

Infångning av koldioxid från kemcyklisk förbränning med hjälp av Benfield-processen

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet i Kemiteknik

JAKOB CEDER
ELIAS EHLMÉ

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK

Examensarbete 2020

Infångning av koldioxid från kemcyklisk förbränning med hjälp av
Benfield-processen

Jakob Ceder
Elias Ehlme



CHALMERS

Department of Chemical Engineering
Chalmers University of Technology
Göteborg, Sverige 2020

Infångning av koldioxid från kemcyklisk förbränning med hjälp av Benfield-processen

Jakob Ceder

Elias Ehlme

© Jakob Ceder, Elias Ehlme 2020.

Handledare: Anders Lyngfelt, Chalmers, Department of Space, Earth and Environment

Examinator: Henrik Leion, Chalmers, Department of Chemical Engineering

Examensarbete vid Kemi och kemiteknik | 15,0 hp | KBTX11

Department of Chemical Engineering

Chalmers University of Technology

SE-412 96 Gothenburg

Telephone +46 31 772 1000

Cover: Modellschema för Benfield-processen.

Typeset in Google docs

Gothenburg, Sweden 2020.

Abstract

The Benfield process is a process that captures carbon dioxide by chemical absorption and desorption with a solvent containing potassium carbonate and water. The process is interesting from an environmental perspective since the solvent that is both non toxic and accessible can capture carbon dioxide which then can be stored geologically. It's especially interesting in the case of combustion with biomass. This is because the plants before they are used as fuel have collected carbon dioxide from the atmosphere which after combustion is captured and stored resulting in a net negative carbon dioxide emission.

The purpose of this paper was to quantify the energy need for the Benfield process and determine the impact of the inflow gas to the process. This can be accomplished by implementing chemical looping combustion. As a reference point the work data from Stockholm Exergi was used. Stockholm Exergi have previous experience with the Benfield process and plan on adding the process to their largest combined heat and power plant that uses biomass in traditional combustion with air.

In this work a number of gases entering the Benfield process with different carbon dioxide concentrations were studied with the help of a calculation model that was built within the framework of the investigation. The results from the theoretical calculations show that the combined sellable energy products, heat and electricity, were rather unaffected after the installation of the Benfield process. Nevertheless, the amount of sellable electricity will drastically be decreased with between 55 to 70 percent of the total electricity produced from the combined heat and power production. This could be acceptable in regions where the price for heat and electricity are of the same order, because the electricity consumed in the process can be recovered as heat. However for a power plant that produces solely electricity the reduction in power production will be in the order of 37 to 48 percent, which makes the Benfield process rather uninteresting for this case.

The results from the work shows that the energy need is decreasing for an increase of the carbon dioxide concentration in the entering gas and at the same time the total amount that is captured also increases. This shows that if a plant is thinking about installing a Benfield process they should also look at the possibility of increasing the carbon dioxide for the gas entering the process. This is something chemical looping combustion could potentially make possible. Thought about how chemical looping combustion could be implemented is presented in the work.

Keywords: Benfield-process, carbon capture, chemical looping combustion, carbon dioxide, potassium carbonate.

Sammanfattning

Benfield-processen är en process som fångar in koldioxid via kemisk absorption och desorption med ett lösningsmedel innehållande kaliumkarbonat och vatten. Benfield-processen är intressant från ett miljöperspektiv då den möjliggör en infångning av koldioxid från förbränningsprocesser med ett miljövänligt lösningsmedel för att sedan geologiskt lagras. Speciellt intressant är det för fallet där biomassa används i förbränningsprocessen. Detta då biomassan under sin växtperiod har fångat in koldioxid från atmosfären, vilken sedan efter förbränningen permanent lagras och på så sätt bidrar till netto negativa koldioxidutsläpp.

Syftet med arbetet var att kvantifiera energibehovet för infångningsprocessen vid olika ingående koncentrationer av koldioxid i den ingående gasen till processen. Detta kan åstadkommas genom att tillämpa kemcyklisk förbränning. Som utgångspunkt för arbetet har indata från Stockholm Exergi används. Stockholm Exergi har tidigare erfarenhet från processen och planerar att komplettera sitt största kraftvärmeverk som förbränner biomassa i en traditionell luftförbränning med Benfield-processen.

I detta arbete har olika ingående koldioxid koncentrationer till Benfield-processen studerats med hjälp av en beräkningsmodell som har byggts upp inom ramen för arbetet. Resultatet från de teoretiska beräkningarna visar att säljbar energi i form av värme och el blir relativt oförändrad efter att Benfield-processen har installerats. Dock minskar andelen säljbar el med mellan 55 och 70%, för ett kraftvärmeverk, vilket kan vara acceptabelt om försäljningsvärdet för el är ungefär lika med värme, detta då elen som används i stor grad kan återfås som fjärrvärme. För ett kraftverk som säljer enbart el är minskningen mellan 37 och 48% vilket gör att för denna process är Benfield-processen antagligen ointressant.

Resultaten från arbetet visar även att energibehovet sjunker med en ökad koncentration av koldioxid, samtidigt som avskiljningsgraden av koldioxid går upp, vilket visar på att en anläggning som installerar Benfield-processen även bör titta på möjligheter att öka koncentrationen av koldioxid in till processen, vilket den kemcykliska förbränningsprocessen potentiellt möjliggör. Där tankar hur detta skulle kunna ske presenteras i rapporten.

Nyckelord: Benfield-processen, Koldioxidinfångning, kemcykliskförbränning, koldioxid, kaliumkarbonat.

Förord

Detta examensarbete skulle ej varit möjligt utan den hjälp och de riktlinjer vi fått från vår handledare, Anders Lyngfelt. Vi skulle vilja tacka Kåre Gustafsson från Stockholm Exergi för referensdata och information om Benfield-processen. Vi vill även tacka Henrik Thunman för rådgivning och hjälp med konstruktionen av beräkningsmodellen i Matlab.

Akronymer

CLC Chemical-looping combustion.

CCS Carbon capture storage.

CHP Combined heat and power.

BECCS Bioenergy carbon capture and storage.

Ordlista

Strippern Ett annat ord för regenerator.

Absorbern Ett annat ord för absorptionstorn.

Loading I denna rapporten så är det mol koldioxid som reagerar per mol kaliumkarbonat.

Make-up water Vatten som används för att kompensera vatten som förångats i processen.

Förvätskning Driva en gas/fast -fas till vätska.

Amin-processen En process som är mycket lik Benfield-processen, skillnaden mellan processerna ligger i parametrar som tryck och temperatur samt lösningsmedel. Processerna är i grunden mycket lika och syftar båda till att fånga in koldioxid.

Innehållsförteckning

1. Inledning	1
2. Teori & Bakgrund	2
2.1 Stockholm Exergi produktion av värme och el	2
2.2 Benfield-processen	2
2.3 Kemcyklisk förbränning (CLC)	4
2.3.1 Reaktionen i kemcyklisk förbränning	4
2.3.2 Möjligheter till olika koldioxidhalter i rökgaser med kemcyklisk förbränning	6
2.4 Absorption och desorption	7
3. Syfte	9
3.1 Avgränsningar	10
3.2 Precisering av frågeställningen	10
4. Metod	11
4.1 Informationssök	11
4.2 Implementering av modell	12
5. Modeller	12
5.1 Utformning av processschema	13
5.2 Processberäkningar	15
Inflöde till processen	16
Rökgasberäkning	16
Kompressor {1}	18
Rökgasvärmväxlare 1 {2}	19
Absorber {3}	20
Stripparen & Återkokaren {4} & {5}	23
Värmväxlare 2 {6}	24
Värmväxlare 3 {7}	25
Pump {8}	25
Make-up water {9}	26
Värmväxlare 4 {10}	27
Rökgasturbin {11}	28
Värmväxlare 5 {12}	29
Värmepump	30
Förvätskning av koldioxid	31
6. Resultat och diskussion	31
6.1 Sammansättning	31
6.2 Elverkningsgrad förlust	33

6.2.1 Elverkningsgrad kraftvärmeverk	33
6.2.2 Elverkningsgrad kraftverk	33
6.3 Elbehov	33
6.3.1 Kompressor	33
6.3.2 Värmepump	34
6.3.3 Pump	36
6.3.4 Turbin	37
6.3.5 Förvätskning	38
6.4 Tillgänglig värme i processen	39
6.4.1 Återkokare	39
6.5 Förluster	40
6.6 Lösningsmedel	42
6.7 Infångningsgrad	42
7. Slutsatser	44
8. Framtida arbete	44
9. Källförteckning	45

1. Inledning

Idag sker det ständigt arbete för att minska utsläppen av växthusgaser och påverkan av global uppvärmning. Arbetet för att minska koldioxidutsläppen till atmosfären och för att nå framtida mål som till exempel ett fossilfritt samhälle. Carbon capture storage (CCS) är metoder utvecklade för att fånga in och lagra koldioxid. På senare tid har möjligheten av att fånga in koldioxid från förbränning av biobränslen blivit allt mer intressant och ses som ett sätt att uppnå målen. Detta då biomassan som används har tagit upp koldioxid från atmosfären och sedan ej släpper ut den efter förbränning, ifall den fångas in och lagring. Detta resulterar i netto negativa utsläpp med avseende på koldioxid.

Stockholm Exergi är ett företag som producerar el och värme och strävar efter att minimera sina utsläpp. Detta har gjort dem intresserade av Benfield-processen som är en teknik som tvättar ut koldioxid ur gaser från industriella processer. Målet med processen är att få ut en ren koldioxidström och sedan lagra denna. Detta arbetet syftar till att göra en modell som beskriver värme-, mass- och energibalanserna för Benfield-processen samt ge en kvantitativ förståelse för hur processen påverkas av sammansättningen på gasen som ska bearbetas i processen.

Arbetet syftar även till att undersöka möjligheten att använda kemcyklisk förbränning (CLC) tillsammans med Benfield Processen. CLC är en förbränningsprocess som avskiljer kväve från luften som används vid förbränning och därmed ökar koncentrationen av koldioxid i gasen ut från förbränning.

2. Teori & Bakgrund

I detta kapitel presenteras teorin och bakgrund till Benfield-processen och kemcyklisk förbränning (CLC).

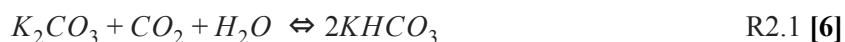
2.1 Stockholm Exergi produktion av värme och el

Stockholm Exergi som är ägt av Fortum och Stockholms kommun producerar värme och el, bland annat via förbränning av biomassa [1]. De har som framtida mål att enbart producera förnybar el och att minska sina utsläpp av koldioxid. Här undersöker de möjligheten att använda Benfield-processen för att separera ut 800 000 ton biogen koldioxid per år från el- och värmeproduktionen. Koldioxid som geologiskt kan lagras i berggrunden och därmed bidra till minusutsläpp [1],[2],[3].

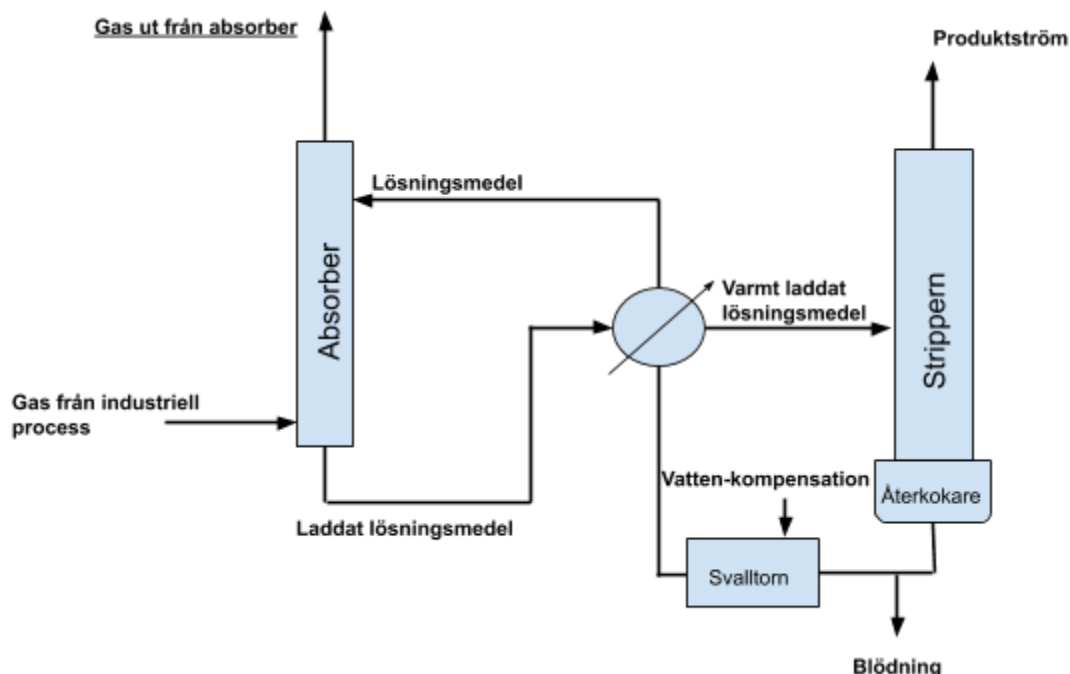
År 2016 tog Stockholm Exergi i drift sitt nya kraftvärmeverket (CHP) KVV8 [4]. Bränslet till den anläggningen är GROT (grenar och toppar) och andra rester från skogsindustrin. KVV8 avses bli Stockholm Exergis första anläggningen som kompletteras med Benfield-processen. En fullskalig anläggning skulle som tidigare nämnt kunna fånga in cirka 800 000 ton koldioxid per år samtidigt som den producerar över 0,6 TWh el och 1,8 TWh värme. Där Benfield-processen medför att elproduktionen reduceras med 0,2 TWh.

2.2 Benfield-processen

Benfield-processen som också är känd som hot potassium carbonate-process använder en kaliumkarbonat, vatten-blandning som lösningsmedel för att genom absorption binda till sig koldioxid enligt reaktion R2.1, sett från vänster till höger [5],[6]. Absorptionen sker i motströms där lösningsmedlet rinner från toppen och faller till botten över gasen som kommer in stigandes från botten av tornet. Kaliumbikarbonat bildar då kaliumbikarbonat genom att reagera med koldioxid och vatten, vilket sedan tas ut från botten medans resterande gaser från inflödet släpps ut i toppen.



Koldioxiden avskiljs från lösningen i en stripper genom att reaktionen R2.1 går i andra riktningen. Koldioxiden lämnar strippern i toppen tillsammans med vattenånga vid mättnadstryck, vattenånga som separeras från koldioxiden genom kondensation [6]. För att driva reaktionen strippern måste värme tillföras till en återkokare. Lösningsmedel, potentiella restprodukter samt kaliumbikarbonat som ej reagerat i strippern tas ut i botten. Flödet ut från botten av strippern recirkuleras men innan det kan återcirkuleras till absorptionstornet, så behöver potentiella restprodukter blödas ut och vatten tillföras så att sammansättningen på lösningsmedlet in i absorptionstornet inte ändras. Figur (2.1) är en förenklad bild av en Benfield-process.



Figur (2.1) en enkel schematisk skiss av absorption och regenererings-steget i Benfield processen.

Benfield-processen utnyttjar i första hand tryckdifferens mellan absorber och strippern för att fånga in koldioxiden [7], i tabell 2.1 redovisas de tryck och temperatur som Stockholm Exergi tryck avser använda i sin framtida process.

Inflödet till Benfield-processen kan ha olika sammansättning beroende på vart gasen hämtas från. I tabell (2.2) presenteras en sammansättning för en gasblandningen in till Benfield-processen från Stockholm Exergi. Sammansättningen kan dock variera beroende på vilket bränsle som används och hur förbränningen sker.

Tabell (2.1) beskriver parametrar som temperatur och tryck i absorbern och Strippern, data för Benfield-processen från Stockholm Exergi, [Personlig kommunikation K. Gustafsson 2020-04-15].

Processteg	Temperatur (°C)	Tryck (MPa)
Absorbern	75	7-8
Strippern	90-100	1.2-1.3

Tabell (2.2) beskriver gasens sammansättningen vid förbränning av organiskt material som används till en Benfield-process med 30 wt% K₂CO₃ [Personlig kommunikation K. Gustafsson 2020-04-15].

