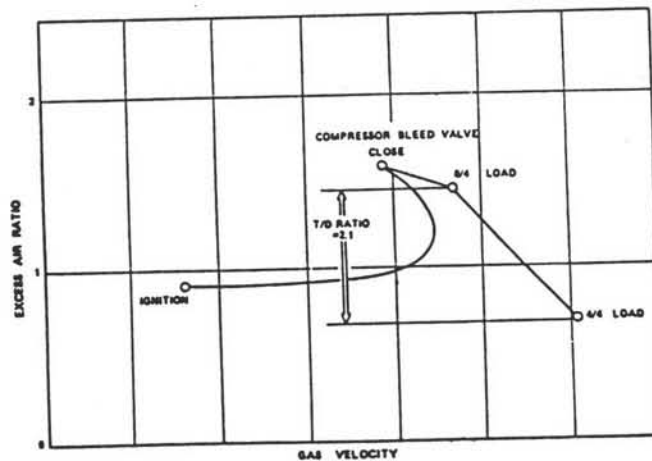
- stookwaarde en stoichiometrische luchtbehoefte
- overmaat lucht of bijgemengd inert gas
- warmteverlies tijdens de verbranding
- voorverwarming gas of verbrandingslucht
- dissociatie van CO_2 in CO en H_2O in O_2 en H_2 bij hogere



Figuur 3.1: Invloed inlaattemperatuur op de explosiegrenzen [3.2].



Figuur 3.2: Invloed intredesnelheid op de explosiegrenzen [3.2].



Figuur 3.3: Verloop equivalente ratio bij verschillende bedrijfsvoeringen [3.2].
 (Equivalente ratio = werkelijke gas-lucht verhouding / stoichiometrische gas-lucht verhouding)

temperaturen.

In de berekeningen zijn alleen de eerste twee factoren meegenomen.

Uit de berekeningen blijkt dat Hoogovengas een lagere vlamtemperatuur heeft in vergelijking met aardgas (tabel 3.2). Hierdoor wordt minder koellucht vereist voor de turbine. De vlamtemperatuur is echter hoog genoeg voor een moderne gasturbine ($>1100^{\circ}\text{C}$).

Een ander effect van de lagere vlamtemperatuur is de aanzienlijk lagere emissie van thermische NO_x , gevormd uit de oxidatie van vrije stikstofradicalen [3.20]. Gezien de kleine hoeveelheden organisch gebonden stikstof zal er geen toename van de omzetting tot organische NO_x worden veroorzaakt.

ad 3. Explosiegrenzen

De explosiegrenzen worden gedefiniëerd als de concentratie van een gas in lucht of zuurstof waarboven of waarbeneden het mengsel niet meer zelfstandig brandt, nadat het tot ontsteking is gebracht [3.18]. De onderste en bovenste explosiegrenzen leggen de minimale en de maximale concentratie van een gas in lucht of zuurstof vast.

Figuur 3.1 [3.2] toont de invloed op de explosiegrenzen van een verhoging van de inlaattemperatuur van de lucht in de verbrandingskamer voor gassen met verschillende stookwaarden. Figuur 3.2 [3.2] toont de invloed van de verhoging van de intredesnelheid van het gas en figuur 3.3 [3.2] toont het verloop van de equivalente ratio's en de gassnelheid bij verschillende bedrijfsvoeringen van een gasturbine. De verbrandingskamer moet zodanig ontworpen worden dat de grenzen van de figuren 3.1 tot en met 3.3 niet worden overschreden.

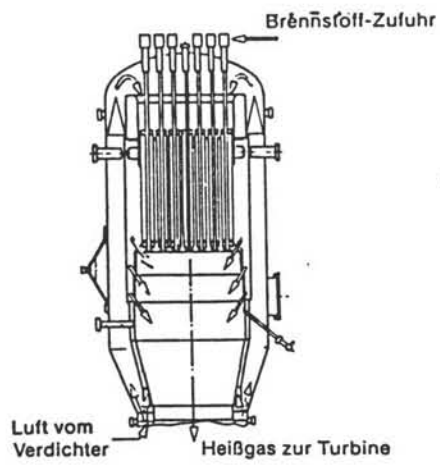
3.3.4 Aanpassingen voor de verbranding van Hoogovengas

De voorkeur gaat uit naar het gebruik van een bestaande gasturbine om de ontwikkelingskosten minimaal te houden. Om de aanpassingen minimaal te houden zal het Hoogovengas bijgemengd moeten worden met aardgas tot 5 MJ/Nm^3 [3.17]. Het dan verkregen mengsel komt overeen met middencalorisch gas. De aanpassingen zullen hoofdzakelijk moeten plaatsvinden bij de verbrandingskamer en de luchtcompressor. De luchtcompressor moet aangepast worden voor een kleinere volumestroom aangezien de verhouding Hoogovengas-aardgas/lucht hoger ligt dan in een aardgas gestookte turbine. Verder zal er een Hoogovengas-compressor geïnstalleerd moeten worden.

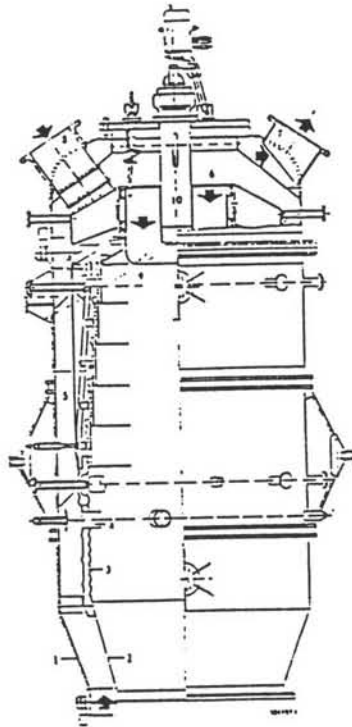
Aanpassingen:

1. Verbrandingskamer

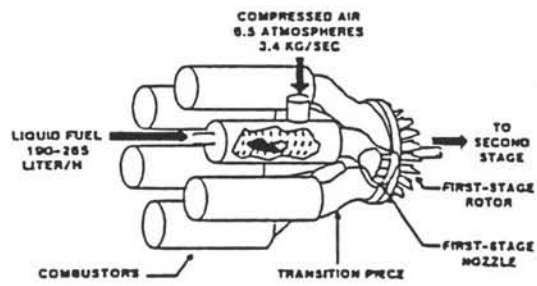
Het verbrandingsproces in de verbrandingskamer kan in drie zônes worden opgedeeld. In de primaire zône speelt zich het eigenlijke verstuvings-, verdampings-, vermengings-, en reactieproces af. In de secundaire zône wordt door luchtbijmenging vanuit de omhullende



Figuur 3.4: Doorsnede verbrandingskamer [3.11].



Figuur 3.5: Can-combustor [3.20].



Figuur 3.6: Multiple combustor can [3.20].

ruimte de verbranding voltooid. In de tertiaire zone wordt de resterende lucht bijgemengd om de gastemperatuur tot een voor de turbine toelaatbare waarde te doen dalen. (figuur 3.4 [3.11]).

Een langere verbrandingskamer heeft een hogere verblijftijd van de verbrandingsresten. Ook lagere gassnelheden verlengen de verblijftijd en bevorderen een volledige verbranding.

Er bestaan drie typen verbrandingskamers [3.4]:

- can combustor (pijpvormig).
Deze heeft een robuuste constructie en heeft een gemakkelijk te beheersen stromingspatroon. De menging is moeilijk. Dit is een grote en zware constructie, door de lange verblijftijd van het gas ontstaat er meer NO_x in de verbrandingskamer (figuur 3.5).
- annular combustor (ringvormig).
Dit is een compacte en lichte constructie. Geeft een lager drukverlies en lagere NO_x emissie, maar door de kortere verblijftijd is deze constructie gevoeliger voor snelheidsvariaties in de compressieuitlaat en is er meer gevaar voor onvolledige verbranding.
- multiple combustor cans (pijp-ringvorm).
Dit is een compromis tussen de beide voorgaande types (figuur 3.6).

Het meest geschikt voor Hoogovengas is de can-combustor [3.11].

2. Hoogovengascompressor

Het Hoogovengas wordt aangevoerd met een druk van 1,02 bar. De verbrandingslucht wordt gecompriëerd tot een druk van ongeveer 15 bar. Om een goede lucht-Hoogovengas menging te verkrijgen zal het Hoogovengas tot 16,5 bar opgevoerd moeten worden. Een aparte Hoogovengascompressor zal geïnstalleerd moeten worden daar Hoogovengas en lucht niet in een zelfde compressor op druk gebracht kunnen worden omdat dit een explosief mengsel vormt. De temperatuur van het Hoogovengas mag niet hoger oplopen dan 300°C tijdens de compressie omdat de koolmonoxide in het gas boven deze temperatuur niet stabiel is in aanwezigheid van ijzerstof of ijzeroxide ([3.6] en zie 3.3.7). Tussenkoeling is dus noodzakelijk.

De compressor kan aangedreven worden door een elektromotor, dit heeft echter een zeer ongunstige invloed op het geleverde elektrische vermogen. Betere alternatieven zijn een aandrijving met een stoomturbine (dit is alleen mogelijk in een gas-stoom cyclus) of een directe aandrijving door de gasturbine.

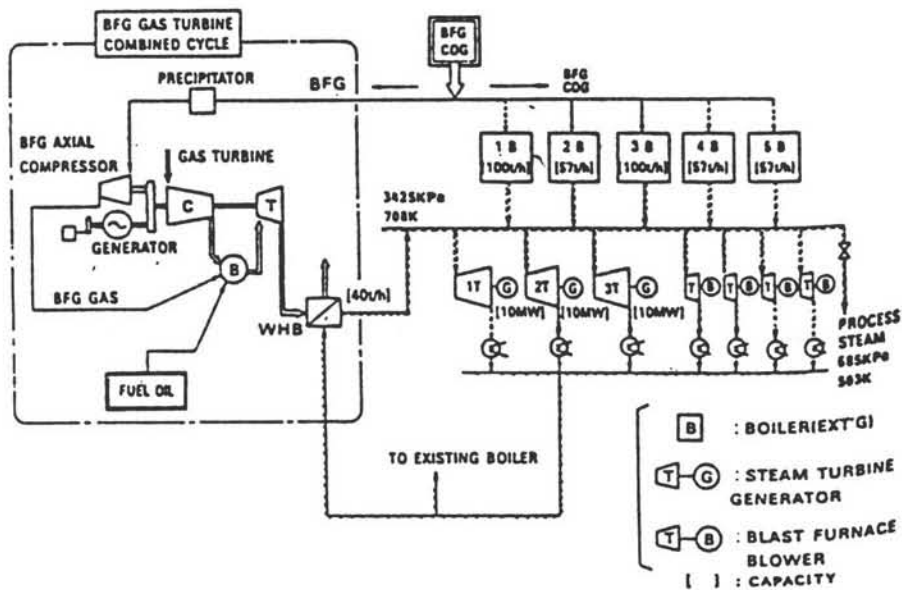
3. Expansieturbine

Bij het verstoken van hoogovengas op een standaard gasturbine wordt het expansiegedeelte niet aangepast.

Het rendement van een gasturbine wordt grotendeels bepaald door de drukverhouding, het rendement van de totale installatie wordt bepaald door de turbine inlaattemperatuur [3.21]. Om deze temperatuur maximaal te houden moet de warmte-input constant gehouden worden. De stookwaarde-variaties van het hoogovengas moeten gecompenseerd worden door:

	hoogovengas bijgemengd met aardgas		
	ref.	min.	max.
hoogovengas (kmol/s)	7,5	9,8	6,5
lucht (kmol/s)	15,8	19,8	12,6
Totaal ingaande gas	23,3	29,6	19,1
afgas (kmol/s)	22,3	28,4	18,2
afname volume (%)	4	4	5

Tabel 3.3: Gasstromen en volumecontractie (bijlage 1)



Figuur 3.7: Installatie van de 14 MW gasturbine in een japanse staalfabriek [3.2].

- a Hoogovengas-hoeveelheid regelen en/of lucht hoeveelheid regelen
- b stookwaarde regelen door verrijking met cokesoven- of oxygas
- c bijstoken met aardgas.

Bij mogelijkheid (a) moet men rekening houden met het feit dat alle aangevoerde hoogovengas ook verstoekt moet worden. Mogelijkheid (c) moet alleen toegepast worden als de stookwaarde van het Hoogovengas-mengsel verbrandingsproblemen oplevert.

3.3.5 Rendement

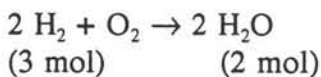
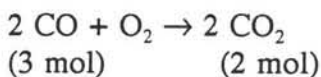
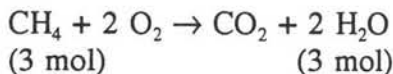
Het thermisch rendement van de gasturbine is lager bij het verstoken van Hoogovengas dan bij aardgas. Dit heeft twee oorzaken:

1. Het Hoogovengas moet gecomprimeerd worden: Hoogovengas wordt geleverd onder atmosferische druk in tegenstelling tot aardgas wat onder een druk van rond de dertig bar wordt aangeleverd.

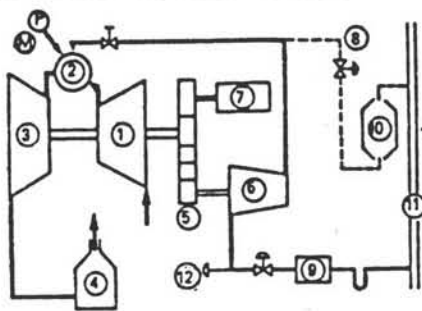
Om een vergelijking te kunnen maken met aardgas is van Hoogovengas met een minimale stookwaarde uitgegaan en een turbine-inlaattemperatuur van 1100°C. 485 Nm³/s lucht moet in dit geval worden gecomprimeerd tot 15 bar. Om tot een goede menging te komen moet de 210 Nm³/s hoogovengas gecomprimeerd worden tot een druk die 10 % hoger ligt dan de druk van de lucht. Voor de compressie van de lucht is dan 225 MW benodigd, voor de compressie van het hoogovengas is 100 MW nodig. Totaal is dan 325 MW nodig voor compressie.

Het vermogen geleverd door een gasturbine is evenredig met de massastroom door de turbine. De benodigde hoeveelheden lucht en aardgas zijn zo bepaald, dat de massastroom afgassen gelijk is aan die veroorzaakt door de verbranding van hoogovengas. Met deze massastroom aardgas wordt hetzelfde vermogen uit de turbine gehaald. Bij deze configuratie moet 675 Nm³/s lucht worden gecomprimeerd tot 15 bar. Deze compressie vraagt 310 MW. De compressie bij het stoken van Hoogovengas in deze gasturbine vraagt dus 5% meer vermogen dan bij het stoken van aardgas.

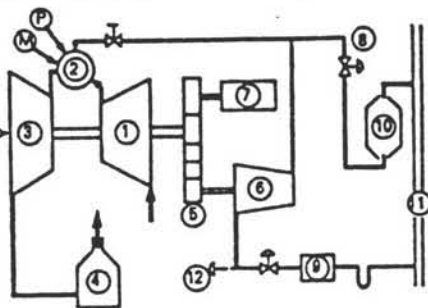
2. Bij verbranding van Hoogovengas treedt volumecontractie op:
De reacties die optreden bij verbranding van deze stoffen zijn:



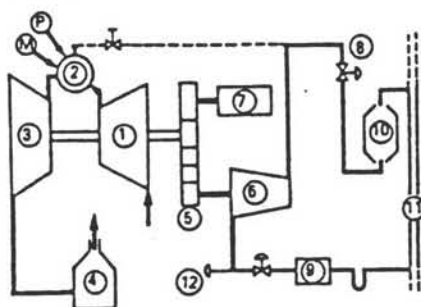
1 BFG FIRING OPERATION MODE



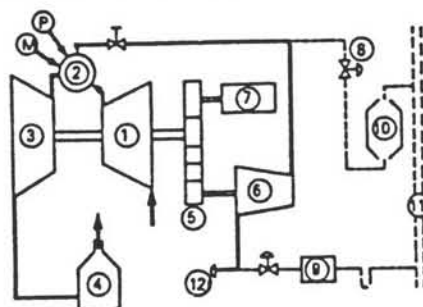
2 MIXED FUEL FIRING OPERATION MODE



3 OIL FIRING OPERATION WITH BFG CIRCULATION



4 NORMAL OIL FIRING OPERATION MODE



- | | | |
|------------------------|------------------------------|-------------------|
| ① AIR COMPRESSOR | ⑦ GENERATOR | Ⓜ MAIN FUEL OIL |
| ② COMBUSTOR | ⑧ BFG BYPASS VALVE | Ⓟ PILOT FUEL OIL |
| ③ TURBINE | ⑨ ELECTROSTATIC PRECIPITATOR | UNUSED LINE |
| ④ HEAT RECOVERY BOILER | ⑩ GAS DECOMPRESSION DEVICE | |
| ⑤ MAIN REDUCTION GEAR | ⑪ BFG SUPPLY PIPELINE | |
| ⑥ BFG COMPRESSOR | ⑫ AIR SUCTION HATCH | |

Figuur 3.8: Brandstofoverschakeling (hoogovengas/stookolie) [3.2].

	Garantierte Daten	Messedaten auf Garantiedaten umgerechnet
Klemmenleistung	5400 kW	6400 kW
Luftansaugetemperatur	20°C	20°C
Gaseintrittstemperatur in die Turbine	600°C	600°C
Therm. Klemmenwirkungsgrad	21,5 %	24,8 %
Druckverhältnis des Verdichters	3,6	—
Drehzahl der Gasturbine	3000 1/min	3000 1/min
Drehzahl des Generators	2550 1/min	2550 1/min
Luftmenge des Hauptverdichters	75 kg/s	—
Gasmenge des Gasverdichters	9,1 kg/s	—
Ausnutzungsgrad des Luftvorwärmers	80 %	—

Tabel 3.4: Technische gegevens installatie te Dudelange [3.6].

Bij de laatste twee reacties treedt volumecontractie op. Het mengsel ($5,0 \text{ MJ/Nm}^3$) van Hoogovengas van minimale stookwaarde met aardgas bevat 20,9 vol% CO en 3,6 vol% H_2 . Bij dit mengsel treedt een volumecontractie op van 4 mol% (tabel 3.3).

Aan de hand van deze twee berekeningen kan een schatting worden gemaakt van de afname van het rendement van een gasturbine op Hoogovengas. Ten opzichte van een gasturbine gestookt op aardgas, waarvoor het thermische rendement op 30 % gesteld is, neemt het rendement van een Hoogovengasgestookte gasturbine met 5,4 %-punt af naar 24,6 % (bijlage 6).

3.3.6 Corrosie en vervuiling

Hoogovengas veroorzaakt corrosie, erosie en vervuiling in de Hoogovengascompressor en in de turbine.

Het elektrochemische corrosieproces in waterig milieu is het voornaamste corrosieproces [3.22]. Hierbij gaan metalen uit het schoepmateriaal in oplossing. Oxidatie is in het algemeen geen probleem bij industriële turbines. Vervuiling wordt veroorzaakt door de afzetting van gesinterde deeltjes in de turbine, deze veroorzaken ook de erosie in de eerste schoepenrijen.

3.3.7 Bestaande toepassingen met Hoogovengas

In de jaren dertig begon de industriële toepassing van de gasturbine voor de produktie van elektrische energie, als vervanging voor de zware en grote gasmotoren. Na 1945 werden de eerste Hoogovengasgestookte gasturbines ingezet bij een klein aantal staalfabrieken.

Enkele ervaringen met deze kleinere installaties zijn gerapporteerd door H. Pfenninger [3.6]. De grootste problemen traden hierbij op door de corrosieve werking van de stofdeeltjes in het Hoogovengas op de schoepen van de expansieturbine. Deze problemen werden opgelost door de schoepen te voorzien van een beschermende chroomlaag en door silica toe te voegen aan de brandstof. In dit artikel [3.6] komen alleen de door Brown Boveri ontwikkelde gasturbines voor Hoogovengas ter sprake. Benadrukt wordt dat de ervaringen met Hoogovengasgestookte gasturbines belangrijk zijn voor de toepassing van kolengas of zware olie als brandstof voor gasturbines.

In deze toepassingen is de stookwaarde van het Hoogovengas niet hoger dan $4,2 \text{ MJ/m}^3$. De hier toegepaste gasturbines werden allemaal uitgerust met een enkelvoudige verbrandingskamer. De besproken installaties waren in de grootte van 1,2 tot 17 MW. Deze installaties zijn niet recent, de hoogst optredende temperaturen in de gasturbines zijn dan ook niet hoger dan 750°C , terwijl de huidige turbines bij 1100°C kunnen werken.

Gas Turbine	
Type	Single shaft, open cycle type
Gas turbine output	124,400 kW
Fuel gas compressor input	37,000 kW
Turbine inlet pressure	1.297 MPa
Turbine inlet temperature	1,154°C (1427K)
Turbine	4 stages axial
Compressor	19 stages axial
Combustor	18 cannular type
Fuel gas compressor	17 stages axial (Shaft driven)
Speed of gas turbine	3,000 rpm
Speed of fuel gas compressor	6,310 rpm

Steam Turbine	
Type	Single cylinder, single flow, dual pressure, condensing type
Output	57,600 kW
Inlet pressure	
(High pressure)	6.279 MPa
(Low pressure)	0.7290 MPa
Inlet temperature	
(High pressure)	510°C (783K)
(Low pressure)	276°C (549K)
Speed	3,000 rpm

Heat recovery steam generator	
Type	Exhaust heat recovery, dual pressure type
Evaporation	
(High pressure)	45.83 kg/s
(Low pressure)	8.611 kg/s
Outlet pressure	
(High pressure)	6.525 MPa
(Low pressure)	0.8270 MPa
Outlet temperature	
(High pressure)	513 °C (786K)
(Low pressure)	281°C (554K)

Tabel 3.5: Technische gegevens van de hoofdcomponenten [3.3].

De installatie in Dudelange werd in 1956 omgebouwd tot een van de eerste Combi-centrales op hoogovengas (tabel 3.4). De onderhoudskosten van deze installatie waren beduidend lager dan die van een gasmotor.

Een ander probleem dat hier aan het licht kwam was de omzetting van CO in CO₂ in aanwezigheid van ijzerstof. Deze omzetting treedt op tussen de 300°C en de 600°C waarbij de ijzeroxide als katalysator werkt. Er moet dus afgezien worden van verhitting van het hoogovengas door de afgassen, wat zonder problemen voor de verbranding kan gebeuren.

In 1982 is in een Japanse staalfabriek een Mitsubishi MW151-s 14 MW gasturbine gestookt op hoogovengas geïnstalleerd [3.2]. Het betreft hier een hoog temperatuur gasturbine (1000°C), het gas heeft in dit geval een extreem lage stookwaarde (590 kcal/Nm³ = 2,4 MJ/Nm³). Bij deze minimale waarde kon een stabiele verbranding worden behouden. De gasturbine en de bijgestookte ketel vormden een combi-installatie gebruik makend van de al bestaande elementen (figuur 3.7 [3.2]). Met deze installatie is het rendement van de totale plant verbeterd met 60 % ten opzichte van de originele installatie. Het thermische rendement als gevolg van deze verandering verbeterde van 20 % naar 33 %, het vermogen steeg met 9 MW tot 23 MW met de originele brandstofstroom.

Om het zeer laagwaardige Hoogovengas stabiel te kunnen verbranden werd een speciale enkelvoudige verbrandingskamer (single-can type combustor) ontwikkeld. Tijdens bedrijf kan stookolie bijgemengd worden. Bij deze configuratie kan vliegend worden overgeschakeld van Hoogovengas naar stookolie (figuur 3.8 [3.2]). De axiale luchtcompressor is aangepast aan het lagere luchtdebiet door de schoepen te verkorten. De Mitsubishi MW151-s gasturbine werkt hier met een thermisch rendement van 21,1 %.

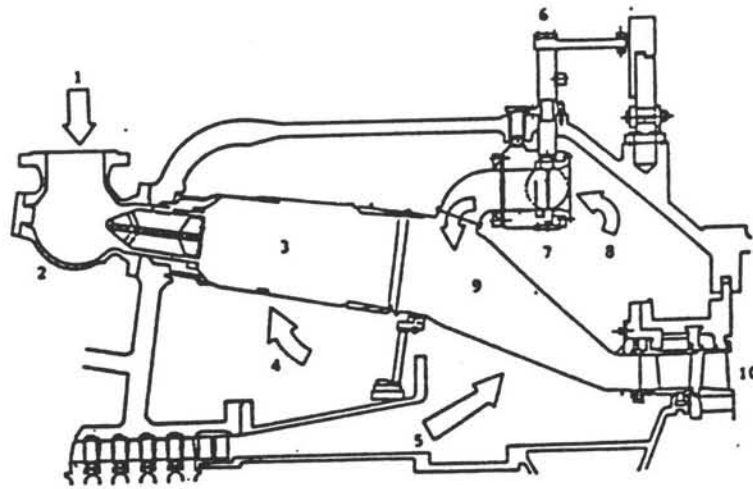
Eind 1987 is een combi-cyclus met een Hoogovengasgestookte gasturbine van 145 MW bij een Japanse staalfabriek geïnstalleerd (tabel 3.5 [3.3]). Het betreft hier een gasturbine met een speciaal ontworpen "multi-cannular" verbrandingskamer voor gas met een stookwaarde van 4,2 MJ/Nm³ (figuur 3.9). De stookwaarde van het Hoogovengas varieert tussen de 3,8 MJ/Nm³ en de 4,6 MJ/Nm³. Het resultaat van deze installatie is een thermisch rendement van de combi-plant dat boven de 45 % ligt. De elektriciteitsproductie is toegenomen van 243 MW naar 317 MW.

Kenmerkend voor deze installatie is de compacte eenassige opstelling: gasturbine, generator, stoomturbine en gascompressor zijn verbonden op één as.

3.3.8 Conclusie

De problemen die zich voordoen bij het verbranden van Hoogovengas zijn niet onoverkomelijk.

De vlamtemperatuur van het Hoogovengas is hoog genoeg. Aanpassingen voor het verbranden van Hoogovengas op bestaande gasturbines kunnen op een aantal plaatsen gebeuren: de



- 1. BPG+COG fuel gas
- 2. Spherical elbow
- 3. Combustor
- 4. Air for combustion
- 5. Compressor discharge air
- 6. Variable ring
- 7. Bypass valve
- 8. Bypass air
- 9. Transition piece
- 10. Turbine

Figuur 3.9: Doorsnede van de multicannular-verbrandingskamer [3.3]

Emissies uitlaatgassen	Gasmotor	Gasturbine
NOx (gT/MJ)	1	0,05 - 0,3
CO (ppm.)	500 - 1000	20 - 150
CO ₂ (%)	9,5 - 10,5	0 - 0,05
C _n H _m (ppm.)	300 - 1000	0 - 50

Tabel 3.6: Uitstoot gasmotor en gasturbine [3.5]

verbrandingskamer, het compressiegedeelte en de expansieturbine. Verder zal de luchtcompressor aan het kleinere luchtdebiet aangepast moeten worden, en er zal een Hoogovengascompressor geïnstalleerd moeten worden. Factoren waar niet op ingegrepen kan worden bij een bestaande turbine zijn de inlaattemperatuur van de turbine, de massastroom door de turbine en de inlaatdruk van de lucht en de brandstof.

Om de kosten van de aanpassingen te drukken zullen er geen aanpassingen aan de expansieturbine zelf mogen plaatsvinden. Het rendement neemt met circa 5%-punt af ten opzichte van een aardgas gestookte gasturbine door de compressiearbeid en door de volumecontractie.

Verder zullen er maatregelen genomen moeten worden tegen de specifieke corrosieproblemen gesteld door het Hoogovengas.

3.4 Gasmotoren

Met gasmotoren worden zuigermotoren bedoeld die voornamelijk gas als brandstof gebruiken. In de gasmotor is in tegenstelling tot de gasturbine het arbeidsproces intermitterend en vindt plaats binnen één cilinderruimte.

Gasmotoren worden vooral bij kleine en middelgrote krachtinstallaties gebruikt (tot 2000 kW) [3.5]. Grotere gasmotoren zijn uit de scheepvaart afgeleide zogenaamde dual-fuel motoren met vermogens tot 30 MW.

De vermogensregeling geschiedt door de ingespoten brandstofhoeveelheid te regelen. Het voordeel van de regeling is dat het totaal thermisch rendement weinig afneemt. Verder is de gasmotor weinig gevoelig voor de omgevingstemperatuur.

De samenstelling van de uitstoot van een gasmotor (zie tabel 3.6 [3.5]) duidt erop dat de verbranding onvolledig verloopt. De NO_x -emissie ligt bij een gasmotor een factor twintig hoger dan bij verbranding met aardgas.

De ontsteking in een gasmotor gebeurt door middel van een vonk (Otto-cycle) of door insputting van een geringe hoeveelheid olie. Het geleverde vermogen hangt sterk af van de calorische waarde van de brandstof.

Een gasmotor heeft, naast een zeer regelmatig onderhoud, continu geïnstreerd toezicht nodig voor de bedrijfsvoering. Verder is een gasmotor een zeer zware constructie, wat hoge eisen stelt aan de opstelling.

Een gasmotor is niet geschikt voor grootschalige energieopwekking en wordt verder niet besproken.

Performance Specifications
Combined Cycle Power Plant Units – Series 'KA'

A: Gas-fired version (natural gas without sulphur), with dual-pressure steam turbine
 B: Oil-fired version (distillate fuel with max. 1% sulphur), with single-pressure steam turbine

Basic program:

Combined cycle plant	Gas turbine	For frequencies	Output of the gas turbine (MW)	Output of the steam turbine (MW)	Combined Cycle Plant			
					Total output (MW)	Heat rate (ref. to LHV) (kJ/kWh) (Btu/kWh)	Efficiency (ref. to LHV) (%)	Net plant efficiency (%)
KA 9-1	9	50/60	A: 32.4	21.5	53.9	8200 (7772)	43.9	43.3
			B: 31.9	19.4	51.3	8505 (8061)	42.3	41.7
KA 9-2	9	50/60	A: 64.7	44.2	108.9	8108 (7685)	44.4	43.8
			B: 63.7	40.7	104.4	8357 (7921)	43.1	42.4
KA 9-3	9	50/60	A: 97.1	68.0	165.1	8036 (7616)	44.8	44.2
			B: 95.6	61.9	157.5	8308 (7874)	43.3	42.7
KA 9-4	9	50/60	A: 129.5	91.5	221.0	8000 (7582)	45.0	44.4
			B: 127.5	83.3	210.8	8278 (7846)	43.5	42.8
KA 8-1	8	50/60	A: 44.8	24.8	69.6	7595 (7199)	47.4	46.7
			B: 44.1	22.3	66.4	7895 (7483)	45.6	44.9
KA 8-2	8	50/60	A: 89.6	50.7	140.3	7531 (7138)	47.8	47.1
			B: 86.2	45.6	133.8	7826 (7418)	46.0	45.3
KA 8-3	8	50/60	A: 134.4	76.9	211.3	7500 (7109)	48.0	47.3
			B: 132.3	69.6	201.9	7775 (7370)	46.3	45.6
KA 8-4	8	50/60	A: 179.2	103.0	282.2	7484 (7094)	48.1	47.4
			B: 176.4	94.2	270.6	7742 (7338)	46.5	45.8
KA 11 N-1	11	50/60	A: 77.8	43.0	120.8	7500 (7109)	48.0	47.3
			B: 76.7	39.2	115.9	7759 (7354)	46.4	45.7
KA 11 N-2	11	50/60	A: 155.6	88.3	243.9	7438 (7050)	48.4	47.7
			B: 153.4	79.7	233.1	7709 (7306)	46.7	46.0
KA 11 N-3	11	50/60	A: 233.4	133.5	366.9	7407 (7021)	48.6	47.9
			B: 230.1	120.0	350.1	7709 (7300)	46.7	46.0
KA 11 N-4	11	50/60	A: 311.2	179.0	490.2	7392 (7006)	48.7	48.0
			B: 306.8	159.1	465.9	7725 (7322)	46.6	45.9
KA 13-1	13	50	A: 86.0	47.9	133.9	7579 (7183)	47.5	46.8
			B: 84.7	43.3	128.0	7821 (7413)	46.0	45.4
KA 13-2	13	50	A: 172.0	97.6	269.6	7531 (7138)	47.8	47.1
			B: 169.4	88.8	258.2	7754 (7349)	46.4	45.7
KA 13-3	13	50	A: 258.0	148.0	406.0	7500 (7109)	48.0	47.3
			B: 254.1	131.2	385.3	7791 (7384)	46.2	45.5
KA 13-4	13	50	A: 344.0	197.8	541.8	7484 (7094)	48.1	47.4
			B: 338.8	173.7	512.5	7809 (7401)	46.1	45.4
KA 13 E-1	13E	50	A: 141.1	74.3	215.4	7186 (6811)	50.1	49.4
			B: 137.3	67.7	205.0	7453 (7064)	48.3	47.6
KA 13 E-2	13E	50	A: 282.2	152.5	434.7	7129 (6757)	50.5	49.8
			B: 274.6	137.9	412.5	7407 (7021)	48.6	47.9

The values are valid under the following standard conditions:
 Barometric pressure: 101.3 kPa
 Ambient air temperature: 15.0 °C
 Air humidity: 60% (rel.)
 Condenser pressure: 4 kPa
 Plant operation: at 100% capacity (full-load conditions)

This basic program applies to plants with non-fired heat-recovery steam generators. All plants have only one steam turbine and a water-cooled condenser. The net plant efficiencies are estimated values at the high-voltage terminals of the power transformers. The power output of the steam turbine can be supported or increased by means of supplementary firing of the heat-recovery steam generators. Combined cycle plants with steam turbines for cogeneration of process steam and power are also available. Crude, heavy or residual oil fired gas turbines are possible. Air-cooled plants for arid sites on request.
 For further information please request our comprehensive documentation, stating your specific interest.

Tabel 3.7: Stoom- en gasturbine-combinaties van ABB.

Alternatives (Oil firing)		A 1	A 2	A 3	A 4	B 1	B 2	C 1	C 2
Total gross output	MW	950	1100	900	1010	1000	1040	1000	1000
Total net output	MW	926	1072	878	987	952	990	946	939
efficiency	%	47.4	47.1	46.0	46.1	42.9	43.6	38.4	40.0
Net efficiency	%	46.2	45.9	44.9	45.0	40.8	41.5	36.3	37.6
Number of power units	—	5	3	2	2	3	2	4	2
Each power unit:									
Gross output	MW	190	368	450	506	333	520	250	500
Number of gas turbines	—	1	2	3	4	1	1	—	—
Number of steam turbines	—	1	1	1	1	1	1	1	1
Gas turbine type	—	13E	V94.2	PG9151E	13D2	13D2	V94.2	—	—
GT site rating at 25 °C	MW	127	122	100	84	83	120	—	—
Boiler type	—	W.H.B.	W.H.B.	W.H.B.	W.H.B.	W.H.B. with suppl. firing	W.H.B. with suppl. firing	Reheat drum boiler	Reheat once through
Boiler rating	t/h	215/60	210/60	170/50	145/40	770	1210	830	1650
Steam turbine rating	MW	63	123	150	170	250	400	250	500
Live steam pressure	bar	62	62	62	62	165	250	165	250
Live steam temperature	°C	485	483	483	455	535	535	535	535
Reheat steam pressure	bar	—	—	—	—	36	45	36	47
Condenser pressure (dry cooling tower)	bar	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12

Tabel 3.8: Opbouw installaties [3.9]

3.5 STEG en COMBI

Het rendement, gebaseerd op de calorische onderwaarde (stookwaarde), van de huidige gasturbine ligt tussen de 25 en 37 %. Dit betekent dat tussen de 63 en 75 % van de warmte aan de omgeving ontsnapt [3.13]. Deze warmte kan voor een deel nog gebruikt worden. Dit betekent dat bij de beoordeling van een gasturbine ook de terug te winnen warmte in rekening moet worden gebracht, bijvoorbeeld door middel van de hoeveelheid op te wekken stoom.

Voor grote energiecentrales gebruik makend van een gas- en stoomcyclus zijn meerdere configuraties mogelijk. In [3.9] worden de verschillende installaties vergeleken. De gas-stoomcyclus (combined cycle power systems) wordt vergeleken met de conventionele stoomcyclus. De algemene voordelen van de gecombineerde cyclus zijn de betere overall efficiency en de lagere investeringskosten. Hier moet tegenover gesteld worden dat het stoken van slechtere (arme) brandstoffen in een conventionele centrale minder problemen met zich mee brengt. In figuur 3.10 en fig 3.11 [3.1] zijn respectievelijk het principe van een COMBI- en van een STEG-centrale gegeven.

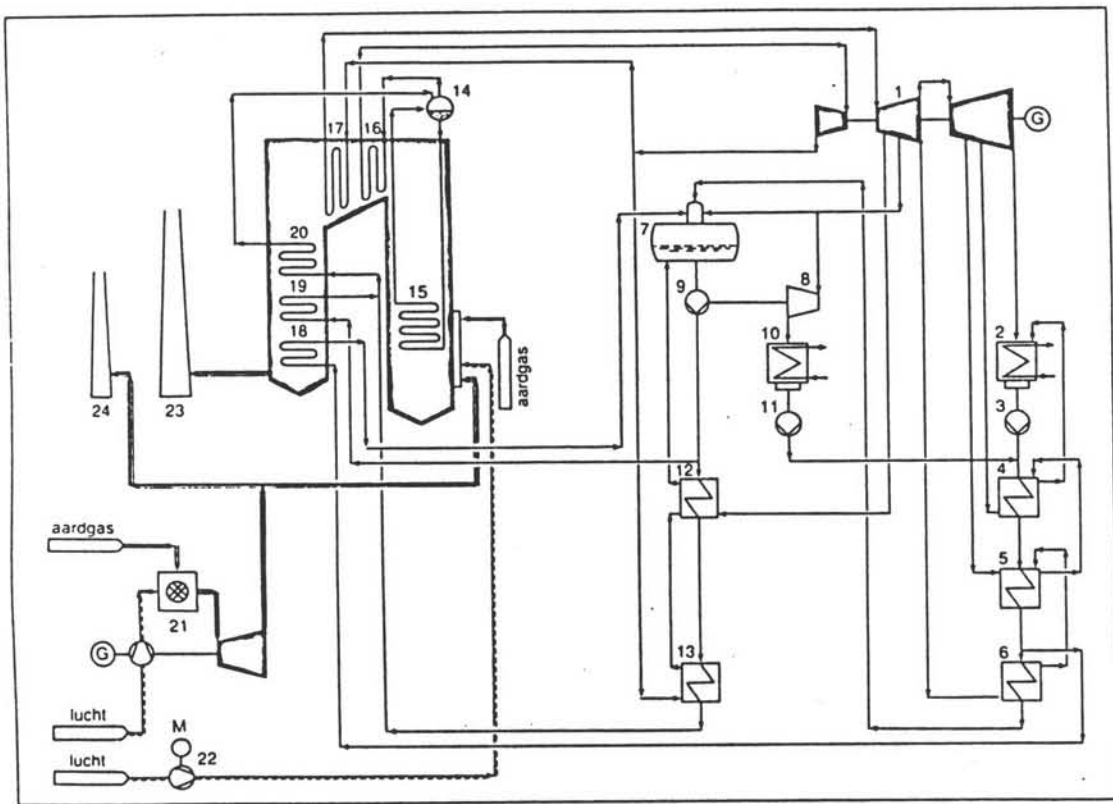
Een COMBI-cyclus bestaat uit een voorgeschakelde gasturbine en een bijgestookte afgassenketel. Deze configuratie is in de meeste gevallen een aanpassing van een bestaande conventionele centrale. Het grootste deel van het opgewekte vermogen wordt geleverd door de stoomcyclus (75% [3.16]). In Nederland zijn o.a. de centrales van de EBR-Leiden [3.10], de Eemscentrale (Hefshuizen Gr.) [3.16] en de Hemweg in Amsterdam ([3.11], [3.15]) omgebouwd tot een COMBI-installatie, allen gestookt op aardgas. In Leiden levert de centrale naast elektriciteit ook warmte aan de stad. De COMBI in Amsterdam levert 600 MW, waarvan ongeveer 135 MW voor de rekening van de gasturbine komt. De in 1988 in gebruik genomen gasturbine is een ABB GT13E die een piekvermogen haalt van 154 MW. De uit de gasturbine komende afgassen hebben een zuurstofgehalte van 14,3 vol% en een temperatuur van 535°C. De zeer goede verbranding in de verbrandingskamer van de gasturbine en de naverbranding van de afgassen in de ketel zorgen voor een zeer lage NO^x-emissie en een vermindering van de CO₂-uitstoot. Het overall thermische rendement werd met deze voorschakeling opgeschroefd van 41,3% naar 45,9%.

Bij de Eemscentrale, totaalvermogen 590 MW, is een 127 MW gasturbine van Kraftwerk Union AG (Siemens) voor een bestaande gasgestookte ketel geschakeld. Het rendement van de centrale is hiermee gestegen van 40,5% naar 46,3%.

Een STEG (SToom- En Gascyclus) wordt gekarakteriseerd door een gasturbine en een (niet bijgestookte) afgassenketel. In deze configuratie wordt het grootste vermogen geleverd door de gasturbine. Met een moderne gasturbine met een rendement van 33% voor aardgas kan 60% van het totale vermogen van de STEG-cyclus opgewekt worden [3.12]. Dit is de ideale combinatie ([3.7], [3.9], [3.12]).

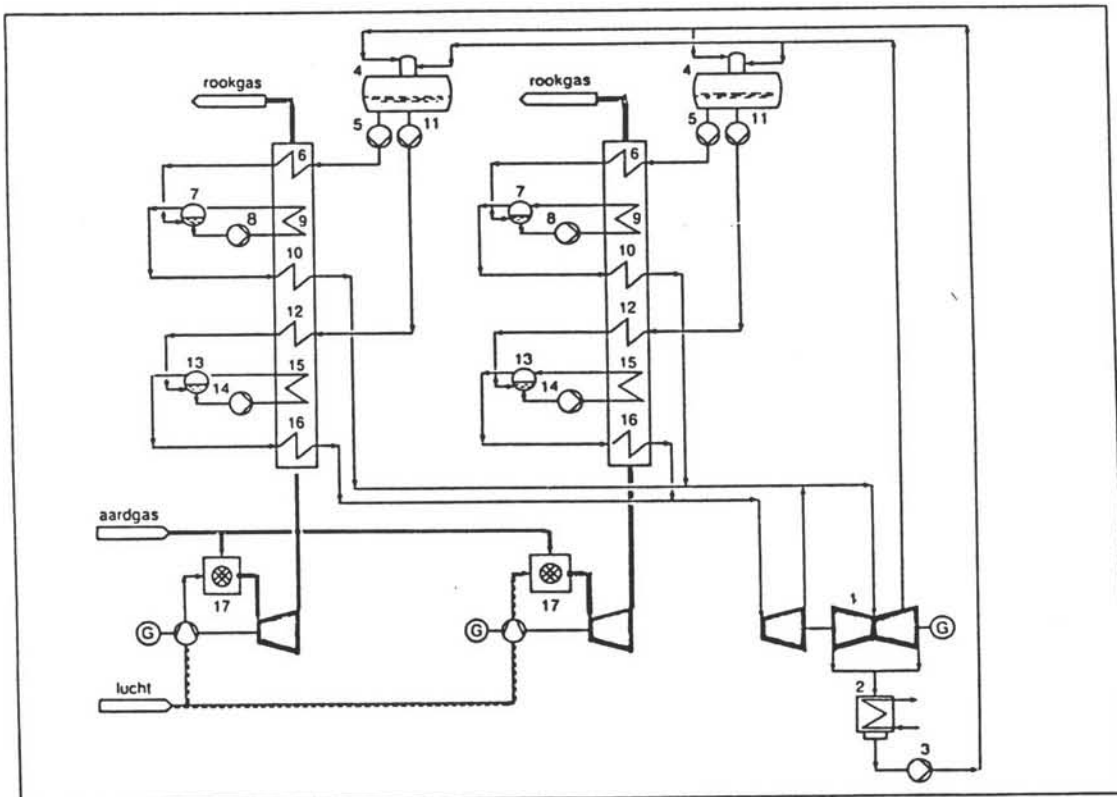
Asea Brown Boveri heeft enkele, voor een STEG benodigde, gas- stoomturbines in het programma (tabel 3.7). Het hoogst opgegeven rendement relatief tot de energieinhoud van de brandstof (aardgas) is 50,1%.

In vergelijking met de conventionele- en COMBI-centrale valt de (tijd van) beschikbaarheid



1. Stoomturbine en generator
2. Hoofdcondensator
3. Condensaatpomp
4. LD voorverwarmer
5. LD voorverwarmer
6. LD voorverwarmer
7. Ontgasser
8. Voedingwaterpompturbine
9. Voedingwaterpomp
10. Voedingwaterpompcandensator
11. Condensaatpomp
12. HD voorverwarmer
13. HD voorverwarmer
14. Stoomdrum
15. Verdampert
16. Oververhitter
17. Heroverhitter
18. LD economizer
19. HD economizer
20. HD economizer
21. Gasturbine en generator
22. Luchtventilator
23. Schoorsteen
24. Hulp schoorsteen

Figuur 3.10: Principe van een COMBI-centrale [3.1].



1. Stoomturbine en generator
2. Condensator
3. Condensaatpomp
4. Ontgasser
5. LD voedingwaterpomp
6. LD economizer
7. LD stoomdrum
8. LD circulatiepomp
9. LD verdampert
10. LD oververhitter
11. HD voedingwaterpomp
12. HD economizer
13. HD stoomdrum
14. HD circulatiepomp
15. HD verdampert
16. HD oververhitter
17. Gasturbine en generator

Figuur 3.11: Principe van een STEG-centrale [3.1].

van een STEG onvoordelig uit. Bij installaties met meerdere gasturbines neemt de beschikbaarheid toe (tabel 3.8 en 3.9 [3.9]). Gelet moet worden op het benodigde onderhoud van de gasturbines.

De optimale installatie uit technisch en economisch oogpunt om tot een hoog rendement te komen is de STEG ([3.1], [3.9]). Dit geldt voor aardgasgestookte installaties, voor installaties gebruik makend van andere brandstoffen zoals kolengasgestookte eenheden wegen de bespaarde brandstofkosten niet op tegen de investeringen benodigd voor grote rendementsverbeteringen. Het voorschakelen van gasturbines voor bestaande ketels is minder rendabel [3.1], en alleen van belang voor bestaande installaties.

Het type brandstof geeft maar een kleine variatie in de afgasstemperatuur [3.13] omdat het door de gasturbine stromende gas voornamelijk uit stikstof bestaat [3.14].

Bij het stoken van Hoogovengas moet rekening gehouden worden met een achteruitgang van het rendement van de gasturbine met 18%. Als in dit geval bijvoorbeeld de configuratie van de ABB KA 13 E-1 (tabel 3.10) toegepast zou worden loopt het geleverde vermogen terug naar 190 MW, een rendementsafname van 11,8% van 50,1% naar 44,2% (berekening bijlage). Met meerdere parallel geschakelde gasturbines is het mogelijk om variaties in het aanbod van Hoogovengas op te vangen. Hiermee kunnen de ingeschakelde gasturbines op maximaal vermogen draaien, wat gunstig is voor het rendement.

3.6 Vergelijking met kolenvergassing

De verbranding van kolen voor de opwekking van elektriciteit gaat gepaard met een zekere uitstoot aan schadelijke stoffen. De huidige kolenvergassingstechnieken bieden de mogelijkheid elektriciteit te produceren met een lagere uitstoot aan schadelijke stoffen. De in gebruik zijnde processen (zoals het Lurgi-, Winkler- en Koppers-Totzek-proces) zijn door de chemische industrie ontworpen om grondstof te produceren voor chemische syntheseprocessen. Figuur 3.12 [3.8] geeft een schematische voorstelling van deze processen. Er zijn processen in ontwikkeling speciaal gericht op de productie van elektriciteit. Door middel van een geïntegreerde kolenvergassings-STEG (KV-STEG) kunnen goede thermische rendementen bereikt worden [3.8].

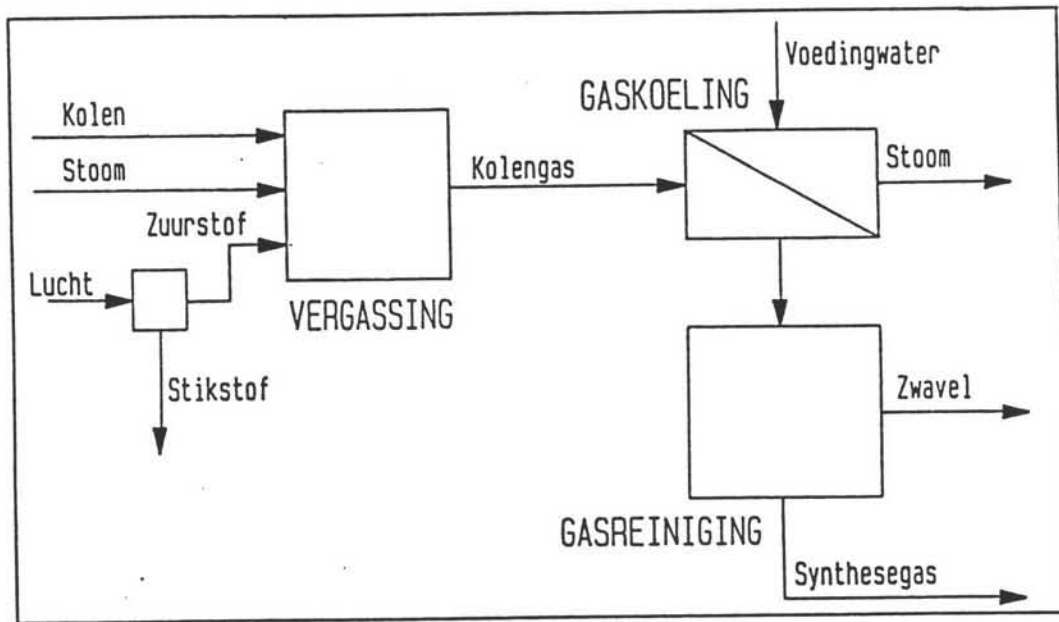
Het geproduceerde gas bestaat voornamelijk uit CO en H₂ en bevat dankzij een grondige gasreiniging zeer weinig zwavel. De stookwaarde is circa 10 MJ/Nm³ en zeer geschikt voor verbranding in een gasturbine [3.8]. De meeste processen gebruiken zuurstof voor de vergassing, het VEW-proces gebruikt lucht wat tot gevolg heeft dat niet alle kolen worden vergast (tot 60%). Het zo geproduceerde gas heeft een lagere stookwaarde, 4 MJ/Nm³, door de hoge concentratie stikstof (tabel 3.8). Het VEW-gas is niet voor synthesedoelinden bestemd, maar dient als brandstof voor gasturbines. Dit gas is vergelijkbaar met Hoogovengas. De meeste vergassers werken met een druk van 20 tot 50 bar. De productie van zuurstof vraagt 10 % van het in de STEG geproduceerde vermogen, waarvan eenderde voor de compressie nodig is. Voor een STEG is het niet vereist te vergassen met zuurstof, het met

Alternatives		A1	A2	A3	A4	B1	B2	C1	C2
Equivalent availability *)	%	84.9	82.4	81.5	80.8	83.9	82.1	84.1	81.8
Equivalent reliability **)	%	92.2	92.0	91.9	91.7	94.6	93.9	95.0	94.0
Power Unit									
Power Unit Capacity	MW	190	368	450	506	333	520	250	500
Probability for:									
— 100 % capacity	%	80.0	63.9	50.0	38.1	68.8	66.8	84.1	81.8
— 75 % capacity	%	80.0	67.1	53.9	42.2	84.1	81.8	84.1	81.8
— 50 % capacity	%	87.4	96.9	94.2	91.5	84.1	81.8	84.1	81.8
— 25 % capacity	%	87.4	98.5	99.6	99.9	98.5	98.2	84.1	81.8
Power Plant									
Power Plant Capacity	MW	950	1100	900	1010	1000	1040	1000	1000
— 85 % capacity	%	59.8	55.3	47.6	38.6	56.0	63.9	44.0	65.4
— 75 % capacity	%	86.3	82.4	82.8	81.8	85.2	65.4	92.7	65.4
— 50 % capacity	%	99.8	99.6	99.5	99.6	99.0	97.9	99.6	98.2
— 25 % capacity	%	100	100	100	100	100	99.7	100	98.2

*) Equivalent availability = $\frac{\text{Available hours} - \text{equivalent derated hours}}{\text{Period hours}}$

***) Equivalent reliability = $\frac{\text{Period hours} - \text{equivalent derated forced outage hours}}{\text{Period hours}}$

Tabel 3.9: Beschikbaarheid verschillende installaties [3.9].



Figuur 3.12: Schematische voorstelling van het kolenvergassingsproces [3.8].

	Texaco [1]	Shell-Koppers [2]	VEW [3]
CH ₄	0,001	-	-
CO	0,389	0,651	0,234
CO ₂	0,106	0,008	0,025
COS	0,001	0,001	-
H ₂	0,297	0,256	0,107
H ₂ O	0,181	-	0,037
H ₂ S	0,010	0,004	-
HCN	-	-	0,003
NH ₃	-	-	0,003
N ₂ + Ar	0,016	0,080	0,594
H _v	8,14 MJ/m ³ _n	11,61 MJ/m ³ _n	4,11 MJ/m ³ _n

Tabel 3.10: Samenstelling kolengas [3.8].

lucht verkregen gas heeft een voldoende stookwaarde [3.8] voor de gasturbine.

In figuur 3.13 [3.7] wordt de invloed van het bijstoken van de afgassenketel tegen het rendement uitgezet voor kolengas en aardgas. Het totale rendement van de KV-STEG (figuur 3.14 [3.7]) wordt geschat op 43% waarbij 60% van het vermogen geleverd wordt door de gasturbine.

Ook bij conventionele kolencentrales treedt een duidelijke verbetering in het rendement op door het voorschakelen van een gasturbine [3.7]. De benodigde investeringen zijn echter hoog [3.6].

3.7 Conclusie

Om het rendement van een conventionele centrale, gestookt op aardgas, op een economisch voordelige manier te verbeteren, is het voorschakelen van een gasturbine de beste keuze. Voor een nieuw te bouwen centrale biedt een STEG-eenheid het hoogste rendement voor de laagste investering.

Het Hoogovengas is een laag-calorisch gas waarvoor verschillende aanpassingen gedaan moeten worden op een bestaande gasturbine. Zo zal er een Hoogovengascompressor geïnstalleerd moeten worden. Tevens moeten de luchtcompressor en de verbrandingskamer aangepast worden aan de verschillende gasdebieten. Bijstoken is noodzakelijk om de stookwaarde constant te houden. De aanpassingen zijn niet onoverkomelijk. Enkele voorbeelden van Hoogovengasgestookte gasturbines zijn dan ook te vinden in de staalindustrie.

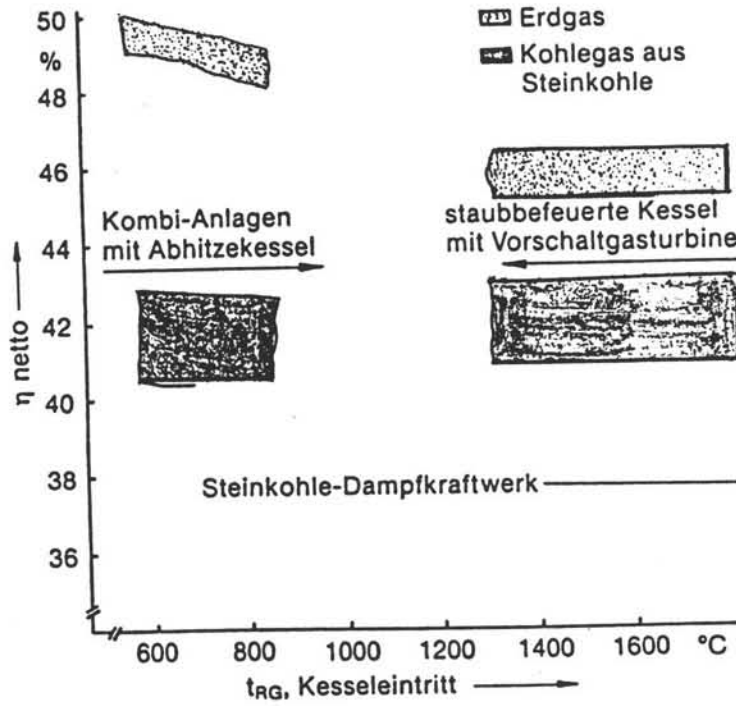
Het stoken van Hoogovengas is technisch gezien heel goed mogelijk in een STEG-eenheid. Het rendement neemt enkele procent-punten af, maar aangezien de investeringskosten laag zijn, is dit een goed alternatief voor een conventionele centrale om met hoog rendement hoogovengas te verstoken. Het voorschakelen van een gasturbine voor de al bestaande installatie vraagt een grote investering voor een kleine rendementsverbetering.

De kolengas gestookte STEG-centrales zullen nuttige informatie leveren over het stoken van midden-calorische gassen in een STEG. De technologie gebruikt in de kolenvergassings-STEG zal toegepast kunnen worden voor het Hoogovengas.

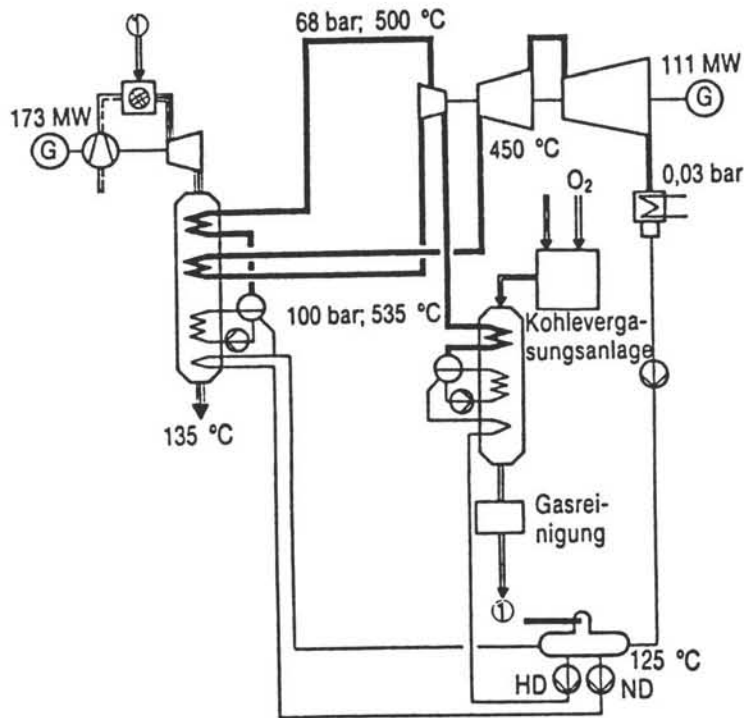
Literatuur

- [3.1] Ploumen P.J., "Mogelijkheden tot rendementsverbetering van de elektriciteitsproductie" *Energiespectrum*, p.229, oktober 1988.

Basis: GT 13 E ($t_{GT, \text{Eintritt}} = 1070 \text{ } ^\circ\text{C ISO}$)



Figuur 3.13: Invloed van het bijstoken van de afgassenketel [3.7].

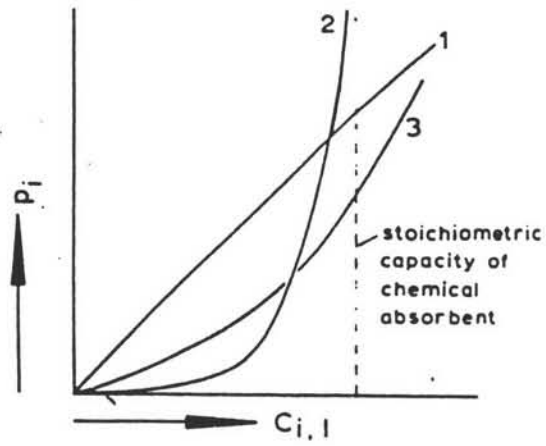


Figuur 3.14: Lay-out KV-STEG (geïntegreerde kolenvergassings-STEG) [3.7].

- [3.2] Muyama A., Hiura H., Morimoto K., "Repowering in Steel Works by Introducing a Blast-Furnace, Gasfiring gas turbine", *Transactions of the ASME*, Vol. 106, october 1984.
- [3.3] Takano H., Kitauchi Y., Hiura H., "Design for the 145MW blast furnace gas firing gas turbine combined cycle plant", *ASME-paper no. 88-GT-97*, 1988.
- [3.4] Van der Meulen H., *Gasturbines a, Handleiding bij het college i53*.
- [3.5] N.V. Nederlandse Gasunie, "Kleine en middelgrote warmte-krachtinstallaties", oktober 1982.
- [3.6] Pfenninger, H., "Erfahrungen mit gichtgasgefeuerte Gasturbinen", *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 39 (1978) 1.
- [3.7] Schoedel J., Mertens K., "Kraftwerke mit Vorschaltgasturbinen und Kohlevergasung", *VGB Kraftwerkstechnik* 70 (1990), band 3.
- [3.8] Woudstra Th., "Integratie van kolenvergassing in de elektriciteitsproductie", *Electrotechniek* 68 (1990) 1 (januari)
- [3.9] Bisanz M., "The way to optimum", *Energy developments* december 1985.
- [3.10] Tinapp J., Hansen O., "Das Kombi-Kraftwerk der EBR-Leiden - modernste Technik in alten Mauern", *VGB Kraftwerkstechnik* 70 (1990), band 4.
- [3.11] Keppel W.E., Janssen J.B., "Erste Betriebserfahrungen mit der 600-MW-Kombi-Anlage in Amsterdam und ihrer Vorschaltgasturbine GT13E" *VGB Kraftwerkstechnik* 70 (1990), band 6.
- [3.12] Joyce J.S., "The development of integrated coal gasification combined-cycle power plants", Siemens AG power generation group.
- [3.13] Rice I.G., "Thermodynamic evaluation of gas turbine cogeneration cycles", *Journal of engineering for gas turbines and power*, Vol. 109 januari 1987.
- [3.14] Huang F.F., "Performance evaluation of selected combustion gas turbine cogeneration systems based on first and second law analysis", *Journal of engineering for gas turbines and power*, Vol.112, januari 1990.
- [3.15] Dijkman B., Keppel W., "Retrofit and commissioning of a 600 MW combined-cycle power plant in Amsterdam", *Elektrotechniek* 69, januari 1991.
- [3.16] Voorter P.H.C., "Voorschakeling gasturbine bij Eemscentrale", *PT procestech-niek*, 43, 1988 nr.6/7.

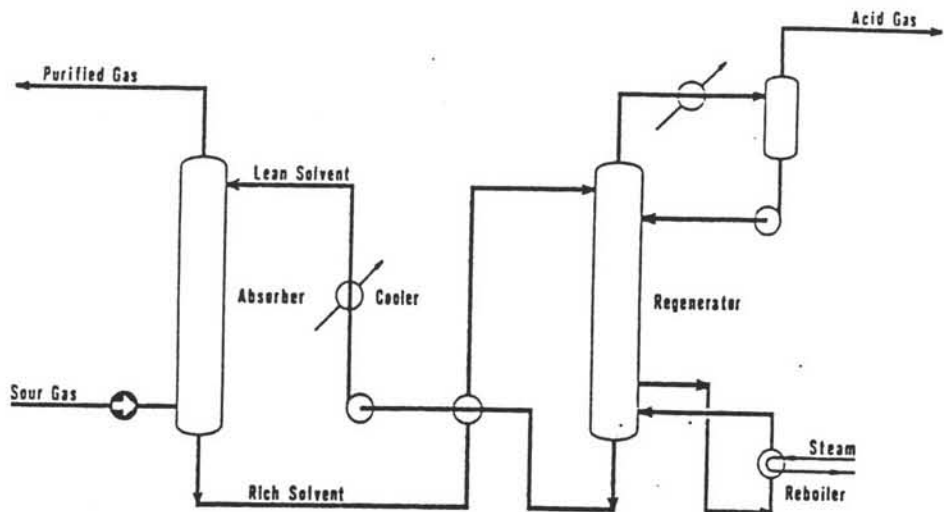
- [3.17] Gesprek met Dhr. Van Dongen dd. 6 maart 1991.
- [3.18] N.V. Nederlandse Gasunie, *Basisgegevens Aardgassen*, 1980.
- [3.19] Ruiter J.P., Voordracht voor de commissie Milieu dd. 17-5-1990 CO₂-verwijderingstechnieken.
- [3.20] Walsh E.J., *General electric gas turbines multiple-combustion systems*, Gas turbine engineering and manufacturing, Department Gas Turbine Division, New York, 1983.
- [3.21] Becker B., Schulten W., *Advanced gas turbines for efficient and reliable combined cycle plants*, Coal gasification and synthetic fuels for power generation, San Francisco, 1985.
- [3.22] Mom A.J.A., Kolkman H.J., *Corrosie en corrosiebestrijding in gasturbines*, Procestechiek 43, nr3 (1988) p.54-63.

Deel 3



Figuur 4.1:

Evenwichtsrelaties voor absorptie in vloeistof
 1. fysische absorptie
 2. chemische absorptie
 3. absorptie met fysische en chemische absorptie



Figuur 4.2:

Standaard configuratie van de absorptie-eenheid.

4 Chemische absorptie met alkanolaminen

4.1 Inleiding

Chemische absorptie is één van de mogelijkheden om CO₂ uit afgas te reinigen. De kooldioxide wordt bij deze absorptie voornamelijk gebonden aan een solvent, in tegenstelling tot fysische absorptie waar de kooldioxide oplost in de solvent. Met de reversibele chemische reactie, die plaats vindt in de vloeistoffase, is voor lage CO₂-partiaaldrukken (figuur 4.1) de opname van CO₂ ten opzichte van de fysische absorptie te vergroten. De opname is echter begrensd door de stoïchiometrie. De richting van de reactie kan omgekeerd worden door temperatuurverhoging.

Er zijn twee verschillende groepen chemische solvents: de organische (alkanolaminen) en de anorganische (alkalische zouten). In dit hoofdstuk worden de organisch chemische solvents behandeld.

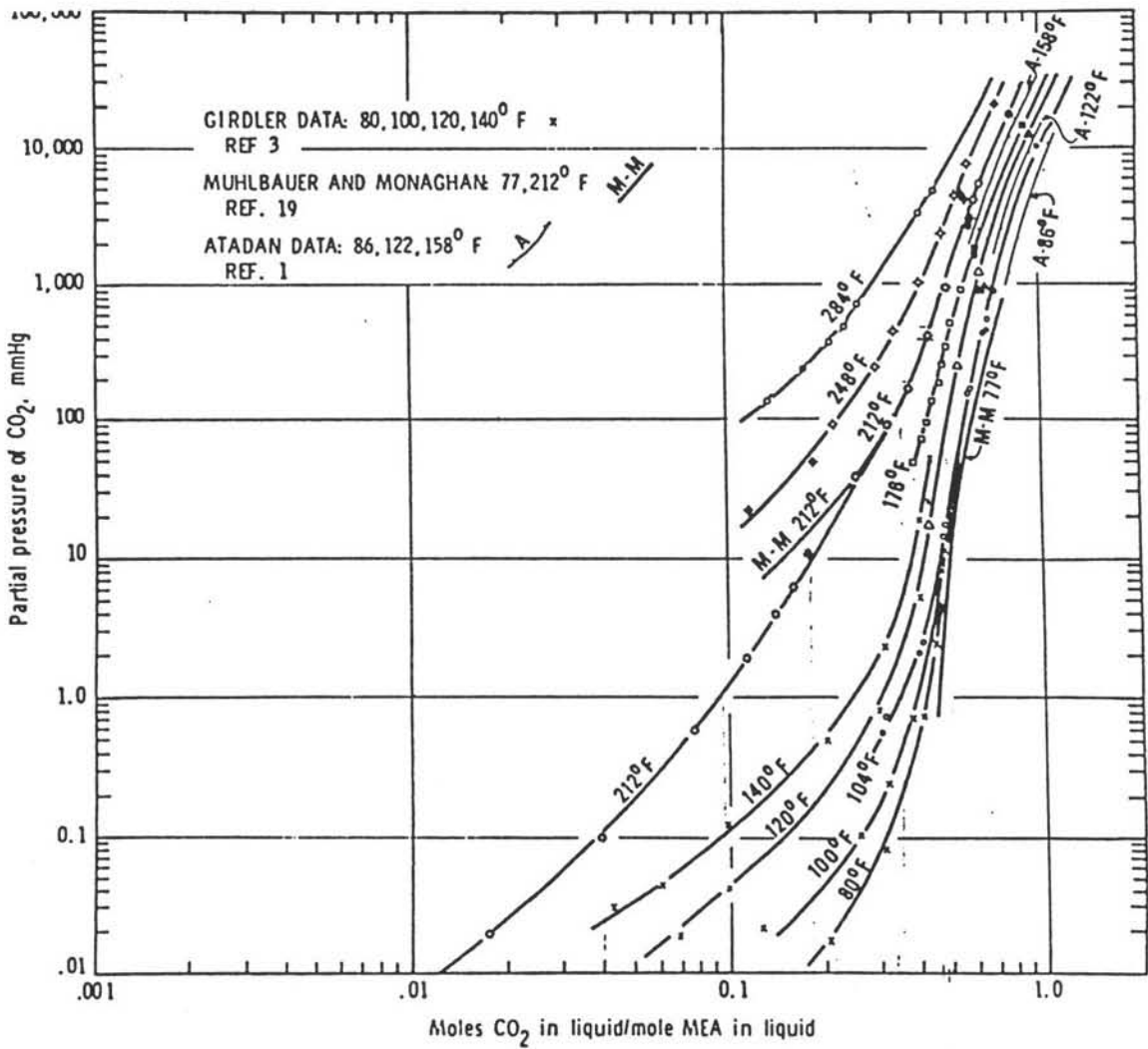
4.2 Procesbeschrijving

Typische werkgebieden voor de alkanolaminen voor absorptie zijn lage temperaturen (praktisch: omgevingstemperatuur) en alle drukken. Omdat voor lagere CO₂-partiaaldrukken de alkanolaminen economischer zijn dan de fysische solvents, worden de alkanolaminen voornamelijk bij lagere drukken toegepast.

Voor absorptie met alkanolaminen bestaat de basisconfiguratie van de absorptie-eenheid uit een absorber- en een stripperkolom, een 'lean/rich' warmtewisselaar, een koeler, een condensor en een reboiler (figuur 4.2). De rijke solventstroom (rijk aan CO₂-gebonden alkanolamine) wordt vanaf de bodem van de absorber door de arm/rijk warmtewisselaar gevoerd. Daarna wordt de oplossing geleid naar de top van de stripper (regenerator). In de stripper wordt door andere procescondities (verhoogde temperatuur en/of verlaagde druk) de alkanolamine geregenereerd met behulp van stripgas of stoom in tegenstroom. Voor deze toepassing wordt stoom gebruikt vanwege de relatief eenvoudige scheiding tussen CO₂ en water. De stoom wordt geproduceerd in de reboiler. De voeding van de reboiler is een deel van de gestripte solvent vanaf de bodem van de stripperkolom. De stoom draagt de energie over voor de benodigde reactiewarmte en voor het opwarmen van de rijke solventstroom en de refluxstroom tot reboilertemperatuur. Eveneens is een hoeveelheid stoom nodig om een goede verhouding H₂O/CO₂ verhouding in de gasstroom uit de top van de stripperkolom te krijgen (bijlage 3). Deze gasstroom wordt afgekoeld zodat de stoom condenseert waardoor een groot deel van het water binnen het systeem wordt gehouden. Het gecondenseerde water

Amine	Relative rate, %
MEA	100
DEA	40
DIPA	20
MDEA	10

Figuur 4.3: De relatieve snelheidsverschillen tussen de aminen tot de moleculai-re structuur.



Figuur 4.4: De evenwichtsrelatie van MEA-oplossing.

wordt teruggevoerd boven in de stripperkolom. De gestripte solventstroom wordt vanaf de bodem van de stripperkolom door de arm-rijk warmtewisselaar gevoerd en vervolgens verder gekoeld tot de juiste temperatuur voor het absorptieproces.

4.3 Solvents

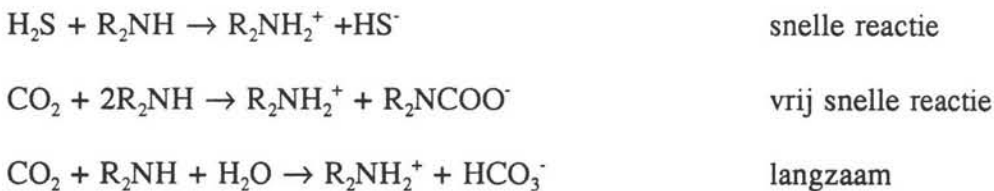
Bekende organisch chemische solvents (alkanolaminen) voor de verwijdering van CO₂ met behulp van een absorber zijn: MEA (monoethanolamine), DEA (diethanolamine), MDEA (methyl-diethanolamine), DGA (diglycolamine) en DIPA (diisopropanolamine).

Eerst wordt een indeling gemaakt naar moleculaire structuur. Daarna worden de hierboven genoemde alkanolaminen kort behandeld.

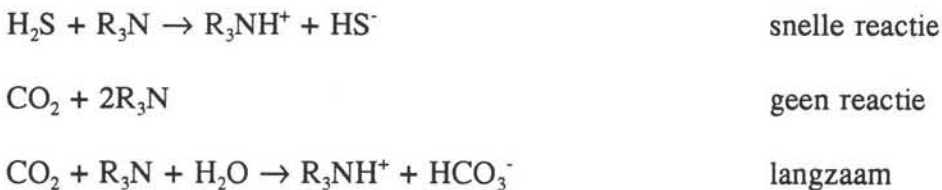
4.3.1 Indeling naar moleculaire structuur

De alkanolamine zijn in te delen naar moleculaire structuur. Er worden drie moleculaire structuren onderscheiden. De aminebinding met twee waterstofatomen, de primaire amine, met één waterstofbinding, de secundaire amine, en de tertiaire amine zonder waterstofbinding aan het stikstofatoom.

De reacties die plaatsvinden met de primaire en secundaire amines zijn:

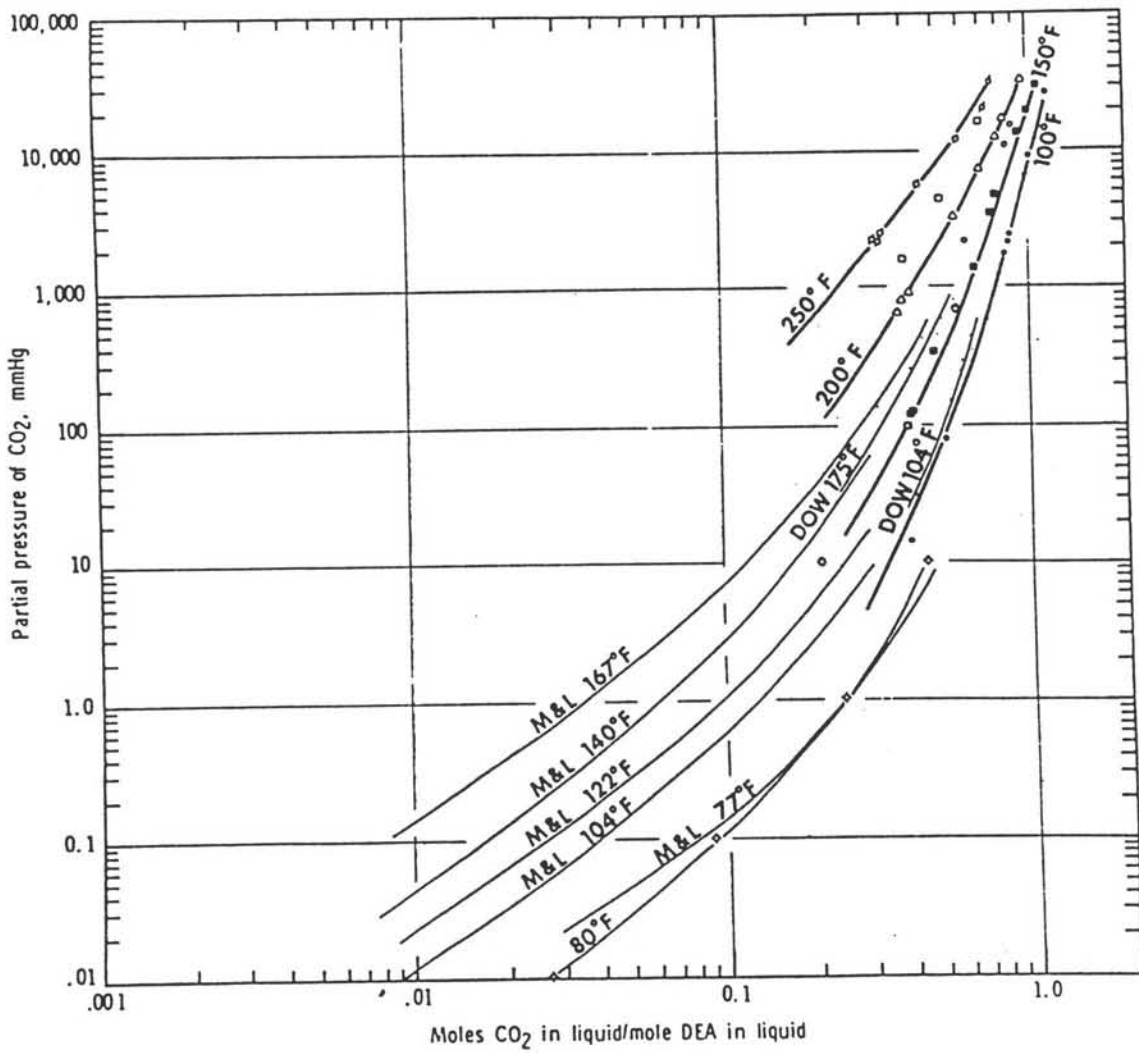


Voor tertiaire amines:



De reactie van H₂S met de alkanolaminen is hier niet van belang vanwege de lage concentraties van H₂S in het hoogovengas.

Deze indeling geeft een idee van de globale snelheidsverschillen. De primaire aminen hebben de snelste reactie en eveneens de sterkste carbamaat(-NCOO⁻)-binding. Figuur 4.3 geeft de



Figuur 4.5: De evenwichtsrelatie van DEA-oplossing.

relatieve snelheidsverschillen volgens [4.1].

Voor de berekening van de reactiesnelheidsconstanten zijn geen eenduidige correlaties te vinden. Een verzameling van publicaties over reactiesnelheidsconstanten is gegeven in [4.2]. Een keuze voor de reactiesnelheidsconstanten wordt genomen op basis van de indeling volgens figuur 4.3.

4.3.2 MEA

Monoethanolamine-oplossingen zijn de meest toegepaste solvents voor het verwijderen van CO₂ en H₂S. MEA is een primaire amine en heeft de laagste moleculaire massa van de aminen. Het is ook de meest reactieve amine (figuur 4.3). Solvents gebaseerd op MEA zijn in te delen in:

- a. Conventionele oplossing van 15 tot 20 wt.% MEA in water met een netto CO₂-belading van 18,7 tot 26,2 m³/m³;
- b. De 'high-loaded'-oplossing van 30 to 40 wt.% MEA in water met een netto CO₂-belading van rond de 52,4 m³/m³.

De hoge concentratie oplossingen hebben een corrosie inhibitor nodig. De inhibitors worden kort besproken in paragraaf 4.4. Bestaande processen volgens b. zijn Amine Guard van Union Carbide en Dow Guard van Dow Chemical. De voordelen ten opzichte van de conventionele MEA oplossingen zijn lagere operatiekosten (minder vloeistofcirculatie), kleinere apparaten, afwezigheid van een reclamer en lagere initiële investeringskosten.

De verliezen aan MEA van type a. liggen tussen 320 en 800 kg MEA /MMm³ zuur gas [4.3]. Een 'reclaiming rate' van een tot twee procent van de circulatie vloeistofstroom is voldoende [4.3].

Door de lage moleculaire massa van MEA wordt boven de stripperkolom een waskolom toegepast om te voorkomen dat het vluchtige MEA in de CO₂-gasstroom wordt afgevoerd [4.4].

De reactie-energie van CO₂ met MEA bedraagt 1919 kJ/kg CO₂.

Evenwichtsdata zijn onder andere te vinden in [4.5] en [4.6] (figuur 4.4).