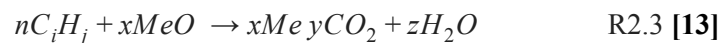
Komponent	O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O
Sammanställning (vol%)	2.1	17.8	74	6.1

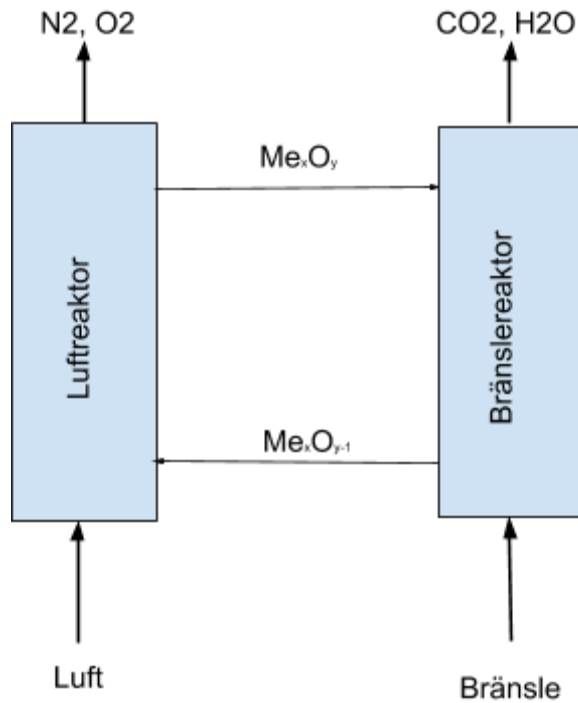
2.3 Kemcyklisk förbränning (CLC)

Kemcyklisk förbränning är en förbränningsteknik som separerar ut kväve från luft genom förbränning i två separata reaktorer med fluidiserade bäddar vilket går att se i Figur (2.2) [8][9]. De fluidiserade bäddarna i processen som observeras i detta arbete har fasta partiklar av metalloxid som oxideras i luftreaktorn, se Figur (2.2) och på så sätt bildar en syrerikare oxid [10]. Den syrerikare oxiden transporteras till bränslereaktorn och reduceras, vilket gör att förbränning av bränslet sker utan närvaro av kväve från den tillförda förbränningsluften. Målet med processen är att generera värme och el från förbränningen, samtidigt koldioxid koncentreras i gasen ut från bränslereaktorn. $\frac{1}{2}$

2.3.1 Reaktioner i kemcyklisk förbränning

I luftreaktorn där metalloxiden oxideras med hjälp av syre från ingående luft för att bilda en mer syrerik metalloxid enligt reaktion R2.2 [9][11][12]. Ut ur luftreaktorn släpps det ut ett flöde av kvävgas och det syre som ej reagerat med metalloxiden, se Figur (2.2) [11]. Den syrerika metalloxiden fungerar som en syrebärare och transporteras med gasflödet ut från luftreaktorn till cyklon där bäddmaterialet separeras från gasen och förs vidare in till en bränslereaktor. I bränslereaktorn reduceras metalloxiden med hjälp av bränslet (här beskrivet som kol) enligt reaktion R2.3. Resultatet av förbränningen är en ren koldioxidström. Efter förbränningen återcirkuleras metalloxiden som reducerats till luftreaktorn där den återoxideras för att sluta cykeln.





Figur (2.2) är ett enkelt schema över kemcyklisk förbränning (CLC).

Figur (2.3) visar ett antal olika metalloxider som kan används i CLC. Användningen av järn och mangan har visat sig fördelaktigt som syrebärare på grund av deras tillgänglighet, miljövänlighet och kostnader relativt nickel och koppar, vilket går att se i Tabell 2.3 [11][14]. I vissa fall är det möjligt att köpa avfall från metallindustrier som kan användas som metalloxider i CLC.

Tabell 2.3, beskriver fördelar och nackdelar med olika metalloxider som syrebärare [15].

	Ni	Fe	Mn	Cu	Combined Mn-oxides
Thermodynamic conversion to CO ₂ and H ₂ O	-	++	+++	+++	+++
Reactivity with methane	+++	-	+	++	++
Reactivity with syngas	+	+	++	+++	++
CLOU ^a properties	-	-	+	+++	++
Attrition resistance	++	-	-	-	+
Availability ^b	-	+++	++	-	+
Cost of oxygen carriers	-	+++	++	-	+
Health and safety	-	+++	++	-	+

^a Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (see below).

^b related to availability of concentrated natural minerals or ores.

2.3.2 Möjligheter till olika koldioxidhalter i rökgaser med kemcyklisk förbränning

I kemcyklisk förbränning, om den fungerar som beskrivits ovan, kommer rökgasen ut från bränslereaktorn bara bestå av vattenånga som kondenseras ut samt koldioxid som efter förvätskning skickas till lagring. Dock kan två fall identifieras som skulle ge en torr rökgas vars sammansättning ej består av endast koldioxid.

I det första fallet, som även har använts som basfall för beräkningarna, är tanken att en förbränningsanläggning som använder sig av en cirkulerande fluidiserad bädd med extern partikelkylare, som den som Stockholm Exergi har för att förbränna biomassa i Värtan i Stockholm, byter bäddmaterial till ett syrebärande material. Vidare installeras ett extra gaslås mellan den externa partikelkylaren och pannrummet (i fallet för kemcyklisk förbränning benämnd bränslereaktor), samt utrustar partikelkylaren med en egen skorsten (dvs skapar en luftreaktor). Genom dessa åtgärder skulle det vara möjligt att syresätta bäddmaterialet och avge värmen för denna reaktion i partikelkylaren och gasen som lämnade densamma, skulle då endast bestå av kväve tillsammans med det syre som inte har tagits upp i partikelkylaren. Syret som tagits upp i partikelkylaren tillförs förbränningen i pannrummet, vilket gör det möjligt att reducera mängden förbränningsluft som tillsätts till pannrummet med motsvarande mängd. Det gör att ju mer syre som kommer med det syrebärande materialet till förbränningen ju mindre späds rökgasen ut med kväve. I beräkningarna har det i detta arbete antagits att förbränningen av biomassa i dagens anläggning sker med luft vid ett luftöverskott motsvarande 20%, vilket ger en koldioxidkoncentration i torr rökgas på 16.65% (för detaljer se avsnitt 5.2 nedan). En koncentration som teoretiskt skulle kunna gå till 100% om allt syre för förbränningen kom med det syrebärande materialet och allt bränsle fullständigt förbränns till vattenånga och koldioxid i pannrummet. För intervallet mellan 16.65% och 100% består gas som inte är koldioxid i den torra rökgasen som går in till Benfield-processen motsvarande luften som tillförs förbränningen på bränslesidan av processen. För att åstadkomma reducerat material till partikelkylaren antas den sista luften för slutförbränning tillsättas i utloppet av cyklonen. Att tekniskt nå mycket höga koldioxidkoncentrationen med denna lösning är inte utrett, utan fallet ska mer ses som en teoretisk övning för att undersöka hur koldioxidkoncentrationen påverkar energibehovet för Benfield-processen.

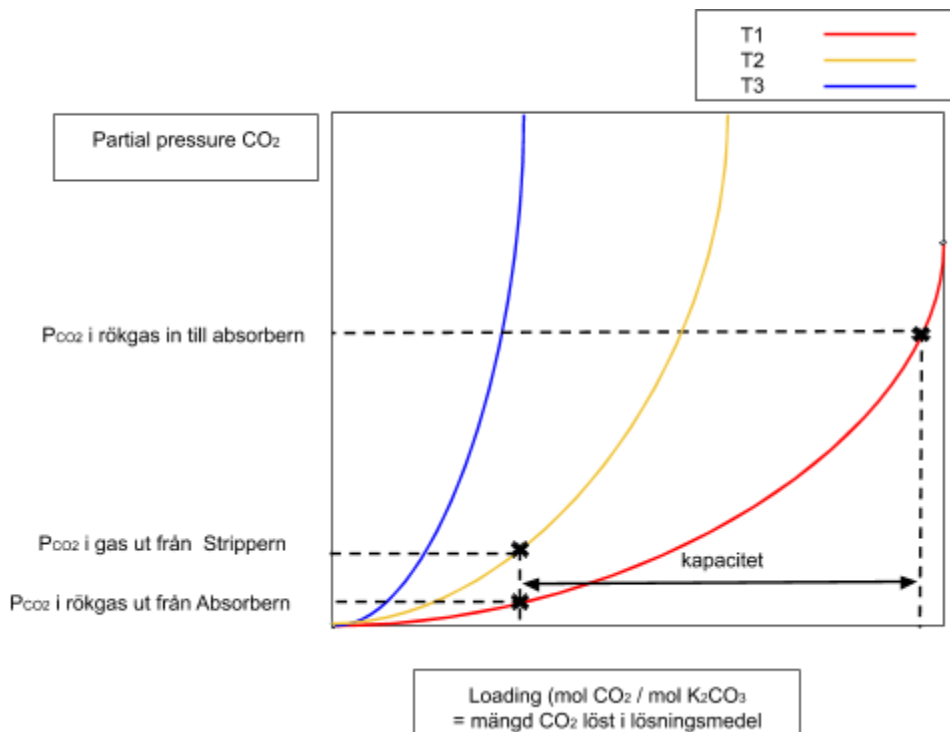
I det andra fallet så är anläggningen ombyggd och optimerad för kemcyklisk förbränning. Dock så lyckas inte all den gas som bildas vid omvandlingen av den fasta biomassan brännas upp. Det gör att den gas som bildas kan delas in i två delar den ena för vilken fullständig förbränning har åstadkommit och den andra delen är en gas som liknar den som erhålls vid förgasning av biomassa i en ångatmosfär. Denna blir en gasblandning med ett mycket stort antal gaskomponenter, där den största massandelen består av kolmonoxid, koldioxid, väte, metan och eten. Utöver detta kommer en icke försumbar massandel längre kolväten [16]. Beroende på vilken temperatur gasen kyls ner till innan den går in till kompressorn i Benfield-processen kommer kolväten av olika längd ha kondenserat ut, vilka kan återföras till bränslereaktorn för att få en ny chans att förbrännas. Den övriga gasen går in till Benfield-processen och kommer lämna densamma, förutom den koldioxid som tas upp i absorberna, gasen kan då återföras till bränslereaktorn och ges en ny chans att slutförbrännas. Resultatet av detta är att gas kommer att cirkuleras

i systemet mellan förbränningen och Benfield-processen, vilket gör att rökgasflödet från bränslereaktorn kommer att öka. Vidare kommer de olika gaserna som går in i bränslereaktorn omvandlas olika effektivt. Exakt hur denna gasblandning blir för en riktig process är inte fastlagt och ligger utanför avgränsningen för detta arbete, men en indikation baserat på mätdata från experiment på Chalmers är koldioxidkoncentrationen för CLC vid förbränning av fasta bränslen mellan 60-80% [17].

Dock kan energibehovet för olika koldioxidkoncentrationer uppskattas från det första fallet beskrivet ovan där de gaser som inte koldioxid i rökgasen är kväve och syre. Uppskattningen ska dock tas som en fingervisning då de brännbara gasernas termodynamiska data skiljer sig från syre och kväve, samt att vi inte känner till om dessa ämnen är potentiellt reaktiva i Benfield-processen.

2.4 Absorption och desorption

I absorptionen för Benfield processen så reagerar koldioxid med kaliumkarbonat och bildar kaliumbikarbonat se R2.1 ovan. I Figur (2.4) visar punkter i ett exempel för loading-diagram som beskriver den cykliska kapaciteten vilket är den mängd koldioxid som kan absorberas och sedan regenereras [18]. Kapaciteten är beroende på skillnaden i temperatur och partialtryck koldioxid mellan absorbern och strippern vilket går att se i Figur (2.4). I Benfield processen är fokuset på tryckdifferensen mellan absorbern och strippern för att få så stor cyklisk avskiljningskapacitet som möjligt, vilket skiljer den från den i petrokemi mer vanliga amin-processen som riktar in sig på temperaturdifferensen för att skapa den cykliska avskiljningskapaciteten [7]. Amin-processen är dock i grunden samma process som Benfield processen, där skillnaden ligger i lösningsmedlets termodynamiska och kemiska egenskaper, vilket gör att båda byggs upp av likadana reaktorsystem.



Figur (2.4) visar vad kapaciteten mellan absorbern och strippern i ett loading diagram.

Hur mycket koldioxid som kan absorberas i Benfield-processen beräknas med ett diagram för loading som i detta arbete är skapade utifrån experimentell data från Tosh [19]. I arbetet antogs att reaktion R2.1 kunde skrivas som en enkel jämviktsreaktion där framåtreaktionen är samma som bakåtreaktionen

$$konst_1[T] P_{CO_2} C_{K_2CO_3} = konst_2[T] C_{KHCO_3}^2 \quad (I)$$

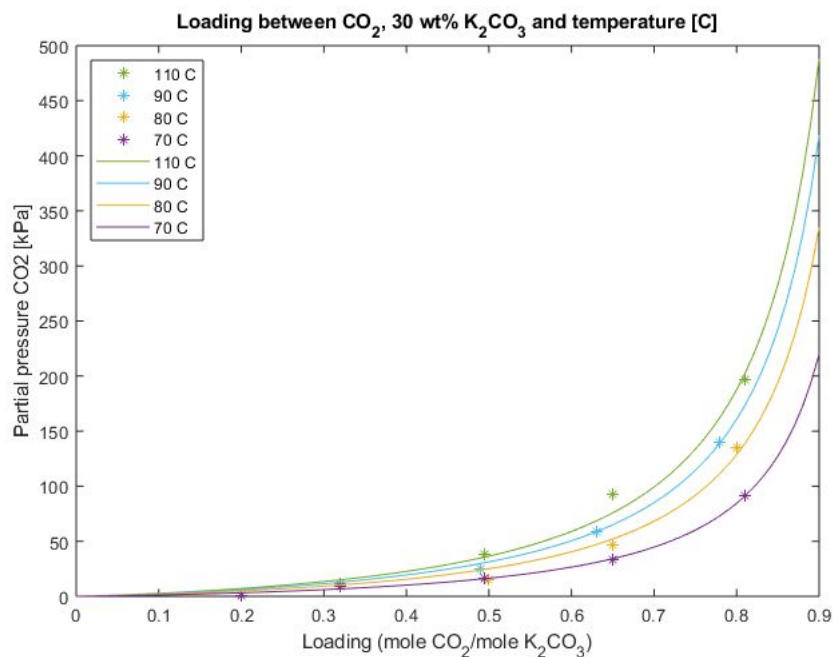
där

$$xC_{K_2CO_3} = (1-x)C_{KHCO_3} \quad (II)$$

sätter in (II) i (I) och löser ut partialtrycket av koldioxid ger ansatsen för anpassningen

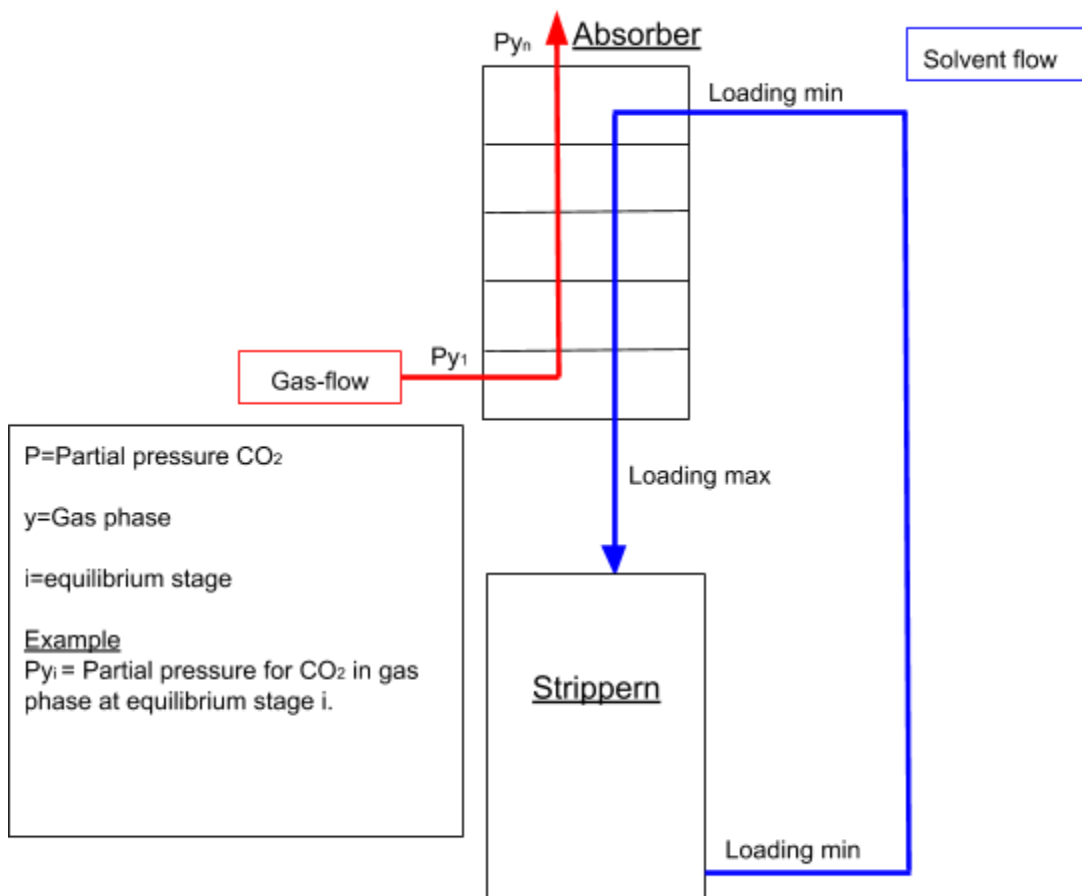
$$P_{CO_2} = a[T, C_{K_2CO_3,0}]((1-x)/x)^n \quad (III)$$

där a variabel anpassas till experimentell data och är en funktion av temperatur och initial koncentration av kaliumkarbonat, $C_{K_2CO_3,0}$, och n är en anpassad reaktionsordning för reaktionen. Hur anpassningen enligt (III) förhåller sig till experimentell data kan ses i Figur (2.5).



Figur (2.5) Partialtrycket av koldioxid beräknade enligt (III) och experimentell jämviktsdata från Tosh för 30 wt% kaliumkarbonat och varierande temperaturer.

Gasen in i Benfield och lösningsmedlet arbetar i motströms, vilket betyder att om det antas att jämvikt ställer in sig så är partialtrycket av koldioxid i botten samma som i gasflödet in i absorbern och i toppen så är gasens koldioxid partialtryck i jämvikt med lösningsmedlet in i absorbern, se i Figur (2.6) [20]. Lösningsmedlet in i absorbern har samma loading som flödet ut ur botten i strippern då det är flödet som återcirkuleras till absorbern. Med känd temperatur och tryck i absorbern och strippern, samt sammansättningen på gasen in Benfield-processen går det att beräkna loading i både absorbern och strippern, vilket i sin tur ger den cykliska kapaciteten.



Figur (2.6) visar en förenklad bild av jämvikten mellan absorbern och strippern.

3. Syfte

Syftet med arbetet är att skapa en förståelse av hur olika koncentrationer av koldioxid in till Benfield-processen påverkar processens energibehov. Arbetet är en teoretisk betraktelse av problemet, där processen byggs upp utifrån grundläggande teori i en beräkningsmodell som kan beräkna energibehovet utifrån olika sammansättningen på koldioxid i inflödet. Målet är att skapa en övergripande förståelse för

hur olika sammansättningar påverkar energieffektiviteten för Benfield-processen och den övergripande verkningsgraden för produktion av el och värme från ett kraftvärmeverk.

3.1 Avgränsningar

- Inte gå igenom korrosion och andra problem som kan uppstå i processen.
- Benfield-processen kommer ej undersökas för H₂S som den även kan tillämpas för.
- Kemcyklisk förbränning behandlas men är ej huvudfokus.
- Inte ta hänsyn till dimensionering av apparaturen i Benfield-processen.
- Parametrar som tryck, temperatur koncentration av lösningsmedel i Benfield-processen kommer hållas konstanta vid bevisat funktionella värden.

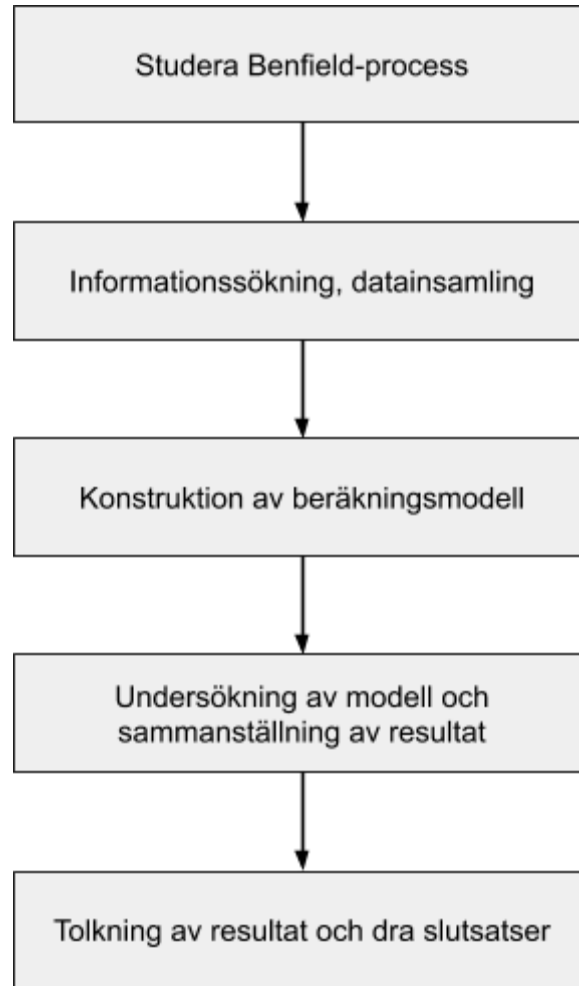
3.2 Precisering av frågeställningen

Examensarbete syftar till att beskriva:

- Värme-, mass- och energibalanser för olika sammansättnings-alternativ.
- Inverkan av olika sammansättningar på gas från bränslereaktor.
- Kvantifiera energibehovet för Benfield-processen.
- Skapa en förståelse för hur processen påverkar balansen mellan el- och värmeproduktion, samt den övergripande verkningsgraden för ett kraftvärmeverk.
- Skapa en förståelse för hur processen kan var intressant för tre olika produktionsfall: Kraftvärme eller enbart värme- eller kraftproduktion.

4. Metod

I detta kapitel redovisas metodiken och hur beräkningsmodellen konstruerades i arbetet. Figur (4.1) går stegvis igenom metoden för hur arbetet gick tillväga.



Figur (4.1) beskriver en överblick av metodiken för projektet.

4.1 Informationssök

För att samla data till beräkningsmodellen, gjordes en informationssökning innehållande absorptionsförmåga och lösningsmedlets värmekapacitet. Absorption och desorption är baserad på Tosh-experimentet data. Data för lösningsmedlets värmekapacitet togs från ett arbete som gick ut på att bestämma termodynamisk data för lösningsmedlet. Tryck och temperatur i absorber, strippern och inflödet som används som referens till modellen har gruppen fått av Kåre Gustafsson på Stockholm Exergi.

4.2 Implementering av modell

För att svara på frågeställningen fick gruppen hjälp med att implementera en beräkningsmodell enligt modellbeskrivningen nedan i “Matlab”.

5. Modeller

I detta kapitel beskrivs hela systemet som beräkningsmodellen är anpassad för. För att förenkla processen gjordes ett flertal antaganden. Antagandena som gjordes var:

- I absorbern respektive strippern antas temperaturen vara samma i hela tornet, 75 respektive 90°C.
- Kylning för värmeåtervinning antas ske genom värmeväxling där vattenånga produceras för att sedan återvinnas i processen med hjälp av en värmepump. Kylning sker i värmeväxlare {7}, {10} och {12} i Figur 5.1.
- Gasen som lämnar toppen av strippern antas kylas från temperaturen i strippern till 20 grader. Detta för att återvinna så mycket av förångningsvärmen för vattenångan som följer med koldioxiden som möjligt, samtidigt som värmen blir möjlig att återvinna för uppvärmning av strippern via trycksättning (värmepump).
- El som tillförs till pumpen för att tryckhöja lösningsmedlet antas bli värme som värmer upp lösningsmedlet.
- Rökgasens temperatur ut från processen är antagen till 60 grader. Detta så att gasen får tillräcklig spridning ut från skorstenen.
- För att möjliggöra transport och lagring av koldioxid antas koldioxiden lämna anläggningen i vätskefas.
- Elverkningsgraden antas vara 32% vid samtidig produktion av el och fjärrvärme och 39 % vid endast elproduktion.

- Vid ren elproduktion kommer ånga tappas av för att värma strippern, vilket gör att den ångan som tappas av inte kommer producera en motsvarande expansionen av ångan från trycket i strippern till trycket i kraftverkets kondensorn. Den elproduktion som offras antas i detta arbete vara lika som den el som behövs i värmepumpen för att lyfta temperaturen av värmeförluster i Benfield-processen till temperaturen i strippern motsvarande den värme som behövs för strippern.
- Mängden lösningsmedel som cirkuleras i systemet optimeras efter loading.

5.1 Utformning av processchema

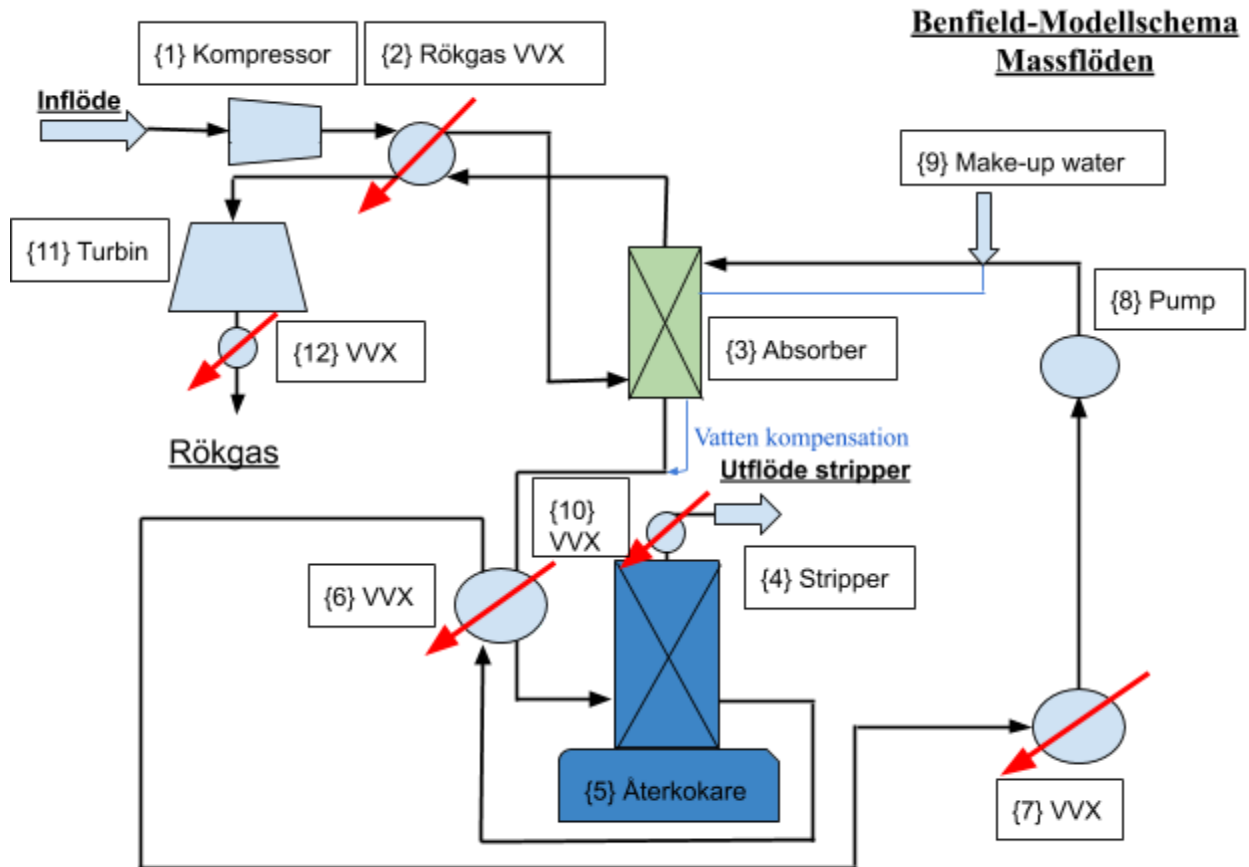
Uppställningen av Benfield-processen som användes i detta arbetet går att se i Figur (5.1), i Figur (5.2) beskrivs strömmarna som går in och ut från Benfield-processen. Inflödet är en gasblandning innehållande koldioxid som ska tvättas/separeras ut. Första steget är att gasen komprimeras {1} för att höja det totala trycket till det tryck som absorptionen ska drivas under. Innan gasen går från kompressorn till absorptionstornet {3} så värmväxlas {2} den med gasflödet ut ur absorptionstornet för att återvinna en del av energibehovet för kompressionen i en turbin {11}.

I absorptionstornet går ingående gasflöde in i botten av absorptionstornet och koldioxiden absorberas i motströms med lösningsmedlet som faller från toppen av absorptionstornet. Temperaturen på det ingående lösningsmedlet i toppen av absorberns reglerar temperaturen i absorbern som antas vara adiabatisk. I toppen av absorptionstornet går ett gasflöde ut där koldioxid har absorberats, gasen, går sedan vidare till att driva en turbin {11}. I botten av absorptionstornet så går koldioxidrikt lösningsmedel som värmväxlas {6} med botten-strömmen från strippern {4}. Bottenströmmen blandas sedan med make-up vatten {9}. Make-up vattnet blandas även in för att förhindra att vattenkoncentrationen i lösningsmedlet blir för låg då vatten förångas i strippern {4}. I absorbern går Make-up i separata kylpaneler för att förvärmas innan det blandas med lösningsmedlet samtidigt som det hjälper till med att kyla absorbern så att temperaturen i denna hålls konstant.

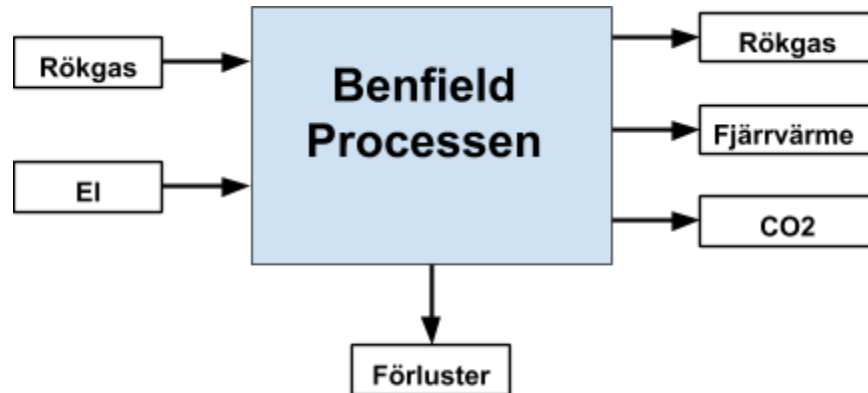
Det koldioxidrika lösningsmedlet förs sedan vidare till strippern där trycket sänks med en strypfläs, innan temperaturen höjs samt hålls konstant vid den temperaturen där strippern ska arbeta med hjälp av en återkokare {5}. Detta görs för att få koldioxiden att släppa från lösningsmedlet. Ut i toppen från strippern går koldioxid som släppt från lösningsmedlet tillsammans med vattenånga som förångats från strippern och antar mättnadstryck i gasblandningen.

Ut ur botten av strippern går lösningsmedel och koldioxid som inte släppt i strippern. Lösningsmedlet ut från botten av strippern värmväxlas med ingående ström till strippern. Sedan kyls strömmen ytterligare innan den återförs till absorbern genom värmväxling {7} med en vattenström som förångas och vars värme återvinns i en värmepump-process. Lösningsmedlet som ska återcirkuleras till absorbern trycksätts med en pump {8} till trycket i absorptionstornet.

Systemet har designats för att återvinna elen som tillförs till systemet i så stor grad som möjligt i form av värme som används i återkokaren genom en värmepump som trycksätter den vattenånga som bildats vid värmeväxlingen {7}, {10} och {12} till mättnadstrycket för den temperatur som värmen till strippern ska tillföras, här är den temperaturen antagen till ett mättnadstryck motsvarande trycket i strippern.