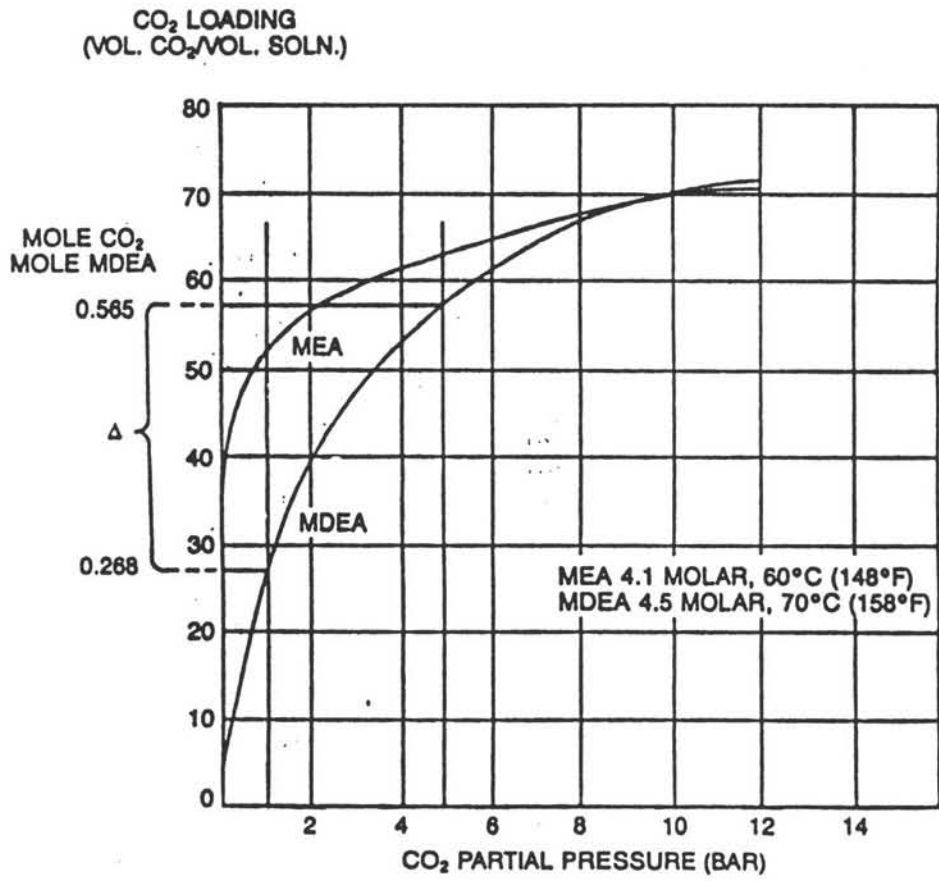
De reactiesnelheidsconstante k_2 wordt bepaald met de correlatie uit [4.7]:

$$\log k_2 = 10,99 - 2152/T \text{ [1/mol.s].}$$

Degradatie.

MEA reageert irreversibel met COS. Aan het processchema zal een reclamer toegevoegd moeten worden voor terugwinning van ten hoogste tachtig procent [4.3].

Eveneens reageert MEA irreversibel met O₂ zodat de hoeveelheid zuurstof tot een minimum in de gasstroom beperkt zal moeten worden.



Figuur 4.6:

Opgeloste CO₂ in MEA en MDEA bij 60 en 70°C.

4.3.3 DEA

Diethanolamine oplossing is de tweede veel toegepaste solvent voor gaszuivering. De voordelen ten opzichte van MEA zijn de lagere dampverliezen en de hogere weerstand tegen degradatie door COS en CS₂. Het nadeel van DEA is de lagere reactiesnelheid, kleinere belading en hogere kosten. De oplossingen komen grofweg in drie concentratiebereiken voor:

- De conventionele oplossing van 20 tot 25 wt% DEA en een netto zuurgasbelading van van 15 tot 22,4 m³/m³;
- De 'high-loaded' DEA, een oplossing van 25 tot 27 wt% DEA, met een belading van 37,4 tot 40,4 m³/m³;
- SNPA:DEA, een oplossing van 25 tot 30 wt% DEA, en een belading van 41,1 tot 46,4 m³/m³. Het SNPA:DEA proces is een in Frankrijk ontwikkeld proces waarbij de CO₂-partiaaldruk tenminste vier atmosfeer moet zijn [4.9].

De reactie-energie van DEA bedraagt 1510 kJ/kg CO₂.

Evenwichtsdata zijn onder andere te vinden in [4.5] en [4.8] (figuur 4.5).

De verliezen aan DEA tussen de 160 en 350 kg/MMm³ zuur gas volgens [4.3].

4.3.4 MDEA

Methyl-di-ethanol-amine(MDEA) is een tertiaire amine. Deze amine is selectief voor H₂S. De reactie met CO₂ is langzaam ten opzichte van MEA maar MDEA kan een hoge CO₂ opname bereiken. In figuur 4.4 is een vergelijking gegeven met een MEA-oplossing. De MDEA-oplossing heeft een hoge opname bij hoge partiaaldrukken.

De voordelen van MDEA zijn:

- de lage reactie-energie;
- de lage corrosiviteit;
- de lage dampspanning (weinig dampverliezen).

Een nadeel is de lage reactiesnelheid.

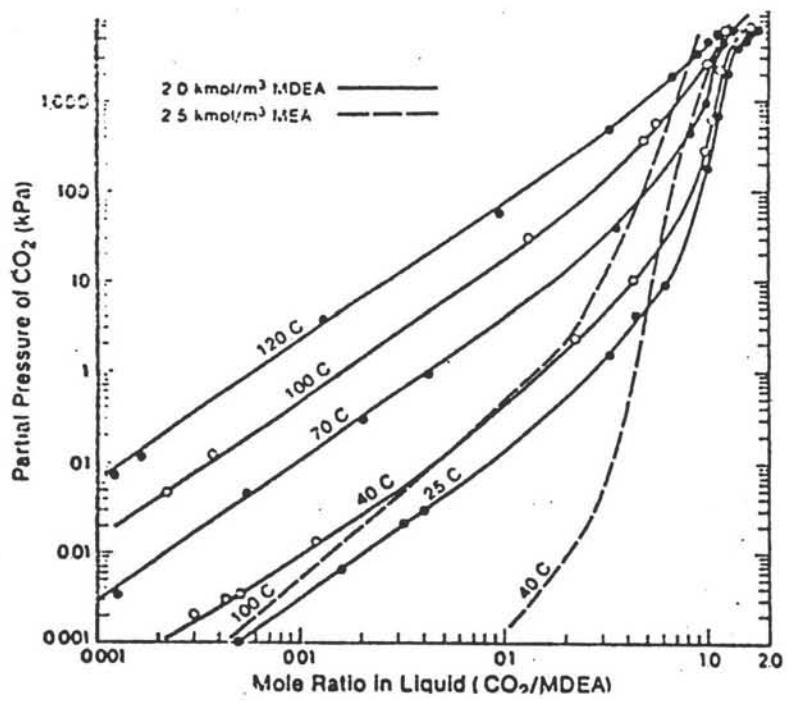
De reactie-energie bedraagt 1420 kJ/kg CO₂.

De reactiesnelheidsconstante worden berekend met $k_{11}=16,83.e^{(-37,21/RT)}$

Evenwichtsdata zijn onder andere gegeven in [4.5] en [4.10] (figuur 4.6).

Degradatie

MDEA heeft een hogere weerstand tegen degradatie dan de primaire en secundaire aminen. Zuurstof reageert echter irreversibel met MDEA zodat de concentratie zuurstof in de gasstroom beperkt moet worden.



Figuur 4.7: De evenwichtsrelatie van MDEA-oplossing.

4.3.5 DGA

Het DGA proces is gepatenteerd door Fluor als het Fluor Econamine proces. Diglycolamine, een merknaam voor 2-(2-amino-ethoxy)ethanol of 2-2 hydroxy-ethylamine, is een vinding van Texaco Chemical Corporation. Het gebruik hiervan wordt economisch wanneer er minimaal twee procent zuur gas aanwezig is. Het zou 15-20% lagere kapitaal en jaarlijkse operatie kosten met zich mee brengen [4.11]. Dit laatste vanwege verminderde stoom behoefte. DGA reageert met CS_2 en COS net zoals MEA. Toegestane belading aan zure gassen van de oplossing blijkt ongeveer twee maal hoger te zijn dan voor conventionele MEA-oplossing.

De oplossing bestaat meestal uit 65 to 70 wt% DGA in water en heeft een netto zuurgasbelading van 37,4 tot 52,4 m^3/m^3 . Bij hoge drukken is het aanbevolen een flash-tank te gebruiken voor gedeeltelijke regeneratie. Gedegraderd DGA is relatief gemakkelijk te regenereren in een reclaimmer vanwege reversibiliteit van de degradatie. Reclaiming rate van 0,1 to 0,25 % van de circulatie vloeistofstroom is voldoende [4.3].

DGA heeft een bijzonder voordeel ten opzichte van MEA en DEA namelijk dat het vriespunt ligt bij $-40\text{ }^\circ\text{C}$ voor 65 wt% DGA tegen -4 en $-6\text{ }^\circ\text{C}$ voor resp. 15 wt% MEA en 25 wt% DEA.

DGA is onder dezelfde omstandigheden minder corrosief dan MEA.

De verliezen aan DGA bedragen bij een Econamineproces tussen 320 to 640 kg DGA / MMm^3 zuur gas. De verliezen zijn relatief hoog bij opstarten en stilzetten [4.3].

De reactie-energie bedraagt 1980 kJ/kg CO_2 .

De correlatie van de reactiesnelheidsconstante k_2 is gegeven door $\log k_2 = 10,89 - 2121/T$ [4.12].

4.3.6 DIPA

Di-isopropanolamine (DIPA) is een secundaire amine. DIPA wordt voornamelijk toegepast in het Adip proces, het Sulfinolproces en het SCOT proces.

De oplosbaarheid van CO_2 in een DIPA oplossing is bij $40\text{ }^\circ\text{C}$ ongeveer gelijk aan MEA. Bij hogere temperaturen is de oplosbaarheid lager [4.13].

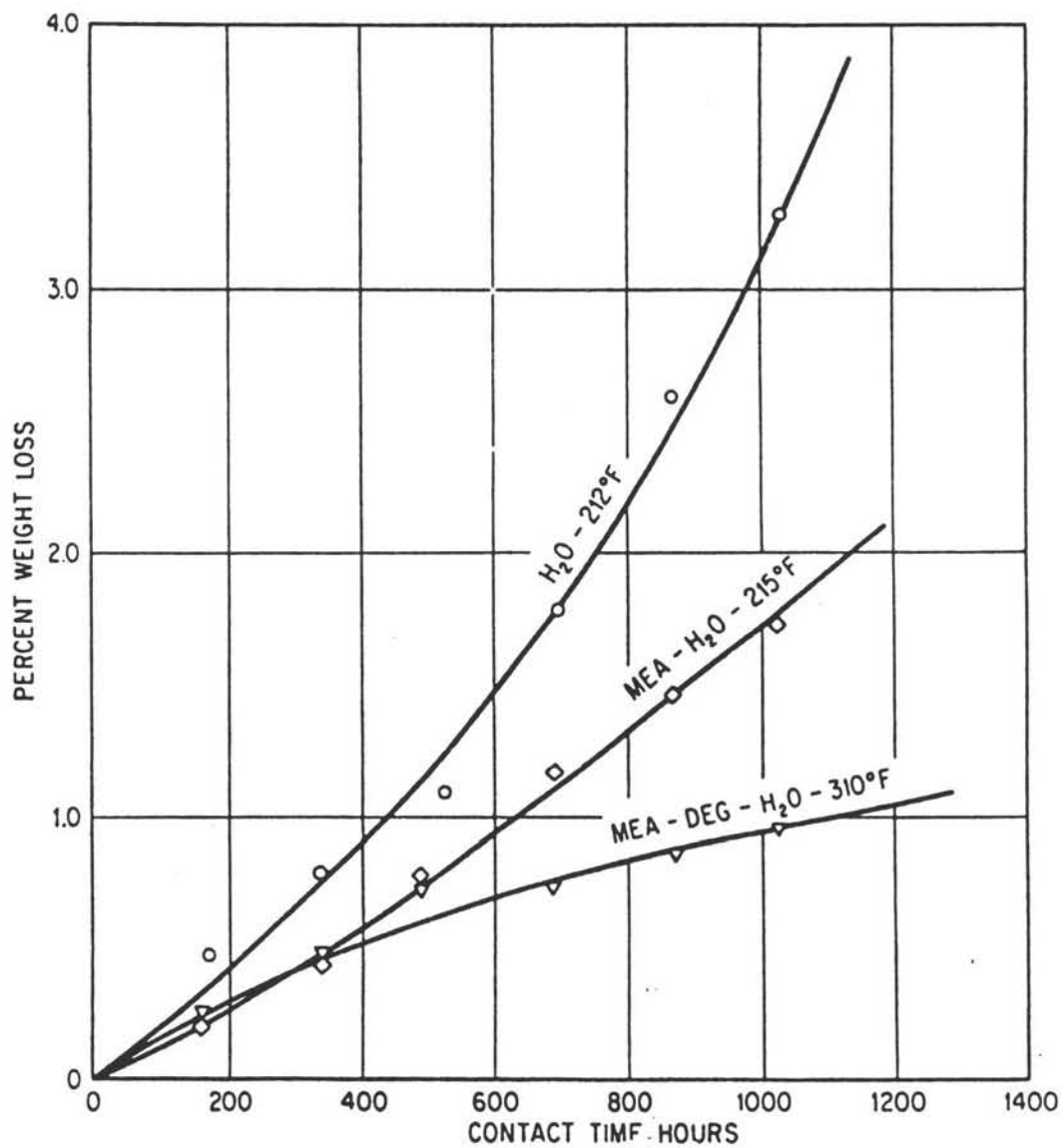
De concentratie is 25 tot 45 wt% DIPA in water.

De reactie-energie van DIPA is 2180 kJ/kg CO_2 .

Verliezen aan DIPA liggen tussen de 160 en 320 kg/ MMm^3 zuur gas volgens [4.3].

4.3.7 Gas/Spec solvents

Steeds vaker worden solvents op maat samengesteld voor de desbetreffende toepassingen. Dow Chemical levert de Gas/Spec solvents [4.14]. Deze solvents zijn voornamelijk gebaseerd op de tertiaire amine MDEA. Hieraan zijn additieven toegevoegd om de vereiste werking te



Figuur 4.8: Corrosiesnelheid van 'carbon steel' in water, monoethanolamine-water, en monoethanolamine-diethylene glycol-water oplossing bij kooktemperatuur in aanwezigheid van kooldioxide.

verkrijgen die MDEA zelf niet heeft. Bepaalde samenstellingen zorgen voor een hoge selectiviteit voor H_2S , andere voor een hoge opname van CO_2 die gelijk is aan die van MEA. De Gas/Spec solvents die geschikt zijn voor CO_2 opname, zijn op MDEA gebaseerd om de volgende redenen:

- Er zijn hoge concentraties mogelijk zonder toenemende corrosie;
- MDEA heeft een lage reactie energie zodat de reboiler energie behoefte kleiner is dan voor de meeste andere aminen.

Omdat de samenstellingen van de Gas/Spec solvents onbekend zijn, konden er geen berekeningen met deze solvents worden uitgevoerd.

Bij een eventuele solventkeuze zal een aanvraag bij Dow Chemical gedaan moeten worden voor een juiste aanpassing van de solvent aan het proces, zoals ook geldt voor andere 'bedrijfsaminen'.

4.4 Corrosie

Het meest ernstige probleem dat optreedt bij het gebruik van alkanolamines als absorbers bij gaszuivering, is corrosie. De corrosie in een alkanolamine systeem is afhankelijk van de reacties die plaatsvinden. De mate en het type van corrosie zijn afhankelijk van de volgende factoren:

- het gebruikte amine
- de aanwezigheid van onzuiverheden in de oplossing
- het zure gas in de oplossing
- de temperatuur en druk bij proces condities
- snelheden van fluida etc.

In principe wordt corrosie veroorzaakt door zuurstof en de zure gassen zelf. Bij de toename van de concentratie van zure gassen in de oplossing wordt het corrosieprobleem ernstiger, vooral bij het gebruik van monoethanolamine (MEA) [4.15].

Het corrosie mechanisme vindt plaats via een reactie tussen metallisch ijzer en carbonaat. Er komt hierbij een ijzer bicarbonaat verbinding vrij die wel oplosbaar is. Door verdere verwarming van de oplossing neemt de hoeveelheid CO_2 af en slaat het ijzer neer in de vorm van een onoplosbaar carbonaat. De reactie kan trager verlopen door het gebruik van 'carbon steal', vooral op plaatsen waarbij hoge temperaturen en hoge zuur gas concentraties aanwezig zijn.

H_2S tast staal aan als een zuur, er ontstaat ijzersulfide. Deze component kan het oppervlak als een coating het metaal bedekken. Hierdoor is er bescherming tegen de verdere corrosie.

Voor een CO_2 en H_2S mengsel is geen geschikte relatie beschikbaar die de verhouding tussen CO_2 en H_2S relateert met het effect van corrosie. Echter, bij een proces waar in verhouding veel CO_2 gas aanwezig is ten opzichte van H_2S vindt er vrijwel geen corrosie plaats.

In het algemeen neemt de corrosiviteit toe met toenemende amine concentratie waarbij zure gassen ook een rol kunnen spelen.

Figuur 4.8 laat de corrosiesnelheden zien van 'carbon steal' in water, monoethanolamine oplossing, en een mengsel van glycol monoethanolamine en water in aanwezigheid van CO_2 .

De laatste vertoont een sterk verlaagd corrosie effect.

Het effect van corrosie kan gereduceerd worden door de volgende maatregelen [4.16]:

- De temperatuur van de oplossing in de reboiler en de temperatuur van de stoom zo laag mogelijk te houden.
- Het gebruik van sterk warmtegeleidende stoffen om een zo laag mogelijke wand temperatuur te krijgen.
- Het minimaliseren van de strippingsdruk om de lagere regeneratie temperatuur te bevorderen.
- Het continue verwijderen van gesuspendeerde vaste stof deeltjes en gedegradieerd amine.
- Zuurstof vrij werken.
- Het gebruik van een corrosie inhibitor.

De corrosie inhibitor Amine Guard III is commercieel toegepast. Met het Amine Guard III is het mogelijk om een hoge concentratie monoethanolamine 30 - 40 % te gebruiken, zonder dat er corrosie optreedt. Het gevolg van deze hoge amine concentratie is dat de circulatie snelheden van fluida afnemen en de capaciteit van CO₂ opname toeneemt.

Het Gas/Spec Technology-groep van Dow Chemical heeft technieken met inhibitoren ontwikkeld onder namen, Gas/Spec IT-1 Technology, Gas/Spec ST-1 Technology and Gas/Spec FT-1 Technology. IT-1 wordt gekarakteriseerd door hoge concentraties van de solvent, dat betekent dat de opname van CO₂ toeneemt. ST-1 Technology geeft een lage corrosie en is selectief voor zwavelzuur. FT-1 Technology wordt gebruikt CO₂ verwijdering van afgassen met lage kosten.

Enkele patenten voor inhibitoren zijn [4.17],[4.18],[4.19],[4.20],[4.21] en [4.22].

Bij de toepassing van monoethanolamine als absorber zonder corrosie inhibitor is het belangrijk, ter voorkoming van corrosie, om met volgende procescondities te werken [4.15]:

- Gebruik een MEA oplossing met een concentratie onder 20 %;
- De belading van kooldioxide mag niet meer dan 0,35 mol per mol MEA bedragen;
- De stoom temperatuur mag niet meer dan 135 °C bedragen om wand temperatuur te minimaliseren.

4.5 Conclusie

Door een veelheid van factoren is het niet mogelijk een definitieve keuze te maken. In de verschillende opties zal een afweging gegeven worden welke solvents gebruikt zullen worden.

Literatuur

- [4.1] Comrimo, *Gas Sweetening and Sulphur Recovery*, seminar. Amsterdam 1982.
- [4.2] Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F., Swaaij, W.P.M. van, 'A study on the reaction

between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions, Chemical Engineering Science, vol.39, No.2, pp. 207-255, 1985.

- [4.3] Bucklin, R.W., 'DGA - a workhorse for gassweetening', Oil & Gas Journal, Nov 8, 1982.
- [4.4] Astarita, G., Savage, D.W., Bisio, A., *Gas treating with chemical solvents*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [4.5] Kohl, A., Riesenfeld, F.C., *Gas purification*. 4th.ed., London 1985.
- [4.6] Lawson, J.D., Garst, A.W., *Gas sweetening data: equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions*, Journal of chemical and engineering data, vol.21, No.1, 1976.
- [4.7] Hikita, H., et al., uit Blaauwhoff [4.2].
- [4.8] Lawson, J.D., Garst, A.W., *Gas sweetening data: equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions*, Journal of chemical and engineering data, vol.21, No.1, 1976.
- [4.9] McKetta, J.J., Dekker, M., *Encyclopedia of chemical processing and design*, New York, 1978.
- [4.10] Fang-yuan, Mather, A.E., Otto, F.D., *Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous Methyldiethanolamine*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.21, No.4, 1982.
- [4.11] Campbell, J.M., *Gas conditioning and processing*, vol. 2, Campbell petroleum series, 1976.
- [4.12] Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Honda, M., *The kinetics of reactions of carbon dioxide with Monoisopropanolamine, diglycolamine and ethylenediamine by rapid mixing method*, Chem. eng. J., 14, 1977, p. 27-30.
- [4.13] Isaacs, E.E., Otto, F.D., Mather, A.E., *Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in an aqueous Diisopropanolamine solution*, Journal of Chemical Engineering Data, vol. 22, no.2, 1977.
- [4.14] Gas/spec, Gas treating from Dow. Houston 1987.
- [4.15] Kohl, A., Riesenfeld, F.C., *Gas Purification*, 4th, London, 1985, pag. 110 - 117.
- [4.16] Hawkes E.N., Mago B.F., *Stop MEA CO₂ Unit Corrosion*, Hydrocarbon Processing, August 1971, pag. 109 - 112.

- [4.17] Davidson, J.R., Friedli, H.R., U.S. Patent 4,071,470.
- [4.18] Holoman, S. jr., Asperger, R.G., Krawczyk, L.S., U.S. Patent 4,096,085.
- [4.19] Pearce, R.L., U.S. Patent 4,440,731.
- [4.20] Henson, E.R., Masterson, T.T., Courtwright, J.G., U.S. Patent 4,595,723.
- [4.21] Henson, E.R., Masterson, T.T., Courtwright, J.G., U.S. Patent 4,596,849.
- [4.22] Cringle, D.C., Pearce, R.L., Dupart, M.S., U.S. Patent 4,690,740.

5 Chemische Absorptie met Warm Kalium Carbonaat

5.1 Inleiding

Alkalische zout oplossingen worden gebruikt om zwak zure gassen uit een gasstroom af te vangen. Van de alkalische oplossingen wordt kalium carbonaat met additieven het meest toegepast. Algemene naam voor dit proces is het Warm Kalium Carbonaat (WKC) proces.

Het warm kalium carbonaat proces is in de jaren vijftig ontwikkeld door het United States Bureau of Mines voor commerciële aardgas zuivering en bulk CO_2 en H_2S verwijdering van verschillende gasmengsels. Dit proces is ongeschikt voor gasmengsels die geen CO_2 bevatten, omdat H_2S met kalium carbonaat een kalium bisulfide vormt, die moeilijk te regenereren is.

Het principe van het WKC proces:

In de absorptie kolom worden de zure gassen geabsorbeerd via een exotherme reactie. Vervolgens worden in de stripper kolom de (aan de kalium zouten gebonden) zure gassen weer gescheiden via een endotherme reactie en gestript met stoom.

Er bestaat een grote overeenkomst tussen de processchema's van het WKC proces en het Amine proces. De verschillen zijn:

- In het WKC proces ontbreekt een warmtewisselaar tussen de 'rich' en 'lean' oplossing door de hoge werktemperatuur in de absorptie kolom.
- In het WKC proces is er een warmtewisselaar tussen het in- en uitgaande gas van de absorptie kolom.

Voordelen van het WKC proces zijn:

- 1 Het oplosmiddel werkt zowel in de absorber als in de stripper kolom bij een hoge temperatuur (met slechts een klein temperatuur gradient in de stripper kolom). Hierdoor verliest dit proces vrijwel geen warmte bij opwarmen en afkoelen van de solventstroom.
- 2 Door de relatief lage reactiewarmte van CO_2 met de kalium carbonaat oplossing is er minder energie nodig in de reboiler.
- 3 De mogelijkheid om opgevangen zure gassen uit de solvent te flashen geeft ook een besparing van de reboiler energie.
- 4 De solvent degradeert niet door de aanwezigheid van zuurstof, koolstof disulfide of carbonyl sulfide.
- 5 Het proces is selectief voor H_2S en CO_2 verwijdering.

Nadelen van het WKC proces zijn:

- 1 Voor een grote opname capaciteit van het oplosmiddel vereist het WKC proces een relatief hoge partiële ingaande gasdruk van CO₂ in de absorber kolom (richtlijn minimaal P_{CO₂} = 2.5 bar).
- 2 Het WKC proces heeft bij het strippen van de solvent een relatief grote H₂O : CO₂ verhouding nodig (deze ligt in de orde 2.5 of hoger).

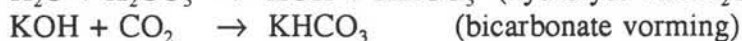
In de loop der tijden is het WKC proces verbeterd door toevoegingen aan het oplosmiddel. De opname capaciteit en de reactie snelheid zijn verhoogd, de regeneratie warmte is verlaagd. Voorbeelden van verbeterde processen zijn de gepromote kalium carbonaat processen als: Catacarb, Benfield, Hi-Pure, Exxon Hindered Amine en Giammarco-Vetrocoke.

5.2 Principe**5.2.1 De chemische basisreacties**

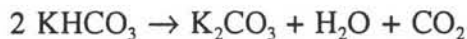
De chemische basisreacties van commerciële WKC processen zijn als volgt:

(1) Ongekatalyseerd:

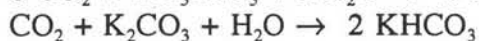
absorptie:



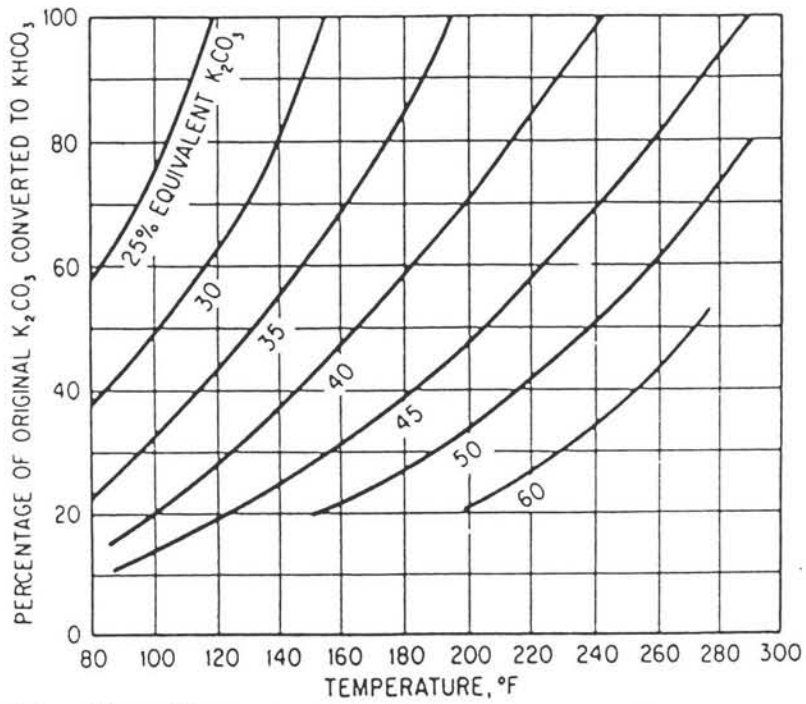
desorptie:

**(2) Gekatalyseerd met arseen:**

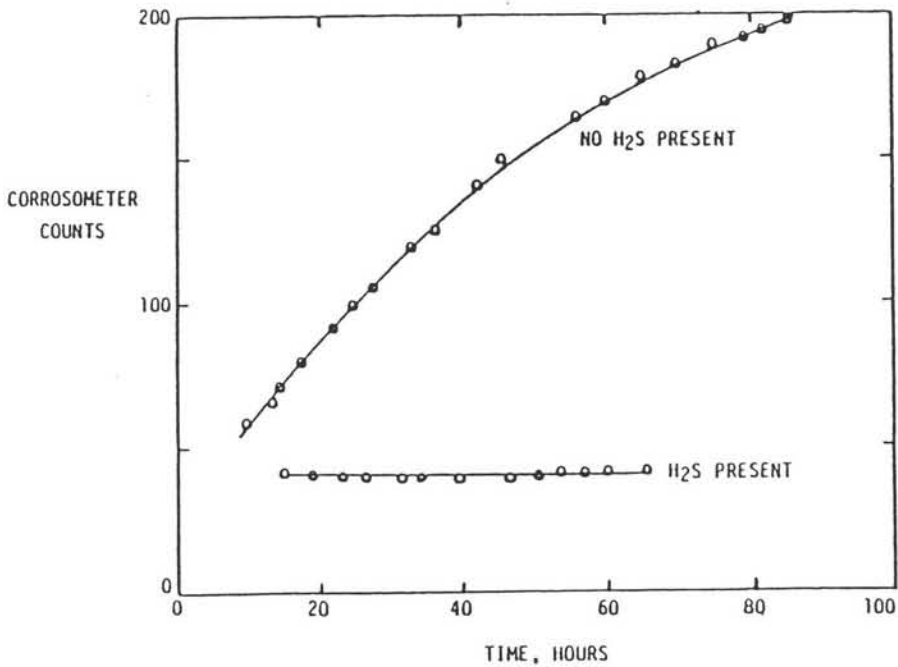
absorptie:



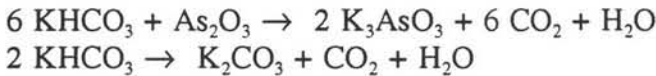
desorptie:



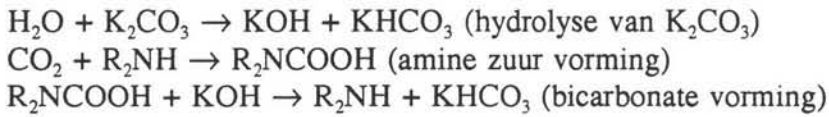
Figuur 5.1: Het effect van temperatuur en omzettingspercentage naar bicarbonaat op de oplosbaarheid van K_2CO_3 en $KHCO_3$. De lijnen laten de oplosbaarheids limieten voor gegeven zoutconcentraties zien.



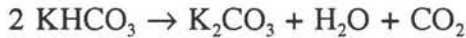
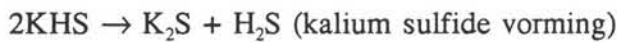
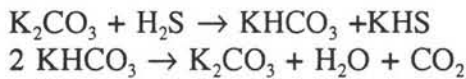
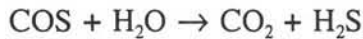
Figuur 5.2: Corrosie met en zonder H_2S aanwezigheid.

**(3) Gepromoot met Amine:**

absorptie:



desorptie:

**(4) Reactie met COS en H₂S:****5.2.2 Precipitatie van kalium bicarbonaat**

Het effect van temperatuur en omzettingspercentage naar bicarbonaat op de oplosbaarheid van het zout in de solvent, kalium carbonaat - bicarbonaat, is bepaald door Benson, Field en Jameson [5.1]. Gegevens hierover worden weergegeven in figuur 5.1. De lijnen in de figuur vertegenwoordigen de conditie waaronder kristallen van kalium bicarbonaat beginnen te precipiteren voor verschillende kalium carbonaat concentraties. Bijvoorbeeld:

- Van een 60 wt.% kalium carbonaat oplossing kan slechts 30% mol fractie van kalium carbonaat naar kalium bicarbonaat omgezet worden bij een temperatuur van 240 °F (110 °C) zonder precipitatie.
- Van een 40 wt.% kalium carbonaat oplossing kan theoretisch 100% mol fractie worden omgezet.

Op basis van deze gegevens kan geconcludeerd worden, dat een 40 wt.% kalium carbonaat oplossing het maximum is dat gebruikt kan worden voor de gas behandeling zonder dat preci-

pitatie optreedt. Op grond van commerciële fabrieksexperimenten voor aardgas zuivering stellen Buck en Leitch [5.2] een 30 wt.% kalium carbonaat oplossing voor als maximale concentratie.

5.2.3 Corrosie en Erosie

Fabrieksexperimenten die door 'Bureau of Mines' zijn gedaan laten zien dat in een aantal gedeelten van de WKC fabriek corrosie optreedt. In het algemeen treedt deze corrosie op waar de conversie naar bicarbonaat hoog is en daar waar een grote drukval plaatsvindt.

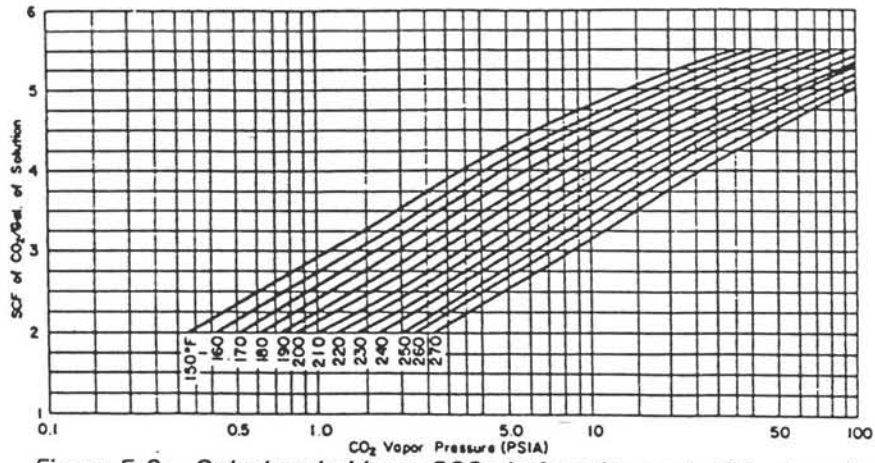
Succesvolle corrosie inhibitors zijn: kalium arseen, kalium metavanadium en kalium dichromaat. Als het gasmengsel H_2S bevat dan kunnen deze inhibitors niet gebruikt worden. H_2S en COS vormen met kalium dichromaat een verbinding die snel precipiteert. Vanadium en arseen reageren met H_2S tot het precipitaat zwavel. Deze precipitaten veroorzaken erosie. Gelukkig werkt de vorming van kalium bisulfide, bij voldoende aanwezigheid van H_2S , als een corrosie inhibitor (figuur 5.2).

Op bepaalde plaatsen zoals de reboiler pijpen, kleppen en pompen wordt roestvrijstaal sterk aangeraden.

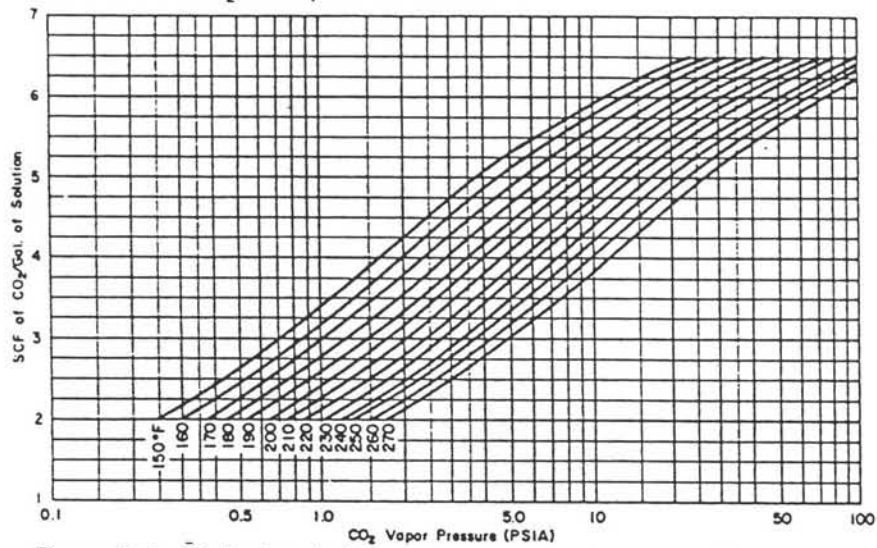
De absorber, stripper kolom en de schotels kunnen van gewoon constructiestaal gemaakt worden. Soms zijn de schotels met kunststof bekleed. Bij gepakte kolommen worden kunststof pakkingen aangeraden.

Behalve corrosie is er ook een gevaar van erosie door de precipitaat vorming:

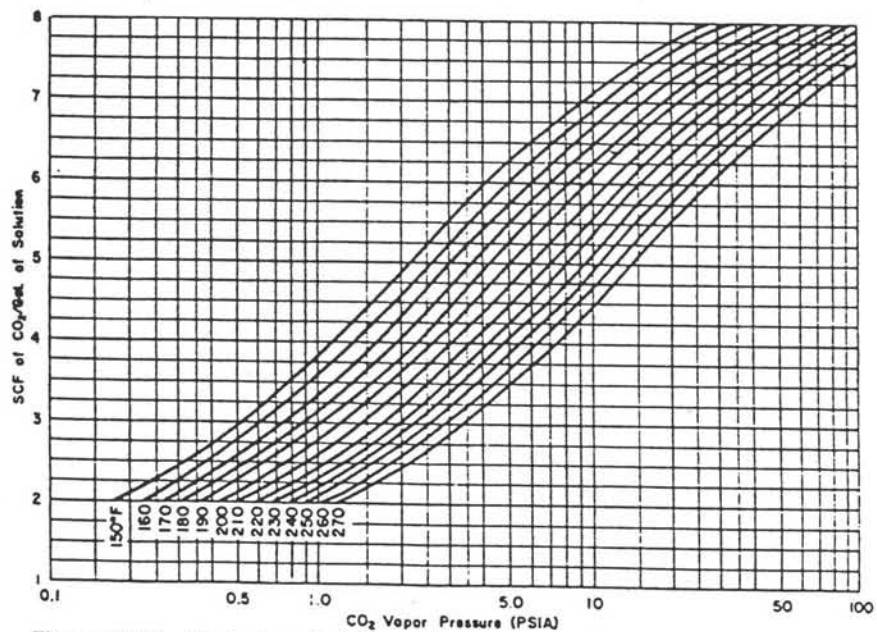
- 1 Bij een 40 wt.% oplossing, waarin een bicarbonaat precipitaat wordt gevormd, treedt erosie van de pompbladen op, zodat de levensduur van de pomp drastisch afneemt. Vermindering van de oplossingsconcentratie naar 20 wt.% of 25 wt.% en voldoende regeneratie verhindert deze ernstige pomp erosie. In commerciële units is er geen effect op de absorptie capaciteit gebleken bij een vermindering naar deze concentratie.
- 2 Het wordt aangeraden om voor de kleppen en pijpen van het transport van de 'rich solution' vanuit de absorber naar de stripper roestvrij staal te gebruiken. Dit om de erosieve werking van de solvent als gevolg van de hoge viscositeit en aanwezige precipitaten te beperken.
- 3 Het wordt ook aangeraden om een filter toe te passen om de precipitaten uit de 'rich' oplossing af te vangen, waardoor de erosie afneemt.



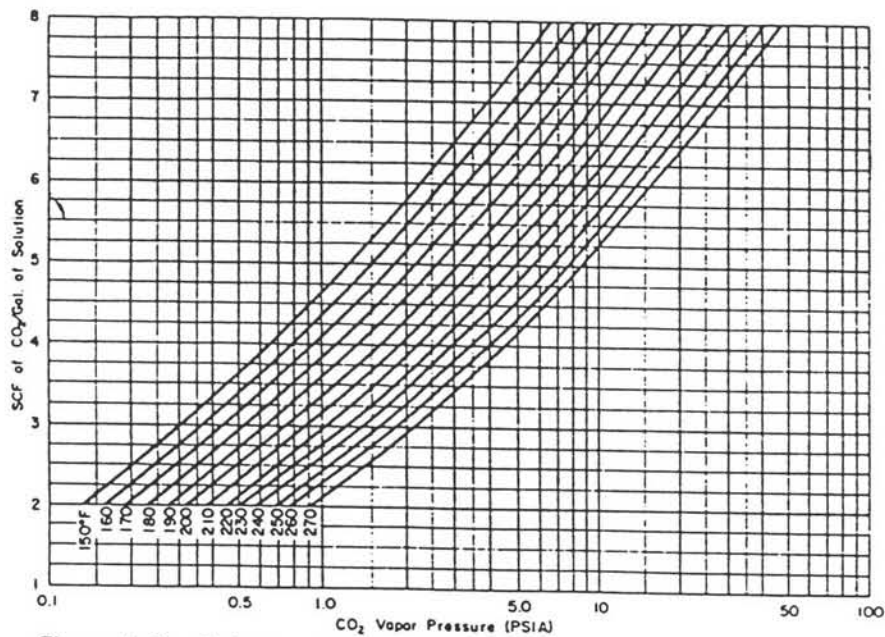
Figuur 5.3: Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 20% w.t. K₂CO₃ oplossing. (Maximale oplossingscapaciteit 5.44 SCF/GAL = 0.0326 mol CO₂/mol opl.)



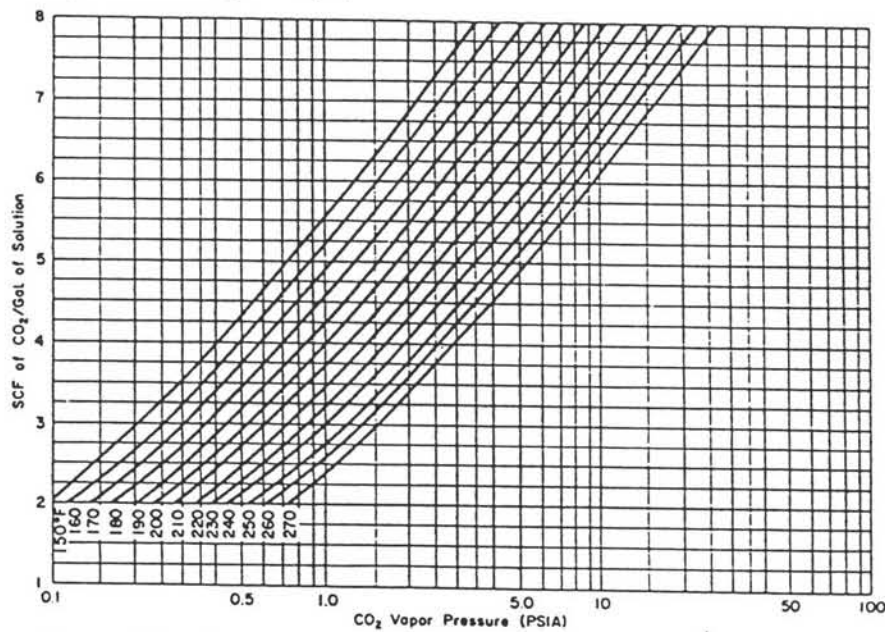
Figuur 5.4: Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 25% w.t. K₂CO₃ oplossing. (Maximale oplossingscapaciteit 7.09 SCF/GAL = 0.0425 mol CO₂/mol opl.)



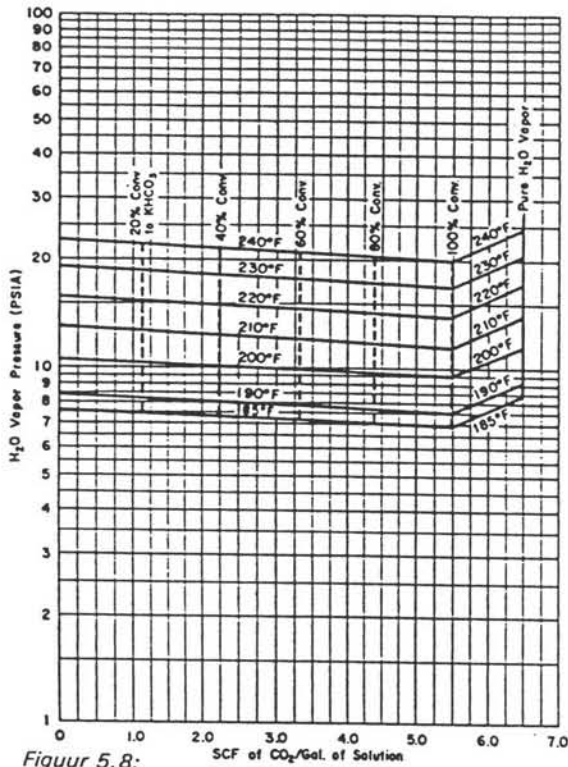
Figuur 5.5: Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 30% w.t. K₂CO₃ oplossing. (Maximale oplossingscapaciteit 8.89 SCF/GAL = 0.0533 mol CO₂/mol opl.)



Figuur 5.6: Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 35% w.t. K₂CO₃ oplossing. (Maximale oplossingscapaciteit 10.85 SCF/GAL = 0.0651 mol CO₂/mol opl.)

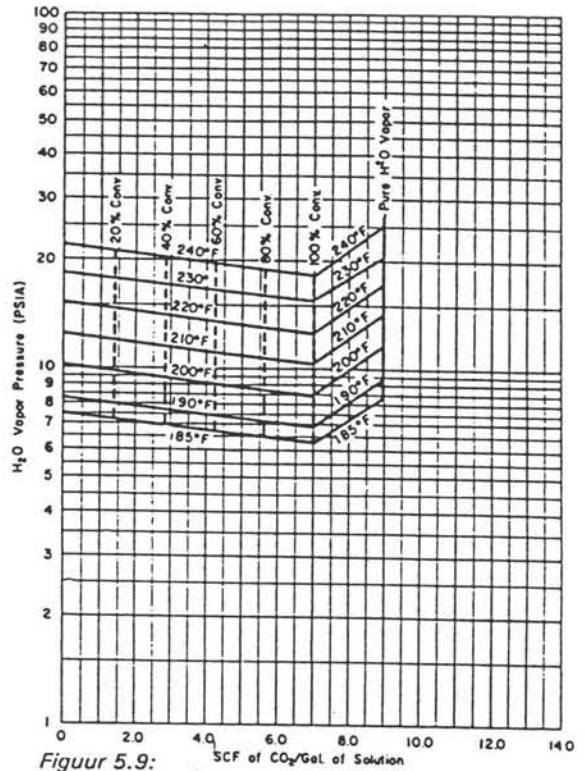


Figuur 5.7: Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 40% w.t. K₂CO₃ oplossing. (Maximale oplossingscapaciteit 12.94 SCF/GAL = 0.0776 mol CO₂/mol opl.)



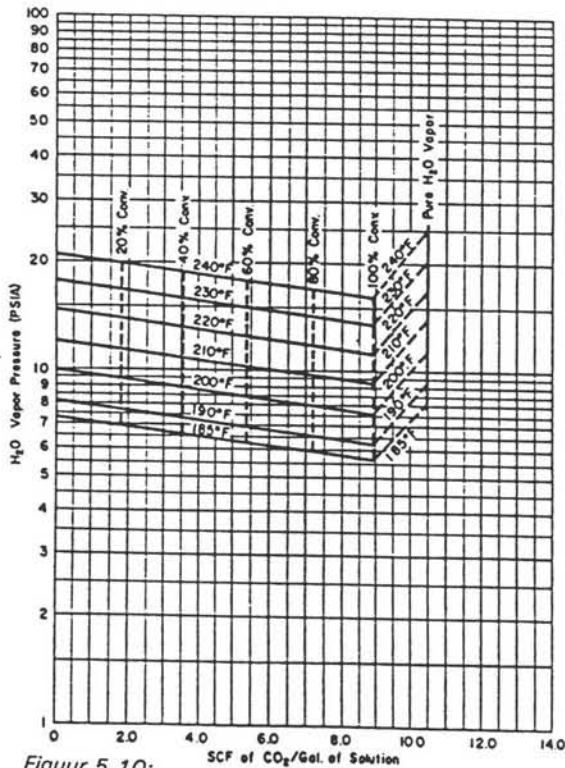
Figuur 5.8:

De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 20% w.t. K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.



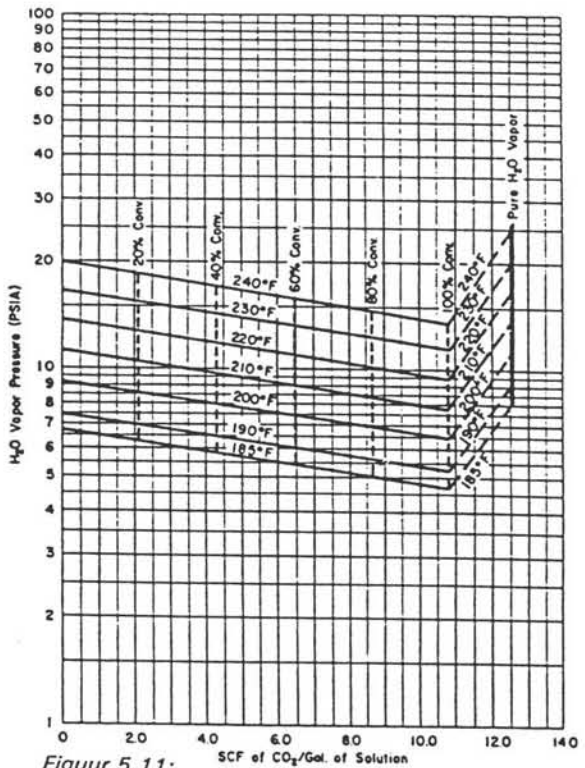
Figuur 5.9:

De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 25% w.t. K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.



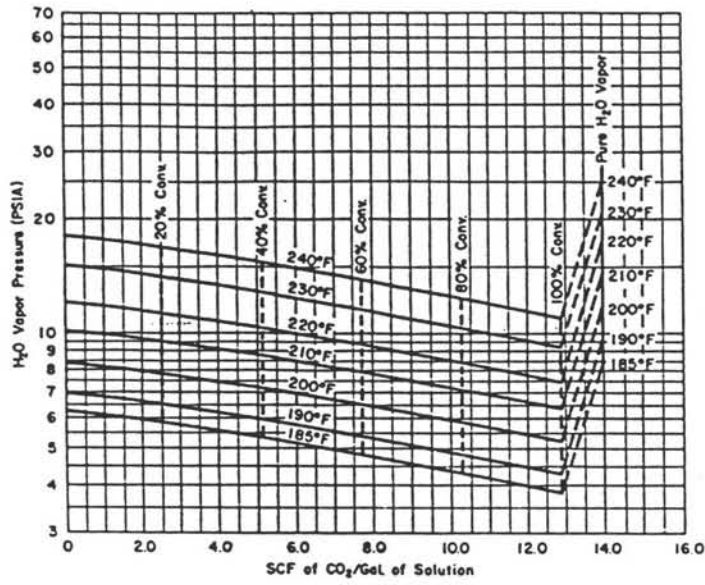
Figuur 5.10:

De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 30% w.t. K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.

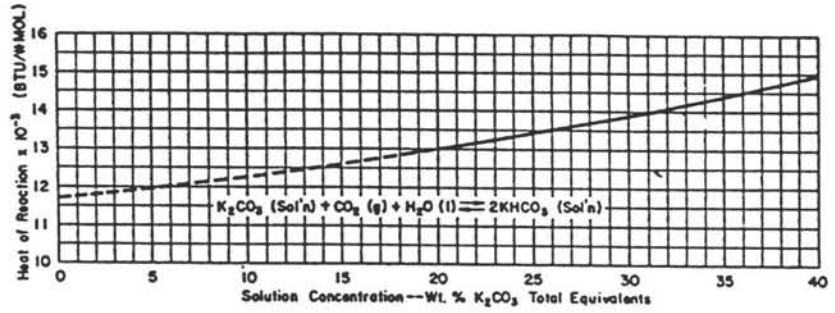


Figuur 5.11:

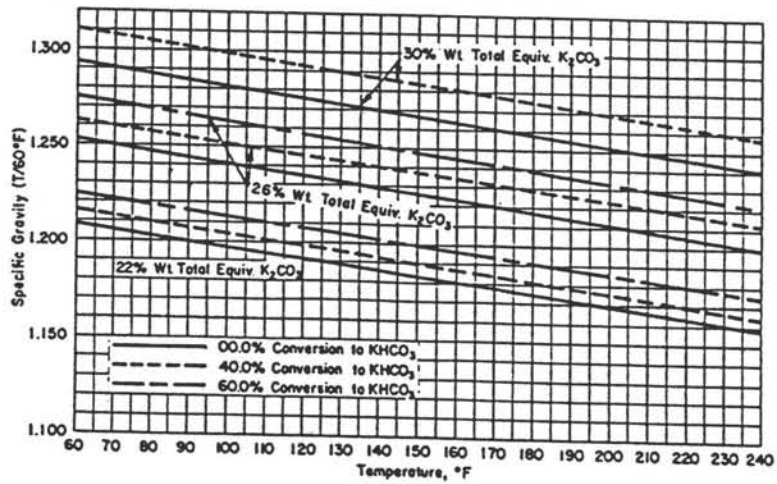
De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 35% w.t. K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.



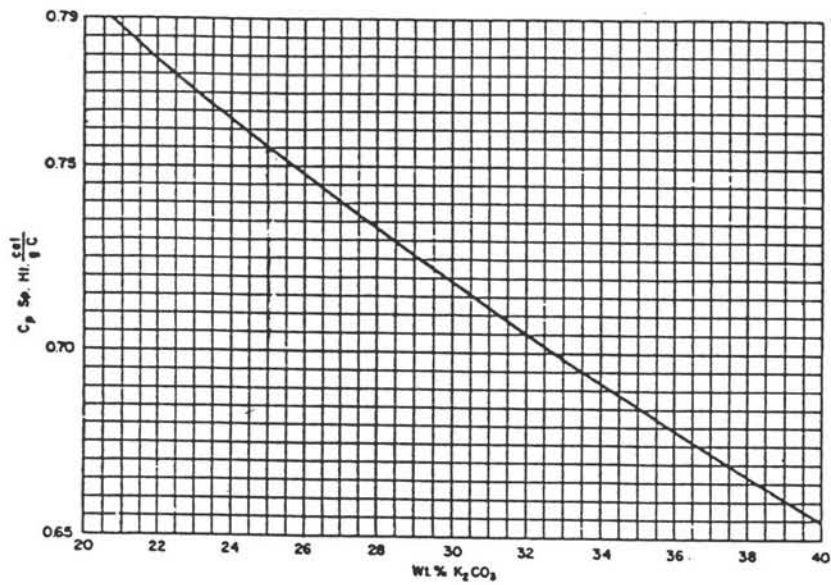
Figuur 5.12: De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 40% w.t. K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.



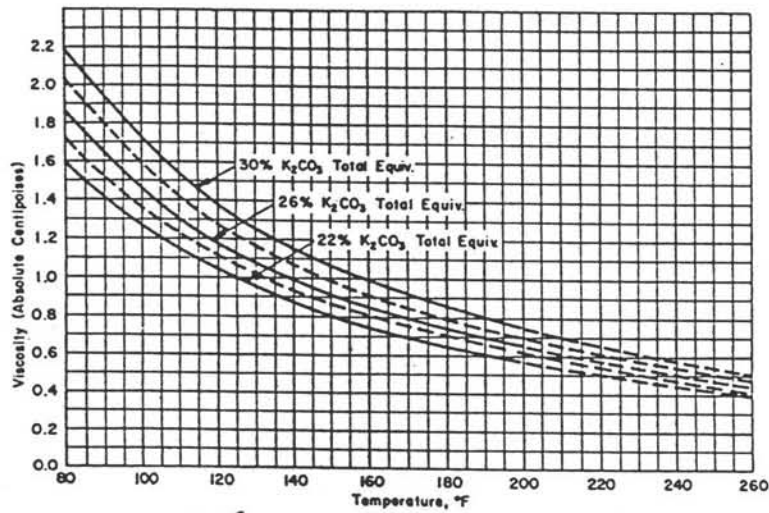
Figuur 5.13: Reactie warmte van CO₂ met een K₂CO₃ oplossing als functie van de oplossingsconcentratie.



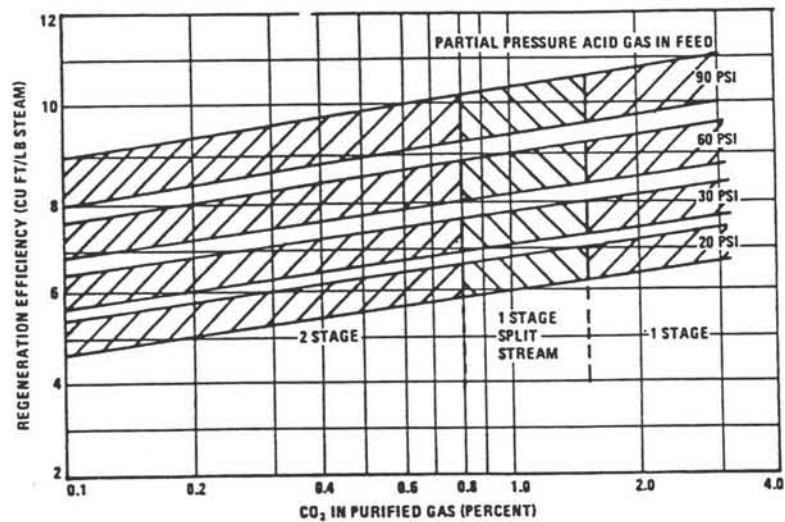
Figuur 5.14: Dichtheid van de K₂CO₃ oplossing bij verschillende temperatuur en omzettingsgraad.



Figuur 5.15: Specifieke warmte van K_2CO_3 oplossingen.



Figuur 5.16: Viscositeit van K_2CO_3 oplossingen bij verschillende temperaturen.



Figuur 5.17: Processchema selectie voor een Warm Kalium Carbonaat proces.

5.2.4 Stofeigenschappen

Vloeistof-damp evenwicht

Vloeistof-damp evenwicht gegevens zijn waarschijnlijk de meest essentiële gegevens voor een rationeel ontwerp. In de figuren 5.3 tot en met 5.12 zijn de evenwichten van CO_2 en H_2O ten opzichte van opgenomen CO_2 in de oplossing weergegeven.

Reactie Warmte

Figuur 5.13 bevat de reactie warmte van CO_2 met K_2CO_3 in oplossing als een functie van de concentratie K_2CO_3 .

Verdampingswarmte van H_2O

De verdampingswarmten van H_2O kunnen gevonden worden in de stoom tabellen.

Dichtheid

Figuur 5.14 bevat gegevens over de dichtheid van de K_2CO_3 oplossingen bij 0%, 40% en 60% conversie naar kalium bicarbonaat.

Specifieke warmte

Figuur 5.15 bevat gegevens over de specifieke warmte van de K_2CO_3 oplossing.

Viscositeit

Figuur 5.16 presenteert de viscositeit van de K_2CO_3 - KHCO_3 oplossing.

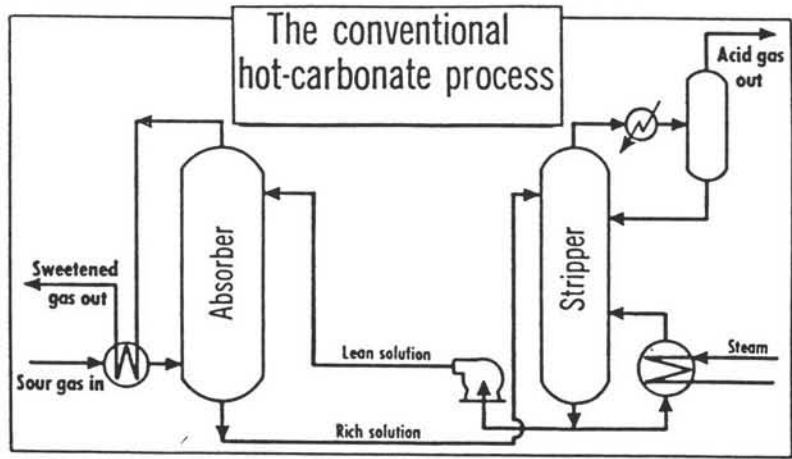
Capaciteit

De theoretisch maximale capaciteit is afhankelijk van het gewichtspercentage van de K_2CO_3 in de oplossing.(figuren 5.3 tot 5.12). De praktische capaciteit wordt bepaald door:

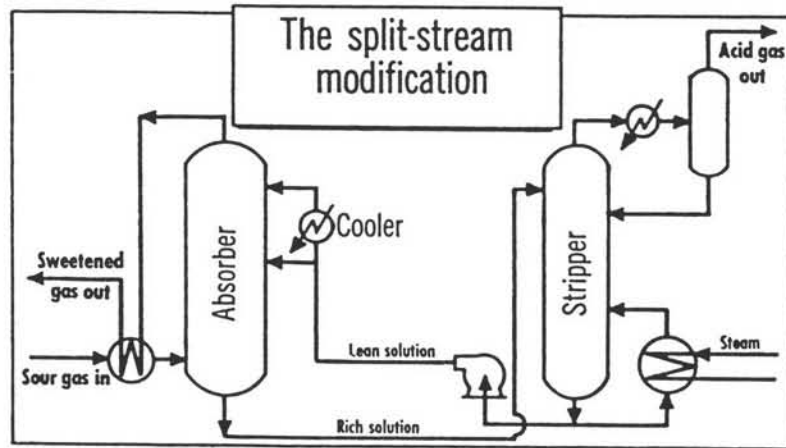
- de theoretisch maximale capaciteit
- de partiële druk van CO_2
- de omzettingsgraad in de 'lean' en 'rich' K_2CO_3 oplossing.

Literatuur [5.3] en [5.4] laten zien dat K_2CO_3 in de 'lean' oplossing voor 30% tot 40% naar KHCO_3 is omgezet, terwijl in de 'rich' oplossing het K_2CO_3 voor 70% tot 80% in KHCO_3 is omgezet. Het opname verschil van CO_2 in de 'rich' en 'lean' solution is de werkelijke capaciteit (genoemd als 'Carrying Capacity').

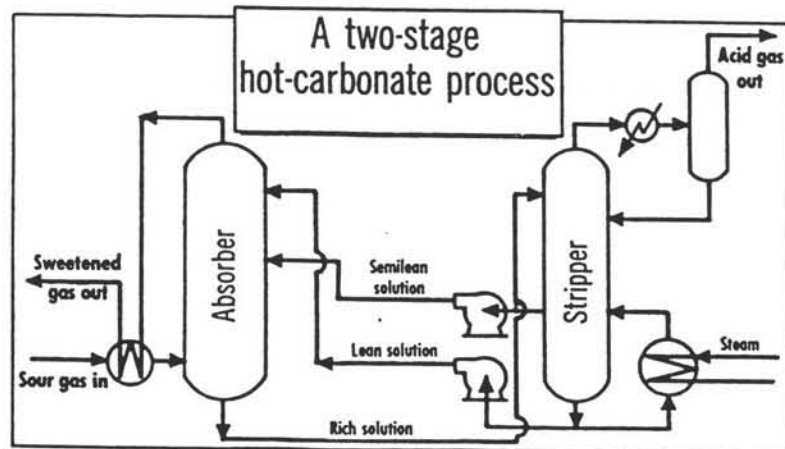
De 'carrying capacity' van WKC ligt in de orde van 0.015 tot 0.03 kmol CO_2 /kmol oplossing (18,7 tot 37,4 $\text{m}^3 \text{CO}_2/\text{m}^3$ oplossing).



Figuur 5.18: Enkelvoudig stroom processchema van een Warm Kalium Carbonaat proces.



Figuur 5.19: Gedeeld stroom processchema van een Warm Kalium Carbonaat proces.



Figuur 5.20: Tweevoudig stroom processchema van een Warm Kalium Carbonaat proces.

Werkcondities

In de praktijk wordt gewerkt met een absorber werkdruk die groter is dan 7 bar en een temperatuur van circa 100 °C. De stripper werkt op atmosferische druk en een temperatuur van circa 110 °C.

5.2.5 Proces schema's

Er zijn drie standaard processchema's voor het WKC proces die hieronder beschreven zullen worden. Figuur 5.17 laat zien welk schema het best toegepast kan worden om een bepaalde zuiverheid te bereiken.

- Enkelvoudig stroom processchema: voor verwijdering van zure gasen tot een partiële einddruk van circa 0.35 bar of hoger.
- Gedeeld stroom processchema: voor verwijdering van zure gasen tot een partiële einddruk van circa 0.14 bar.
- Tweevoudig stroom processchema: voor verwijdering van zure gasen tot een partiële einddruk onder 0.14 bar.

Enkelvoudig stroom processchema

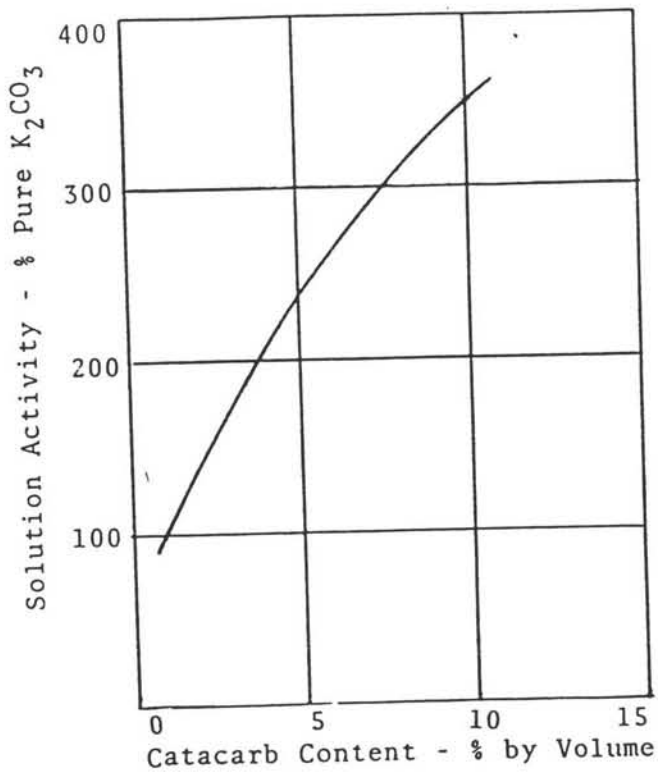
Figuur 5.18 laat een enkelvoudig stroom processchema van het WKC proces zien. Het zure gas komt de absorber kolom in en wordt in tegenstroom in contact gebracht met de neerkomende 'lean' oplossing. Het gezuiverde gas (met waterdamp) verlaat de top van de absorber.

De 'rich' oplossing verlaat de bodem van de absorber en stroomt naar de stripper, welke bij een overdruk van 0.14 tot 0.7 bar werkt. De grote drukdaling van de oplossing veroorzaakt een flash waarbij een gedeelte van het opgenomen zure gas verdampt. Bij de flash komt 1/3 tot 2/3 van de 'carrying capacity' aan CO₂ vrij.

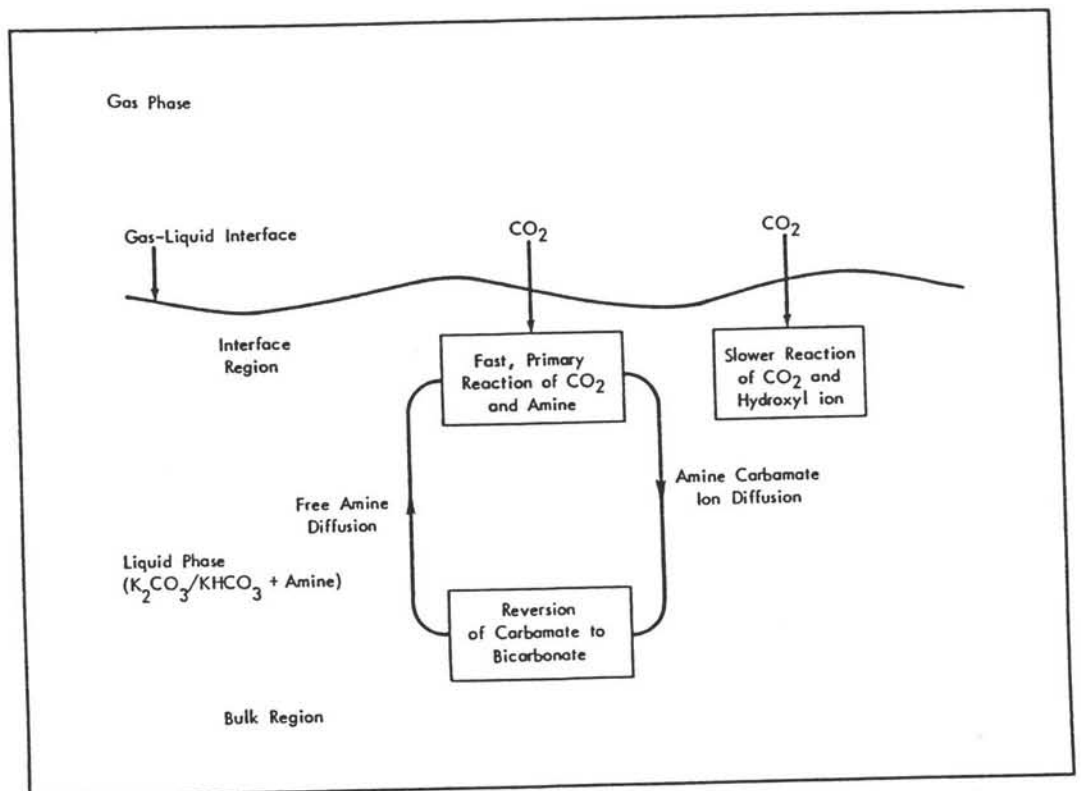
De geflashte oplossing stroomt door de kolom voor verdere regeneratie wat door stripping met stoom uit de reboiler gebeurt.

De zure gasen en waterdamp komen uit de regeneratie kolom en worden door een condensor geleid. De stoom wordt gecondenseerd en gescheiden van het zure gas in de reflux-drum. Het gecondenseerde water van de reflux-drum wordt teruggevoerd naar de stripper als een reflux-stroom.

De geregenereerde oplossing wordt vanuit de bodem van de stripper naar de top van de absorber gepompt.



Figuur 5.21: Activiteit van gekatalyseerde carbonaat oplossingen.



Figuur 5.22: Tweestaps reactie bij een amine gepromoot carbonaatproces.

Gedeeld stroom processchema

Figuur 5.19 laat een gemodificeerd conventioneel WKC proces zien. In deze optie wordt meestal 1/4 tot 1/3 van de geregenereerde oplossing gekoeld tot 15 °C en boven in de absorber toegevoerd. De rest van de 'lean' oplossing wordt zonder koeling halverwege de absorber toegevoerd.

De koude oplossing, die op de bovenste schotel toegevoerd wordt, verlaagt de evenwichtsdruk van het zure gas, waardoor een lager percentage aan zure gasen in het gezuiverde gas mogelijk is. Bij deze optie moet rekening gehouden worden met eventuele precipitatie van kalium carbonaat of bicarbonaat als gevolg van de koeling.

Tweevoudig stroom processchema

Een andere modificatie van het basis WKC proces is afgebeeld in figuur 5.20 en wordt het tweevoudige stroom proces genoemd. Hierbij wordt een 'semilean' oplossing halverwege uit de stripper kolom afgetapt en halverwege de absorber kolom toegevoerd voor de bulk CO₂ verwijdering. De 'lean' oplossing wordt vanuit de bodem van de stripper naar de top van de absorber gepompt om het gas verder te zuiveren.

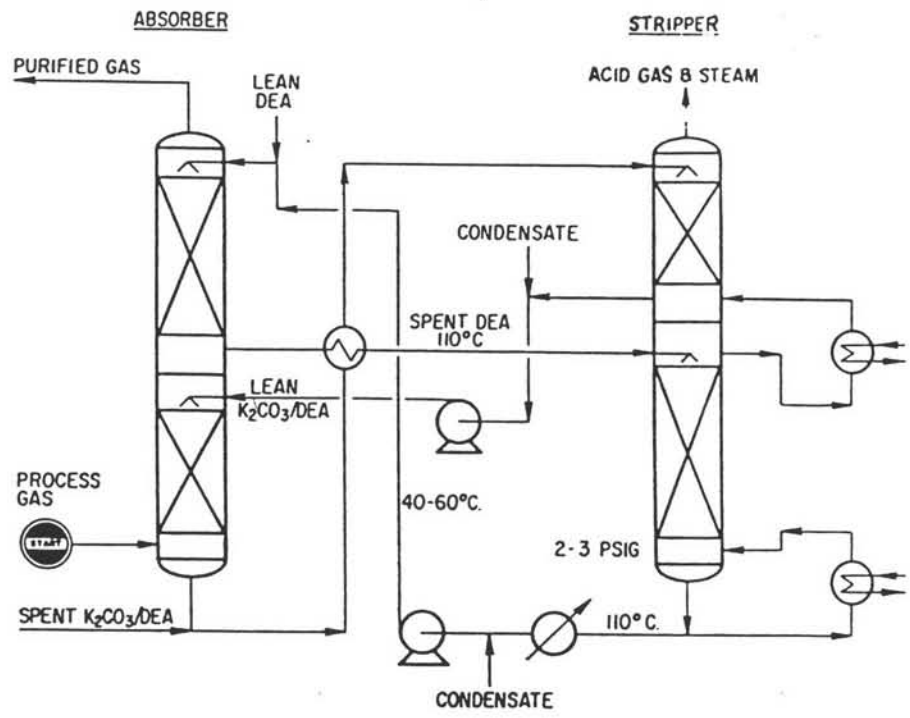
5.3 Commerciële processen

5.3.1 Catacarb proces

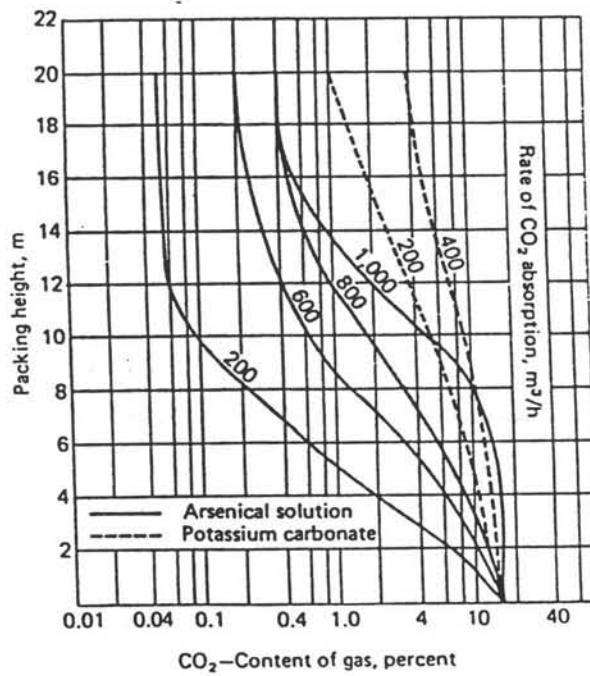
Dit proces is ontwikkeld door Eickmeyer [5.5] als de verbetering van het conventionele WKC proces. In dit proces worden amine boraten gebruikt als katalysator om de reactie te versnellen (figuur 5.21). Eickmeyer vermeld verder dat het mogelijk is om met het Catacarb proces een besparing van regeneratie stoom tot 40% ten op zichte van een conventioneel WKC proces te bereiken.

5.3.2 Benfield proces

Het Benfield proces is een geactiveerd WKC proces. Hier gebruikt men DEA als activator. De reactie gebeurt in twee stappen zoals geschetst is in de paragraaf basisreacties 5.2.1 (3) (figuur 5.22). Onderzoek van Shrier en Danckwerts toont aan dat toevoeging van kleine hoeveelheden amine een significant effect heeft op de reactiesnelheid van CO₂ met de kalium carbonaat oplossing. Verder is het Benfield processchema hetzelfde als het processchema van



Figuur 5.23: Hi-Pure processchema.



Figuur 5.24: CO_2 opname bij arseniek trioxide.

een ongepromoot WKC proces.

5.3.3 Hi-pure proces

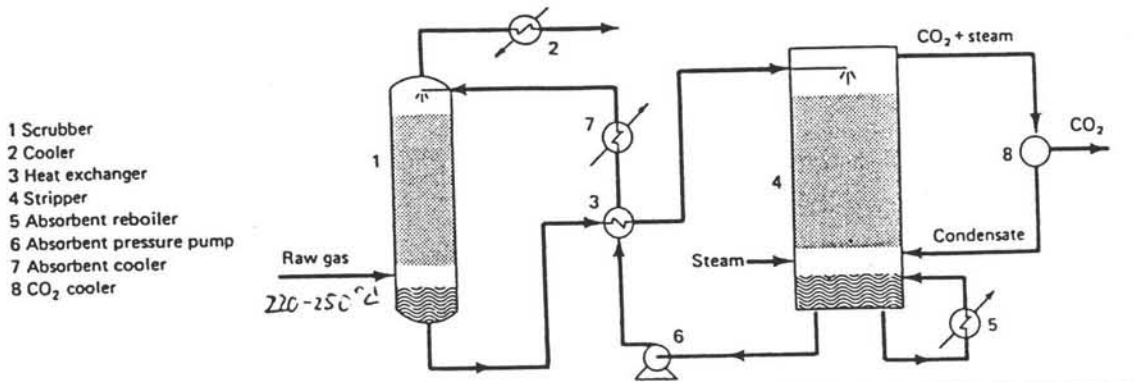
Het Hi-pure proces is in staat om een gezuiverd gas te produceren wat minder dan 1 ppm H_2S en minder dan 50 ppm CO_2 bevat (lit.[5.4] en [5.6]). Dit proces gebruikt twee onafhankelijke maar geïntegreerde oplossingen in serie om een hoge zuiverheid en efficiëntie te bereiken. Het gas wordt eerst met normale WKC en daarna met de DEA oplossing in contact gebracht. Het WKC zorgt voor de bulk verwijdering het zure gas, terwijl de uiteindelijke zuiverheid bereikt wordt door de tweede oplossing. De twee oplossingen worden apart geregenereerd in twee secties van een stripper kolom waarbij het strip-stoom uit de onderste sectie hergebruikt wordt in de bovenste sectie. De gecombineerde warmte benodigd voor de twee oplossingen is in het algemeen lager dan dat voor een conventioneel WKC systeem. Alhoewel de kapitaal kosten van een Hi-Pure fabriek iets hoger zijn dan dat voor een normaal Benfield proces, zijn de besparingen van de energie groot genoeg (circa 20%) om dit proces concurrerend te maken (figuur 5.23).

5.3.4 Giammarco-Vetrocoke proces

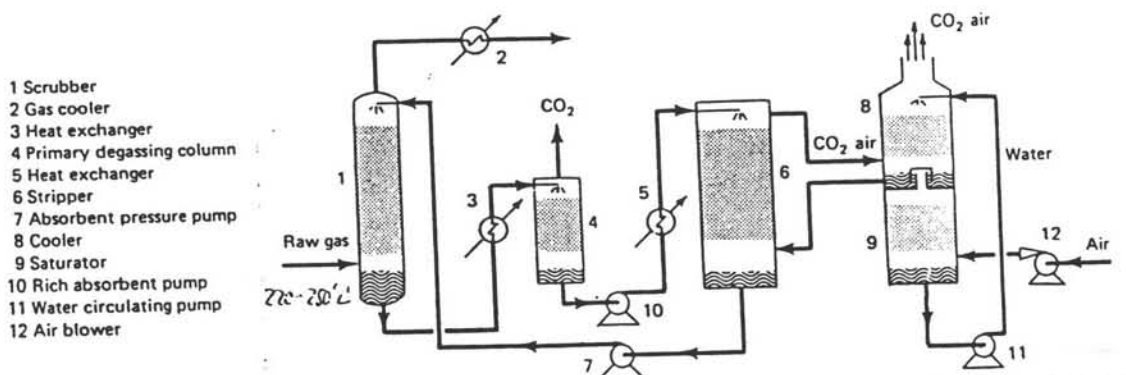
In dit proces is een kalium carbonaat oplossing voornamelijk met arseen trioxide (As_2O_3) geactiveerd. Als gevolg hiervan wordt de opname van CO_2 versneld (figuur 5.24). De CO_2 absorptie bij dit proces gebeurt op een temperatuur van $50\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$. Zie figuur 5.25 en 5.26 voor de configuraties van dit proces.

5.3.5 Exxon Hindered Amine WKC proces

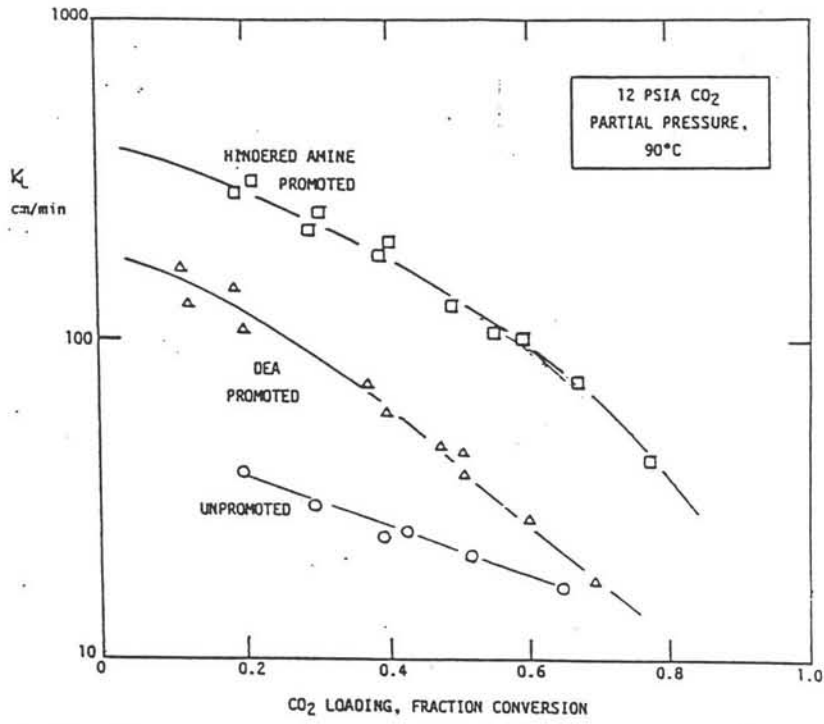
In 1984 heeft Exxon een onderzoek verricht naar de toepassing van een hindered amine gepromoot WKC proces. Bij dit proces reageert één mol CO_2 met één mol hindered amine (stoichiometrisch), terwijl bij een normaal alkanol amine gepromoot WKC proces één mol CO_2 met twee molen amine reageert (stoichiometrisch).