Figur (5.1) beskriver ett Benfield-Modellschema för massflödena som beräkningsmodellen följer.



Figur (5.2) är en enkel beskrivning av Benfield-processen om vad som går in och ut ur systemet. Ingående ström är rökgas samtidigt som el tillförs till systemet. Utgående strömmar är koldioxid, fjärrvärme, rökgas och eventuella förluster.

5.2 Processberäkningar

Molflöde, massflöde, molfraktion, massfraktion och medel-värmekapaciteten beräknas enligt:

$$\dot{m}_i = \dot{n}_i \cdot M_i \quad (1)$$

$$\sum \dot{m}_i = \sum \dot{n}_i \cdot M_i \quad (2)$$

$$X_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i} = \frac{\dot{m}_i/M_i}{\sum \dot{m}_i/M_i} \quad (3)$$

$$Y_i = \frac{\dot{m}_i}{\sum \dot{m}_i} = \frac{\dot{n}_i \cdot M_i}{\sum \dot{n}_i \cdot M_i} \quad (4)$$

$$c_p = \frac{\dot{n}_1 c_{p1} + \dot{n}_2 c_{p2} + \dot{n}_3 c_{p3} \dots}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 \dots} \quad (5) \text{ baserat på mol}$$

$$c_p = \frac{\dot{m}_1 c_{p1} + \dot{m}_2 c_{p2} + \dot{m}_3 c_{p3} \dots}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3 \dots} \quad (6) \text{ baserat på massa}$$

Där \dot{n}_i är molflödet komponent i , \dot{m}_i massflödet komponent i , M_i molmassa komponent i , X_i molfraktion komponent i , och Y_i är massfraktion komponent i . Värmekapacitet, c_p för respektive ämne i gas har tagits vid en medeltemperatur 70°C , [21].

$$c_{pO2, gas} = 29.9 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$c_{pCO2, gas} = 39.3 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$c_{pH2O, gas} = 33.92 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$c_{pN2, gas} = 29.23 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

Referensentalpierna ΔH_{Ri} för gas ämnena [21]:

$$O_2 = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$N_2 = 0 \text{ kJ/mol.}$$

$$CO_2 = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O_g = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

Värmekapacitet vid 30% inblandning av K_2CO_3 är kring 3400 J/ kg °C från [6], där värmekapaciteten för de ingående ämnena beräknats baserat på massfraktion enligt ekv (6). Där värmekapaciteten av vatten är tagen från [22] och det antas att värmekapaciteten för lösningen per massenhet är lika före och efter CO_2 är inlöst.

$$c_{pK_2CO_3} = 1600 \text{ J/kg} \cdot ^\circ C$$

$$c_{pH_2O,liq} = 4186 \text{ J/kg} \cdot ^\circ C$$

$$c_{pK_2CO_3} = 1896 \text{ J/kmol} \cdot ^\circ C$$

Referensentalpierna för ämnena i lösningsmedlet är

$$K_2CO_3 = -1151 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O_{liq} = -285.820 \text{ kJ/mol}$$

$$K_2CO_3 = 959.3 \text{ kJ/mol.}$$

Inflöde till processen

Sammansättningen på gasblandningen in till processen är beroende av förbränningsprocessen och vilket bränsle som används.

In till processen går ett givet massflöde rökgas $\dot{m}_{in,gas}$ vid ett bestämt tryck P_{in} och temperatur T_{in} , med en sammansättning givet av förbränning av bränslet vid ett visst luftöverskott och inblandning av kväve enligt rökgasberäkning nedan, det ger att gasblandningen får ett bestämd medel-värmekapaciteten gas $c_{p,in,gas}$ som kan beräknas enligt ekvation (6).

Rökgasberäkning

Bränslet i förbränningsanläggningen antas vara biomassa vars brännbara fraktion antas motsvara träpellets vars sammansättning är C 50 vikt%, H 6 vikt%, O 44 vikt% som har ett lägre värmevärde motsvarande 19.1 MJ per kg torrt askfritt bränsle [23]. Ask andelen antas vara försumbar, men bränslet antas levereras med 40% fukt. Det gör att det effektiva värmevärdet för den torra andelen av bränslet sjunker till $19.1 - 0.4 / (1 - 0.4) * 2.4 = 17.5$ MJ/kg. Ett kilo torrt bränsle genererar $0.5 * 0.044 / 0.012 = 1.83$ kg CO_2 . Vilket gör att bränslets värmevärde uttryckt per kg CO_2 är $17.5 / 1.83 = 9.5$ MJ/kg CO_2 .

Elverkningsgraden vid kondensdrift det vill säga endast elproduktion antas vara 39% och vid samtidig produktion av el och fjärrvärme antas elverkningsgraden vara 32% [24].

Det gör att elproduktionen relaterat till ingående bränsle uttryckt i per kg CO_2 blir 3.72 MJ el /kg CO_2 vid kondensdrift respektive 3.05 MJ el /kg CO_2 vid produktion av el och fjärrvärme.

Normalisering av bränslets sammansättning mot ingående kol ger en normaliserad biomassa-molekyl vilket kan skrivas som $CH_{1.44}O_{0.66}$, och kan skrivas om till $CH_{0.12}0.66H_2O$, vilket har en molmassa på 0.024 kg/mol. När bränslet förbränns omvandlas allt kol och väte i bränslet till koldioxid och vatten, vilket gör att 2.06 O, eller 1.03 O_2 , behöver tillsättas för varje mol biomassa. Så varje mol O_2 som förbränns bildas 1/1.03 mol CO_2 . Vid förbränning i luft följer det med varje mol O_2 3.77 mol N_2 . Syftet med att introducera kemcyklisk förbränning är att öka koldioxidkoncentrationen i utgående gas från förbränningen. I beräkningen har detta gjorts genom att sätta en faktor X_{N_2} mellan 0 och 1 där 1 representerar kväve-syre förhållandet i luft och 0 motsvarar ingen kväve inblandning (syre fritt från kväve används vid förbränning), samt varierat luftfaktorn mellan 1 och 1.2, där 1 motsvarar stökiometrisk förbränning.

Den torra rökgas-sammansättningen har därefter beräknats enligt:

$$n_{rg,tot} = 1 + 1.03 X_{N_2} 3.77 + 1.03(\lambda-1)(1+X_{N_2} 3.77) \quad (7)$$

Där λ är luftfaktorn som är hur mycket mer luft som är tillfört än vad som teoretiskt behövs och index rg refererar till rökgas, tot refererar till totalt och torr refererar till gas utan vatten. Vid normal luftförbränning av biomassa är λ mellan 1.2 och 1.3.

$$X_{CO_2,rg\ torr} = 1/n_{tot} \quad (8)$$

$$X_{O_2,rg\ torr} = 1,03(\lambda - 1)/n_{tot} \quad (9)$$

$$X_{N_2,rg\ torr} = 1,03\lambda X_{N_2} 3,77/n_{tot} \quad (10)$$

I rökgasen kommer även en stor mängd vattenånga finnas med, från både förbränningen av bränslet men även från den förångade fukten som kommer med biomassan in till förbränningen. En stor del av denna vattenånga kommer att kondenseras ut innan rökgasen går in till kompressorn i Benfield-processen. Det gör att halten vattenånga i gasen in till kompressorn sätts av mättnadstrycket vid ingående temperatur [23].

$$P_{H_2O, mättnad} = e^{(23.82-4193/(T-32))} \quad (11)$$

Där koncentrationen i gasen in till processen blir:

$$X_{H_2O,rg} = P_{H_2O, mättnad}/P_{in} \quad (12)$$

$$X_{CO_2,rg} = X_{CO_2,rg\ torr}/(1 - X_{H_2O,rg}) \quad (13)$$

$$X_{O_2,rg} = X_{O_2,rg\ torr}/(1 - X_{H_2O,rg}) \quad (14)$$

$$X_{N_2,rg} = X_{N_2,rg\ torr}/(1 - X_{H_2O,rg}) \quad (15)$$

Kompressor {1}

Inflödet till processen behöver komprimeras till det tryck som satts i absorberna därför används en kompressor vid första steget i processen. För att kompressionen ska ske tillförs energi i form av el, den tillförda energin bidrar till tryckhöjning och värmeutveckling. Strömmarna in och ut från kompressorn beskrivs i Figur (5.3).

Temperaturen ut ur kompressorn samt energibehovet för kompressorn beräknas enligt följande.

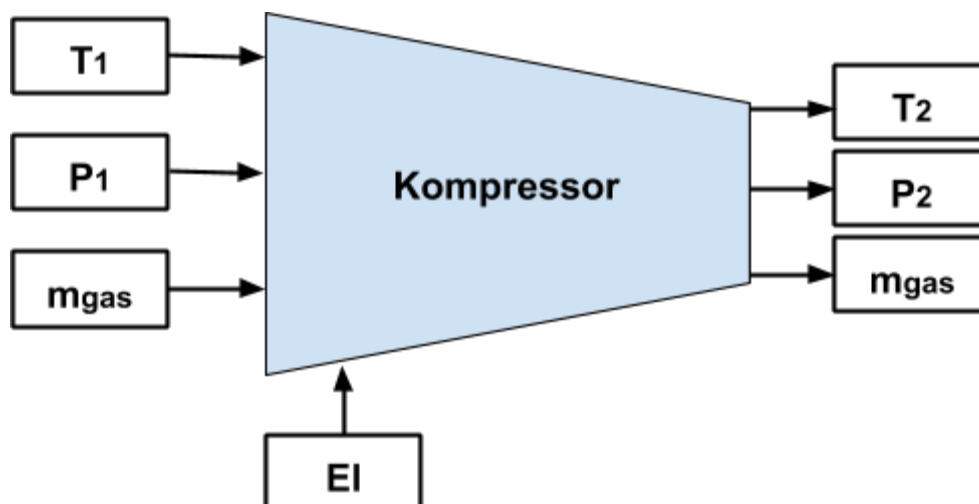
$$\frac{T_{in,kompressor}}{T_{ut,kompressor}} = \left(\frac{P_{in}}{P_{ut}}\right)^{\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)} \quad (16)$$

$$E_{kompressor1} = \dot{m}_{in, gas} c_{p, in, gas} (T_{ut kompressor} - T_{in kompressor}) \quad (17)$$

$$E_{Kompressor1\ verklig} = \frac{E_{Kompressor1}}{\eta_{kompressor1}} \quad (18)$$

$$T_{ut verklig} = \frac{E_{Kompressor1\ verklig}}{(\dot{m}_{in, gas} \cdot c_{p, in, gas})} + T_{in kompressor} \quad (19)$$

Där $T_{in,kompressor}$ är lika med T_{in} till processen. $T_{ut kompressor}$ temperaturen ut ur kompressorn vid adiabatisk kompression, $T_{ut verklig}$ temperaturen ut ur kompressorn med hänsyn till kompressorns verkningsgrad $\eta_{kompressor1}$. $P_{in kompressor}$ tryck in till kompressor som är lika med trycket in till processen P_{in} , som antas vara 1.1 bar, P_{ut} trycket ut ur kompressorn vilken antas till 7.5 bar, vilken är lika med trycket i absorptionstornet, $\kappa = c_p/c_v = c_p/(c_p - R)$ isentropisk expansionsfaktor där R är gaskonstanten 8.314 J/mol K, $E_{Kompressor1}$ = elbehov vid adiabatisk kompression och $E_{Kompressor1\ verklig}$ är elbehovet för kompressorn med hänsyn till kompressorns verkningsgrad.



Figur (5.3) beskriver första steget i processen, kompressorn. Ingående strömmar är gasmixen från inflödet som håller en viss temperatur och tryck. Flödet komprimeras i kompressorn som drivs av el. Utgående gasström får en ny temperatur och tryck.

Rökgasvärmväxlare 1 {2}

Gasflödet från kompressorn och gasflödet från absorberna värmväxlas i motströms för att kyla gasflödet från kompressorn närmare absorberns temperatur och för att värma upp gasflödet ut från absorberna, se Figur (5.4). Anledningen till att värma upp gasflödet från absorberna är för att ta vara på värmeutvecklingen från kompressionen i turbinen som kommer senare.

Värmväxlaren antas vara av motströms typ där de två utgående temperaturerna beräknas

$$0 = E_{vwx1\ in} + E_{vwx1\ ut} \quad (20)$$

$$E_{vwx1.1} = \dot{m}_{1,gas} \times c_{p\ in,gas} \times (T_{in\ vwx1.1} - T_{ut\ vwx1.1}) \quad (21)$$

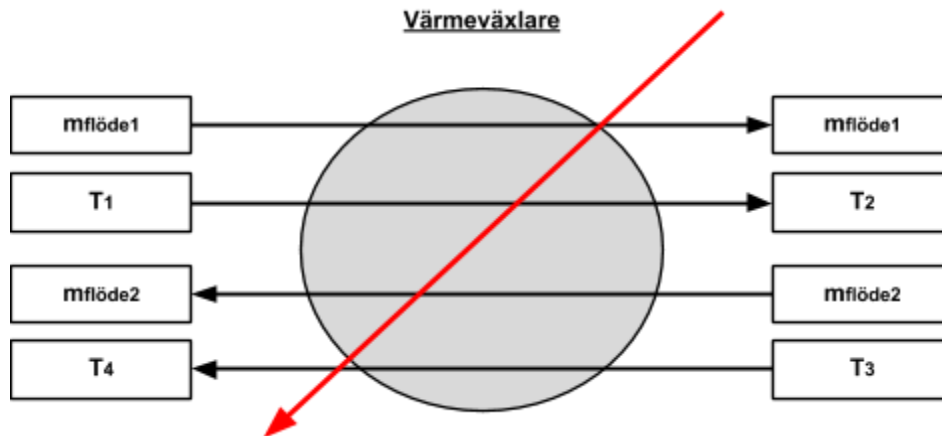
$$E_{vwx1.2} = \dot{m}_{2,gas} \times c_{p\ ut,gas} \times (T_{in\ vwx1.2} - T_{ut\ vwx1.2}) \quad (22)$$

Massflödet $\dot{m}_{2,gas}$ är gasflödet ut från absorberna och hur den beräknas beskrivs nedan i samband med att utflöden från absorberna beskrivs. Dock gäller $\dot{m}_{1,gas} > \dot{m}_{2,gas}$ pga absorption av CO_2 och kondensation av vattenånga i absorptionstorn.

$$\eta_{vwx1} = \frac{T_{ut\ vwx2} - T_{in\ vwx1.2}}{T_{in\ vwx1.1} - T_{in\ vwx1.2}} \quad (23)$$

Där $T_{in\ vwx1.1}$ är temperaturen in i värmväxlaren som är lika med $T_{ut\ verklig}$, $T_{ut\ vwx1.1}$ temperaturen ut ur värmväxlaren på gasen från kompressorn, $T_{in\ vwx1.2}$ temperaturen in i kompressor från absorberna, $T_{ut\ vwx1.2}$ temperaturen ut ur värmväxlaren på gasen från absorberna, $E_{vwx1.1}$ skillnaden i energi in och ut ur värmväxlaren för gasen från kompressorn, $E_{vwx1.2}$ skillnaden i energi in och ut ur värmväxlaren för

gasen från absorbern. Verkningsgraden för värmexväxlaren η_{vwx1} är antagen till 97%.



Figur (5.4) är en förenklad bild av första värmexväxlaren i systemet. Ingående strömmar är två gasströmmar, en från inflödet och en från gasflödet i toppen av absorbern som har olika temperaturer och som värmexväxlas i motströms.

Absorbern {3}

In till absorbern går inflödet som komprimerats och värmexväxlas, lösningsmedel och på utsidan av absorbern, make-up water, se Figur (5.5). Koldioxid från gasflödet absorberas av lösningsmedlet genom att kaliumkarbonat omvandlas till kaliumbikarbonat, detta representeras av loading vid rådande temperatur och partialtryck koldioxid i toppen och botten. Reaktionen frigör energi i form av värme. Make-up vatten värmexväxlas med absorbern och tar upp den energi som frigörs i reaktionen (R1), vattnet blandas sedan med flödet ut från botten av absorbern. Ut i toppen av absorbern går all inert gas, vattenånga vid mättnadstryck och koldioxid som motsvarar partialtrycket vid jämvikt med ingående lösningsmedel.