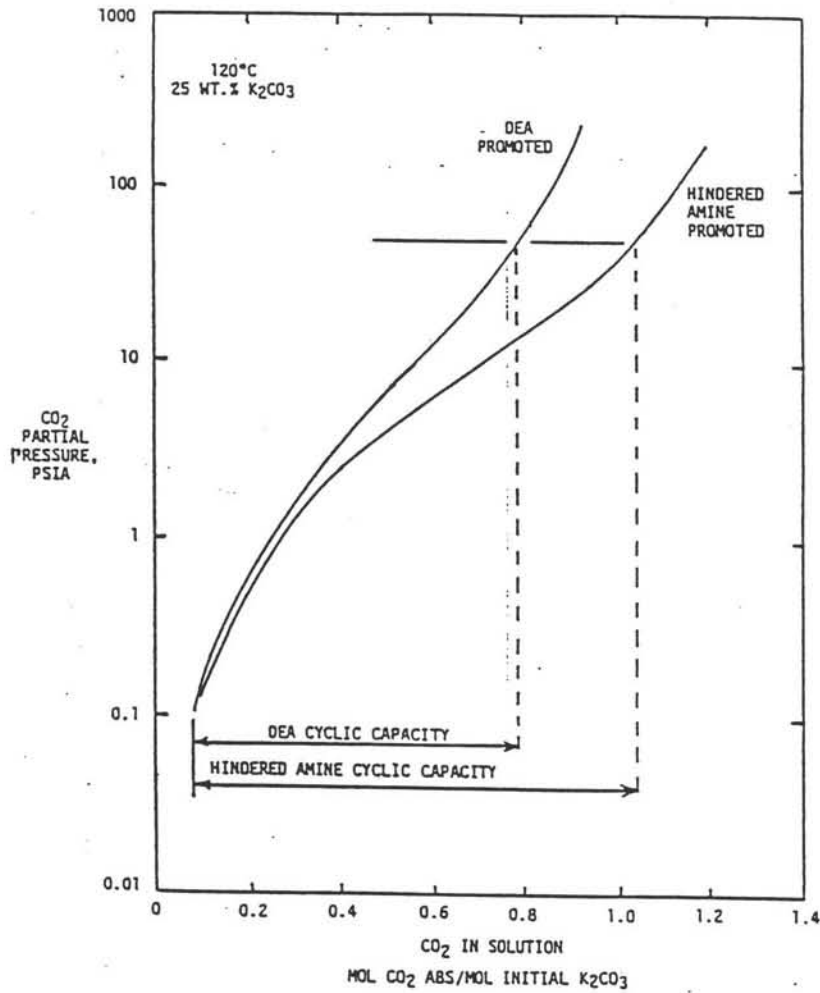
Figuur 5.25: Conventioneel Giammarco Vetrocoke processchema met stoom strippen.



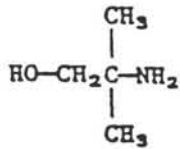
Figuur 5.26: Gemodificeerd Giammarco Vetrocoke processchema met lucht strippen.



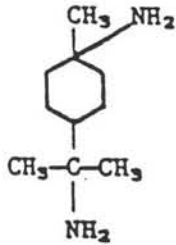
Figuur 5.27: CO₂ absorptie massa overdrachts coëfficiënten.



Figuur 5.28: CO₂ opname in amine-gepromoot K₂CO₃ oplossingen.

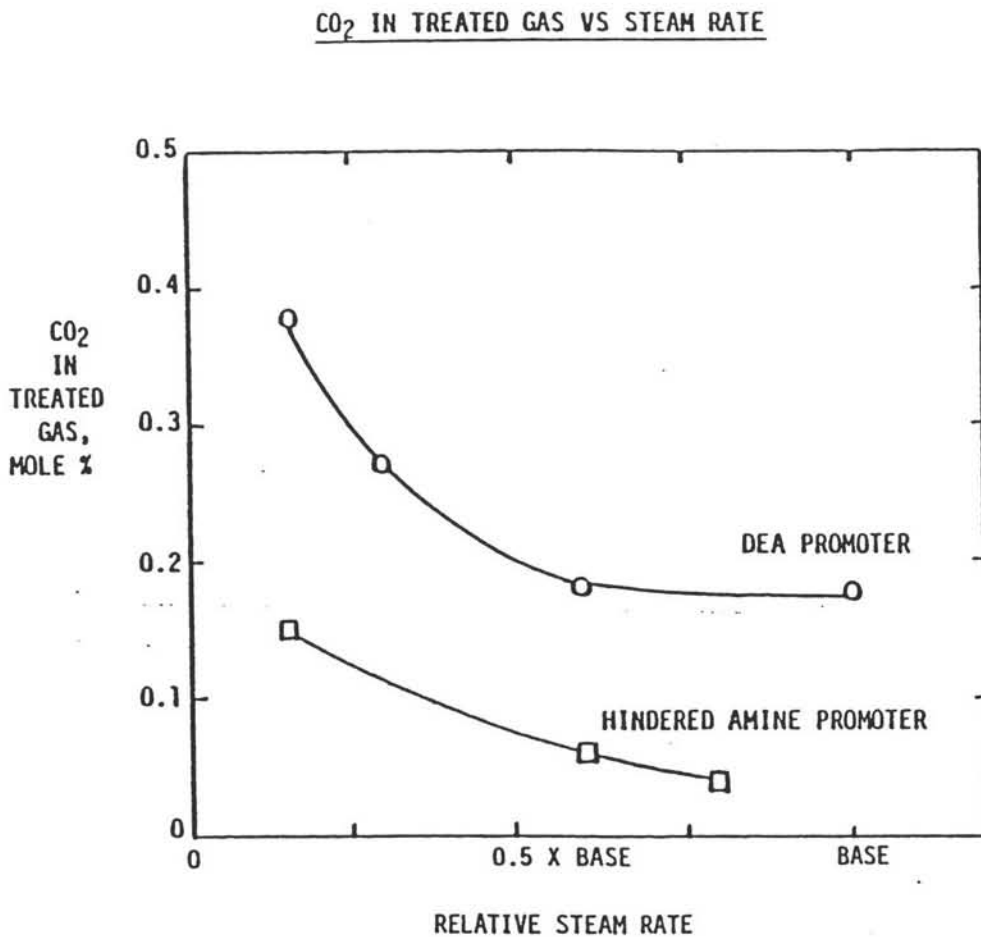


2-amino-2-methyl-1-propanol



1,8-p-menthane-diamine

Figuur 5.29: Voorbeelden van sterische hindered amines.



Figuur 5.30: Percentage CO₂ in het gas tegen het stoomverbruik.

De voordelen van dit proces zijn:

- een snelle opname van CO_2 (figuur 5.27)
- een hoge opname capaciteit (figuur 5.28)
- een lage regeneratie stoom verbruik (tabel 5.1)

Literatuur

- [5.1] Benson, H.E.; Field, J.H.; Jameson, R.M., 'CO₂ absorption-employing hot potassium carbonate solutions'. Chem. Eng. Prog. (july, 1954), 356-364.
- [5.2] Buck, B.O. en Leitch, A.R.S., 'CO₂ removal from natural gas'. Oil Gas J. (sept. 22, 1958), 99-104.
- [5.3] Palo, R.O. en Armstrong, J.B., 'How CO₂ removal plants are working'. Petr. Ref. 37 (1958), 123-128.
- [5.4] Kohl, A. en Riesenfeld, F., *Gas Purification*. 4th. ed. London, 1985.
- [5.5] Eickmeyer, A.G., 'Catalytic removal of CO₂'. Chem. Eng. Prog. 58 (1962), 89-91.
- [5.6] Benson, H.E. en Parrish, R.W., 'HiPure process removes CO₂/H₂S'. Hydr. Proc. (1974), 81-82.
- [5.7] Savage, D.W.; e.a., 'Hindered amine-promoted hot carbonate'. AIChE Meeting, Atlanta, Georgia, Maart, 1984. Exxon Research and Engineering Company.
- [5.8] Bocard, J.P. en Mayland, B.J., 'New chart for hot carbonate process'. Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner. 41 (1962), 129-133.
- [5.9] Jenett, E., 'Giammarco-Vetrocoke process'. Oil Gas J. (april 30, 1962), 72-77.
- [5.10] Eickmeyer, A.G., 'Thirty-nine Catacarb-process plants are now sweetening sour natural gas'. Oil Gas J. (augst. 9, 1971), 74-75.
- [5.11] Benson, H.E.; Field, J.H.; Haynes, W.P., 'Improved process for CO₂ absorption uses hot carbonate solutions'. Chem. Eng. Prog. 52 (1956), 433-438.
- [5.12] Wunder, R., 'CO₂-Heisspottaschewäsche - Lehrbuch und Wirklichkeit'. Chem. Ing. Tech 60 (1988), 410-412.

	<u>CONVENTIONAL AMINE PROMOTER</u>	<u>HINDERED AMINE PROMOTER</u>
Treating Capacity, % Acid Gas	5.0	8.0
Solution Circulation Rate Per MSCF Acid Gas	Base	0.7X Base
Regeneration Steam Per MSCF Acid Gas	Base	0.7X Base

Tabel 5.1: Hindered amine proces gegevens.

- [5.13] Benson, H.E. en Field, J.H., 'New data for hot carbonate process'. Pet. Ref. 39 (april, 1960), 127-132.
- [5.14] Maddox, R.N. en Burns, M.D., 'Hot carbonate-another possibility, Lease-gas sweetening-6'. Oil Gas J. (okt. 9, 1967), 167-173.
- [5.15] Ruziska, P.A., 'Packings for hot carbonate systems'. Chem. Eng. Prog. 69 (1973), 67-70.

6 Fysische absorptie

6.1 Inleiding

Fysische oplosmiddelen zijn oplosmiddelen waarbij de interactie tussen de componenten van de te absorberen gasfase en de componenten van het oplosmiddel fysisch van aard zijn ('Van der Waals' krachten). Het zijn hoofdzakelijk organische stoffen.

Ze worden in de industrie met name voor selectieve H₂S verwijdering en voor bulkverwijdering van CO₂ toegepast.

In figuur 6.1 is een standaard proces als voorbeeld geschets. Het afgas komt beneden in de absorber binnen terwijl de "arme" solventstroom bovenin in e kolom gepompt wordt. Bij het verlaten van de solventstroom beneden aan de absorber is 90% van het CO₂ uit de gasstroom geabsorbeerd. Het absorberen vindt plaats op een druk van 50-70 bar ([6.4]) en op kamertemperatuur. Het grootste gedeelte van het CO₂ wordt in meerdere flash tanks eruit geflasht. Eventueel kan nu nog dieper gestript worden met behulp van stoom of een inert gas in de stripperkolom.

De voordelen zijn:

- grote opnamecapaciteit voor zure gassen;
- kleine stroom van het oplosmiddel;
- lage kosten randapparatuur.

De nadelen zijn:

- werken bij hoge drukken;
- zijn duur;
- co-absorptie van (zware) koolwaterstoffen.

De oploswarmte van CO₂ is bij fysische absorptie lager dan bij chemische absorptie, (20 kJ/mol vs. 100 kJ/mol; [6.1] blz. 74), omdat de krachten tussen het oplosmiddel en de CO₂ bij fysische absorptie kleiner zijn dan bij chemische absorptie.

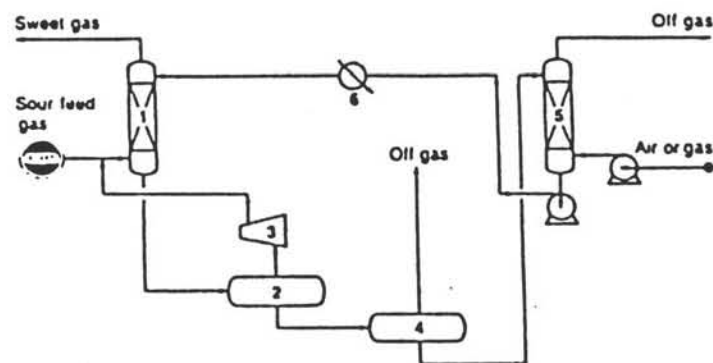
Dit betekent voor de regeneratie bij fysische absorptie dat de drijvende kracht hoofdzakelijk geleverd dient te worden door een drukverlaging, terwijl bij chemische absorptie zowel een temperatuurverhoging als een drukverlaging voor de gewenste drijvende kracht aangewend kunnen worden. In sommige gevallen wordt ook warmte- en inertgasstripping toegepast om de regeneratie nog efficiënter te laten verlopen.

Een reden dat fysische absorptie pas interessant wordt bij hogere drukken is het feit dat de opnamecapaciteit blijft oplopen met het verhogen van de druk van het te absorberen gas, terwijl die van chemische oplosmiddelen beperkt is door de stoïchiometrische verhouding van de stoffen (figuur 10.3 ;[6.1] blz. 74).

Bij fysische absorptie is de hoeveelheid CO₂ in de vloeistoffase recht evenredig met de

Compound	Solubility ratio
H ₂ least soluble	1.0
N ₂	1.5
CO	2.2
CH ₄	5
CO ₂	76
COS	175
H ₂ S	670
SO ₂	7,000
H ₂ O most soluble	55,000

Tabel 6.1: Oplosbaarheid van gassen in Selexol.



Figuur 6.1: Standaard Selexolproces.

partiële druk van het CO₂ in de gasfase. Dit volgt uit de wet van Henry: $x_i = P_i/H$. In figuur 10.3 is de opnamecapaciteit van CO₂ voor de drie verschillende groepen oplosmiddelen uitgezet tegen de partiële druk van het CO₂-gas.

Om voldoende CO₂ op te nemen tijdens het absorberen moet dus bij gebruik van fysische oplosmiddelen met een hoge druk gewerkt worden (boven 50 bar). De gasstroom, aangeboden door de hoogovens, is dermate groot dat het comprimeren naar de benodigde hoge drukken een zeer aanzienlijk deel van de energiehuishouding voor zijn rekening neemt (figuur 10.4).

6.2 Onderzochte fysische oplosmiddelen

6.2.1 Purisol

Purisol is een Lurgi proces waarbij n-methyl-2-pyrrolidone (NMP) als oplosmiddel wordt gebruikt.

In de industrie vindt het zijn toepassing met name voor H₂S absorptie vanwege zijn grote selectiviteit hiervoor. Absorptie van CO₂ vindt echter altijd plaats bij zeer hoge drukken, meer dan 70 bar ([6.2]; blz. 851-855), waardoor het om de al eerder genoemde reden van de compressiekosten niet geschikt is voor ons proces. Purisol wordt in de wereld slechts bij vier commerciële installaties toegepast. De regeneratie van het oplosmiddel vindt daarbij plaats door middel van 'multi-stage flashing', wat in ons geval een enorm energieverlies zou betekenen omdat op deze wijze weinig van de hoge compressie-energie wordt teruggewonnen. Na dit flashen volgt een strippingsproces met behulp van warmte en een inert gas. Stripping met een inert gas kan in ons geval natuurlijk niet toegepast worden omdat daardoor de CO₂ alsnog in het milieu terecht zou komen ([6.2] blz. 856). In vergelijking met andere fysische absorptie-processen is dit proces erg duur. Enerzijds is de benodigde druk zeer hoog. Anderzijds is er meer apparatuur nodig omdat bij het comprimeren van het gas tussenkoeling plaats moet vinden en omdat er voor het strippen zowel "flash-vessels" als een strippingkolom nodig is.

6.2.2 Selexol

Selexol is een dimethylether van polyethyleen-glycol met di-isopropanolane. Het wordt gebruikt voor bulk-verwijdering van CO₂ ([6.2] blz 860-861). Het grootste nadeel van dit oplosmiddel is dat toepassing pas economisch wordt bij drukken boven de 65 bar ([6.3] blz. 44). Bij lagere drukken is de capaciteit te klein waardoor de circulatiestromen van het oplosmiddel te groot worden. Een absorptie proces dat werkt met MEA of 'warm' kaliumcarbonaat wordt dan al snel voordeliger (zie berekeningen in hoofdstuk 3). Een tweede groot nadeel is de grote oplosbaarheid van waterdamp. De oplosbaarheid van gassen in selexol is

in tabel 6.1 ([6.4] blz. 154) opgenomen. Uit deze tabel blijkt de grote affiniteit van selexol met water. Het water kan er natuurlijk uit gehaald worden, maar dat kost weer extra energie en extra apparatuur buiten het feit dat de capaciteit van selexol zal afnemen zodra het met vocht of water in contact komt. Als het water erin blijft dan kost dit energie omdat het water mee rondgepompt, opgewarmd, afgekoeld en gecomprimeerd wordt.

Ten slotte heeft dit oplosmiddel nog het nadeel dat, wil er meer dan 90% van het CO₂ verwijderd worden, na het absorberen tot vacuümdrukken (0,10 bar) geflasht moet worden ([6.4] blz. 156). Hiervoor is extra apparatuur nodig en de te verwerken volumina zijn bij deze drukken veel te groot. Evenals de meeste absorptiemiddelen is ook Selexol een vrij dure solvent. Bovendien zorgen de 'Royalty-charges' voor nog een extra kosten verhoging.

6.2.3 Fluor

Het Fluor proces, waarbij propyleen-carbonaat als oplosmiddel gebruikt wordt, lijkt sterk op dat van Selexol. Onder normale omstandigheden is een druk van 50 bar of meer vereist om voldoende CO₂ op te nemen. Bij zeer lage temperaturen ($< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) kan het ook op lagere drukken werken (5 - 10 bar), maar dan is in vergelijking het 'warm' kalium-carbonaat proces beter.

Er waren in 1975 slechts 10 commerciële installaties bekend die Fluor gebruikten ([6.2]). Bij al deze installaties wordt bij hoge drukken geabsorbeerd.

6.2.4 Rectisol

Rectisol is een proces dat methanol als oplosmiddel gebruikt.

Het is pas te gebruiken bij zeer lage temperaturen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) en wordt daarom slechts zelden toegepast. Voorts maken de zeer gecompliceerde fabrieks-layout en de grote solvent verliezen het proces erg onaantrekkelijk en duur ([6.5] blz. 3-2-2).

6.3 Fysisch-chemische solvent Sulfinol

6.3.1 Inleiding

Sulfinol is een mengsel van sulfolaan, di-iso-propanol-amine (DIPA) en water. Het combineert de fysische absorptie eigenschappen van sulfolaan en de chemische absorptie eigenschappen van DIPA. Het verwijdert zowel H₂S als CO₂.

Het proces is ontwikkeld door Shell in de jaren 60 als verbetering op gewone ethanolamine oplossingen (MEA en DEA). Het extra voordeel ten opzichte van MEA en DEA is de aanwezigheid van de component sulfolaan waardoor fysische oplosbaarheid van CO₂ sterk verbetert. Bovendien wordt door sulfolaan de oppervlakte spanning van een alkanolamine oplossing sterk gereduceerd waardoor minder schuimvorming optreedt en hogere concentraties gebruikt kunnen worden ([6.7]; hoofdstuk 2 en 3).

6.3.2 Algemene procesbeschrijving

Het voordeel van fysische absorptie wordt pas merkbaar bij hogere drukken. Absorptie vindt plaats bij een druk van 20-70 bar en een temperatuur van 35 tot 70 °C. In de stripper wordt de druk verlaagd tot circa 1 bar en de temperatuur verhoogd tot 120 °C (kookpunt). De capaciteit kan oplopen tot 200 kg CO₂/m³ solvent. De verhoudingen van de 3 componenten kunnen variëren maar een "gemiddelde" samenstelling is: 45 % DIPA, 35 % sulfolaan en 20 % water [6.6].

6.3.3 Toepassingen

Sulfinol is in staat gasstromen "diep" te reinigen. Het wordt meestal toegepast bij gassen met hoge (partiaal-)drukken die een relatief kleine hoeveelheid (< 5 %) CO₂ bevatten. Bij lage partiële drukken zijn geconcentreerde amines te prefereren boven Sulfinol. Bij hoge partiële drukken en hoge percentages CO₂ werken de fysische solvents (vb. Selexol) en warme carbonaat oplossingen economischer.

Het Sulfinol proces wordt op meer dan 130 plaatsen over de gehele wereld gebruikt, het meest voor het zuiveren van natuurlijk gas.

Mogelijk wordt in de toekomst het alkanolamine DIPA vervangen door methyl-di-ethanolamine (MDEA) [6.7].

6.4 Conclusie

Fysische oplosmiddelen komen niet in aanmerking voor ons proces omdat ze pas rendabel worden ten opzichte van de carbonaten en chemische oplosmiddelen bij hoge drukken (50 bar en meer).

Het te behandelen gas heeft een druk van maximaal 1,2 bar zodat we het eerst zouden moeten comprimeren. Dit comprimeren is een te kostbare zaak (figuur 10.4). Van deze compressie-

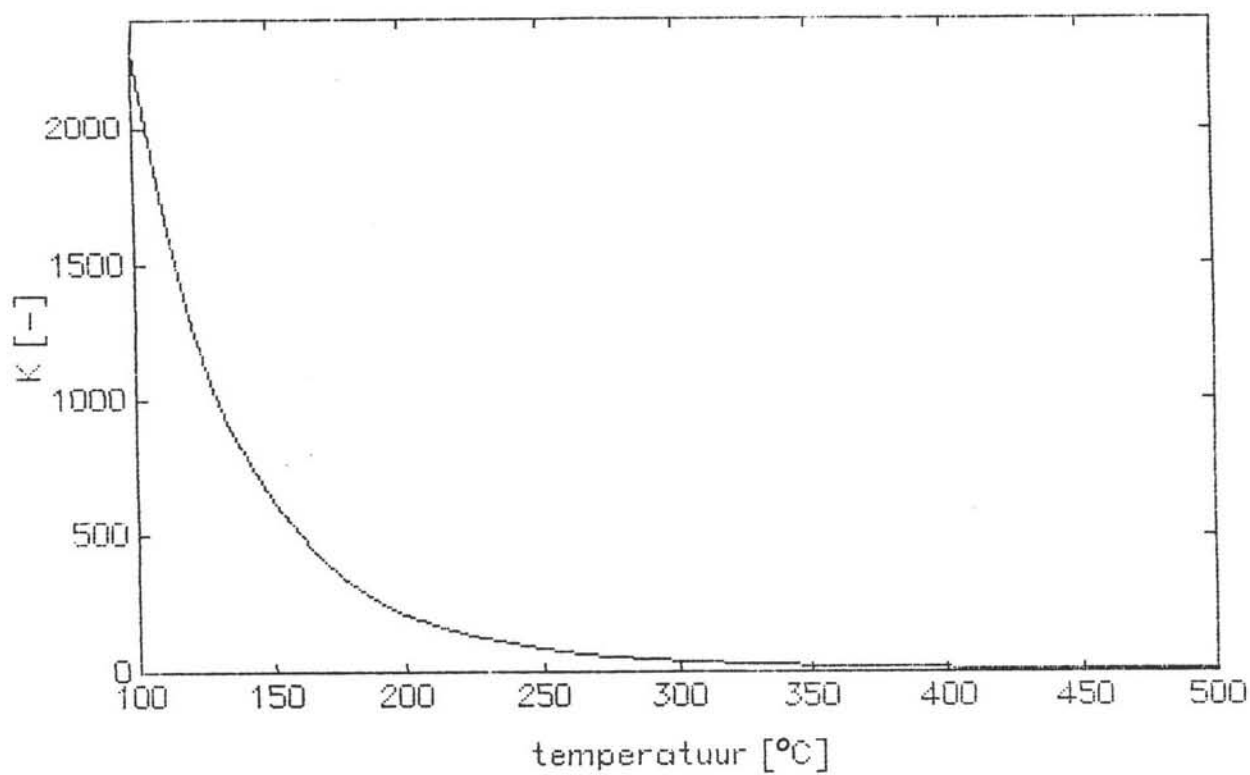
kosten kan ongeveer 40% ([6.4] blz.156) worden terugverdiend.

Fluor en Rectisol kunnen bij lage temperaturen functioneren maar ook dit is alleen van economisch belang in zeer koude gebieden op aarde.

Selexol en Sulfinol hebben daarbij nog het nadeel dat het vrijwel al het aanwezige water opneemt.

Literatuur

- [6.1] Berg, P.J. van den en W.P. de Jong, *Introduction to Chemical Process Technology*. Delft 1983.
- [6.2] Kohl en Riesenfeld, F., *Gaspurification*. 4th.ed., London 1985.
- [6.3] Shah, V.A. and J. McFarland, *Hydrocarbon Processing*. March 1988.
- [6.4] Hernandez, R.J. and T.L. Huurdeman, *Chemical Engineering*. February 1989.
- [6.5] Gas/spec, *Gas treating from Dow*. Houston 1987.
- [6.6] Olujić, Ž. en F. Stoter, *Removal of carbon dioxide from flue gasses*. Delft 1991.
- [6.7] Comprimo, *Gas Sweetening and Sulphur Recovery*, seminar. Amsterdam 1982.



Figuur 7.1: Evenwichtsconstante vs. temperatuur.

7 CO-shift

7.1 Inleiding

De geschiedenis van de katalytische omzetting van CO met stoom naar CO₂ en H₂ is nauw verbonden aan die van de ammoniak synthese. Het eerste industriële proces voor de katalytische CO conversie is ontwikkeld door Bosch en Wild in 1912. Dit proces is enkele jaren later voor het eerst toegepast in Oppau door BASF. Door de jaren heen is de ijzeroxide katalysator, gestabiliseerd met chroomoxide, altijd in gebruik gebleven. Tegenwoordig wordt een tweede katalysator bed, bestaande uit Cu/ZnO, toegepast om bij lage temperaturen (ongeveer 200 °C) een omzetting van CO tot maximaal 99,9 % te halen.

Tegenwoordig zijn vrijwel alle ammoniak fabrieken uitgerust met een CO-shift reactor. Ook wordt de CO-shift toegepast voor de verwijdering van CO uit afgassen van verschillende fabrieken en in de brandstofcel.

7.2 Theorie

Met een CO-shift reactor kan CO aanwezig in een gasstroom katalytisch omgezet worden tot CO₂ volgens de volgende reactievergelijking:



Dit is een evenwichtsreactie met de volgende evenwichtsconstante:

$$K = \frac{[H_2] \cdot [CO_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}$$

De ligging van het evenwicht wordt door de temperatuur bepaald. Voor deze temperatuurafhankelijkheid zijn de volgende vergelijkingen [7.1] gebruikt:

$$K = e^{Z \cdot (Z \cdot (0,63508 - 0,29353 \cdot Z) + 4,1778) + 0,31688}$$

waarin: $Z = 1000/T - 1$
T : temperatuur in Kelvin

Het evenwicht blijkt bij hogere temperaturen erg ongunstig te liggen, zoals te zien is in figuur 7.1 .

De benodigde hoeveelheid H_2O hoeft niet in de aangeboden gasstroom aanwezig te zijn, bijmengen van stoom is dan wel vereist.

Meestal worden twee adiabatische reactoren met tussenkoeling in serie geschakeld waarbij de eerste de high-temperature-shift-converter wordt genoemd en de tweede de low-temperature-shift-converter. De reden voor twee reactoren is om met de eerste een snelle conversie van de bulk van het CO te bereiken bij een vrij hoge temperatuur, en de tweede met behulp van het gunstiger evenwicht bij lagere temperatuur een hoge omzettingsgraad (tot 99%) van de CO te bewerkstelligen.

De katalysator in de high-temperature-shift-converter bestaat voor het opstarten uit: 90 tot 95% Fe_2O_3 en 10 tot 5% Cr_2O_3 . De actieve vorm van het ijzer is Fe_3O_4 . Om de katalysator in deze vorm te krijgen moet tijdens het opstarten eerst met N_2 opgewarmd worden tot boven het dauwpunt van stoom. Vervolgens kan er met stoom opgewarmd worden tot ongeveer 300 °C waarbij de reductie tot Fe_3O_4 plaats kan vinden met een H_2 /stoom of hoogovengas/stoom mengsel. Tijdens deze reductie moet er stoom aanwezig zijn om te voorkomen dat er metallisch ijzer ontstaat.

Deze katalysator kan een temperatuur verdragen tot ongeveer 400 °C, daarboven treedt sintering op waardoor het actieve oppervlak afneemt en dus de overall activiteit. De levensduur bedraagt 2 tot 4 jaar als men niet boven 400 °C uitkomt.

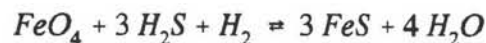
Tijdens een bedrijfsstop mag de katalysator niet in aanraking komen met lucht of O_2 omdat anders de volgende reactie plaatsvindt:



Deze reactie is zeer exotherm zodat wanneer deze reactie optreedt de temperatuur sterk stijgt waardoor sintering kan plaatsvinden. De katalysator moet zich daarom altijd in een reducerende of inerte omgeving bevinden die bereikt kan worden door de reactor te vullen met N_2 of met H_2O .

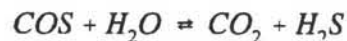
Het vergiftigen en deactiveren van een katalysator vormt vaak een groot probleem. Bij een high-temperature-shift-katalysator is dat echter niet het geval.

Tijdelijk veel H_2S in de voeding is niet schadelijk omdat de sulfinering reversibel is:



Als het H_2S gehalte daalt zal de reactie naar links verlopen.

Ook COS is niet schadelijk zoals uit de volgende reactie vergelijking blijkt:



Fosfor verbindingen, silica en koolstofdeeltjes kunnen de katalysator ook deactiveren ten gevolge van vervuiling. Dit is te voorkomen door het plaatsen van een guard bed.

De low-temperature-shift-katalysator bestaat uit een koper zinkoxide verbinding. De nadelen van deze katalysator zijn de hoge gevoeligheid voor zwavelverbindingen en de lage tempera-

tuur waarbij sinteren optreedt. Het voordeel is de hoge activiteit bij lagere temperatuur (200 °C) waarbij het evenwicht ook zeer gunstig ligt zodat een conversie van CO tot 98-99% te bereiken is. Omdat er tijdens het begin van het onderzoek vanuit gegaan is dat een CO conversie van 90% voldoende was om de gewenste norm van 90% reductie van CO₂ uitstoot te halen, is er verder geen literatuur onderzoek naar de low-temperature-shift-converter uitgevoerd omdat met de high-temperature-shift-converter een 90% omzetting van CO te bereiken is.

7.3 Het doorrekenen van de High-Temperature-CO-shift reactor

Voor het doorrekenen van een reactor moet de kinetiek van de reactie bekend zijn alsmede de soort reactor. Voor het omzetten van CO naar CO₂ wordt altijd een buisreactor gebruikt omdat hiermee hogere conversies te behalen zijn dan met een tankreactor en het volume van de reactor beperkt kan worden gehouden. Bovendien is de gasstroom moeilijk in contact te brengen met het katalysator oppervlak in een tankreactor.

De literatuur geeft verscheidene kinetiek vergelijkingen. Bij bepaalde druk en temperatuur zijn de verschillen in reactiesnelheid berekend met de verschillende vergelijkingen aanzienlijk. Dit komt volgens Bohlbro [7.2] doordat de betreffende onderzoekers geen rekening houden met gas onzuiverheden. Zelf leidde hij de volgende vergelijking af:

$$r = k(T) \cdot P^{0,55} \cdot \frac{[CO]^{0,9} \cdot [H_2O]^{0,25}}{[CO_2]^{0,6}} \cdot \left(1 - \frac{K_{onecht}}{K_{echt}}\right)$$

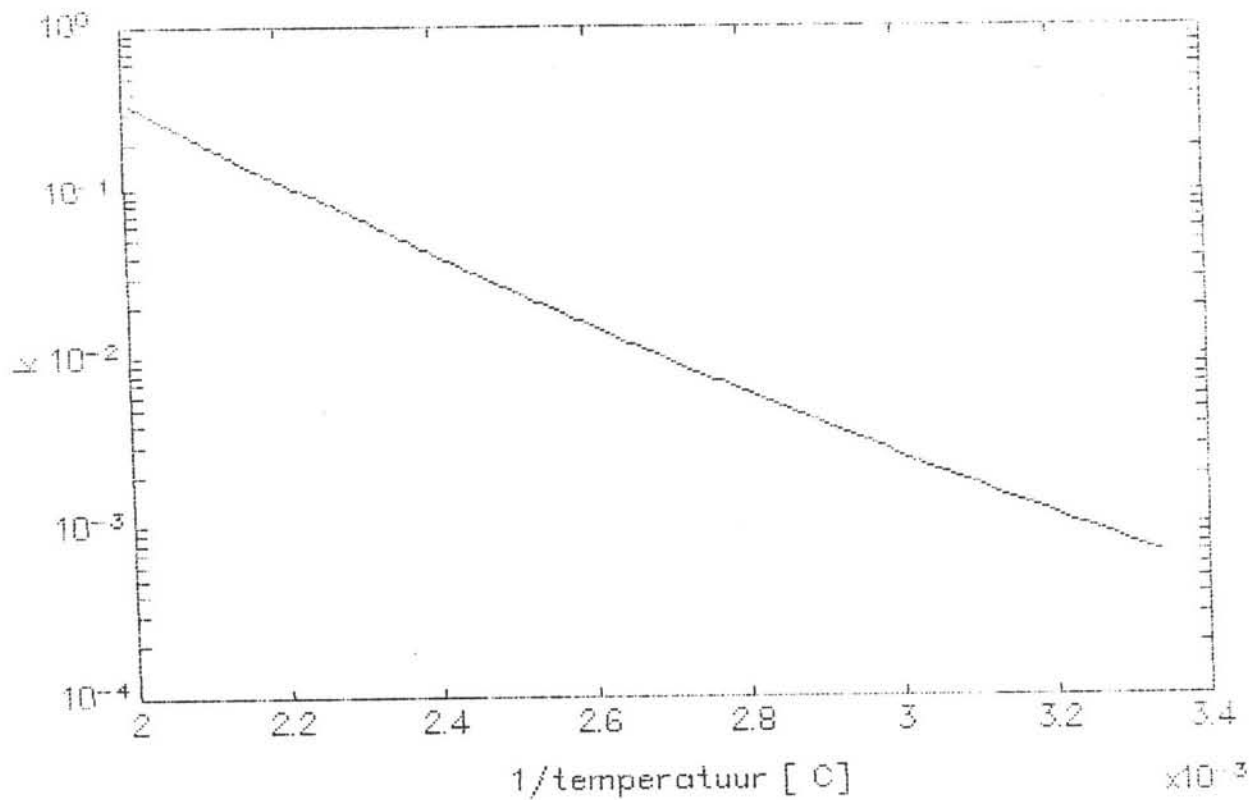
waarin:

- r : reactiesnelheid (mol omgezette CO per kg kat. per seconde)
- k{T} : reactiesnelheidsconstante
- P : druk (bar)
- [CO] : fractie CO in reactiemengsel (-)
- [H₂O] : fractie H₂O in reactiemengsel (-)
- [CO₂] : fractie CO₂ in reactiemengsel (-)
- K_{onecht} : de 'evenwichtsconstante' ingevuld met de op dat ogenblik heersende concentraties
- K_{echt} : evenwichtsconstante

Deze vergelijking laat zien dat de waterstofconcentratie geen rol speelt zoals ook uit de experimenten van Bohlbro [7.2] blijkt.

Met vergelijking (7.1) is de reactiesnelheid te berekenen en daarmee is ook de reactor door te rekenen als de temperatuur, k{T}, de druk, de fracties van de stoffen, de K_{onecht} en de K_{echt} bekend zijn, of berekend kunnen worden, tijdens het verlopen van de reactie.

De temperatuur in de reactor kan berekend worden met de hoeveelheid energie die vrijgekomen is bij de omzetting van CO naar CO₂ bij de dan geldende soortelijke warmte's. De k{T} is bepaald met de gegevens van Bohlbro [7.2]. Door het handig uitzetten van zijn meetwaarden en deze waarden te fitten met het programma RRgraph is de volgende



Figuur 7.2: Reactiesnelheidsconstante uitgezet tegen de reciproke temperatuur.

Tabel 7.1: Kinetiek gegevens.

Temperatuur (°C)	k (1/s)	ln k (1/s)	1/T (*10 ⁻³ kelvin)
330	0,0024	-6,0323	1,658
360	0,0070	-4,9618	1,579
380	0,0134	-4,3125	1,531
420	0,0455	-3,0900	1,443
460	0,144	-1,9379	1,364
500	0,36	-1,0217	1,293

vergelijking verkregen voor $k\{T\}$:

$$k = e^{16,87 - \frac{13824}{T}}$$

De grafiek is weergegeven in figuur 7.2, de meetwaarden zijn weergegeven in tabel 7.1

Bij de berekeningen is de druk per deelreactor constant gehouden omdat de druk de reactiesnelheid nauwelijks beïnvloedt.

De fracties van de stoffen worden berekend aan de hand van de omgezette hoeveelheden.

K_{onecht} ligt vast als de fracties van de stoffen berekend zijn.

K_{echt} is bij een bepaalde temperatuur bekend.

Voor het doorrekenen van een reactor zijn verschillende manieren mogelijk. In het gebruikte programma is gerekend vanuit omgezette (zeer kleine) hoeveelheden CO. Bij iedere omgezette hoeveelheid CO is dan de benodigde hoeveelheid katalysator, de gemiddelde temperatuur, de fractie van iedere stof en de gemiddelde soortelijke warmte te berekenen. De nauwkeurigheid is voldoende wanneer een voldoende kleine stapgrootte van de omgezette hoeveelheid CO genomen wordt. De gewenste nauwkeurigheid is te controleren door de stapgrootte te verkleinen. Als de berekende hoeveelheid katalysator dan niet meer significant verandert (in dit geval verkleint) wordt er nauwkeurig genoeg gerekend.

Literatuur

- [7.1] Twigg, M.V., *Catalyst Handbook*, second edition, Billingham, 1989
- [7.2] Bohlbro, H., *An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts*, Gjellerup, 1966
- [7.3] Berg, P.J. van de, Jong, W.A. de, *Introduction to Chemical Process Technology*, tweede druk, Delft, 1983.
- [7.4] Moulijn, J.A., Makkee, M., *Process Technology*, Delft, 1990.
- [7.5] Ullmann, F., *Encyclopaedie der Technischen Chemie*, Weinheim, 1972
- [7.6] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, second edition, Singapore, 1972.
- [7.7] Chinchin, G.C., Logan, R.H., Spencer, M.S., *Water-Gas shift reaction over an iron oxide/chromium oxide catalyst*, *Applied Catalysis*, 12, (1984), 69-103.

8 Membranen

8.1 Inleiding

Het principe van de scheidingsmethode van membranen is al in de 19^e eeuw beschreven door Thomas Graham. Hij heeft een beschrijving gegeven van het transportmechanisme van stoffen door een membraan heen. In paragraaf 8.3 zal dit voor gassen nader toegelicht worden. Sindsdien zijn er voor allerlei gebieden toepassingen van membranen gekomen. Dit zal in paragraaf 8.4 verduidelijkt worden. Paragraaf 8.4.2 beschrijft de goede en slechte eigenschappen van membranen in algemene zin. Hierbij zullen ook veel gegevens uit de literatuur de revue passeren.

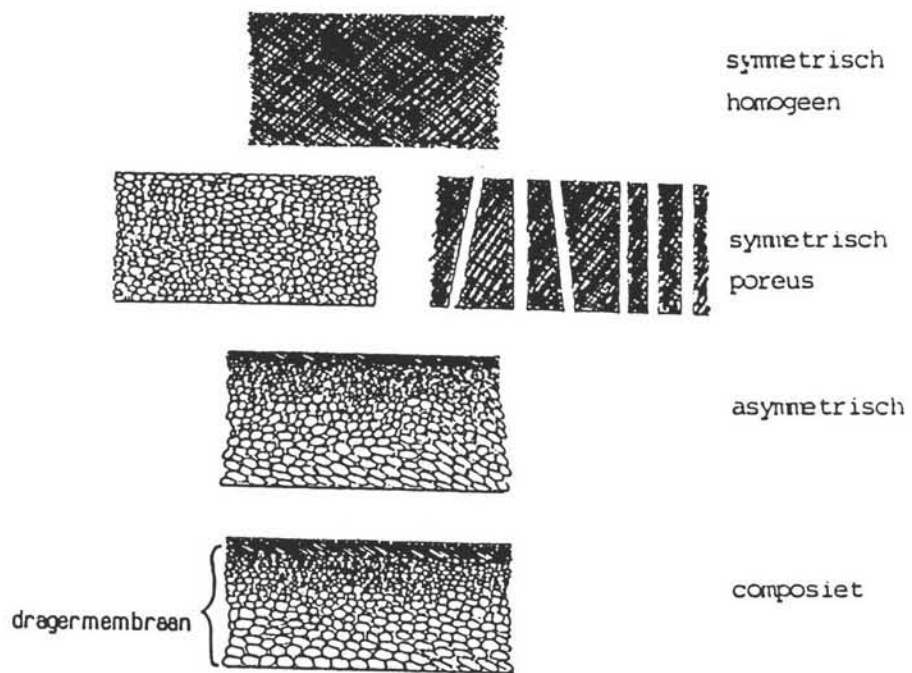
8.2 Werkwijze van membranen

8.2.1 Eigenschappen van membranen

Membraanscheidingen zijn alleen mogelijk als er een drijvende kracht aanwezig is die de stofstroom of -flux door het membraan heen veroorzaakt. Als de twee belangrijkste voor membraanscheiding kunnen druk en concentratieverschil genoemd worden. Verder kan men de volgende belangrijke eigenschappen van membranen onderscheiden:

- selectiviteit;
- permeabiliteit;
- mechanische en temperatuur stabiliteit;
- weerstand tegen chemicaliën;
- vervuiling;
- duurzaamheid.

Membranen moeten een bepaalde selectiviteit hebben om een scheiding mogelijk te maken. Dit houdt in dat sommige materialen niet en andere wel het membraan kunnen passeren. Een hoge selectiviteit voor een stof A van een binair mengsel A,B ten opzichte van stof B wil zeggen dat A wel wordt doorgelaten, maar B nagenoeg niet. Een andere zeer belangrijke grootte van een membraan is de permeabiliteit. Deze bepaalt de grootte van de flux door het membraanoppervlak en moet voor industriële toepassingen voldoende groot zijn. Mechanische en temperatuur stabiliteit houdt het volgende in: Een membraan moet voldoende weerstand hebben tegen druk en temperatuur, dat wil zeggen dat het bij hoge drukken of temperatuur niet kapot mag gaan. Ook mogen chemicaliën het niet zo aantasten dat het



Figuur 8.1: Opbouw van composietmembranen.

bezwijkt. Deze beide eigenschappen hebben ook invloed op de duurzaamheid van het membraan. Een laatste belangrijk punt is de vervuiling van membranen. Dit speelt echter bij gassen nagenoeg geen rol als het gas van vaste stofdeeltjes ontdaan is.

De duurzaamheid of levensduur van een membraan is voor industriële toepassingen van groot belang, omdat dit in belangrijke mate de investerings- en onderhoudskosten bepaalt.

8.2.2 Membraanmaterialen

Membranen zijn meestal gemaakt van polymeren, hoewel ook anorganische verbindingen en vloeistoffen als membraanmateriaal onderzocht worden. Het grote voordeel van de anorganische membranen is dat ze tot hoge temperaturen gebruikt kunnen worden. De opkomst van meer synthetische materialen heeft daarom de laatste jaren een grote vlucht genomen, mede omdat er veel onderzoek naar gedaan is. Dit is vooral het gevolg van de toenemende interesse van de industrie voor de membraantechnologie. Enkele voorbeelden van deze materialen zijn: Polyamide, polysulfoon, vinyl polymeren, polypropyleen, enz.

Bij de polymeren wordt onderscheid gemaakt tussen drie groepen:

- a. Rubberachtige polymeren (elastomeren);
- b. Barrier polymeren.
- c. Glasachtige polymeren;

De eerste groep bestaat uit rubberachtige polymeren zoals polyethyleen en silikonenrubber. Zeer belangrijk is nog steeds het al erg oude cellulose acetaat, dat vooral wordt gebruikt voor omgekeerde osmose, ultrafiltratie en gasscheiding. Deze materialen hebben een hoge gasdoorlaatbaarheid (hoge permeabiliteit), maar een gering scheidend vermogen (lage selectiviteit). De barrier polymeren bezitten een (semi)kristallijne structuur en hebben daardoor, afhankelijk van de kristalgrootte, vaak een zeer hoge selectiviteit, maar helaas ook een zeer lage permeabiliteit. Voorbeelden hiervan zijn polyvinylalkohol en polyacrylonitril. De laatste groep, de glasachtige polymeren (bijvoorbeeld polysulphonen en polyamiden), hebben een combinatie van een redelijke permeabiliteit en selectiviteit. Ze bestaan echter alleen beneden de zogenoemde glastemperatuur (tussen 100 en 200 °C, afhankelijk van het polymeer). Erboven gedraagt het zich als een elastomeer. Dit betekent dat de eigenschappen van dit soort membranen alleen tot uiting komen beneden een bepaalde temperatuur. Een nadeel van dit materiaal is bovendien nog dat sommige gassen dit polymeer kunnen plastificeren (weekmaken), waardoor de glastemperatuur wordt verlaagd.

Voor gasscheiding worden vooral asymmetrische en composiet membranen gebruikt, omdat deze de grootste permeabiliteit hebben. Dit komt omdat beide een grove structuur hebben met uitzondering van de toplaag, die de selectieve laag vormt en omdat deze erg dun is kan een grote flux door het membraan heen verkregen worden. Een composietmembraan heeft als dragermateriaal een asymmetrisch membraan waarop een dichte laag van een ander materiaal is aangebracht (figuur 8.1).

8.2.3 Mechanismen van stoftransport

Er zijn twee verschillende soorten mechanismen van stoftransport. Het eerste mechanisme scheidt stoffen op grond van een verschil in deeltjesgrootte. Bij poreuze membranen, die volgens dit principe werken, met poriën in de orde van de vrije weglengte van de molekulen wordt de scheiding bepaald door het verschil in diffusiesnelheid door de poriën van het membraan. De diffusiesnelheid is hierbij omgekeerd evenredig met de wortel uit de molekuulmassa en daardoor met de deeltjesgrootte. Dit soort membranen is dus alleen geschikt als molekulen van elkaar gescheiden moeten worden die aanzienlijk verschillen in molekuulgewicht.

Bij homogene (niet poreuze) membranen werkt de scheiding volgens een ander mechanisme. Het transport van gassen door deze membranen vindt plaats in drie opeenvolgende stappen:

1. het oplossen van de penetrant in het polymeerfilm (de scheidende laag);
2. diffusie van de penetrant door het polymeerfilm heen, en;
3. verlaten van het film aan de andere zijde van het membraan.

Men noemt dit model meestal het oplos-diffusiemodel. Het transport van stoffen met een laag molekuulgewicht door elastomeren kan goed beschreven worden met behulp van de wet van Fick:

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2.1)$$

waarin: c = gasconcentratie aan het membraanoppervlak;
 D = diffusiecoëfficiënt;
 J = flux door het membraan.

Wanneer men een lineair verband tussen de druk en concentratie van het gas aan het membraanoppervlak veronderstelt kan men schrijven:

$$c = Sp \quad (2.2)$$

waarin: S = oplosbaarheidsconstante van Henry.

Door gebruik te maken van (2.2) kan formule (2.1) geïntegreerd worden. Dit levert:

$$J = \frac{1}{\delta} \int_{p_1}^{p_h} DS dp \quad (2.3)$$

waarin: δ = membraan dikte;
 p_h = partiële druk aan de hoge druk zijde van het membraan;
 p_1 = partiële druk aan de lage druk zijde van het membraan.

Als diffusie en oplosbaarheid onafhankelijk zijn van de druk, dan wordt vergelijking (2.3):
 Vaak gebruikt men de permeabiliteitscoëfficiënt P :

$$J = \frac{DS(p_h - p_l)}{\delta} \quad (2.4)$$

$$P = \frac{J\delta}{(p_h - p_l)} = DS \quad (2.5)$$

De diffusiecoëfficiënt is temperatuurafhankelijk, hetgeen betekent dat bij veranderende temperatuur ook de mate van diffusie zal veranderen, maar hierop zal hier niet verder worden ingegaan.

Voor polymeren die in de glastoestand verkeren gelden bovenstaande relaties echter niet. Een betere beschrijving is het zogenoemde dual-mode sorption model. Dit stelt dat er twee populaties gasmolekullen aanwezig zijn in de polymeer matrix:

1. gasmolekullen opgelost volgens de wet van Henry, de concentratie van deze molekullen, c_D , volgt uit:

$$c_D = k_D P \quad (2.6)$$

waarin: k_D = oplosbaarheidsconstante.

2. Gasmolekullen geabsorbeerd in microporiën, die zijn vastgevroren in de polymeermatrix. De concentratie van deze molekullen hangt af van de druk volgens de Langmuir isotherm:

$$c_L = \frac{c'_L b P}{1 + b P} \quad (2.7)$$

waarin: c'_L = porie verzadigingsconstante
 b = porie affiniteitsconstante, die de verhouding aangeeft tussen de constante hoeveelheid ad- en desorptie in de microporiën.

De totale concentratie van een gas in een glasachtig polymeer wordt dan gegeven door:

$$c = c_D + c_L = k_D P + \frac{c'_L b P}{1 + b P} \quad (2.8)$$

Eerst werd aangenomen dat gas molekullen in de microporiën totaal immobiel waren en dat de permeabiliteit voorgesteld kon worden door:

$$P = k_D D_D \quad (2.9)$$

Petropoulos [8.10] en later Paul en Koros [8.11] veranderden de dual-mode sorptie theorie door aan te nemen dat de molekullen die geabsorbeerd zijn in de microporiën weinig mobiliteit bezitten en deelnemen aan het permeëren:

Tabel 8.1: Membraantoepassingen

Gasmengsel	Toepassingen
O_2/N_2	Zuurstofverrijking Inert gas productie
H_2 /koolwaterstoffen	Terugwinning van waterstof op een raffinaderij
H_2/CO	Synthesegas ratio aanpassing
H_2/N_2	Terugwinning van waterstof uit afgas van ammoniaplants
CO_2 /koolwaterstoffen	Verwijderen van zure be- standdelen Verrijken van vuilnisbeltgas
H_2O /koolwaterstoffen	Drogen van aardgas
He/N_2	Terugwinning van helium
He /koolwaterstoffen	Winning van helium
Koolwaterstoffen/lucht	Terugwinning van koolwater- stoffen vervuiling voorkomen
H_2O /lucht	Drogen van lucht
H_2S /koolwaterstoffen	Verwijdering van zure compo- nenten

$$P = k_D D_D \left[1 + \frac{KF}{1 + bP} \right] \quad (2.10)$$

waarin: K = $c_L' b / k_D$ de relatieve hoeveelheid gas opgelost in beide modes;
 F = D_L / D_D is de diffusieverhouding die een maat is voor de mate van immobiliteit, en;
 D_D = diffusiecoëfficiënt van de gas molekulen in de poriën.

De oplosbaarheid zal over het algemeen toenemen met toenemend molekuulgewicht, terwijl de diffusiesnelheid tegelijkertijd afneemt. Als er een groot verschil is tussen de oplosbaarheden van twee stoffen, gebruikt men meestal rubberachtige polymeren (bijvoorbeeld voor de terugwinning van organische dampen uit lucht). Als het verschil in oplosbaarheid daarentegen klein is, gebruikt men over het algemeen glasachtige polymeren, opdat de scheiding meer gebaseerd is op het verschil in diffusiesnelheid (bijvoorbeeld scheiding van lucht).

8.3 Bestaande toepassingen van membranen

8.3.1 Commerciële membraansystemen

Het eerste commerciële membraansysteem werd in 1979 door het Amerikaanse bedrijf Monsanto op de markt gebracht. Sindsdien zijn er een groot aantal producenten van dergelijke systemen bijgekomen en is de industriële research van membranen goed op gang gekomen. Op dit moment zijn de in tabel 8.1 genoemde toepassingen op het gebied van de gasscheiding redelijk bekend.

Men kan de verwijdering van CO_2 uit rookgasen van een energiecentrale beschrijven als een scheiding van CO_2 en N_2 . Er zal over het algemeen in het afgas nog wel wat water zitten maar dit is in vergelijking met de twee overige componenten verwaarloosbaar. Het zal u nu wel opvallen dat er in tabel 8.1 nog geen toepassing van membranen is voor het scheiden van het mengsel stikstof/kooldioxide. In de volgende paragraaf zal naar voren komen dat een dergelijke scheiding wel mogelijk geacht wordt, maar dat er voor deze toepassing nog geen speciale systemen ontwikkeld zijn.

8.3.2 Evaluatie van het gebruik van membranen

In deze paragraaf zullen de voor- en nadelen in algemene zin besproken worden. Deze worden in hoofdstuk 10 gebruikt om tot een analyse van de toepassing van membranen voor het oplossen van het probleem van dit onderzoek te komen.

Voordelen:

1. Eenvoudige bedrijfsvoering:
 - geen bewegende delen;
 - geen regeneratie stappen;
 - snel opstarten mogelijk;
2. Energiekosten: Deze zijn afhankelijk van de druk waarbij het gas aangeboden wordt. De scheiding kan goed plaatsvinden bij omgevingstemperatuur;
3. Compactheid van de apparatuur:
 - hollow fibre modules;
 - goede gewicht en ruimtebenutting;
4. In vergelijking met ab- en adsorptiesystemen lage investeringskosten;
5. Lagere onderhoudskosten;
6. Het is zeer goed mogelijk om membraansystemen aan te passen aan speciale toepassingen.

Nadelen:

1. De scheidende laag is gevoelig voor het ontstaan van putjes (micropores) die de selectiviteit ongunstig beïnvloeden;
2. CO₂ heeft een plastificerend effect (weekmaken van het polymeer, waaruit het membraan bestaat) op het membraan bij hoge partiële drukken (vb. cellulose derivatives), waardoor de permeabiliteit van alle gassen door het membraan vergroot wordt. De selectiviteit wordt hierdoor verkleind;
3. Een hoog drukverschil tussen de residu- en permeaat stroom is voor een goede scheiding noodzakelijk, waardoor of de toevoer gecomprimeerd moet worden of aan de permeaatkant een vacuüm gecreëerd moet worden. Dit is vooral bij grote volumestromen erg duur ($\dot{V} > 20 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{dag}$);
4. De scheiding resulteert in een druk- en dus een energieverlies.

Men zou zich kunnen afvragen of het membraan niet zeer snel vervuild en daardoor verstopt raakt. Bij gassen zal dit niet zo snel gebeuren zolang de voeding vrij van stofdeeltjes is. Deze kunnen gemakkelijk afgevangen worden met bijvoorbeeld een elektrostatisch filter.

Membranen hebben drie belangrijke eigenschappen, die de economische toepasbaarheid voor een bepaalde toepassing beïnvloeden:

1. Selectiviteit;
2. Membraan flux of permeabiliteit, dit geeft de benodigde hoeveelheid membraan aan;
3. Levensduur van het membraan (onderhouds- en vervangingskosten);

Punt 1 en 2 worden voor een zeer groot deel bepaald door het drukverschil tussen de toevoeren permeaat stroom. Dit drukverschil vormt de drijvende kracht voor de scheiding. De scheiding met membranen resulteert dus in een drukverlies.

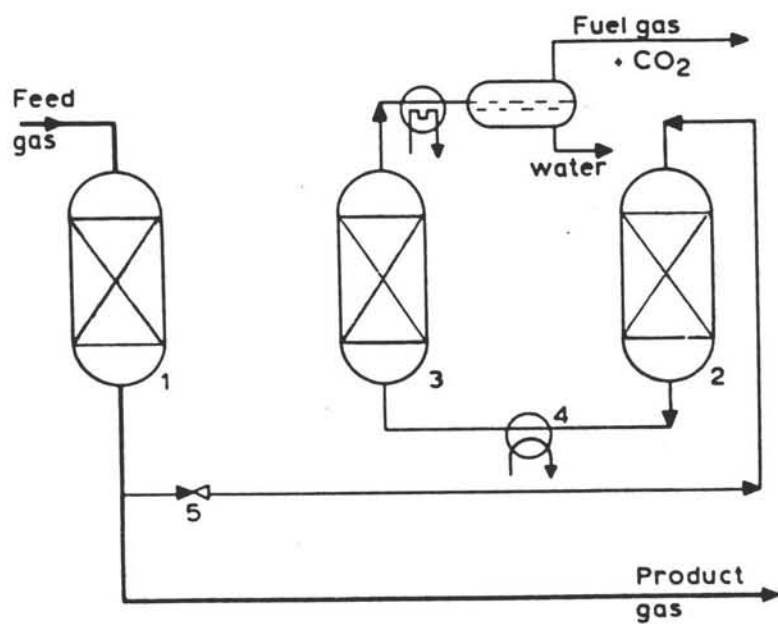
Bij het maken van een economische beschouwing over membranen moeten vier factoren goed bekeken worden:

1. De kosten van de scheidingsinstallatie (membraanelementen en drukkamers), de investeringskosten;
2. De bedrijfskosten, vooral compressiekosten;
3. De kosten die ontstaan door produktverliezen.
4. De vervangingskosten van de membranen (eventueel onder te brengen bij 2).

Literatuur

- [8.1] Jonge, C. de, *Membraanscheiding voor kooldioxideverwijdering*. Utrecht, 1990. Vakgroep Natuurwetenschap en Samenleving, RU Utrecht.
- [8.2] Spillman, Robert W., 'Economics of Gas Separation Membranes'. *Chemical Engineering Progress*, jan. 1989.
- [8.3] Chen, S. en Yuen-Koh Kao, *Designing a Two-stage Recycle Membrane Permeator Cascade for Multicomponent Gas Separations*, AIChE Symposium Series, 272 Vol. 85, 1989.
- [8.4] Ruston, Michael, *Recent Advances in Cellulosic Membranes for Gas Separation and Pervaporation*, The Membrane Alternative: Energy Implications for Industry, edited by John A. Howell, Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [8.5] Howell, John A., *Overview of Membranes*, The Membrane Alternative: Energy Implications for Industry, edited by John A. Howell, Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [8.6] Strathmann, H., *Economical Evaluation of the Membrane Technology*, Future Industrial Prospects of Membrane Processes, edited by L. Cecille and J.C. Toussaint, Elsevier Applied Science, London 1989.
- [8.7] Hensema, E.R. en C.A. Smolders, *Latest Developments in Membrane Technology for Gas and Vapour Separation*, Gas Separation Technology, edited by F.F. Vansant en R. Dewolfs, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990.

- [8.8] Rautenbach, R., R. Albrecht, *Membrane Processes*, John Wiley & Sons Ltd., 1989.
- [8.9] Hof, J.A. van 't, 'Membranen voor Gasscheiding'. *i²-Procestechologie*, no. 2, 1987.
- [8.10] Petropoulos, J.H., *Journal of Polymer Science*, A2, 8(1970), 1797-1801.
- [8.11] Paul, D.R. en W.J. Koros, *Journal of Polymer Science*, Polymer Physics Edition, 14(1976), 675-85.



Figuur 9.1: Schematische weergave van CO₂ adsorptie uit aardgas

- 1. adsorberend bed*
- 2. afkoelend bed*
- 3. desorberend bed*
- 4. smoorklep*

9 Adsorptie

9.1 Inleiding

Voor het verwijderen van CO₂ uit afgas kan gebruik gemaakt worden van vaste stoffen. In dit geval is er dan sprake van adsorptie. Adsorptie is onder te verdelen in chemische en fysische adsorptie. Als er sprake is van fysische adsorptie kan het adsorbent geregenereerd worden, bij chemische adsorptie moet het adsorbent vervangen worden [9.1].

Adsorptie vindt meestal plaats in een cilindrisch, gepakt bed. Na adsorptie wordt door temperatuurverhoging of drukverlaging het bed weer geregenereerd. Voor een continu proces zijn dus meerdere (2 à 3) bedden nodig. Adsorptie wordt meestal toegepast als "guardbed" en voor verwijdering van kleine hoeveelheden CO₂.

In commerciële processen wordt van een aantal verschillende groepen adsorbents gebruik gemaakt:

Fysische adsorptie:

- Moleculaire zeven;
- Silica gel;
- Geactiveerde alumina;
- Actief kool.

Chemische adsorptie:

- IJzeroxiden;
- Zinkoxiden.

Van de vier genoemde processen worden moleculaire zeven en actief kool het meest gebruikt. Deze twee processen zullen hieronder nader toegelicht worden. Chemische adsorptie komt voor bulkverwijdering zeker niet in aanmerking vanwege de grote afvalberg die dan ontstaat.

9.2 Algemene procesbeschrijving

In figuur 9.1 staat schematisch een opstelling voor fysische adsorptie weergegeven. Het proces bestaat uit de volgende fasen:

- adsorptie (kolom 1) vindt plaats op kamertemperatuur. Als de concentratie CO₂ hoog is, moet de kolom gekoeld worden.
- regeneratie (kolom 3) kan gebeuren met gezuiverd gas zoals in figuur 9.1. Hier kan ook een hulpgas (stoom) voor gebruikt worden. De temperatuur is sterk verhoogd (250 °C). Drukverlaging versnelt het desorptieproces.
- koeling (kolom 2). Na de regeneratie wordt de kolom gekoeld

tot kamertemperatuur door koud gas door te voeren.

Voordelen van fysische adsorptie zijn [9.2]:

- hoge afgaszuiverheid;
- adsorbent gaat lang mee (5 jaar);
- geen corrosieproblemen;
- adsorptie proces wordt slechts weinig beïnvloed door schommelingen van druk, temperatuur en samenstelling van het gas.

Nadelen van fysische adsorptie zijn [9.2]:

- hoge investeringskosten;
- veel energie nodig voor regeneratie;
- water wordt sterk geadsorbeerd (sterker dan H_2S en CO_2);
- er is een apart proces nodig voor het scheiden van de zure gassen van het hulpgas.

9.3 Gebruikte processen

9.3.1 Moleculaire zeven

Moleculaire zeven of zeolieten zijn kristallijne aluminosilicaten, opgebouwd uit SiO_4 en AlO_4 tetraëders die via bruggende zuurstofatomen met elkaar verbonden zijn. De tetraëders zijn zodanig gerangschikt dat zeolieten een open, niet ruimtevullende structuur hebben. Zeolieten hebben daardoor een groot inwendig oppervlak, waardoor zij in de adsorptie van gassen veel toepassing hebben gevonden. Van groot belang is dat zeolieten uitwisselbare kationen (Na, K, Ca) bevatten waarmee de grootte van de toegang tot de tetraëdische holten gevarieerd kan worden.

Zeolieten zijn erg geschikt voor adsorptie omdat ze een hoge capaciteit hebben en selectief zijn. Moleculen worden gescheiden op grootte en configuratie. Adsorptie vindt namelijk plaats in de tetraëdische holten waarvan de toegang bepaald wordt door de poriediameter. Indien deze te klein is zal een molecuul niet geadsorbeerd kunnen worden. Is de diameter veel te groot dan zal het molecuul in de holte "rondzwemmen" en in mindere mate geadsorbeerd worden.

Moleculaire zeven worden in de industrie gebruikt voor het afvangen van H_2S en CO_2 in gasstromen van 10^2 tot 10^7 m^3/d , met name bij lage partiële drukken (tot 5 bar en percentage $CO_2 < 1.5\%$, [9.1]). Deze methode wordt met hogere partiële drukken steeds oneconomischer ten opzichte van andere processen. Na adsorptie moeten de kolommen opgewarmd worden van $20\text{ }^\circ\text{C}$ naar $250\text{ }^\circ\text{C}$. Het totale regeneratie proces neemt ongeveer twee uur in beslag. Grote hoeveelheden CO_2 vereisen dan enorme kolommen met zeolieten (paragraaf 9.3.2). Om de totale capaciteit van de zeolieten te gebruiken, moeten CO_2 en H_2S moleculen de poriën

in diffunderen. De totale capaciteit is bereikt na een contacttijd van 170 s.

Adsorptie vindt plaats bij 3 bar en 25 °C, regeneratie bij atmosferische druk en temperaturen van 200 tot 300 °C.

Voor de adsorptie van CO₂ wordt gebruik gemaakt van het type NaA en KA met een poriediameter van 0,33-0,4 nm. Deze zeolieten kosten ongeveer fl 2,-/kg (Prof. van Bekkum, Scheikundige Technologie, TU Delft).

In de industrie worden de zeolieten op een inerte drager gebonden en als granulen en pellets (d=5mm) geleverd.

9.3.2 Dimensionering CO₂ verwijdering met zeolieten

Als uitgangspunt wordt een continu proces genomen met 3 bedden. Een bed wordt gedurende een uur doorstroomd met afgas, waarna het bed vervolgens wordt opgewarmd, geregenereerd en gekoeld. De totale tijdsduur van die drie handelingen bedraagt dan twee uur. Ruwweg kan gesteld worden dat de desorptie even lang duurt als de adsorptie (Prof. van Bekkum).

De maximale CO₂ belasting bedraagt 13 kg/100 kg zeoliet ([9.2],[9.3]). Uit de verbrandingsoven stroomt ongeveer 190 kg CO₂/s waarvan 90 % afgevangen moet worden. Elke kolom bevat dus minimaal:

$$170 * 100/13 * 3600 * 0,9 = 4,2 \cdot 10^6 \text{ kg zeoliet (=6000 m}^3\text{)}$$

Dit komt neer op een kolom van 60 m hoog, met een diameter van 11,3 m. De kolom moet echter nog groter worden omdat alleen rekening is gehouden met het volume van de zeolieten.

Bovendien wordt naast CO₂ ook H₂S en H₂O geadsorbeerd zodat de maximale capaciteit van 13 kg CO₂/100 kg zeoliet waarschijnlijk niet eens gehaald wordt.

De energie kosten van dit proces zijn 1,45 maal zo hoog als het klassieke MEA proces.

9.3.3 Actief kool

Actief kool is een hoogporeuze hoogoppervlakkige vorm van koolstof. Door het vermogen om grote hoeveelheden verontreinigingen sterk te adsorberen, zowel door fysisch- als door chemisorptie, speelt actieve kool een belangrijke rol bij de zuivering van drinkwater, gassen en lucht. Actieve kool kan bereid worden uit ieder type koolstofhoudend materiaal na pyrolyse en een activeringsproces.

Voor het zuiveren van lucht wordt de kool geïmpregneerd met loog [9.3]. Dit proces is dus in verhouding met zeolieten duur omdat een hulpstof vereist is. Regeneratie kan plaatsvinden met stoom [9.1].

9.4 Conclusie

Conclusie is dat adsorptie niet de beste keus is voor de bulk verwijdering van CO₂. Wel kan een moleculaire zeef of actief kool eventueel gebruikt worden voor het verwijderen van kleine hoeveelheden verontreinigingen die door het eindelijke CO₂-absorptie proces niet verdragen en/of verwijderd worden (vb. COS). Ook kan een moleculaire zeef later achter een absorptie proces geplaatst worden als door verzwaarde milieu eisen de maximale CO₂ uitstoot overschreden wordt.

Literatuur

- [9.1] Comrimo, *Gas Sweetening and Sulphur Recovery*, seminar, Amsterdam, 1982, hfdst. 1-3
- [9.2] Berg, P.J van de, de Jong, W.A., *Introduction to Chemical Process Technology*, Delft, 1983, hfdst. 6
- [9.3] Maddox, N, *Gas & Liquid Sweetening*, 2nd ed., Oklahoma, 1974, pag. 182-201
- [9.4] Scholten, J.J.F., *Katalyse en Katalysatoren*, Delft, 1989, hfdst. 2

Deel 4

Deel 4

10 Optie I

10.1 Samenvatting

In optie I is gezocht naar mogelijkheden om CO₂ na verbranding in een centrale te verwijderen. Het afgas komt dan beschikbaar op een temperatuur van 120 °C en een druk van 1 bar. Om aan de eis van 90% verwijdering te voldoen moet circa 171 kg CO₂/s geabsorbeerd worden. Een aantal mogelijke processen zijn nader uitgewerkt.

Adsorptie vereist zeer grote installaties en hoge energiekosten. Ook pressure swing adsorption (PSA) is vanwege de hoge compressiekosten niet interessant.

Membranen om specifiek CO₂ te verwijderen in zulke grote hoeveelheden zijn nog niet ontwikkeld. Ook hier zijn de compressiekosten erg hoog.

Fysische absorptiemiddelen vereisen een minimale druk van 40 bar. Selexol is voor deze optie het meest geschikte absorptiemiddel. De energiekosten zijn echter hoger dan voor het chemische absorptiemiddel MDEA.

Van de chemische absorptiemiddelen zijn MEA (Monoethanolamine), MDEA (Methyldiethanolamine) en K₂CO₃ (Kalium Carbonaat) bekeken. Zowel MEA als MDEA zijn wat hun absorberende werking betreft nauwelijks drukafhankelijk. De energiekosten zijn minimaal bij atmosferische druk. De energiekosten van MDEA liggen 30% lager dan die van MEA. K₂CO₃ heeft een minimum in de energiekosten bij een druk in de absorptiekolom van circa 15 bar.

De meest economische oplossing voor optie I is het gebruik van een MDEA-oplossing. Door de reboiler van de stripper te integreren met de energie centrale wordt de vermogensafname van de centrale tot een minimum beperkt. Voor de conventionele centrale daalt het thermisch rendement van 40,5% naar 31,5%, het totaalrendement (met inbegrip van compressie- en pompkosten) naar 27,9%. Voor de STEG daalt het thermisch rendement van 44,2% naar 38,9%, en het totaalrendement naar 33,8%. Gezien de lage procesdruk heeft het gebruik van expanders geen noemenswaardig voordeel.

10.2 Inleiding

10.2.1 Optieverkenning

Optie I bekijkt de mogelijkheden om CO₂ te verwijderen uit de afgasstroom van de centrale. De twee bestudeerde wijzen van energieopwekking, middels een STEG centrale of middels een conventionele centrale, stellen verschillende eisen aan het gasmengsel dat de ketel ingaat. Het gestelde doel: verwijdering van 90 vol% CO₂ uit afgas van de centrale, beziet dus ook twee verschillende afgasstromen. In tabel 10.1 en 10.2 zijn voor elk afgasmengsel de samenstelling en de stromen vermeld. Hier is uitgegaan van de berekende centrales en verbrandingsprocessen uit deel 2. Bij de berekeningen voor deze optie nemen we aan dat beide afgasstromen met een temperatuur van 120 °C en een druk van 1 bar ter reiniging aangeboden worden.

Een significant verschil tussen de HOG-stroom vlak voor verbranding en de hier beschouwde afgasstromen is de vergroting van de massastromen. Bij de conventionele centrale is dit een verdubbeling, bij de STEG een verdrievoudiging. Dit komt voornamelijk door de toevoeging van verbrandingslucht.

Uitgaande van deze gegevens is naar een technische oplossing gezocht die in combinatie met de energieopwekking het minst ongunstig is, dat wil zeggen dat de daling van het centraalrendement minimaal moet zijn. In dit stadium zijn voornamelijk de energie- en warmtebalansen onderling vergeleken. Waar mogelijk is reeds rekening gehouden met de investeringskosten. Met het oog hierop zijn een aantal processen als functie van de belangrijkste parameter, de druk, doorgerekend.

10.2.2 Energiehuishouding

Zoeken naar het beste proces voor deze toepassing betekent zoeken naar de 'goedkoopste' combinatie van enerzijds investeringskosten en anderzijds operatiekosten. De energiehuishouding speelt bij de operatiekosten een zeer belangrijke rol en bestaat, afhankelijk van de proceskeuze, uit twee hoofdcomponenten. Ten eerste onderscheiden we de warmtestromen voor solventregeneratie, koeling en opwarmen en ten tweede compressiearbeid voor de (te bewerken) gasstroom. Pomparbeid voor de solventcirculatie is vergeleken met bovengenoemde componenten laag en bovendien per bestaand proces vergelijkbaar en zodoende als vergelijkingscriterium minder van belang. Bij de voorselectie kan per proces hiervan al een goede schatting gemaakt worden.

In deel 2 is reeds ingegaan op de mogelijkheid om warmtewinst te boeken door in te grijpen in de stoomcyclus van een centrale. Dit concept komt overeen met de zogenaamde

voedingswateraftap. Warmte die een gewone cyclus middels de condensor aan de omgeving afgeeft, wordt nu in de reboiler aangewend voor de regeneratie. Vooropgesteld hierbij is dat de keuze valt op een proces met een (hoge) warmtebehoefte. Echter, omdat de reboiler-temperatuur (ca. 120 °C) hoger is dan de (oorspronkelijke) condensortemperatuur, kan een bepaalde hoeveelheid stoom niet het gehele expansietraject doorlopen. Hiermee wordt dus een rendementsafname geïntroduceerd.

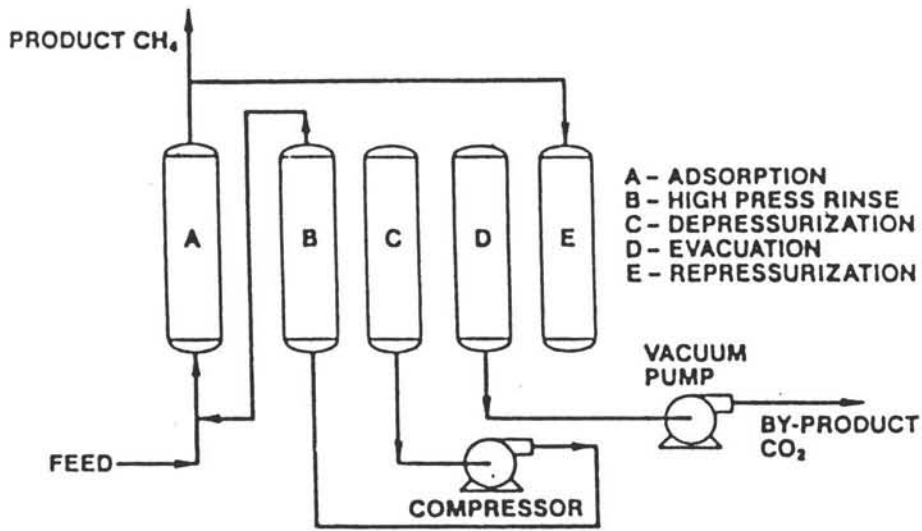
Uitgaande van deze 'warmte-integratiemethode' is voor het vergelijken van mogelijke processen een eenvoudig kwantitatief model opgesteld. Met behulp van de berekeningen naar aanleiding van het rendementsverlies bij warmteaftap uit de stoomcyclus, kan de volgende aanname gemaakt worden. Het daadwerkelijke verlies van generatorvermogen is in feite maar een fractie van de voor de reboiler benodigde warmte. Deze fractie is verrekend met een schaalfactor, gelijk aan de verhouding verminderd generatorvermogen/reboilerwarmte. In deel 4, paragraaf 13 (in bijlage 6 is de berekening gedetailleerd weergegeven), is dit voor een 'model'-centrale uitgewerkt. Voorts is aangenomen dat het voor het gebruikte compressievermogen mogelijk is in het ideale geval met expanders grofweg 40% terug te winnen. Het verlies dient toegerekend te worden aan de rendementen van compressoren en expanders evenals aan drukverliezen in de leidingen. Pompvermogens moeten als verloren beschouwd worden, tenzij expanders in de solventstroomleidingen ingebouwd worden, echter dit is een relatief klein aandeel [10.1]. Zo kan de energie-input naar 'werkelijke' kosten geschaald worden. Met name voor de absorptieprocessen bewijst dit model zijn diensten, omdat hier sprake is van bijna dezelfde proceslayouts. Hierop zal later teruggekomen worden.

10.3 Mogelijke processen

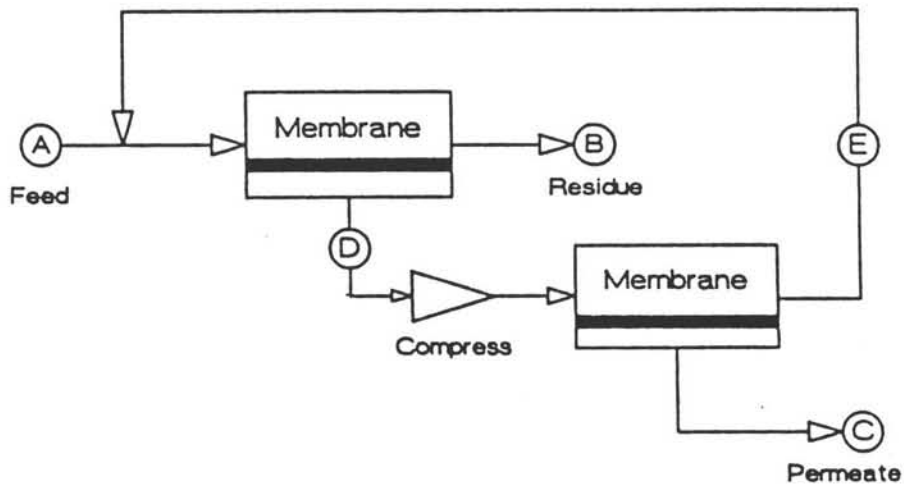
10.3.1 Adsorptie

Van deze scheidingsmethoden, omschreven in deel 2, verdient scheiding met zeolieten een nader onderzoek. Deze werkt voor CO₂-verwijdering beter dan Silica. Actieve koolstof vereist een hulpstof. Ervan uitgegaan dat scheiding met zeolieten de beste, of ten hoogste gelijke, kansen biedt, is het volgende berekend. Vervolgens komt pressure swing adsorptie (PSA) aan bod.

Als we in ogenschouw nemen dat de maximale CO₂-belasting 13 kg/100 kg zeoliet bedraagt en als 90% van de geproduceerde 170 kg CO₂ uit het afgas willen verwijderen dan zijn drie kolommen vereist van minimaal 60 meter hoog en 11,3 meter in diameter. Hierbij is nog geen rekening gehouden met het volume in de kolom dat opgeëist wordt door het ter reiniging aangeboden gas. Voorts zal de maximale opnamecapaciteit niet volledig benut worden, omdat ideale omstandigheden bij dit proces niet gemakkelijk aan te nemen zijn, hetgeen de dimensies vergroot. Tenslotte is bij de regeneratie een energiebehoefte nodig die 1,45 maal zo hoog is als het klassieke MEA proces (paragraaf 9.1.3).



Figuur 10.1: Schematische weergave van een PSA proces voor CO₂ verwijdering.



STREAM	A	B	C	D	E
VOL% N ₂	75	90	80	60	75
VOL% CO ₂	25	10	20	40	25
FLOW (KMOL/S)	17.6	13.8	3.7	13.8	10.1
PRESSURE (BAR)	60	58.5	1.0	1.0	60

Figuur 10.2: Theoretische membraanopstelling.

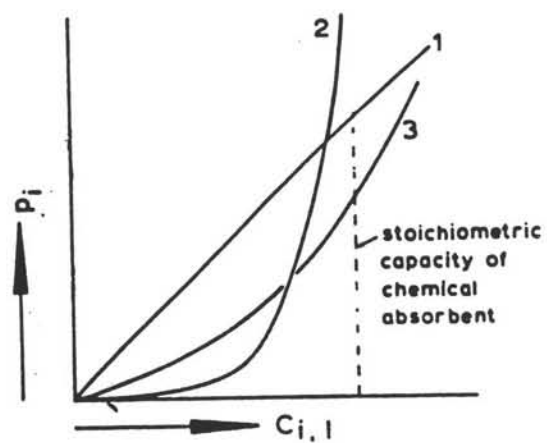
Pressure swing adsorption (PSA) zoals in de voorstudie behandeld is, heeft als groot voordeel dat het langzame opwarmproces van de adsorbent in de regeneratiekolom overbodig is. Een pressure swing adsorber is gemaakt van twee of meer kolommen. Figuur 10.1 geeft een voorbeeld van een standaard proces weer. Terwijl steeds een van de vaten wordt gebruikt om te adsorberen onder druk vindt in het andere vat regeneratie plaats bij subatmosferische druk. De adsorptie is te bedrijven op een druk van ongeveer 40 bar. Rekening houdend met de mogelijkheid om 40% van het toegevoerd vermogen terug te winnen via expanders, betekent dit een netto energiebehoefte van 170 MW. Hierbij is geen rekening gehouden met de kosten voor het handhaven van subatmosferische drukken.

10.3.2 Membranen

Ontwikkelingen op dit gebied zijn in volle gang. Indien een membraan toegepast kan worden voor een bepaalde scheiding van gassen dan heeft het grote voordelen. Een dergelijke configuratie heeft weinig draaiende delen en kan, indien modulair opgebouwd, zonder al te veel kosten 'omgebouwd' worden voor andere omstandigheden en eisen. Gezien de aard van scheiding met membranen zijn er een aantal nadelen. Componenten in de inlaatstroom dienen een aanzienlijke partiële druk te hebben ten opzichte van het residu. Met de hier aanwezige concentraties van CO₂ zal er op hoge druk gescheiden moeten worden. De zuiverheid van permeaat en residu kan geregeld worden door het te gebruiken membraanoppervlak aan te passen. Vergroting van het membraanoppervlak verhoogt de zuiverheid van het residu, verkleining geeft een zuiver permeaat [10.3]. Hogere zuiverheden gaan wel ten koste van de opbrengst. Met behulp van literatuurgegevens [10.3] en recente informatie van membraanproducenten [10.4] is een theoretisch membraan proces doorgerekend.