Energibalansen för absorbern beskrivs av:

$$E_{Abs\ in} = E_{Abs\ ut} = \sum \dot{m}_{in} \left(\int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{p,i} dT + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i} \right) - \sum \dot{m}_{ut} \left(\int_{T_{ref}}^{T_{ut}} c_{p,i} dT + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i} \right) + Q = 0 \quad (24)$$

Där $E_{Abs\ in}$ är totala entalpi in i absorbern, $E_{Abs\ ut}$ totala entalpi ut ur absorbern, Q är tillförd eller bortförd energi och ΔH_{Ri} är bildningsentalpin för kalium bikarbonat. Absorbern antas vara en adiabatisk reaktor utan förluster vilket ger $Q = 0$.

Inflöden till absorbern är gasflödet $\dot{m}_{1, gas}$ från värmexväxlare 1 vid temperaturen $T_{ut\ vwx1.1}$ och lösningsmedel med kaliumbikarbonat motsvarande lägsta loading i systemet från botten av strippern med temperaturen $T_{Lösningmedel} \cdot T_{Lösningmedel}$ är den temperaturen som beräknas från energibalansen över absorbern. Trycket i absorbern, P_{abs} antas som redan ovan nämnts lika med trycket ut från kompressorn P_{ut} . Vidare antas ett inflöde av make-up vattnet, $\dot{m}_{make-up}$, med temperaturen $T_{in\ make-up}$ som

kompenenserar för vattnet som förångas i strippern, vilket förvärms i absorbern innan det blandas in i lösningsmedlet efter lösningsmedlet har lämnat absorbern.

Från absorbern är det tre utflöden. Alla dessa utflöden antas ha samma temperatur som absorbern $T_{Absorbern}$. Det första utflödet är gasen, här går allt syre och kväve som tillförs absorbern rakt igenom. Partialtrycket p_{CO_2} av CO_2 i gasen som lämnar absorbern sätts lika med jämviktskoncentrationen för CO_2 vid ingående lösningsmedlets loading och vid temperaturen $T_{Absorbern}$, vilket ger att molfraktionen kan beräknas enligt

$$X_{CO_2, abs ut, gas} = \frac{p_{CO_2}}{p_{abs}} \quad (25)$$

Partialtrycket vattenånga i utgående gas ström motsvarar mättnadstryck för vattenånga vid $T_{Absorbern}$, vilken beräknas [23]

$$p_{H_2O, mättnad} = e^{(23.82-4193/(T-32))} \quad (26)$$

vilket ger att molfraktionen av vattenånga i utgående gas ström är

$$X_{H_2O, abs ut, gas} = \frac{p_{H_2O, mättnad}}{p_{abs}} \quad (27)$$

Det ger att molfraktionen för syre + kväve i utgående gasström är

$$X_{O_2, abs ut, gas} + X_{N_2, abs ut, gas} = 1 - X_{H_2O, abs ut, gas} - X_{CO_2, abs ut, gas} \quad (28)$$

Då molflödet av kväve och syre är konstant kan utgående molflöde av gas beräknas

$$\dot{n}_{tot, abs ut gas} = \dot{n}_{tot, abs in gas} \left(\frac{X_{O_2, abs in, gas} + X_{N_2, abs in, gas}}{1 - X_{H_2O, abs ut, gas} - X_{CO_2, abs ut, gas}} \right) \quad (29)$$

Nu kan koldioxiden som har absorberats i absorbern beräknas från

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{(\dot{n}_{tot, abs in gas} \cdot X_{CO_2, abs in, gas} - \dot{n}_{tot, abs ut gas} \cdot X_{CO_2, abs ut, gas})}{M_{CO_2}} \quad (30)$$

På motsvarande sätt kan vatten som kondenseras ut från rökgaserna och som blandas med lösningsmedlet beräknas

$$\dot{m}_{H_2O, kond} = \left(\frac{\dot{n}_{tot, abs in gas} \cdot X_{H_2O, abs in, gas} - \dot{n}_{tot, abs ut gas} \cdot X_{H_2O, abs ut, gas}}{M_{H_2O}} \right) \quad (31)$$

Ingående och utgående massflöde av lösningsmedlet beräknas från den mängd lösningsmedel som måste cirkuleras för att ta upp koldioxid som absorberas från rökgasen. Från den ingående koncentration av koldioxid i rökgasen och temperaturen i absorbern beräknas loading för det utgående lösningsmedlet, vilket motsvarar den högsta loading i systemet. Skillnaden mellan ingående $Loading_{min}$ och utgående loading $Loading_{max}$ motsvarar hur stor del av kaliumkarbonaten som omvandlas till kaliumbikarbonat. Från vilket flödet av lösningsmedel i systemet kan beräknas enligt

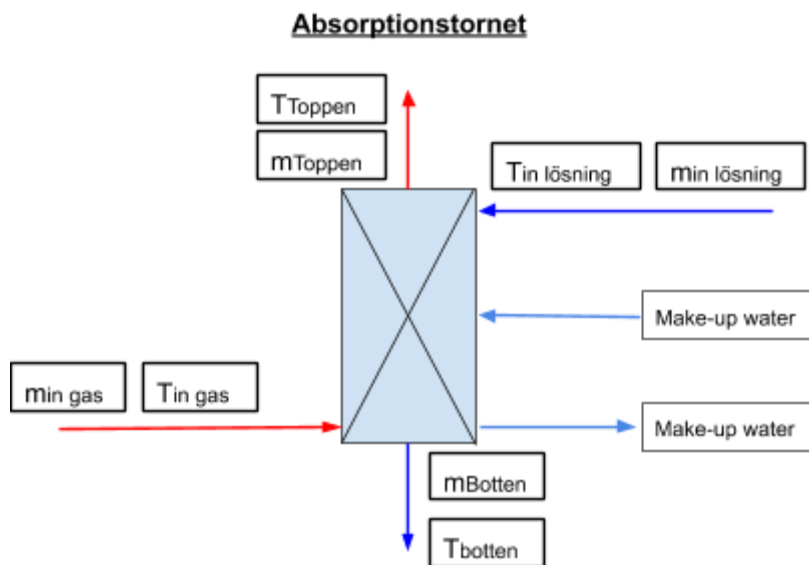
$$\dot{m}_{\text{lösningssmedel } 0} = \frac{\dot{m}_{CO_2}}{([K_2CO_3] \cdot (\frac{M_{CO_2}}{M_{K_2CO_3}})) \cdot (Loading_{max} - Loading_{min})} \quad (32)$$

där $\dot{m}_{\text{lösningssmedel } 0}$ är massflödet utan hänsyn till kaliumbikarbonat. Läger till massan för kaliumbikarbonat för ingående och utgående flöden.

$$\dot{m}_{\text{lösningssmedel, in}} = \dot{m}_{\text{lösningssmedel, 0}} + (Y_{K_2CO_3} \cdot (\frac{M_{CO_2}}{M_{K_2CO_3}})) \cdot Loading_{min} \quad (33)$$

Ut från absorbern går även make-up vattnet i en separat ström innan det blandas med lösningsmedlet före det går in i värmeväxlare för lösningsmedlet mellan absorbern och strippern.

$$\dot{m}_{\text{lösningssmedel, ut}} = \dot{m}_{\text{lösningssmedel, 0}} + (Y_{K_2CO_3} \cdot (\frac{M_{CO_2}}{M_{K_2CO_3}})) \cdot Loading_{max} + \dot{m}_{H_2O, kond} \quad (34)$$



Figur (5.5) beskriver absorbern. Ingående gasström med temperatur som kommer från värmeväxlaren förs in i botten av tornet, samtidigt som en lösningsmedelström med en viss temperatur förs in i toppen av tornet. Utgående strömmar är en gasström i toppen samt en bottenström där båda strömmarna har samma temperatur som i absorbern. På utsidan av absorbern går make-up water.

Strippern & Återkokaren {4} & {5}

I strippern återfås koldioxid genom att kaliumbikarbonat reagerar till kaliumkarbonat igen, denna reaktionen kräver dock energi jämfört med i absorbern vilket en anledningarna till att en återkokare är ansluten till strippern. Värme tillförs till återkokaren för att tillföra reaktionsenergin och höja temperaturen i strippern. Koldioxid och vattenånga släpps ut i toppen av strippern och i botten lösningsmedel och kaliumbikarbonat, se Figur (5.6).

Innan lösningsmedlet går in i strippern sänks trycket med hjälp av en strypfläns från trycket i absorbern P_{abs} till $P_{strippern}$, som antas vara 1,2 bar. Lösningsmedlet antas vara inkompressibelt, vilket gör att temperaturen i mediet inte ändras.

Entalpi-balansen för strippern kan skrivas:

$$E_{Stripp\ in} = E_{Stripp\ ut} = \sum \dot{m}_{in} \left(\int_{T_{ref}}^{T_{in}} c_{pi} dT + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i} \right) - \sum \dot{m}_{ut} \left(\int_{T_{ref}}^{T_{ut}} c_{pi} dT + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i} \right) + Q_{strippern} = 0 \quad (35)$$

I detta fall tillförs värme, Q till systemet till återkokaren, och är den som är den okända variabeln som beräknas i detta steg. Entalpin in till strippern beräknas enligt:

$$E_{Stripp\ in} = \dot{m}_{Abs\ botten, v\ddot{a}tska} \sum Y_i (c_{p,i} (T_{1,ut\ vvx2} - T_{Ref}) + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i}) \quad (36)$$

Ut från toppen av strippern går den infångade koldioxiden, \dot{m}_{CO_2} (ekv 30) tillsammans med ånga vid mättnadstryck $P_{H_2O, m\ddot{a}tnad\ strippern}$ vid temperaturen för strippern, $T_{Stripp\ topp, gas}$, vilken beräknas enligt ekv (26). Det ger att massan vatten som förångas i strippern är

$$X_{CO_2, off\ gas} = \left(\frac{P_{strippern} - P_{H_2O, m\ddot{a}tnad\ strippern}}{P_{strippern}} \right) \quad (37)$$

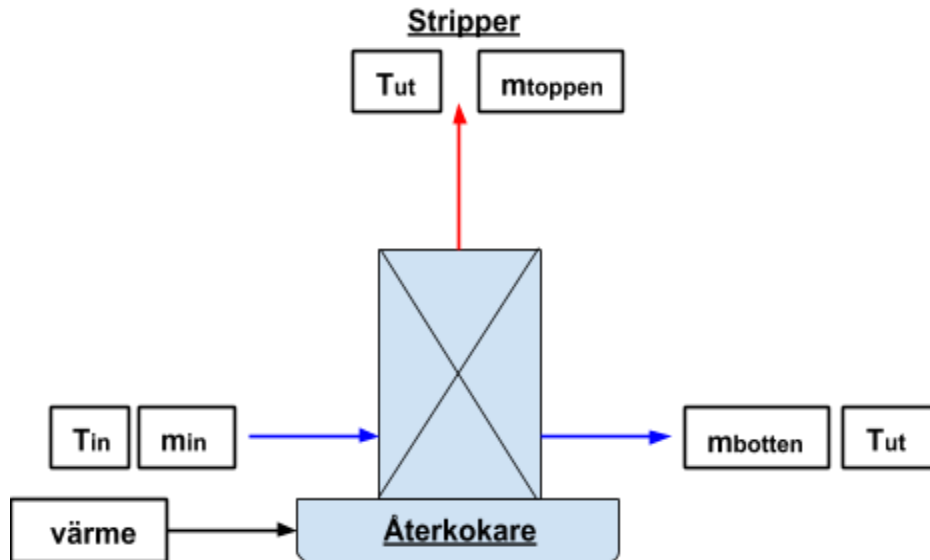
$$\dot{m}_{H_2O, off\ gas} = \dot{m}_{CO_2} \times \frac{(1 - X_{H_2O, off\ gas})}{X_{H_2O, off\ gas}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \quad (38)$$

$$E_{Stripp\ ut\ off\ gas} = \sum \dot{m}_i (c_{p,i} (T_{Stripp} - T_{Ref}) + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i}) \quad (39)$$

Där i är antingen H_2O_{gas} eller CO_2_{gas}

$$E_{Stripp\ ut\ lösning} = \dot{m}_{lösning, in} \sum \left(Y_i (c_{p,i} (T_{Stripp} - T_{Ref}) + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i}) \right) \quad (40)$$

där i är antingen K_2CO_3 motsvarande (1- min Loading), $KHCO_3$ min loading, och H_2O vätska, motsvarande $Y_{K_2CO_3}$ för det tillförda lösningsmedlet till processen.



Figur (5.6) är en process bild som beskriver strippern med en återkokare i systemet. Till återkokaren tillförs el, och till strippern tillförs bottenströmmen från absorbererna. Utgående strömmar är en gasström i toppen samt en bottenström från strippern där båda strömmarna har samma temperatur som i strippern.

Värmeväxlare 2 {6}

Värmeväxlare 2 används för att värma upp vätskan från absorbererna med vätskan från strippern för att sänka värmebehovet i återkokaren.

Följande ekvationer används för att beräkna temperaturen ut ur värmeväxlare 2 för vätskeflödet från strippern och absorbererna.

$$E_{1,vvx2} + E_{2,vvx2} = 0 \quad (41)$$

$$E_{1,vvx2} = \dot{m}_{\text{lösningssmedel, ut}} \times c_{p,1,vvx2} \times (T_{1,in,vvx2} - T_{1,ut,vvx2}) \quad (42)$$

$$E_{2,vvx2} = \dot{m}_{\text{Stripp botten,vätska}} \times c_{p,2,vvx2} \times (T_{1,in,vvx2} - T_{1,ut,vvx2}) \quad (43)$$

Massflödet ut från absorbererna inkluderar make-up vattnet och den absorberade koldioxiden, som båda tillsammans med den kondenserande vattenången från rökgasen avgår i strippern gör att $\dot{m}_{\text{lösningssmedel, ut}} > \dot{m}_{\text{Stripp botten,vätska}}$ och att verkningsgraden för värmeväxlare 2 beskrivas som

$$\eta_{vvx2} = \frac{T_{2,ut,vvx2} - T_{2,in,vvx2}}{T_{1,in,vvx2} - T_{2,in,vvx2}} \quad (44)$$

Där $E_{1,vvx2}$ är entalpidifferensen över värmeväxlaren för vätskan som lämnar absorbererna och $E_{2,vvx2}$ är motsvarande för vätskan som lämnar strippern. Verkningsgraden för värmeväxlaren η_{vvx2} är antagen till

97%, vilket är satt för att skapa en temperaturdifferens mellan ingående och utgående flöde, men är ett värde som är kopplat till en tekno-ekonomisk optimering för processen något som ligger utanför detta arbete.