Om aan de gewenste eis te voldoen (90% CO₂-verwijdering) is voor een twee-traps membraan proces gekozen. Het aangeboden mengsel bestaat voor ca. 25 vol% uit CO₂ en voor 75 vol% uit voornamelijk stikstof. Een aanname die voor een voorgeschakelde conventionele centrale opgaat, voor de STEG centrale is deze CO₂ concentratie lager (17%) vanwege een extra inert stroom en dat zal de scheiding compliceren. Met de huidige kennis van beschikbare membranen zijn de te bereiken samenstellingen berekend. In figuur 10.2 is dit beschreven. Bij het interpreteren van dit model moet men erop bedacht zijn dat het ten hoogste een goede schatting geeft van zo'n proces.

Beide membranen werken met een druk van 60 bar. Om stroom (A) op deze druk te krijgen is een geïnstalleerd compressievermogen nodig van ca. 305 MW. De permeaatstroom (D) moet eveneens weer op 60 bar gebracht worden, dit kost ca. 260 MW. Omdat de permeaatstroom (C) weer een druk van 1 bar heeft is er daar geen mogelijkheid tot terugwinnen van compressiearbeid via expanders. Stroom (B) kan wel expanderen, dit kan ca. 100 MW opleveren. Over de investeringskosten en duurzaamheid van een dergelijk oppervlak aan membranen is nog niet genoeg bekend. De beschreven opstelling zal eerst getest moeten worden met de gegevens uit deze optie.



Figuur 10.3: Evenwichtcurves voor absorptie in vloeistoffen:
 1. fysische absorptie
 2. chemische absorptie
 3. absorptie met chemische en fysische interactie

10.3.3 Absorptieprocessen

In deel 3 zijn een aantal absorptieprocessen voor CO₂ theoretisch behandeld. Met de in deze optie gestelde randvoorwaarden aan ingangsdruk en -temperatuur, alsmede de gassamenstellingen, kan hier het boven beschreven 'warmte-integratie' model aangewend worden. De uit de literatuur bekende absorptieprocessen, welke toepasbaar zijn op deze optie, variëren onderling niet veel in proceslayout. Zodoende is het onwaarschijnlijk dat de investeringskosten veel verschillen. Dit betekent dat de nadruk bij het selecteren gelegd mag worden op 'operating costs', in dit geval het energieverbruik. De beschikbare informatie kan nu in het model gepast worden. In paragraaf 10.4 zal dit doorslaggevend zijn voor de proceskeuze.

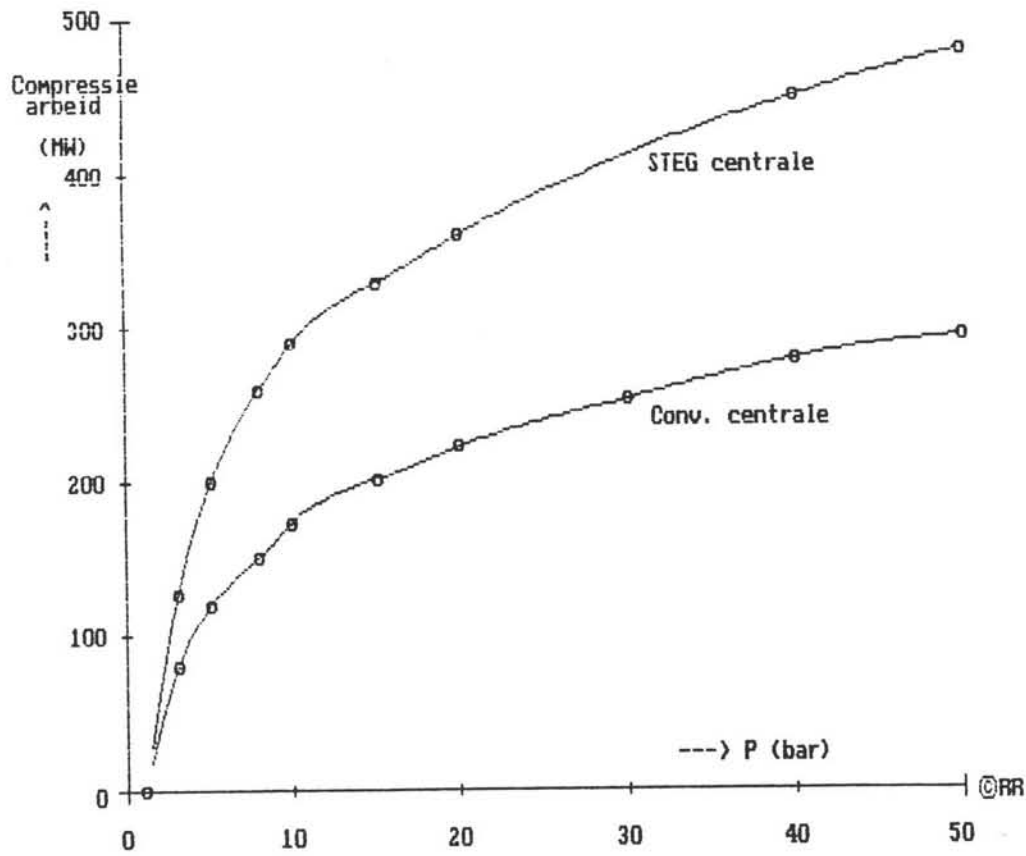
Uit figuur 10.3 blijkt dat absorptie processen met een fysische solvent pas interessant zijn bij hoge partiële drukken van de CO₂. Dit volgt uit de aard van het proces. Het gaat er immers om tot oplossing van de CO₂ in de solvent te komen, waarbij de partiële druk een grote rol speelt: de wet van Henry.

Voor de toepassing in deze optie is gekeken naar Selexol. Deze heeft ten opzichte van andere fysische solvents een goede capaciteit, een lage dampdruk, het schuimt niet en er ontstaan geen degradatie producten. Dit betekent dat een Selexol-scheidingsproces redelijk probleemloos werkt. Het vindt dan ook een grote industriële toepassing, ook voor grote hoeveelheden te verwijderen CO₂ [10.1].

Het Selexol proces is goed beschreven in de literatuur. Voor de gestelde randvoorwaarden is een mogelijk proces als volgt geschetst. Een economisch verantwoorde procesconditie heeft minimaal een druk van 40 bar in de absorberkolom nodig. Dit om de grootte van de solventstroom in de hand te houden. Regeneratie vindt plaats door drukaflaten. Dit kan met (irreversibel) flashen maar het zou mooier zijn om de 'rich' solvent door een expander te laten stromen [10.1]. Zo is er wat pomparbeid terug te winnen. Compressievermogen kan op dezelfde manier teruggewonnen worden uit de afgasstroom die onder hoge druk de absorberkolom verlaat.

Comprimeren van de gasstromen naar drukken van 40 bar vraagt een enorm compressievermogen (280 MW conv., 450 MW STEG). In figuur 10.4 zijn de compressie energieën uitgezet tegen de druk. Een saillant detail van zo'n compressietrein is dat zij aangedreven moet worden door een gasturbine of een grote stoomturbine, met als gevolg dat er dus meer CO₂ geabsorbeerd zal moeten worden om de overall-eis van 90% verwijdering te kunnen halen.

Een chemische solvent kan op lage drukken werken, maar heeft voor desorptie reboilerwarmte nodig. Hier is gekozen voor alkanolamine oplossingen, in dit geval MEA en MDEA. MEA is gekozen vanwege zijn bekendheid en lage prijs, terwijl MDEA gekozen is op grond van zijn gunstige regenereerbaarheid. De binding van CO₂ aan MDEA is veel zwakker dan die van CO₂ aan MEA of DEA, zie tabel 10.3, [10.2]. Bij de regeneratie is dus minder energie vereist om de binding te verbreken. Het reboilervermogen is verwerkt in figuur 10.5. Uit deze klasse solvents is voor optie drie het bekende "warme kalium carbonaat" nader toegepast. Evenals



Figuur 10.4: *Compressiearbeid als functie van de druk van het gas in de absorptiekolom. (STEG: 28,7 kmol/s; conv.: 17,6 kmol/s)*

MEA is dit een veel gebruikte en goed gedocumenteerde solvent. Ook voor optie I is gekeken naar eventuele toepasbaarheid van deze solvent. Het reboilervermogen is wederom in figuur 10.5 weergegeven.

De energiebehoefte in de reboiler van de desorptiekolom kan opgesplitst worden in:

1. Desorptie-energie CO_2 ;
2. Energie nodig voor het opwarmen van de solventstroom in de stripper;
3. Opwarmen van het reflux water tot het kookpunt;
4. Produceren van stoom die niet condenseert in de kolom, maar in een condensor na de kolom. De hoeveelheid stoom bepaalt de partiële druk van het CO_2 bovenin de kolom.

De laatste factor is bij de diverse chemische solvents erg verschillend. Bij MDEA voldoet een CO_2 /stoom verhouding van 1:1. Bij MEA is deze verhouding 1:2 en voor K_2CO_3 1:3.

De desorptie-energie is van K_2CO_3 het laagst (714 kJ/kg), voor MDEA 1420 kJ/kg en voor MEA 1920 kJ/kg. De energie nodig voor het opwarmen van de solventstroom in de stripper is bij alle drie de solvents ongeveer gelijk.

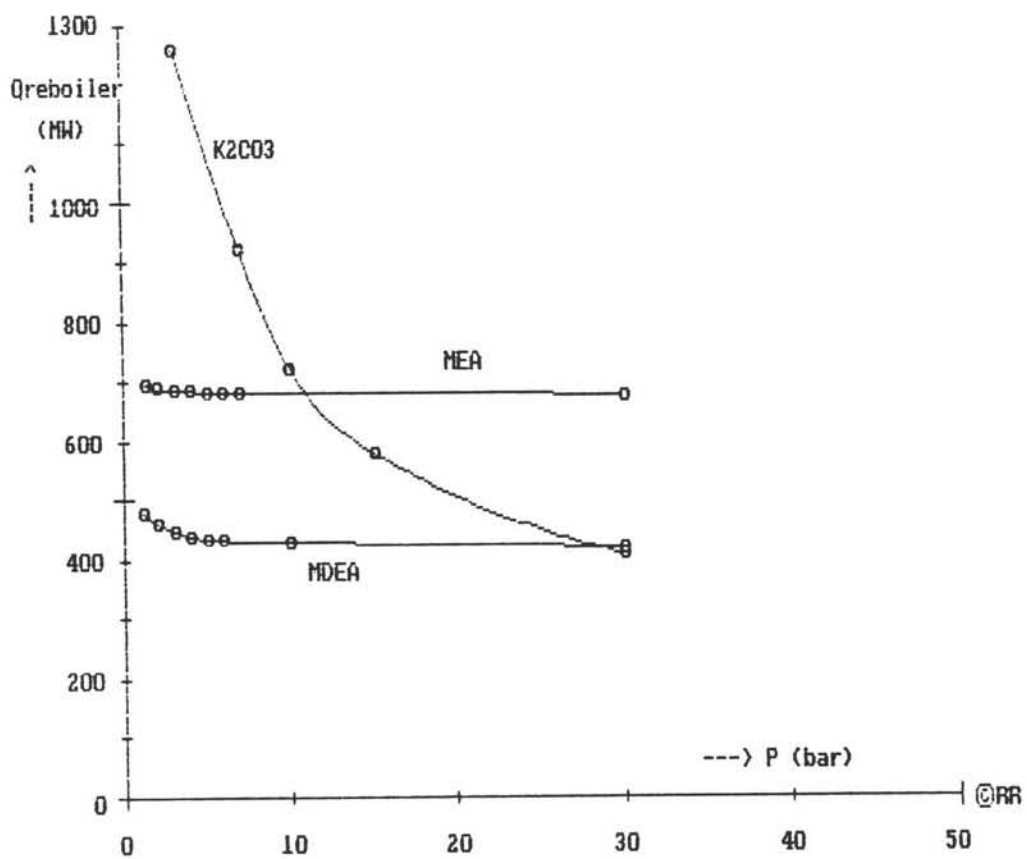
Een fysisch-chemische solvent zit wat betreft energiebehoefte tussen fysische en chemische absorptie in. In praktijk betekent dit dus zowel hoge drukken als een aanzienlijke reboiler warmtebehoefte. Deze solvents zijn het meest geschikt om op lage concentraties CO_2 te absorberen uit een gas op hoge druk. Een bekend voorbeeld hiervan is het door Shell ontwikkelde Sulfinol.

10.4 Afweging mogelijke processen

In de vorige paragraaf zijn de mogelijke processen voor deze optie op een rij gezet. In dit stadium van het onderzoek is gekeken naar het proces met de meest gunstige energiehuishouding. Daarnaast is gekeken naar de mogelijkheid investeringskosten op voorhand te schatten. Voor processen met een overeenkomende proceslayout is de energiehuishouding zeker doorslaggevend. Dit is zo, omdat de investeringskosten dan in dezelfde orde van grootte liggen. Tenslotte geldt voor de te bouwen installatie een economische afschrijvingsduur van 20 jaar, wat de nadruk legt op energiekosten.

Adsorptie vereist behalve hoge investeringen, grote hoeveelheden stoom bij regeneratie. Voor zeolieten is de warmtebehoefte groter dan bij het MEA proces. Bovendien vindt deze vorm van adsorptie geen toepassing bij bulkverwijdering. Bij pressure swing adsorptie (PSA) zijn de compressiekosten hoger dan die voor een fysische solvent. Omdat hier niet alleen sprake is van overdruk maar ook van onderdruk zijn energie- en investeringskosten op voorhand hoog.

Scheiding met membranen vereist een hoge druk. In paragraaf 10.3.2 is voor een theoretisch membraanproces een 400 MW compressievermogen vereist. Voorts zijn er nog geen specifiek voor dit doel ontworpen membranen in de handel. Kortom dit is een weinig rooskleurig alternatief.



Figuur 10.5: Reboilerduties als functie van de druk in de absorptiekolom voor diverse chemische solvents (conv. centrale).

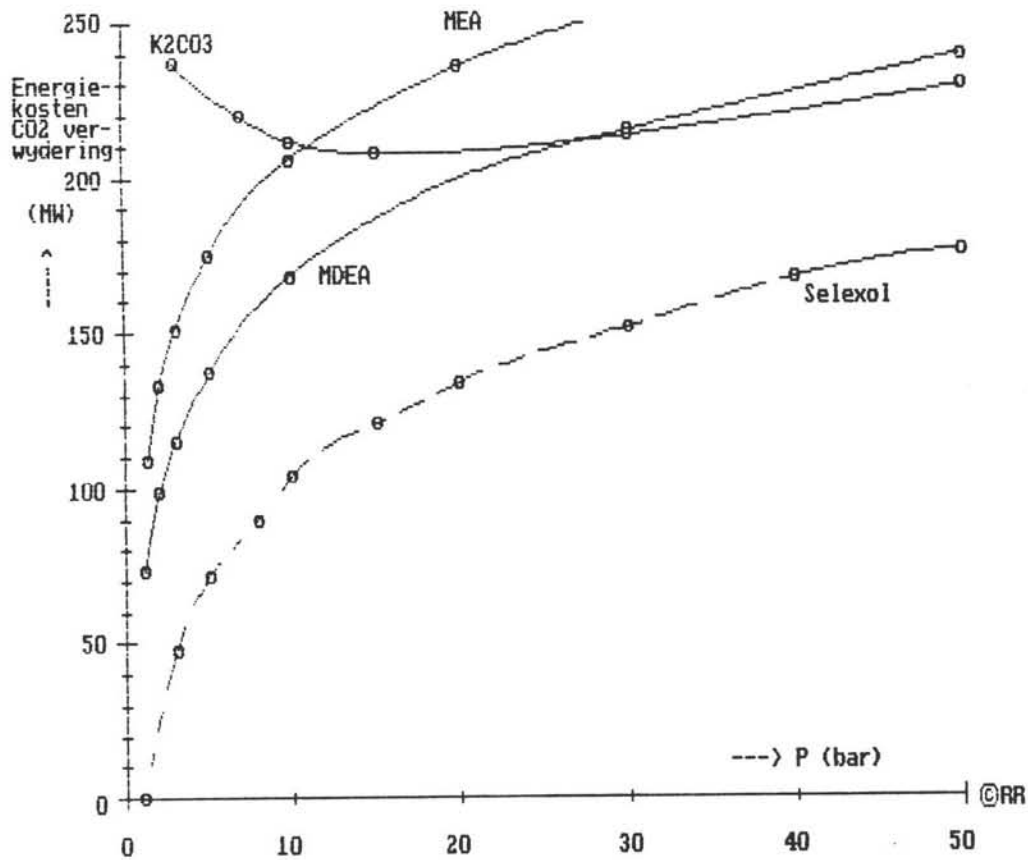
Voor het vergelijken van de absorptieprocessen kan nu gebruik gemaakt worden van het warmte-integratiemodel en de mogelijkheid om compressiearbeid terug te winnen via expanders. Van het aan te wenden compressievermogen is in het ideale geval 40% terug te winnen. Indien voor regeneratie warmte vereist is komt dit maar voor 15% ten laste van het door de centrale afgegeven vermogen, zie hoofdstuk 13 en [10.7]. Met deze kennis is figuur 10.6 samengesteld. De warmtebehoefte en compressiekosten zijn hier voor resp. 15% en 60% in rekening gebracht. Uit de figuur blijkt dat MDEA bij atmosferische druk de laagste energiekosten heeft. Selexol lijkt erg gunstig maar is bij drukken lager dan 40 bar niet hanteerbaar gezien de dan zeer grote solventstroom (groter dan 140 m³/s bij 3 bar).

10.5 Procesbeschrijving van het gekozen proces

Het grootste nadeel van chemische absorbents ten opzichte van andere absorptiemiddelen is de lage zuurstoftolerantie. Zowel MEA, DEA, DIPA als MDEA kunnen met zuurstof reageren waarbij corrosieve producten ontstaan. Deze corrosieve producten tasten de kolommen en leidingen aan. Om corrosie te beperken moet het zuurstofgehalte tot een minimum worden teruggebracht. Voor MDEA geldt hiervoor een waarde van 50 ppm, de waarde voor MEA ligt nog een stuk lager [10.5]. Daarnaast kunnen inhibitoren aan de solvent toegevoegd worden. De hoeveelheid zuurstof moet echter nog steeds laag blijven.

DOW heeft een aantal jaren geleden een absorbent ontwikkeld die wel bestand zou zijn tegen zuurstof (5-8%). De patenten (Gas/Spec FT), die hierop betrekking hebben, zijn inmiddels doorverkocht aan Fluor Daniel. Volgens DOW liet de werking nog wel te wensen over. Op dit moment is DOW bezig om nieuwe absorbents te ontwikkelen die beter bestand zijn tegen zuurstof. In de toekomst kan mogelijk de hieronder beschreven katalytische verbranding achterwege blijven.

We hebben gekozen voor een 50 gew.% MDEA/water mengsel als absorbent (4,28 kmol MDEA/m³) dat bestand is tegen lage concentraties (50 ppm) zuurstof. Om dit te bereiken wordt lucht in een stoichiometrische verhouding toegevoerd. Omdat verbranding hiervan in een ketel onvolledig zou zijn, wordt 5% van de brandbare gassen pas in een later stadium toegevoerd. Op deze manier ontstaat in de ketel een lichte overmaat (de hoeveelheid lucht blijft immers gelijk) zuurstof, noodzakelijk voor een volledige verbranding. De overmaat zuurstof die na verbranding aanwezig is wordt door middel van katalytische verbranding met de overgebleven 5% brandstof weggenomen. De verbranding vindt plaats bij een temperatuur van 500-600 °C [10.6]. De warmte die vrijkomt bij de verbranding wordt vrijwel volledig gebruikt voor het opwarmen van het gas. De maximale temperatuurstijging in een katalytische oven mag 130 °C bedragen. Als katalysatoren zijn te gebruiken: ijzer, kobalt of nikkel op een anorganische poreuze drager zoals alumina en silica. Daarnaast worden palladium, platina of rhodium vaak als copromotor gebruikt. De verblijftijd kan variëren tussen 0,5 en 5,0 s, maar bij voorkeur 1,5 s. De drukval over een de katalytische verbrandingsoven is erg laag: 0,01-0,04 bar [10.6].



Figuur 10.6: Energieverbruik (60 % van compressievermogen, 15 % reboiler-
 vermogen) voor verschillende chemische en fysische solvents
 als functie van de druk in de absorptiekolom (conv. centrale).

Het gebruik van een solvent, die slecht bestand is tegen zuurstof, betekent dus een extra investering in een katalytische oven. Daarnaast wordt 5% minder stoom geproduceerd voor energieopwekking. De warmte die ontstaat bij de verbranding in de katalytische oven wordt echter wel weer middels warmtewisseling gebruikt in de reboiler van de stripper. In de flowsheet beschrijving (paragraaf 10.6) is dit nader toegelicht.

Bijkomend voordeel van het gebruik van een katalytische oven is dat milieubelastende stikstofoxiden, die ontstaan tijdens de verbranding in de centrale, in de katalytische oven gereduceerd worden.

In figuur 10.7 staat de evenwichtscurve voor een 50 gew.% MDEA-oplossing van CO₂ als functie van de partiële druk. Duidelijk is dat de absorptiecapaciteit snel afneemt bij hogere temperaturen. Een absorptiekolom wordt bij voorkeur beneden de 40 °C bedreven. Zowel een gepakte als een schotelkolom kan voor absorptie gebruikt worden [10.6]. De keuze tussen een gepakte en een schotelkolom wordt in paragraaf 10.7.2 nader uiteengezet. De ab- en desorptie kolom, warmtewisselaars, reboiler en condensor worden eveneens toegelicht in de volgende paragraaf.

10.6 Flowsheet beschrijving

Deze uitgewerkte optie beschrijft CO₂-verwijdering na verbranding in een conventionele ketel of een STEG centrale. Voor de beschrijving van de flowsheet zijn twee verschillen belangrijk:

- Voor een STEG centrale worden de gas- en luchtstromen in druk verhoogd (15 bar), terwijl de verbranding in een conventionele ketel bijna atmosferisch is;
- Bij een STEG centrale moet 'gekoeld' worden om de adiabatische vlamtemperatuur onder controle te houden met een overmaat lucht of, zoals hieronder beschreven, met stikstof afkomstig uit de absorber.

De gegeven waarden gelden voor een conventionele ketel. Tussen accolades staan de waarden voor een STEG centrale.

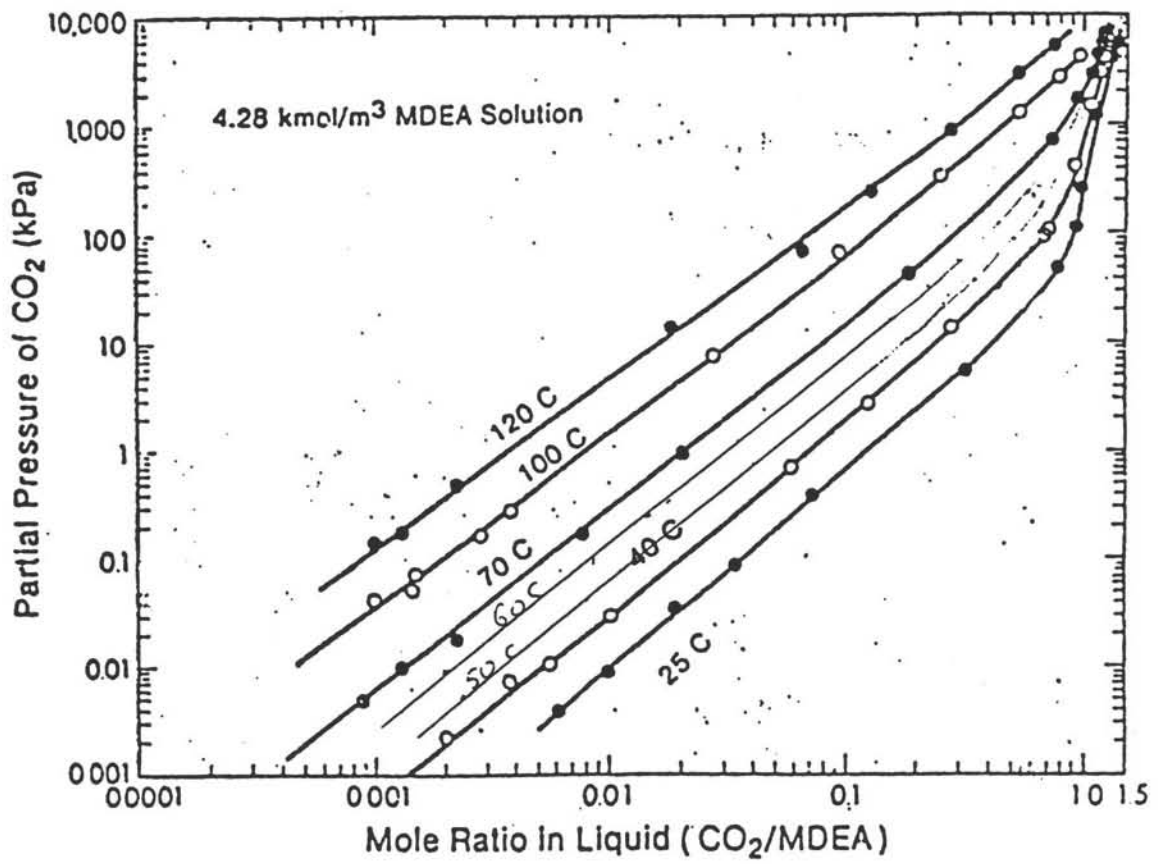
De twee bijbehorende flowsheets zijn achterin dit hoofdstuk opgenomen in paragraaf 10.9.

KETEL/CENTRALE R1

Omdat hoogovengas (HOG) een te lage calorische waarde heeft, wordt aardgas toegevoegd om aan de minimum stookwaarde te kunnen voldoen. Voor een conventionele ketel bedraagt deze 4.4 MJ/m³, voor een STEG centrale 5.0 MJ/m³.

De afgassen komen in beide gevallen atmosferisch uit de energiecentrale op een temperatuur van 120 °C (uitgangsgegeven). In het geval van een STEG centrale is het gasdebiet hoger dan na een conventionele ketel (28,0 tegen 17,1 kmol/s).

Het chemisch absorptiemiddel (MDEA) is slecht bestand tegen zuurstof. Het is daarom van belang het percentage zuurstof laag te houden (<50 ppm, [10.5]). Verbranding van alle brandstof met een stoichiometrische verhouding zuurstof betekent een onvolledige verbranding (daling van het rendement) en daardoor nog steeds een hoeveelheid zuurstof die in de afgasstroom aanwezig blijft. De hoeveelheid lucht die nodig is voor verbranding van 100% van de



Figuur 10.7: Evenwichtslijn CO₂/MDEA voor verschillende temperaturen.

brandstoffen, wordt daarom gemengd met slechts 95% van het HOG/CH₄ mengsel. Hierdoor is dus tijdens de verbranding een overmaat zuurstof aanwezig. De overige 5% van het HOG/CH₄ mengsel zal later in een katalytische oven met het restant zuurstof reageren. De verbrandingswarmte bedraagt 904 {1045} MW.

COMPRESSOR C3 EN WARMTEWISSELAAR H2

Het afgas komt uit de centrale met een druk van omstreeks 1 bar en een temperatuur van 120 °C. Het gas wordt gecomprimeerd tot omstreeks 1,5 bar om de weerstand van enige warmtewisselaars te kunnen overwinnen. Omdat bij een compressie van 1 naar 1,5 bar de ingangstemperatuur van 120 °C voor een compressor te hoog is, wordt de gasstroom eerst gekoeld tot 100 °C. De warmte wordt gebruikt voor het opwarmen van het water dat teruggaat naar de centrale. Er wordt 10,2 {16,7} MW overgedragen. Na de compressor bedraagt de temperatuur van de gasstroom 155 °C. Het vermogen van de compressor moet 31 {51} MW zijn.

WARMTEWISSELAAR H4 EN KATALYTISCHE OVEN R5

Verbranding in een katalytische oven vindt plaats bij een temperatuur van 500-600 °C. Bij lagere temperaturen is de activiteit van de katalysator te laag. Bij hogere temperaturen zal de katalysator gaan sinteren. De gasstroom wordt daarom in warmtewisselaar H4 opgewarmd tot 480 °C. Voor de katalytische oven wordt de afgasstroom gemengd met de 5% gas die niet gebruikt is in de energiecentrale. De aanwezige zuurstof zal bijna volledig reageren en het zuurstof percentage zal dan dalen tot een niveau dat voor de MDEA-oplossing geen problemen oplevert. De warmte die hier bij vrijkomt wordt volledig door het gas opgenomen wat hierdoor zal opwarmen tot 575 °C. Na verbranding is de totale hoeveelheid gas toegenomen tot 17,6 {28,7} kmol/s. Het gas kan nu naar de absorptiekolom. Omdat het evenwicht voor CO₂-absorptie gunstig ligt bij lage temperaturen moet het gas worden gekoeld. Dit gebeurt in eerste instantie in de (interne) warmtewisselaar H4 waarna de temperatuur gedaald is tot 258 °C. De hoeveelheid overgedragen warmte is 167 {271} MW.

WARMTEWISSELAARS H6 EN H9

Het warme gas wordt verder gekoeld in warmtewisselaar H6. De warmte wordt gebruikt om water in de stripperkolom te verdampen. De temperatuur daalt tot ongeveer 125 °C. Er is dan 70 {114} MW overgedragen. Met warmtewisselaar H9 wordt de gasstroom verder gekoeld tot ongeveer 45 °C. Hier komt 42 {68,8} MW vrij.

ABSORPTIEKOLOM T10 EN TUSSENKOELER H16

Er is gekozen voor vier {zes} parallel werkende gepakte kolommen, gevuld met Pall ringen van 90 mm. De bedhoogte bedraagt 13,44 {13,97} meter. Door o.a. gas/vloeistofverdelers, tussenkoeling etc. is de kolom echter wel 57 {58} meter hoog. De drukval over de kolom is kleiner dan 0,1 bar. Onderin de absorptiekolom is de druk dus 1,1 bar (eerder is aangetoond dat de energieconsumptie minimaal is bij atmosferische druk). Het gas, voornamelijk N₂, verlaat de kolom met een temperatuur van ongeveer 35 °C.

De solvent (MDEA) komt bovenin de kolom binnen met een temperatuur van 30 °C. Door de warmte die vrijkomt bij de reactie van het CO₂ met MDEA (1420 kJ/kg CO₂) stijgt de temperatuur van de solvent. De temperatuurstijging is afhankelijk van de grootte van de solventstroom. Daarnaast stijgt de temperatuur van de solventstroom licht door afkoeling van

de gasstroom die de kolom binnenkomt op 45 °C en weer verlaat op 35 °C. Bij de solventstroom van 2,9 m³/s (conv. ketel) bedraagt de temperatuurstijging 22,1 °C. Omdat het afgas uit de STEG centrale een lagere partiële druk heeft en de hoeveelheid CO₂ wat groter is, is de solvent stroom 4,2 m³/s, wat een temperatuurstijging betekent van 15,9 °C. De temperatuur onderin de kolom mag niet te hoog worden (max. 38 °C) omdat anders de pick-up bij de gekozen solventstroom te laag is. Daarom wordt een tussenkoeler geplaatst (H16) die de solventstroom afkoelt van 46 naar 32 °C {42-34 °C} wat overeenkomt met een vermogen van 158 {129} MW.

Van de gasstroom wordt 90% van het aanwezige CO₂ geabsorbeerd. De overige 10% wordt samen met de stikstof in de lucht uitgestoten.

Indien echter een STEG centrale gebruikt wordt, wordt een deel van de gasstroom uit T10 (ongeveer 9,7 kmol/s) teruggeleid naar de STEG centrale (na compressie tot 15 bar).

POMP P11 EN WARMTE WISSELAAR H12

De solvent, rijk aan gebonden CO₂, wordt met pomp P11 (asvermogen 2 {3} MW) via de interne warmtewisselaar H12 naar de desorptiekolom geleid. In H12 stijgt de temperatuur van de solvent van 38 °C naar 100 °C. Een hoge temperatuur is gunstig voor CO₂ desorptie. De hoeveelheid warmte die overgedragen wordt is 691 {1001} MW. Dit betekent een warmtewisselend oppervlak van 53500 {77500} m².

DESORPTIEKOLOM T13 EN WARMTEWISSELAARS H6 EN H7

In de desorptiekolom, ofwel stripper, wordt het gebonden CO₂ weer 'losgemaakt'. Dit kan omdat bij 100 °C het evenwicht veel ongunstiger ligt voor absorptie dan bij 40 °C. De druk bovenin de stripper bedraagt 1,1 bar. Het kookpunt van water is dan 105 °C.

Onderin de kolom is de druk 1,2 bar en de temperatuur 110 °C. De solventstroom onderin de kolom, inmiddels arm aan gebonden CO₂, kan weer teruggevoerd worden naar de absorptiekolom.

In de desorptiekolom wordt onderin warmte toegevoerd. Een deel van de solventstroom wordt daartoe via pomp P17 (vermogen 27 {30} kW) naar de warmtewisselaars H6 en H7 gevoerd.

In de warmtewisselaars wordt warmte overgedragen, benodigd voor:

- desorptie energie (243 MW, {253 MW});
- opwarmen van de solventstroom (112 MW, {162 MW});
- produceren van stoom die niet condenseert in de kolom, maar in warmtewisselaar W17 weer en vervolgens als water (van 55 °C) weer teruggevoerd wordt (155 MW, {155 MW}).

Het totale reboilervermogen bedraagt dus 510 {570} MW.

In warmtewisselaar H6 wordt door afkoelen van het gas 70 {115} MW overgedragen. Door warmtewisselaar H7 moet dus 440 MW {455} MW geleverd worden.

POMP P14, WARMTEWISSELAARS H12 EN H15

Het grootste gedeelte van de solvent stroom door de stripper (2,9 m³/s, {4,2 m³/s}) wordt met behulp van pomp P14 (vermogen 2 {3} MW) door de warmtewisselaars H12 en H15 gestuwd voordat het weer bovenin de absorptiekolom teruggevoerd wordt. In de (interne) warmtewisselaar H12 wordt de CO₂-arme solventstroom gekoeld met de CO₂-rijke solventstroom. De temperatuur van de CO₂-arme stroom daalt hierbij van 110 naar 48 °C. Dit is echter nog te hoog om in de absorptiekolom T10 te worden teruggevoerd. Daarom is er nog een extra warmtewisselaar H15 geplaatst die het solvent verder afkoelt naar 30 °C. Hier wordt 201

{291} MW overgedragen.

WARMTEWISSELAAR H18 EN GAS/VLOEISTOFSCHEIDER S19

Uit het evenwichtsdiagram is gebleken dat bovenin de stripper een stoom/CO₂ verhouding van 1 voldoet. Dit betekent dat er naast 3,9 {4,1} kmol CO₂/s ook 3,9 {4,1} kmol/s stoom uit de stripper komt. Het grootste gedeelte hiervan, 3,3 {3,3} kmol/s moet teruggevoerd worden naar de kolom om de waterbalans in evenwicht te houden. Er mag 0,7 {0,9} kmol/s water verdampen, omdat bij de verbranding ook water ontstaat. De dampstroom moet nu tot ongeveer 55 °C afgekoeld worden. Dan bedraagt de verzadigingsdruk nog slechts 0,12 bar, wat overeenkomt met een absolute hoeveelheid damp van 0,7 kmol/s. De condensatie vindt plaats in warmtewisselaar H18. Als koelmedium kan water gebruikt worden. De hoeveelheid warmte die hierbij vrijkomt bedraagt 155 MW {155 MW} (condensatie en afkoelwarmte). In de gas/vloeistofscneider S19 wordt het condensaat afgescheiden en bovenin de stripper teruggeleid. De dampstroom uit de stripper wordt nu gewassen met relatief koud water om eventuele MDEA dampen te condenseren.

De gasstroom uit S19 kan eventueel gecomprimeerd worden voor verdere verwerking. Het is mogelijk 98% zuivere CO₂ te verkrijgen.

EXPANSIETURBINE G8

Het totale reboilervermogen bedraagt 510 {570} MW. Door nu warmte af te tappen uit de centrale, daalt het vermogen van de centrale slechts met 7 tot 15% van bovenstaande waarden. Verzadigd stoom met een temperatuur van 125 °C is hiervoor het best geschikt. Deze stoom wordt uit turbine G8 afgetapt en gecondenseerd in warmtewisselaar H7. Het geleverde vermogen in de warmtewisselaar moet 440 {455} MW bedragen. Na condensatie wordt de stroom weer teruggeleid naar de centrale.

Het rendement van de conventionele centrale was 40,5% (elektrisch vermogen was 384,3 MW). Het rendement van de energiecentrale daalt vanwege reboiler/centrale intergratie tot 33,1%. Omdat nu slechts 95% van de brandstoffen in de ketel verbrand worden daalt het vermogen verder tot 300 MW (overall rendement 31,5%).

De STEG centrale kan zonder CO₂ verwijdering 486 MW aan elektrisch vermogen leveren (rendement 44,2%). Het rendement daalt door de intergratie tot 40,9%. Het vermogen neemt verder af tot 427 MW (rendement is 38,9%) omdat 5% van het gas niet in de STEG maar in de katalytische oven wordt omgezet.

10.7 Dimensionering

10.7.1 Warmtewisselaars

De dimensionering van de warmtewisselaars is uitgevoerd volgens een methode die weergegeven is in bijlage 2.1. Bij de berekeningen zijn we uitgegaan van een temperatuurverschil van 5 °C. Voor de interne warmtewisselaar (H12) bleek dit echter niet haalbaar. Hier bedraagt het temperatuurverschil 10 °C. Voor enkele warmtewisselaars die met water gekoeld worden is een maximale uitgangstemperatuur aangehouden van 45 °C. Dit in verband met milieuvervuiling (maximale lozingstemperatuur). In tabel 10.4 en 10.5 zijn de belangrijkste gegevens van de hier boven besproken warmtewisselaars op een rij gezet. Dit is gedaan voor zowel de kooldioxide-verwijdering na de conventionele- als die na de STEG centrale.

N.B. Onder kolom 'tabel' (tabel 10.4 en 10.5) staan de tabelnummers, verwijzend naar een bepaald type warmtewisselaar. De literatuur waarin deze tabellen zijn afgedrukt is tussen rechte haken eronder vermeld. Indien deze ontbreekt is gebruik gemaakt van literatuurverwijzing [2.6] uit bijlage 2.

10.7.2 Dimensionering van de absorber

De informatie beschreven in paragraaf 10.6 geeft de procescondities voor de CO₂-verwijdering uit het rookgas. Met behulp hiervan kan de absorber gedimensioneerd worden. Dit is gebeurd met een globale methode, die in bijlage 3.1 nader toegelicht is. De stofgegevens voor zowel de gasstroom die de conventionele- als voor de stroom die de STEG centrale verlaat, zijn vermeld in bijlage 3.2. Alle resultaten van de berekeningen zijn in bijlage 3.3 en 3.4 vermeld in tabellen.

Belangrijke gegevens van een kolom zijn de diameter, de hoogte van het gepakte bed, de totale kolomhoogte, het drukverlies over de pakking, het drukverlies over de hele kolom, de aanwezigheid van en het aantal vloeistofherverdelers en tussenkoelers, de soort en diameter van de vullichamen en de soort en dimensies van de schotels. Voordat deze gegevens bepaald kunnen worden moeten eerst de volgende zaken bekeken worden:

1. De kolombelasting moet gekozen worden. Laat men deze op 60, 70 of 80% van haar maximale capaciteit werken;
2. Als men uitgaat van een gepakte kolom dan moeten eerst de soort en de diameter van de vullichamen vastgesteld worden;
3. Het schoteltype met al zijn karakteristieke maten dient bepaald te worden.

Ad. 1: In de literatuur houdt men bij absorptie over het algemeen een kolombelasting van 60 à 70% aan. Uit de tabellen 3.7, 3.8 en 3.9 uit bijlage 3.4 blijkt dat bij een hoge kolombelasting de kleinste diameter en de kortste pakkingbedhoogte worden verkregen, maar ook

het grootste drukverlies. Dus lijkt het gunstig om een belasting van 70% van de maximale te nemen. De grote gasstroom heeft een grote kolomdiameter tot gevolg. Het is in verband met materiaal- en constructiekosten wenselijk om de diameter zo klein mogelijk te houden en in ieder geval niet groter te laten worden dan 9 meter. Tegelijkertijd echter mag de kolom niet teveel van haar flexibiliteit met betrekking tot de flooding grens verliezen door een te hoge dampbelasting. Eventuele fluctuaties in de voeding moeten opgevangen kunnen worden. Een kolombelasting van 70% lijkt ook voor het opvangen van fluctuaties voldoende.

Ad. 2: Bij de keuze voor een schotel- of een gepakte kolom spelen in dit geval de volgende factoren een rol:

- a. Het corrosieve milieu dat door de vloeistof- en gasstromen geschapen wordt;
- b. Bij grote kolomdiameters en solventstromen kunnen schotels gaan doorzakken.

Het ligt in een corrosieve omgeving voor de hand om zo min mogelijk metaal in de kolom te verwerken dat daardoor een beschermende behandeling moet ondergaan. Dit pleit voor gebruik van een gepakte kolom. Als we gebruik zouden maken van schotelkolommen dan is het gevaar dat de schotels gaan doorzakken bij de grote kolomdiameter en oplosmiddelstroom, waarvan hier sprake is, bijzonder groot. Deze zullen dan allemaal ondersteund moeten worden en dit verhoogt de materiaal- en constructiekosten aanzienlijk. Ook zullen de ondersteuning een beschermende behandeling moeten ondergaan.

Daarom is hier gekozen voor het toepassen van gepakte kolommen. Een veel gehanteerde vuistregel is dat met een toenemende kolomdiameter ook de afmeting van de vullichamen groter dient te worden. We hebben daarom hier gekozen voor de grootste verkrijgbare diameter: $d_r = 90$ mm. Dit bleken Pall ringen te zijn. Er is steeds gekozen voor vullichammateriaal die niet of nauwelijks aan corrosie onderhevig zijn, zoals ceramiek, polypropyleen en plastic. In bijlage 3.2 staan de resultaten van de berekening van kolomdiameter, bedhoogte en drukverlies over het gepakte bed vermeld voor kolombelastingen van 60, 70 en 80% (tabellen 3.7, 3.8 en 3.9 van bijlage 3.4). Hierbij werden berekeningen uitgevoerd voor drie verschillende soorten pakkingen, te weten Pall ringen, Berlzadels en Raschig ringen. De Pall ringen komen er hier het beste uit. Dit kan ook het gevolg zijn van het feit dat zowel de Berlzadels als de Raschig ringen niet van dezelfde grootte waren. De Pall ringen werken met de kleinste kolomdiameter en de kleinste bijbehorende drukval over het gepakte bed. De bedhoogte is daarentegen iets hoger dan bij de andere pakkingen. Er zijn twee gevallen bekeken, verwijdering van CO_2 uit de afgassen van een conventioneel gestookte centrale en verwijdering van kooldioxide uit de afgassen van een STEG centrale (zie de hoofdstukken 2 en 3 uit deel 2). Het verschil tussen deze twee gevallen ligt in de grootte van de volumestroom van het afgas en de concentratie van de CO_2 daarin. Dit is vermeld in de tabellen 10.1 en 10.2.

De twee gevallen die we hierboven onderscheiden hebben zullen we nu verder in detail bespreken.

Absorptie na conventionele verbranding

In tabel 10.6 zijn de diameter, pakkinghoogte en het drukverlies over het gepakte bed bij een kolombelasting van 70% van de maximale opgeschreven. De Pall ringen van 90 mm komen er hier het gunstigst uit. Deze zullen dan ook gekozen worden en met deze gegevens kunnen dan de uiteindelijke kolomdiameter en -hoogte vastgesteld worden. Omdat de diameter van

de kolom in ieder geval kleiner moet zijn dan 9 meter, zullen een aantal kolommen parallel geplaatst moeten worden. In tabel 10.7 is dit weergegeven. Samen met het aantal parallel te plaatsen kolommen zijn hier de diameter en de bijbehorende kolomhoogte vermeld. Welke van deze configuraties gekozen gaat worden hangt vooral af van de kosten. Het lijkt waarschijnlijk dat de investeringskosten zullen stijgen als er meer kolommen gebruikt worden. Een meer gedetailleerde economische analyse zal in een later te publiceren verslag (st44) aan de orde komen. De beste optie is in dit opzicht vier kolommen met een diameter van 8,2 m en een hoogte van 57 m. Bijlage 3.1 beschrijft de methode voor het berekenen van de totale hoogte van een kolom uitvoerig. Om een goede vloeistof distributie over de pakking te waarborgen, mag het gepakte bed niet hoger zijn dan 5 meter. Daarom is het volgende gedaan:

1. Bij berekende bedhoogtes groter dan 11 meter, plaatst men twee herverdelers, waarvan er één omgebouwd is tot een tussenkoeler voor het koelen van het absorptiemiddel;
2. Voor bedhoogtes kleiner dan 11 meter, brengt men één tussenkoeler in het midden aan.

De beste configuratie is nog eens samengevat in tabel 10.8.

Absorptie na STEG centrale

Er is geen verschil met het voorgaande behalve de concentratie van CO_2 in de voeding en de grootte van de volumestroom. Op dezelfde manier als hierboven is de beste configuratie samengevat in tabel 10.9.

10.7.3 Dimensionering van de stripper

Het bepalen van de dimensies van de stripper gaat op dezelfde manier als in paragraaf 10.7.2. Er is echter een aantal factoren dat nadere toelichting behoeft. Om in het evenwichtsdiagram een werkklijn te kunnen tekenen moet de samenstelling van de gasstroom bovenin de kolom gekozen worden. Het is, zoals aangegeven in 10.4, energetisch gunstig om de verhouding CO_2 /waterdamp zo groot mogelijk te nemen. Een verhouding van 1 is gezien de ligging van de evenwichtslijn bij $107,5^\circ\text{C}$ goed toepasbaar. Vervolgens kan dan met behulp van de McCabe-Thiele methode het aantal theoretische scheidingstrappen gevonden worden (bijlage 4.1). De benodigde hoeveelheid stripgas (er is gekozen voor stoom omdat dit gemakkelijk te verkrijgen is en omdat de solventstroom voor 50 gew.% uit water bestaat) is als volgt berekend. Er moet in de stripper een bepaalde hoeveelheid energie aan de CO_2 rijke absorbentstroom toegevoerd worden om de CO_2 los te maken teneinde het oplosmiddel opnieuw te kunnen gebruiken. Hieronder is de energiebehoefte in stappen ingedeeld:

1. De reactiewarmte die bij de absorptie is vrijgekomen en afgevoerd;
2. Energie nodig om de solvent op te warmen tot de in de kolom heersende temperatuur;
3. Warmte nodig om het in de kolom terugstromende water op te warmen;
4. Energie om het refluxwater te verdampen.

Deze energie wordt in een reboiler toegevoerd aan de de kolom verlatende solvent. Door het

reboilervermogen te delen door de grootste van bovenstaande energiebijdragen kan de benodigde hoeveelheid stoom berekend worden (er zal maar heel weinig MDEA-damp met de stoom meegevoerd worden, omdat het kookpunt ervan op 250 °C ligt). Dit is de gasstroom die bepaalt hoe groot de kolom zal worden. Als deze stroom en alle stofgegevens bekend zijn dan kunnen zoals in de vorige paragraaf de dimensies van de stripper berekend worden. We onderscheiden nu evenals in de vorige paragraaf weer twee gevallen.

Strippen na een conventionele verbranding

Ook hier hebben we net zoals in de vorige paragraaf gekozen voor het gebruik van Pall ringen als vullichamen. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in de tabellen 10.10 en 10.11.

Strippen na een STEG centrale

Dit is analoog aan de procedure voor de conventionele centrale. De resultaten staan in de tabellen 10.12 en 10.13.

Concluderend mag gesteld worden dat vanwege de grote volumestromen, de kolommen erg groot zijn. Daarom zullen steeds meerdere kolommen parallel geplaatst moeten worden. Voor de investeringskosten betekent dit dat deze nogal zullen stijgen. Eén grote kolom met een diameter van 9 meter kost aanmerkelijk minder dan twee kleinere met elk een diameter van 7,5 meter. Het aantal parallel te schakelen kolommen dient dus zo klein mogelijk te blijven. In het verslag van st44 zullen de economische aspecten van de absorbers en strippers nader bestudeerd en geanalyseerd worden.

10.8 Conclusie

Indien CO₂ verwijdering alleen na verbranding in een conventionele- dan wel STEG-centrale plaats vindt, kan dit het meest economisch gebeuren met een absorptie proces. Een solvent gebaseerd op MDEA blijkt goed te voldoen.

Toepassing van membranen voor dit doel brengt hoge energiekosten met zich mee. Eveneens blijken zij voor dit concrete doel (nog) niet ontwikkeld te zijn. Bovendien gaat het hier om hoogwaardige, en gezien de mogelijke proceslayout (figuur 10.2), nauwelijks terugwinbare arbeid. Adsorptie blijkt ten opzichte van absorptie een hoger energieverbruik en meer investeringskosten met zich mee te brengen.

De gashoeveelheden na verbranding in de conventionele- en STEG-centrale zijn in de regel twee respectievelijk drie maal zo groot als vóór de verbranding. De gedachte dat bij deze gasstromen CO₂ verwijdering op hoge druk onrendabel zou zijn is juist gebleken. Zodoende

is gekozen voor een absorptie/desorptie proces bij atmosferische druk (figuur 10.6). In deze optie is de reboiler van de stripperkolom geïntegreerd met de energiecentrale. Hierdoor komt slechts een klein deel (7-15%) van het reboilervermogen (70 MW voor een conventionele en 59 MW voor een STEG centrale) ten laste van het generatorvermogen van de centrale.

Bij de berekening is uitgegaan van een 50 gew.% MDEA oplossing in water. DOW beschikt over commerciële solvents van soortgelijke doch geheime samenstelling. Het nadeel van deze solvents is dat zij slecht bestand zijn tegen de in het afgas aanwezige zuurstof. Om corrosie en solvent degradatie, ten gevolge van de aanwezigheid van zuurstof, te voorkomen is een katalytische oven voor de absorptie in de flowsheet opgenomen. Dit heeft een rendementsverlaging van 1,7 tot 2% in de energieopwekking tot gevolg. Een bijkomend voordeel hiervan is dat de NO_x - uitstoot gereduceerd wordt. De rest van de layout bestaat uit drie absorbers van 57 meter hoogte en een stripper van 26 meter.

Om de weerstand over warmtewisselaars en kolommen te overwinnen is een geïnstalleerd compressorvermogen van 31 MW (conv.) of 51 MW (STEG) nodig. Voor de circulatie van de solvent bedraagt het geïnstalleerd pompvermogen respectievelijk 4,3 en 6,3 MW.

Het thermisch rendement van een conventionele centrale daalt van 40,5% naar 31,5%; voor een STEG van 44,2% naar 38,9%. Indien de pomp- en compressievermogens volledig ten laste van de centrale komen, daalt het uiteindelijke rendement tot 27,9% voor de conventionele centrale (33,8% voor een STEG). Inzetten van expanders blijkt bij deze lage procesdruk niet zinvol te zijn. Pomp- en compressievermogens zijn zodoende volledig in rekening gebracht. Dit leidt tot een gecombineerde warmte- en arbeidsbehoefte van 2,8 MJ (conv.) en 2,9 MJ (STEG) per kilogram te verwijderen CO_2 .

10.9 Flowsheets

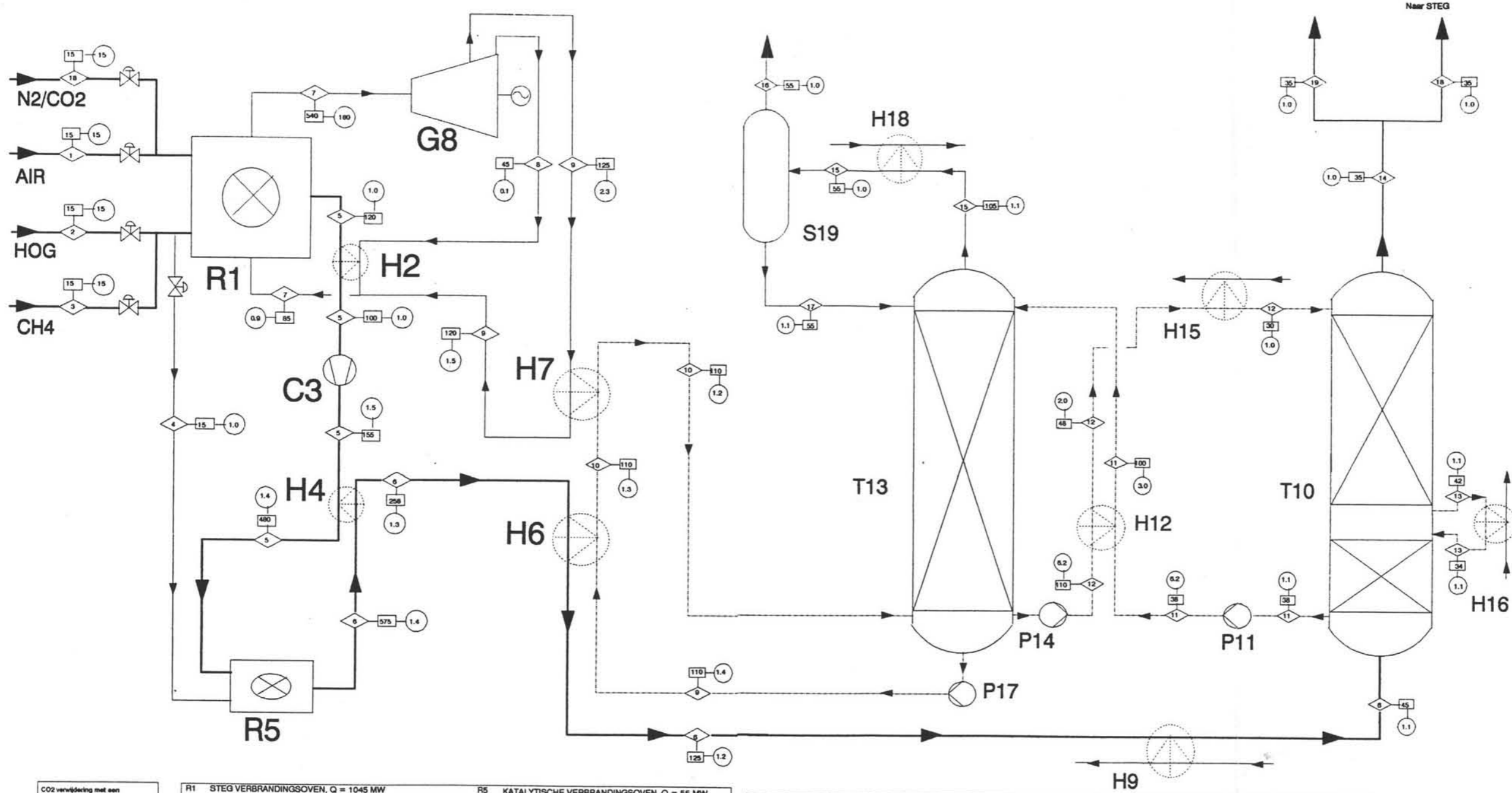
De flowsheets zijn gegeven in figuur 10.8 en 10.9.

10.10 Massabalansen

In de tabellen 10.14 en 10.15 zijn de massabalansen voor zowel de conventionele als de STEG-centrale weergegeven.

VERBRANDINGSSECTIE

ZUIVERINGSSECTIE



CO2 verwijdering met een 50 gew. % MDEA opl. na verbranding van hoogoven-gas in een STEG centrale.

G-GROEP 1 1991

23 APRIL 1991

4 Stroom nummer

Temp. in C

P Druk in bar

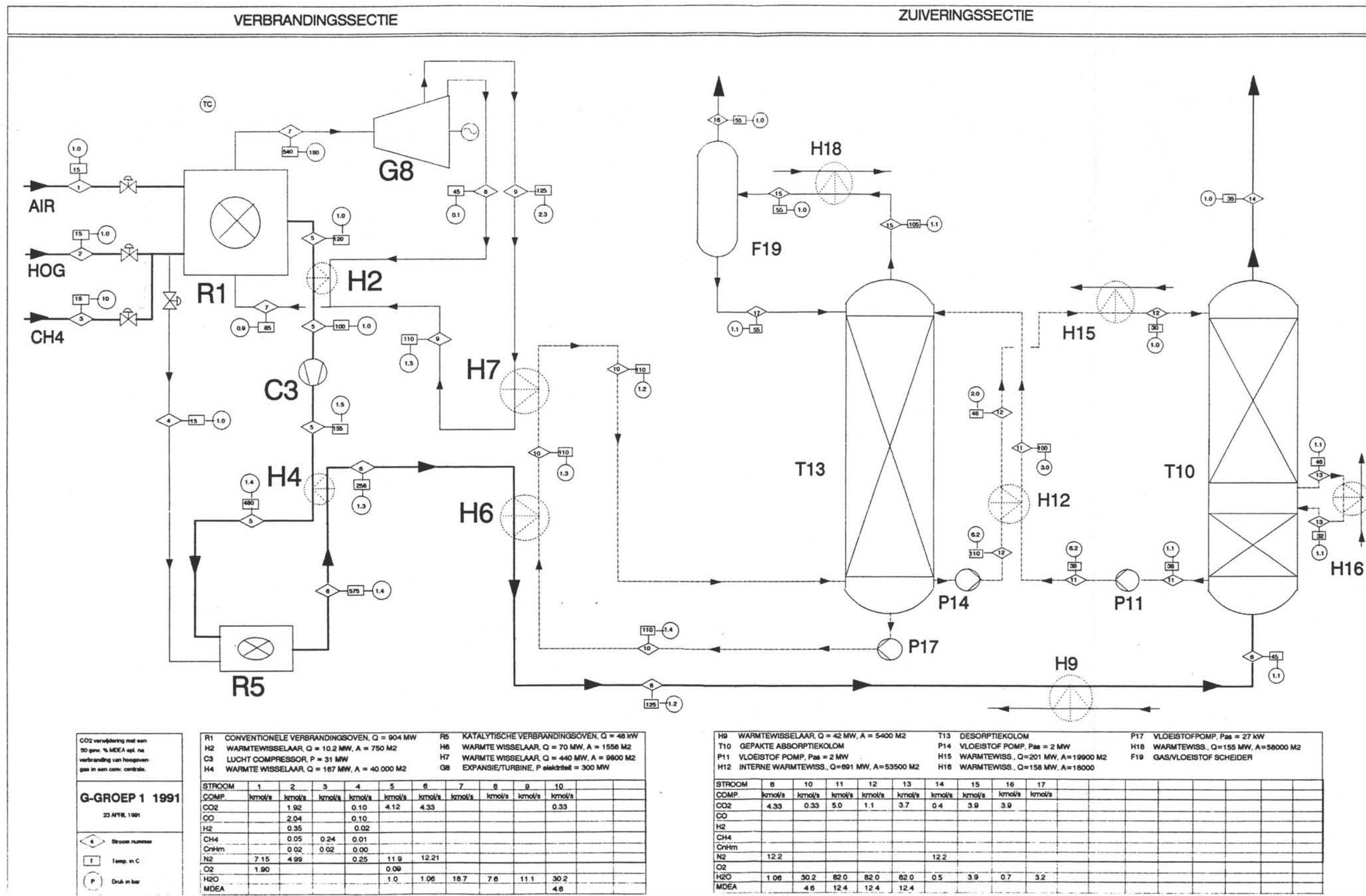
R1	STEG VERBRANDINGSOVEN, Q = 1045 MW	R5	KATALYTISCHE VERBRANDINGSOVEN, Q = 55 MW
H2	WARMTEWISSELAAR, Q = 16.7 MW, A=2400 M2	H6	WARMTE WISSELAAR, Q = 114 MW, A=2600 M2
C3	LUCHT COMPRESSOR, P = 51 MW	H7	WARMTE WISSELAAR, Q = 455 MW, A=10100 M2
H4	WARMTE WISSELAAR, Q = 271 MW, A=64900 M2	G8	EXPANSIETURBINE, Pelektricitat = 427 MW

STROOM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	18
COMP	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s
CO2		1.92		0.10	4.59	4.82				0.35	0.32
CO		2.04		0.10							
H2		0.35		0.02							
CH4		0.05	0.38	0.02							
CnHm		0.02	0.03	0.00							
N2	8.11	4.99		0.25	22.26	22.51					9.41
O2		2.29			0.11						
H2O		0.15			1.52	1.74	15.1	4.6	11.5	32.8	0.6
MDEA										5.0	

H9	WARMTEWISSELAAR, Q = 68.8 MW, A=10.200 M2	T13	DESORPTIEKOLOM	P17	VLOEISTOF POMP, P _{ass} = 30 kW
T10	GEPAKTE ABSORPTIEKOLOM	P14	VLOEISTOF POMP, P _{ass} = 3 MW	H16	WARMTEWISSELAAR, Q=155 MW, A=58000 M2
P11	VLOEISTOF POMP, P _{ass} = 3 MW	H15	WARMTEWISSELAAR, Q=291 MW, A=28800 M2	S19	GAS/VLOEISTOF SCHEIDER
H12	INTERNE WARMTEWISS., Q=1001 MW, A=77500 M2	H16	WARMTEWISSELAAR, Q=129 MW, A=10800 M2		

STROOM	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
COMP	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s
CO2	4.82	0.36	5.41	1.19	4.00	0.77	4.05	4.05		0.32	0.45
CO											
H2											
CH4											
CnHm											
N2	22.51					22.51				9.41	13.1
O2											
H2O	1.37	32.7	119.0	119.0	119.0	0.6	4.05	0.85	3.2	0.6	0.8
MDEA		5.0	18.0	18.0	18.0						

Figuur 10.9: Flowsheet voor 90% CO₂-verwijdering na verbranding van hoogoven-gas in een STEG-centrale.



Figuur 10.8: Flowsheet voor 90% CO₂-verwijdering na verbranding van hoogoven-gas in een conventionele centrale.

Literatuur

- [10.1] Hernandez, T.L. Huurdeman, *Chemical Engineering*, februari 1989
- [10.2] *A selection of technical publications*, Comprimio, Amsterdam, 1984
- [10.3] Spillman, Robert W., 'Economics of Gas Separation Membranes'. *Chemical Engineering Progress*, January 1989.
- [10.4] Telefoongesprek met de heer Backhouse van Monsanto België.
- [10.5] Dow, telefoongesprek en brief van dhr. De Jong (DOW Terneuzen) en dhr. Bantanidis (DOW Rheinmünster).
- [10.6] U.S. patent 'Process for recovery of CO₂ from flue gases' Ser. No. 4,364,915 filed December 21, 1982.
- [10.7] Steinberg, M, Cheng, H.C., Horn F., *Study for the removal, recovery and disposal of carbon dioxide from fossile fuel power plants in the U.S.* Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, 1973.
- [10.8] Lier, J.J.C. van, *Thermodynamische processen in de centrale en mogelijkheden tot het verbeteren van deze processen.* Delft, 1977.
- [10.9] Bergh, W.J.B. van den, *Apparaten voor warmte overdracht*, st42-H4/i20. Delft, 1987
- [10.10] Jou, Fang-yuan, Alan E. Mather and Frederick D. Otto, 'Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, 21, 1982, 539-44.

Tabel 10.1: Samenstelling en grootte van de afgasstroom na de conventionele centrale bij een druk van 1,1 bar

Element	Hoeveelheid kmol/s	Samenstelling mol %	Molekuulmassa kg/kmol	Massastroom kg/s	Volumestroom m ³ /s
N ₂	12,21	69,4	28,00	340,1	258,04
CO ₂	4,33	24,6	44,01	190,0	144,16
H ₂ O	1,056	6,0	18,02	19,0	14,42
Totaal	17,6	100,0	31,2	549,1	416,62

Tabel 10.2: Samenstelling en grootte van de afgasstroom na de STEG centrale bij een druk van 1,1 bar

Element	Hoeveelheid kmol/s	Samenstelling mol %	Molekuulmassa kg/kmol	Massastroom kg/s	Volumestroom m ³ /s
N ₂	22,5	78,4	28,00	630	494,12
CO ₂	4,8	16,7	44,01	211,08	165,55
H ₂ O	1,4	4,9	18,02	25,09	19,68
Totaal	28,7	100,0	30,18	866,17	679,35

Tabel 10.3: De reactiewarmte van verschillende absorbents bij een reactie met CO₂

Absorbent	H _r (kJ/kg CO ₂)
MEA	1920
DEA	1510
MDEA	1420
DIPA	2180

Tabel 10.4: Dimensionering warmtewisselaars bij optie I met conventionele centrale.

apparaat	warme stroom	$T_{in} \rightarrow T_{uit}$	Q (MW)	tabel	Θ	A (m ²)
	koude stroom	$T_{in} \rightarrow T_{uit}$				
H2	gas	120 → 100	10	10	0,35	2400
	water	45 → 90				
H4	afgas	575 → 258	167	15	0,25	40000
	afgas	155 → 480				
H5 (reb.)	stoom/ water	125	70	A-9 [10.9]	N.V.T	1556
	solvent/ stoom	110				
H7 (reb.)	stoom/ water	125	440	A-9 [10.9]	N.V.T	9800
	solvent/ stoom	110				
H9	afgas	125 → 45	42	11	0,46	5400
	water	20 → 45				
H12	solvent	110 → 48	691	15	0,15	53500
	solvent	38 → 100				
H15	solvent	48 → 30	201	15	0,40	19900
	water	20 → 38				
H16	solvent	46 → 32	158	11	0,30	18000
	water	20 → 40				
H18	gas (H ₂ O/CO ₂)	105 → 50	155	15	0,30	58000
	water	20 → 45				

Tabel 10.5: Dimensionering warmtewisselaars bij optie I met STEG centrale.

apparaat	warme stroom	$T_{in} \rightarrow T_{uit}$	Q (MW)	tabel	η	A (m ²)
	koude stroom	$T_{in} \rightarrow T_{uit}$				
H2	afgas	120 → 100	16,7	10	0,35	2400
	water	45 → 95				
H4	afgas	575 → 258	271	15	0,25	64900
	afgas	155 → 480				
H6	stoom/ water	125	115	A-9 (10.9)	N.V.T	2600
	solvent/ stoom	110				
H7	stoom/ water	125	455	A-9 (10.9)	N.V.T.	10100
	solvent/ stoom	110				
H9	afgas	125 → 45	69	10	0,40	10200
	water	20 → 40				
H12	solvent	110 → 48	1001	15	0,15	77500
	solvent	38 → 100				
H15	solvent	48 → 30	291	15	0,40	28800
	water	20 → 38				
H16	solvent	42 → 34	129	11	0,45	10800
	water	20 → 40				
H18	gas (H ₂ O/CO ₂)	105 → 50	155	15	0,30	58000
	water	20 → 40				

Tabel 10.6: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor een kolombelasting van 70%, $p = 1,1$ bar bij CO_2 -absorptie na conventionele verbranding

$\lambda_{abs}=0,7 \cdot \lambda_{max}$	Diameter (m)	Pakkinghoogte (m)	Drukverlies (bar)
Pall-ringen (90 mm)	16,41	13,44	0,027
Berl-zadels (50 mm)	17,42	10,09	0,015
Raschig-ringen (75 mm)	20,22	11,87	0,050

Tabel 10.7: Diameter en bijbehorende kolomhoogte $p = 1,1$ bar bij absorptie na conventionele verbranding

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{abs}=0,7 \cdot \lambda_{max}$
3	9,47	58
4	8,20	57
5	7,34	56

Tabel 10.8: Vier parallelle kolommen gevuld met Pall ringen van 90 mm bij een belasting van 70%

Grootheid	Waarde
D (m)	8,20
H (m)	13,44
Δp (bar)	0,027
H_{totaal} (m)	57
Δp_{totaal} (m)	0,1

Tabel 10.9: Zes parallelle kolommen gevuld met Pall ringen van 90 mm bij een belasting van 70%

Grootheid	Waarde
D (m)	8,41
H (m)	13,97
Δp (bar)	0,028
H_{totaal} (m)	58
Δp_{totaal} (m)	0,1

Tabel 10.10: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor de stripper bij CO_2 -absorptie na een conventionele centrale

Pall ringen (90 mm)	$\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
Diameter (m)	12,46
Pakkinghoogte (m)	3,58
Drukverlies (bar)	0,007

Tabel 10.11: Twee parallelle kolommen gevuld met Pall ringen van 90 mm bij een belasting van 70%

Grootheid	Waarde
D (m)	8,81
H (m)	3,58
Δp (bar)	0,007
H_{totaal} (m)	26
Δp_{totaal} (m)	0,1

Tabel 10.12: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor de stripper bij CO₂-absorptie na een STEG centrale

Pall ringen (90 mm)	$\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
Diameter (m)	13,90
Pakkinghoogte (m)	4,25
Drukverlies (bar)	0,008

Tabel 10.13: Drie parallelle kolommen gevuld met Pall ringen van 90 mm bij een belasting van 70%

Grootheid	Waarde
D (m)	8,02
H (m)	4,25
Δp (bar)	0,008
H_{totaal} (m)	26
Δp_{totaal} (m)	0,1

Tabel 10.14: Massabalans van de conventionele centrale met CO₂-absorptie eenheid

Ingaande gasstromen (kg/s)			Uitgaande gasstromen (kg/s)		
Lucht	N ₂	200,2	Absorber	N ₂	341,6
	O ₂	60,8		CO ₂	17,6
	H ₂ O	2,16		H ₂ O	10,8
HOG	CO ₂	84,5	Stripper	CO ₂	171,6
	CO	57,1		H ₂ O	10,8
	H ₂	0,7			
	CH ₄	0,8			
	C ₂ H ₆	0,6			
	N ₂	139,7			
Aardgas	CH ₄	3,8			
	C ₂ H ₆	0,6			
Totaal	551,0		Totaal	552,4	

Tabel 10.15: Massabalans van de STEG centrale met CO₂-absorptie eenheid

Ingaande gasstromen (kg/s)			Uitgaande gasstromen (kg/s)		
Lucht	N ₂	227,1	Absorber	N ₂	366,8
	O ₂	73,6		CO ₂	19,8
	H ₂ O	2,7		H ₂ O	14,4
HOG	CO ₂	84,5	Stripper	CO ₂	178,2
	CO	57,1		H ₂ O	15,3
	H ₂	0,7			
	CH ₄	0,8			
	C ₂ H ₆	0,6			
	N ₂	139,7			
	Aardgas	CH ₄			
	C ₂ H ₆	0,9			
Totaal	593,8		Totaal	594,5	

11 Optie II

11.1 Samenvatting

Bij de verwijdering van 90% van het in het hoogovengas aanwezige en in de centrale geproduceerde CO₂ zowel voor als na de centrale wordt voor de conventionele centrale 161 kg CO₂/s en voor de STEG-centrale 167 kg CO₂/s weggenomen.

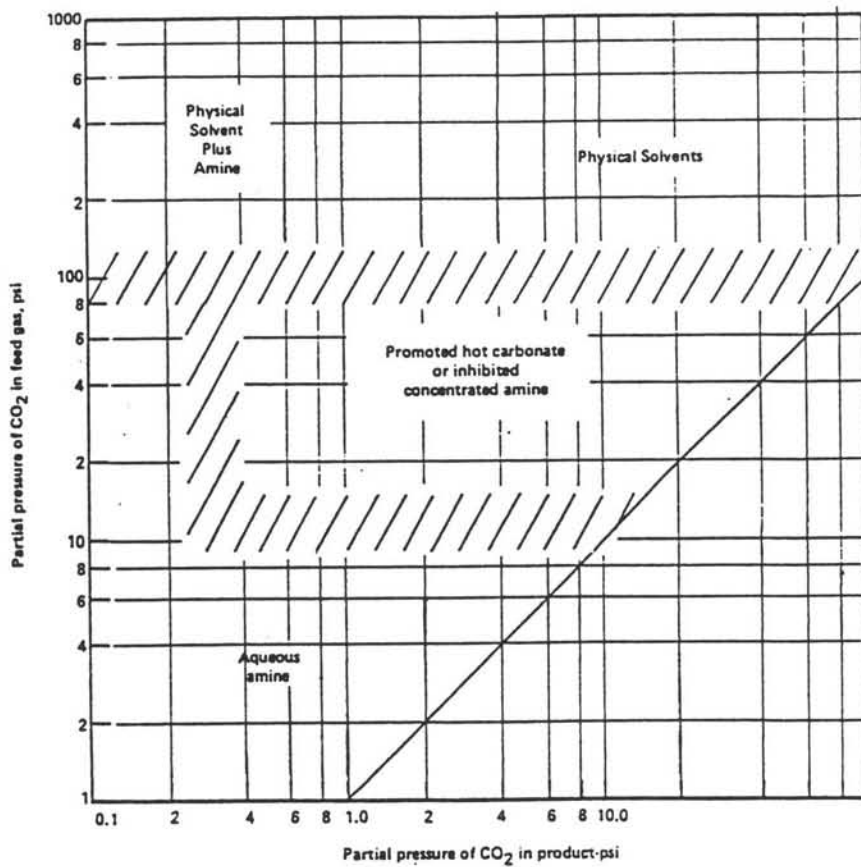
Van de processen die in deel 3 behandeld zijn is chemische absorptie met alkanolaminen de aangewezen methode. De keuze tussen de beschikbare aminen is gevallen op monoethanolamine (MEA) vanwege de hoge reactiesnelheid. De energiebehoefte van deze amine is één van de hoogste. Bij de STEG-centrale is het aanbod van stoom uit de stoomcyclus niet voldoende om de solvent te regenereren, zodat voor de eerste absorptie-eenheid van deze centrale een methyldiethanolamine oplossing is gekozen.

Het elektrisch vermogen van de centrale wordt met CO₂-verwijdering voor deze optie 223 MW voor de conventionele centrale en 295 MW voor de STEG-centrale. De thermische rendementen zijn 29,5% respectievelijk 33,4%. Met de compressie en pompvermogens meegerekend worden de vermogens van de centrale 199 MW en 233 MW. De totaalrendementen zijn 27,2% en 28,4%.

11.2 Inleiding

Doel van het rapport is om te bepalen hoe, van de totale CO₂-emissie uit de rookgassen 90% te verwijderen is. In optie II wordt een korte beschouwing gegeven of deze 90% verwijdering technisch haalbaar is door CO₂-verwijdering zowel voor als na de centrale.

Totale CO₂-verwijdering voor de centrale levert niet de gewenste zuiverheid op omdat de ca. 20% koolmonoxide dat in het HOG zit door de centrale omgezet wordt in kooldioxide (Bijlage 1, optie II). Door CO₂-verwijdering voor de centrale wordt de calorische waarde van het gas verhoogd en wordt de volumestroom van het te verbranden gas verkleind. Om aan de eisen van de centrale te voldoen, voor wat betreft de stookwaarde, zal er aardgas bijgestookt moeten worden. Door verwijdering vóór de centrale zal deze hoeveelheid kleiner zijn dan bij alleen een CO₂-verwijdering na de centrale. De verwijdering voor de centrale zorgt hiermee voor een CO₂-productievermindering, maar de centrale heeft eveneens een lager vermogen. Berekend zal worden of de dubbele verwijdering een gunstig effect heeft op de totale verwijdering van 90% CO₂.



Figuur 11.1: Indeling van CO₂-verwijderingsmethoden voor verschillende condities.

Optie II bestaat uit drie deelsystemen, namelijk:

- CO₂-verwijdering voor de centrale;
- de energie centrale;
- CO₂-verwijdering na de centrale.

In paragraaf 11.3 wordt de proceskeuze aan de hand van de optimalisatie en integratie van de deelsystemen in het gehele systeem beschreven.

11.3 Globale Proces Keuze

De proceskeuze van de gasbehandeling kan het best geschieden aan de hand van de volgende gegevens:

- 1 de eigenschappen van het aangevoerde gas (druk,temperatuur,samenstelling, hoeveelheid);
- 2 de gewenste zuiverheid van het behandelde gas;
- 3 de beschikbare processen;
- 4 de integratie van de deelsystemen.

Bijlage 1.2 toont de samenstelling van het aangevoerde gas, de gewenste zuiverheid is al in paragraaf 11.2 genoemd.

Voor de CO₂-verwijdering wordt meestal naar drie verschillende methoden gekeken: membranen, adsorptie en absorptie. De grote volumestroom van het aangevoerde gas maakt dat de toepassingen van membranen en adsorptie niet geschikt zijn voor gasbehandeling. Hier wordt ook verwezen naar de hoofdstukken 8 en 9 over de gasbehandeling met membranen en adsorptie en hoofdstuk 10. De absorptiemethode is dus gekozen om CO₂ uit het gas te verwijderen.

Absorptie heeft al bewezen geschikt te zijn voor gasbehandeling met grote hoeveelheden. Het aangeboden gas wordt met een lage druk en temperatuur aangevoerd. Een eerste proceskeuze wordt gemaakt op basis van deze condities (figuur 11.1 [11.1]).

De fysische absorptiemiddelen werken bij partiaaldrukken van minimaal tien bar en verschillende temperaturen. Ze zijn niet geschikt voor deze optie.

Het Warm Kalium Carbonaat proces komt eveneens niet in aanmerking vanwege de minimum werkdruk van circa vijf bar en de hoge werkdruktemperatuur. De alkanolaminen werken bij lage temperaturen en drukken zodat in eerste instantie met deze solventen wordt gerekend.

11.4 Chemische absorptie met alkanolaminen

Bij optie II is gekozen voor chemische absorptie met alkanolaminen. De basisconfiguratie van dit proces is gegeven in hoofdstuk 4. De keuze van de solvent moet gebaseerd zijn op de opnamecapaciteit van CO_2 , de reactiesnelheid, de regenereerbaarheid, degradatie en kosten. Door het grote aantal factoren is in deze studie geen optimale keuze te maken. Voor berekeningen zal worden uitgegaan van een solvent die voldoet aan de opname capaciteit, de reactiesnelheid en energiebehoefte. In optie I is gekozen voor een MDEA-oplossing onder andere vanwege de lage energiebehoefte. In deze optie wordt een MEA-oplossing genomen vanwege de hoge reactiesnelheid. Het monoethanolamineproces wordt het meest toegepast, het heeft een hoge opnamecapaciteit en een hoge reactiesnelheid. Er is gekozen voor een 2,5 N MEA-oplossing zodat de corrosieproblemen beperkt blijven (paragraaf 4.4). Hogere concentraties zijn mogelijk bij beschikbaarheid van goede inhibitoren. Deze mogelijkheid is buiten beschouwing gelaten. Bij de procescondities van optie II met de STEG-centrale is gebleken dat het MEA-proces vóór de centrale, in verband met de benodigde aftap uit de stoomcyclus voor de regeneratie van de solvent, niet in het systeem kan worden geïntegreerd. Daarom is vóór de centrale voor het MDEA-proces gekozen, welke wel in het proces kan worden geïntegreerd.

11.5 Proces beschrijving

11.5.1 De conventionele centrale

De oplossing van 2,5 N MEA bestaat uit 5 mol% MEA en 95 mol% water. De stoffeïenschappen van deze oplossing zijn voornamelijk gebaseerd op die van water.

In de eerste absorber werkt het MEA-proces optimaal bij lage druk. Om de drukval over de kolom te compenseren wordt een gemiddelde druk genomen van 1,2 bar. In deze absorber wordt 90% van het CO_2 uit het ingaande hoogovengas verwijderd. De 'arme' solventstroom kan slechts tot 30 °C gekoeld worden met water of lucht. De gemiddelde temperatuur in de absorber wordt daarom gehouden op 40 °C. De strippercondities worden bepaald door de reboilertemperatuur, die zo laag mogelijk gehouden moet worden vanwege de beschikbare stoom uit de centrale en de corrosiviteit (paragraaf 4.4). De reboilertemperatuur is 110 °C. De druk onder in de kolom wordt hiermee 1,4 bar (dampdruk van water).

De warmte voor de reboiler wordt geleverd door aftappen uit de stoomcyclus van de centrale (hoofdstuk 13). Deze warmte-integratie zorgt voor de laagst mogelijke vermogensverliezen. De refluxverhouding ($\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$) moet zo laag mogelijk zijn, om de reboilerenergie klein te houden (hoofdstuk 4). Voor het MEA-systeem blijkt het optimum te liggen bij een verhouding van twee staat tot één. Bij een lagere refluxverhouding ontstaan 'pinch'-condities halverwege de kolom.

Volgens [11.1] is er in de top van de stripperkolom een waterwassectie nodig om de MEA-

dampen weg te nemen. Het water dat gecondenseerd wordt in de condensor wordt dus boven de invoer van de rijke solventstroom teruggevoerd.

De calorische waarde is na de eerste absorber niet hoog genoeg voor de centrale ($4,2 \text{ MJ/Nm}^3$). Aardgas wordt bijgemengd tot een stookwaarde van $4,4 \text{ MJ/Nm}^3$ is bereikt.

De verbranding geschiedt met 5% overmaat lucht. Na de verbranding zal nog een half procent zuurstof in de gasstroom aanwezig zijn. Een inhibitor moet worden toegevoegd om degradatie problemen te voorkomen.

De temperatuur van het gas dat uit de centrale komt is $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

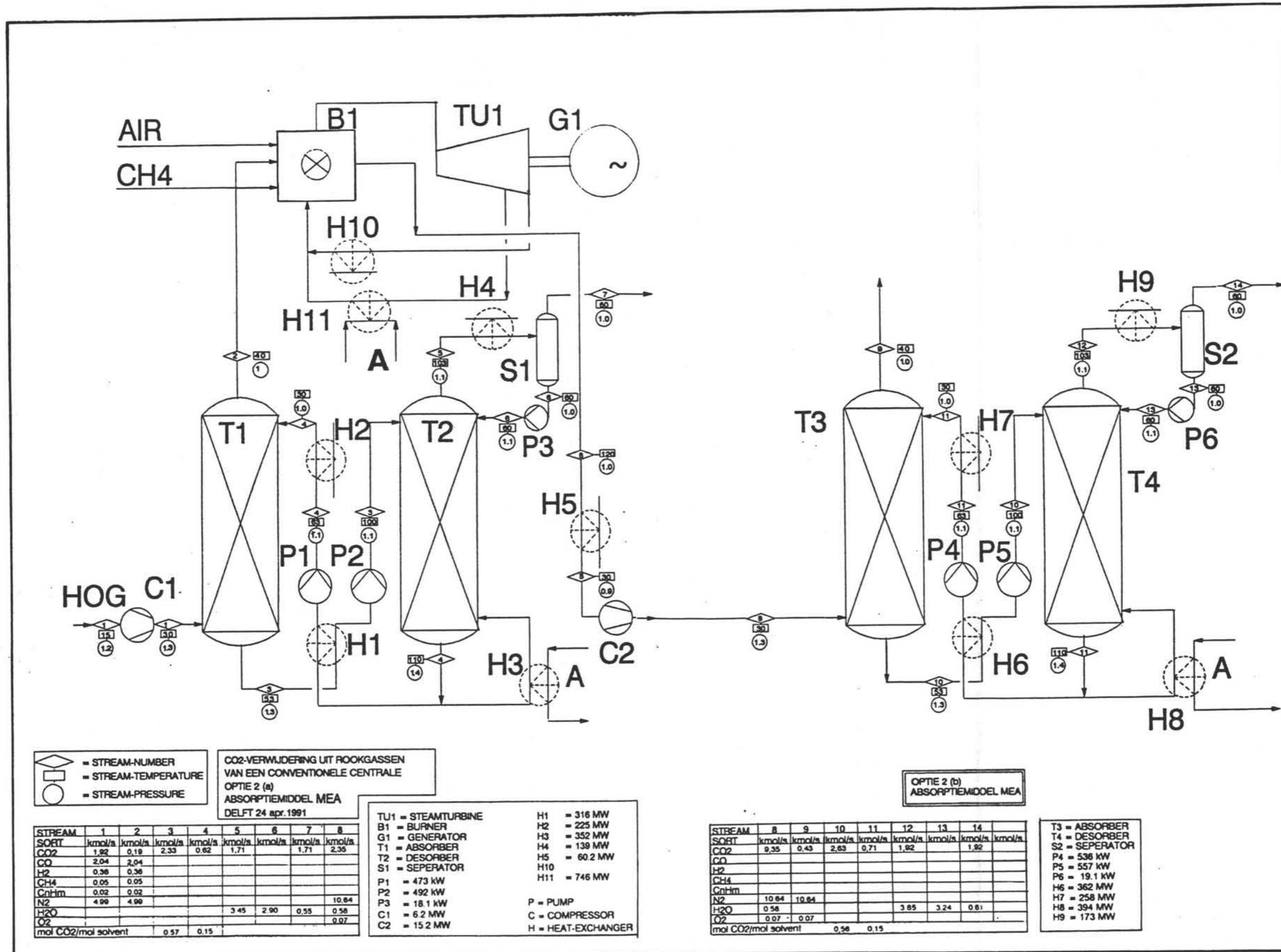
De tweede absorber heeft globaal de zelfde condities als de eerste absorber. Deze eenheid moet de reiniging verzorgen tot 90% van het totale in het hoogovengas aanwezige en in de centrale geproduceerde CO_2 .

11.5.2 De STEG-centrale

De STEG-centrale werkt bij een druk van 16,5 bar. Daarom kan het rendabel zijn om, met het oog op de procesintegratie, de absorptie vóór de centrale ook op die druk uit te voeren. Voor de eerste absorber werkt het MDEA-proces dan ook voor wat betreft de energiebehoefte goed. De energiebehoefte bij een MEA-systeem blijkt namelijk te hoog te zijn om van de centrale afgetapt te kunnen worden. Als werkdruk is drie bar gekozen. Voor drie bar blijkt de som van het compressievermogen vóór en na de absorber met het reboilervermogen minimaal te zijn. Over de absorber wordt een drukval gekozen van 0,3 bar. De gemiddelde temperatuur wordt op $40 \text{ }^\circ\text{C}$ gehouden met de zelfde reden zoals besproken bij de conventionele centrale. De strippercondities blijven gelijk aan die van de stripper van de conventionele centrale. De refluxverhouding ($\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$) wordt gelijk genomen aan 1. Dit is mogelijk vanwege de zeer steile evenwichtslijn van MDEA bij $100 \text{ }^\circ\text{C}$, zie ook de figuur met de MDEA-evenwichtslijn in hoofdstuk 10. De energiebehoefte van de reboiler is daardoor kleiner dan in het MEA- en Warm Kalium Carbonaat-systeem met refluxverhoudingen van respectievelijk 2 en 3. De regeneratiewarmte wordt geleverd door een aftap uit de stoomcyclus (hoofdstuk 13). De MDEA-oplossing heeft een lage dampspanning en heeft daardoor geen grote dampverliezen. De wassectie kan in het MDEA-proces worden weggelaten.

De calorische waarde van het gas na de absorber ($4,2 \text{ MJ/Nm}^3$) is niet voldoende voor de STEG-centrale. Daarom wordt aardgas bijgemengd tot een stookwaarde van 5 MJ/Nm^3 is bereikt. De maximum temperatuur in de verbrandingskamer van de gasturbine is $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Omdat de vlamtemperatuur hoger is dan deze waarde wordt er met afgas van de centrale bijgemengd. Bijmengen met lucht wordt vermeden om zo min mogelijk zuurstof in het te behandelen afgas te krijgen. Het terugvoeren van de afgassen kan tot extra NO_x -emissie leiden. In hoofdstuk 3 is gemeld dat bij deze lage temperaturen ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$) en lage lucht/brandstof-verhouding NO_x -vorming gering zal zijn. De hoeveelheid zuurstof kan een degradatieprobleem opleveren. Ook hier kan naar een inhibitor gezocht worden.

De temperatuur van het gas na verbranding wordt op $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gehouden. Het bottomingcycle-systeem wordt verder niet toegepast.



Figuur 11.2: Stroomschema van de CO₂ verwijdering voor en na de conventionele centrale

De temperatuur moet na de centrale worden teruggebracht tot de ideale temperatuur voor de tweede absorptie-eenheid. Voor deze eenheid is een MEA proces gekozen net als bij de conventionele centrale. Deze eenheid moet de reiniging verzorgen tot 90% van het totale in het hoogovengas aanwezige en in de centrale geproduceerde CO₂.

11.6 Stroom Schema

11.6.1 Conventionele centrale

Het stroomschema is gegeven in figuur 11.3. Het hoogovengas wordt geleverd bij 25 °C en 1,02 bar. Het gas bevat onder andere 1920,3 mol/s CO₂ en 2042,1 mol/s CO. De totale gasstroom is 9400 mol/s en heeft een stookwaarde van 3,5 MJ/Nm³.

Om de optimale procescondities te krijgen wordt het gas gecomprimeerd tot 1,2 bar in C1. Deze compressor wordt uitgevoerd met interne- en nakoeling, om de gewenste gastemperatuur te krijgen. De vloeistofcirculatie tussen de absorber en de stripper bedraagt 1,65 m³/s MEA-oplossing.

De eerste absorber-eenheid zorgt voor 47% reiniging van CO₂. Het gezuiverde gas verlaat de absorber met een stookwaarde van 4,2 MJ/Nm³. De conventionele centrale heeft een stookwaarde van 4,4 MJ/Nm³ nodig, daarom moet het gezuiverde gas nog verrijkt worden door bijmenging met 0,038 kmol/s aardgas.

Na de verbranding bevat de gasstroom nog 2351,7 mol/s CO₂. Dit moet gereduceerd worden tot 427 mol/s in de tweede absorptie. Een koeler en een compressor zorgen voor de juiste condities voor de tweede absorber. De vloeistofcirculatie tussen de absorber en de stripper bedraagt 1,9 m³/s. Het afgas dat de tweede eenheid verlaat kan opgewarmd worden met het afgas dat de centrale verlaat (dit is niet in het stroomschema aangegeven) om het op schoorsteencondities te krijgen, circa 120 °C.

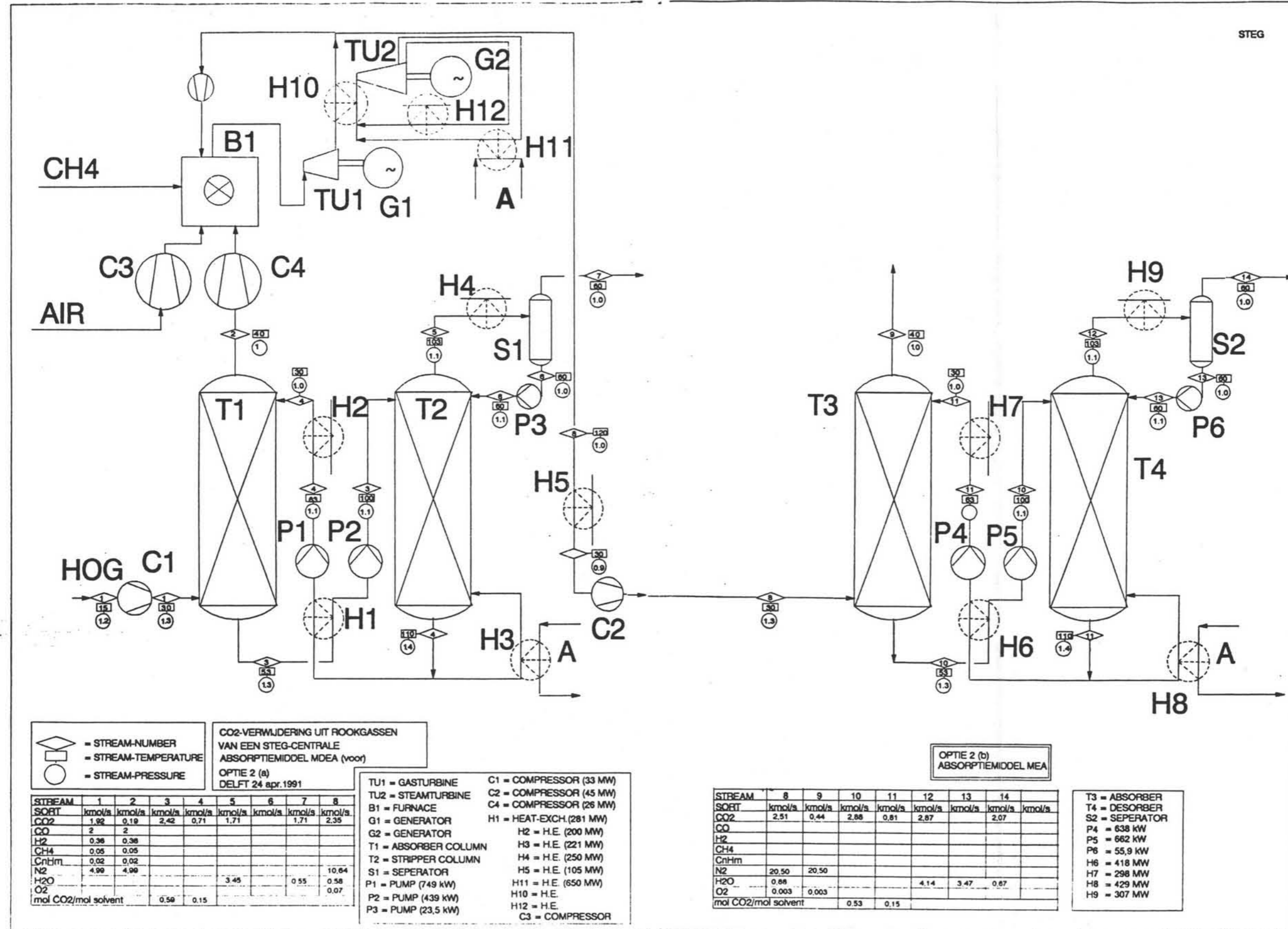
De totale hoeveelheid CO₂ die verwijderd wordt bedraagt 3,65 kmol/s (161 kg/s).

11.6.2 STEG Centrale

De druk van het gas dat de STEG-centrale in gaat is 16,5 bar. De optimale druk in de absorber is nu 3 bar. De vloeistofcirculatie tussen de absorber en de stripper bedraagt 1,11 m³/s. De eerste absorptie-eenheid zorgt voor 46% reiniging.

Na 90% verwijdering van de CO₂ is de stookwaarde 4,2 MJ/Nm³. De STEG-centrale heeft een stookwaarde van 5,0 MJ/Nm³ nodig zodat met 0,184 kmol/s aardgas bijgestookt moet worden. De verbranding van dit aardgas levert na de verbranding ook CO₂.

Na de STEG-centrale bevat de gasstroom 2511,1 mol/s CO₂. Dit moet gereduceerd worden tot 443 mol/s om aan de 90% verwijderingseis te voldoen. In de tweede absorptie-eenheid



Figuur 11.3: Stroomschema van de CO₂ verwijdering voor en na de STEG-centrale

bedaat de vloeistofcirculatie $2,2 \text{ m}^3/\text{s}$. Het afgas dat de tweede absorptie-eenheid verlaat kan eveneens worden opgewarmd met het afgas van de centrale (dit is niet aangegeven in het stroomschema).

De totale hoeveelheid CO_2 die wordt verwijderd bedraagt $3,80 \text{ kmol/s}$ (167 kg/s).

11.7 Dimensionering van de apparaten

11.7.1 Kolommen

De absorber- en stripperkolom zijn uitgevoerd met plastic 'random' vullichamen. De voordelen van gepakte kolommen zijn de lage drukval, geschiktheid voor vloeistoffen met schuimvorming en door keuze van plastic vullichamen geschiktheid voor corrosieve gassen. De berekeningsmethoden voor de dimensionering van de kolommen staan gegeven in bijlage 4.

De resultaten zijn gegeven in de tabellen 11.1 - 11.8 en bijlage 4. De maximale diameter van de kolom is gesteld op tien meter. Het gasdebiet en vloeistofdebiet zijn bepalend voor de diameter en zullen daarom gesplitst worden voor berekening van enkele parallele kolommen. Het gepakte bed is bij elke kolom in twee delen gesplitst zodat de pakkinghoogte per deel niet groter is dan vijf meter. Extra aandacht zal nodig zijn voor de vloeistof distributie, vanwege de grote diameter.

11.7.2 Warmtewisselaars

De berekeningen voor de warmtewisselaars geschieden volgens bijlage 2.1. De resultaten worden weergegeven in de tabellen 11.9 en 11.10.

11.7.3 Pompen en compressoren

Pompen en compressoren zijn berekend volgens bijlage 2.2. De resultaten zijn gegeven in de tabellen 11.11 en 11.12.

11.8 Massabalansen

In de tabellen 11.13 en 11.14 zijn de massabalansen gegeven. Door waterverlies bij de CO₂-afvoer bij de stripperkolommen moet er water toegevoerd worden. Dit kan gebeuren bij het vat na de condensor.

11.9 Discussie en aanbevelingen

Het vermogen van de conventionele centrale wordt door de integratie met de CO₂-verwijdering voor en na 223 MW en heeft een thermisch rendement van 29,5% en een totaal rendement van 27,2%. Het vermogen, met het compressie- en pompvermogen meegerekend, is 199 MW.

Het vermogen van de STEG-centrale wordt door de integratie met de CO₂-verwijdering voor en na 295 MW en heeft een thermisch rendement van 33,4% en een totaal rendement van 28,4%. Het vermogen, met het compressie- en pompvermogen meegerekend, is 233 MW.

De kosten voor CO₂-verwijdering met een MEA-oplossing zijn volgens [11.2] 1,5 kWh/kg CO₂ = 5,4 MJ/kg CO₂. De berekende waarde voor de conventionele centrale is hier ongeveer 4,6 MJ/kg CO₂. De totale hoeveelheid CO₂ die na verbranding bij deze optie vrij komt is 4,08 kmol/s. Hiervan wordt 90% verwijderd. De hoeveelheid CO₂ die vrij komt na verbranding zonder een eerste absorptie bedraagt 4,33 kmol/s. Dit is 6% meer CO₂. De energiebehoefte voor de reboiler bedraagt voor optie II dan 743 MW. De energiebehoefte zonder eerste absorptie bedraagt 789 MW.

De berekeningen voor deze optie zijn gemaakt met de meest ongunstige gascondities, een grote volumestroom en een lage stookwaarde. Zodra de referentiewaarden van toepassing zijn is de reden om de stookwaarde te halen niet meer geldig.

Bij een absorptie voor de conventionele centrale is een hoog thermisch rendement, namelijk 43,8 %, te behalen vanwege de verrijking van het hoogovengas. Bij een energiezuinige solvent zoals bijvoorbeeld MDEA zal een uiteindelijk hoger rendement behaald kunnen worden dan het in deze optie genoemde rendement van 29,5%.

11.10 Conclusie

Absorptie vóór en na de centrale is mogelijk voor zowel de conventionele als de STEG. Als gevolg van de CO₂-verwijdering zal het rendement van de centrale dalen. Het nut van de verwijdering voor de centrale is beperkt en zal aantoonbaar gemaakt moeten worden met een kostenberekening. De absorptie-eenheden worden kleiner maar nemen in aantal toe ten opzichte van de reiniging van het afgas alleen na de centrale. De investeringskosten zullen sterker toenemen met het aantal eenheden dan met de grootte.

Literatuur

- [11.1] Astarita, G., Savage, D.W., Bisio, A., *Gastreating with chemical solvents*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [11.2] Ruiters, J.P., *CO₂-verwijderingstechnieken*, voordracht voor de Commissie Milieu, 17 mei, 1990.

Tabel 11.1: Resultaten van de dimensionering van de eerste absorber met MEA-oplossing voor de conventionele centrale

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	8,02
Totale HETP (m)	5,5
Totaal vullichaam (m)	14,28
Totaal drukverlies (bar)	0,21
Totale hoogte van Kolom (m)	38,78
Het aantal kolommen	2

Tabel 11.2: Resultaten van de dimensionering van de eerste stripper met MEA-oplossing voor de conventionele centrale

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	9,02
Totale HETP (m)	2,06
Totaal vullichaam (m)	8,36
Totaal drukverlies (bar)	0,30
Totale hoogte van Kolom (m)	33,31
Het aantal kolommen	1

Tabel 11.3: Resultaten van de dimensionering van de tweede absorber met MEA-oplossing na de conventionele centrale

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	7,76
Totale HETP (m)	6,61
Totaal vullichaam (m)	17,05
Totaal drukverlies (bar)	0,25
Totale hoogte van Kolom (m)	41,55
Het aantal kolommen	3

Tabel 11.4: Resultaten van de dimensionering van de tweede stripper met MEA-oplossing na de conventionele centrale

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	9,71
Totale HETP (m)	3,23
Totaal vullichaam (m)	14,54
Totaal drukverlies (bar)	0,28
Totale hoogte van Kolom (m)	39,04
Het aantal kolommen	1

Tabel 11.5: Resultaten van de dimensionering van de eerste absorber met MDEA-oplossing voor de STEG-centrale

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	8,66
Totale HETP (m)	1,59
Totaal vullichaam (m)	9,53
Totaal drukverlies (bar)	0,16
Totale hoogte van Kolom (m)	34,03
Het aantal kolommen	1

Tabel 11.6: Resultaten van de dimensionering van de eerste stripper met MDEA-oplossing voor de STEG-centrale

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	6,58
Totale HETP (m)	1,68
Totaal vullichaam (m)	1,77
Totaal drukverlies (bar)	0,04
Totale hoogte van Kolom (m)	26,27
Het aantal kolommen	1

Figuur 11.7: Resultaten van de dimensionering van de tweede absorber met MEA-oplossing na de STEG-centrale.

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	7,76
Totale HETP (m)	6,61
Totaal vullichaam (m)	17,05
Totaal drukverlies (bar)	0,25
Totale hoogte van Kolom (m)	41,55
Het aantal kolommen	3

Figuur 11.8: Resultaten van de dimensionering van de tweede stripper met MEA-oplossing na de STEG-centrale.

Grootheid	Grootte
Kolom diameter (m)	9,71
Totale HETP (m)	3,23
Totaal vullichaam (m)	14,54
Totaal drukverlies (bar)	0,28
Totale hoogte van Kolom (m)	39,04
Het aantal kolommen	1

Tabel 11.9: Warmtewisselaars voor de conventionele centrale.

Warmtewisselaar	Warmtestroom (MJ/s)	Oppervlak (m ²)
H1	316	28880
H2	225	14560
H4	154	1920
H3	352	11730
H5	48	1590
H6	360	32900
H7	257	21610
H9	301	1110
H8	394	13130

Tabel 11.10: Warmtewisselaars voor de STEG-centrale.

Warmtewisselaar	Warmtestroom (MJ/s)	Oppervlak (m ²)
H1	213	19460
H2	152	9820
H4	154	930
H3	345	11500
H5	76	2510
H6	416	37980
H7	296	19140
H9	185	1100
H8	430	14300

Tabel 11.11: Pompen en compressoren bij de conventionele centrale.

Pomp/compressor	Arbeid (kW)
P1	492
P2	473
P3	557
P4	536
P5	18
P6	20
P7	56
P8	62
C1	6200
C2	15200

Tabel 11.12: Pompen en compressoren bij de STEG-centrale.

Pomp/compressor	Arbeid (kW)
P1	749
P2	439
P3	638
P4	662
P5	24
P6	56
P7	69
P8	56
C1	33000
C2	26000
C3	82000
C4	45000

Tabel 11.13: Massabalans van de conventionele centrale

Ingaande gasstromen (kg/s)			Uitgaande gasstromen (kg/s)		
Lucht	N ₂	157,9	Afgas	N ₂	297,9
	O ₂	47,7		CO ₂	18,9
	H ₂ O	3,0		H ₂ O	10,44
HOG	CO ₂	84,5		O ₂	2,2
	CO	57,1	Stripper I	CO ₂	75,2
	H ₂	0,7		H ₂ O	9,9
	CH ₄	0,8	Stripper II	CO ₂	84,5
	C ₂ H ₆	0,6		H ₂ O	11,0
	N ₂	139,7			
Aardgas	CH ₄	0,48			
	C ₂ H ₆	0,3			
Toevoer	H ₂ O	17,7			
Totaal	510,5		Totaal	510,0	

Tabel 11.14: Massabalans van de STEG-centrale

Ingaande gasstromen (kg/s)			Uitgaande gasstromen (kg/s)		
Lucht	N ₂	434,6	Afgas	N ₂	574,0
	O ₂	55,7		CO ₂	19,4
	H ₂ O	7,2		H ₂ O	15,8
HOG	CO ₂	84,5		O ₂	0,1
	CO	57,1	Stripper I	CO ₂	75,2
	H ₂	0,7		H ₂ O	9,9
	CH ₄	0,8	Stripper II	CO ₂	91,1
	C ₂ H ₆	0,6		H ₂ O	12,1
	N ₂	139,7			
Aardgas	CH ₄	2,7			
	C ₂ H ₆	0,9			
Toevoer	H ₂ O	14,1			
Totaal	798,6		Totaal	797,6	

Tabel 12.1: De Gegevens van het Hoogovengas

TEMPERATUUR	15 °C
DRUK	1 bar
DICHTHEID	1,283 kg/m ³
MOLMASSA	30,256 kg/kmol
HOEVEELHEID	221,15 m ³ /s
STOOKWAARDE	3,5 MJ/m ³

Tabel 12.2: De Samenstelling van het Hoogovengas

COMPONENT	MOLMASSA	% VOLUME	m ³ /s	kmol/s
CO ₂	44	20,5	45,34	1,922
CO	28	21,8	48,21	2,044
H ₂	2	3,8	8,40	0,356
N ₂	28	53,2	117,65	4,888
CH ₄	16	0,5	1,11	0,047
C _n H _m	40	0,2	0,44	0,019
H ₂ O	18	0	0	0
TOTAAL		100	221,15	9,376

12 Optie III

12.1 Samenvatting

In dit hoofdstuk wordt gekeken naar de mogelijkheid om 90% van de vrijkomende CO₂ te verwijderen door gasbehandeling vóór de centrale. Deze optie bestaat uit een CO-shift proces met 90% conversie en een 95% CO₂ absorptie door een WKC (Warm Kalium Carbonaat) proces, waarnaar het gas wordt bijgemengd met aardgas voor een STEG centrale. Deze combinatie is tot stand gekomen door een proces integratie van de verschillende deelsystemen. Het rendement van de STEG centrale (44,2 %), neemt door aftappen uit de stoomcyclus af tot 37,9 %. Deze aftap is nodig voor de regeneratie van de solvent en extra stoom generatie voor het CO-shift proces. Met deze optie is slechts 79,5 % van de totale CO₂ emissie afgevangen. Het bijgemengde aardgas levert namelijk al 9,5 % van de totale CO₂ emissie. De stookwaarde van het gas met CO₂ verwijdering vóór de centrale blijft gelijk (3,5 MJ/m³), daardoor is deze optie economisch niet rendabel.

12.2 Inleiding

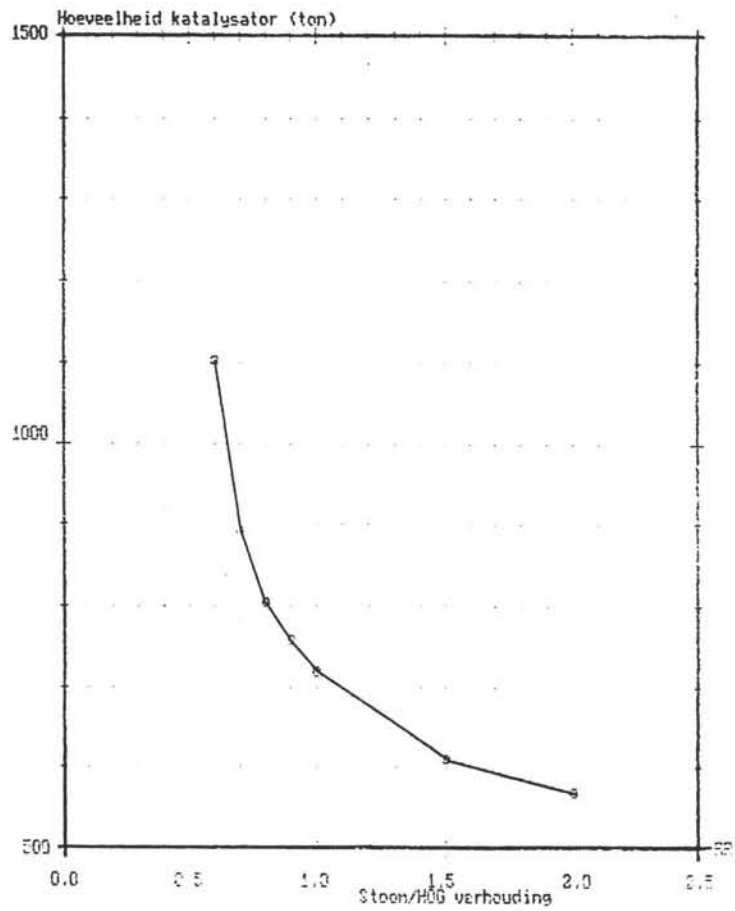
Doel van het rapport is om te bepalen hoe, van de totale CO₂ emissie uit de rookgassen 90% te verwijderen is. In optie III wordt gekeken of deze 90% verwijdering technologisch haalbaar is, door CO₂ verwijdering vóór de energiecentrale.

Omdat het aangevoerde hoogovengas ongeveer 20% CO bevat, wat in de centrale wordt omgezet in CO₂, moet dit gas voordat het naar de centrale gaat, worden verwijderd. Dit kan door de CO in CO₂ om te zetten in een CO-shift reactor, en dan de CO₂ te onttrekken aan het gas.

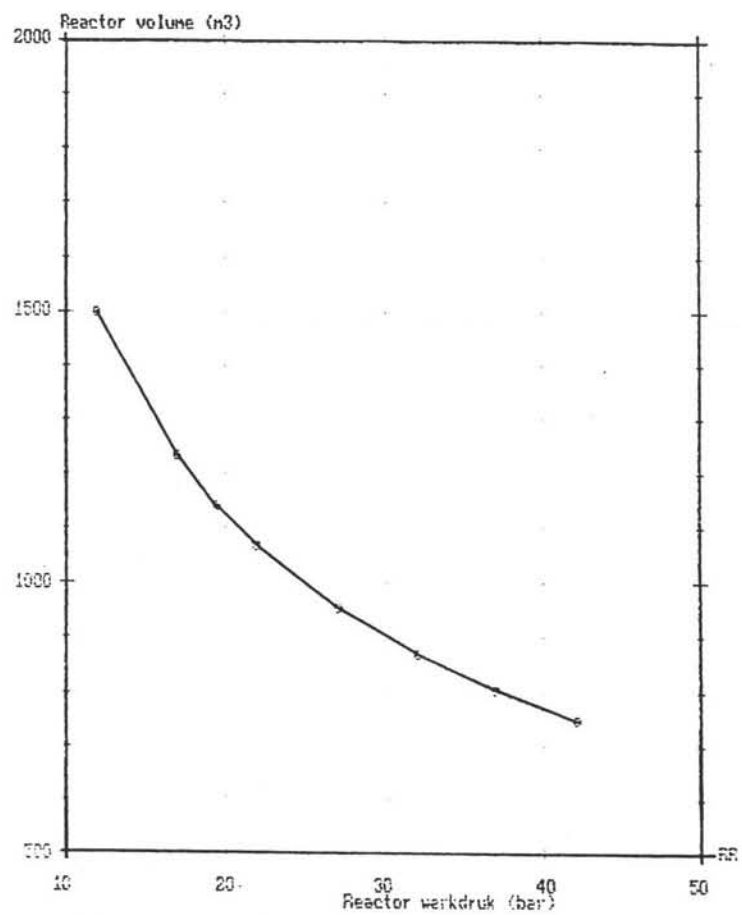
Optie III bestaat dus uit drie deelsystemen, namelijk:

- de CO-shift
- de CO₂ verwijdering
- de energie centrale

In paragraaf 12.3 wordt de proceskeuze aan de hand van de optimalisatie en integratie van de deelsystemen, voor het gehele systeem beschreven.



Figuur 12.1.a: Stoom/drooggas vs. hoeveelheid katalysator.



Figuur 12.1.b: Werkdruk vs. reactor volume

12.3 Globale Proces Keuze

De proceskeuze van de gasbehandeling kan het best geschieden aan de hand van de volgende gegevens:

- 1 de eigenschappen van het aangevoerde gas (druk, temperatuur, samenstelling, hoeveelheid)
- 2 de gewenste zuiverheid van het behandelde gas
- 3 de beschikbare processen
- 4 de integratie van de deelsystemen

Tabellen 12.1 en 12.2 tonen de gegevens van het aangevoerde gas, de gewenste zuiverheid is al in paragraaf 12.2 genoemd.

Voor de CO₂ verwijdering komen de volgende drie verschillende methoden in aanmerking: membranen, adsorptie en absorptie. Toepassingen van membranen en adsorptie zijn niet geschikt voor gasbehandeling van zeer grote hoeveelheden, zoals in dit geval. Hier wordt ook verwezen naar de hoofdstukken 8 en 9 over de gasbehandeling met membranen en adsorptie. De absorptie methode is dus gekozen om CO₂ uit het gas te verwijderen.

In de paragraaf 12.2. is al beschreven waarom er een CO-shift plaatsvindt vóór de CO₂ verwijdering. De eigenschappen van het aangevoerde gas voor de absorber, worden bepaald door optimalisatie van de werkconditie's van de CO-shift.

12.4 Het CO-shift Proces

12.4.1 CO-shift berekeningen

Tijdens dit onderzoek werd een programma geschreven voor de berekening van het CO-shift proces, die in de bijlage 5.1 is weergegeven. De randvoorwaarde voor dit hoge temperatuur CO-shift proces is de reactor werktemperatuur (max circa 400 °C).

De CO-conversie graad in de reactor is vastgelegd op 90% omzetting naar CO₂ en de shift reactie gebeurt in twee reactor bedden waartussen koeling plaatsvindt. De begin temperatuur van de bedden is 330 °C. Door de exotherme shift reactie zal de temperatuur 72 °C in elke stap stijgen.

Voor verschillende stoom/hoogovengas verhoudingen is het programma doorgerekend om de benodigde hoeveelheid katalysator te bepalen. De resultaten zijn weergegeven in tabel 12.3, figuur 12.1.a en 12.1.b.

Tabel 12.3: Benodigde stoom vs hoeveelheid katalysator

stoom/hoogovengas verhouding	hoeveelheid katalysator (ton)
0,6	1103
0,7	894
0,8	805
0,9	757
1,0	718
1,5	611
2,0	568

Tabel 12.4: Samenstelling van het gas na de CO-shift

COMPONENT	kmol/s
CO ₂	3,572
CO	0,194
H ₂	2,085
N ₂	4,737
CH ₄	0,045
C _n H _m	0,018
H ₂ O	3,595
TOTAAL	14,246

Tabel 12.5: Molbalans voor CO-shift (in kmol/s)

	IN	OMZETTING	UIT
CO ₂	1,922	+ 1,840	3,762
CO	2,044	- 1,840	0,204
H ₂ O	5,626	- 1,840	3,786
H ₂	0,356	+ 1,840	2,196
INERT	5,054	0	5,054
TOTAAL	15,002	0	15,002

Om de CO-shift zo economisch mogelijk uit te voeren moet er zo min mogelijk stoom toegevoegd worden in een zo klein mogelijke reactor. De reactorgrootte wordt mede bepaald door de werkdruk. De gekozen werkdruk van de CO-shift reactor is op het gehele proces afgestemd. Voor een acceptabele grootte van de reactor is een vrij hoge werkdruk nodig. Als de CO-shift onder hoge druk plaatsvindt, dan is het niet economisch om met een conventionele centrale (op lage druk) te werken. De STEG energiecentrale is dan meer geschikt voor de procesintegratie in dit proces. Voor de STEG centrale is de aanvoerdruk van het gas 16,5 bar. Daardoor zal de begindruk van de CO-shift-reactor 19,5 bar moeten zijn.

Bij de optimalisatie van de CO-shift-reactor wordt gestreeft naar een zo laag mogelijke stoom/hoogovengas verhouding. Deze verhouding moet zo laag mogelijk zijn omdat het maken van stoom van ongeveer 19,5 bar veel energie kost.

De reactie wordt dus bij de laagst haalbare stoom/hoogovengas verhouding gestart op een werkdruk van 19,5 bar. Uit de grafiek van figuur 12.1 is af te lezen dat dit bij de stoom/hoogovengas verhouding van 0,6 is. Voor de hoeveelheid hoogovengas ter grootte van 9,38 kmol/s is de benodigde stoom 5,63 kmol/s. De hoeveelheid katalysator die bij deze stoom/hoogovengas verhouding nodig is om de gewenste conversie van CO te halen bedraagt 1101 ton.

Tabel 12.4 geeft de gassamenstelling na de CO-shift reactor. De overgebleven hoeveelheid stoom in het gas wordt grotendeels teruggevoerd naar de reactor (3,58 kmol/s). De aan het hoofdstroom gas verloren hoeveelheid stoom wordt extern aan de reactor toegevoerd (2,05 kmol/s). Tabel 12.5 geeft de CO, CO₂, H₂O en H₂ balansen van de reactor.

De grootte van de reactor is bepaald met behulp van de dichtheid van de katalysatordeeltjes. Uit de verschillende vormen en grootte's van deeltjes die verkrijgbaar zijn, is gekozen voor ronde tabletten met een diameter van 6 mm. Bij deze tabletgrootte is de drukval over het katalysatorbed groter dan bij tabletten met grotere diameter maar treedt nauwelijks diffusielimitatie op in de tablet, waarmee overigens al rekening is gehouden in de kinetiek vergelijking. De dichtheid van deze katalysator is 0,97 kg/liter. Het totale volume bedraagt 1135 kubieke meter, 303 voor het eerste en 832 kubieke meter voor het tweede deel.

De reactormaten zijn:

- diameter 7 meter
- lengte eerste deel 7,9 meter
- lengte tweede deel 21,6 meter

De verblijftijd per deelreactor bedraagt 1,2 en 3,3 seconde.

De totale drukval over de beide katalysatorbedden is berekend met behulp van een methode vermeld in Twigg [12.1] (zie ook bijlage 5: Optie 3) en bedraagt 1,4 bar.

Berekening van drukval en reactor grootte

Grootte van de reactor:

de dichtheid van de katalysator is: 0,97 (kg/liter)

het aantal kg katalysator is: $1101 \cdot 10^3$ (kg)
 het aantal kubieke meter is: $\text{kg kat} / \rho_{\text{kat}}$
 $= 1135$ kubieke meter

bij een diameter van 7 meter levert dat een totale lengte van de reactor van 29,5 meter.

Drukval:

met de volgende formule is de drukval te berekenen:

$$\Delta p = \left(\frac{1-e}{e^3} \right) \cdot \frac{G^2 \cdot h}{d_e \cdot \rho_g}$$

$$d_e = \frac{6 \cdot \text{volumevandeeltje}}{\text{totale oppervlaktevandeeltje}}$$

$$G = \frac{4 \cdot M}{\pi \cdot D^2}$$

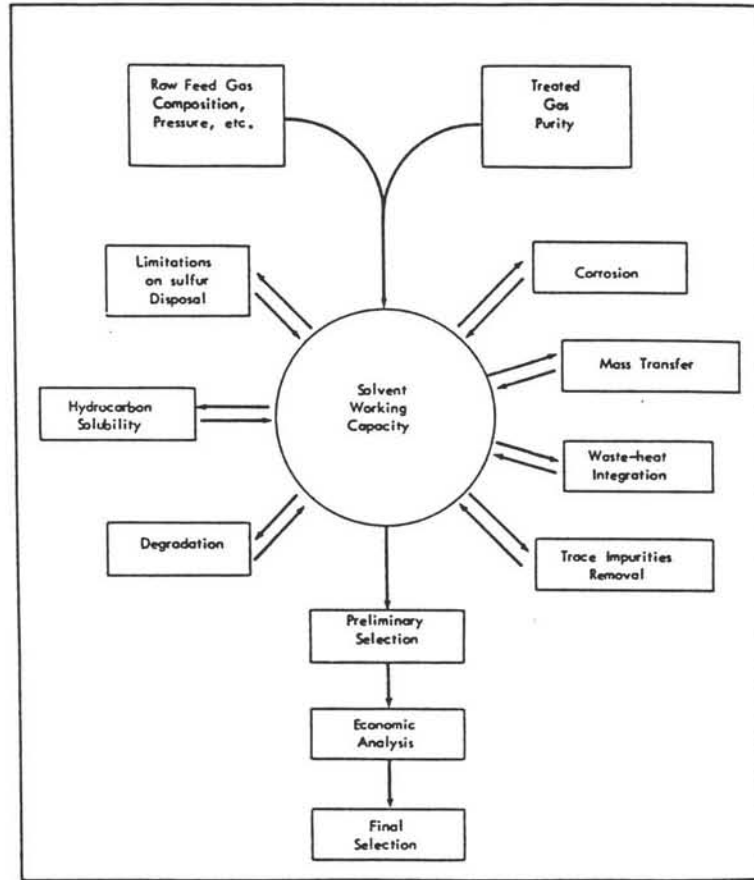
waarin: Δp = drukval (bar)
 e = porositeit = 0,355
 h = hoogte bed = 29,5 m
 ρ_g = dichtheid van het gas = $14,5 \text{ kg/m}^3$
 d_e = equivalente diameter van de katalysator deeltje
 $= 0,1163 \text{ m}$
 M = massastroom van het gas = $283,7 \text{ kg/s}$
 D = diameter reactor = 7 m

Invullen van de gegevens in de formule levert een drukval van 1,4 bar.

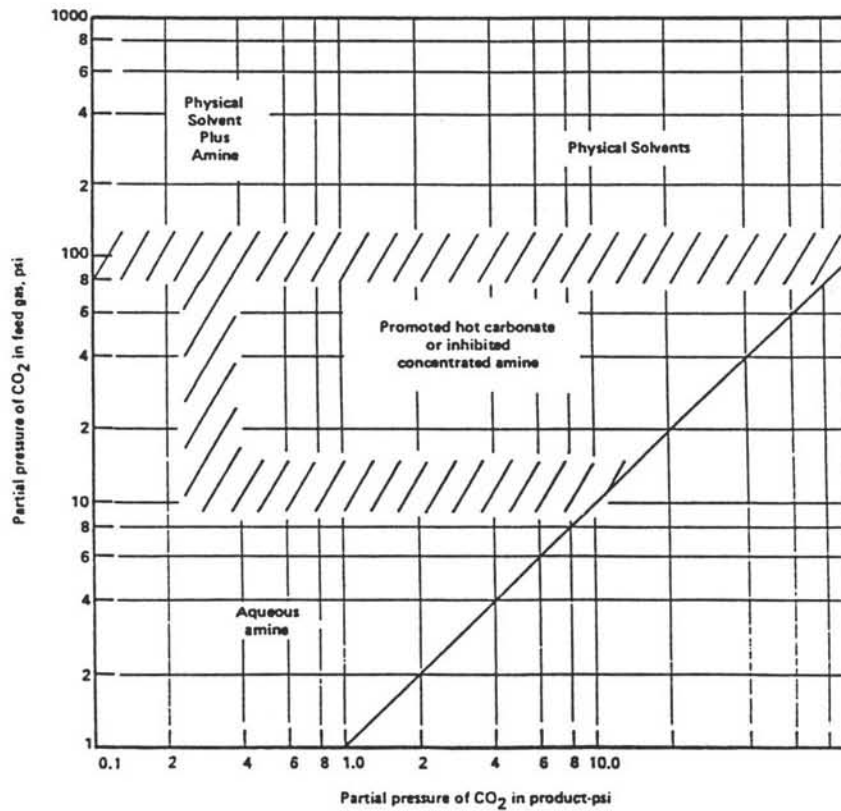
12.4.2 Discussie van het CO-shift proces

Hierboven is gesteld dat er met een zo laag mogelijke stoom/hoogovengas verhouding gewerkt moet worden. Dit is echter aan bepaalde grenzen gebonden. Bij hogere temperatuur (700 Kelvin) ligt het evenwicht erg ongunstig zodat daar of relatief veel stoom nodig is, of de reactie niet meer verloopt.

Bij een eindtemperatuur van 675 Kelvin in de reactor is de gewenste conversie van 90 % CO niet haalbaar als de stoom/hoogovengas verhouding onder de 0,6 komt. Er kan immers nooit een hogere conversiegraad behaald worden dan door het evenwicht wordt bepaald. Bij een



Figuur 12.2: Proces selectie voor solvent keuze.



Figuur 12.3: Gas behandelingsprocessen voor CO₂ verwijdering zonder H₂S aanwezigheid.

Tabel 12.7: De Gegevens van het gas naar de absorber

TEMPERATUUR	100 °C
DRUK	17,5 bar
DICHTHEID	15,355 kg/m ³
MOLMASSA	26,752 kg/kmol
HOEVEELHEID	20,72 m ³ /s
STOOKWAARDE	2,5 MJ/m ³

Tabel 12.8: De Samenstelling van het gas naar de absorber

COMPONENT	% VOLUME	m ³ /s	kmol/s
CO ₂	31,766	6,582	3,762
CO	1,726	0,358	0,204
H ₂	18,544	3,842	2,196
N ₂	42,123	8,727	4,988
CH ₄	0,396	0,082	0,047
C _n H _m	0,158	0,033	0,019
H ₂ O	5,287	1,095	0,626
TOTAAL	100	20,718	11,841

Tabel 12.9: Absorbent keuze voor optie 3

	WKC	MDEA	SELEXOL
WERK TEMP.	++	-	-
WERK DRUK	+	+	+
CAPACITEIT	+	+	+
GAS ZUIVERHEID	++	+	++
SELECTIVITEIT	++	++	+
CORROSIE	+	-	++
DEGRADATIE	+	+	++
REGENERATIE ENERGIE	+	+	++
PROCES INTEGRATIE	++	-	-

Tabel 12.6: Percentage operatie kosten

	Percentage van de variabele kosten
Stoom	70
Solvent kosten	20
Electriciteit	10
Koel water	7

lagere eindtemperatuur in de reactor kan wel met een lagere stoom/hoogovengas verhouding gewerkt worden, maar dan wordt de reactor groter.

De reactor zoals berekend is de kleinst mogelijke twee bed reactor bij de laagst mogelijke stoom/hoogovengas verhouding bij de volgens de literatuur [12.2] hoogst mogelijke temperatuur.

12.5 Het CO₂ absorptie proces

12.5.1 Proces keuze voor het absorptie proces

Voor het absorptie proces is de keuze van de absorbent erg belangrijk. Een beslissing kan worden genomen met behulp van de figuren 12.2 en 12.3.

De werkelijke capaciteit van de absorbent bepaalt de grootte van de solventstroom, die grote gevolgen heeft op de plant investering en operatie kosten van het systeem. De grootte van de solventstroom bepaalt immers de dimensie van de absorber kolom, pijpen, pompen, de stripper kolom en de grootte van de reboiler.

In het gaszuiveringssysteem wordt 50% tot 70% [12.8] van de plant investering bepaald door de solventstroom. Vergroting van de werkelijke solvent capaciteit door de toename van de solvent concentratie heeft een aantal beperkingen zoals mogelijke precipitatie en corrosie gevaar.

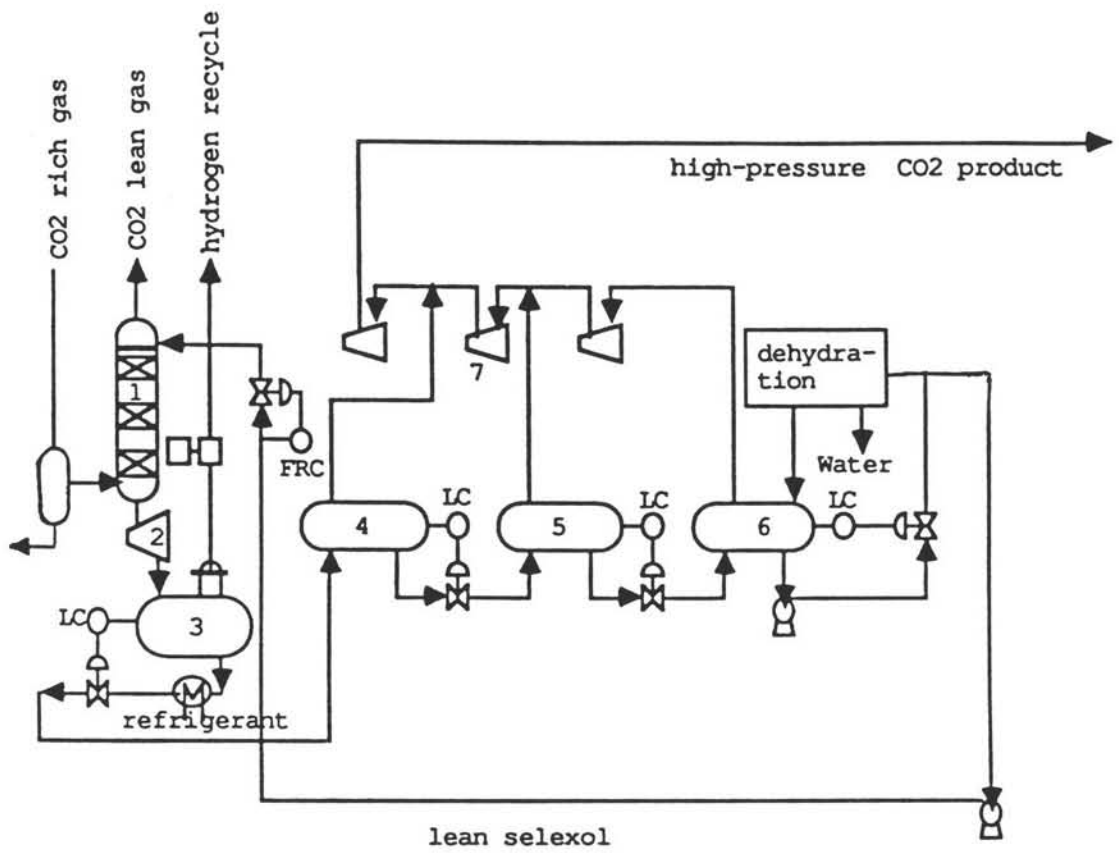
Een ander belangrijk aspect zijn de operatie kosten. Tabel 12.6 [12.3] geeft een overzicht van de percentage's aan benodigde operatie kosten in een gas zuiveringssysteem.

Tabellen 12.7 en 12.8 geven de eigenschappen van het aangevoerde gas naar de absorptie kolom en tabel 12.9 geeft een overzicht van de absorbent keuze. In deze tabel worden de volgende drie (meest geschikte) oplosmiddelen vergeleken:

- 1 Warm Kalium Carbonaat absorbent
- 2 MDEA absorbent
- 3 Selexol absorbent

12.5.2 Fysische absorptie met Selexol

Een mogelijkheid om CO₂ te verwijderen is absorptie met Selexol als oplosmiddel. Selexol bestaat voor 95 wt. % uit Di-Methyl Ether Polyethylene Glycol (DMPEG) en voor 5 wt. % uit water.



Figuur 12.4: Processchema van Selexol.

Dit proces werkt pas goed boven 10 bar partiële begindruk van CO₂ in de absorptie kolom en een absorber van temperatuur van 15 °C tot 25 °C [12.4] en [12.5]. Bij een molfractie van 30 % CO₂ na het CO-shift proces is een minimale absolute werkdruk van 33 bar nodig voor dit absorptie proces.

Absorptie-desorptie met Selexol als oplosmiddel verloopt als volgt (figuur 12.4): Het hoofdstroom gas na de CO-shift reactor wordt gekoeld tot circa 25 °C, op een druk van 33 bar. Het gecondenseerde water wordt afgescheiden in een drum en het hoofdstroom gas stroomt dan naar de bodem van de absorber kolom. Het gas wordt in tegenstroom in contact gebracht met de absorbent (Selexol). Hierbij wordt circa 95 % van de CO₂ geabsorbeerd (opgelost) in de vloeistof, welke uit de bodem van de absorber stroomt. Het grootste gedeelte (65% - 75%) van de opgenomen CO₂ wordt geflashd in meerdere stappen van 33 bar tot atmosferische druk. Voordat de 'lean-solution' teruggevoerd wordt naar de absorber, wordt eerst het tijdens de absorptie opgenomen water afgescheiden. De 'lean solution' bevat nog 25-35% van het opgenomen CO₂.

Voor een absorber werkdruk van 33 bar betekent dat:

- 1 het CO-shift proces op een hoge druk (35 bar) bedreven moet worden. Dit heeft als consequentie dat alle gassen die naar de CO-shift-reactor gevoerd worden op 35 bar gebracht moeten worden, waarvoor veel energie nodig is.
- 2 óf het gas moet na de CO-shift gecompriemd worden van 18,1 bar naar 33 bar, wat ook extra compressie kosten vraagt.

De kosten bij het Selexol-proces in optie 3 worden niet alleen bepaald door de vloeistof-pomp energie en de compressie energie maar ook door de koelingsenergie, die nodig is om het gas tot 25 °C te koelen. Een ander nadeel van het Selexol proces is dat de koolwaterstoffen door de solvent ook geabsorbeerd worden (voornamelijk C₃₊gassen).

Naar aanleiding van de bovengenoemde redenen is het Selexol proces minder geschikt voor de procesintegratie van optie III.

12.5.3 Het MDEA Proces

De solvent van dit proces bestaat voor 50 wt.% uit water en 50 wt. % uit MDEA (mono diethyl amine). Deze hoog geconcentreerde MDEA oplossing werkt goed bij een absorber temperatuur van circa 30 °C en atmosferische absorberdruk. Dit absorptie proces bevat een absorber kolom en een regeneratie stripper kolom. De 'lean' solventstroom wordt afkoeld door de 'rich' solvent stroom, welke in de stripper kolom wordt geregenereerd. Dit proces is niet geschikt voor de proces integratie in optie III, omdat:

- 1 de gasstroom, die de absorber ingaat, in dit proces een gewenste temperatuur van circa 30 °C heeft, terwijl in optie III het gas een veel hogere temperatuur heeft.

Tabel 12.10: Gegevens van het gas na de absorber

TEMPERATUUR	110 °C
DRUK	16,5 bar
HOEVEELHEID	16,137 m ³ /s
STOOKWAARDE	3,5 MJ/m ³

Tabel 12.11: De Samenstelling van het gas na de absorber

COMPONENT	% VOLUME	m ³ /s	kmol/s
CO ₂	2,221	0,358	0,188
CO	2,413	0,389	0,204
H ₂	25,928	4,184	2,196
N ₂	58,897	9,504	4,988
CH ₄	0,554	0,089	0,047
C _n H _m	0,221	0,036	0,019
H ₂ O	9,765	1,575	0,827
TOTAAL	100	16,137	8,469

Tabel 12.12: WKC-proces bij verschillende absorberdrukken

ABSORBER- DRUK (bar)	10	15	17,5	20	25	30	35	40
COMPRESSIE DRUK (bar)	12,1	17,1	19,6	22,1	27,1	32,1	37,1	42,1
COMPRESSIE ENERGIE (MW)	87,8	100,0	104,9	109,3	117,0	123,6	129,3	134,4
POMP ENERGIE P1-P5 (MW)	9,99	11,41	11,54	12,10	13,68	15,29	16,62	17,64
REBOILER ENERGIE (MW)	524,7	505,9	476,8	463,7	451,2	453,9	451,6	454,4
TOTALE ENERGIE (MW)*	622,5	617,3	593,2	585,1	581,9	592,8	597,5	606,4

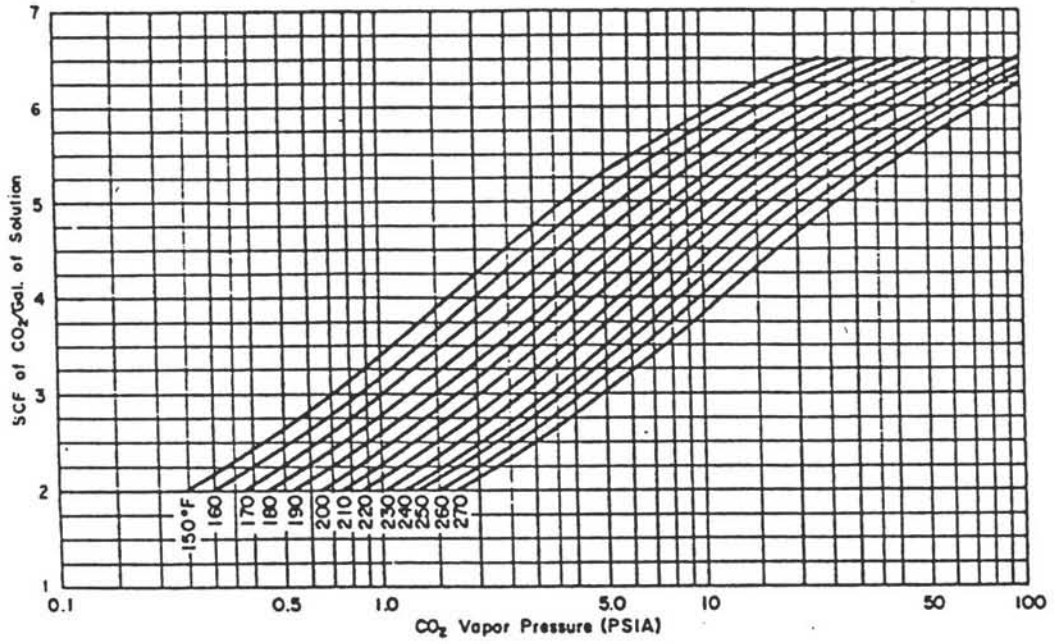
*) TOTALE ENERGIE = COMPRESSIE + REGENERATIE + POMP

Tabel 12.13: Vervolg van tabel 12.12

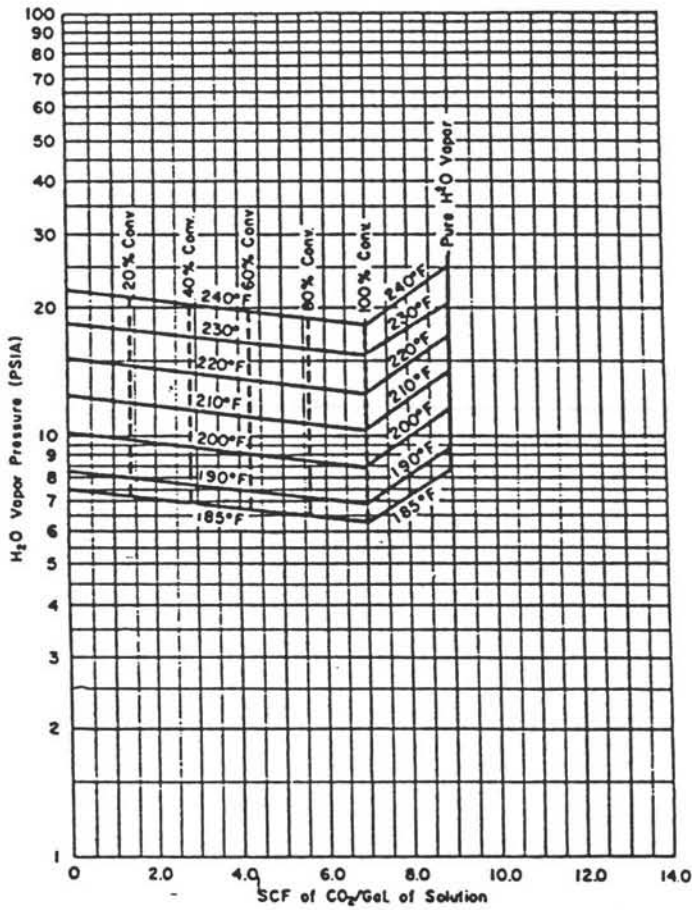
CAPACITEIT SCF CO ₂ /GAL OPL.	2,4	2,75	3,0	3,17	3,3	3,45	3,6	3,8
MOL CO ₂ /MOL OPL.	0,0144	0,0165	0,0180	0,0190	0,020	0,0207	0,0216	0,0228
CONVERSIE LEAN OPL.	0,40	0,38	0,36	0,35	0,34	0,33	0,32	0,30
CONVERSIE RICH OPL.	0,75	0,77	0,795	0,81	0,82	0,83	0,84	0,85
OPL. kmol/s	248,2	216,6	198,5	188,0	178,7	172,6	165,4	156,7
OPL. kg/S	5708	4981	4566	4326	4110	3971	3805	3605
OPL. M ³ /S	4,76	4,15	3,81	3,60	3,42	3,31	3,17	3,0
% FLASH V.D. CAPACITEIT	35	45	50	55	58	60	60	60
FLASH TEMP. °C	107,2	103,3	101,7	98,9	98,9	93,3	91,7	90,6

Tabel 12.14: De Gegevens van het K_2CO_3 oplosmiddel

TEMPERATUUR	110 °C
GEWICHTS PROCENTEN	25 %
DICHTHEID	1200 kg/m ³
MOLMASSA	23 kg/kmol
WARMTE CAPACITEIT	72,655 kJ/kmol.K
REACTIE ENERGIE	31401 kJ/kmol CO ₂
VISCOCITEIT	0,53 cp



Figuur 12.5: Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 25 wt.% K₂CO₃ oplossing.



Figuur 12.6: De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 25 wt.% K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.

- 2 door de hoge reactie warmte en het hoge percentage CO₂ afvanging in de absorber kolom, is hier een grote temperatuur stijging van de solvent, waardoor een tussen koeling in de absorber nodig is.
- 3 het voordeel van het MDEA proces, dat dit op lage absorptiedruk kan werken, is in optie III niet van toepassing.

12.5.4 Het Warm Kalium Carbonaat Proces

Proces keuze

Zoals in de theorie (hoofdstuk 5) wordt beschreven zijn er voor het WKC proces drie verschillende processchema's. Het WKC proces is in deze optie uitgerekend voor 95% CO₂ verwijdering. Tabellen 12.10 en 12.11 geven eigenschappen van het gas na de absorber kolom. Deze tabellen laten zien dat het gas dan nog 2,2 volume % CO₂ bevat. Volgens figuur 5.17 is dan het enkelvoudig stroom processchema het meest geschikt.

Het conventionele WKC proces is voor verschillende drukken in de absorberkolom doorgerekend. De resultaten van deze globale berekeningen staan weergegeven in tabel 12.12 en tabel 12.13. In tabel 12.12 is te zien dat de benodigde energie voor de CO₂ verwijdering, zonder stoomaftap uit de centrale, bij een absorberwerkdruk van circa 25 bar een optimum vertoont. Het aftappen van stoom uit de stoomcyclus is energetisch gunstig omdat op deze manier een deel van de (afval-)warmte, die anders in de condensor van deze cyclus verloren zou gaan, nuttig gebruikt wordt. De warmte wordt gebruikt voor de regeneratie van de solvent. Met deze stoomaftap verschuift het energetisch optimum voor de CO₂ verwijdering naar een absorberwerkdruk van circa 10 bar.

De STEG-centrale werkt op 16,5 bar. Het gas moet dan ook op 16,5 bar worden aangeleverd. Bij een absorber werkdruk van 10 bar is de totale benodigde energie van het CO₂ verwijderingssysteem in optie III het laagst. Het gas moet dan echter tot 16,5 bar gecompriemd worden. Daardoor zijn de totale energiekosten bij een absorber werkdruk van 10 bar groter dan bij een werkdruk van 17,5 bar. Op basis van proces integratie en totale energiebehoefte is dus gekozen voor een absorber werkdruk van 17,5 bar.

De CO-shift-reactor werkt daarom op een druk van 19,5 bar.

Hieronder volgt de procesberekening voor een absorber werkdruk van 17,5 bar. Deze proces berekening is tot stand gekomen met behulp van de artikelen van Maddox & Burns [12.6] en Rousseau & Staton [12.7].

Absorptie proces

In de theorie van hoofdstuk 5 is al uitgelegd, dat de beste keuze voor de absorbent concentratie 25 wt.% is. Tabel 12.14 en figuren 12.5 en 12.6 geven de evenwichtseigenschap-

Tabel 12.15: Samenstelling van de 'lean' en 'rich' WKC oplossing

'LEAN' OPLOSSING

K_2CO_3	5,286 kmol/s
$KHCO_3$	5,948 kmol/s
H_2O	187,284 kmol/s
Totaal	198,518 kmol/s
kmol CO_2 /kmol oplossing	0,015

'RICH' OPLOSSING

K_2CO_3	1,712 kmol/s
$KHCO_3$	13,096 kmol/s
H_2O	183,509 kmol/s
Totaal	198,317 kmol/s
kmol CO_2 /kmol oplossing	0,033

Tabel 12.16: Flash gegevens

Ingaande vloeistof temperatuur	117,5 °C
Uitgaande vloeistof temperatuur (flash temperatuur)	101,7 °C
Ingaande vloeistof druk	17,5 bar
Uitgaande vloeistof druk (flash druk)	1,19 bar
CO_2 in de damp fase (geflasht)	1,787 kmol/s
H_2O in de damp fase (geflasht)	4,123 kmol/s
Totale damp fase geflasht	5,910 kmol/s
K_2CO_3 in de vloeistof fase	3,499 kmol/s
$KHCO_3$ in de vloeistof fase	9,522 kmol/s
H_2O in de vloeistof fase	181,173 kmol/s
Totale vloeistof fase	194,194 kmol/s

pen van dit oplosmiddel weer.

De randvoorwaarden voor dit absorptie proces zijn:

- de gas samenstelling
- de gas temperatuur
- de solvent temperatuur
- de absorber werkdruk

Tabel 12.8 en 12.11 geven de gassamenstellingen vóór en na de absorber kolom voor 95% CO₂ verwijdering weer. De hoeveelheid verwijderde CO₂ is 3,574 kmol/s. De werkelijke opname capaciteit van het oplosmiddel is 0,018 kmol CO₂ per kmol oplossing (zie bijlage Optie III). Daardoor is de benodigde oplosmiddelstroom 198,52 kmol/s (3,81 m³/s). Tabel 12.15 geeft de conditie van de 'lean' and 'rich' solvent (volledige berekening zie bijlage 5: Optie 3). Het gas wordt aangevoerd op een temperatuur van 100 °C en een totale druk van 17,5 bar. Door de reactiewarmte, die door opname van 3,574 kmol/s CO₂ ontstaat, stijgen de temperaturen van het gas (van 100 °C naar 110 °C) en van het oplosmiddel (van 110 °C naar 117,5 °C).

Flash proces

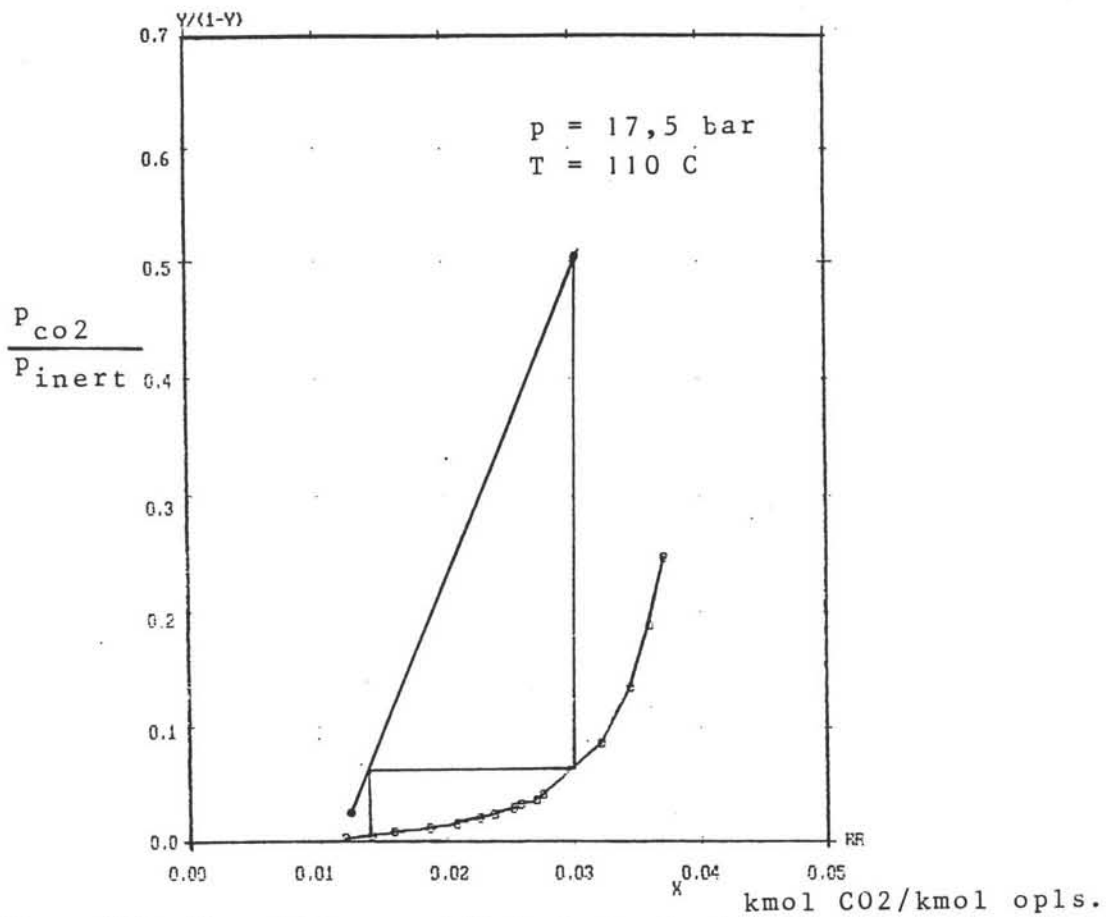
De 'rich' oplossing vanuit de bodem van de absorber kolom wordt meestal geregenereerd door stripping van de zure gassen met behulp van gas of stoom. Maar als de solventdruk hoog genoeg is, kan de regeneratie in twee stappen gebeuren, namelijk: door druk reductie (flashen) en daarna door stripping met behulp van warmte. In het WKC proces verloopt de flash adiabatisch (zonder warmte toevoer), zodat de drukdaling met een temperatuurdaling gepaard gaat.

De resultaten van de flash stap in het WKC proces zijn berekend volgens:

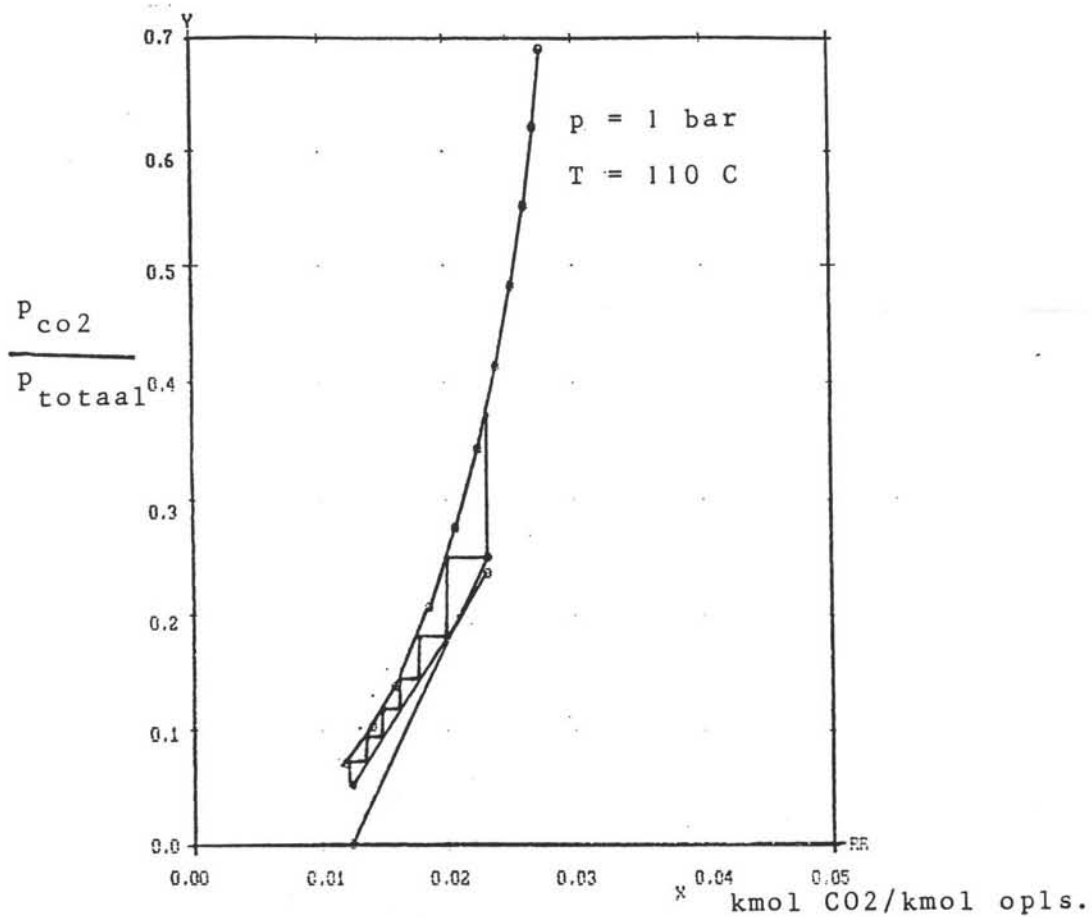
- 1 Massa balansen (CO₂ en H₂O) in de solventfase en in de gasfase.
- 2 De evenwichtcondities. Deze hebben betrekking op de partiële drukken van CO₂ en H₂O in de gasfase, vloeistofsamenstelling en temperatuur.
- 3 De totale druk in de flash drum is gelijk aan de sommatie van de partiële drukken van CO₂ en H₂O.
- 4 De enthalpiebalans over de flash kolom.

Procedures één tot en met drie gebeuren via een 'trial and error' iteratie methode, waarbij iedere keer de enthalpie balans wordt gecontroleerd.

In het proces van optie III wordt de 'rich' solvent van 17,5 bar en 117,5 °C geflashd naar 1,19 bar en 101,7 °C, waarbij 50% van het werkelijke opgenomen CO₂ uit het oplosmiddel vrijkomt. Voor de volledige gegevens zie tabel 12.16 (en bijlage 5: Optie III).



Figuur 12.7: Evenwichts- en werklijn in de absorber kolom.



Figuur 12.8: Evenwichts- en werklijn in de stripper kolom.

Stripping proces

De ingaande en uitgaande conditie's van de stripper kolom zijn in de tabel 12.17 weergegeven. De 'lean' oplossing wordt vanuit de bodem van de stripper kolom naar de top van de absorptie kolom teruggevoerd.

Voor het bepalen van de werklijn van de stripper is de reflux verhouding (H_2O/CO_2) belangrijk. Voor dit WKC proces is een reflux verhouding van 3:1 bepaald. Dit betekent dat voor 1 kmol/s CO_2 verwijdering er 3 kmol/s H_2O nodig is voor de reflux. De hoeveelheid CO_2 , die verwijderd wordt, is 3,574 kmol/s. Dit betekent dat er 10,722 kmol/s H_2O voor de reflux nodig is.

Tabel 12.16 geeft de molenstromen van de top en bodem van de stripper kolom. Voor de werklijn en het evenwicht van dit proces op de werkdruk van circa 1 bar en een temperatuur van 110 °C: zie figuur 12.8.

De regeneratie warmte van het stripping proces bestaat uit:

- 1 De reactiewarmte voor het ontbinden van 1,787 kmol/s CO_2 is: 56106,3 kJ/s
- 2 Warmte benodigd om het oplosmiddel op te warmen van de top conditie (101,7 °C) tot de bodem conditie (110 °C) is: 1202101,8 kJ/s
- 3 Warmte benodigd om 6,597 kmol/s H_2O te verdampen is: 266359,5 kJ/s
- 4 Warmte benodigd om het refluxwater van 10,722 kmol/s met een temperatuur 60 °C op te warmen tot 101,7 °C is: 33609,1 kJ/s

De totale regeneratie warmte is: 476276,8 kJ/s

Dus de regeneratie efficiëntie van dit WKC proces is 3028,7 kJ per kg CO_2 .

Deze totale regeneratie warmte wordt geleverd door:

- 1 Warmte opname uit de gasstroom na de CO-shift (108 MW). Zie proces stroomschema van optie 3.
- 2 Stoom aftap uit de centrale (368,3 MW)

De reboiler conditie van de stripper wordt bepaald door de kookpuntstemperatuur van de 'lean' oplossing van 110 °C. De figuren 12.5 en 12.6 geven de evenwichtsdrukken van 25 wt.% K_2CO_3 voor CO_2 en H_2O weer. Aan de hand van deze grafieken zijn de partiële drukken in de reboiler bepaald. Voor de resultaten zie tabel 12.18.

De hoeveelheid damp, die geproduceerd wordt, met behulp van de uitgerekende benodigde regeneratie warmte is:

$$\text{regeneratie warmte} / (Y_{CO_2} * \text{de reactie warmte} + Y_{H_2O} * 18 * \text{verdampingswarmte}) = 12,03 \text{ kmol/s,}$$

die bestaat uit:

$$\text{CO}_2 = 1,039 \text{ kmol/s} = 45,73 \text{ kg/s}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 10,988 \text{ kmol/s} = 197,788 \text{ kg/s}$$

Gezien het waterverlies in de absorber kolom (0,201 kmol/s) en in de condensor drum van de stripper (0,894 kmol/s), moet men water toevoegen aan het systeem. Deze watertoevoer gebeurt in de condensordrum van de stripper en bedraagt 1,095 kmol/s.

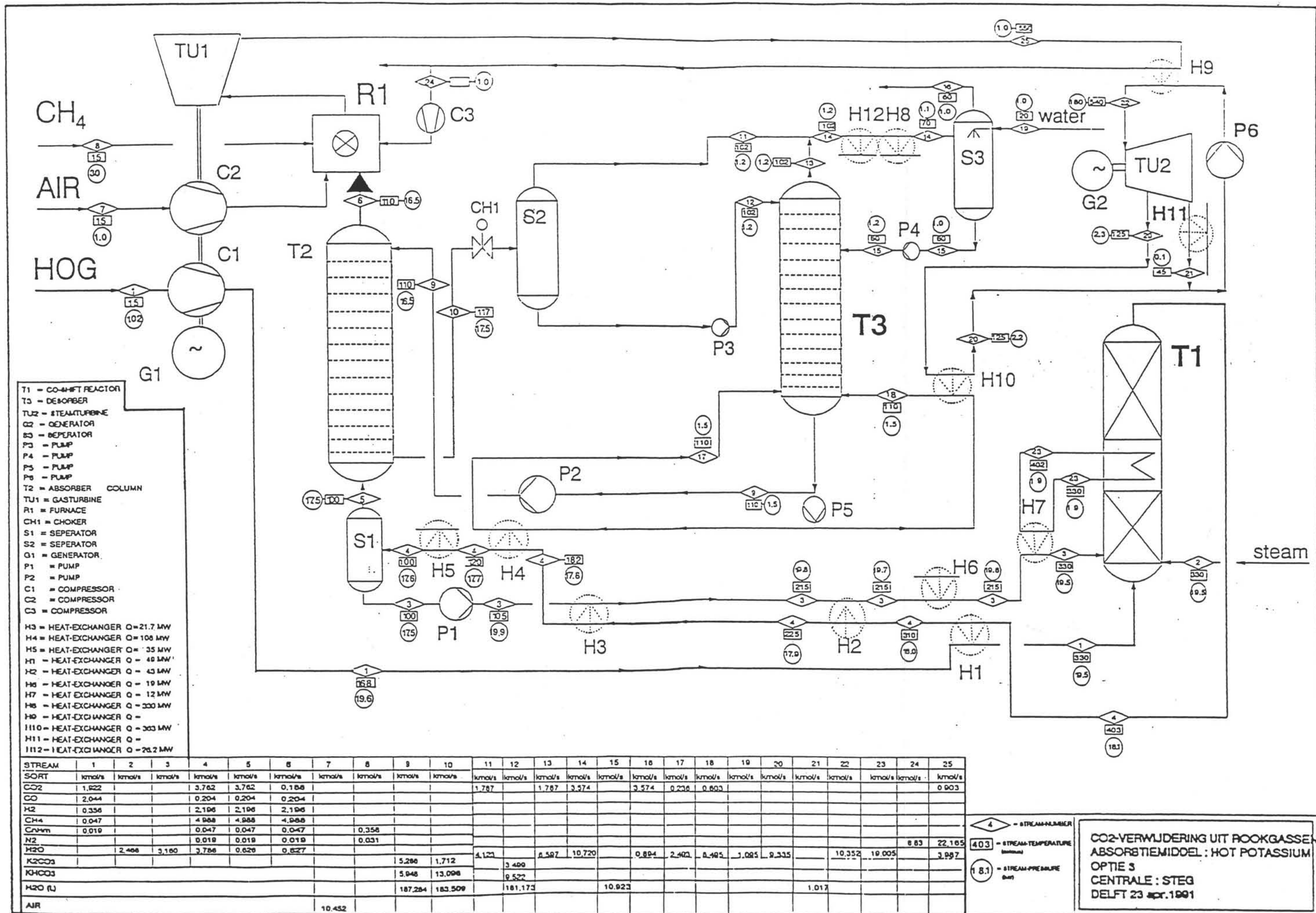
12.6 Dimensionering van de apparaten

12.6.1 Absorptie kolom

Bij het ontwerp van de absorber is uitgegaan van een schotel kolom. Voor onze processtroom is een kolom diameter van 12,92 m uitgerekend, zie bijlage 5: Optie 3. Voor de praktische uitvoering zullen 4 schotelkolommen met een diameter van 6,46 m gebruikt worden. De kolom hoogte is bepaald met behulp van het aantal theoretische schotels volgens de McCabe-Thiele methode. In figuur 12.7 zijn de absorber werk- en evenwichtslijn weergegeven. Hieruit blijkt dat het aantal theoretische trappen 1,2 is. Volgens het artikel van Palo en Armstrong [12.8] is het schotel rendement van de absorptie kolom 5 tot 10%. Dus het aantal werkelijke schotels wordt voor een conservatief ontwerp dan 24 schotels. De schotelafstand van de zeefplaten is 0,60 m gekozen. De schotelhoogte is op 0,10 m vastgesteld. De totale kolom hoogte wordt dan 20,4 m, inbegrepen: skirt (2 m), bodem (2,5 m) en top (1,5 m).