Värmeväxlare 3 {7}

Lösningssmedlet från strippern som lämnar värmeväxlare 2 kyls ned för att hålla temperaturen som lösningssmedlet går in till absorberna med subtraherat med den temperaturökning som blir på grund av friktionsförluster i det efterföljande pump-steget. Värmen som tas ut i denna värmeväxlare används för att förångna vatten vid mättnadstryck för den utgående temperaturen $T_{pump\ in}$.

$$E_{vax3\ in} + E_{vax3\ ut} = 0 \quad (45)$$

$$E_{vax3\ in} = -E_{vax3\ ut} = \dot{m}_{Stripp\ botten,vätska} \times c_p\ Stripp\ botten,vätska \times (T_{Stripp\ botten,vätska} - T_{pump\ in}) \quad (46)$$

Pump {8}

Elbehovet för pumpen som används för att pumpa runt lösningssmedlet i systemet och höja trycket på flödet till trycket i absorberna, se Figur (5.7). Detta beräknas med Bernoullis ekvation:

$$\dot{m}_{Stripp\ botten,vätska} \left(g h_1 + \frac{v_1^2}{2} + \frac{P_1}{\rho} \right) = \dot{m}_{Stripp\ botten,vätska} \left(g h_2 + \frac{v_2^2}{2} + \frac{P_2}{\rho} \right) + E_{pump\ förlust} \quad (47)$$

I beräkningen antas att $h_1 = h_2$ och $v_1 = v_2$ eftersom det inte sker någon höjdskillnad, samt att vätskan antas ha samma strömningshastighet innan pumpningen och efteråt. Det ger att minsta förlusten för pumpen, $E_{pump\ förlust}$, är

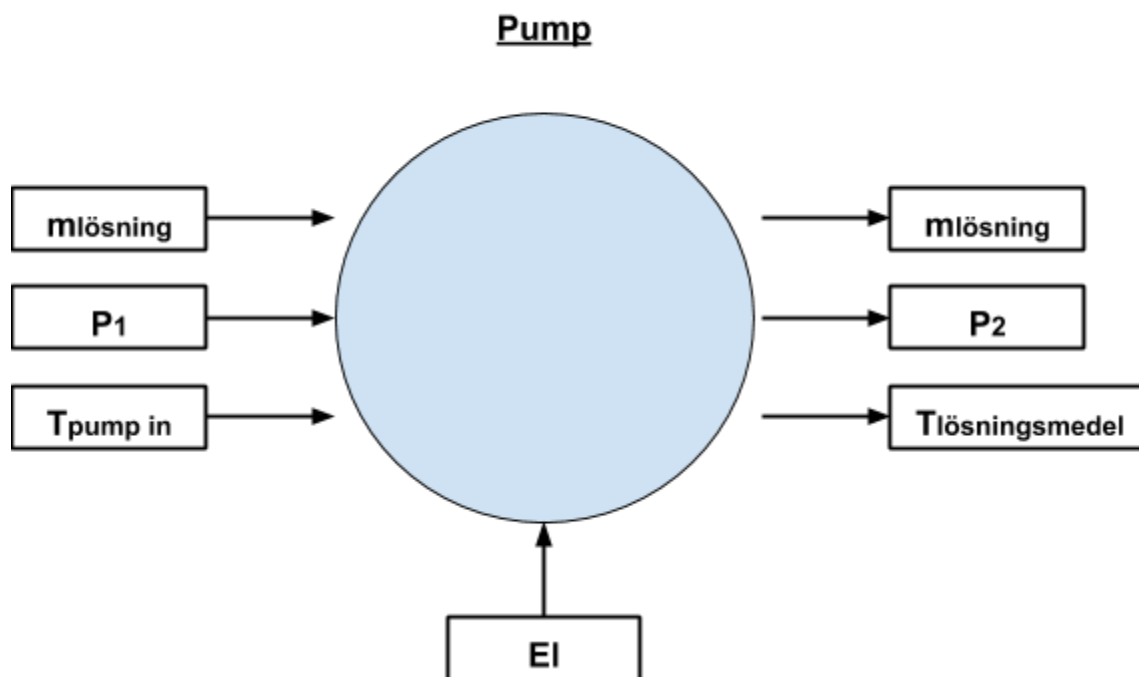
$$E_{pump\ förlust} = \dot{m}_{Stripp\ botten,vätska} \left(\frac{P_2}{\rho} - \frac{P_1}{\rho} \right) \quad (48)$$

Sätter elbehovet $E_{pump\ tillförd}$ som den teoretiska förlusten delat med en pumpverkningsgrad, η_{pump} , som antas vara $\eta_{pump} = 0,97$ enligt

$$E_{pump\ tillförd} = \frac{E_{pump\ förlust}}{\eta_{pump}} \quad (49)$$

Den tillförda elen $E_{pump\ tillförd}$ övergår till värme som tas upp av lösningssmedlet vilket höjer temperaturen på lösningen som lämnar värmeväxlaren efter strippern till temperaturen på lösningssmedlet in till absorberna.

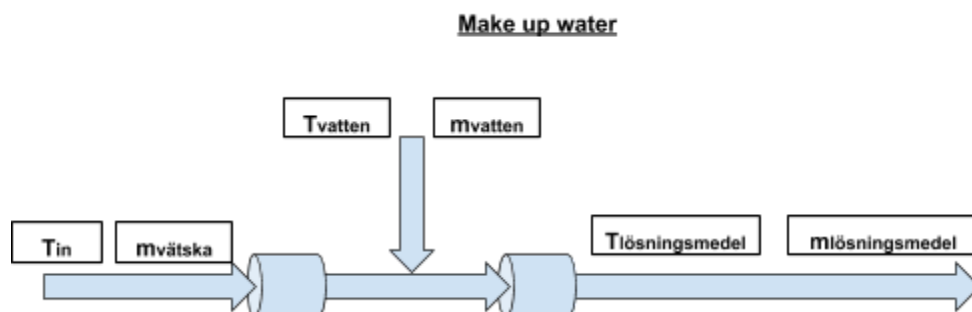
$$T_{Lösningssmedel} = T_{pump\ in} + \frac{E_{pump\ värme}}{\dot{m}_{Stripp\ botten,vätska} \times c_p\ Stripp\ botten,vätska} \quad (50)$$



Figur (5.7) är en schematisk bild av pumpen i processen som drivs av el. Ingående ström är bottenströmmen från strippern och håller samma tryck som i strippern. Utgående ström är lika stort men har ett tryck som skall motsvara det tryck som är i absorbern. Värmeutvecklingen som sker i pumpen värmer utgående ström.

Make-up water {9}

I processen används make-up water för att kompensera det vatten som förångas med nytt vatten för att hålla lösningsmedlets koncentration konstant, se Figur (5.8).



Figur (5.8) beskriver tillförsel av “make-up water” som värms upp i absorbern och tillförs till strippern.

Värmeväxlare 4 {10}

Gasen ut från strippern $\dot{m}_{H_2O, off\ gas}$ och \dot{m}_{CO_2} kyls i två steg och vatten kondenseras även ut. I första steget kyls off-gasen till $T_{pump\ in}$ och i det andra steg till $T_{in\ make-up}$. Tryckfallet genom värmeväxlarna antas lågt så att gasens tryck genom värmeväxlaren är samma som i strippern. Det gör att molfraktionen koldioxid ut från första steget och andra steget är:

$$X_{CO_2, topp\ gas\ 1} = \left(\frac{P_{strippern} - P_{H_2O, mätad}[T_{pump\ in}]}{P_{strippern}} \right), \quad X_{CO_2, off\ gas\ 2} = \left(\frac{P_{strippern} - P_{H_2O, mätad}[T_{in\ make-up}]}{P_{strippern}} \right) \quad (51)$$

Från molfraktionen kan den andelen vattenånga som kondenseras ut i de respektive stegen beräknas

$$\dot{m}_{H_2O, off\ gas\ 1} = \dot{m}_{CO_2} \cdot \frac{(1 - X_{H_2O, off\ gas\ 1})}{X_{H_2O, off\ gas\ 1}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \quad (52)$$

$$\dot{m}_{H_2O, off\ gas\ 2} = \dot{m}_{CO_2} \cdot \frac{(1 - X_{H_2O, off\ gas\ 2})}{X_{H_2O, off\ gas\ 2}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \quad (53)$$

Den energi som överförs i respektive värmeväxlarstag beräknas från entalpiändring i första och andra steget

$$\dot{m}_{CO_2,1} = \dot{m}_{CO_2,2} = \dot{m}_{CO_2} \quad (54)$$

$$\dot{m}_{H_2O, VVX4,1, \text{ånga}} = \dot{m}_{H_2O, off\ gas\ 1} \quad (55)$$

$$\dot{m}_{H_2O, VVX4,1, \text{vätska}} = \dot{m}_{H_2O, off\ gas} - \dot{m}_{H_2O, off\ gas\ 1} \quad (56)$$

$$\dot{m}_{H_2O, VVX4,2, \text{ånga}} = \dot{m}_{H_2O, off\ gas\ 2} \quad (57)$$

$$\dot{m}_{H_2O, VVX4,2, \text{vätska}} = \dot{m}_{H_2O, off\ gas} - \dot{m}_{H_2O, off\ gas\ 1} \quad (58)$$

$$E_{v vx4\ ut\ 1} = E_{v vx4\ in\ 0} + E_{v vx4\ in\ 1} \quad (59)$$

$$E_{v vx4\ ut\ 2} = E_{v vx4\ in\ 1} + E_{v vx4\ in\ 2} \quad (60)$$

Där

$$E_{v vx4\ in\ 0} = E_{Stripp\ ut\ off\ gas} \quad (61)$$

$$E_{v vx4\ in\ 1} = \sum \dot{m}_i (c_{p,i} (T_{pump\ in} - T_{Ref}) + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i}) \quad (62)$$

$$E_{v vx4\ in\ 2} = \sum \dot{m}_i (c_{p,i} (T_{in\ make-up} - T_{Ref}) + \frac{\Delta H_{Ri}}{M_i}) \quad (63)$$

Värmen som tas upp i första steget av värmväxlaren används för att förångna vatten vid mättnadstryck för temperaturen $T_{pump\ in}$

$$E_{v\ v\ x\ 4,1} = E_{v\ v\ x\ 4\ in\ 0} - E_{v\ v\ x\ 4\ in\ 1} \quad (64)$$

motsvarande i andra steget vid mättnadstryck vid $T_{in\ make-up}$, (65)

$$E_{V\ V\ X\ 4,2} = E_{v\ v\ x\ 4\ in\ 1} - E_{v\ v\ x\ 4\ in\ 2} \quad (66)$$

Make-up vattnet tas från det utkondenserade vattnet och är lika med vattnet som förångas i strippern minus vattnet som kondenseras ut från rökgasen in i lösningsmedlet i strippern

$$\dot{m}_{make-up} = \dot{m}_{H_2O,off\ gas} - \dot{m}_{H_2O,kond} \quad (67)$$

Rökgasturbin {11}

För att återvinna mekanisk energi från de trycksatta rökgaserna expanderas dessa genom en turbin som sitter på samma axel som rökgaskompressorn, vilket gör att elenergin för rökgaskompressorn reduceras med den energi som återvinns i turbinen, se Figur (5.9).

Utgående temperatur från turbinen vid adiabatisk expansion ges av

$$T_{ut\ turbin} = \frac{T_{in\ turbin}}{\left(\frac{P_{Absorbern}}{P_{Turbin}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (68)$$

Från vilken den teoretiskt maximala mekaniska energin som kan fås ut från turbinen kan beräknas enligt:

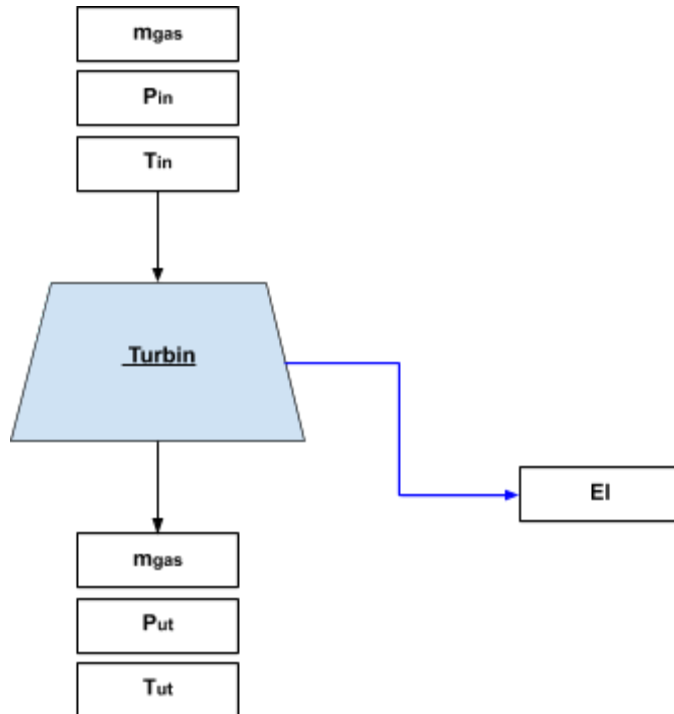
$$E_{Turbin} = \dot{m}_{Abs\ topp,gas} \times c_p\ Abs\ topp,gas \times (T_{in\ turbin} - T_{ut\ turbin}) \quad (69)$$

Turbinen kommer dock ha en viss verkningsgrad, η_{Turbin} , som reducerar den mekaniska energin som kan återvinnas enligt:

$$E_{Turbin\ verklig} = \frac{E_{Turbin}}{\eta_{Turbin}} \quad (70)$$

Det gör att den verkliga temperaturen ut från turbinen blir

$$T_{ut\ turbin\ verklig} = T_{in\ turbin} - E_{Turbin\ verklig} / (\dot{m}_{Abs\ topp,gas} \times c_p\ Abs\ topp,gas) \quad (71)$$



Figur (5.9) beskriver turbinen i systemet. Ingående ström är gasströmmen från toppen av absorbern med en temperatur från första värmeväxlaren. Utgående ström är rökgas och värmeutveckling, fjärrvärme samt producerad elektricitet.

Värmeväxlare 5 {12}

Gasen som lämnar turbinen kyls till temperaturen av lösningsmedlet efter värmeväxlare 3 alternativt minsta tillåtna rökgastemperatur, $T_{rökgas\ min}$. Den temperatur som gör att rökgasen som lämnar skorstenen får tillräcklig spridning. I detta arbete är denna temperatur antagen till $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$E_{v\ddot{v}x\ 5} = \dot{m}_{2,\ gas} \times c_{p\ ut\ gas} \times (T_{ut\ turbin\ verklig} - \max(T_{pump\ in}, T_{rökgas\ min})) \quad (72)$$

Värmen som tas upp från rökgasen som lämnar turbinen används för att förångna vatten vid mättnadstryck vid $T_{pump\ in}$.

Där skillnaden i utgående rökgastemperatur i rökgasen och ingående rökgastemperatur, T_{in} , till processen blir en värme som går förlorad från processen och som inte återvinns

$$E_{loss} = \dot{m}_{2,\ gas} \times c_{p\ ut\ gas} \times (\max(T_{pump\ in}, T_{rökgas\ min}) - T_{in}) \quad (73)$$

Värmepump

Värmepumpen i systemet används för att återvinna energin i vattenånga som bildats i systemet i form av värme genom att trycksätta till mättnadstemperaturen för strippern.

Värmepumpen antas arbeta i två parallella cykler för att återvinna värmen i systemet. Här lyfts värmen från $T_{pump\ in}$, samt $T_{in\ make-up}$ till mättnadstemperaturen för strippern, $p_{strippern}[T_{H_2O, mättnad}]$. Energin som tas upp vid förångning i den första cykeln som bildas vid trycket $p_{VP1}[T_{pump\ in}]$ är

$$E_{VP1\ in} = E_{vxx3\ in} + E_{vxx4,1} + E_{vxx5} \quad (74)$$

och motsvarande i den andra cykeln vid trycket vid trycket $p_{VP2}[T_{pump\ in}]$ är

$$E_{VP2\ in} = E_{VXX,4,2}$$

För värmepumpen beräknar entalpin för vätskan som lämnar kondensorn vid $T_{H_2O, mättnad}$ och är samma som entalpin som går in i förångaren

$$E_{VP1,1} = E_{VP2,1} = \dot{m}_{VP1} \left(c_{p, H_2O, liq} (T_{H_2O, mättnad} - T_{ref}) + \frac{\Delta H_{H_2O, liq}}{M_{H_2O}} \right) = \dot{m}_{VP1} h_{2,1} \quad (75)$$

$$E_{VP1,2} = E_{VP2,2} = \dot{m}_{VP2} \left(c_{p, H_2O, liq} (T_{H_2O, mättnad} - T_{ref}) + \frac{\Delta H_{H_2O, liq}}{M_{H_2O}} \right) = \dot{m}_{VP2} h_{2,2} \quad (76)$$

Entalpin som lämnar förångaren

$$E_{VP3,1} = \dot{m}_{VP1} \left(c_{p, H_2O, g} (T_{pump\ in} - T_{ref}) + \frac{\Delta H_{H_2O, g}}{M_{H_2O}} \right) = \dot{m}_{VP1} h_{3,1} \quad (77)$$

$$E_{VP3,2} = \dot{m}_{VP2} \left(c_{p, H_2O, g} (T_{in\ make-up} - T_{ref}) + \frac{\Delta H_{H_2O, g}}{M_{H_2O}} \right) = \dot{m}_{VP2} h_{3,2} \quad (78)$$

Massflödet i den första och andra värmepumpcykeln beräknas enligt

$$\dot{m}_{VP1} = E_{VP1\ in} / (h_{3,1} - h_{2,1}) \quad (79)$$

$$\dot{m}_{VP2} = E_{VP2\ in} / (h_{3,2} - h_{2,2}) \quad (80)$$

I respektive cykel höjs sedan trycket till trycket i strippern med hjälp av en kompressor där elbehovet för kompressorn i respektive cykel beräknas på samma sätt som för kompression för rökgas ovan, utskriften för ångan i värmepumpen blir detta:

$$\frac{T_{in,i}}{T_{ut,i}} = \left(\frac{P_{in,i}}{P_{ut}} \right)^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} \quad (81)$$

$$E_{VP, komp, i}^* = \dot{m}_{VPi} c_{p, H_2O, g} (T_{ut,i} - T_{in,i}) \quad (82)$$

$$E_{VP, komp, i} = \frac{E_{VP, komp, i}^*}{\eta_{VP, komp}} \quad (83)$$

Entalpin in till kondensorn i värmepumpen är

$$E_{VP4,i} = E_{VP3,i} + E_{VP,komp,i} \quad (84)$$

Det gör att energin som frigörs i återkokaren vid temperaturen $T_{H_2O, mättad}$ som även antas vara vid fjärrvärmemetemperaturen, det ger att det överskott av värme som genereras i vid återvinningen av värme blir fjärrvärme

$$Q_{fjärrvärme} = (E_{VP4,1} - E_{VP1,1}) + (E_{VP4,2} - E_{VP4,1} - E_{VP1,1}) - Q_{strippern} \quad (85)$$