12.6.2 Stripper kolom

Bij het ontwerp van de stripper is ook uitgegaan van een schotel kolom. Voor onze processtroom is een kolom diameter van 13,69 m uitgerekend (bijlage 5). Voor de praktische uitvoering zullen hiervoor 4 stripper kolommen met een diameter van 6,85 m gebruikt worden. De kolom hoogte is bepaald met behulp van de McCabe-Thiele methode. In figuur 12.8 zijn de stripper werk- en evenwichtslijn weergegeven. Het aantal theoretische trappen is 6,5. Volgens het artikel van Palo en Armstrong [12.8] is het schotelrendement in de stripper kolom 10 tot 15%. Dus het aantal werkelijke schotels wordt voor een conservatief ontwerp dan 65 schotels. De schotelafstand van de zeef is 0,60 m gekozen. De schotelhoogte is op 0,10 m vastgesteld. De totale kolom hoogte wordt dan 45,0 m, inbegrepen: skirt (2 m), bodem (2,5 m) en top (1,5 m).



Figuur 12.9: Proces stroomschema van CO₂ verwijdering vóór de STEG centrale.

12.6.3 Compressor

Bij de compressie van het HOG is uitgegaan van een drie traps compressor met tussenkoeling. Deze compressor brengt de druk van het HOG van 1,02 bar (in de uitgewerkte optie) naar 19,6 bar. De benodigde compressie energie is 104,9 MW. Voor de berekening hiervan zie bijlage 2.2.

12.6.4 Pompen

De berekening van de pompenergie is gebaseerd op formules zoals deze in de bijlage 2.1 voor pompen wordt vermeld. Tabel 12.19 laat de benodigde energie voor pomp 1 tot en met 3 (zie het processtroom schema (figuur 12.9)) voor verschillende absorberdrukken zien. De energiebehoefte voor de pompen 4 en 5 is samen ongeveer 5,5 KW. Dit pompvermogen is in verhouding met de pompen 1 tot en met 3 dus te verwaarlozen. Voor een absorberdruk van 17,5 bar blijkt een totale pompenergie ter grootte van 11,53 MW nodig te zijn.

12.6.5 Warmtewisselaars

Tabel 12.20 geeft de verwarmde oppervlakken voor alle warmtewisselaars die in het schema van optie 3 voorkomen. Voor de nummering van deze apparaten zie het proces stroomschema (figuur 12.9).

12.7 Het Proces Stroomschema

COMPRESSOR C1

Figuur 12.9 geeft het stroomschema van optie 3 weer. Het schema laat zien dat het aangevoerde hoogovengas, stoom <1>, met 20,5% CO₂ (20,5% = 1,922 kmol/s CO₂) gecomprimeerd wordt naar 19,6 bar. De compressie energie is 105 MW.

WARMTEWISSELAAR H1

Daarna wordt het HOG opgewarmt van 168 °C naar 330 °C met gasstroom <4> (met behulp van warmtewisselaar H1), welke uit de CO-shift reactor <T1> komt.

CO-SHIFT-Reactor T1

Met een temperatuur van 330 °C en een druk van 19,5 bar gaat het HOG <1> dan naar de

reactor <T1>. In deze reactor wordt 90% (90% = 1,840 kmol/s CO) van de in het HOG aanwezige CO m.b.v. stoom in CO₂ en H₂ omgezet. Stroom <2> en <3> voeren 5,626 kmol H₂O aan, zodat de stoom/drooggas verhouding 0,6 is. Bij deze stoom/drooggas verhouding is een 90% conversie van CO naar CO₂ mogelijk.

WARMTEWISSELAAR H7

Om de temperatuur in de reactor te beheersen is tussenkoeling noodzakelijk. Deze koeling kan nuttig gebruikt worden voor de verdamping van de aangevoerde stoom <3>.

WARMTEWISSELAARS H2, H3, H4 en H5

Het gas heeft na de shift een temperatuur van 402 °C.

Deze energieinhoud van het gas wordt behalve voor opwarming van gasstroom <1> ook gebruikt voor de opwarming van condenswater <3> en de verdamping van de solventstroom <17>.

Na de warmtewisselaar H4 wordt het gas verder gekoeld (met water) van 120 °C naar 100 °C met behulp van de warmtewisselaar H5.

WARMTEWISSELAAR H6

Warmtewisselaar H6 levert de benodigde warmte om het resterende condenswater in de stroom <3> op temperatuur 215 °C volledig te laten verdampen.

WARMTEWISSELAAR H10

De stoom aftap <20> van de centrale voorziet in het grootste gedeelte van de regeneratie energie behoefte van de solvent (368,3 MW). Dit gebeurt via de warmtewisselaar H10

SCHEIDINGSDRUM S1

Het gecondenseerde water uit de gasstroom <4> wordt in de scheidingsdrum S1 afgescheiden en teruggevoerd met pomp P1 naar de CO-shift-reactor.

ABSORBER KOLOM T2

Het gas wordt met 100 °C en 31,7% CO₂ (31,7% = 3,762 kmol/s CO₂) in de absorberkolom <T2> ingevoerd. Hier wordt 95% van de CO₂ (95% = 3,574 kmol/s CO₂) geabsorbeerd door een 25% w.t. K₂CO₃ oplossing.

STEG CENTRALE R1, TU1 en TU2

Het gezuiverde gas (8468 mol/s met een stookwaarde van 3,5 MJ/Nm₃) gaat naar de verbrandingskamer, waar het met lucht en aardgas verbrandt. De bijmenging met aardgas ter grootte van 4,6 vol.% (389,5 mol/s) is nodig om de gewenste stookwaarde van 5 MJ/Nm₃ te bereiken. In deze kamer wordt ook N₂ toegevoerd om de vlamtemperatuur (1108 °C) te beheersen.

FLASH DRUM S2

De (vloeibare) 'rich' oplossing <10> wordt in een drum van 17,5 bar naar circa 1,2 bar adiabatisch geflashd, waardoor 50% (1,787 kmol/s) van het opgeloste CO₂ en 4,123 kmol/s H₂O vrij komen.

STRIPPER KOLOM T3

De resterende CO₂ (1,787 kmol/s) in stroom <12> wordt met stoom gestript. Vanuit de top van de stripper kolom komen 1,787 kmol/s CO₂ en 6,597 kmol/s H₂O (stoom). De 'lean' oplossing <9> uit de bodem van de stripper wordt naar de top van de absorber teruggepompt.

SPROEITOREN S3

Het gas uit de stripper en de flashdrum <14> wordt gecondenseerd met behulp van warmtewisselaars H12 en H8, en daarna naar de sproeitoren S3 gevoerd. Daar wordt water <20> ingespoten om de water balans van het systeem kloppend te houden. Het systeem verliest water op twee plaatsen, namelijk: uit de absorber (0,201 kmol/s) en uit de condensor drum (0,894 kmol/s). Het condenswater <15> wordt teruggevoerd in de stripper kolom.

De tabellen 12.21 tot 12.24 geven de molbalansen van de belangrijkste apparaten in optie 3 weer.

12.8 Discussie

12.8.1 De CO₂ uitstoot

Het behaalde percentage CO₂ verwijdering uit het hoogovengas (zonder centrale) is 90%. Dit is te zien in de tabel 12.25, welke de koolstof balans van het behandelde hoogovengas laat zien. Het behaalde percentage CO₂ verwijdering uit de afgassen van een STEG centrale is 79,5% (tabel 12.26). Dit lage percentage wordt veroorzaakt door de vorming van CO₂ uit het in de STEG centrale bijgemengde aardgas. De bij de probleemstelling gevraagde 90% CO₂ verwijdering uit de afgassen van de centrale is in de optie III niet gehaald.

12.8.2 Het rendement van de centrale in optie III

Als gevolg van de hoge werkdruk in de CO-shift reactor, wordt in optie III alleen gekeken naar een combinatie met de STEG centrale. Voor de berekening van het rendement van de STEG centrale wordt verwezen naar hoofdstuk 13 en de bijlage over warmte integratie. Het rendement van deze centrale is op 44,2% gesteld. Door de integratie van de centrale in het verwijderingssysteem (aftap uit de stoom cyclus) neemt het rendement af tot 37,9%. De centrale levert zonder stoomaftap 437 MW, en met aftap 375 MW.

De stoom aftap uit de centrale is nodig voor:

- de regeneratie energie in de reboiler van de stripper kolom ter grootte van 368 MW op een temperatuur van 125 °C
- de extra stoom generatie (2,466 kmol/s) voor de CO-shift reactor van 211 MW
- de gedeeltelijke verdamping van het teruggevoerde condens-water naar de CO-shift reactor,

ter grootte van 19 MW.

Als de pomp- en compressie arbeid, nodig voor absorptieproces, ook in rekening worden gebracht dan daalt het totale rendement tot 35,7%.

12.9 Conclusies en aanbevelingen

12.9.1 Conclusies

- 1 Om de gewenste zuiverheid van de rookgassen te halen is in de CO-shift een omzettingsgraad van meer dan 90% nodig. Om dit percentage te behalen is ook een Low Temperature CO-shift proces nodig. Voor een te verwerken gasstroom van deze grootte, is dit economisch (reactor grootte, hoeveelheid katalysator) waarschijnlijk niet gunstig.
- 2 De centrale kan minder energie opwekken omdat:
 - de stookwaarde van het gas niet is toegenomen na de gas behandeling. De omzetting van CO en H₂O naar CO₂ en H₂ zorgt ervoor dat het gas een lagere stookwaarde heeft (circa 9% afname van de stookwaarde).
 - het volume van de gasstroom na de centrale is kleiner, door de CO₂ afvanging.
- 3 Door de bijmenging van aardgas in de centrale is het praktisch niet mogelijk om 90% van het CO₂ uit de rookgassen te verwijderen. Het bijgemengde aardgas levert namelijk 9,5% van de totale CO₂ uitstoot (tabel 12.26). Daardoor is verwijdering van het CO₂ vóór de centrale voor deze probleemstelling niet geschikt.
- 4 Door de ingewikkelde procesintegratie met de vele warmte terugwinningsapparaten het kan zijn dat de opgestelde optie 3 economisch niet aantrekkelijk blijkt.

12.9.2 Aanbevelingen

- 1 Voor de absorptie van CO₂ met WKC wordt aanbevolen om te kijken naar de toepassingsmogelijkheden van Hindered-Amine. Met dit proces kan namelijk tot 30% van de regeneratie energie worden bespaard. Dit nieuwe proces wordt door Exxon onderzocht.
- 2 Voor de CO-shift wordt aanbevolen om te kijken naar een multi-bed reactor met warm water injectie. Dit proces heeft namelijk een lagere energie behoefte, omdat het water niet als stoom hoeft te worden toegevoegd.

Literatuur

- [12.1] Twigg, M.V., *Catalyst Handbook*, second edition, Londen, 1989
- [12.2] Bohlbro, H., *An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts*, Gjellerup, 1966
- [12.3] Astarita, G., Savage, D.W. en Bisio, A., *Gas treating with chemical solvents*, Canada, 1983.
- [12.4] Johnson, J.E. en Homme, A.C., 'Selexol solvent process reduces lean, high-CO₂ natural gas treating costs'. *Energy Prog.* (dec 1984), 241-248.
- [12.5] Hernandez, R.J. en Huurdeman, T.L., 'Solvent unit cleans synthesis gas'. *Chem.Eng.* (feb 1989), 154-156.
- [12.6] Maddox, R.N. en Burns, M.D., 'Designing a hot carbonate process'. *Oil and Gas J.* (13 nov 1967), 122-131.
- [12.7] Rousseau, R.W. en Staton, J.S., 'Analysing chemical absorber and stripper'. *Chem.Eng.* (juli 1988), 91-95.
- [12.8] Shah, V.A. en McFarland, J., 'Low cost ammonia and CO₂ recovery'. *Hydr.Proc.* (maart 1988), 43-46.
- [12.9] Hendricks, C., Blok, K., Turkenburg, W., 'Technology and cost of recovering and storing CO₂ from an integrated gasifier, combined cycle plant'. Report Vakgroep Natuurwetenschap en samenleving RU-Utrecht, Sept. 1990.
- [12.10] Palo, R.O. en Armstrong, J.B., 'How CO₂ removal plants are working'. *Pet.Ref.* 37 (Des 1958), 123-138.
- [12.11] Mapstone, G.E., 'Hot carbonate process calculations'. *Hydr.Proc.* 45 (maart 1966), 145-148.
- [12.12] Bocard, J.P. en Mayland, B.J., 'New charts for hot carbonate process'. *Hydr.Proc. & Pet.Ref.* 41 (april 1962), 128-132.

Tabel 12.17: Stripper gegevens

TOP TEMPERATUUR	101,7 °C
TOP WERKDRUK	1,19 bar
BODEM TEMPERATUUR	110 °C
BODEM WERKDRUK	1,40 bar
CO ₂ in de dampfase op de top	1,787 kmol/s
H ₂ O in de dampfase op de top	6,597 kmol/s
Totale dampfase op de top	8,384 kmol/s
CO ₂ in de dampfase op de bodem	1,004 kmol/s
H ₂ O in de dampfase op de bodem	10,616 kmol/s
Totale dampfase op de bodem	11,620 kmol/s
K ₂ CO ₃ in de top	3,499 kmol/s
KHCO ₃ in de top	9,522 kmol/s
H ₂ O in de top	192,093 kmol/s
Totale vloeistofstroom op de top	205,114 kmol/s
K ₂ CO ₃ in de bodem	5,286 kmol/s
KHCO ₃ in de bodem	5,947 kmol/s
H ₂ O in de bodem	187,284 kmol/s
Totale vloeistofstroom in de bodem	198,518 kmol/s

Tabel 12.18: Gegevens van de reboiler: op de kookpunt van
2,5 scf CO₂/gal oplossing, T = 110 °C

	Partiële druk (psia)	Fractie molen Y	kmol/s
CO ₂	1,75	0,086	1,004
H ₂ O	18,55	0,914	10,616
TOTAAL	20,3	1,0	11,62

Tabel 12.19: Pompen

	P (bar)	10	15	17,5	20	25	30	35	40
POMP 1	dP (bar)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	H ₂ O (kg/s)	46,2	56,1	56,9	58,0	60,3	61,8	62,8	63,6
	P ₁ (MW)	0,015	0,017	0,018	0,019	0,0196	0,020	0,020	0,021
POMP 2	dP (bar)	11,4	16,4	18,9	21,4	26,4	31,4	36,4	41,4
	Solvent (kg/s)	5608	4876	4437	4169	3950	3803	3633	3438
	P ₂ (MW)	7,10	8,89	9,32	9,91	11,59	13,27	14,69	15,81
POMP 3	dP (bar)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Solvent (kg/s)	5708	4981	4566	4326	4110	3971	3805	3605
	P ₃ (MW)	2,85	2,49	2,28	2,16	2,06	1,99	1,90	1,80
TOTAAL	P ₁ +P ₂ +P ₃ (MW)	9,98	11,40	11,53	12,09	13,67	15,28	16,61	17,63

Tabel 12.20: Warmtewisselaars

APPARAA T	WARME STROOM	T in °C T uit °C	Q (MW)	THETA	A (m ²)
	KOUDE STROOM	T in °C T uit °C			
H1	gas	400 310	49	0,37	7611
	gas	168 330			
H2	gas	310 225	43	0,40	3772
	water	215 215			
H3	gas	225 182	21,7	0,26	5216
	water	215 125			
H4	gas	182 120	108	0,44	1320
	water/ stoom	110 110			
H5	gas	120 100	35	0,77	2841
	water	20 45			
H6	stoom/ water	230 230	19	1	422
	water/ stoom	215 215			

H7	gas	400 330	12	0,35	4633
	gas	215 330			
H8	gas/ water	102 70	330	0,49	6321
	water	60 80			
H9	niet berekend				
H10	stoom/ water	125 125	363	1	9335
	water/ stoom	110 110			
H11	niet berekend				
H12	stoom/ water	225 100	26,2	0,08	1126
	water	80 211			

Tabel 12.21: Molbalans voor CO-shift (in kmol/s)

	IN	OMZETTING	UIT
CO ₂	1,922	+ 1,840	3,762
CO	2,044	- 1,840	0,204
H ₂ O	5,626	- 1,840	3,786
H ₂	0,356	+ 1,840	2,196
INERT	5,054	0	5,054
TOTAAL	15,002	0	15,002

Tabel 12.22: Molbalans voor absorber kolom (in kmol/s)

	IN	OMZETTING	UIT
H ₂ O (g)	0,626	+ 0,201	0,827
CO ₂ (g)	3,762	- 3,574	0,188
INERT (g)	7,453	0	7,453
K ₂ CO ₃ (l)	5,286	- 3,574	1,712
KHCO ₃ (l)	5,947	+ 7,148	13,095
H ₂ O (l)	187,284	- 3,775	183,509
TOTAAL	210,358	- 3,574	206,784

Tabel 12.23: Molbalans voor flash drum (in kmol/s)

	IN	OMZETTING	UIT
H ₂ O (g)	0	+ 4,123	4,123
CO ₂ (g)	0	+ 1,787	1,787
K ₂ CO ₃ (l)	1,712	+ 1,787	3,499
KHCO ₃ (l)	13,096	- 3,574	9,522
H ₂ O (l)	183,509	- 2,336	181,173
TOTAAL	198,317	+ 1,787	200,104

Tabel 12.24: Molbalans voor stripper (in kmol/s)

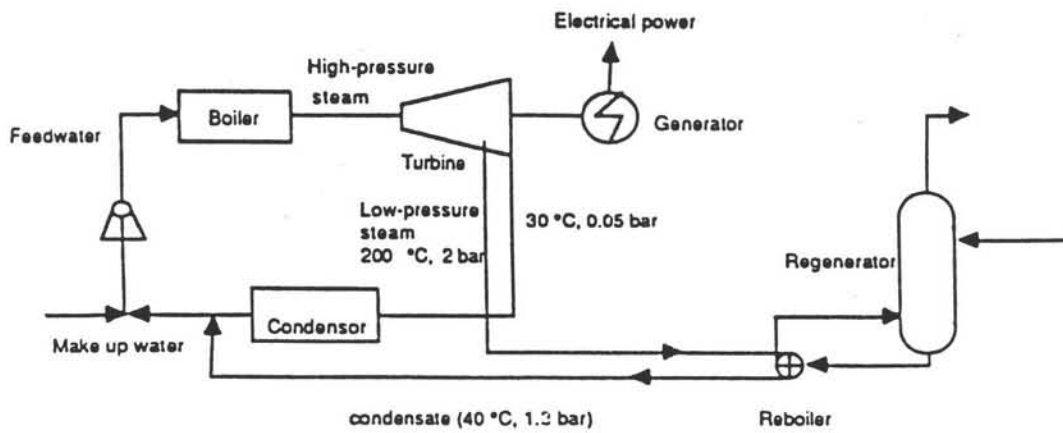
	IN	OMZETTING	UIT
H ₂ O (g)	0	+ 6,599	6,599
CO ₂ (g)	0	+ 1,787	1,787
K ₂ CO ₃ (l)	3,499	+ 1,787	5,286
KHCO ₃ (l)	9,522	- 3,574	5,948
H ₂ O (l)	192,096	- 4,812	187,284
TOTAAL	205,117	+ 1,787	206,904

Tabel 12.25: Carbonbalans voor CO-shift en WKC proces (in kmol/s)

	IN	UIT ABSORBER	UIT DRUM
CO ₂	1,922	0,188	3,574
CO	2,044	0,204	0
CH ₄	0,047	0,047	0
C _n H _m	0,019	0,019	0
TOTAAL	4,032	0,458	3,574

Tabel 12.26: Carbonbalans voor het totale systeem van optie 3 (in kmol/s)

	ZONDER VERWIJDERING	MET VERWIJDERING
AANVOER C- UIT GAS	4,070	0,496
AANVOER C- UIT AARDGAS	0,427	0,427
TOTAAL	4,497	0,923



Figuur 13.1: Integratie van een chemisch absorptie-proces in een elektriciteitscentrale [13.1]

TABLE 3. POWER PLANT EFFICIENCY COMPARISON FOR POWER PLANTS INTEGRATED WITH THE CO₂ RECOVERY SYSTEM

Fuel type	Efficiency ^(a) , ^(b) , ^(c) , (%)	
	Integrated plant using low-pressure steam from P.P. in reboiler	Non-integrated plant using thermal energy from fuel directly
Coal	0.349	0.137
Oil	0.355	0.189
Gas	0.363	0.244

^(a) Assuming a conventional power plant efficiency of 38%.

^(b) Assuming the efficiencies of boiler and reboiler are 90% and 85%, respectively.

^(c) Assuming the CO₂ removal efficiency is 90%.

Tabel 13.1: Centrale-rendementen met geïntegreerde CO₂-verwijdering [13.4]

13 Warmte-integratie

13.1 Het onttrekken van warmte uit gasgestookte centrales

De CO₂-verwijdering met de in dit verslag behandelde technieken vraagt veel warmte. De benodigde vermogens voor de regeneratie van de solvents liggen in de orde van enige honderden Megawatt. Deze warmte is benodigd op een temperatuur van circa 125°C. Dit is laagwaardige warmte, en kan, met relatief weinig rendementsverlies, door aftappen van de stoomcyclus van de centrale verkregen worden. De condensatiewarmte van deze stoom wordt gebruikt voor de solvent regeneratie in de reboilers van de stripperkolommen. De afgetapte stoom levert in de stoomturbine slechts een gering verlies aan asvermogen. Deze aftap wordt o.a. door Turkenburg e.a. [13.1] en Cheng en Steinberg [13.4] voorgesteld (figuur 13.1). In deze manier rapporten kost de CO₂-verwijdering 5 tot 8%-punt van het centralerendement.

Een vergelijking tussen het verkrijgen van de reboilerwarmte door stoom uit de stoomcyclus af te tappen en het verkrijgen van deze warmte door het direct verstoken van een brandstof is gegeven in tabel 13.1. De tabel geldt voor een CO₂-verwijdering van 90%. Hieruit blijkt dat direct stoken van de reboiler zeer nadelig is voor het centrale-rendement.

Stoomaftap ten behoeve van de CO₂-verwijderings installatie is vergelijkbaar met de reeds toegepaste aftap ten behoeve van voorverwarming van ketelvoedingwater. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat het onttrekken van warmte aan de water/stoomcyclus, zonder grote rendementsdaling, niet zo eenvoudig is als het lijkt. Zeker bij deze grote hoeveelheden stoomaftap kunnen hele turbinetrajecten verdwijnen.

Hendriks, Blok en Turkenburg verwachten in hun studie [13.1] een rendementsdaling door de integratie van chemische absorptie voor een kolencentrale van 40% naar 29,3%, voor een gascentrale een daling van 48% naar 41,6% (tabel 13.2). Verder hebben zij een CO₂-verwijdering in een kolenvergassing-STEG geïntegreerd, waardoor het rendement daalt van 43,6% naar 38,1% (tabel 13.3). In dit geval maakt de CO₂-verwijdering gebruik van de CO-shift en fysische absorptie met Selexol.

In bijlage 6 is de in dit rapport gebruikte berekening van de rendementsdaling van de centrale als gevolg van de stoomaftap gegeven.

	COAL PLANT		GAS PLANT	
	without recovery	with recovery	without recovery	with recovery
Fuel input (MW)	1,500	1,500	1,250	1,250
Power loss by steam extraction (MW _e)		-119		-59
Gross capacity (MW _e)	600	481	600	541
Power demand pumping etc. (MW _e)		-6		-3
Power demand for compression (MW _e)		-35		-17
Net capacity (MW _e)	600	440	600	520
Overall efficiency (LHV, %)	40	29.3	48	41.6
Recovered carbon dioxide (kton/yr)		2,740		1,360
Plant investment costs (million)	1,200	1,200	750	750
MEA-absorption unit (million)		280		161
Compressor (million)		120		60
Total investment costs (million)	1,200	1,600	750	970
Specific investment costs (Dfl/kW _{net})	2,000	3,640	1,250	1,870
Plant O&M costs (million/yr)	44	44	18	18
Additional O&M costs (million/yr)		13		7
MEA costs (million/yr)		18		9
Total O&M costs (million/yr)	44	76	18	34
Specific O&M costs (Dfl/kW _{net} .year)	74	172	30	64
Yearly exploitation at 6000 running hours				
Capital costs (million/yr)	77	102	48	62
O&M costs (million/yr)	44	76	18	34
Fuel costs (million/yr)	130	130	162	162
Electricity price (Dct/kWh)	7.0	11.7	6.3	8.3
Costs of carbon dioxide recovery (Dct/kWh)		4.7		2.0
Avoided carbon dioxide (kton/yr)		1,930		1,160
Cost effectiveness (Dfl/ton CO ₂ avoided)		64		52

Tabel 13.2:

Energiebalans en kosten-berekening van CO₂-verwijdering bij een conventionele gas- en kolengestookte centrale [13.1]

	without recovery	with recovery
Fuel input (MW _e)	1,630	1,630
Syngas production (MW _e)	1,316	1,206
Syngas cooler steam production (MW _e)	302	302
HRSg steam production (MW _e)	352	321
Gross power	802	747
Gas turbine power (MW _e)	480	440
Steam turbine power (MW _e)	322	307
Internal power demand (MW _e)	-92	-92
Power demand for selexol pumping (MW _e)		-9
Power demand for compression (MW _e)		-24
Net capacity (MW _e)	710	620
Overall efficiency (LHV, %)	43.6	38.1
Recovered carbon dioxide (kton/year)		2,910
Plant investment costs (million)	1,560	1,560
Shift reactor, excl. catalysts (million)		50
Selexol absorption unit (million)		90
Compressor (million)		92
Total plant investment cost (million)	1,560	1,790
Plant investment costs (Dfl/kW _{net})	2,200	2,890
Plant O&M costs (million/yr)	57	57
Additional O&M and chemicals (million/yr)		11
Catalysts (million/yr)		2
Total plant O&M costs (million/yr)	57	70
Specific plant O&M costs (Dfl/kW _{net} .year)	80	112
Yearly exploitation at 6000 running hours		
Capital costs (million/yr)	100	115
O&M costs (million/yr)	57	70
Fuel costs (million/yr)	141	141
Electricity price (Dct/kWh)	7.0	8.7
Costs of carbon dioxide recovery (Dct/kWh)		1.7
Avoided carbon dioxide (kton/year)		2,490
Cost effectiveness (Dfl/ton CO ₂ avoided)		26

Tabel 13.3:

Energiebalans en kosten-berekening van CO₂-verwijdering bij een kolenvergassing-STEg [13.1].

13.2 Een vergelijking van CO₂-verwijdering in kolengestookte centrales met die in aardgasgestookte centrales.

Zonder al te diep op het kolenvergassingsproces in te gaan wordt de vergelijking gemaakt tussen de CO₂-verwijdering in een kolengestookte centrale en die in een aardgasgestookte centrale. De rookgassen van een conventionele kolengasgestookte centrale hebben een hogere CO₂-concentratie (8%-15%) dan die van een aardgasgestookte centrale. Hierdoor is toepassing van een fysische absorbent voor CO₂-verwijdering in een kolengasgestookte centrale aantrekkelijker dan een chemische absorbent. De kolenvergassing zelf vindt plaats onder hoge druk (20 tot 50 bar) [13.6], het synthese gas dat hierbij ontstaat bevat een hoge concentratie CO₂. Als de in het synthese gas aanwezige CO wordt omgezet in CO₂ met behulp van de CO-shift (hoofdstuk 7) stijgt de concentratie CO₂ tot circa 40%. Deze gascondities maken het aantrekkelijk een fysische absorbent te gebruiken die relatief weinig energie vraagt, en dus een kleinere rendementsdaling van de centrale tot gevolg heeft.

Wordt voor de verbranding van kolengas gebruik gemaakt van pure zuurstof, dan ontstaat een afgas dat bijna volledig uit kooldioxide bestaat. Deze kooldioxide kan vloeibaar worden gemaakt door compressie tot 70 bar en afkoeling tot omgevingstemperatuur en is dan geschikt voor opslag. Ook is het mogelijk deze kooldioxide na ontzwaveling te gebruiken voor Enhanced Oil Recovery.

De theoretisch minimaal benodigde scheidingsenergie [13.3] voor CO₂-verwijdering uit de rookgassen van een kolengasgestookte centrale en die uit het synthese gas verhouden zich als 50 : 30 Wh/kg CO₂. De volume concentratie CO₂ in de beide gassoorten verhouden zich als 12% : 42%. Een lagere CO₂-concentratie in de gassen vraagt meer energie voor de verwijdering van deze kooldioxide. Uit energetisch oogpunt is de verwijdering van kooldioxide het voordeligst na de CO-shift met behulp van een fysische absorbent.

De CO₂-verwijdering in een KV-STEG centrale gaat met minder energiegebruik gepaard dan die in een gasgestookte centrale, omdat in de KV-STEG centrale, door hoge druk en de hoge CO₂-concentratie in het gas, CO₂-verwijdering eenvoudiger is.

Horn en Steinberg [13.5] hebben in de V.S. onderzoek gedaan aan een 1000 MW kolenvergassingscentrale met zuivere zuurstof in de verbranding. De conclusie van dit onderzoek is dat CO₂-verwijdering op dit soort installaties, in vergelijking met die bij aardgasgestookte centrales, de economisch en ecologisch meest acceptabele methode is voor kooldioxide-emissie controle. In Nederland hebben Hendriks, Blok en Turkenburg [13.2] eenzelfde onderzoek gedaan aan een 710 MWe kolenvergassing-STEG. Hun conclusie was dat bij toepassing van een fysische absorbent voor CO₂-verwijdering het rendement van de centrale terugloopt van 43,6% naar 38,1%.

De hoofdoorzaken van het afnemen van het rendement van de centrale zijn de kleinere volumestroom door de gasturbine als gevolg van CO₂-verwijdering voor de verbranding, het produceren van zuivere zuurstof voor bereiding en verbranding van kolengas en de compressie van de afgescheiden kooldioxide voor verdere verwerking.

Optie 1	CONVENTIONEEL		STEG	
	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering
Energie-inhoud brandstofstroom gebaseerd op de stookwaarde (MW)	950	950	1100	1100
Gevraagde thermische vermogen (MW _{th})	0	440	0	455
Vermogenverlies door stoomaf-tap (MW _e)	0	86	0	58
Netto vermogen (MW _e)	385	300	485	428
Overall rendement (LHV, %)	40,5	31,5	44,2	38,9

Tabel 13.4: Vermogen en rendementen optie 1

Optie 2	CONVENTIONEEL		STEG	
	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering
Energie-inhoud brandstofstroom gebaseerd op de stookwaarde (MW)	755	755	880	880
Gevraagde thermische vermogen (MW _{th})	0	745	0	650
Vermogenverlies door stoomaf-tap (MW _e)	0	110	0	95
Netto vermogen (MW _e)	330	220	390	295
Overall rendement (LHV, %)	43,8	29,5	44,2	33,4

Tabel 13.5: Vermogen en rendementen optie 2

13.3 Berekeningen

In tabel 13.4, 13.5 en 13.6 zijn de rendementen van de in dit verslag bestudeerde installaties gegeven. De integratie van de CO₂ is berekend voor een conventionele- en een STEG-centrale met het rekenschema in bijlage 6. Bij elke optie is dezelfde hoeveelheid hoogovengas toegevoerd. Er is gerekend in elke optie met hoogovengas van minimale stookwaarde, waarbij de volumestromen maximaal zijn. De verschillen in de energie-inhoud van de stromen zijn veroorzaakt door de behandeling die het gas ondergaat bij optie II en optie III voordat het de centrale ingaat.

De rendementsdaling door integratie is bij de drie opties kleiner voor de STEG dan voor de conventionele centrale, ondanks het feit dat de gevraagde aftapvermogens vergelijkbaar zijn. Dit komt doordat in de STEG-cyclus het grootste aandeel in de vermogensopwekking bij de gasturbine ligt. Aangezien dit vermogen niet door de aftap aangetast wordt, blijft dit gedeelte van het totale centrale-vermogen onveranderd.

De aftap van stoom voor de processen uit de stoomcyclus van de STEG heeft een vergelijkbare rendementsdaling als bij de conventionele centrale. Aangezien het aandeel van de stoomcyclus in het totale vermogen bij de STEG maar 40% uitmaakt, is de rendementsafname van de STEG beduidend lager.

Het gevraagde thermische vermogen is bij optie 2 het grootst. In deze optie is de beschikbare brandstofstroom het kleinst. Deze optie geeft de grootste rendementsdaling te zien van de drie opties bij de conventionele centrale en bij de STEG. De integratie in de STEG vraagt een zeer grote aftap van stoom. Dit heeft een rendementsdaling van 10,8%-punt tot gevolg, van 44,2% naar 33,4%.

Optie III werkt bij 19,6 bar. Om deze reden is dit proces alleen toegepast op een STEG, waar een deel van de compressiearbeid teruggewonnen kan worden. Het benodigde compressorvermogen voor dit proces is verrekend in het rendement. Met integratie daalt het rendement van 44,2% naar 33,4%, een daling van 6,3 %-punt.

Optie I heeft de beste rendementen voor de conventionele en voor de STEG centrale. Dit ondanks het feit dat er bij dit proces 5% van de brandstofstroom wordt afgetapt voor katalytische verbranding en waarmee geen elektriciteit opgewekt kan worden. Het rendement van de geïntegreerde CO₂-verwijdering is 38,9%, een daling van 5,3% ten opzicht van de STEG zonder CO₂-verwijdering.

Bij deze berekeningen is uitgegaan van dezelfde toegevoerde hoeveelheid hoogovengas voor elke optie. Met optie I is hieruit het grootste vermogen te behalen. Deze optie verdient energetisch gezien dus de voorkeur.

Optie 3	STEG	
	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering
Energie-inhoud brandstofstroom gebaseerd op de stookwaarde (MW)	990	990
Gevraagde thermische vermogen (MW _{th})	0	540
Vermogenverlies door stoomaf-tap (MW _e)	0	65
Netto vermogen (MW _e)	440	375
Overall rendement (LHV, %)	44,2	37,9

Tabel 13.6: Vermogen en rendementen optie 3

13.4 Conclusie

De onttrekking van warmte aan de water/stoom-cyclus van de centrale leidt tot een kleinere rendementsdaling dan het geval zou zijn bij externe energie aanwending, en geniet dus de voorkeur.

De rendementsdaling van de hoogovengasgestookte STEG door de integratie van de CO₂-verwijdering is bij optie I het kleinst.

Het rendement van de hoogovengasgestookte STEG zonder stoomaftap is 44,2%. Met integratie daalt het rendement tussen de 5,3%-punt (optie I) en de 10,8% punt (optie II).

Bij de conventionele centrale is de rendementsafname groter: bij optie I bedraagt deze 9,0%, bij optie II 14,3%. De optie III wordt niet op een conventionele centrale toegepast.

Literatuur

- [13.1] Hendriks C.A., Blok K., Turkenburg W.C., The recovery of carbon dioxide from power plants, symposium "climate and Energy", Utrecht, Spetember 27 1989, Kluwer Dordrecht.
- [13.2] Hendriks C.A., Blok K., Turkenburg W.C., "*Technology and cost of recovering and storing carbon dioxide from an integrated-gasifier combined-cycle plant*", Dept. of Science, Technology and Society, University of Utrecht.
- [13.3] Ruiten J.P., Voordracht voor de commissie Milieu dd 17-5-1990, CO₂-verwijderingstechnieken.
- [13.4] Cheng H.C., Steinberg M., "A study on the systematic control of CO₂ emissions from fossile-fuel power plants in the U.S.", *Environmental progress* (vol.5, No.4) november 1986.
- [13.5] Horn, F.L. en Steinberg, M., "*A carbon dioxide power plant for total emission control and enhanced oil recovery*", BNL 30046, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y. august 1981.
- [13.6] Woudstra T.H., "*Integratie van kolenvergassing in de elektriciteitsproductie*", *Elektrotechniek* 68 (1990) 1 (januari).

Tabel 14.1: Optie beoordelingscriteria in combinatie met een conventionele centrale.

Optie	% CO ₂ verwijdering	CO ₂ verwijderd (kmol/s) (kg/s)	Bijgemengd aardgas (kmol/s)	Netto vermogen (MW)	Thermisch rendement (%)	Totaal rendement (%)	Bruto regeneratie energie (MW)	Specifieke bruto regeneratie (MJ/kg CO ₂)	Netto regeneratie energie (MW)	Specifieke netto regeneratie (MJ/kg CO ₂)
1	90	3,89 171	0,26	300	31,5	27,9	440	2,57	70 +14 *	0,49
2	90	3,65 161	0,04	223	29,5	27,2	746	4,63	110	0,68
3	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt

* Gasaftap voor de katalytische verbranding.

Tabel 14.2: Optie beoordelingscriteria in combinatie met een STEG centrale.

Optie	% CO ₂ verwijdering	CO ₂ verwijderd (kmol/s) (kg/s)	Bijgemengd aardgas (kmol/s)	Netto vermogen (MW)	Thermisch rendement (%)	Totaal rendement (%)	Bruto regeneratie energie (MW)	Specifieke bruto regeneratie (MJ/kg CO ₂)	Netto regeneratie energie (MW)	Specifieke netto regeneratie (MJ/kg CO ₂)
1	90	4,05 178	0,41	427	38,9	33,8	455	2,56	36 +23 *	0,33
2	90	3,80 167	0,18	295	33,4	28,3	651	3,90	95	0,57
3	79,5	3,57 157	0,39	375	37,9	35,7	476	3,03	62	0,39

* Gasaftap voor de katalytische verbranding.

14 Proceskeuze

In dit verslag is gekeken naar de mogelijkheid om 90% CO₂ te verwijderen uit de afgassen van een met hoogovengas gestookte elektriciteitscentrale. Het onderzoek is gesplitst in drie opties, namelijk:

- CO₂ verwijdering na de centrale
- CO₂ verwijdering vóór en na de centrale
- CO₂ verwijdering vóór de centrale

Iedere optie is zo mogelijk uitgewerkt voor zowel een conventionele- als een STEG-centrale. Bij elke optie is gelet op de procesintegratie en de optimalisering van de deelsystemen.

Om te bepalen welke optie energetisch (en economisch) het meest geschikt is voor de CO₂ verwijdering zijn een aantal beoordelingscriteria opgesteld. Deze beoordelingscriteria zijn te vinden in de tabellen 14.1 en 14.2.

Deze tabellen laten duidelijk zien dat optie I in combinatie met een STEG-centrale de beste verwijderingstechniek bevat. Deze combinatie heeft namelijk:

- 90% CO₂-verwijdering;
- het hoogste centrale rendement (38,9 %);
- het hoogste netto centrale vermogen (427 MW);
- het laagste energieverbruik per kg verwijderde CO₂.

Het beste proces (optie I) bestaat uit een STEG centrale en een CO₂ absorptie proces met hoog geconcentreerd MDEA (Methyl Di-Ethanol Amine) als oplosmiddel. De beschrijving van dit proces staat in hoofdstuk 10.

Voor toepassing van dit proces in de praktijk wordt aanbevolen om grondig onderzoek te verrichten naar de promotoren en corrosie inhibitoren van de MDEA-oplossing.

Deel 5

15 Conclusies en aanbevelingen

15.1 Conclusies

Het onderzoek is gesplitst in drie opties. Bij alle opties wordt de benodigde regeneratiewarmte onttrokken aan de stoomcyclus van de energiecentrale. Door deze integratie komt maar een klein deel van de benodigde reboilerwarmte ten laste van het elektrisch vermogen van de centrale.

Het onderzoek leidt tot de onderstaande conclusies.

Optie I:

Voor verwijdering van CO₂ uit het afgas na een centrale blijkt een absorber/stripper proces uit energetisch en technisch oogpunt het meest te voldoen. Als solvent blijkt een 50 gew.% MDEA oplossing in water de beste eigenschappen te bezitten. Absorptie geschiedt bij 1,2 bar en 40 °C, strippen bij 1,2 bar en 110 °C.

Om aan de eis van 90% CO₂ verwijdering te voldoen moet in deze optie 171 kg CO₂/s geabsorbeerd worden. Per saldo is per kilogram te verwijderen CO₂ respectievelijk 2,56 MJ en 2,57 MJ reboilerwarmte nodig. Door de procesintegratie van het absorptie-desorptie proces met de centrale, neemt het thermisch rendement af van 40,5% naar 31,5% (conv.) en van 44,2% naar 38,9% (STEG). Het uiteindelijke (totaal) rendement, waarin pomp- en compressiekosten geheel zijn meegenomen, bedraagt voor een conventionele centrale 27,9% en voor een STEG centrale 33,8%. Het uiteindelijk geleverde vermogen is respectievelijk 266 MW en 370 MW.

Optie II:

In deze optie wordt CO₂ geabsorbeerd voor en na de centrale. Voor beide typen centrales wordt chemische absorptie met alkanolaminen toegepast. Bij de conventionele centrale wordt voor en na de centrale een 15 wt.% MEA-oplossing gebruikt. De werkcondities bij absorptie zijn 1,2 bar en 40 °C, bij strippen 1,2 bar en 110 °C. Bij de STEG-centrale wordt voor de centrale een 50 wt.% MDEA-oplossing en na de centrale een 15 wt.% MEA-oplossing toegepast. De werkcondities voor de eerste absorptie zijn 3 bar en 40 °C en voor de tweede absorptie 1,2 bar en 40 °C, strippen gebeurt bij 1,2 bar en 110 °C.

Om aan de eis te voldoen van 90% CO₂-verwijdering wordt bij de conventionele centrale 161 kg/s en bij de STEG-centrale 167 kg/s verwijderd. De benodigde reboilerenergie bedraagt circa 4,6 MJ per kg CO₂. De reboilerenergie wordt afgetapt uit de stoomcyclus van de

centrale. Het thermisch rendement van de conventionele centrale neemt hierdoor af van 43,8% tot 29,5% en van de STEG-centrale van 42,4% tot 33,4%. De totale rendementen worden 27,2% en 28,3%. Het uiteindelijk geleverde vermogen is respectievelijk 199 MW en 233 MW.

Optie III:

In deze optie wordt CO₂ gas vóór een elektriciteitscentrale afgescheiden. Optie III bestaat uit een CO-shift proces, een warm kalium carbonaat absorptieproces en een STEG centrale. Met het CO-shift proces wordt eerst 90 % van het (in het hoogovengas aanwezige) CO omgezet in CO₂ bij 19,5 bar en 400 °C. Daarna wordt 95 % van het aanwezige CO₂ geabsorbeerd met een warm kalium carbonaat proces. De absorberwerkdruk is 17,5 bar bij circa 110 °C. De stripper kolom werkt bij 1,2 bar op circa 110 °C. De verwijderde hoeveelheid CO₂ is 3,57 kmol/s (157 kg/s). Door de combinatie van het CO-shift proces (stookwaarde daling) en de CO₂ verwijdering (stookwaarde stijging) verandert de stookwaarde van het doorgestroomde gas niet (3,5 MJ/m³).

Door de hoge gasdruk wordt een STEG centrale toegepast. Bijmenging met aardgas (0,39 kmol/s) is nodig om de gewenste stookwaarde van een STEG centrale (5 MJ/m³) te bereiken. Dit aardgas levert 9,5% van de totale (ongezuiverde) CO₂-emissie.

Door de procesintegratie van het absorptie-desorptie proces met de STEG centrale daalt het thermisch rendement van 42,5 % naar 37,9 %. Voor de CO₂ verwijdering is 3,03 MJ reboilerwarmte per kg verwijderde CO₂ nodig. Als ook het compressie- en pomp vermogen voor het proces in rekening wordt gebracht, dan wordt het uiteindelijke (totaal) rendement van de centrale 35,7 %. Het uiteindelijk geleverde vermogen met CO₂ verwijdering is 353,5 MW. Uiteindelijk wordt met deze optie slechts 79,5 % van de totale CO₂-emissie verwijderd.

15.2 Aanbevelingen

- De afgelopen tien jaren is in de chemische industrie veel onderzoek gedaan naar de verbetering van chemische solvents. De door Dow ontwikkelde Gas/spec solvents blijken een duidelijke verbetering te zijn ten opzichte van de gewone MDEA-oplossingen. Indien deze solvent (i.c. Gas/spec FT1) toegepast wordt in optie I kan het proces nog aanzienlijk verbeterd worden. Dit geldt eveneens voor optie II.
- Exxon Chemical heeft de laatste jaren een nieuw warm kalium carbonaat proces met "hindered-amine" ontwikkeld waarbij tot 30% van de regeneratie warmte kan worden bespaard. Toepassing van dit proces bij optie III zal tot een hoger overall rendement van het proces leiden.

Bijlagen

Inhoudsopgave

1	Gassamenstellingen	1
1.1	Inleiding	1
1.2	Gasstromen naar de centrale zonder CO ₂ -verwijdering (Optie I)	3
1.2.1	Conventionele centrale	3
1.2.2	STEG	4
1.3	Gasstromen met absorptie voor en na de verbranding (Optie II)	5
1.3.1	Conventionele centrale	6
1.3.2	STEG	7
1.4	Samenstelling verbrandingsgassen na CO-shift en absorptie (Optie III)	9
1.4.1	Conventionele centrale	10
1.4.2	STEG	11
	Literatuur	
2	Rekenmethoden	13
2.1	Warmtewisseling	13
2.1.1	Inleiding	13
2.1.2	De berekeningsmethode	14
2.1.3	Gebruikte literatuurwaarden	16
2.2	Pompen	17
2.3	Compressoren	18
	Literatuur	
3	Optie I, absorber en stripper kolommen	24
3.1	Dimensionering absorber/stripper	24
3.1.1	Bepaling van de kolomdiameter	24
3.1.2	Bepaling van de kolomhoogte	25
3.1.3	Bepaling van het drukverlies over de pakking	27
3.1.4	Bepaling totale kolomhoogte	28
3.2	Stofgegevens	29
3.3	Resultaten voorbeeldberekening	31
3.4	Resultaten absorberberekening	32
3.5	Resultaten stripperberekening	35
	Literatuur	
4	Optie II, rekenmethoden, gegevens en resultaten	38
4.1	Rekenmethode	38
4.1.1	De evenwichtslijn	38
4.1.2	De werklijn	38
4.1.3	De energiebehoefte in de reboiler	39
4.1.4	Het theoretische aantal schotels	40

4.2	Rekenschema kolomdimensionering	41
4.2.1	Keuze van het type vullichaam en zijn afmetingen	41
4.2.2	Bepaling van de flooding grens	41
4.2.3	Bepaling van de kolom diameter	42
4.2.4	Het drukverlies over het gepakte bed	42
4.2.5	De overall hoogte van de overdrachtstrap HTU_{og}	43
4.2.6	De theoretische schotelhoogte: HETP	43
4.2.7	Bepaling totale kolom hoogte	44
4.3	Resultaten van de evenwichts berekeningen voor optie II	45
4.3.1	Procescondities	45
4.3.2	Evenwichtslijnen	45
4.3.3	Vloeistofcirculatie	46
4.3.4	Reboiler duty	46
4.3.5	Pomp arbeid	46
4.3.6	Compressor arbeid	47
	Literatuur	
5	Optie III	49
5.1	Programma CO-shift	50
5.2	Resultaten absorber/stripper berekening	51
	Literatuur	
6	Centrale rendement	52
6.1	Berekening van rendementen	52
6.1.1	Berekening van het thermische rendement van een hoogovengasgestookte gasturbine in vergelijking met een aardgasgestookte gasturbine	52
6.1.2	Berekening van het thermische rendement van een STEG gestookt op hoogovengas	53
6.1.3	Berekening aan de rendementsafname door stoomaftap voor het CO ₂ -verwijderingsproces	55
6.2	Berekening van de stoomcyclus	55
6.2.1	Enthalpie	55
6.2.2	Entropieberekening van de verbrandingsgassen	58
	Literatuur	

Bijlage 1

Figuur 1.1: Samenstelling hoogovengas, gegeven door n.v. UNA.

HOOGOVENGAS

	Referentie stookwaarde	minimum stookwaarde	maximum stookwaarde
Stookwaarde (kJ/Nm ³)	4400	3454	5000
Dichtheid (kg/Nm ³)	1,30	1,35	
Samenstelling (vol.%)			
CO ₂	19,0	20,5	18,8
CO	23,0	21,8	20,3
H ₂	7,0	3,8	9,0
N ₂	49,4	53,3	48,7
CH ₄	1,4	0,5	2,8
CnHn	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>	<u>0,4</u>
	100,0	100,0	100,0
Aangeboden hoeveelheid (Nm ³ /s)			
maximaal	165	210	145
normaal	140		
minimaal	30		

Bijlage 1: Gassamenstellingen

1.1 Inleiding

Uitgegaan is van de door de U.N.A. opgegeven samenstellingen (zie tabel 1.1).

Voor de conventionele centrale in Velsen wordt de stookwaarde van het gas opgevoerd tot $4,4 \text{ MJ/Nm}^3$, welke waarde hier ook gekozen wordt.

De Wobbe-index [1.1] is het quotiënt van de calorische bovenwaarde en de wortel uit de dichtheid van lucht d :

$$W = \frac{H_s}{\sqrt{d}} \quad (1.1)$$

met

$$d = \frac{\rho_g}{\rho_l} \quad (1.2)$$

Het verschil tussen de calorische onderwaarde (stookwaarde) en de calorische bovenwaarde is de verdampingswarmte van chemisch gevormd water.

Een deel van de afgassen (voornamelijk bestaand uit N_2) kan teruggevoerd worden om de vlamtemperatuur te beïnvloeden. Hier worden de inerte afgassen als alleen N_2 beschouwd.

De theoretische vlamtemperatuur wordt, indien er geen rekening wordt gehouden met dissociatie ($>1500 \text{ }^\circ\text{C}$), bepaald door de volgende vergelijking [1.1]:

$$T = \frac{H_i}{C_{pm} \cdot q_{tot}} \quad (1.3)$$

waarin:

T = theoretische vlamtemperatuur ($^\circ\text{C}$);

H_i = warmte-inhoud verbrandingsgassen (kJ/m^3 , bij volledige verbranding is dit gelijk aan de calorische onderwaarde);

C_{pm} = gemiddelde soortelijke warmte ($\text{kJ/m}^3 \cdot \text{K}$);

q_{tot} = hoeveelheid verbrandingsgassen (m^3/m^3).

In de drie bestudeerde opties worden de berekeningen alleen uitgevoerd voor het hoogovengas met minimale stookwaarde. De gasstromen zijn dan maximaal.

Hoogovengas (minimale stookwaarde)

Normaalcondities: $T_1 = 0^\circ\text{C};$
 $p_1 = 1,013 \text{ bar}.$

Samenstelling:

	vol%	mol/s
CO_2	20,5	1920,3
CO	21,8	2042,1
H_2	3,8	356,0
N_2	53,3	4992,8
CH_4	0,5	46,8
C_nH_m	0,2	18,7

Gemiddelde molmassa: $m_1 = 30,3 \text{ kg/kmol}$

Dichtheid: $\rho_1 = 1,35 \text{ kg/m}^3$

Debiet: $210,0 \text{ Nm}^3/\text{s}$
 $283,7 \text{ kg/s}$
 $9,4 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_i = 3,5 \text{ MJ/Nm}^3 = 77,3 \text{ MJ/kmol}$

Energieinhoud ingaande gasstroom: 724 MW

1.2 Gasstromen naar de centrale zonder CO₂-verwijdering (Optie 1)

1.2.1 Conventionele centrale

(minimaal vereiste stookwaarde $H_i = 4,4 \text{ MJ/Nm}^3$)

Hoogovengas	min.	ref.	max.
H_i (MJ/Nm ³)	3,5	4,4	5,0
Wobbe-index	5,3	6,3	7,0
Bij te mengen aardgasfractie (vol%) om $H_i = 4,4$ te verkrijgen	2,8	0,0	0,0
Volume Aardgas (m ³)	5,9	0,0	0,0
Ingaande mengsel aardgas/hoogovengas			
(vol%)			
CO ₂	19,9	19,0	18,8
CO	21,2	23,0	20,3
H ₂	3,7	7,0	9,0
N ₂	51,8	49,4	48,7
O ₂	0,0	0,0	0,0
CH ₄	3,0	1,4	2,8
C _n H _m	0,4	0,2	0,4
Wobbe-index (MJ/Nm ³)	6,2	6,3	7,0
Totaal stroom mengsel (kmol/s)	18,7	13,8	13,2
Lucht/gas verhouding voor stoichiometrische verbranding	0,94	0,89	1,04
T_{vlam} (°C)	1483	1557	1636

Uitgaande gasstroom (afgassen)

(vol%)

CO ₂	24,6	25,2	22,5
N ₂	69,4	68,7	69,0
O ₂	0,0	0,0	0,1
H ₂ O	6,0	6,0	8,3

Totale stroom

afgassen (kmol/s)

17,6	12,8	12,3
------	------	------

1.2.2 STEG

De vereiste stookwaarde voor de STEG wordt bepaald door de eisen gesteld door de gasturbine aan de brandstof. Om de aanpassingen te minimaliseren wordt het hoogovengas bijgemengd met aardgas tot middencalorisch gas met een stookwaarde van 5,0 MJ/Nm³ (minimaal vereiste stookwaarde $H_i = 5,0$ MJ/Nm³).

Hoogovengas	min.	ref.	max.
H _i (MJ/Nm ³)	3,5	4,4	5,0
Wobbe-index (MJ/Nm ³)	5,3	6,3	7,0
Benodigde Aardgasfractie %	4,5	2,3	0,0
Volume Aardgas (m ³)	9,9	3,9	0,0

Ingaand mengsel aardgas/hoogovengas

CO ₂ (vol%)	19,6	18,6	18,8
CO (vol%)	20,9	22,5	20,3
H ₂ (vol%)	3,6	6,9	9,0
N ₂ (vol%)	51,0	48,3	48,7
O ₂ (vol%)	0,0	0,0	0,0
CH ₄ (vol%)	4,4	3,4	2,8
C _n H _m (vol%)	0,5	0,4	0,4
Wobbe-index	6,8	6,8	7,0

Er zijn hier twee molstromen per soort hoogovengas omdat er, als alternatief voor de luchtvermaat om de vlamtemperatuur te controleren, ook afgas teruggevoerd kan worden in de verbrandingskamer. Het afgas wordt hier als pure stikstof beschouwd.

Voor de bepaling van de overmaat lucht (terug te voeren afgas), is een vlamtemperatuur van 1100 °C gekozen, wat in moderne gasturbines een gangbare waarde is.

Lucht/gas verhouding	2,02	1,10	2,10	1,09	1,96	1,04
Totaal ingaande gasstroom (kmol/s)	29,6	29,7	23,3	23,4	19,1	19,2
Voor koeling terug te voeren N ₂ (kmol/s) (verwerkt in Totaal)	0	9,1	0	7,7	0	6,0
T _{vlam} (°C)	1101	1100	1100	1101	1101	1101

Uitgaande gasstroom

(vol%)

CO ₂	15,8	15,8	15,3	15,2	15,2	15,1
N ₂	72,6	79,4	72,5	79,7	72,3	79,2
O ₂	6,7	0,1	7,2	0,1	6,9	0,1
H ₂ O	4,8	4,8	5,0	5,0	5,6	5,6

Totaal uitgaande gastroom(kmol/s)	28,4	28,6	22,3	22,3	18,2	18,3
-----------------------------------	------	------	------	------	------	------

1.3 Gasstromen met absorptie voor en na de verbranding (Optie 2)

Na compressie : T₂ = 30,0°C;
 p₂ = 3,1 bar

Dichtheid: ρ₂ = 3,72 kg/m³

Debiet: 76,2 Nm³/s

Na 90% absorptie van de inkomende CO₂:

Samenstelling gereinigde hoogovengas:

	vol%	mol/s
CO ₂	2,5	191,2
CO	26,7	2042,1
H ₂	4,7	359,5
N ₂	65,3	4994,4
CH ₄	0,6	45,9
C _n H _m	0,2	15,3

Gemiddelde molmassa: $m_3 = 27,1 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $207,5 \text{ kg/s}$
 $7,6 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_i = 4,2 \text{ MJ/Nm}^3 = 94,1 \text{ MJ/kmol}$

Energie-inhoud ingaande gasstroom: 720 MW

Dit gas wordt verstoekt in een conventionele- en een STEG-centrale.

1.3.1 Conventionele centrale

Bijmengen met aardgas om tot een stookwaarde van $4,4 \text{ MJ/Nm}^3$ ($98,5 \text{ MJ/kmol}$) te komen:

$99,5\% \text{ hoogovengas} = 7,648 \text{ kmol/s}$

$0,5\% \text{ aardgas} = 0,038 \text{ kmol/s}$

Samenstelling van het in de conventionele centrale gestookte mengsel:

	vol%	mol/s
CO ₂	2,5	191,2
CO	26,7	2042,1
H ₂	4,7	359,5
N ₂	65,0	4994,4
O ₂	0,0	0,0
CH ₄	1,1	81,1
C ₂ H ₆	0,2	17,9
C ₃ H ₈	0,0	0,4
C ₄ H ₁₀	0,0	0,1

Conditie: $T_3 = 45^\circ\text{C}$;
 $p_3 = 1 \text{ bar}$

Gemiddelde molmassa: $m_3 = 27,1 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $203,3 \text{ m}^3/\text{s}$
 $7,686 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_1 = 4,4 \text{ MJ/Nm}^3 = 98,4 \text{ MJ/kmol}$

Energie-inhoud ingaande gasstroom: $756,5 \text{ MW}$

Na verbranding in de conventionele centrale met 5% overmaat lucht in de ingaande gasstroom (lucht/gasverhouding = 0,929):

Samenstelling verbrandingsgassen:

	vol%	mol/s
CO ₂	17,2	2351,7
N ₂	78,0	10635,7
O ₂	0,5	71,5
H ₂ O	4,2	577,3
Conditie afgas:	$T_4 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_4 = 1 \text{ bar}$	

Gemiddelde molmassa: $m_4 = 30,4 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $445,7 \text{ m}^3/\text{s}$
 $414,0 \text{ kg/s}$
 $13,636 \text{ kmol/s}$

Uitgaande stroom gecomprimeerd

Conditie: $T_5 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$
 $p_5 = 3 \text{ bar}$

Debiet: $114,6 \text{ m}^3/\text{s}$
 $414,0 \text{ kg/s}$
 $13,636 \text{ kmol/s}$

1.3.2 STEG

Bijmengen met aardgas om tot een stookwaarde van $5,0 \text{ MJ/Nm}^3$ ($112,0 \text{ MJ/kmol}$) te komen:

$$\begin{aligned} 97,6\% \text{ hoogovengas} &= 7,648 \text{ kmol/s} \\ 2,4\% \text{ aardgas} &= 0,184 \text{ kmol/s} \end{aligned}$$

Samenstelling van het in de STEG centrale gestookte mengsel:

	vol%	mol/s
CO_2	2,5	191,2
CO	26,0	2042,1
H_2	4,6	359,5
N_2	63,8	4994,4
O_2	0,0	0,0
CH_4	2,7	214,7
C_2H_6	0,4	27,6
C_3H_8	0,0	1,8
C_4H_{10}	0,0	0,6

Conditie: $T_3 = 45^\circ\text{C};$
 $p_3 = 3 \text{ bar}$

Gemiddelde molmassa: $m_3 = 26,9 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $69,1 \text{ m}^3/\text{s}$
 $7,832 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_1 = 5,0 \text{ MJ/Nm}^3 = 112,6 \text{ MJ/kmol}$

Energie-inhoud ingaande gasstroom: $881,8 \text{ MW}$

Na verbranding in de gasturbine met $8,96 \text{ kmol N}_2$ als koelmedium in de ingaande gasstroom (lucht/gasverhouding = 1,060):

Samenstelling verbrandingsgassen:

	vol%	mol/s
CO_2	10,5	2511,1
N_2	85,8	20512,9
O_2	0,0	3,6
H_2O	4,2	882,0

Conditie afgas: $T_4 = 120^\circ\text{C}$;
 $p_4 = 1 \text{ bar}$

Gemiddelde molmassa: $m_4 = 29,3 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $781,5 \text{ m}^3/\text{s}$
 $700,8 \text{ kg/s}$
 $23,910 \text{ kmol/s}$

Uitgaande stroom gecompriemd

Conditie: $T_5 = 30^\circ\text{C}$;
 $p_5 = 3 \text{ bar}$

Debiet: $200,9 \text{ m}^3/\text{s}$
 $700,8 \text{ kg/s}$
 $23,910 \text{ kmol/s}$

1.4 Samenstelling verbrandingsgassen na CO-shift en absorptie (Optie 3).

Normaalconditie: $T_1 = 0^\circ\text{C}$;
 $p_1 = 1,013 \text{ bar}$

Samenstelling van het bewerkte gas:

	vol%	mol/s
CO_2	2,2	188,0
CO	2,4	204,1
H_2	25,9	2195,8
N_2	58,9	4986,8
CH_4	0,6	46,6
C_nH_m	0,2	18,6
H_2O	9,8	826,5

Gemiddelde molmassa: $m_1 = 20,6 \text{ kg/kmol}$

Dichtheid: $\rho_1 = 0,92 \text{ kg/m}^3$

Debiet: $189,8 \text{ Nm}^3/\text{s}$
 $210,0 \text{ kg/s}$
 $8,468 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_1 = 3,4 \text{ MJ/Nm}^3 = 76,7 \text{ MJ/kmol}$

Energie-inhoud ingaande gasstroom: 649 MW

Bij procescondities: $T_2 = 110^\circ\text{C}$;
 $p_2 = 16,5 \text{ bar}$

Dichtheid: $\rho_2 = 10,66 \text{ kg/m}^3$

Debiet: $15,6 \text{ m}^3/\text{s}$
 $210,0 \text{ kg/s}$
 $8,084 \text{ kmol/s}$

1.4.1 Conventionele centrale

Vereiste stookwaarde $4,4 \text{ MJ/Nm}^3$, bijmengen met aardgas:
 $97,1\%$ hoogovengas
 $2,9\%$ aardgas

Samenstelling van het in de conventionele centrale gestookte mengsel:

	vol%	mol/s
CO_2	2,2	178,6
CO	2,3	194,1
H_2	25,1	2085,1
N_2	56,9	4736,5
O_2	0,0	0,0
CH_4	3,1	260,1
C_2H_6	0,4	33,6
C_3H_8	0,0	2,4
C_4H_{10}	0,0	0,7
H_2O	9,9	827,0

Gemiddelde molmassa: $m_3 = 20,5 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $186,5 \text{ Nm}^3/\text{s}$
 $8,318 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_i = 4,4 \text{ MJ/Nm}^3 = 98,9 \text{ MJ/kmol}$

Energie-inhoud ingaande gasstroom: 822,5 MW

Na verbranding in de conventionele centrale met lucht in de ingaande gasstroom (lucht/gasverhouding = 1,030):

Samenstelling verbrandingsgassen:

	vol%	mol/s
CO ₂	4,5	709,8
N ₂	73,0	11504,9
O ₂	0,0	5,5
H ₂ O	22,5	3546,0

Conditie afgas: T₄ = 0 °C;
p₄ = 1 bar

Gemiddelde molmassa: m₄ = 26,5 kg/kmol

Debiet: 358,0 Nm³/s
417,4 kg/s
15,766 kmol/s

1.4.2 STEG

Bijmengen met aardgas om tot een stookwaarde van 5,0MJ/Nm³ (112,0 MJ/kmol) te komen:

95,4% hoogovengas
4,6% aardgas

Samenstelling van het in de STEG centrale gestookte mengsel:

	vol%	mol/s
CO ₂	2,1	188,0
CO	2,3	204,1
H ₂	24,8	2195,8
N ₂	56,3	4986,8
O ₂	0,0	0,0
CH ₄	4,6	404,8
C ₂ H ₆	0,5	44,8
C ₃ H ₈	0,0	3,9
C ₄ H ₁₀	0,0	1,2
H ₂ O	9,3	827,0

Gemiddelde molmassa: $m_3 = 20,4 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $189,9 \text{ Nm}^3/\text{s}$
 $8,856 \text{ kmol/s}$

Stookwaarde: $H_i = 5,0 \text{ MJ/Nm}^3 = 111,6 \text{ MJ/kmol}$

Energie-inhoud ingaande gasstroom: $988,7 \text{ MW}$

Na verbranding in de gasturbine met $8,92 \text{ kmol N}_2$ als koelmedium in de ingaande gasstroom (lucht/gasverhouding = $1,180$):

Samenstelling verbrandingsgassen:

	vol%	mol/s
CO_2	3,3	903,0
N_2	81,9	22165,1
O_2	0,0	1,3
H_2O	14,7	3987,9

Conditie afgas: $T_4 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $p_4 = 1 \text{ bar}$

Gemiddelde molmassa: $m_4 = 27,1 \text{ kg/kmol}$

Debiet: $614,5 \text{ Nm}^3/\text{s}$
 $732,2 \text{ kg/s}$
 $27,057 \text{ kmol/s}$

Literatuur

[1.1] N.V. Nederlandse Gasunie "basisgegevens aardgassen"

Bijlage 2

Bijlage 2: Rekenmethoden

2.1 Warmtewisseling.

2.1.1 Inleiding.

In de procestechnologie is warmtewisseling een belangrijke parameter bij het optimaliseren van allerlei processen. Naast de essentiële warmteoverdracht bij de processen speelt immers het terugwinnen van nog nuttig aan te wenden warmte een belangrijke rol. Deze terugwinmogelijkheid is begrensd door de eis gesteld aan het nog bruikbare temperatuurniveau van de energiestroom. Om te voorkomen dat een onnodig grote hoeveelheid aan warmte naar de omgeving wordt afgevoerd is het raadzaam om, aan de hand van de exergetische beschouwing van het proces, op een voordelig temperatuurniveau te opereren. De exergie van een medium is de, via een reversibel proces naar de omgeving, maximaal winbare energie. De algemene formule voor de exergie van een energiedrager is [2.1]:

$$Ex = (h_1 - h_o) - T_o(S_1 - S_o) \quad (2.1)$$

Hierin is:

- Ex = exergie;
- h_o = entalpie omgeving;
- h_1 = entalpie energiedrager;
- T_o = temperatuur omgeving;
- S_o = entropie omgeving;
- S_1 = entropie energiedrager.

De ^{maximaal} terugwinbare exergie is bepaald met behulp van het reversibele Carnotproces. De exergie is in dit geval afhankelijk van de temperatuur volgens de volgende relatie [2.1]:

$$Ex = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) Q \quad (2.2)$$

Hierin is:

- Q = warmtestroom;
- T = omgevingstemperatuur;
- T_o = temperatuur van de warmteoverdracht.

Het exergieverlies van een afvalstroom wordt dus beperkt door een temperatuur te kiezen die de omgevingstemperatuur zo dicht mogelijk benadert. Bij warmtewisselaars zou dit betekenen dat de temperatuur van de uitgaande stroom van het fluïdum waarmee opgewarmd wordt gelijk moet zijn de temperatuur van de ingaande stroom van het op te warmen fluïdum. In deze situatie is er echter geen drijvende kracht meer. Fysisch komt dit dus neer op een oneindig groot warmtewisselend oppervlak van de warmtewisselaar. In de praktijk blijkt een temperatuurverschil van 5 °C bij watergekoelde warmtewisselaars [2.7] en 10 °C bij luchtgekoelde warmtewisselaars haalbaar. De warmteoverdrachtscoëfficiënt van gassen is echter een stuk lager dan van vloeistoffen. In onze situatie waarbij enorme hoeveelheden fluïda gekoeld moeten worden is luchtkoeling geen haalbare zaak vanwege de enorme benodigde warmteoverdragende oppervlakten veroorzaakt door de lage warmteoverdrachtscoëfficiënt van lucht.

2.1.2 De berekeningsmethode

De berekening voor warmtewisselaars met en zonder faseovergang is identiek omdat de gunstige werking van condensors en verdamperen ten opzichte van hun oppervlak is verwerkt in de hoge warmteoverdrachtscoëfficiënten die bij de berekeningen hiervoor gebruikt worden. De algemene vergelijking voor warmteoverdracht over een oppervlak is [2.2]:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (2.3)$$

Hierin is:

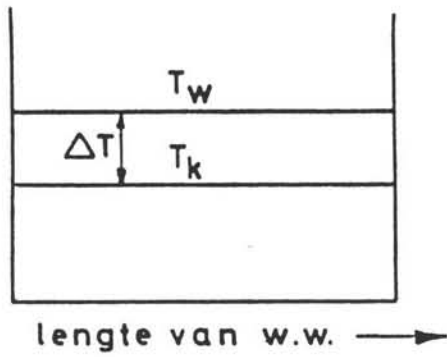
- Q = warmteoverdracht per seconde, (W);
- U = 'overall' warmteoverdrachtscoëfficiënt, (W/m² °C);
- A = warmteoverdragend oppervlak, (m²);
- ΔT_m = gemiddeld logaritmisch temperatuurverschil, (°C).

De "overall" warmteoverdrachtscoëfficiënt U is de reciproke van de "overall" warmteweerstand. Deze "overall" warmteweerstand is de som van alle individuele warmteweerstanden [2.2]:

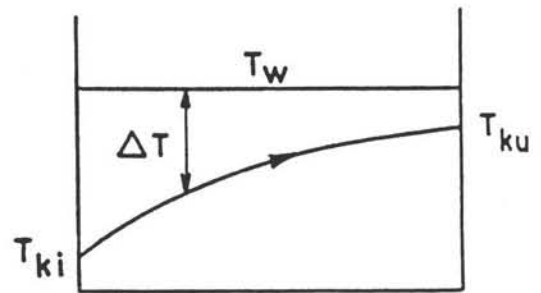
$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln(d_o/d_i)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \cdot \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_i} \cdot \frac{1}{h_i} \quad (2.4)$$

Hierin is:

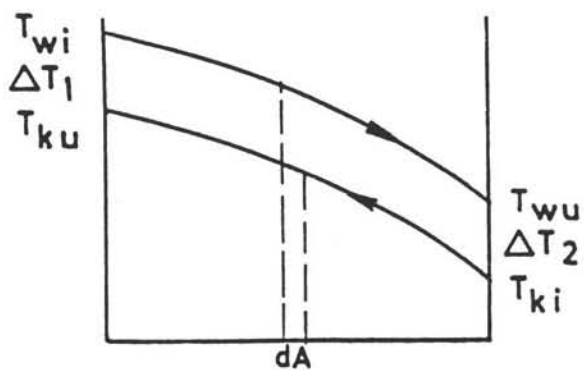
- h_o = filmcoëfficiënt aan buitenkant (W/m² °C);
- h_i = filmcoëfficiënt aan binnenkant;
- h_{od} = vervuilingsfactor buitenkant;
- h_{id} = vervuilingsfactor binnenkant;
- k_w = warmtegeleidingscoëfficiënt wand;



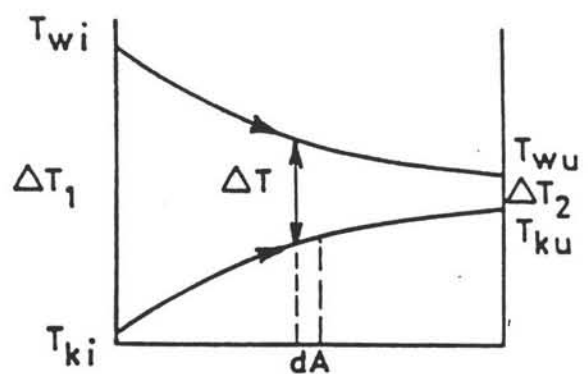
Figuur 2.1: Condenseren en verdampen.



Figuur 2.2: Eénzijdige faseovergang.



Figuur 2.3: Tegenstroom warmtewisselaar.



Figuur 2.4: Meestroom warmtewisselaar.

- d_i = binnendiameter buis (m);
 d_o = buitendiameter buis (m).

In de praktijk gebruikt men veelal de empirisch bepaalde overdrachtscoëfficiënten uit de literatuur [2.2], [2.3], [2.4], [2.5]; zie tabel 2.1 voor de door ons gebruikte overdrachtscoëfficiënten.

Het temperatuurverloop over de verschillende typen warmtewisselaars is te zien in de figuren 2.1, 2.2, 2.3, 2.4. Om de formule (2.3) te kunnen toepassen moeten we dus het gemiddelde logaritmisch temperatuurverschil over de warmtewisselaar zien te bepalen. Dit kan op twee manieren. Bij de eerste methode maken we gebruik van de formule:

$$\overline{\Delta T}_{\ln} = \frac{\Delta T_{\max} - \Delta T_{\min}}{\ln\left[\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta T_{\min}}\right]} \quad (2.5)$$

Nota Bene: bij tweezijdige fasenovergang geldt:

$$\overline{\Delta T}_{\ln} = T_{\text{cond.}} - T_{\text{verd.}} \quad (2.6)$$

Deze betrekking (2.5) geldt echter alleen voor zuivere tegenstroom en gelijkstroom apparaten zonder faseovergang van een der media. In de praktijk zullen de correctiefactoren R en P de niet-idealiteit in rekening brengen.

$$R = \frac{T_{wi} - T_{wu}}{T_{ku} - T_{ki}} \quad (2.7)$$

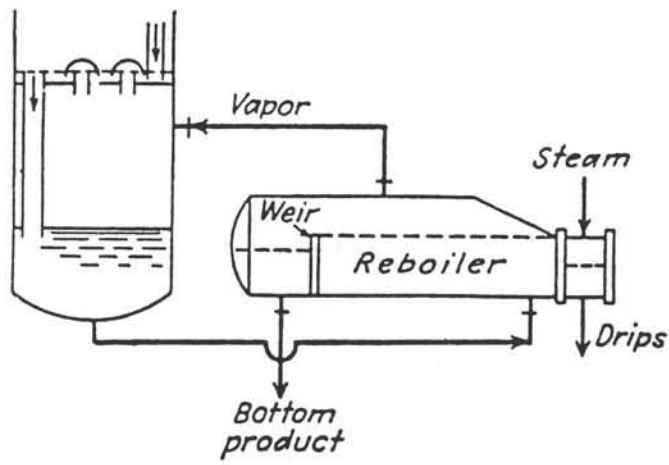
$$P = \frac{T_{ku} - T_{ki}}{T_{wi} - T_{ki}} \quad (2.8)$$

Hierin is:

- R = zg. 'warmtecapaciteitsverhouding' tussen koude en warme stroom;
 P = zg. 'temperatuurefficiëncy';
 T_{wi} = temperatuur warme stroom in;
 T_{wu} = temperatuur warme stroom uit;
 T_{ki} = temperatuur koude stroom in;
 T_{ku} = temperatuur koude stroom uit.

De correctiefactor die gebruikt wordt is een functie van R en P. Als R en P berekend zijn dan is de correctiefactor F(R,P) af te lezen uit de figuren op blz. A1 t/m A7 [2.5].

De tweede methode om het gemiddelde logaritmisch temperatuur-verschil te bepalen maakt gebruik van de grafieken voor verschillende warmtewisselaars uit [2.6] blz. Ca 4 t/m Ca 12. Uit de grafieken bepaalt men een kental Θ . Het gemiddeld logaritmisch temperatuurverschil wordt dan:



Figuur 2.5: Kettle-type reboiler.

$$\Delta T_m = \theta(T_{wi} - T_{ki}) \quad (2.9)$$

2.1.3 Gebruikte literatuurwaarden

Shell and tube warmtewisselaars:

Er zijn een aantal verschillende configuraties mogelijk. Afhankelijk van het aantal doorgangen van de stroom aan de mantelzijde en aan de buiszijde is Θ te bepalen met behulp van de grafieken en tabellen uit de literatuur [2.5], [2.6]. De gebruikte tabellen en grafieken zijn eveneens aangegeven in de tabellen 10.3 en 10.4 uit paragraaf 10.7.

Tabel 2.1: "Overall" warmteoverdrachtscoëfficiënten

warm - koud	bereik U [W/m ² °C]	gekozen U	lit.
gas - gas	10 - 50	40	[2.4]
gas - water	20 - 300	160	[2.4]
water- water	800 - 1700	1200	[2.3]
lucht - water	600 - 680	640	[2.2]
lucht - afgas	55 - 170	85	[2.4]
stoom - water (reboiler)	1500 - 4000	3000	[2.5]

Reboilers:

Er is in alle opties gekozen voor "Kettletype" reboilers, zie figuur 2.5. In deze reboilers wordt een deel van het water van de "arme" solventstroom verdampt met verzadigde stoom van 125 °C. De rest van de vloeistofstroom wordt teruggeleid naar de pomp die het vervolgens weer de absorber inpompt. De warmteoverdrachtscoëfficiënt U voor het condenseren van stoom in een reboiler is ongeveer 3000 W/m² °C [2.2]. Het beschikbare koelwater is 20 °C gesteld. Verder stelt de overheid dat het geloosde koelwater niet warmer dan 45 °C mag zijn.

2.2 Pompen

Bij pompen kan men onderscheid maken tussen verdringerpompen en centrifugaalpompen. De klassieke verdringerpompen, met de heen en weer gaande verdringer zoals de zuiger- en plunjerpomp, hebben een hoog rendement en zijn voor zeer hoge drukken te bouwen. Echter door het kruk-drijfslag mechanisme en het relatief lage toerental zijn het volumieuze en zware machines. De centrifugaalpompen zijn daarentegen, op grond van hun hoge toerentallen en continue werking, compacter van bouw en leveren een debiet c.q. druk zonder oscillaties. Noch druk, noch debiet zijn bij deze in principe aan grenzen gebonden. Het rendement neemt echter af bij toenemende viscositeit zodat boven een waarde van 1000 Cst [2.8] verdringerpompen gebruikt moeten worden. Voorts kiest men bij een combinatie van hoge drukken en lage debieten of als doseerpomp ook een verdringerpomp.

Grote debieten en niet al te hoge drukken, zoals boven uiteengezet, zijn beter te verzorgen met centrifugaalpompen. Afhankelijk van opvoerhoogte en debiet kiest men het type pomp, zie figuur 2.6 [2.9]. Enkele belangrijke typen voor grote debieten zijn de radiaal-pomp (figuur 2.7), de axiaalpompe (figuur 2.8), en de diagonaalpompe (figuur 2.9).

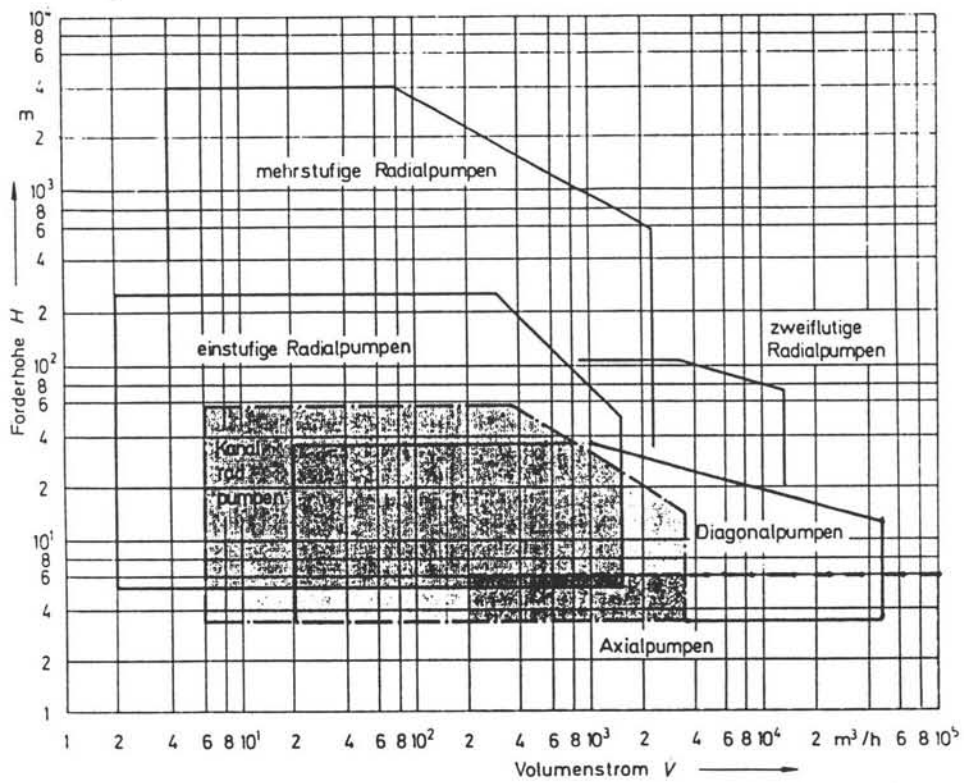
Deze pompen worden voor een bepaald werkpunt gekozen of ontworpen. Dit werkpunt is het snijpunt van pomp- en systeemkarakteristiek. Deze karakteristieken geven het verband aan tussen de opvoerhoogte en volumedebiet. De opvoerhoogte van een pomp is als volgt gedefinieerd:

$$H_{pomp} = \frac{(p_2 - p_1)}{\rho g} \quad (2.10)$$

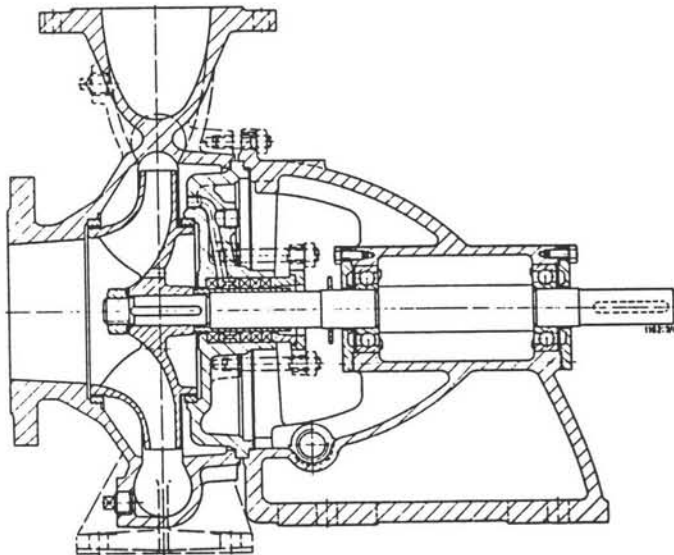
waarin:

- p_2 = druk na de pomp (N/m^2);
- p_1 = druk voor de pomp (N/m^2);
- ρ = dichtheid vloeistof (kg/m^3);
- g = gravitatieconstante (m/s^2).