Körs processen vid ren kraftproduktion behöver inte processen återvinna mer värme än som behövs för återkokningen. För detta fall reduceras elbehovet till

$$E_{VP,komp} = Q_{strippern} / (E_{VP4,1} - E_{VP1,1}) E_{VP,komp,1} \quad (86)$$

Förvätskning av koldioxid

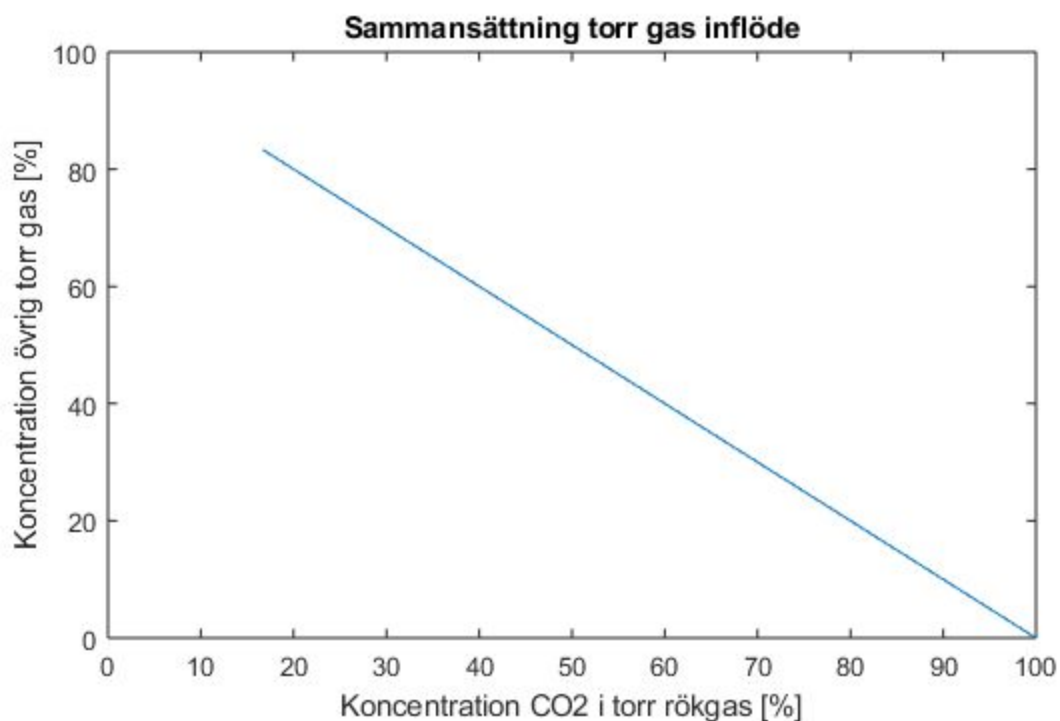
Förvätskning av koldioxid är en process i flera steg som är värmeintegrerade. Enligt [25] energiåtgången för att förvätska CO_2 mellan 0.3 och 0.4 MJ per kg CO_2 . I beräkningen görs en förenklad uppskattning av energibehovet genom att först kyla den separerade fuktiga koldioxiden till $0^\circ C$, och torka den, så koldioxidströmmen blir fri från vatten. Därefter komprimeras koldioxiden till 65 bar, dvs det tryck som krävs för att koldioxiden ska vara i vätskefas vid omgivningstemperatur. Energiförbehovet beräknas som den elenergi som kompressorn behöver för att göra kompressionen i ett steg utan mellankylning.

6. Resultat och diskussion

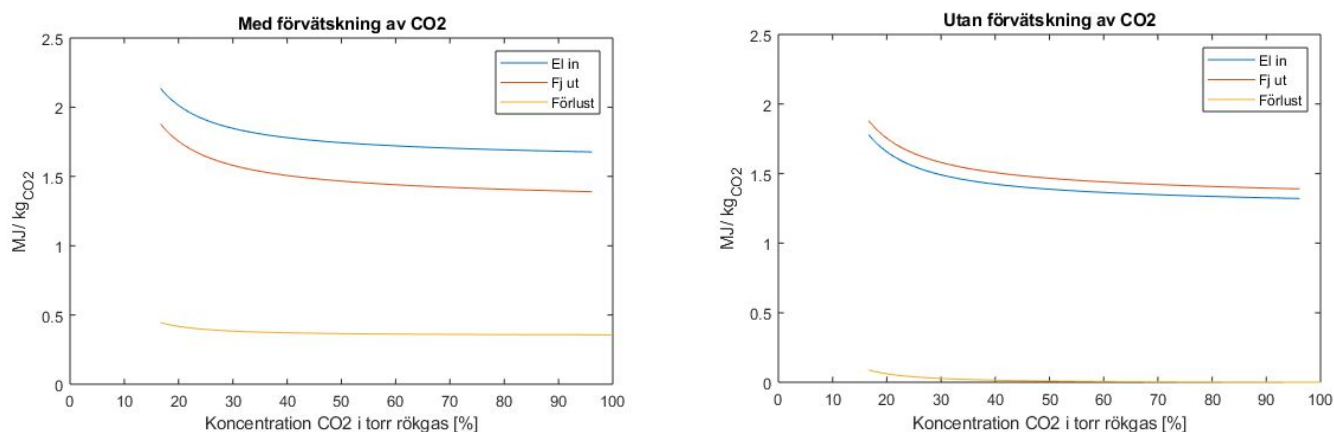
6.1 Sammansättning

Sammansättningen av ingående gas presenteras i Figur (6.1) och används för att beskriva inverkan av koldioxidkoncentrationen på energibehovet i processen. Här motsvarar en koldioxidkoncentration på 16.65% förbränning i luft med en luftfaktor av 1.2 (motsvarar traditionell förbränning), vilket i arbetet har satts som den lägsta möjliga koncentrationen. CLC ger olika möjligheter att skapa högre koldioxidkoncentrationer, där olika koncept har presenterats i avsnittet teori och bakgrund (2.3.2). Vilka begränsningar som finns för de presenterade koncepten är inte fastlagt och ligger utanför detta arbete, dock ger experimentell data från CLC försök med fasta biobränslen på Chalmers en indikation på att en koldioxidkoncentration på minst 60-80% kan nås vid en ren CLC förbränning.

Energibehovet presenteras nedan som summan av elbehovet, fjärrvärmens ut ur systemet och förlust över systemet per kilo koldioxid. I Figur (6.2a) och Figur (6.2b) går det att se att elbehovet, fjärrvärmens ut och förlusterna alla sjunker med ökande koldioxidkoncentration.



Figur (6.1) visar inflödets torra sammansättning till modellen.



Figur (6.2a) och Figur (6.2b) är grafer som beskriver elbehovet, fjärrvärmens ut ur systemet och förlusten för hela processen per kilo koldioxid infångat med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen, skillnaden mellan figurerna är att (6.2a) tar hänsyn till att koldioxiden ska trycksättas för att kunna lagras efter att den fångats in.

6.2 Elverkningsgrad förlust

6.2.1 Elverkningsgrad kraftvärmeverk

Genom att jämföra grafen (6.2a) med elproduktionen per kilo koldioxid som beräknades ovan i beräkningarna med värmeverdet för el och fjärrvärmeproduktion vilket är 3.05 MJ el /kg CO₂ och relatera det lägsta och högsta el-energiebehovet med el-produktionsvärdet för att sätta upp ett intervall för elverkningsgraden. Lägsta el-energiebehovet är cirka 1.68 MJ/kg CO₂ vilket skulle betyda att 55% av elen som produceras används till att tvätta ut koldioxid med Benfield processen. Högsta el-energiebehovet är cirka 2.13 MJ/kg CO₂ vilket skulle motsvarat 70% av elproduktionen per kilo koldioxid.

6.2.2 Elverkningsgrad kraftverk

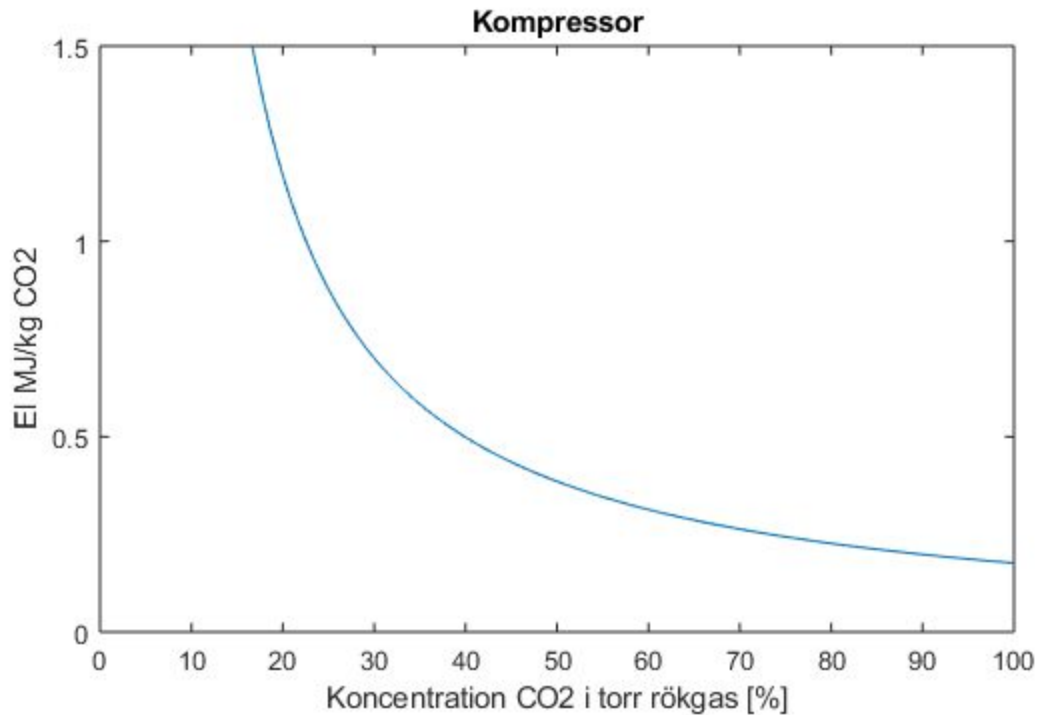
För att beräkna elverkningsgradsförlusten för ett bibränsleeldat kraftverk har förlusten av elproduktion kopplat till den ångan som tappas av för att användas som värme i strippern antagits lika med den el som behövs för att med en värmepump flytta energi från den temperatur som fås från kylningsstegen i Benfield processen till den temperaturnivå som används för att värma strippern. Här har värmepumpens verkningsgrad beräknas som total tillgänglig värme i processen genom elbehovet för värmepumpen. Förlorad elproduktion har sedan beräknats från stripperns värmebehov dividerat värmepumpens verkningsgrad. Den förlorade elproduktionen har sedan lagts till de övriga elbehoven för processen. Det gör att det lägsta elbehovet som offras för att förse Benfield-processen med ånga blir 1.39 MJ/kg CO₂ och det högsta blir 1.78 MJ/kg CO₂. Genom att relatera elbehovet till elproduktionen vid kondensdrift från biomassa som är kring 3.72 MJ/kg CO₂, så visar det att elbehovet motsvarar mellan 37% och 48% av den totala elproduktionen per kilo koldioxid.

6.3 Elbehov

Elbehovet i processen för kompression, pumpning och förvätskning presenteras nedan tillsammans med den el som produceras i turbinens där gasen från absorberna expanderar innan den lämnar systemet.

6.3.1 Kompressor

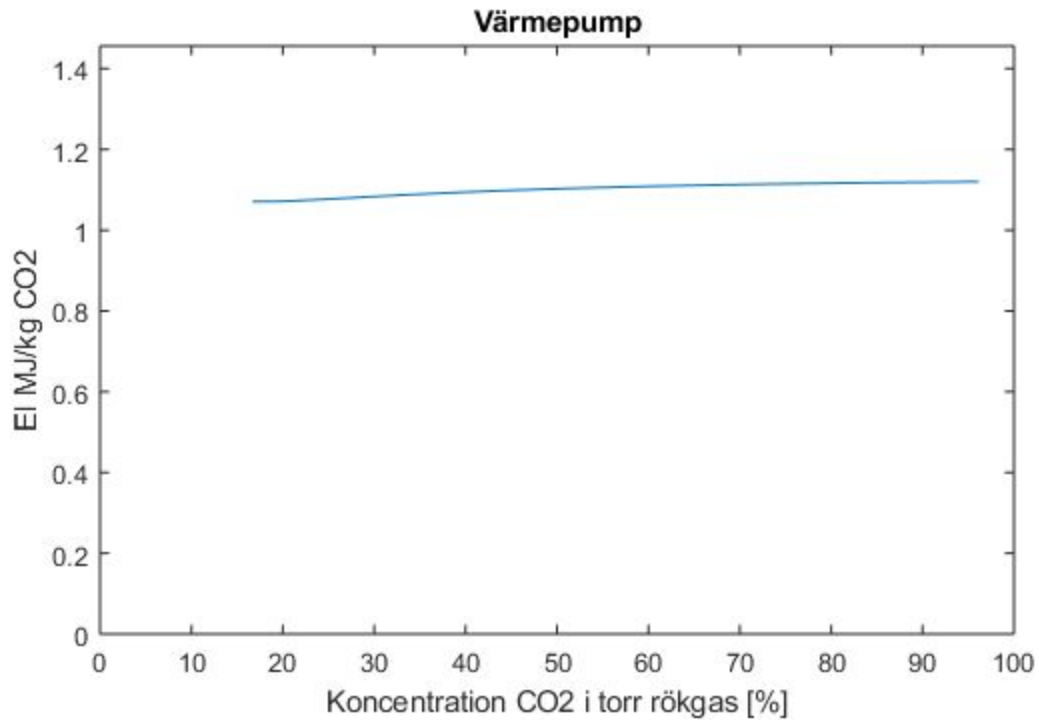
Elbehovet i kompressorn per kilo koldioxid sjunker med ökande koldioxidkoncentration vilket beror på att det totalt blir mindre gas per kilo koldioxid som behöver komprimeras till absorberna, se Figur (6.3).



Figur (6.3) är en graf som beskriver elbehovet för kompression per kilo koldioxid med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

6.3.2 Värmepump

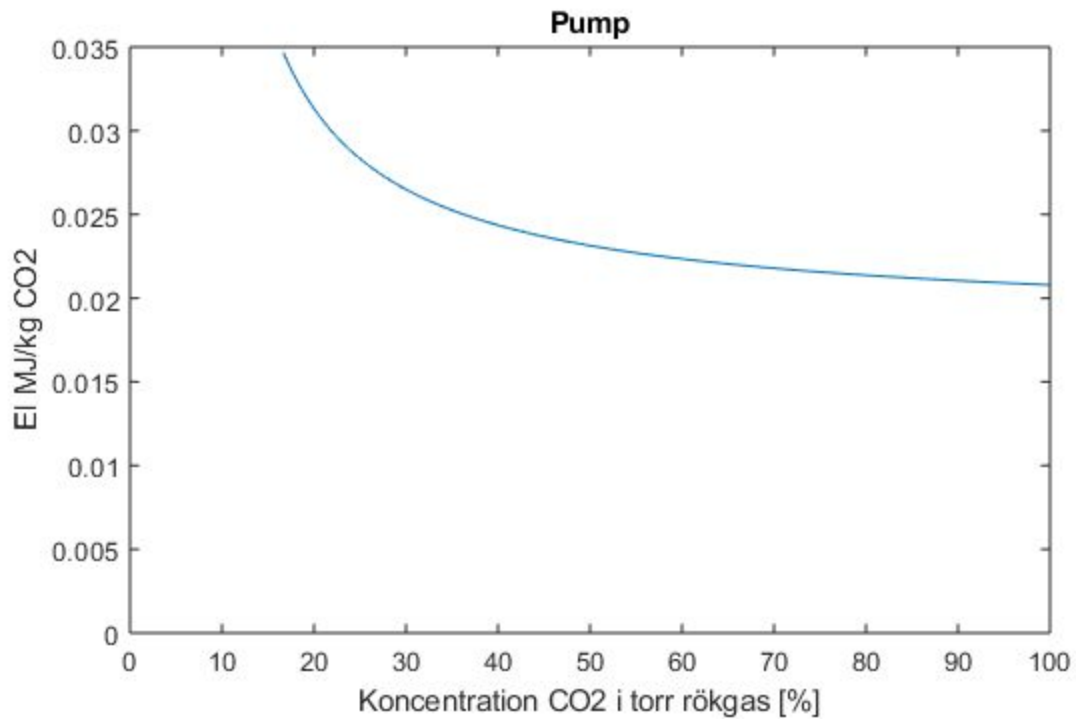
För värmepumpen så ger en högre koldioxidkoncentration högre elbehov vilket går att se i Figur (6.4). Detta är för att det cirkuleras mindre lösningsmedel vilket går att se i Figur (6.11) och därmed behöver lösningsmedlet in till absorbern hålla en lägre temperatur för att hålla den bestämda temperaturen i absorbern. Vid den lägre temperaturen så krävs det mer energi för att tryckhöja mättnadstemperaturen till den i strippern än om det cirkuleras mer lösningsmedel vilket behövs vid lägre koldioxid-koncentrationer. Detta är för att lösningsmedlet i denna modellen har en kylande effekt i absorbern.