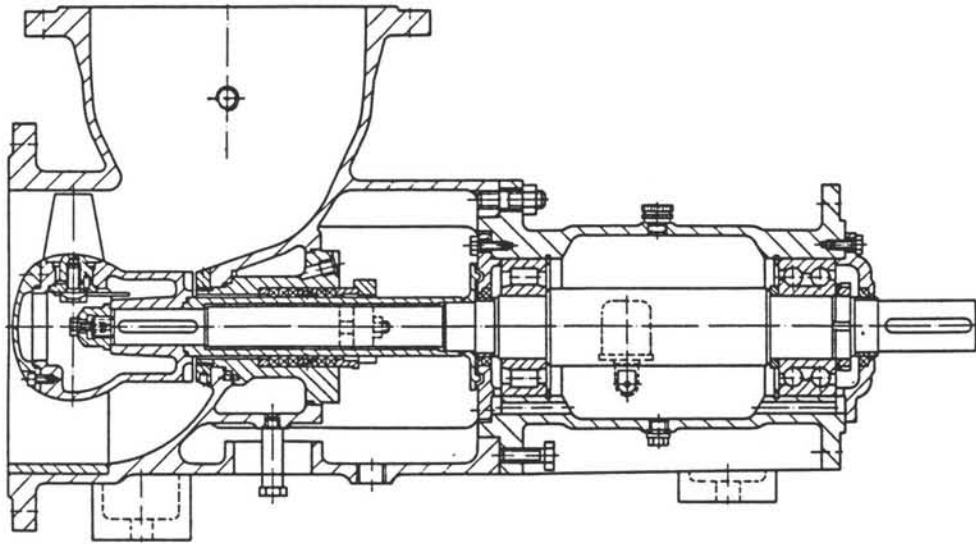
Voor de toepassingen in dit verslag is het werkpunt bepaald door het snijpunt van het te verpompen debiet - steeds door het proces opgelegd - en de systeemcurve, hierbij dient dan een pomp met optimaal rendement gekozen te worden. Dichtbij dit werkpunt kan men de prestaties eveneens schatten met de rekenregels voor "off" design [2.8].



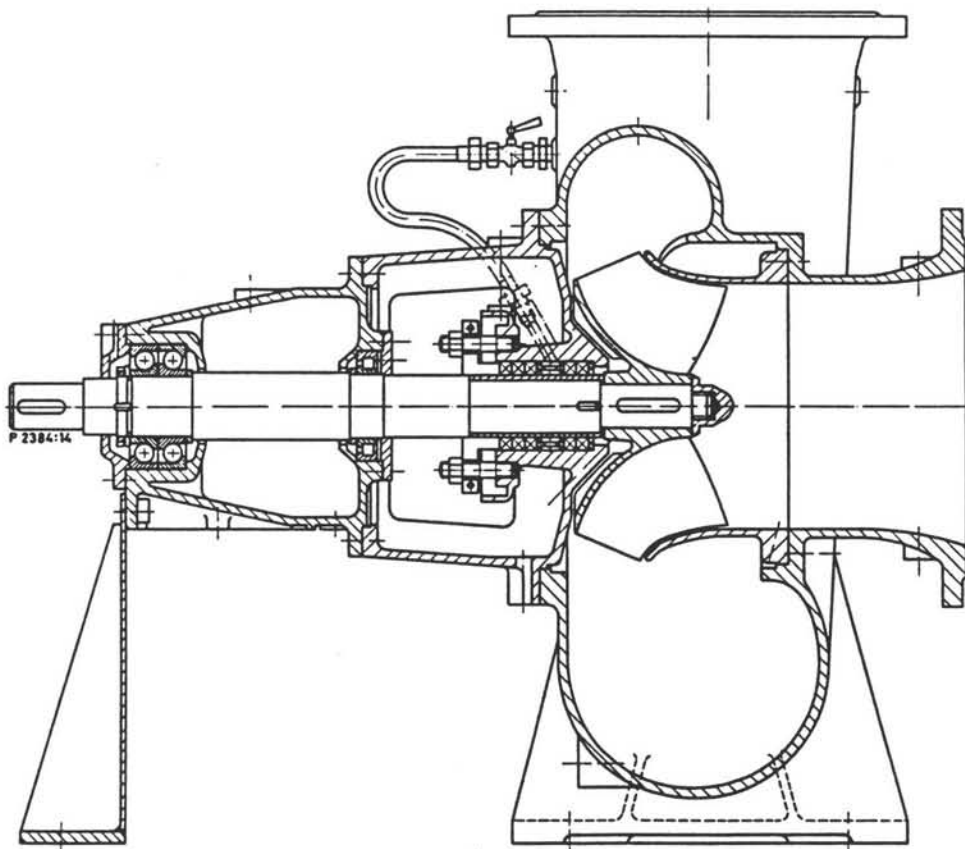
Figuur 2.6: Operatiebereik van centrifugaalpompen



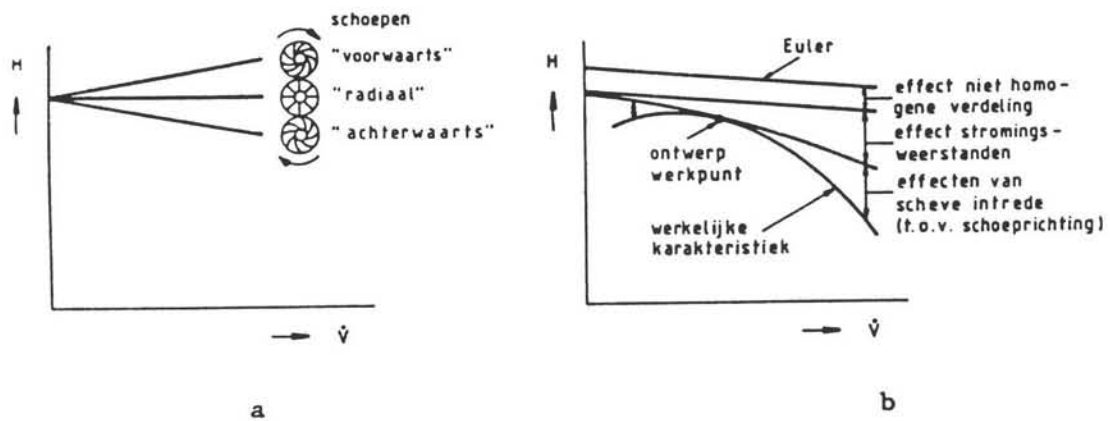
Figuur 2.7: Eentraps radiaalpompe



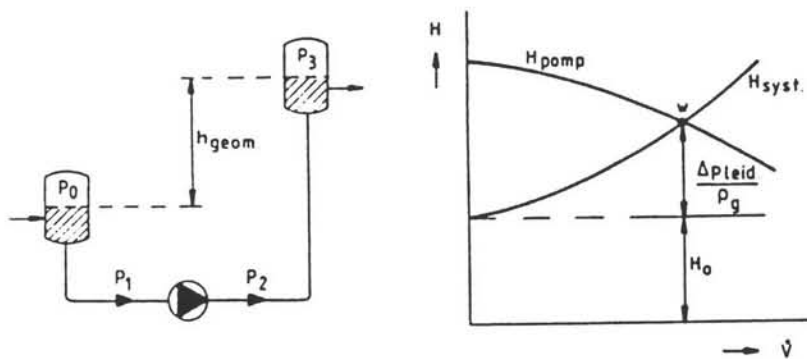
Figuur 2.8: Axiaalpom (KSB)



Figuur 2.9: Diagonaalpom (KSB)



Figuur 2.10: (Centrifugaal)pompkarakteristiek



Figuur 2.11: Systeem- en pompkarakteristiek met werkpunt

De systeemkarakteristiek is als volgt samengesteld:

$$H_{SYST} = \frac{P_3 - P_0}{\rho g} + H_{geom} + \frac{\Delta p}{\rho g} \quad (2.11)$$

- p_0 = reservoirdruk voor de pomp;
 p_3 = reservoirdruk na de pomp;
 ρ = dichtheid vloeistof;
 g = gravitatieconstante;
 Δp = drukval door leidingweerstand (N/m^2);
 H_{geom} = opvoerhoogte als gevolg van statische druk (m).

De pompkarakteristiek is afhankelijk van de gekozen pomp zelf. De vorm is aangegeven in figuur 2.10. In figuur 2.11 is deze tesamen met een systeemkarakteristiek voor de duidelijkheid aangegeven. Tenslotte moet bij de keuze van de pomp rekening gehouden worden met de zogenaamde NPSH-behoefte. Een stuk extra opvoerhoogte aan de inlaat van de pomp om te voorkomen dat er in de pomp dampbellen ontstaan door verdampen van de vloeistof of erin opgeloste gassen.

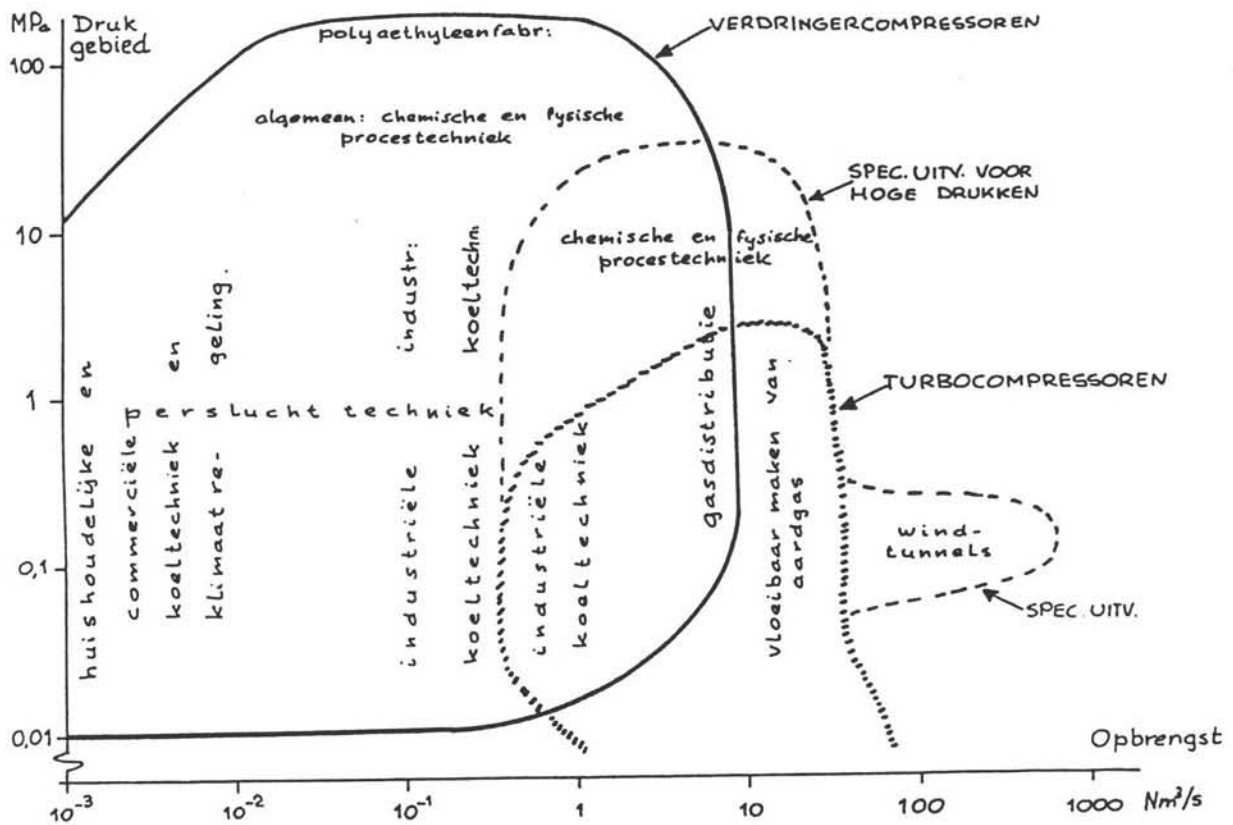
Indien nu de opvoerhoogte berekend is kan het benodigde asvermogen uitgerekend worden. Dit gebeurt met de volgende formule [2.8]:

$$P_{as} = \frac{\rho g H V}{\eta} \quad (2.12)$$

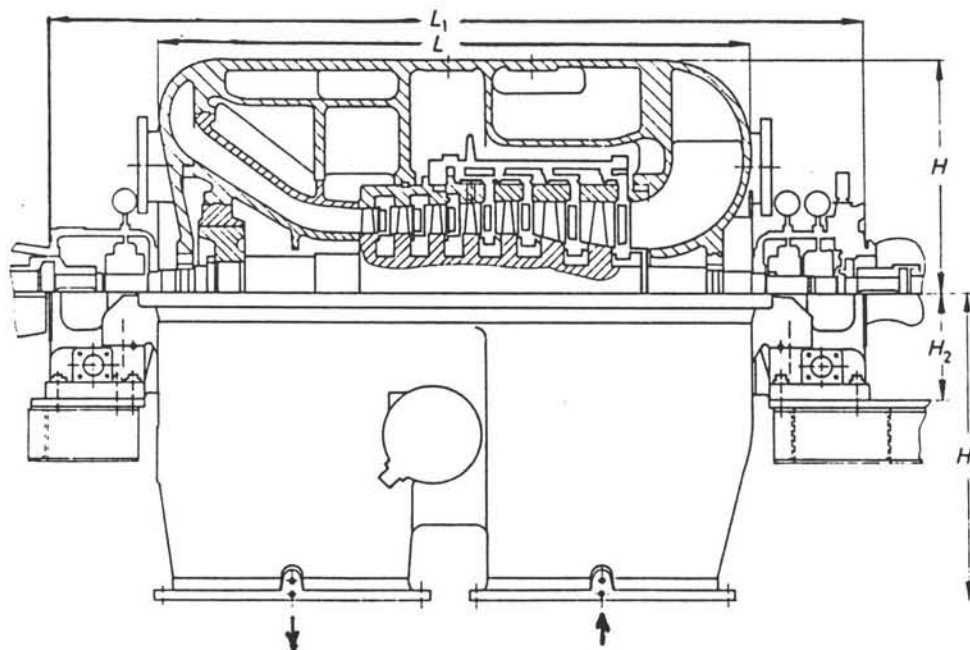
waarin:

- ρ = dichtheid vloeistof;
 η = totaalrendement;
 \dot{V} = volumedebiet (m^3/s);
 H = opvoerhoogte;
 g = gravitatieconstante;
 P_{as} = asvermogen (W).

Het genoemde totaalrendement bestaat uit een hydraulisch- en een mechanisch rendement. Het eerste corrigeert met het oog op de verhouding tussen de arbeid door drukverhoging en de werkelijke technische arbeid, die in de enthalpieverhoging van het gas (eerste hoofdwet) naar voren komt. In het mechanische rendement wordt het effect weergegeven van mechanische arbeid in de lagers, de roterende afdichting e.d.. Voor de vermogensberekening van vergelijking (2.12) is veel software beschikbaar.



Figuur 2.12: Toepassingsgebieden van compressoren gerangschikt naar debiet en drukk niveau



Figuur 2.13: Axiaalcompressor met verstelbare leidschoepen (GHH)

2.3 Compressoren

Compressoren kunnen ingedeeld worden in twee groepen. Enerzijds zijn er de verdringercompressoren. Deze werken discontinu door gas een volumeverkleining te laten ondergaan, Anderzijds zijn er de roterendestromings machines waarbij het gas een kinetische energie meekrijgt. Door omzetting in potentiële energie (vertragen) wordt hogere druk verkregen; een continue werking. In figuur 2.12 zijn de toepassings gebieden geschetst.

Gezien de debieten die benodigd zijn voor de processen in dit verslag is er gekozen voor de laatste groep. Uit deze groep vinden de radiaal- en axiaalcompressor de grootste toepassing. Bij debieten van meer dan 20 m³/s [2.9] wordt het economischer om te kiezen voor een axiaalcompressor. Het rendement ligt dan hoger en de machine is compakter. In figuur 2.13 en tabel 2.2 is van deze machine een voorbeeld te vinden. Overigens bestaan er ook "mengvormen" waarbij het gas niet strikt axiaal of radiaal uittreedt, of waarbij de twee typen op één as gecombineerd zijn (figuur 2.14).

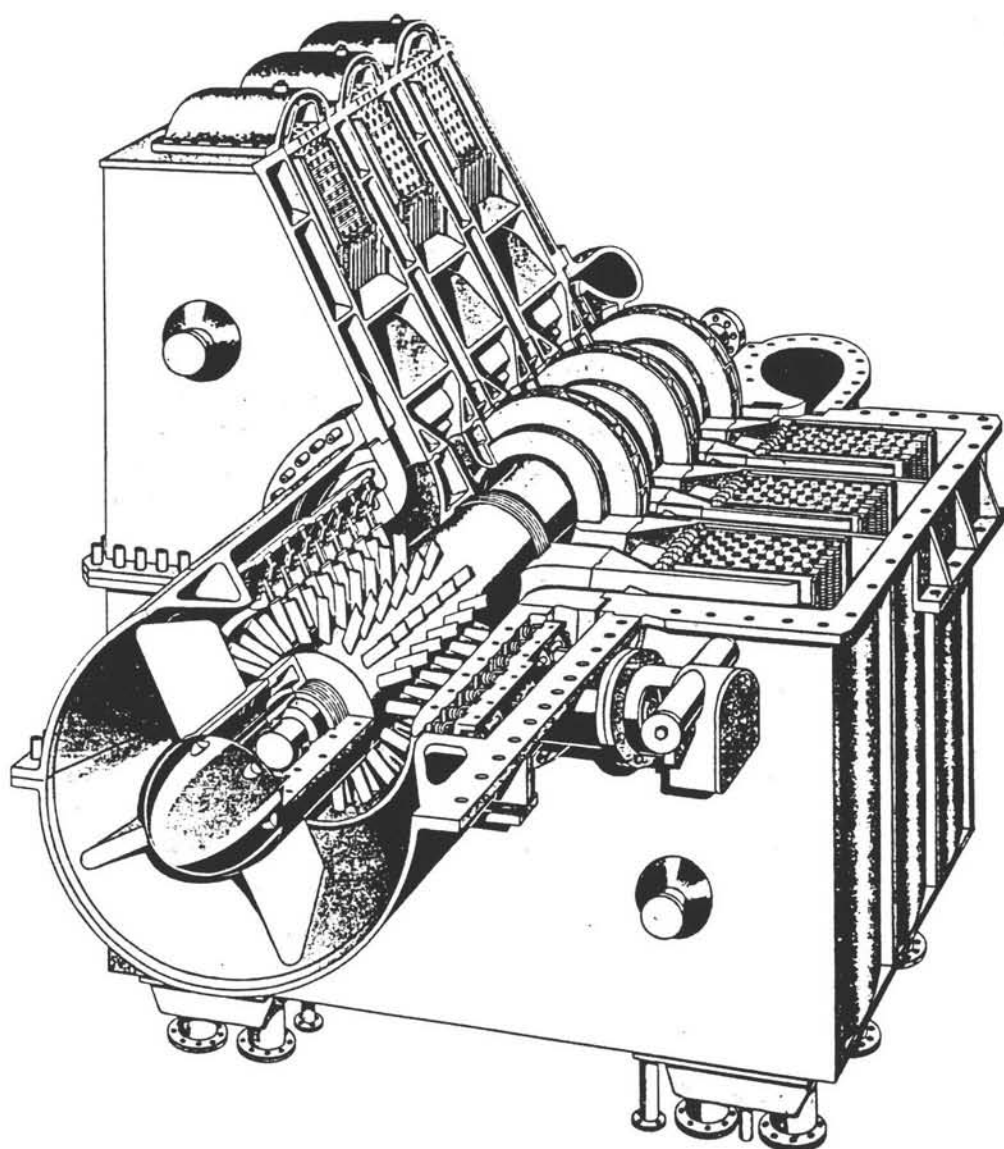
Net als bij pompen vertoont de H/V karakteristiek van een turbocompressor (radiaal en axiaal) een maximum, figuur 2.10, bijlage 2.2 is van toepassing. Bij kleinere debieten treedt instabiel gedrag op: men overschrijdt de "surge"-grens. In dat geval moet een ander toerental of schoepenverstelling uitkomst bieden.

In afwijking van het begrippenkader bij pompen spreekt men hier niet van opvoerhoogte maar van specifieke energiehogte of "Head". Door deze te delen door de gravitatieconstante verkrijgt men weer de opvoerhoogte, voor compressoren is dit echter niet zo'n zinvol begrip. Deze Head, belangrijk voor dimensionering en vermogenberekeningen, is afhankelijk van de aard van het compressieproces. Om deze "werkelijke" Head te berekenen kiest men ter benadering een modelproces. Zo kan men veronderstellen dat het gas in de compressie een isotherme drukverhoging ondergaat. Dit zou kunnen bij interne koeling van het gas. In de meeste gevallen gebeurt dit niet en is de compressor een slechte warmtewisselaar, men neemt dan een reversibel adiabatisch modelproces aan. Met behulp van toestandvergelijkingen en de eerste hoofdwet (technische arbeid) komt men tot de volgende isentropische Head (eenheid: Nm/kg):

$$H_{isen} = T_1 \left(\frac{Z_1 + Z_2}{2} \right) R \left(\frac{k}{k-1} \right) \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} - 1 \right) \quad (2.13)$$

waarin:

- T_1 = begintemperatuur compressie (K);
- Z_1 = compressibiliteitsfactor begintoestand van het gas (-);
- Z_2 = compressibiliteitsfactor eindtoestand van het gas (-);
- R = gasconstante (8,314/ M_w kJ/kmol·K);
- M_w = molmassa (kg/kmol);
- k = (c_p/c_v)
- p_1 = begindruk (N/m²);
- p_2 = einddruk (N/m²).



Figuur 2.14: Gecombineerde axiaal-radiaal compressor (Sulzer)

Typgröße	6	7	8	9	10	11	12	14	16
Volumenstrom [$10^3 \text{ m}^3/\text{h}$] von V_1 bis	63 100	75 125	90 160	120 200	150 250	190 320	230 400	300 500	370 630
L	2150	2390	2525	2850	3300	3430	4250	4750	5300
L_1	3010	3250	3385	4140	4590	4720	5560	6060	6610
H	775	865	975	1075	1200	1360	1550	1740	1950
H_1	1000	1150	1300	1450	1600	1850	2100	2300	2600
H_2	400	400	400	500	500	500	650	650	650
Breite über Teilfuge	1890	2110	2350	2690	2890	3240	3750	4200	4650
Saugstutzen	700 x 1400	800 x 1600	900 x 1800	1000 x 2000	1100 x 2200	1200 x 2400	1400 x 2000	1600 x 3200	1800 x 3600
Druckstutzen	NW 700	800	900	1000	1100	1200	1400	1600	1800

Alle Maßangaben sind Richtwerte in mm und unterliegen konstruktiven Änderungen. Sie beziehen sich auf eine zehnstufige Maschine. Bei anderer Stufenanzahl sind L und L_1 entsprechend größer oder kleiner (Stufenbreite: etwa 125 mm).

Tabel 2.2: Hoofdafmetingen van de axiaalcompressor uit figuur 2.13 (GHH)

Gezien de eerste hoofdwet is deze Head gelijk aan de specifieke adiabatische enthalpietoe- name [2.10]. Naast deze isentropische compressie is het nuttig om van een wiskundige fictie, de polytroop, uit te gaan. Men veronderstelt het volgende verband tussen v en p :

$$p v^n = \text{constant} \quad (2.14)$$

waarin:

- p = druk;
- v = specifiek volume (m^3/kg);
- n = polytropische exponent (-).

Deze relatie geeft als het ware een "best fit" kromme weer voor een willekeurig ideaalpro- ces. Afhankelijk van de waarde van de exponent is dit een vergelijking die zowel voor een isotherm als voor een isentropisch proces geldt. Men kan met de polytroop alle kanten op, wat de naam ook al zegt. Gaat men uit van een reversibel polytropisch proces dan is er weer een set van toestandvergelijkingen om de, ditmaal polytropische, Head te berekenen met de eerste hoofdwet:

$$H_{pol} = T_1 \left(\frac{Z_1 + Z_2}{2} \right) R \left(\frac{n}{n-1} \right) \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) \quad (2.15)$$

waarin:

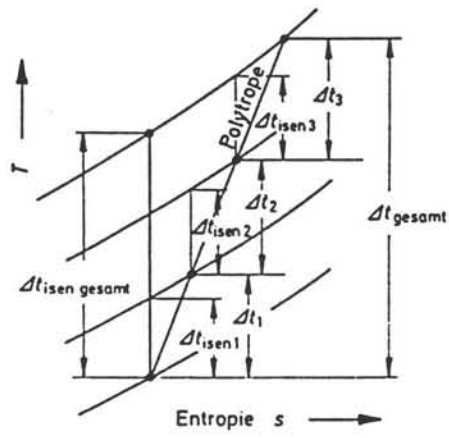
- T_1 = begintemperatuur compressie;
- Z_1 = compressibiliteitsfactor begintoestand van het gas;
- Z_2 = compressibiliteitsfactor eindtoestand van het gas;
- R = gasconstante;
- n = polytropische exponent;
- p_1 = begindruk;
- p_2 = einddruk.

Tijdens compressie treden energieverliezen op. Het compressietraject zal nooit reversibel verlopen. Om het aandrijfvermogen te bepalen zal ten opzichte van het reversibele proces een rendement aangenomen moeten worden:

$$\eta_i = \frac{\int v dp}{w_{t,werk}} = \frac{h_{id} - h_1}{h_w - h_1} \quad (2.16)$$

waarin:

- η_i = interne werkingsgraad;
- v = specifiek volume;
- p = druk;
- $w_{t,werk}$ = werkelijke technische arbeid (1^e hoofdwet) (J/kg);
- h_1 = beginenthalpie (kJ/kg);
- h_{id} = enthalpie na ideale compressie (kJ/kg);
- h_w = werkelijke eindenthalpie (kJ/kg).



Figuur 2.15: Ongekoelde meertrapscompressie in T-S diagram

Het asvermogen wordt uiteindelijk beïnvloed door het totaalrendement:

$$\eta_{tot} = \eta_i \eta_{mech} \quad (2.17)$$

waarin:

η_{mech} = mechanisch rendement;

η_i = interne werkingsgraad.

Het mechanische rendement brengt de wrijving in de lagers in rekening waarvan de warmte niet aan het gas wordt meegegeven. Een waarde van 0,98 is normaal [2.11]. De interne werkingsgraad heeft betrekking op wrijving tussen gas en de compressor, alsook interne warmtewisseling en dergelijke. Indien men van de bovengenoemde ideaalprocessen uitgaat definieert men ook wel een adiabatisch of polytropisch rendement in plaats van een interne werkingsgraad [2.8]. Het verband tussen deze laatste twee is als volgt:

$$H_{pol} = H_{isen} \left(\frac{\eta_p}{\eta_{isen}} \right) \quad (2.18)$$

Voorts geldt dat:

$$\frac{n}{n-1} = \frac{k}{k-1} \eta_{pol} \quad (2.19)$$

H_{pol} = polytropische Head;

H_{isen} = isentropische head;

η_{pol} = polytropisch rendement;

η_{isen} = isentropisch rendement;

n = polytropische exponent;

k = c_p/c_v .

Het nut van het rekenen met een polytroop schuilt nu daarin dat als een reversibel polytropisch proces als referentie te vinden is, het polytropisch rendement over dit proces gelijk blijft. Dit komt omdat een turbocompressor bij redelijk goede benadering zo'n proces ook volgt. Immers, het rendement gaf de verhouding tussen de technische arbeid van een ideaalproces en de werkelijke arbeid. In het T-S diagram lopen de isobaren niet parallel omhoog zodat elk deeltraject van een "model"compressie, welke niet de werkelijke polytroop volgt, een ander isentropisch temperatuurverschil tussen begin- en eind druk heeft dan de werkelijke polytroop, zie figuur 2.15 [2.11]. De temperatuur beïnvloedt nu juist de (theoretische) technische arbeid, zodat voor elk traject een ander rendement zou moeten gelden.

Bij het dimensioneren van een compressor is de werkelijke Head hiermee ook aan te passen [2.11]:

$$H_{\text{werk}} = \frac{H_{\text{ideaal}}}{\eta_i} \quad (2.20)$$

H_{werk} = werkelijke energiehogte in de compressor;
 H_{ideaal} = theoretische energiehogte volgens modelproces;
 η_i = inwendig rendement.

Door compressie ondergaat het gas een enthalpieverhoging. Hierdoor stijgt eveneens de temperatuur. Met behulp van de wet van Poisson en de aanname van een ideaal gas kan de eindtemperatuur, met hier een adiabatisch modelproces, als volgt bepaald worden [2.10]:

$$T_2 = \frac{T_1}{\eta_{\text{isen}}} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} - 1 \right) + T_1 \quad (2.21)$$

T_2 = eindtemperatuur compressie;
 T_1 = begintemperatuur compressie;
 η_{isen} = isentropisch rendement;
 k = c_p/c_v ;
 p_2 = einddruk compressie;
 p_1 = begindruk compressie.

Uit constructietechnisch oogpunt en vanwege explosiegevaar dient de eindtemperatuur altijd onder de 150-160 °C te liggen [2.8]. Dit betekent dat er na een drukverhouding van ca. 3,5, afhankelijk van begintemperatuur en rendement, tussenkoeling toegepast moet worden. Dit gebeurt bij de meertrapscompressie dan ook.

Tenslotte wil de gebruiker ook het asvermogen van de compressor berekenen. Dit kan met de berekende Head als volgt:

$$P_{\text{as}} = \frac{m H_{\text{pol}}}{\eta_m \eta_{\text{pol}}} = \frac{m H_{\text{isen}}}{\eta_m \eta_{\text{isen}}} \quad (2.22)$$

m = massastroom (kg/s);
 H_{pol} = polytropische Head;
 H_{isen} = isentropische Head;
 η_{pol} = polytropisch rendement;
 η_{isen} = isentropisch rendement;
 η_m = mechanisch rendement (= 0,98).

N.B. Deze formule komt overeen met die in bijlage 2.2. Om van onze definitie naar een opvoerhoogte te komen moet de gravitatieconstante in rekening gebracht worden.

Tenslotte zijn er voor de berekening van deze asvermogens software pakketten op de markt. Hiermee zijn de prestaties van de compressoren geoptimaliseerd.

Literatuur

- [2.1] Lier, J.J.C. van, *Thermodynamische processen in de centrale en mogelijkheden tot het verbeteren van deze processen*. Delft 1977.
- [2.2] Coulson, J.M. and J.F. Richardson, *Chemical engineering*, volume 6. Oxford 1991.
- [2.3] Ludwig, E.E., *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, volume III. Houston 1965.
- [2.4] Branam, C., *The Process Engineers Pocket Handbook*. Houston 1976.
- [2.5] Bergh, W.J.B. van den, *Apparaten voor warmte overdracht, st42-H4/i20*. Delft, 1987.
- [2.6] V.D.I.-Wärmeatlas, *Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. Karlsruhe 1977.
- [2.7] Smith, J.M. en H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, fourth edition. New York, 1987.
- [2.8] Touber, S., *Pompen en compressoren*, onderdeel van het college i24, vakgroep Proces en Energie. Delft, 1990.
- [2.9] Bohl, W., *Strömungsmaschinen I, Aufbau und Wirkungsweise*, 2.Auflage, Vogel-Buchverlag, Würzburg, 1982.
- [2.10] Lapina, R.P., *Process Compressor Technology, vol. 1, Estimating centrifugal compressor performance*, Gulf Publishing company, 1988.
- [2.11] Dietzel, F., *Turbinen, pumpen und verdichter*, Vogel Verlag.

Bijlage 3

Bijlage 3: Optie I, rekenmethoden, gegevens en resultaten

3.1 Dimensionering absorber/stripper

In deze bijlage wordt de methode die gebruikt is voor de dimensionering van gepakte kolommen beschreven.

Voor het bepalen van de kolomdiameter, de pakkinghoogte van de kolom en de drukval over de vullichamen is de volgende methode gevolgd. In tabel 3.1 tot en met 3.4 zijn alle benodigde stofgegevens opgenomen. Voordat deze dimensies berekend kunnen worden, moet eerst het aantal theoretische scheidingstrappen bepaald worden. Dit gebeurt met behulp van een methode die beschreven is door Rousseau [3.1].

3.1.1 Bepaling van de kolomdiameter

Omdat de dichtheden en de volumestromen van beide stoffen nu bekend zijn kan de flow-parameter volgens onderstaande formule bepaald worden:

$$\varphi = \frac{\dot{V}_l}{\dot{V}_g} \sqrt{\frac{\rho_l}{\rho_g}} \quad (3.1)$$

Met behulp van figuur 7 op blz 89 van [3.4] kan dan de waarde van de volgende term worden gevonden:

$$\lambda_{\max} \cdot \sqrt{\frac{F_p}{g}} \cdot \left(\frac{\eta_l}{\eta_g}\right)^{0,05} \quad (3.2)$$

Uit een brochure van een producent van vullichamen kan de waarde van de pakkingfactor, F_p , gehaald worden. Vervolgens kan de maximale belastingfactor, λ_{\max} , van de kolom berekend worden met behulp van vergelijking (3.2).

Men laat een absorptiekolom echter vaak op 60, 70 of 80% van zijn maximale capaciteit werken en niet op zijn maximale. De werkelijke belastingfactor, λ_{abs} , kan dan uitgerekend worden. Een formule voor de belastingsfactor is voor $\rho_l > \rho_g$ (zie [3.4] blz. 88):

$$\lambda_{\text{abs}} = u_g \cdot \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} \quad (3.3)$$

Met behulp van deze formule kan de superficiële gassnelheid, u_g , in de kolom bepaald worden. Hieruit kunnen het oppervlak A en de diameter d van de kolom berekend worden volgens:

$$A = \dot{V}_g / u_g.$$

Uit [3.4] blijkt verder nog dat de vloeistofsnelheid niet onder een bepaalde waarde mag komen te liggen. Gebeurt dit wel dan zal de vloeistofverdeling zo slecht worden dat een goede scheiding niet meer mogelijk is. Deze waarde is:

$u_{1,\min} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ m/s. Dit wordt steeds na berekening van de kolomdiameter gecontroleerd.

3.1.2 Bepaling van de kolomhoogte

De hoogte van de pakking, H, kan gevonden worden uit de formule

$$H = HETS \cdot n \quad (3.4)$$

waarin n = het aantal theoretische scheidingstrappen.

De hoogte van één theoretische trap HETS volgt uit de volgende formule

$$HETS = \frac{2,3 \cdot \log S}{S-1} \cdot HTU_{og} \quad (3.5)$$

Indien de strippingfactor S bekend is, hoeft alleen HTU_{og} , de hoogte van een overdrachts-eenheid, nog bepaald te worden. De strippingfactor S is bepaald met behulp van de methode uit [3.3] bladzijde 69 en 70.

De waarde van HTU_{og} hangt samen met de stofoverdrachtssnelheden in de twee fasen, het grensvlak, de strippingfactor en axiale menging volgens

$$HTU_{og} = HTU_g + S \cdot HTU_l + HDU_{og} \quad (3.6)$$

De bijdrage van de axiale menging (de laatste term in vergelijking (3.6) in de totale stofoverdrachtshoogte is over het algemeen niet groot. We kunnen deze derhalve verwaarlozen (zie [3.4] blz. 92). De HTU_{og} waarden zijn niet zonder meer te berekenen, omdat de stofoverdrachtscoëfficiënten zeer moeilijk te bepalen zijn. Wel kan de waarde van HTU_{og}^* , deze geldt zonder stuwingeffecten, berekend worden. Als dit gedaan is kunnen met behulp van figuur 9 op blz. 94 van [3.4] de waarden van HTU_{og} berekend worden voor $\lambda/\lambda_{\max} = 0,6; 0,7$ en $0,8$.

e waarde van HTU_{og}^* volgt uit:

$$HTU_{og}^* = HTU_g^* + S \cdot HTU_l^* \quad (3.7)$$

waarin

$$HTU_g^* = 0,44 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{Re_g^{0,4} \cdot Sc_g^{\frac{2}{3}}}{u_l^{0,56}} \quad (3.8)$$

en

$$HTU_l^* = 0,29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{u_l^{0,27} \cdot d_r^{\frac{1}{3}}}{D_l^{\frac{1}{2}} \cdot g^{\frac{1}{6}}} \quad (3.6)$$

De Reynolds- en Schmidtgetallen kunnen als volgt berekend worden:

$$Re_g = \frac{u_g \cdot d_r \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (3.10)$$

$$Sc_g = \frac{\eta_g}{D_g \cdot \rho_g} \quad (3.11)$$

met D_g = gasfase diffusiecoëfficiënt, m^2/s .

De formules (3.8) en (3.9) gelden alleen voor fysische stofoverdracht. Treedt er ook nog een chemische reactie op dan kan de stofoverdrachtsweerstand in de vloeistoffase kleiner worden. Met behulp van onderstaande formule kan de stofoverdrachtscoëfficiënt, in het geval dat er een chemische reactie optreedt, berekend worden:

$$k_l = \frac{u_l}{HTU_l^* \cdot a} \quad (3.12)$$

waarin k_l = vloeistoffase stofoverdrachtscoëfficiënt (m/s);
 a = effectief grensvlak van de vulling (m^2/m^3).

De dan gevonden waarde van k_l moet gecorrigeerd worden voor het optreden van een chemische reactie. Hiervoor moet het zogenoemde Hatta-getal berekend worden. Dit is als volgt gedefinieerd

$$Ha = \frac{\sqrt{k_r D_l m_s}}{k_l} \quad (3.13)$$

waarin k_r = reactiesnelheidsconstante ($m^3/(kmol \cdot s)$);
 m_s = concentratie reactant in de vloeistof ($kmol/m^3$);
 D_l = vloeistoffase diffusiecoëfficiënt (m^2/s)

De reactiesnelheidsconstante k_r is te berekenen met behulp van de gegevens die vermeld staan in [3.6].

Nu kan de enhancement factor berekend worden. Deze is gedefinieerd als:

$$E = \frac{k'_l}{k_l} \quad (3.14)$$

waarin k'_l = stofoverdrachtssnelheid met chemische reactie;
 k_l = snelheid voor stofoverdracht alleen;

en kan uitgaande van het **penetratiemodel** berekend worden met behulp van de relatie gegeven op bladzijde 23 van [3.6]. Vervolgens kan met formule (3.14) de stofoverdrachtscoëfficiënt gecorrigeerd voor het optreden van een chemische reactie bepaald worden en volgt met vergelijking (3.12) de gecorrigeerde waarde van HTU_1^* .

Het resultaat van de berekening van de pakkinghoogte H (dit is een voorbeeldberekening) staat in tabel 3.5. Als voorbeeld zijn Pall ringen als vullichamen genomen.

3.1.3 Bepaling van het drukverlies over de pakking

Het drukverlies over een met Pall-ringen gepakt bed kan gevonden worden uit (er is nog geen vloeistof in de kolom aanwezig):

$$\Delta p_{dr} = 0,4 \cdot F_p \cdot F^2 \cdot H \quad (3.15)$$

waarbij F te berekenen is uit:

$$F = u_g \cdot \sqrt{\rho_g} \quad (3.16)$$

De verhouding van het drukverlies tussen een bevloede en een niet bevloede kolom volgt uit:

$$\frac{\Delta p}{\Delta p_{dr}} = [1 - 2,6 \cdot h_l]^{-3} \quad (3.17)$$

waarbij de vloeistofinhoud van de pakking (holdup) volgt uit:

$$h_l = 1,22 \cdot \left[\frac{u_l^2}{d_r \cdot g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

Het drukverlies over het gepakte bed kan dan uitgerekend worden.

Voor de andere soorten vullichamen, die hier bekeken zijn, zijn andere formules nodig dan (3.15), (3.17) en (3.18). Deze staan in [3.4] op bladzijde 84, 86 en 87.

Een voorbeeld staat in bijlage 3.3 in tabellen 3.5 en 3.6.

3.1.4 Bepaling totale kolomhoogte

De hier gebruikte methode is ontleend aan figuur 8: Dimensions of packed column internals van [3.2] en als voorbeeld is hier de kolomhoogteberekening voor een kolom-belasting van 70% weergegeven.

Kolomdiameter (de kolom werkt op 70% van zijn maximale capaciteit): $D = 16,41$ m. De hoogte van het gepakte bed: $H = 13,44$ m. Als voorbeeld is hier gekozen voor een kolom waarvan de pakking bestaat uit Pall-ringen. Omdat de kolomdiameter uit constructieoverwegingen niet boven de 9 m mag liggen, moeten voor het verwerken van de totale gasstroom meerdere kolommen parallel geschakeld worden. Dit komt in de berekening verder tot uitdrukking.

In de top van de kolom is het volgende aan ruimte nodig (zie [3.2]):

1.	$A1+B1+C1+D1=1+2,5+2,5+1=$	7	m
2.	De helft van het manhole:	0,5	m
3.	Tot de afgeronde top:	0,5	m
Totaal 1:		8	m

In het midden van de kolom is vanwege de noodzaak tot tussenkoelen een vloeistofafvanger en herverdeler nodig. Dit heeft ook ruimte nodig. De hoogte nodig om het te kunnen aanbrengen is:

1.	$A2+B2+C2+D2+E2+F2+G2$ (ruimte voor verdeler) =	10,5	m
2.	Voor het kunnen plaatsen van de in- en uitgaande leidingen (van en naar de tussenkoeler) zal nog ongeveer 1 m extra nodig zijn:	1	m
Totaal 2 (ruimte voor verdeler en koeler):		11,5	m

Onder in de kolom moet een bepaalde afstand zijn tussen de onderkant van het gepakte bed en de inlaat van het te reinigen gas. Deze afstand (totaal 3) is gelijk aan de kolomdiameter:

1.	Drie parallelle kolommen:	9,47	m
2.	Vier parallelle kolommen:	8,20	m
3.	Vijf parallelle kolommen:	7,34	m

Dan is nog ongeveer 3 m (totaal 4) voor de afstand van de gasinlaat tot de bodem van de kolom.

Tenslotte is nog een bepaalde hoogte onder de kolom nodig om de reboiler en aftapleidingen gemakkelijk te kunnen plaatsen. Dit wordt het skirt genoemd. Hiervoor is in beide gevallen ongeveer 2 m (totaal 5) nodig. Het gepakte bed dient uit oogpunt van een goede vloeistofverdeling geen grotere hoogte te hebben dan 5 m. Wordt deze hoogte overschreden dan moet steeds een herverdeler aangebracht worden. Tevens krijgt in ons geval elke kolom een tussenkoeler om de absorptiewarmte te kunnen afvoeren. Optellen van de totalen 1 tot en met 5 geeft dan de totale kolomhoogte.

3.2 Stofgegevens

Tabel 3.1: Stofdata van het rookgas dat de conventionele ketel verlaat en de MDEA-solvent bij $p = 1,1$ bar en $T = 40$ °C

Gegevens	Rookgas (g)	MDEA (l)
ρ (kg/m ³)	1,318	1021
η (Pa·s)	$1,763 \cdot 10^{-5}$	$5,345 \cdot 10^{-3}$
$D_{g,l}$ (m ² /s)	$0,917 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-10}$
\dot{V}_g (m ³ /s)	416,6	-
\dot{V}_l (m ³ /s)	-	2,9
M (kg/kmol)	31,2	-

Tabel 3.2: Stofgegevens van de rookgas- en MDEA-stroom bij het verlaten van de STEG eenheid, $p = 1,1$ bar en $T = 40$ °C

Gegevens	Rookgas (g)	MDEA (l)
ρ (kg/m ³)	1,275	1021
η (Pa·s)	$1,763 \cdot 10^{-5}$	$5,345 \cdot 10^{-3}$
$D_{g,l}$ (m ² /s)	$0,917 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-10}$
\dot{V}_g (m ³ /s)	679,3	-
\dot{V}_l (m ³ /s)	-	4,198
M (kg/kmol)	30,18	-

Tabel 3.3: Stofgegevens van de stripstoom- en MDEA-stroom in de stripper na de conventionele ketel $p = 1,15$ bar en $T = 107,5$ °C

Gegevens	Stripstoom (g)	MDEA (l)
ρ (kg/m ³)	0,699	1021
η (Pa·s)	$1,248 \cdot 10^{-5}$	$9,697 \cdot 10^{-4}$
$D_{g,l}$ (m ² /s)	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$1,347 \cdot 10^{-9}$
\dot{V}_g (m ³ /s)	278,97	-
\dot{V}_l (m ³ /s)	-	2,9
M (kg/kmol)	18	-

Voor de stripper behorend bij de absorptie na de STEG eenheid zijn alleen de gas- en de solventstroom anders en staan in de tabel hieronder:

Tabel 3.4: Gas- en solventstroom voor de stripper behorend bij de absorptie na de STEG eenheid

Gegevens	Stripstoom (g)	MDEA (l)
\dot{V}_g (m ³ /s)	311,79	-
\dot{V}_l (m ³ /s)	-	4,198

3.3 Resultaten voorbeeldberekening

Tabel 3.5: Berekening pakkinghoogte voor $\lambda/\lambda_{max} = 0,6$ bestaande uit Pall ringen

Grootheid	Waarden
u_g (m/s)	1,69
u_l (m/s)	0,0118
d_r (m)	$90 \cdot 10^{-3}$
g (m/s ²)	9,8
D_g (m ² /s)	$0,917 \cdot 10^{-5}$
D_l (m ² /s)	$2,05 \cdot 10^{-9}$
Re_g	11326,57
Sc_g	1,464
HTU_g^* (m)	0,226
HTU_l^* (m)	1,870
k_r (m ³ /(kmol·s))	$5 \cdot 10^7$
Ha	1,345
E	1,635
k'_l (m/s)	$1,21 \cdot 10^{-4}$
$(HTU_l^*)'$ (m)	1,144
S	3,107
HTU_{og}^* (m)	3,84
HTU_{og} (m)	3,46
HETS (m)	1,86
Efficiëntie factor	1,75
Werkelijke HETS (m)	3,25
H (m)	13,00

Tabel 3.6: Het drukverlies over de pakking $\lambda/\lambda_{\max} = 0,6$ voor Pall-ringen van 90 mm

Grootheid	Waarde
F	1,94
F_p (m^{-1})	52
h_1 (m)	0,066
$\Delta p_{\text{nat}}/\Delta p_{\text{dr}}$	1,76
Δp (bar)	0,018

3.4 Resultaten absorberberekening

Tabel 3.7: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor een kolombelasting van 60%, $p = 1,1$ bar bij CO_2 -absorptie na conventionele verbranding

$\lambda_{\text{abs}}=0,6 \cdot \lambda_{\text{max}}$	Diameter (m)	Pakkinghoogte (m)	Drukverlies (bar)
Pall-ringen (90 mm)	17,72	13,00	0,018
Berl-zadels (50 mm)	18,82	9,71	0,010
Raschig-ringen (75 mm)	21,84	11,54	0,033

Tabel 3.8: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor een kolombelasting van 70%, $p = 1,1$ bar bij CO_2 -absorptie na conventionele verbranding

$\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$	Diameter (m)	Pakkinghoogte (m)	Drukverlies (bar)
Pall-ringen (90 mm)	16,41	13,44	0,027
Berl-zadels (50 mm)	17,42	10,09	0,015
Raschig-ringen (75 mm)	20,22	11,87	0,050

Tabel 3.9: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor een kolombelasting van 80%, $p = 1,1$ bar bij CO_2 -absorptie na conventionele verbranding

$\lambda_{abs}=0,8 \cdot \lambda_{max}$	Diameter (m)	Pakkinghoogte (m)	Drukverlies (bar)
Pall-ringen (90 mm)	15,35	13,23	0,037
Berl-zadels (50 mm)	16,30	9,97	0,021
Raschig-ringen (75 mm)	18,92	11,64	0,069

Tabel 3.10: Diameter en bijbehorende kolomhoogte $p = 1,1$ bar bij absorptie na conventionele verbranding

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{abs}=0,6 \cdot \lambda_{max}$
3	10,23	59
4	8,86	57
5	7,93	56

Tabel 3.11: Diameter en bijbehorende kolomhoogte $p = 1,1$ bar bij absorptie na conventionele verbranding

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{abs}=0,7 \cdot \lambda_{max}$
3	9,47	58
4	8,20	57
5	7,34	56

Tabel 3.12: Diameter en bijbehorende kolomhoogte $p = 1,1$ bar bij absorptie na conventionele verbranding

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{\text{abs}}=0,8 \cdot \lambda_{\text{max}}$
3	8,86	58
4	7,67	56
5	6,86	56

Tabel 3.13: Diameter, pakkinghoogte en drukverlies bij CO_2 -absorptie na een STEG eenheid

$\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$	Diameter (m)	Pakkinghoogte (m)	Drukverlies (bar)
Pall-ringen (90 mm)	20,61	13,97	0,028
Berl-zadels (50 mm)	21,60	10,64	0,043
Raschig-ringen (75 mm)	25,40	12,36	0,071

Tabel 3.14: Diameter en bijbehorende kolomhoogte van de absorber na een STEG eenheid, Pall ringen

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
3	11,90	61
4	10,30	60
5	9,21	59
6	8,41	58
7	7,79	57

3.5 Resultaten stripperberekening

Tabel 3.15: *Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor de stripper bij CO₂-absorptie na conventionele verbranding*

Pall ringen (90 mm)	$\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
Diameter (m)	12,46
Pakkinghoogte (m)	3,58
Drukverlies (bar)	0,007

Tabel 3.16: *Diameter en bijbehorende kolomhoogte van de stripper bij absorptie na conventionele verbranding*

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
2	8,81	26
3	7,19	24
4	6,23	23
5	5,57	23

Tabel 3.17: *Diameter, pakkinghoogte en drukverlies voor de stripper bij CO₂-absorptie na een STEG eenheid*

Pall ringen (90 mm)	$\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
Diameter (m)	13,90
Pakkinghoogte (m)	4,25
Drukverlies (bar)	0,008

Tabel 3.18: *Diameter en bijbehorende kolomhoogte van de stripper bij absorptie na een STEG eenheid, Pall ringen*

Aantal parallelle kolommen	Diameter (m)	Kolomhoogte (m) $\lambda_{\text{abs}}=0,7 \cdot \lambda_{\text{max}}$
2	9,83	28
3	8,02	26
4	6,95	25
5	6,22	24

Literatuur

- [3.1] Rousseau, Ronald W. and J. Stephen Staton, *Analyzing Chemical Absorbers and Strippers*. Chemical Engineering, July 18, 1988.
- [3.2] Olujić, Ž., *Approximate Design and Costing of Equipment used in Absorption, Distillation, Extraction, and Stripping Processes*, Breviary. Laboratory for Process Equipment TU Delft, 1991.
- [3.3] Zuiderweg, F.J., *Fysische Scheidingsmethoden, deel 1*. Delft, 1987. Dictaat TU Delft, Faculteit der Werktuigbouwkunde en Maritieme Techniek, Sectie Laboratorium Apparatenbouw en Procesindustrie.
- [3.4] Zuiderweg, F.J., *Fysische Scheidingsmethoden, deel 2*. Delft, 1987. Dictaat TU Delft, Faculteit der Werktuigbouwkunde en Maritieme Techniek, Sectie Laboratorium Apparatenbouw en Procesindustrie.
- [3.5] Ullmann, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edition. Vol. B3, blz. 8-17, 1988.
- [3.6] Graaf, M.P. de, *Chemische Absorptie van Kooldioxide in Waterige Oplossingen van Hydroxide op Gestructureerde Pakkingen*. Afstudeerscriptie. Vakgroep Apparatenbouw voor de Procesindustrie, TU delft, maart 1991.

Bijlage 4

Bijlage 4: Optie II, rekenmethoden, gegevens en resultaten

4.1 Rekenmethode

4.1.1 De evenwichtslijn

Bij chemische absorptie en stripping wordt de ligging van de evenwichtslijn beïnvloedt door chemische reactie tussen de reactieve solvent en de geabsorbeerde stof (CO_2). Het evenwicht tussen aminen (MEA, DEA, MDEA, etc) en CO_2 wordt in de literatuur meestal niet in formulevorm gegeven, maar met behulp van experimentele gegevens. R.W. Rousseau [4.1] heeft wel een evenwichtsrelatie gegeven in zijn artikel maar deze kan alleen goed toegepast worden voor alkaline-zouten terwijl voor de aminen de afwijking tussen de uit experimenten en uit die relatie verkregen waarden groot is.

De experimentele waarden worden gegeven in CO_2 -partiaaldrukken en het opgenomen aantal molen CO_2 per mol amine. Het experiment wordt gedaan voor verschillende temperaturen die vaak in de "gas sweetening" industrie toegepast worden. Wij hebben de evenwichtslijn getekend met fractie CO_2 in inert gas als functie van het opgeloste CO_2 in het amine. Deze manier wordt gekozen om een rechte werklijn te krijgen. De inerte gasstroom en de molenstroom van het amine worden constant verondersteld.

De procesparameters, die uit de evenwichtslijn bepaald kunnen worden, zijn:

- de maximale opname van CO_2 ;
- de vloeistofcirculatie;
- de reflux van de stripper;
- het aantal theoretische trappen;
- de benodigde energie in de reboiler;
- de samenstelling van de rijke oplossing.

4.1.2 De werklijn

De samenstelling van gas- en vloeistofstroom worden gecorreleerd door de werklijn. De werklijn wordt bepaald door de massabalans tussen die twee stromen. De hoeveelheid molen stof gehaald uit de ene fase moet dezelfde zijn als die opgenomen door de andere fase. De massabalans van component A (hier CO_2) kan geschreven worden als:

$$G_{in} \cdot Y_{a,in} + L_{in} \cdot [A]_{t,in} = G_{uit} \cdot Y_{a,uit} + L_{uit} \cdot [A]_{t,uit} \quad (4.1)$$

waarin: G = gas molenstroom (mol/s);
 L = vloeistof volume stroom (l/s);
 Y_a = molfractie van component A (mol A/ mol gas);
 $[A]_t$ = totale concentratie van component A geabsorbeerd in de vloeistof (mol A/liter oplossing).

Bij chemische absorptie is de fysische oplosbaarheid verwaarloosbaar ten opzichte van de chemische oplosbaarheid, zodat:

$$[A]_t = [A] + [A]_c = m \cdot f_A \quad (4.2)$$

waarin: $[A]$ = de concentratie A, fysisch geabsorbeerd;
 $[A]_c$ = de concentratie A, chemisch geabsorbeerd.

De massabalans kan nu als volgt opgeschreven worden:

$$G_{in} \cdot Y_{a,in} + L \cdot m \cdot f_{A,in} = G_{uit} \cdot Y_{a,uit} + L \cdot m \cdot f_{A,uit} \quad (4.3)$$

De waarden van L en m kunnen langs de kolom veranderen, maar het produkt $L \cdot m$ blijft constant, omdat de reactieve solvent niet vluchtig is.

In de absorber en stripper vindt eenzijdig stoftransport plaats, hier alleen component A, zodat de molenstroom van de gasfase verandert langs de kolom. Om een rechte werklijn te krijgen moeten wij dus met de inerte gasmolenstroom de werklijn beschrijven.

$$G_I = G \cdot (1 - Y_a) \quad (4.4)$$

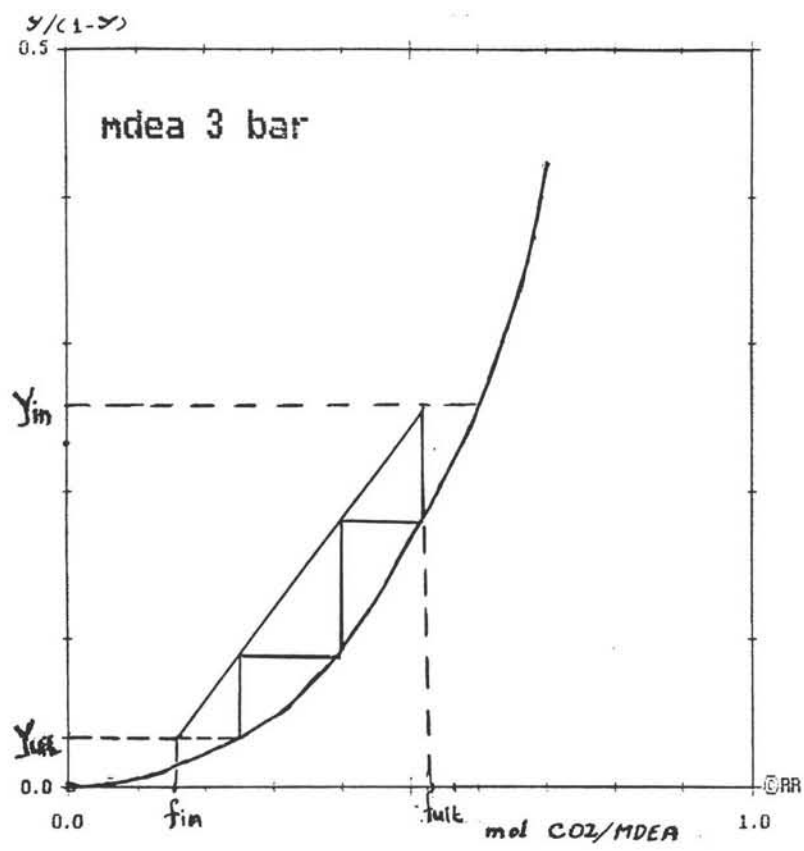
De massabalans wordt nu:

$$G_I \cdot Y_{a,in} / (1 - Y_{a,in}) + L \cdot m \cdot f_{A,in} = G_I \cdot Y_{a,uit} / (1 - Y_{a,uit}) + L \cdot m \cdot f_{A,uit} \quad (4.5)$$

Wij kunnen dus de massabalans voor elk punt in de kolom bepalen zodat de werklijn kan getekend kan worden met:

$$Y_{a,j} / (1 - Y_{a,j}) = L \cdot m / G_I \cdot f_{A,j-1} + Y_{a,in} / (1 - Y_{a,in}) - L \cdot m / G_I \cdot f_{A,uit} \quad (4.6)$$

Deze relatie geeft een rechte lijn wanneer $Y_{a,j} / (1 - Y_{a,j})$ tegen $f_{A,j-1}$ uitgezet is. Hier is te zien dat de helling van de werklijn niet alleen door de verhouding tussen gas- en vloeistofstroom bepaald wordt maar ook door de molariteit van de reactieve component in het solvent.



Figuur 4.1: Evenwichtslijn en werklijn absorptie-I bij STEG

4.1.3 De energiebehoefte in de reboiler

Om het absorptie-regeneratie systeem, voor vermindering van CO₂-emissie uit een centrale, te kunnen ontwerpen, is het belangrijk om de energiebehoefte ervan te weten. De operatiekosten van het systeem hebben een grote invloed op de kostprijs van elektriciteit die geproduceerd wordt.

In de reboiler hebben wij warmte nodig voor:

1. Opwarming van de vloeistof tot verdampings-temperatuur in de reboiler;
2. Het overwinnen van de reactie-energie tussen CO₂ en het reactieve solvent;
3. Verdamping van water als "carrier gas" in de stripper;
4. Opwarmen van de vloeistofstroom tot de temperatuur in de stripper.

De hoeveelheid warmte die in de reboiler gestopt moet worden is afhankelijk van:

1. Vloeistofcirculatie;
2. Specifieke warmte van vloeistof;
3. Reactiewarmte tussen CO₂ en solvent;
4. Hoeveelheid waterreflux.

Deze parameters zijn specifiek voor verschillende solvents bij een bepaald verwijderingspercentage. De vloeistofcirculatie en waterreflux worden bepaald door de oplosbaarheid van CO₂ in het solvent, die wij uit de evenwichtslijn kunnen bepalen. Een solvent kan een goede oplosbaarheid hebben met CO₂ maar het heeft een hoge reactiewarmte en hoge specifieke warmte, terwijl een andere solvent een lage oplosbaarheid heeft maar eveneens een lage reactiewarmte en lage specifieke warmte. Wij hebben geprobeerd dit te optimaliseren.

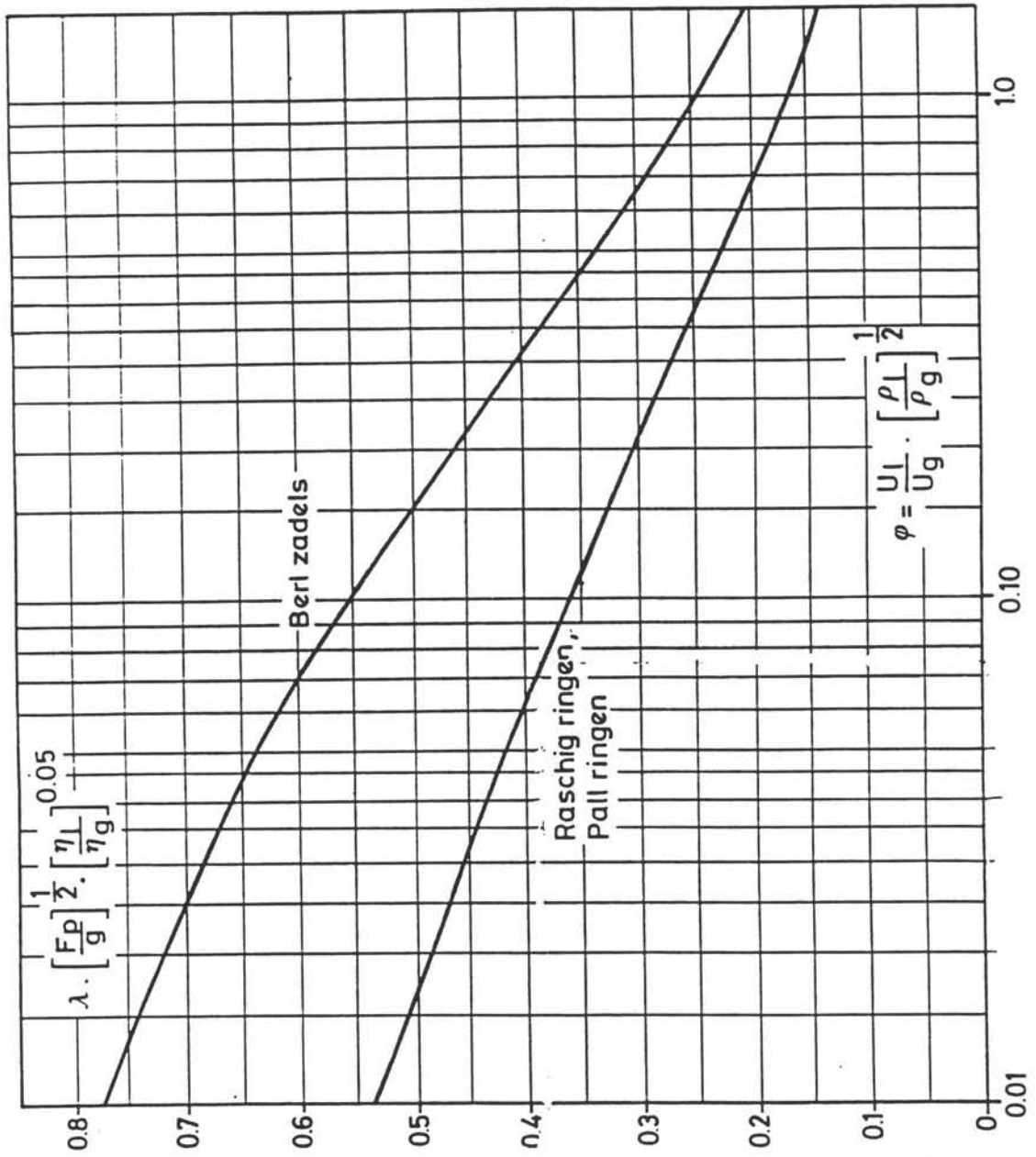
4.1.4 Het theoretische aantal schotels

Het theoretische aantal schotels wordt bepaald met één grafische methode (McCabe-Thiele). Veronderstellingen die wij hebben gemaakt om dit te doen zijn:

1. Alleen CO₂ die geabsorbeerd is en de andere componenten blijven constant;
2. Het solvent is niet vluchtig;
3. Waterdamp in de stripperkolom als stripgas.

Uit figuur 4.1 blijkt dat wij met deze grafische methode een paar parameters kunnen onderscheiden:

1. De molfractie van het ingaande gas (molCO₂/mol inert);
2. De molfractie van het uitgaande gas (molCO₂/mol inert);
3. De molfractie van het ingaande vloeistof (molCO₂/molsolvent);
4. De molfractie uitgaande vloeistof (molCO₂/mol solvent);
5. De vloeistofstroom in molen;
6. De gasstroom in molen.



Figuur 4.2: Floodinggrens van losgestorte vullichamen

De parameters 1,2,3 en 6 zijn vast, wij moeten alleen parameters 4 en 5 bepalen. Met behulp van deze parameters wordt het aantal theoretische schotels bepaald door constructie in het evenwichtsdiagram.

Eerst wordt de minimum vloeistofcirculatie bepaald. Dit is vloeistofstroom die hoort bij de situatie dat de werklijn de evenwichtslijn raakt of snijdt. De werkelijke vloeistofcirculatie wordt meestal $1,1 \cdot L_{\min}$ genomen. Hierna worden de werklijn en de evenwichtstrappen in de figuur getekend.

4.2 Rekenschema kolomdimensionering

Voor het dimensioneren van gepakte kolommen wordt gerekend volgens [4.1], [4.4] en [4.5]. Hierbij wordt de volgende procedure gevolgd.

4.2.1 Keuze van het type vullichaam en zijn afmetingen.

Bij optie 2 wordt gebruik gemaakt van Pall ringen (plastic, polypropylene) met de volgende afmetingen:

d_r = nominale afmeting van de Pallringen: 0,09 m

F_p = packing factor: 52 m^{-1}

a = specifieke oppervlak: $85 \text{ m}^2/\text{m}^3$

ϵ = vrije ruimte in de vulling: 0,92

4.2.2 Bepaling van de flooding grens

Uit Figuur 4.2 kan de flooding grens bepaald worden met behulp van de berekende flowparameter.

De flowparameter Φ is:

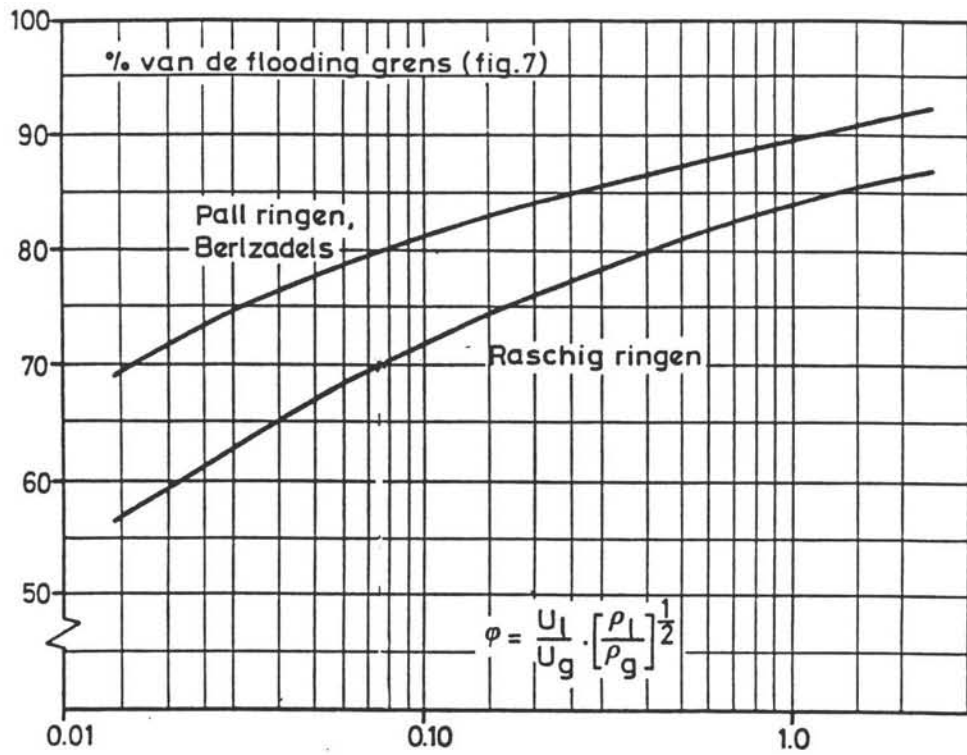
$$\Phi = M_l/M_g \cdot (\rho_g/\rho_l)^{0,5} \quad (4.7)$$

De flooding grens f is:

$$f = \lambda \cdot (F_p/g)^{0,5} \cdot (\eta_l/\eta_g)^{0,05} \quad (4.8)$$

waarin: M_l = vloeistofdebiet (kg/s)

M_g = gasdebiet (kg/s)



Figuur 4.3: Stuwgrens van losgestorte vullichamen

- ρ_g = gasdichtheid (kg/m³)
- ρ_l = vloeistofdichtheid (kg/m³)
- λ = belastingsfactor (m/s)
- η_l = vloeistofviscositeit (Pa·s)
- η_g = gasviscositeit (Pa·s)

De percentage's van de flooding grens zijn in Figuur 4.3 weergegeven.

4.2.3 Bepaling van de kolom diameter

Uit vergelijking (4.8) kan de belastingsfactor λ berekend worden die de volgende relatie met de superficiële snelheid heeft:

$$\lambda = u_g \cdot (\rho_g/\rho_l)^{0,5} \quad (4.9)$$

De diameter van de kolom is:

$$D = (4 \cdot \phi_g / (\pi \cdot \% \text{ flooding grens} \cdot u_g))^{0,5} \quad (4.10)$$

waarin: ϕ_g = gasdebiet, m³/s
 D = diameter van kolom, m

4.2.4 Het drukverlies over het gepakte bed

Het totale drukverlies wordt beschreven door de som van het 'droge' drukverlies en het 'natte' drukverlies in de kolom waar een vloeistofhold-up ontstaat.

Het drukverlies per meter vulling is:

$$\Delta p = \Delta p_{dr} + \Delta p_{nat} \quad (4.11)$$

voor het Pallring-type vullichaam geldt:

$$\Delta p_{dr} = 0,4 \cdot F_p \cdot F^2 \quad (4.12)$$

$$\Delta p_{nat} = \Delta p_{dr} \cdot (1 - 2,6 \cdot h_1)^{-3} \quad (4.13)$$

$$\text{met } h_1 = 1,22 \cdot (u_l / (d_r \cdot g))^{1/3} \quad \frac{m}{m} \cdot \frac{m}{m} \cdot \frac{s^2}{m} \quad (4.14)$$

waarin: Δp_{dr} = het drukverlies in afwezigheid van vloeistof (N/m³)
 Δp_{nat} = het drukverlies in de bevoeiende kolom (N/m³)
 F = de belastingsfactor, $u_g \cdot \rho_g^{0,5}$ (m/s) · (kg/m³)^{0,5}
 h_1 = hold-up (m³ vloeistof/m³ vulling)

4.2.5 De overall hoogte van de overdrachtstrap HTU_{og}

De HTU_{og} bepaling is gebaseerd op de gasfase weerstand en afhankelijk van de stofoverdracht snelheden in twee fasen, het grensvlak, de stripping factor en de axiale menging. De bijdrage van de axiale menging in de totale stofoverdracht hoogte is niet groot en kan in de volgende beschouwingen verwaarloosd worden.

$$HTU_{og} = HTU_g^* + S \cdot HTU_l^* \quad (4.15)$$

$$\text{met: } HTU_g^* = \frac{0.00044 \cdot Re_g^{0.4} \cdot Sc_g^{2/3}}{u_l^{0.56}} \quad (4.16)$$

$$HTU_l^* = \frac{0.00029 \cdot u_l^{0.27} \cdot d_r^{1/3}}{D_l^{0.5} \cdot g^{1/6}} \quad (4.17)$$

$$\text{waarin: } Re_g = \frac{u_g \cdot d_r \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad \text{Reynoldsgetal} \quad (4.18)$$

$$Sc_g = \frac{\eta_g}{D_g \cdot \rho_g} \quad \text{Schmidtgetal} \quad (4.19)$$

met: D_l = vloeistoffase diffusiecoëfficiënt (m^2/s)
 D_g = gasfase diffusiecoëfficiënt (m^2/s)
 η_g = viscositeit van het gas ($Pa \cdot s$)
 S = stripping factor (-)

4.2.6 De theoretische schotelhoogte: HETP

Bij de bepaling van de scheidingskolom moet de hoogte van de vulling, waarvan de scheidende werking overeenkomt met de theoretische schotelhoogte (HETP), bekend zijn. Het begrip theoretische schotel heeft geen fysische betekenis omdat het contact tussen gas en vloeistof continu plaatsvindt en het evenwicht tussen de fasen niet is bereikt.

De HETP kan met het stofoverdracht proces in relatie gebracht worden volgens [4.1]:

$$HETP = \frac{2.3 \log S \cdot HTU_{og}}{S - 1} \quad (4.20)$$

$$\text{met: } S = \frac{m u_g}{u_l} = K G/L \quad (4.21)$$

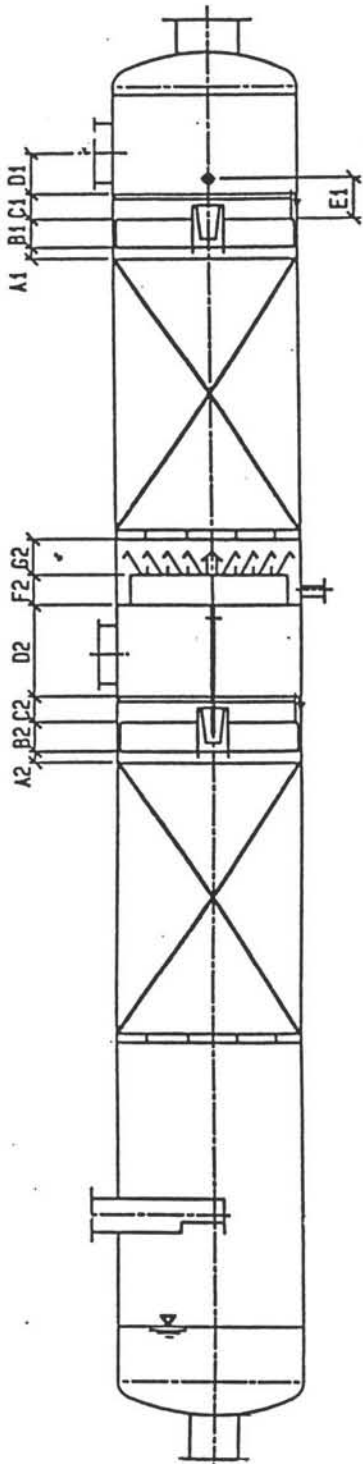
COLUMN WITH MANHOLE

TOP-DISTRIBUTOR

	max	min	Stand.
A1	100	50	100
B1	350	200	250
C1	300	200	250
D1	0.5xMANHOLEØ+50		
E1	0.5xNOZZLEØ+C1+100		

DISTRIBUTOR WITH CATCHER

	max	min	Stand.
A2	100	50	100
B2	350	200	250
C2	300	200	250
D2	MANHOLEØ+100		
F2	150	250	200
G2	300	200	250



Figuur 4.4: Standaard dimensionering van de gepakte kolom

waarin: m = gemiddelde helling evenwichtslijn (concentratie/volume eenheid);
 K = gemiddelde helling evenwichtslijn (-);
 G = dampbelasting (kmol/s);
 L = vloeistofbelasting (kmol/s).

De totale hoogte van de pakking is [4.4]:

$$\text{HETP}_{\text{tot}} = 1,5 \cdot N_{\text{th}} \cdot \text{HETP} \quad (4.22)$$

4.2.7 Bepaling totale kolom hoogte

Het dimensioneren van de totale kolom hoogte wordt bepaald volgens [4.2] waar in standaard gegevens gebruikt zijn. In Figuur 4.4 is standaard extra ruimte weergegeven.

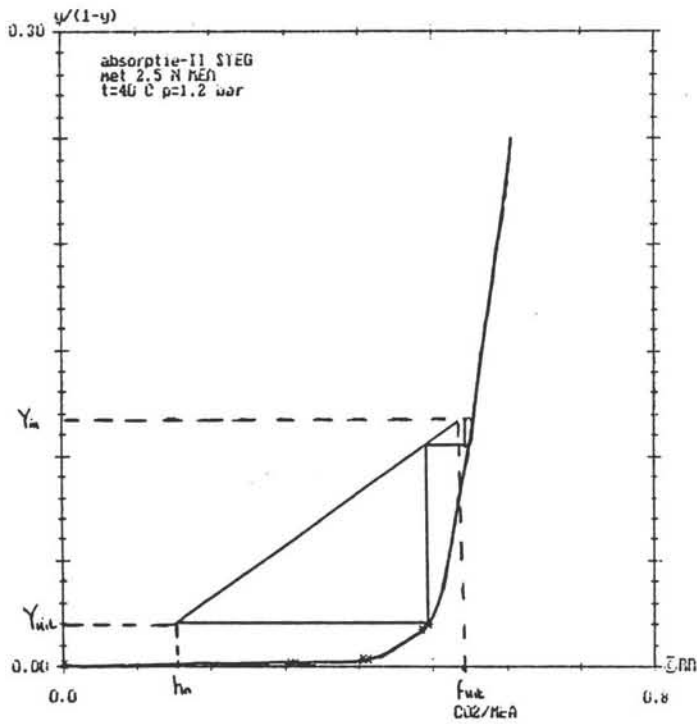
Deze bedraagt in de top:

1. $A1+B1+C1+D1 = 1 + 2,5 + 2,5 + 1 = 7$ m
2. De helft van manhole 0,5 m
3. Tot de afgeronde top 0,5 m

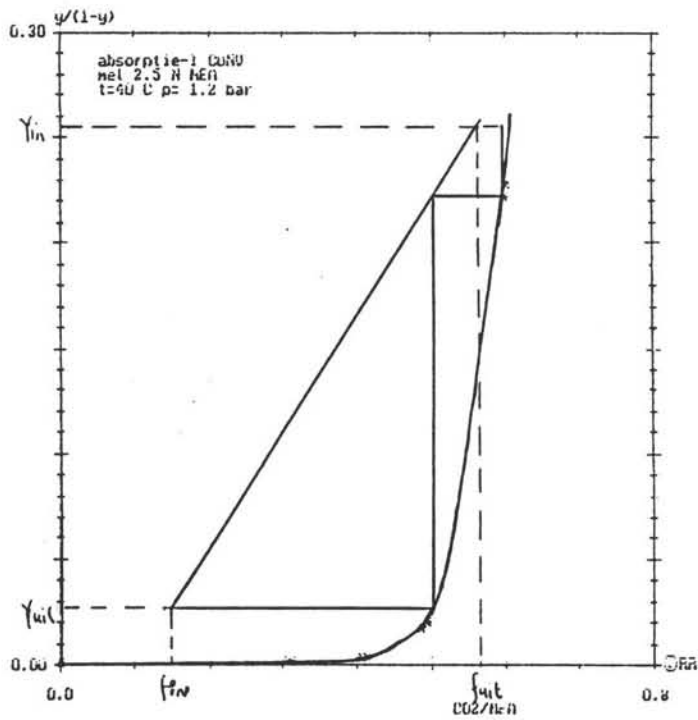
In het midden van de kolom:

1. $A2+B2+C2+D2+E2+F2+G2$ (tussenkoeling en vloeistof distributie) 11.5 m
2. Voor het plaatsen van in- en uit leidingen 1 m

Onder het onderste gepakte bed van de kolom tot aan bodem van de kolom is een afstand nodig voor gasinlaatdistributie en bevestiging van pijpen van 5 m [4.2].



Figuur 4.5: Evenwichtslijn en werklijn absorptie-II bij STEG



Figuur 4.6: Evenwichtslijn en werklijn absorptie-I bij Conventionele centrale

4.3 Resultaten van de evenwichts berekeningen voor optie II

4.3.1 Procescondities

Tabel 4.1: Resultaten uit de evenwichtslijn berekeningen met de conventionele centrale

No	Procescondities	Absorber I	Absorber II
1	Werkdruk (bar)	1,2	1,2
2	Temperatuur (°C)	40	40
3	Gasstroom (kmol/s)	9,4	13,6
4	CO ₂ -in (kmol/s)	1,92	2,35
5	CO ₂ -uit (kmol/s)	0,19	0,43
6	Het aantal trappen	1,72	1,72

Tabel 4.2: Resultaten uit de evenwichtslijn berekeningen met de STEG-centrale

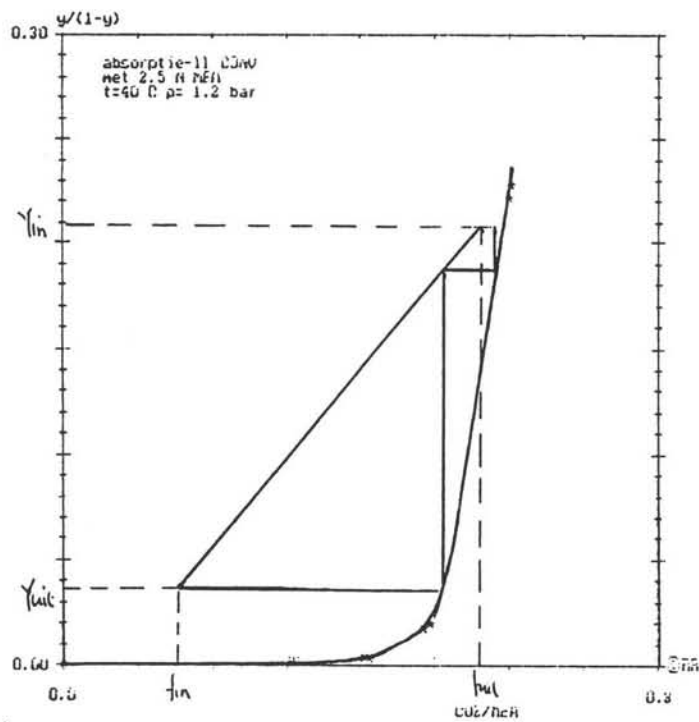
No	Procescondities	Absorber I	Absorber II
1	Werkdruk (bar)	3	1,2
2	Temperatuur (C)	40	40
3	Gasstroom (kmol/s)	9,40	23,90
4	CO ₂ -in (kmol/s)	1,92	2,50
5	CO ₂ -uit (kmol/s)	0,19	0,44
6	Het aantal trappen		

4.3.2 Evenwichtslijnen

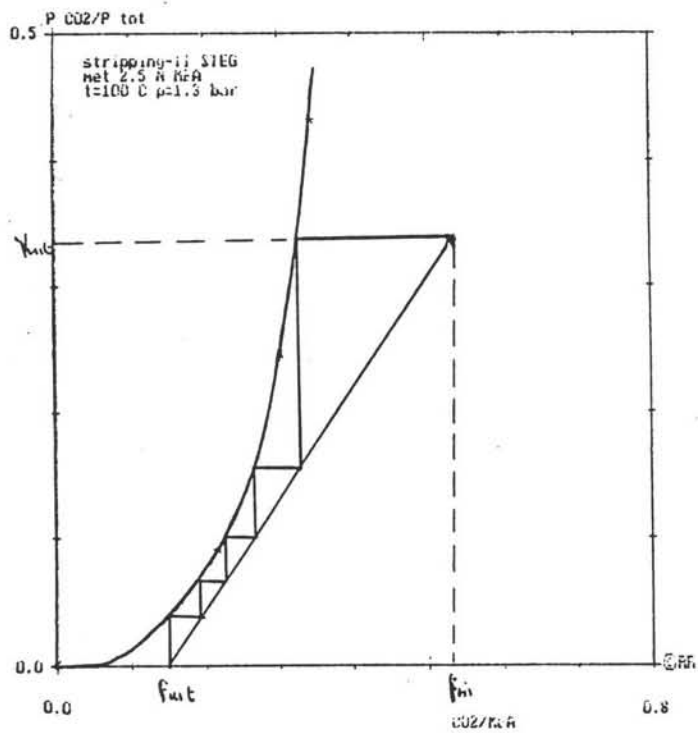
Getekend op basis van experimentele waarden.

Voor absorptie is getekend het aantal mol CO₂/mol inertgas ($y/(1-y)$) zie figuur 4.1 en de figuren 4.5 tot en met 4.7.

Voor stripping is het aantal mol CO₂/mol gas weergegeven, hier is er geen enkel gas dat een constante molenstroom heeft, zie figuur 4.8 tot en met 4.10.



Figuur 4.7: Evenwichtslijn en werklijn absorptie-II bij Conventionele centrale



Figuur 4.8: Evenwichtslijn en werklijn stripping-II bij STEG

4.3.3 Vloeistofcirculatie

De minimale vloeistof circulatie berekend m.b.v de evenwichtslijn en werklijn bij de maximale opname van het CO₂ gas.

Tabel 4.3: Resultaten van de vloeistofcirculatie berekeningen.

Centrale	Kolom	Lmin(m3/s)
Conventionele	Absorber 1	1,653
Conventionele	Absorber 2	1,881
STEG	Absorber 1	1,11
STEG	Absorber 2	2,166

Werkelijke vloeistof circulatie $L = 1,1 \cdot L_{\min}$

4.3.4 Reboiler duty

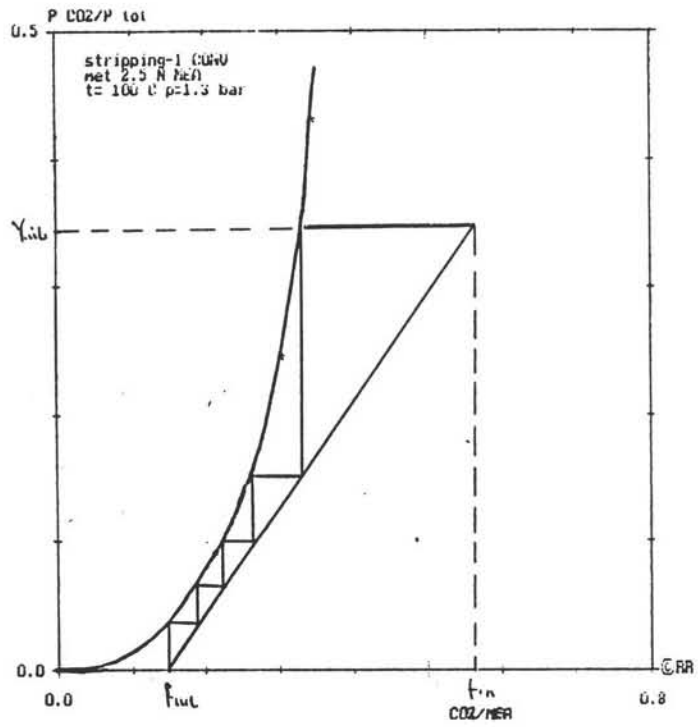
Reboiler duty bestaat uit:

- Voelbare warmte $Q = \rho \cdot L \cdot C_p \cdot \Delta T$
 $\rho = 975 \text{ kg/m}^3$; $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_p = 4,18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$
- Reactie warmte $Q = m_{\text{CO}_2} \cdot H_{\text{reactie}}$
 $H_{\text{reactie}} = 1919 \text{ kJ/kgCO}_2$
- Verdampingswarmte $Q = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot H_{\text{verdamping}}$
 $H_{\text{verdamping}} = 2235,4 \text{ kJ/kgH}_2\text{O}$

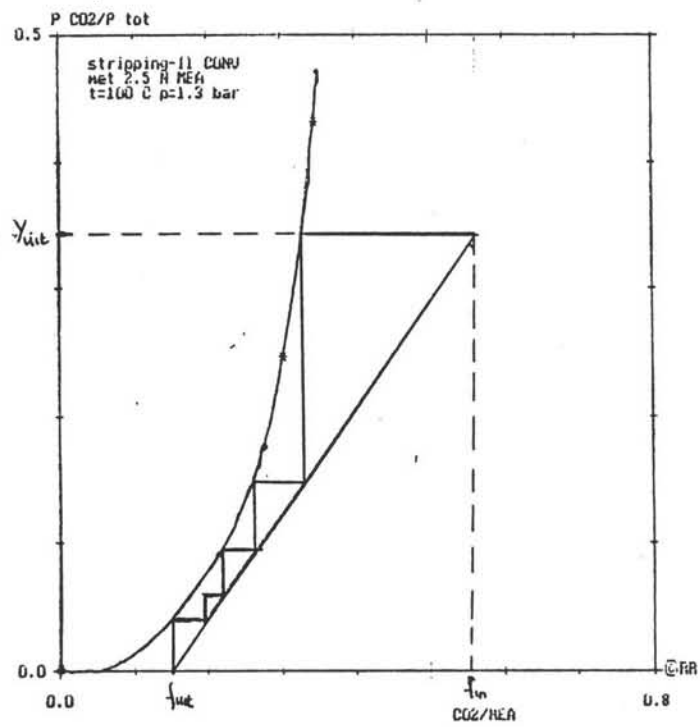
Tabel 4.4: Reboiler duty's

No	STRIPPER	Duty (MW)
1	Conventionele I	352
2	Conventionele II	394
3	STEG I	221,4
4	STEG II	429

4.3.5 Pomp arbeid



Figuur 4.9: Evenwichtslijn en werklijn stripping-I bij Conventionele centrale



Figuur 4.10: Evenwichtslijn en werklijn stripping-II bij Conventionele centrale

Tabel 4.5: Pomparbeid bij de conventionele centrale

Pomp no:	Pomparbeid (KW)	efficiency (%)
1	492	87
2	473	87
3	557	88
4	536	88
5	18,1	67
6	19,9	68
7	55,9	74
8	62,3	75

Tabel 4.6: Pomparbeid bij een STEG centrale

Pomp no:	Pomparbeid (KW)	efficiency (%)
1	749	87
2	439	86
3	638,2	88
4	662	88
5	23,5	68
6	55,9	74
7	68,6	76
8	55,9	74

4.3.6 Compressor arbeid

Tabel 4.7: Compressor arbeid bij een conventionele centrale

Comp. no:	Comp. arbeid (MW)
1	6,2
2	15,2

Tabel 4.8: Compressor arbeid bij een STEG centrale

Comp. no:	Comp. arbeid (MW)
1	33
2	26
3	82
4	45

Literatuur

- [4.1] Rousseau, Ronald W. and J. Stephen Staton, 'Analyzing Chemical Absorbers and Strippers. *Chemical Engineering*, July 18, 1988.
- [4.2] Olujić, Ž., *Approximate Design and Costing of Equipment used in Absorption, Distillation, Extraction, and Stripping Processes*, Breviary. Laboratory for Process Equipment TU Delft, 1991.
- [4.3] Zuiderweg, F.J., *Fysische Scheidingsmethoden, deel 1*. Delft, 1987. Dictaat TU Delft, Faculteit der Werktuigbouwkunde en Maritieme Techniek, Sectie Laboratorium Apparatenbouw en Procesindustrie.
- [4.4] Zuiderweg, F.J., *Fysische Scheidingsmethoden, deel 2*. Delft, 1987. Dictaat TU Delft, Faculteit der Werktuigbouwkunde en Maritieme Techniek, Sectie Laboratorium Apparatenbouw en Procesindustrie.
- [4.5] Khrisna, R., *Scheidingsprocessen II, Lecture 6*. Departement of Chemical Engineering University of Amsterdam. 1991.

Bijlage 5

Bijlage 5: Optie III

Deze bijlage bevat de berekeningsresultaten van het CO-shift proces en een Warm Kalium Carbonaat absorber en stripper kolom.

In bijlage 5.1 staat het CO-shift-proces en in bijlage 5.2 het het Warm Kalium Carbonaat-proces.

Voor de rekenmethode van de chemische absorber en stripper wordt verwezen naar:

1. Olujić, Ž., *Approximate Design and Costing of Equipment used in Absorption, Distillation and Stripping Processes*, TU Delft, Laboratory for Process Equipment, 1991.
2. Maddox, R.N. en Burns, M.D., *Designing a Hot Carbonate Process*. Oil and Gas Journal (13 nov 1967), 122-131.
3. Rousseau, R.W. en Staton, J.S., *Analyzing Chemical Absorber and Stripper*, Chemical Engineering (juli 1988), 91-95.

De evenwichtsgegevens van warm kalium carbonaat zijn te vinden in:

4. Astarita, G., Savage, D.W., Bisio, A., *Gas Treating with Chemical Solvents*, Wiley Publication, New York, 1983.
5. Bocard, J.P., Mayland, B.J., *New Charts for a Hot Carbonate Process*. Hydrocarbon Processing en Petroleum Refiner, vol 41, April 1962.

In het boek van Astarita wordt de empirische formule van dit evenwicht gegeven:

$$p^* = 1,95 \cdot 10^9 \cdot m^{0,4} \cdot \left(\frac{x^2}{1-x}\right) \cdot \exp\left(\frac{-8160}{T}\right) \quad (5.1)$$

waarbij: p^* = partiele druk van CO_2 (atmosfeer);
 m = molariteit van K_2CO_3 oplossing (mol/liter);
 x = opgeloste CO_2 (mol CO_2 per mol K_2CO_3);
 T = temperatuur (K).

De berekeningen, die hier gedaan worden, zijn gebaseerd op de experimentele evenwichtsgegevens van artikel [5].

5.1 Programma CO-shift

```

program COshift (input,output);
const CONul=0.218;
  H2nul=0.038;
  CO2nul=0.205;
  N2nul=0.533;
  CH4nul=0.005;
  C2H6nul=0.002;
  FiHOG=8879.7;

```

```

var hhCO1,hhCO,hhkat,Kecht,Konecht1,Konecht2,
  stdgverh,CO,H2O,H2,CO2,CH4,C2H6,N2,stgr,somkat,Rgemm,T,T0,P,r1,r2,
  warmtestroom,vrijkwarmte,ka{T},Z,stapje,molstroom,conv,
  CpCO,CpH2,CpCO2,CpN2,CpCH4,CpC2H6,CpH2O,Cp,tothhkat,hhH2O,
  blup,Cp1,Cp2:real;
f:text;

```

```

procedure hoeveelheidkatalysator2(T:real);
begin

```

```

  { T:=620;}
  writeln('Begin temperatuur = ',T:8:3, ' [Kelvin]');
  writeln(f,'Begin temperatuur = ',T:8:3, ' [Kelvin]');
  repeat
  begin
    CpN2:=6.5 + 0.001*T;
    CpCO2:=10.34 + 0.00274*T - (195500/(T*T));
    CpH2O:=8.22 + 0.00015*T + 0.00000134*T*T;
    CpCO:=6.6 + 0.0012*T;
    CpH2:=6.62 + 0.00081*T;
    CpCH4:=5.34 + 0.0115*T;
    CpC2H6:=2*CpCH4;

```

```

Cp1:=(CpCO2*CO2+CpN2*N2+CpH2O*H2O+CpCO*CO+CpCH4*CH4+CpC2H6*C2H6)
*4.184;

```

```

  Z:=(1000/T)-1;
  Kecht:=exp(Z*(Z*(0.63508-0.29353*Z)+4.1778)+0.31688);
  Konecht1:=(CO2*H2)/(CO*H2O);

```

```

r1:=ka{T}*exp(0.55*(ln(P)))*(exp(0.9*(ln(CO)))*exp(0.25*(ln(H2O)))/exp(0.6*(ln(CO2))))
*(1-(Konecht1/Kecht));

```

```

  H2O:=H2O-stapje;
  H2:=H2+stapje;
  CO2:=CO2+stapje;
  CO:=CO-stapje;

```

```

Cp2:=(CpCO2*CO2+CpN2*N2+CpH2O*H2O+CpCO*CO+CpH2*H2+CpCH4*CH4+CpC
2H6*C2H6)*4.184;

```

```
Cp:=(Cp1+Cp2)/2;
Konecht2:=(CO2*H2)/(CO*H2O);
```

```
r2:=ka{T}*exp(0.55*(ln(P)))*(exp(0.9*(ln(CO)))*exp(0.25*(ln(H2O)))/exp(0.6*(ln(CO2))))
*(1-(Konecht2/Kecht));
Rgemm:=(r1+r2)/2;
hhkat:=(stapje*molstroom*3.6)/Rgemm;
somkat:=somkat+hhkat;
warmtestroom:=Cp*molstroom;
vrijkwarmte:=41000*molstroom*stapje;
T:=T+(vrijkwarmte/warmtestroom);
hhCO1:=CONul*FiHOG;
hhCO:=CO*molstroom;
end;
until hhco < 0.1*hhCO1;
writeln('De eindtemperatuur in deze stap is ',T:10:2,' [Kelvin]');
writeln(f,'De eindtemperatuur in deze stap is ',T:10:2,' [Kelvin]');
writeln('De hoeveelheid katalystor in deze stap is ',somkat:10:2,' [kg kat]');
writeln(f,'De hoeveelheid katalysator in deze stap is ',somkat:10:2,' [kg kat]');
writeln('Frakties van alle componenten in gas met stoom');
writeln(f,'Fractie van alle componenten in gas met stoom');
write('CO2 =',CO2:8:4);write(' CO =',CO:8:4);writeln(' H2 =',H2:8:4);
write('N2 =',N2:8:4);write(' CH4 =',CH4:8:4);writeln(' C2H6 =',C2H6:8:4);
writeln('H2O =',H2O:8:4);
writeln(f,'H2O =',H2O:8:4);
writeln('hoeveelh.CO voor =',hhCO1:9:2,' [mol/s]');
writeln('hoeveelh.CO na =',hhCO:9:2,' [mol/s]');
writeln(f,'hoeveelh.CO voor =',hhCO1:9:2,' [mol/s]');
writeln(f,'hoeveelh.CO na =',hhCO:9:2,' [mol/s]');
hhH2O:=H2O*molstroom;
writeln('hoeveelheid H2O na =',hhH2O:9:2,' [mol/s]');
writeln(f,'hoeveelheid H2O na =',hhH2O:9:2,' [mol/s]');
end;
```

```
procedure hoeveelheidkatalysator1(T:real);
```

```
begin
```

```
writeln('Begin temperatuur = ',T:8:3,' [Kelvin]');
writeln(f,'Begin temperatuur = ',T:8:3,' [Kelvin]');
repeat
begin
CpN2:=6.5 + 0.001*T;
CpCO2:=10.34 + 0.00274*T - (195500/(T*T));
CpH2O:=8.22 + 0.00015*T + 0.00000134*(T*T);
CpCO:=6.6 + 0.0012*T;
CpH2:=6.62 + 0.00081*T;
CpCH4:=5.34 + 0.0115*T;
CpC2H6:=2*CpCH4;
```

```
Cp1:=(CpCO2*CO2+CpN2*N2+CpH2O*H2O+CpCO*CO+CpH2*H2+CpCH4*CH4+CpC2H6*C2H6)*4.184;
```

```
Z:=(1000/T)-1;
```

```
Kecht:=exp(Z*(Z*(0.63508-0.29353*Z)+4.1778)+0.31688);
```

```
Konecht1:=(CO2*H2)/(CO*H2O);
```

```
ka{T}:=exp((-13824/T) + 16.84);
```

```
r1:=ka{T}*exp(0.55*(ln(P)))*(exp(0.9*(ln(CO)))*exp(0.25*(ln(H2O)))/exp(0.6*(ln(CO2))))*(1-(Konecht1/Kecht));
```

```
H2O:=H2O-stapje;
```

```
H2:=H2+stapje;
```

```
CO2:=CO2+stapje;
```

```
CO:=CO-stapje;
```

```
Cp2:=(CpCO2*CO2+CpN2*N2+CpH2O*H2O+CpCO*CO+CpH2*H2+CpCH4*CH4+CpC2H6*C2H6)*4.184;
```

```
Cp:=(Cp1 + Cp2)/2;
```

```
Konecht2:=(CO2*H2)/(CO*H2O);
```

```
r2:=ka{T}*exp(0.55*(ln(P)))*(exp(0.9*(ln(CO)))*exp(0.25*(ln(H2O)))/exp(0.6*(ln(CO2))))*(1-(Konecht2/Kecht));
```

```
Rgemm:=(r1+r2)/2;
```

```
hhkat:=(stapje*molstroom*3.6)/Rgemm;
```

```
somkat:=somkat+hhkat;
```

```
warmtestroom:=Cp*molstroom;
```

```
vrijkwarmte:=41000*molstroom*stapje;
```

```
T:=T+(vrijkwarmte/warmtestroom);
```

```
end;
```

```
until T > 675;
```

```
hhCO1:=CONul*FiHOG;
```

```
hhCO:=CO*molstroom;
```

```
writeln('De eindtemperatuur in deze stap is ',T:10:2,' [Kelvin]');
```

```
writeln(f,'De eindtemperatuur in deze stap is ',T:10:2,' [Kelvin]');
```

```
writeln('De hoeveelheid katalyst in deze stap is ',somkat:10:2,' [kg kat]');
```

```
writeln(f,'De hoeveelheid katalyst in deze stap is ',somkat:10:2,' [kg kat]');
```

```
writeln('Frakties van alle componenten in gas met stoom');
```

```
writeln(f,'Frakties van alle componenten in gas met stoom');
```

```
write('CO2 =',CO2:8:4);write(' CO =',CO:8:4);writeln(' H2 =',H2:8:4);
```

```
write('N2 =',N2:8:4);write(' CH4 =',CH4:8:4);writeln(' C2H6 =',C2H6:8:4);
```

```
writeln('H2O =',H2O:8:4);
```

```
write(f,'CO2 =',CO2:8:4);write(f,' CO =',CO:8:4);writeln(f,' H2 =',H2:8:4);
```

```
write(f,'N2 =',N2:8:4);write(f,' CH4 =',CH4:8:4);writeln(f,' C2H6 =',C2H6:8:4);
```

```
writeln(f,'H2O =',H2O:8:4);
```

```
writeln('hoeveelh.CO voor =',hhCO1:9:2,' [mol/s]');
```

```
writeln('hoeveelh.CO na =',hhCO:9:2,' [mol/s]');
```

```
writeln(f,'hoeveelh.CO voor =',hhCO1:9:2,' [mol/s]');
```

```
writeln(f,'hoeveelh.CO na      =',hhCO:9:2,' [mol/s]');
hhH2O:=H2O*molstroom;
writeln('hoeveelheid H2O na =',hhH2O:9:2,' [mol/s]');
writeln(f,'hoeveelheid H2O na =',hhH2O:9:2,' [mol/s]');
end;
```

```
{ hoofdprogramma }
```

```
begin
assign(f,'output.dat');
rewrite(f);
  writeln(f,'BEREKENING VAN CO-SHIFT');
  writeln(f);
  writeln('Stoom/drooggas verh. [in mol per second/mol per second] = ');
  write(f,'Stoom/drooggas verh. [in mol per second/mol per second] = ');
  readln(stdgverh);
  writeln(f,'',stdgverh:8:2);
  writeln('Druk [in bar] =');
  write(f,'Druk [in bar] =');
  readln(P);
  writeln(f,'',P:8:2);
  writeln('Begin Temperatuur [Kelvin] =');
  write(f,'Begin Temperatuur [Kelvin] =');
  readln(T);
  writeln(f,'',T:8:2);
  writeln('stapgrootte [-] =');
  write(f,'stapgrootte [-] =');
  readln(stgr);
  writeln(f,'',stgr:8:2);
  hhkat:=0;
  somkat:=0;
  molstroom:=FiHOG*(1+stdgverh);
  blup:=1/(stdgverh + 1);
  stapje:=stgr*CONul*blup;
  CO:=CONul*blup;
  N2:=N2nul*blup;
  H2O:=stdgverh*blup;
  CO2:=CO2nul*blup;
  H2:=H2nul*blup;
  CH4:=CH4nul*blup;
  C2H6:=C2H6nul*blup;
  writeln('beginfracties van alle componenten in het gas met stoom');
  writeln(f,'beginfracties van alle componenten in het gas met stoom');
  write('CO2 =',CO2:8:4);write(' CO =',CO:8:4);writeln(' H2 =',H2:8:4);
  write('N2 =',N2:8:4);write(' CH4 =',CH4:8:4);writeln(' C2H6 =',C2H6:8:4);
  write('H2O =',H2O:8:4);
  write(f,'CO2 =',CO2:8:4);write(f,' CO =',CO:8:4);writeln(f,' H2 =',H2:8:4);
```




```

write(f,'N2 =',N2:8:4);write(f,' CH4 =',CH4:8:4);writeln(f,' C2H6 =',C2H6:8:4);
write(f,'H2O =',H2O:8:4);
writeln;
writeln;
writeln(f);
writeln(f);

```

```

writeln('=====');
=====');

```

```

writeln(f,'=====');
=====');

```

```

begin

```

```

  writeln('REACTOR 1');
  writeln(f,'REACTOR 1');
  writeln;
  writeln(f);
  hoeveelheidkatalysator1(T);
  konv:=(hhCO1-hhCO)/hhCO1;
  writeln('konversie      = ',konv:8:4);
  writeln(f,'konversie      = ',konv:8:4);
  P:=P-0.5;
  tothhkat:=somkat;
  { stgr:=0.1*stgr; }
  writeln;
  writeln;
  writeln(f);
  writeln(f);

```

```

{
  writeln('reactor 1a');
  writeln(f,'reactor 1a');
  writeln;
  writeln(f);
  hoeveelheidkatalysator1(T);
  konv:=(hhCO1-hhCO)/hhCO1;
  writeln('konversie      = ',konv:8:4);
  writeln(f,'konversie      = ',konv:8:4);
  P:=P-0.5;
  tothhkat:=somkat + tothhkat;
  writeln;
  writeln;
  writeln(f);
  writeln(f);}
  stgr:=0.1*stgr;
  writeln('REACTOR 2');
  writeln(f,'REACTOR 2');
  writeln;
  writeln(f);
  hoeveelheidkatalysator2(T);

```

```
konv:=(hhCO1-hhCO)/hhCO1;
writeln('konversie      = ',konv:8:4);
writeln(f,'konversie      = ',konv:8:4);
tothhkat:=tothhkat + somkat;
end;
writeln;
writeln;
writeln(f);
writeln(f);

writeln('=====');

writeln(f,'=====');

writeln('de echte k is ',Kecht:10:5);
writeln(' de onechte k is',Konecht2:10:5);
writeln('De totale hoeveelheid katalysator is ',tothhkat:10:2,' [kg kat]');
writeln(f,'De totale hoeveelheid katalysator is ',tothhkat:10:2,' [kg kat]');

writeln('=====');

writeln(f,'=====');

close(f);
end.
```

5.2 Resultaten absorber/stripper berekening

BIJLAGE 5: OPTIE 3

BEREKENING VAN :
CO2 VERWIJDERING M.B.V. CO-SHIFT EN HOT POTASSIUM CARBONAAT

GAS AANVOER

Gegevens van het hoogovensgas :

Temp = 288 K Dichtheid = 1.282739 kg/m³
Druk = 1 bar Mol massa= 30.256
Gasstroom 221.15 m³/s = 283.6779 kg/s = 9.375922 kmol/s

Samenstelling :

	mol massa%	volume	m ³ /s	kmol/s	cal MJ/kmol	kg/m ³ P=1;273K	kg/m ³ P=1;288K
CO2	44	20.5	45.33575	1.922064	0	1.98	1.876875
CO	28	21.8	48.2107	2.043951	282.989	1.25	1.184895
H2	2	3.8	8.4037	0.356285	241.827	0.09	0.085312
N2	28	53.2	117.6518	4.987990	0	1.25	1.184895
CH4	16	0.5	1.10575	0.046879	802.32	0.72	0.6825
CnHm	40	0.2	0.4423	0.018751	2000	1.4	1.327083
totaal		100	221.15	9.375922	78.89262	1.35322	1.282739

De totale energie stroom= 739.6911 MW
De gas stroom(P=1;T=273)= 210.0206 Nm³/s
De stookwaarde vh gas= 3.521992 MJ/m³
De gemiddelde mol massa= 30.256
De gemiddelde dichtheid= 1.282739 kg/m³

=====

GAS NA CO-SHIFT, NAAR ABSORBER

Samenstelling van het hoofdstroom-gas na CO-shift (conversie factor:0.9)
Naar de absorber:

P= 17.5 bar conv= 0.9
T= 373 K 1-conv= 0.1

	% volume	m ³ /s	kmol/s	MJ/kmol	P=1;273K	P=17.5;373
CO2	31.76647	6.581500	3.761620	0	1.98	25.36045
CO	1.726094	0.357618	0.204395	282.989	1.25	16.01038
H2	18.54363	3.841942	2.195841	241.827	0.09	1.152747
N2	42.12304	8.727213	4.987990	0	1.25	16.01038
CH4	0.395893	0.082022	0.046879	802.32	0.72	9.221983
CnHm	0.158357	0.032809	0.018751	2000	1.4	17.93163
H2O	5.286502	1.095277	0.626	0	0.5977	7.655527

totaal 100 20.71838 11.84147 56.07166

totale energie stroom= 663.9713 MW
De gas stroom(P=1;T=273)= 265.2491 Nm³/s
De stookwaarde vh gas= 2.503199 MJ/m³

BIJLAGE 5: OPTIE 3

De gemiddelde mol massa= 26.75256
 De gemiddelde dichtheid= 15.35520 kg/m³ (P=17.5;373K)
 Y_{CO2}/(1-Y_{CO2})= 0.465555

 Berekening van de ingaande gas toestand van de absorber:

Temp = 373 K
 Druk = 17.5 bar
 Dichtheid = 15.35520 kg/m³
 gas stroom = 20.71838 m³/s = 11.84147 kmol/s
 CO₂ stroom = 6.581500 m³/s = 3.761620 kmol/s
 =====

GAS NA ABSORBER

Berekening voor 0.95 CO₂ verwijdering
 CO₂ verwijderd = 6.252425 m³/s = 3.573539 kmol/s
 Samenstelling van het hoofdstroom-gas na de absorber:
 aangenomen: P= 16.5 bar
 T= 383 K

	% volume	m ³ /s	kmol/s	MJ/kmol	P=1;288k	cal.Mj/m ³
CO ₂	2.220833	0.358376	0.188081	0	4.446422	0
CO	2.413467	0.389461	0.204395	282.989	4.832104	12.634
H ₂	25.92817	4.184031	2.195841	241.827	51.91187	10.779
N ₂	58.89746	9.504289	4.987990	0	117.9210	0
CH ₄	0.553547	0.089326	0.046879	802.32	1.108280	35.882
C _n H _m	0.221419	0.035730	0.018751	2000	0.443312	100
H ₂ O	9.765095	1.575794	0.827	0	19.55110	0

totaal = 16.13700 8.468939 78.40076 180.6630 3.519758

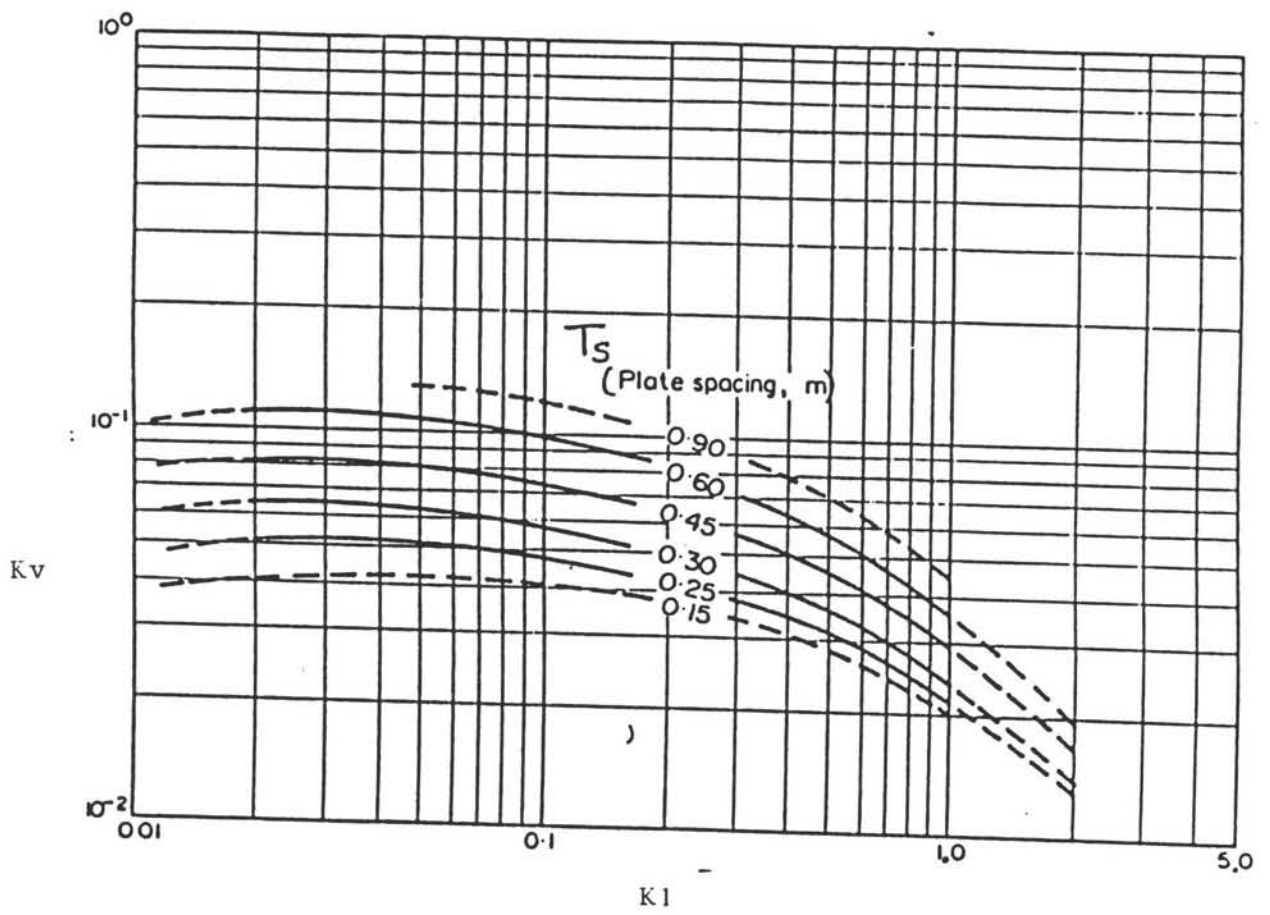
totale energie stroom= 663.9713 MW
 De gas stroom(P=1;T=273)= 189.7042 Nm³/s
 De stookwaarde vh gas= 3.500034 MJ/m³

Y_{CO2}/(1-Y_{CO2})= 0.022712

 DE SOLVENT-STROOM:

'Carrying capacity' = 0.018 kmol CO₂/kmol oplossing
 Mol massa 25% w.t K₂CO₃ oplossing = 23 kg/kmol
 Dichtheid 25% w.t K₂CO₃ oplossing = 1200 kg/m³
 Molmassa K₂CO₃= 138.2
 Molmassa H₂O= 18

benodigde oplosmiddel= 198.5299 kmol oplosmiddel/s
 4566.188 kg oplosmiddel/s
 3.805157 m³ oplosmiddel/s



Bijlage 5:

Figuur 1 : Floodinggrens K_v vs. de flow factor K_1

BIJLAGE 5: OPTIE 3

Specificatie van de ingaande vloeistof naar de absorber:

0.25 w.t K2CO3	1141.547 kg/s=	8.260109 kmol/s
0.75 w.t H2O	3424.641 kg/s=	190.2578 kmol/s

LEAN SOLUTION

0.36 K2CO3 omgezet		2.973639 kmol/s
0.36 H2O omgezet		2.973639 kmol/s
CO2 in de vloeistof		2.973639 kmol/s

K2CO3 rest		5.286470 kmol/s
H2O rest		187.2842 kmol/s
KHCO3 gevormd		5.947279 kmol/s
totaal		198.5179 kmol/s

verhouding CO2/totaal oplosmiddel 0.014979

RICH SOLUTION

Specificatie van de uitgaande vloeistof van de absorber:

0.7927 K2CO3 omgezet		6.547789 kmol/s
0.7927 H2O omgezet		6.547789 kmol/s
CO2 in de vloeistof		6.547789 kmol/s

K2CO3 rest		1.712320 kmol/s
H2O rest		183.7100 kmol/s
KHCO3 gevormd		13.09557 kmol/s
totaal		198.5179 kmol/s

verhouding CO2/totaal oplosmiddel 0.032983

ABSORPTIE COLOM

Colom dimensionering:

flow factor $K1 = (\phi_{iv}/\phi_{ig}) * (\rho_{ov}/\rho_{og})^{0.5}$

$\phi_{iv} = 3.805157 \text{ m}^3/\text{s}$

$\phi_{ig} = 20.71838 \text{ m}^3/\text{s}$

$\rho_{ov} = 1200 \text{ kg}/\text{m}^3$

$\rho_{og} = 15.35520 \text{ kg}/\text{m}^3$

$K1 = 1.623601$

Kv-waarde volgens fig. 1. : 0.03

voor de afstand tussen de platen= 0.6 m

$U_g = K_v * ((\rho_{ov} - \rho_{og}) / \rho_{og})^{0.5} = 0.263504 \text{ m}/\text{s}$

$U_{g, ontwerp} (0.6 * U_g) = 0.158102 \text{ m}/\text{s}$

Colom diameter: $D_c = ((4/\pi) * (\phi_{ig} / U_{g, ontwerp}))^{0.5}$
12.91704 m

BIJLAGE 5: OPTIE 3

Bereken aantal theoretische trappen =	1.2
De geschatte absorber efficiëntie [2]=	0.05
De werkelijke aantal trappen=	24
De totale schotels hoogte=	14.4 m

Berekening van de warmte inhoud van de ingaande gas van de absorber:

ingaande gas temp=	373 K	delta temp=	10 K
uitgaande gas temp	383 K		

De Cp waarden [3]		kmol/s	Q [kcal/s	[KJ/s]
	Cp [cal/(mol K)]			
CO2	11.36202	3.761620	427.3960	
CO	7.0476	0.204395	14.40494	
H2	6.92213	2.195841	151.9989	
N2	6.873	4.987990	342.8245	
CH4	9.6295	0.046879	4.514272	
C3H4	20.12269	0.018751	3.773375	
		11.21547	944.9121	3953.512 KJ/s

De reactie warmte van 25% w.t K2CO3 oplossing=	13500 BTU/lbmol
komt vrij bij opname van 1 kmol CO2:	31401 KJ/kmol

Opgenomen CO2= 3.573539 kmol/s

Dus de totale reactie warmte voor opname van 3.573539 kmol/s CO2= 112212.6 KJ/s

Door de oplosmiddel opgenomen warmte: Q= (de totale reactie warmte - door het gas opgenomen warmte)= 108259.1 KJ/s

Cp van 25% w.t K2CO3 = 0.755 cal/(gr.C)
3.15892 KJ/(kg.C)
72.65516 KJ/(kmol.C)

De temperatuur verhoging van de oplosmiddel= Q/(m.Cp)

7.505372 C

Dus de ingaande temperatuur van de oplosmiddel= 110 C
de uitgaande temperatuur van de oplosmiddel= 117.5053 C

de ingaande temperatuur van de gas= 100 C
de uitgaande temperatuur van de gas= 110 C

BIJLAGE 5: OPTIE 3

FLASH

De ingaande vloeistof conditie:

Temp= 117.5053 C 243.5096 F
Druk= 17.5 bar 253.6231 psia
Solution=198.5299 kmol/s

De uitgaande conditie van de flash moet zelfde met de ingaande conditie (top) van de stripper:

flashing ter grootte= 0.5 van de CC
= 0.009 kmol CO2/kmol oplossing
Totale CO2 geflashed= 1.786769 kmol CO2 /s
flashing temperatuur= 215 F= 101.6666 C
temp.daling= 15.83870 C

Uitgaande conditie van het oplosmiddel (na flash):

Temp= 101.6666 C 215 F
CC= 0.023983 kmol CO2/kmol opl's 3.997226 scf CO2/gal opl's

zie evenwicht 1 en 2 op 3.997226 scf/gal en 215 F

	part.press [psia]	kmol/s
CO2	5.2	1.786769
H2O	12	4.123314
totaal	17.2	5.910083

Gegeven de reactie warmte= 31401 KJ/kmol
De verdampingswarmte van H2O= 2243 KJ/kg

Warmte vrij door de flashing:

kmol CO2* reactie warmte + kmol H2O* verdamp. warmte= 222581.0 KJ/s

Dus de temperatuur daling van de oplosmiddel= $Q/[m.Cp]$
= 15.43105 C

klopt met marge ca. 1 graad!

STRIPPER COLOM

De ingaande conditie van de stripper:

stroom1 van de flash= 194.4066 kmol/s

Temp= 101.6666 C= 215 F
Druk= 1.1868 bar= 17.2 psia
CC= 0.023983 kmol CO2/kmol opl's= 3.997226 scf CO2/gal

De uitgaande conditie van de stripper moet gelijk aan de ingaande conditie van de absorber:

Temp= 110 C= 230 F

BIJLAGE 5: OPTIE 3

Lean=	0.014979 kmol CO2/kmol opIs=	2.496532 scf CO2/gal
Deze ook de conditie van de reboiler, volgens evenwicht 2 op druk=		
	18.5 psia=	1.2765 bar van H2O
	1.75 psia=	0.12075 bar van CO2
totaal=	20.25 psia=	1.39725 bar

Het stripper ontwerp met reflux verhouding= 3:1
betekent dat voor 1 kmol/s CO2 verwijdering er 3 kmol/s H2O
nodig is voor de reflux

Hoeveelheid CO2, die verwijderd moet worden= 3.573539 kmol/s
dus H2O benodigd= 10.72061 kmol/s

geflashed:	CO2=	1.786769 kmol/s
	H2O=	4.123314 kmol/s

gestript:	CO2=	1.786769 kmol/s
m.b.v	H2O=	6.597302 kmol/s

Dus CO2 fractie in het gas boven in de stripper, $Y_{CO2}=0.213114$
met $X_{CO2}=0.023983$

Gas-vloeistof verhouding in top van de stripper=

V=	8.384072 kmol/s
L=	198.5299 kmol/s

De helling van de werklijn L/V= 23.67941

Warmte berekening van de stripper:

1. Reactie warmte CO2 gestript=	56106.34 KJ/s
---------------------------------	---------------

2. Warmte benodigd om de oplosmiddel van 101.6666 C tot 110 C=	120201.8 KJ/s
---	---------------

3. Verdampingswarmte van H2O via reboiler=	266359.5 KJ/s
--	---------------

Cp waarde H2O=	4.18 KJ/(kg.K)
----------------	----------------

4. aannemen de temperatuur van de condensor= 60 C. Dus warmte voor H2O verwarming tot 101.6666 C=	33609.13 KJ/s
---	---------------

Totale warmte nodig= (zonder terugwinning warmte vanuit CO-shift)	476276.8 KJ/s
--	---------------

Reboiler duty per kg opname CO2:	3029.062 KJ/kg
----------------------------------	----------------

BIJLAGE 5: OPTIE 3

STRIPPER DIAMETER

Berekening van de stripper diameter:

Eerst kijken naar de bubble point van oplossing 2.5 scf CO₂/gal
 = conditie van de reboiler op 230 F= 110 C (volgens evenwicht)

	part.druk [psia]	y
CO ₂	1.75	0.086419
H ₂ O	18.5	0.913580
totaal	20.25	

x kmol/s damp gereproduceerd door de reboiler met energie
 ter grootte= 476276.8 KW

voor damp stroom ter grootte:
 (duty vermogen van de reboiler/(y_{co2}*reactie warmte+y_{h20}*18*verdamp.warm

12.02763 kmol/s damp; die bestaat uit:

CO ₂ =	1.039425 kmol/s=	45.73470 kg/s
H ₂ O=	10.98820 kmol/s=	197.7877 kg/s
	totale damp=	243.5224 kg/s

Bodem conditie: Y_{co2}= 0.086419
 X_{co2}= 0.014979

 Gas-vloeistof verhouding in de bodem van de stripper:

V= 12.02763 kmol/s
 L= 198.5299 kmol/s
 Helling=L/V= 16.50615

 Berekening van de dampdichtheid op P= 20.25 psia
 Temp= 110 C= 383

Gegeven voor 1 kmol ideale damp (P=14.5 psia;T=273 K)= 22.418 m³
 dus op P= 20.25 psia,T= 383 K:

volume 1 kmol ideale gas= 22.52039 m³

volume 12.02763 kmol/s= 270.8670 m³/s uit de bodem van de strippe

Dus dampdichtheid= 0.899047 kg/m³
 Liquid dichtheid= 1200 kg/m³

flow factor K₁=(phiv/phig)*(rhov/rhog)^{0.5}

phiv= 3.805157 m³/s
 phig= 270.8670 m³/s
 rhov= 1200 kg/m³
 rhog= 0.899047 kg/m³

$K_1 = 0.513234$
 Kv-waarde volgens fig. 4. : 0.063
 voor de afstand tussen de platen = 0.6 m
 $U_g = K_v * ((\rho_{hov} - \rho_{hog}) / \rho_{hog})^{0.5} = 2.300790 \text{ m/s}$
 $U_{g, ontwerp} (0.6 * U_g) = 1.840632 \text{ m/s}$

Colom diameter: $D_c = ((4/\pi) * (\phi_{hg} / U_{g, ontwerp}))^{0.5}$
 13.68828 m

Bereken aantal theoretische trappen = 6.5
 De geschatte absorber efficiëntie = 0.1
 De werkelijke aantal trappen = 65
 De totale schotels hoogte = 39 m

Berekening van de hoeveelheid H₂O, die op P=0.7 bar; T=60 C; met CO₂ uit de condensor colom ontsnapt:

[Perry pag.3-45, tab.3-5]:
 Partiele druk-H₂O = 0.20 bar
 Y-H₂O = 0.20

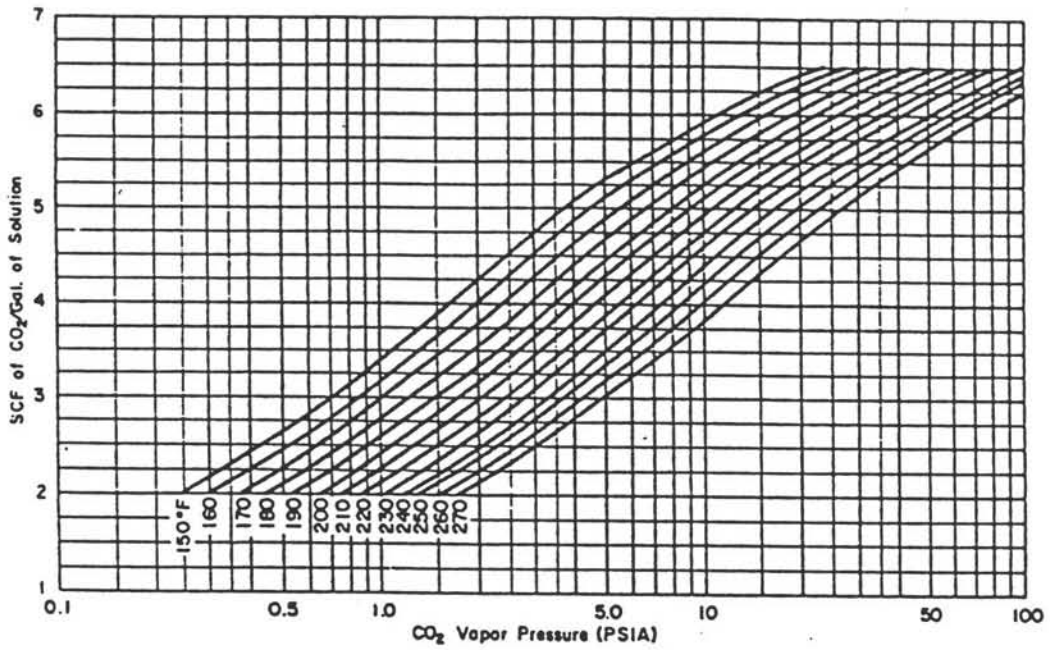
Hoeveelheid H₂O in damp = 0.894 kmol/s

=====

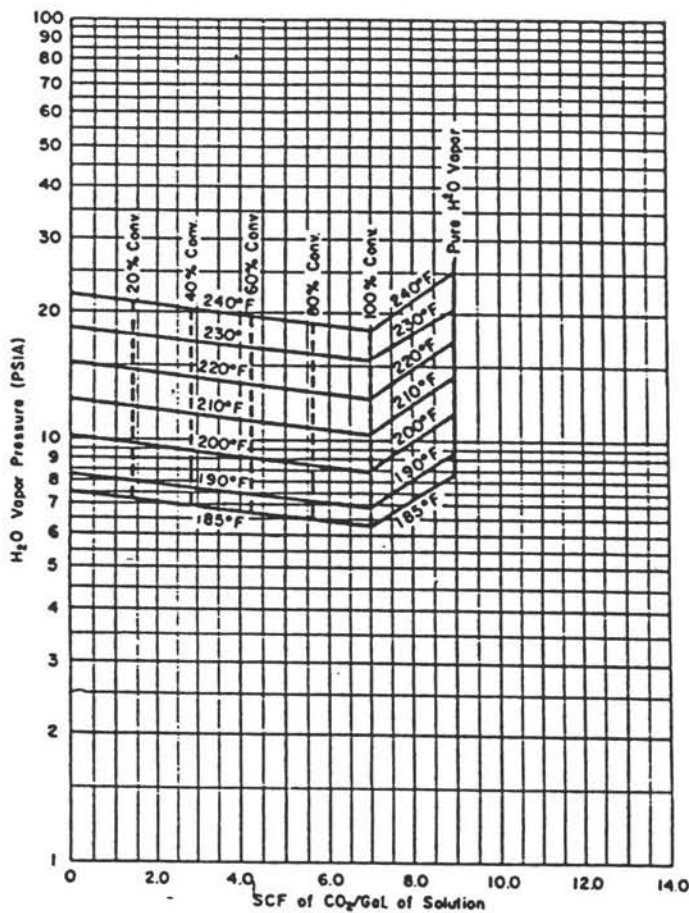
Tabel 1 : De Gegevens van het K_2CO_3 oplosmiddel

TEMPERATUUR	110 °C
GEWICHTS PROCENTEN	25 %
DICHTHEID	1200 kg/m ³
MOLMASSA	23 kg/kmol
WARMTE CAPACITEIT	72,655 kJ/kmol.K
REACTIE ENERGIE	31401 kJ/kmol CO ₂
VISCOCITEIT	0,53 cp

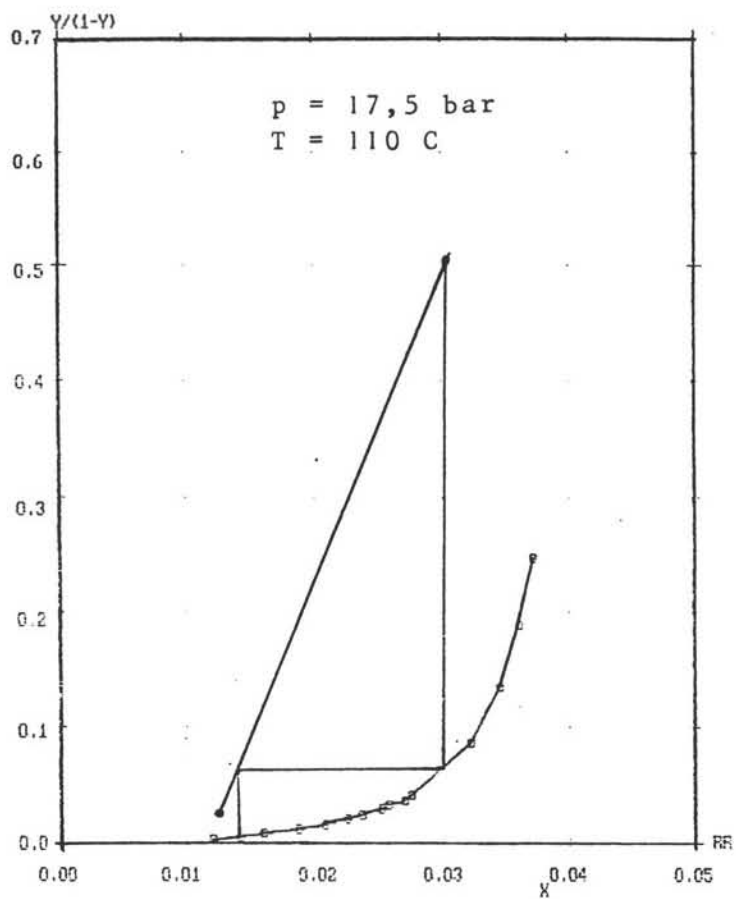
Bijlage 5:



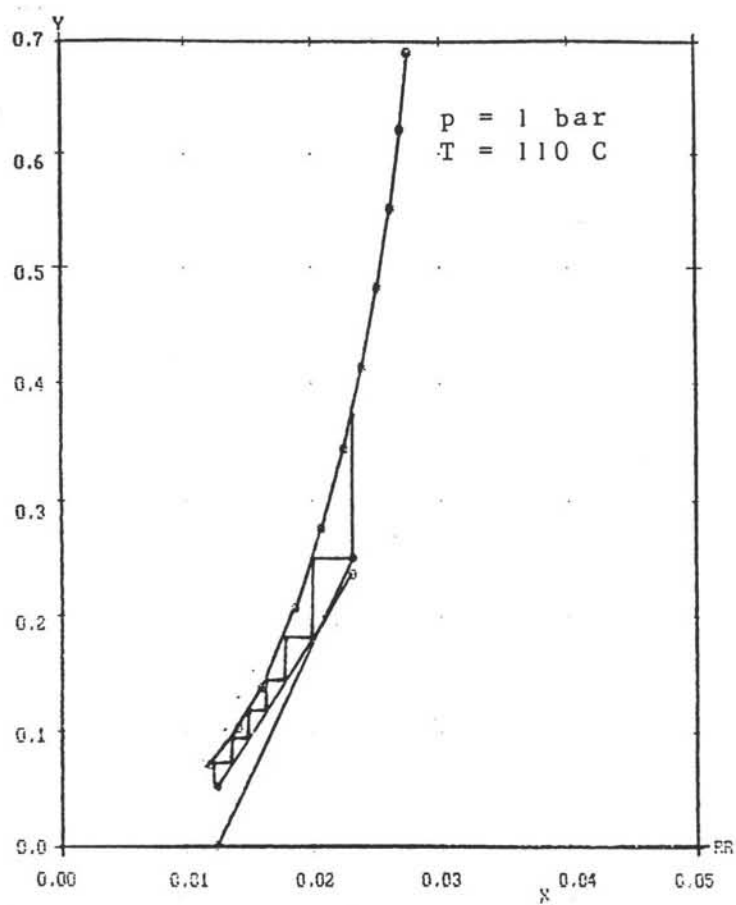
Figuur 2 : Oplosbaarheid van CO₂ als functie van de CO₂ dampdruk in een 25 wt.% K₂CO₃ oplossing.



Figuur 3 : De H₂O dampdruk als functie van het opgeloste CO₂ in een 25 wt.% K₂CO₃ oplossing bij verschillende graden van omzetting naar bicarbonaat.

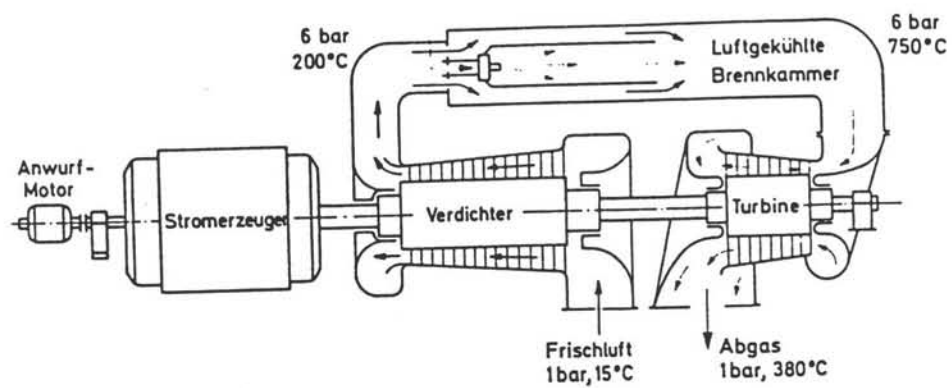


Figuur 4 : Evenwichts- en werklijn in de absorber kolom.



Figuur 5 : Evenwichts- en werklijn in de stripper kolom.

Bijlage 6



Figuur 6.1: Vereenvoudigde doorsnede van een industriële gasturbine [6.2].

Bijlage 6: Centrale rendement

6.1 Berekening van rendementen.

6.1.1 Berekening van het thermische rendement van een hoogovengasgestookte gasturbine in vergelijking met een aardgasgestookte gasturbine

De rendementen worden uitgedrukt in percentages. Onder een verhoging van het rendement met één %-punt wordt verstaan de verhoging van het getal (in %) dat het rendement van een eenheid aangeeft met één procent [6.1].

De gasturbine wordt hier beschouwd als opgebouwd uit drie componenten: een compressor, een verbrandingskamer en een expansieturbine (figuur 6.1).

Het thermische rendement wordt gedefinieerd door :

$$\eta_{th} = \frac{W_{as}}{Q_{toe}} \quad (6.1)$$

Q_{toe} toegevoerde warmte;

$W_{as} = W_{exp} - W_{comp}$;

Waarin:

W_{as} asarbeid;

W_{exp} expansiearbeid;

W_{comp} compressiearbeid.

Aangenomen is dat het thermisch rendement van de expansieturbine 90% is, wat goed haalbaar is.

In een gasturbine gestookt op aardgas zijn de verhoudingen van de vermogens van de verschillende onderdelen als volgt (pag. 132 [6.2]):
compressor:expansieturbine:uitgaande as = 3:2:1

$$W_{comp} = \frac{2}{3} W_{exp}$$

	hoogovengas bijgemengd met aardgas		
	ref.	min.	max.
hoogovengas (kmol/s)	7,5	9,8	6,5
lucht (kmol/s)	15,8	19,8	12,6
Totaal ingaande gas	23,3	29,6	19,1
afgas (kmol/s)	22,3	28,4	18,2
afname volume (%)	4	4	5

Tabel 6.1: Gasstromen en volumecontractie (bijlage 1).

met een expansieturbinerendement van 90%:

$$W_{\text{exp}} = 0,9 \cdot Q_{\text{toe}}$$

wordt

$$W_{\text{as}} = 0,9 \cdot Q_{\text{toe}} - \frac{2}{3} \cdot 0,9 \cdot Q_{\text{toe}}$$

$$W_{\text{as}} = 0,3 \cdot Q_{\text{toe}}$$

Dan is het thermische rendement 30%, wat bij een moderne aardgasgestookte gasturbine een gemiddelde waarde is [6.3].

Bij het stoken van hoogovengas is het luchtdebiet door de compressor kleiner dan bij aardgas, en het hoogovengas moet gecomprimeerd worden. In het geval dat deze gasturbine op hoogovengas wordt gestookt is de compressiearbeid van lucht en hoogovengas samen 5% hoger dan de compressiearbeid van lucht alleen in de aardgasgestookte gasturbine.

In de verbrandingskamer treedt ten gevolge van de verbranding van het hoogovengas een volumecontractie op van 4% (tabel 6.1). Totaal neemt de compressiearbeid dan toe met 9%:

$$W'_{\text{as}} = 0,9 \cdot Q_{\text{toe}} - 1,09 \cdot W_{\text{comp}}$$

$$W'_{\text{as}} = (0,9 - 1,09 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0,9) \cdot Q_{\text{toe}}$$

$$W'_{\text{as}} = 0,246 \cdot Q_{\text{toe}}$$

In dit geval is het thermische rendement dus 24,6%, een verlies van 5,4%-punt ten opzichte van een aardgasgestookte gasturbine, een relatieve afname van 18%.

6.1.2 Berekening van het thermische rendement van een STEG gestookt op hoogovengas

De rendementsafname van de gasturbine door het stoken van hoogovengas heeft een daling van het rendement in de totale STEG tot gevolg. Bij de berekening is ervan uitgegaan dat circa 60% van het totale vermogen van de installatie geleverd wordt door de gasturbine [6.4, 6.5, 6.6].

Voor het maximale rendement dat behaald kan worden met een STEG is 50,1% genomen, de hoogste waarde die door ABB wordt opgegeven (tabel 6.2). De verhouding tussen het vermogen geleverd door de gasturbine versus het vermogen geleverd door de stoomturbine is in deze opstelling 1,9.

De rendementsbijdrage van elk apparaat kan op de volgende manier worden bepaald:

A: Gas-fired version (natural gas without sulphur), with dual-pressure steam turbine
B: Oil-fired version (distillate fuel with max. 1% sulphur), with single-pressure steam turbine

Basic program:

Combined cycle plant	Gas turbine	For frequencies	Combined Cycle Plant						
			Output of the gas turbine (units) MW	Output of the steam turbine unit MW	Total output MW	Heat rate (ref. to LHV) kJ/kWh (Btu/kWh)		Efficiency (ref. to LHV) %	Net plant efficiency %
Model	Type	Hz							
KA 9-1	9	50/60	A: 32.4	21.5	53.9	8200	(7772)	43.9	43.3
			B: 31.9	19.4	51.3	8505	(8061)	42.3	41.7
KA 9-2	9	50/60	A: 64.7	44.2	108.9	8108	(7685)	44.4	43.8
			B: 63.7	40.7	104.4	8357	(7921)	43.1	42.4
KA 9-3	9	50/60	A: 97.1	68.0	165.1	8036	(7616)	44.8	44.2
			B: 95.6	61.9	157.5	8308	(7874)	43.3	42.7
KA 9-4	9	50/60	A: 129.5	91.5	221.0	8000	(7582)	45.0	44.4
			B: 127.5	83.3	210.8	8278	(7846)	43.5	42.8
KA 8-1	8	50/60	A: 44.8	24.8	69.6	7595	(7199)	47.4	46.7
			B: 44.1	22.3	66.4	7895	(7483)	45.6	44.9
KA 8-2	8	50/60	A: 89.6	50.7	140.3	7531	(7138)	47.8	47.1
			B: 86.2	45.6	133.8	7826	(7418)	46.0	45.3
KA 8-3	8	50/60	A: 134.4	76.9	211.3	7500	(7109)	48.0	47.3
			B: 132.3	69.6	201.9	7775	(7370)	46.3	45.6
KA 8-4	8	50/60	A: 179.2	103.0	282.2	7484	(7094)	48.1	47.4
			B: 176.4	94.2	270.6	7742	(7338)	46.5	45.8
KA 11 N-1	11	50/60	A: 77.8	43.0	120.8	7500	(7109)	48.0	47.3
			B: 76.7	39.2	115.9	7759	(7354)	46.4	45.7
KA 11 N-2	11	50/60	A: 155.6	88.3	243.9	7438	(7050)	48.4	47.7
			B: 153.4	79.7	233.1	7709	(7306)	46.7	46.0
KA 11 N-3	11	50/60	A: 233.4	133.5	366.9	7407	(7021)	48.6	47.9
			B: 230.1	120.0	350.1	7709	(7306)	46.7	46.0
KA 11 N-4	11	50/60	A: 311.2	179.0	490.2	7392	(7006)	48.7	48.0
			B: 306.8	159.1	465.9	7725	(7322)	46.6	45.9
KA 13-1	13	50	A: 86.0	47.9	133.9	7579	(7183)	47.5	46.8
			B: 84.7	43.3	128.0	7821	(7413)	46.0	45.4
KA 13-2	13	50	A: 172.0	97.6	269.6	7531	(7138)	47.8	47.1
			B: 169.4	88.8	258.2	7754	(7349)	46.4	45.7
KA 13-3	13	50	A: 258.0	148.0	406.0	7500	(7109)	48.0	47.3
			B: 254.1	131.2	385.3	7791	(7384)	46.2	45.5
KA 13-4	13	50	A: 344.0	197.8	541.8	7484	(7094)	48.1	47.4
			B: 338.8	173.7	512.5	7809	(7401)	46.1	45.4
KA 13E-1	13E	50	A: 141.1	74.3	215.4	7186	(6811)	50.1	49.4
			B: 137.3	67.7	205.0	7453	(7064)	48.3	47.6
KA 13E-2	13E	50	A: 282.2	152.5	434.7	7129	(6757)	50.5	49.8
			B: 274.6	137.9	412.5	7407	(7021)	48.6	47.9

The values are valid under the following standard conditions:

Barometric pressure: 101.3 kPa
 Ambient air temperature: 15.0 °C
 Air humidity: 60% (rel.)
 Condenser pressure: 4 kPa
 Plant operation: at 100% capacity (full-load conditions)

This basic program applies to plants with non-fired heat-recovery steam generators. All plants have only one steam turbine and a water-cooled condenser. The net plant efficiencies are estimated values at the high-voltage terminals of the power transformers. The power output of the steam turbine can be supported or increased by means of supplementary firing of the heat-recovery steam generators. Combined cycle plants with steam turbines for cogeneration of process steam and power are also available. Crude, heavy or residual oil fired gas turbines are possible. Air-cooled plants for arid sites on request.

For further information please request our comprehensive documentation, stating your specific interest.

Tabel 6.2: Gas- en stoomturbine combinaties van A.B.B.

Rendement van de aardgasgestookte eenheid:

$$\eta_{totaal} = \frac{W_{totaal}}{Q} \quad (6.2)$$

Rendement van de hoogovengasgestookte eenheid:

$$\eta_{tot,hog} = \frac{W_{tot,hog}}{Q} \quad (6.3)$$

De rendementsafname van de gasturbine bedraagt 18%. Dit betekent dat het nuttige vermogen geleverd door de gasturbine met hoogovengas 18% lager is dan bij aardgas bij eenzelfde toegevoerde hoeveelheid warmte Q.

Het totale nuttige vermogen van de centrale is:

$$W_{totaal} = W_{gt} + W_{st} \quad (6.4)$$

W_{st} arbeid geleverd door de stoomturbine

W_{gt} arbeid geleverd door de gasturbine.

Voor hoogovengas geldt dan:

$$W_{tot,hog} = 0,82 \cdot W_{gt} + W_{st} \quad (6.5)$$

Bij de configuratie KA 13E-1 van ABB wordt 65% van het vermogen geleverd door de gasturbine:

$$W_{tot,hog} = 0,65 \cdot 0,82 \cdot W_{totaal} + 0,35 \cdot W_{totaal} \quad (6.6)$$

Dan wordt de met hoogovengas geleverde arbeid uit de warmte Q:

$$W_{tot,hog} = 0,882 \cdot W_{totaal} \quad (6.7)$$

en het totale rendement van de hoogovengas-STEG:

$$\eta_{tot,hog} = 0,882 \cdot \eta_{totaal} \quad (6.8)$$

Bij de configuratie van KA 13E-1 van ABB met een rendement van 50,1% wordt dit, gestookt met hoogovengas, 11,8% kleiner, namelijk 44,2%

Deze waarde wordt in het rapport gebruikt voor een hoogovengasgestookte STEG.

Deze berekening kan anders uitgevoerd worden [6.7]. De volgende vergelijking geldt:

$$\eta_{totaal} = \eta_{gt} + \eta_{st} \cdot (1 - \eta_{gt}) \quad (6.9)$$

Deze vergelijking komt in principe overeen met de hierboven afgeleide vergelijking (6.8). De gevonden waarden met deze vergelijking waren echter onrealistisch hoog, en is daarom niet gebruikt. De vergelijking (6.8) is gebaseerd op een bestaande installatie.

6.1.3 Berekening aan de rendementsafname door stoomaftap voor het CO₂-verwijderingsproces

De bovenstaande vergelijking (6.8) is ook bij de berekeningen van de stoomaftap gebruikt, alleen is dan de relatieve rendementsafname van de stoomturbine door de aftap hierin verwerkt.

Deze rendementsafname is bepaald met het rekenschema in het volgende gedeelte (6.2) van deze bijlage.

6.2 Berekening van de stoomcyclus [6.8]

6.2.1 Enthalpie

Het bepalen van de standaard verbrandingsenthalpie op de temperatuur 298 K gebeurt met:

$$\Delta H_{\text{r}} = x_i \cdot \Delta H_{\text{fi}}$$

Tabel 6.3: Brandbare componenten van het ingaande gas (bijlage 1)

i	ΔH_{fi} (J/mol)
CO	-393509
H ₂	-241818
CH ₄	-802625

Het afgas verlaat de schoorsteen met 120°C:

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 393 \text{ K}$$

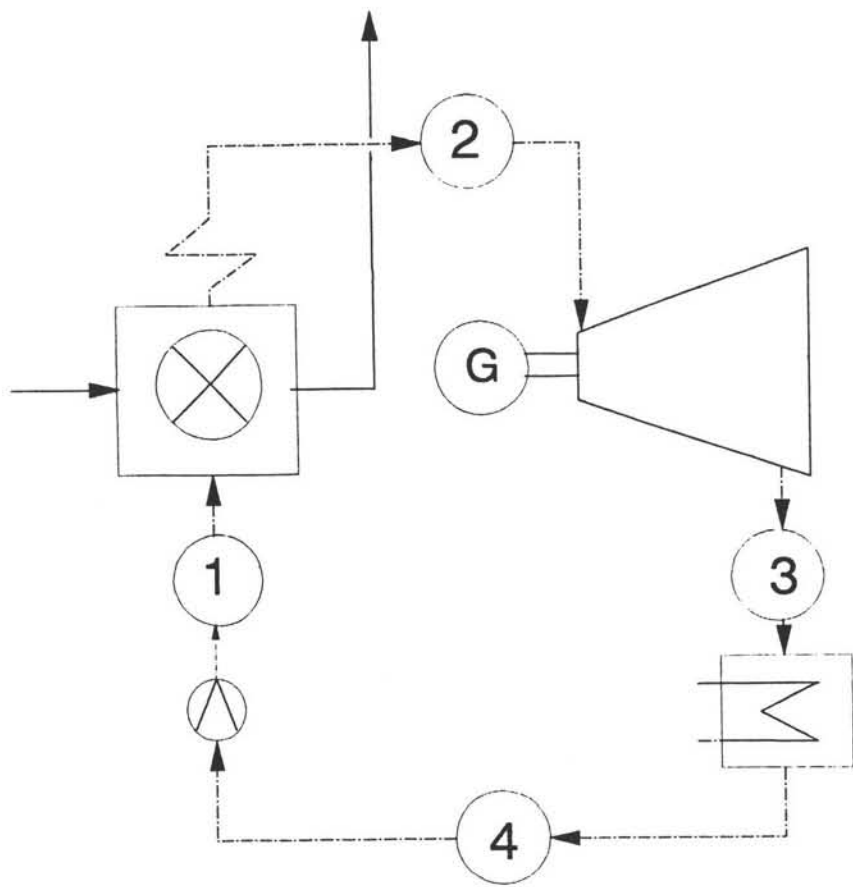
De warmte die ontsnapt is dan:

$$\Delta H = C_{\text{p,mh}} \cdot (T_2 - T_1)$$

De warmte capaciteit wordt berekend met:

$$C_{\text{p,mh}} = R \cdot (A + B \cdot T_{\text{am}} + D / (T_1 \cdot T_2))$$

Met de constanten A, B en D uit tabel 6.4.



Figuur 6.2: Principe van een stoomcyclus.

Tabel 6.4: Constanten voor de C_p bepaling en de berekende C_p voor het temperatuurtraject 298 - 393 K

i	A	B.10 ³	D.10 ⁵	$C_{p,mh}$ (kJ/kmolK)
CO ₂	5,457	1,045	-1,157	40,15763
N ₂	3,280	0,593	0,040	29,25727
O ₂	3,639	0,506	-0,227	30.09664
H ₂ O	3,470	1,450	0,121	33.87367

De molstromen van het gas zijn te vinden in de bijlage 1.

De totaal geproduceerde verbrandingswarmte:

$$\Delta \dot{H}_{ft} = \dot{m}_{gas} \Delta H_{ft} \quad (6.10)$$

Warmte die ontsnapt met de afgassen:

$$\Delta \dot{H} = \dot{m}_{afgas} \Delta H \quad (6.11)$$

Dan is de beschikbare warmte om stoom te maken:

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H}_f + \Delta \dot{H} \quad (6.12)$$

In de stoomcyclus van de centrale (figuur 6.2) komen water en stoom van 45° C, en oververhitte stoom van 540° C voor. (tabel 6.5)

Tabel 6.5: Water en stoom in de stoomcyclus

Toestand	T (°C)	P (kPa)	H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)	V (cm ³ /kg)
water	45	10	191.8	0.6493	1010
stoom	45	10	2584.8	8.1511	
stoom	540	18000	3387.8	6.3722	

Om de cyclus compleet te berekenen (figuur 6.2) moeten de volgende variabelen bepaald worden:

- Pompvermogen: $W_{s,pomp}$
(punt 4 naar punt 1)

$$W_s(\text{isentropisch}) = -(\Delta H)_s = -V \cdot dP \quad (\text{kJ/kg}) \quad (6.13)$$

Het pomprendement is hier $\eta_p = 0,75$ genomen:

$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_s}{\eta} \quad (6.14)$$

De entropieverandering wordt gegeven door:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_4 + \Delta T}{T_4} - \beta \cdot V \cdot \Delta P \quad (6.15)$$

met $\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Isentropische expansie (punt 2 naar punt 3)

Bij een isentrope expansie geldt: $S_3' = S_2$. Dit punt ligt in het coexistentiegebied en dan geldt:

$$S = S^l + x^v (S^v - S^l) \quad (6.16)$$

Hieruit kan de vloeistoffractie x^v bepaald worden.

$$H = H^l + x^v (H^v - H^l) \quad (6.17)$$

Waaruit de voorlopige H_3' volgt.

De enthalpieafname door de expansie is:

$$(\Delta H)_s = H_3' - H_2$$

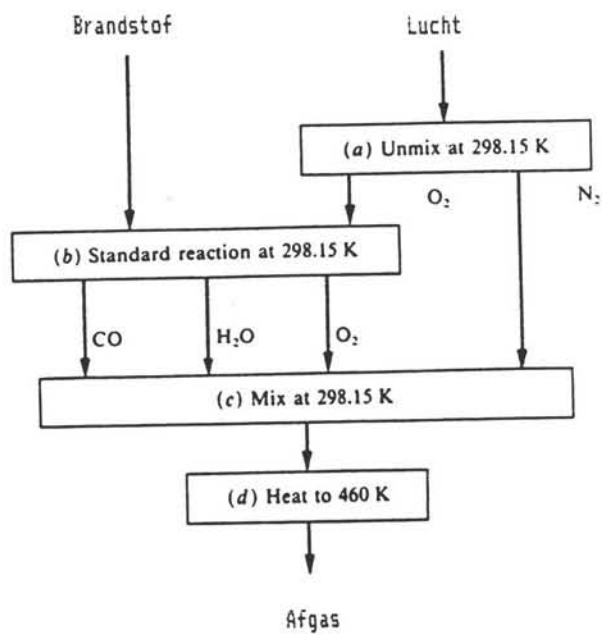
Rekening houdend met het turbinerendement wordt de werkelijke afname:

$$\Delta H = \eta \cdot (\Delta H)_s$$

De werkelijke H_3 wordt dan:

$$H_3 = H_2 + \Delta H$$

Met formule (6.16) kan de vloeistoffractie bepaald worden waarmee met formule (6.17) de nieuwe entropie in punt 3 bepaald kan worden. De waarden van de cyclus zijn gegeven in tabel 6.6.



Figuur 6.3: Schema entropie / enthalpie-berekening [6.8].

Tabel 6.6: Enthalpie en entropie van het stoomcyclus

punt	toestand	T (°C)	P (kPa)	H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
1	onder. water	45	18000	216.0	0.6624
2	over. stoom	540	18000	3387.8	6.3722
3	natte stoom	45	10	2222.9	7.0166
4	verz. water	45	10	191.8	0.6493

De stoomhoeveelheid volgt uit:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot (H_2 - H_1) \quad (6.18)$$

6.2.2 Entropieberekening van de verbrandingsgassen

Zie hiervoor figuur 6.3.

In stap (a) en stap (c) wordt respectievelijk de lucht ontmengd en de afgassen gemengd. Hiervoor geldt (negatief voor het mengen):

$$\Delta S = R \sum y_i \ln y_i \quad (6.19)$$

De standaard verbrandingsentropie moet met de Gibbs-energie en de enthalpie bepaald worden (stap (b)):

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad (6.20)$$

De afgassen, ontstaan uit de verbranding, ontsnappen op een temperatuur van 120°C (stap (d)):

Uit tabel 6.4 zijn de constanten te halen voor:

$$C_{p,ms} = A + B T_{lm} + T_{lm} T_{am} \left(C + \frac{D}{(T_1 T_2)^2} \right) \quad (6.21)$$

De som van deze entropiën vermenigvuldigd met de respectievelijke gashoeveelheden geeft de totale entropieverandering ΔS .

De ideale arbeid kan nu bepaald worden:

Voor elk onderdeel van de stoomcyclus wordt de entropieverhoging en de verloren arbeid

Optie 1	CONVENTIONEEL		STEG	
	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering
Energie-inhoud brandstofstroom gebaseerd op de stookwaarde (MW)	950	950	1100	1100
Gevraagde thermische vermogen (MW _{th})	0	440	0	455
Vermogenverlies door stoomaf-tap (MW _e)	0	86	0	58
Netto vermogen (MW _e)	385	300	485	428
Overall rendement (LHV, %)	40,5	31,5	44,2	38,9

Tabel 6.7: Vermogen en rendement optie 1.

$$\dot{W}_{ideal} = T_0 \Delta \dot{S} - \Delta \dot{H} \quad (6.22)$$

bepaald met de volgende vergelijkingen:

$$\dot{S}_{total} = \dot{m} \Delta S - \frac{\dot{Q}}{T_0} \geq 0 \quad (6.23)$$

$$\dot{W}_{lost} = T_0 \dot{S}_{total} \quad (6.24)$$

Dit toegepast op elk apparaat geeft:

Boiler

$$\dot{S}_{total} = \dot{m} (S_2 - S_1)_{stoom} + \Delta \dot{S}_{afgas} \quad (6.25)$$

Turbine

$$\dot{S}_{total} = \dot{m}_{stoom} (S_3 - S_2) \quad (6.26)$$

Condensor

$$\dot{Q} = \dot{m}_{stoom} (H_4 - H_3) \quad (6.27)$$

$$\dot{S}_{total} = \dot{m}_{stoom} (S_4 - S_3) - \frac{\dot{Q}}{T_0} \quad (6.28)$$

Pomp

$$\dot{S}_{total} = \dot{m}_{stoom} (S_1 - S_4) \quad (6.29)$$

Het nuttige (as-)vermogen is dan:

$$\dot{W}_s = \dot{W}_{ideal} - \sum \dot{W}_{lost} \quad (6.30)$$

Het thermische rendement wordt gedefinieerd als

$$\eta_{th} = \frac{W_s}{Q_{LHV}} \quad (6.31)$$

Q_{LHV} is de energieinhoud van de inkomende verbrandingsgassen, gebaseerd op de onderste stookwaarde van het gas (lower heating value).

Optie 2	CONVENTIONEEL		STEG	
	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering
Energie-inhoud brandstofstroom gebaseerd op de stookwaarde (MW)	755	755	880	880
Gevraagde thermische vermogen (MW _{th})	0	745	0	650
Vermogenverlies door stoomaf-tap (MW _e)	0	110	0	95
Netto vermogen (MW _e)	330	220	390	295
Overall rendement (LHV, %)	43,8	29,5	44,2	33,4

Tabel 6.8: Vermogen en rendement optie 2.

Optie 3	STEG	
	Zonder CO ₂ -verwijdering	Met CO ₂ -verwijdering
Energie-inhoud brandstofstroom gebaseerd op de stookwaarde (MW)	990	990
Gevraagde thermische vermogen (MW _{th})	0	540
Vermogenverlies door stoomaf-tap (MW _e)	0	65
Netto vermogen (MW _e)	440	375
Overall rendement (LHV, %)	44,2	37,9

Tabel 6.9: Vermogen en rendement optie 3.

Deze berekening is ook geldig voor de stoomcyclus in de STEG-centrale. Er hoeft dan geen rekening gehouden te worden met de verbrandingsreacties. De gasturbine wordt in dit geval doorstroomd door de gehele brandstofstroom en zal hiervan een deel omzetten in arbeid met een rendement η_{gt} . De resterende warmte wordt met de uitlaatgassen in het stoomgedeelte gebruikt met een rendement η_{stoom} .

Het overall rendement van de STEG wordt bepaald volgens de methode in het vorige gedeelte (Bijlage 6.1).

Voor de integratie van de CO₂-verwijderingsinstallatie in de centrale zijn de berekeningen ook met het bovenstaande schema uitgevoerd. Voor de warmtebehoefte van de verschillende processen is de hoeveelheid stoom bepaald die afgetapt moet worden. Deze fractie van het stoom wordt onttrokken aan de expansieturbine en zal dus een rendementsvermindering opleveren.

Dit rekenschema is opgezet in een programma met Lotus, en de resultaten van de berekening zijn te vinden in de tabellen 6.7, 6.8 en 6.9.

Literatuur

- [6.1] Ploumen P.J., "Mogelijkheden tot rendementsverbetering van de elektriciteitsproductie" *Energiespectrum*, p.229, oktober 1988.
- [6.2] Dietzel F., "Turbinen, pumpen und verdichter", Vogelverlag.
- [6.3] "Gas turbines, large industrial units", *Modern power systems*, Mei 1989 p.53.
- [6.4] Schoedel J., Mertens K., "Kraftwerke mit Vorschaltgasturbinen und Kohlevergasung", *VGB Kraftwerkstechnik 70* (1990), band 3.
- [6.5] Bisanz M., "The way to optimum", *Energy developments* december 1985.
- [6.6] Joyce J.S., "The development of integrated coal gasification combined-cycle power plants", Siemens AG power generation group.
- [6.7] Weisman J., Eckart L.E., "Modern power plant engineering", Prentice Hall, 1985.
- [6.8] Smith J.M., Van Ness H.C., Introduction to chemical engineering thermodynamics, Mc Graw-Hill.