Figur (6.4) visar elbehovet i värmepumpen per kilo koldioxid med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

6.3.3 Pump

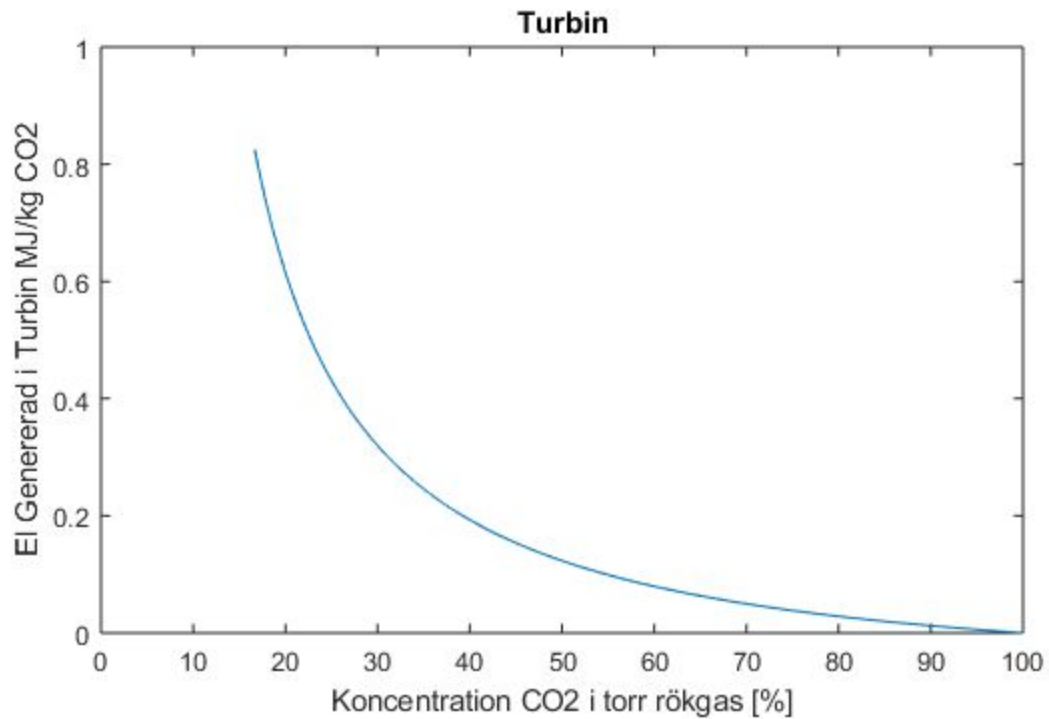
Elbehovet för pumpen blir lägre ju högre koldioxidkoncentrationen är vilket går att se i Figur (6.5). Detta är för att mindre lösningsmedel måste pumpas runt i systemet vilket kan ses i Figur (6.11) och detta är för att loading kapaciteten blir sämre vid lägre koldioxid partialtryck i absorbern.



Figur (6.5) beskriver elbehovet för pumpning med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

6.3.4 Turbin

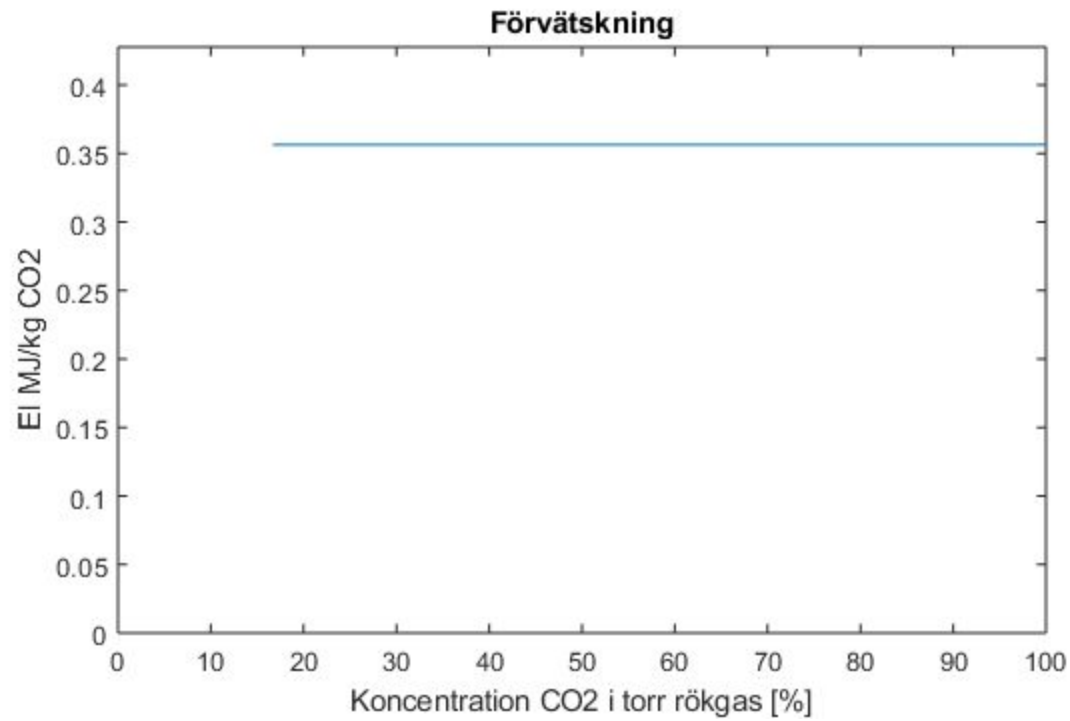
Turbinen som drivs av gasen ut från absorptionstornet genererar mer el ju lägre koldioxidkoncentrationen är vilket går att se i Figur (6.6) och detta bygger på samma resonemang som för kompressorn. Lägre koldioxidkoncentration betyder mer gas per kilo koldioxid som resulterar i att det är mer gas totalt per kilo koldioxid som driver turbinen och därmed genereras mer el.



Figur (6.6) beskriver elen som genereras i turbinen med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

6.3.5 Förvätskning

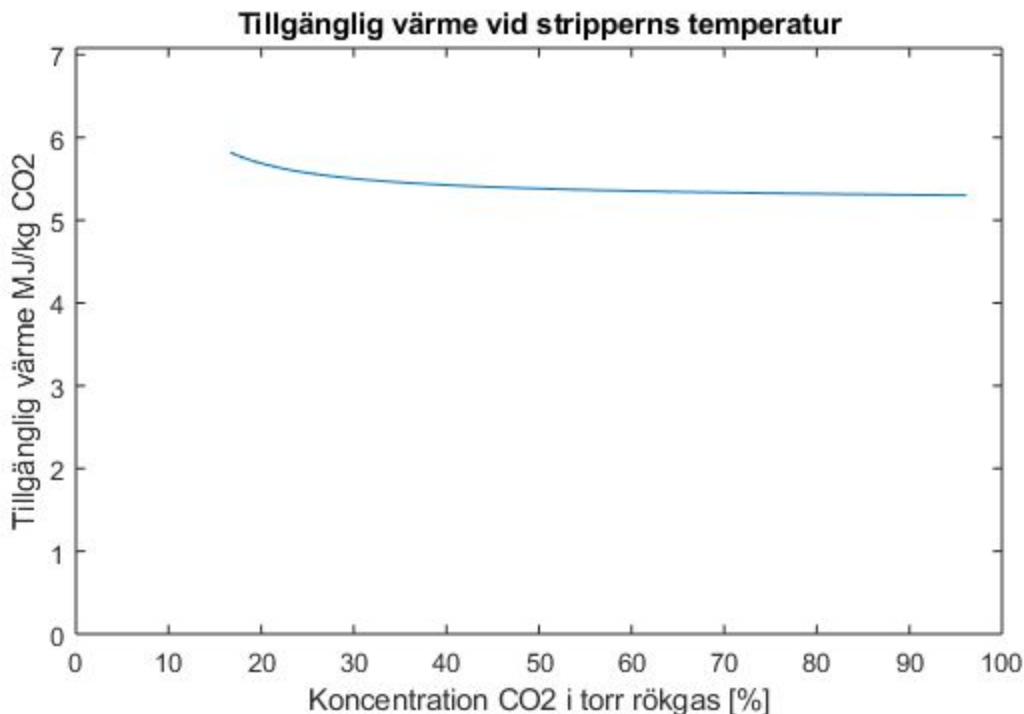
Elektriciteten som behövs för att trycksätta och förvätska koldioxiden är inte beroende av koldioxidkoncentrationen in i processen, utan av trycket på gasen som lämnar strippern som i detta arbete hålls konstant, se Figur (6.7).



Figur (6.7) beskriver elbehovet för förvätskning med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

6.4 Tillgänglig värme i processen

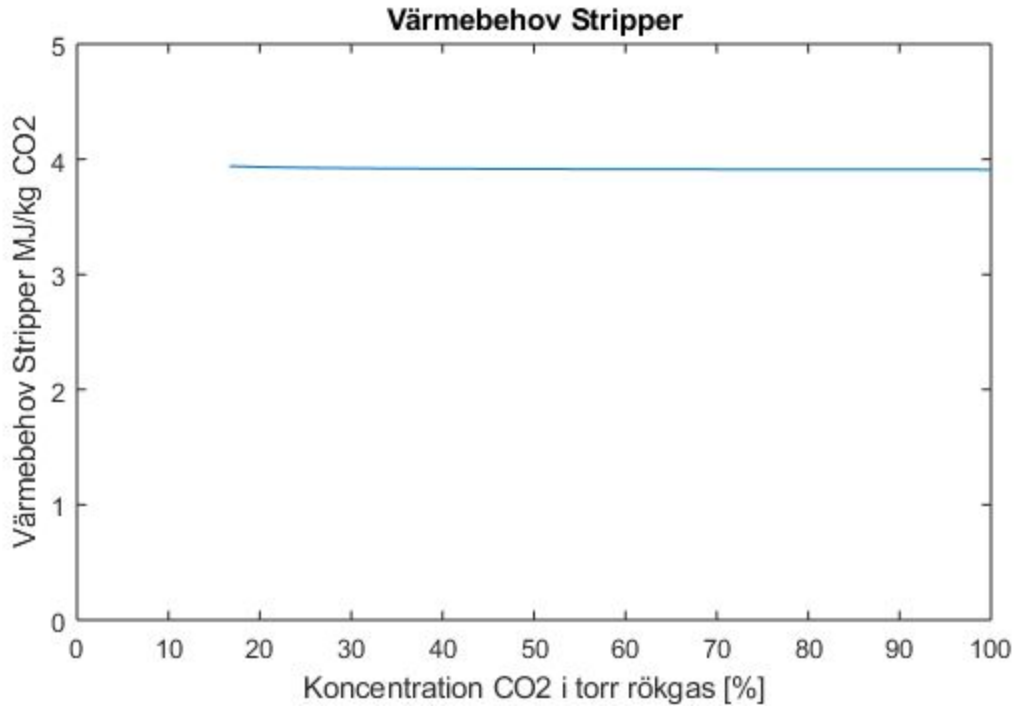
Värmen som finns tillgänglig i systemet är från vattenånga som kondenserar, samt från elen som används i värmepumpens kompressor för att trycka vattenångan som produceras i processens värmeväxlare till en temperatur som är funktionell i återkokaren. Det bildas mindre värme i processen ju högre koldioxidkoncentrationen, det gör att elbehovet i processen minskar, se Figur (6.8).



Figur (6.8) beskriver tillgänglig värme från värmepump-processen som kan användas i systemet som funktion av ingående koldioxidkoncentration

6.4.1 Återkokare

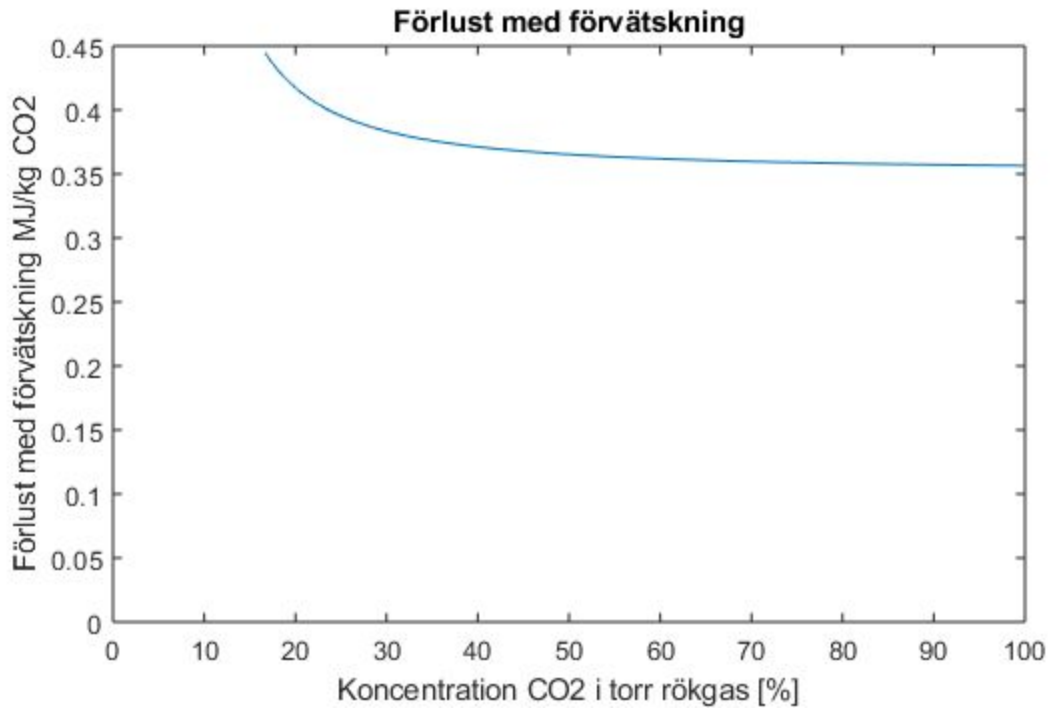
Värmen som produceras i värmepumpen i modellen går till återkokaren i strippern för att separera ut koldioxiden från lösningsmedlet. Detta genom att värma upp lösningen till en högre temperatur för att sänka lösligheten och fylla energibehovet för den endoterma reaktionen, samt för att förånga vatten. I Figur (6.9) kan detta värmebehov normerat till kg avskild CO2 ses. Behovet är mer eller mindre oberoende av ändringen i koldioxidkoncentrationen, där den mer eller mindre marginella skillnad som ej är synlig i figuren beror på återvinningsgraden av värme i värmeväxlaren mellan absorber och strippern, vilken påverkas av mängden lösningsmedel som cirkulerar i systemet. Dock kommer mängden koldioxid som separeras ut bli högre vid högre ingående koldioxidkoncentration, se avsnitt 6.1.7, vilket kommer att medföra att den totala mängden värme som behöver tillföras strippern kommer att gå upp.



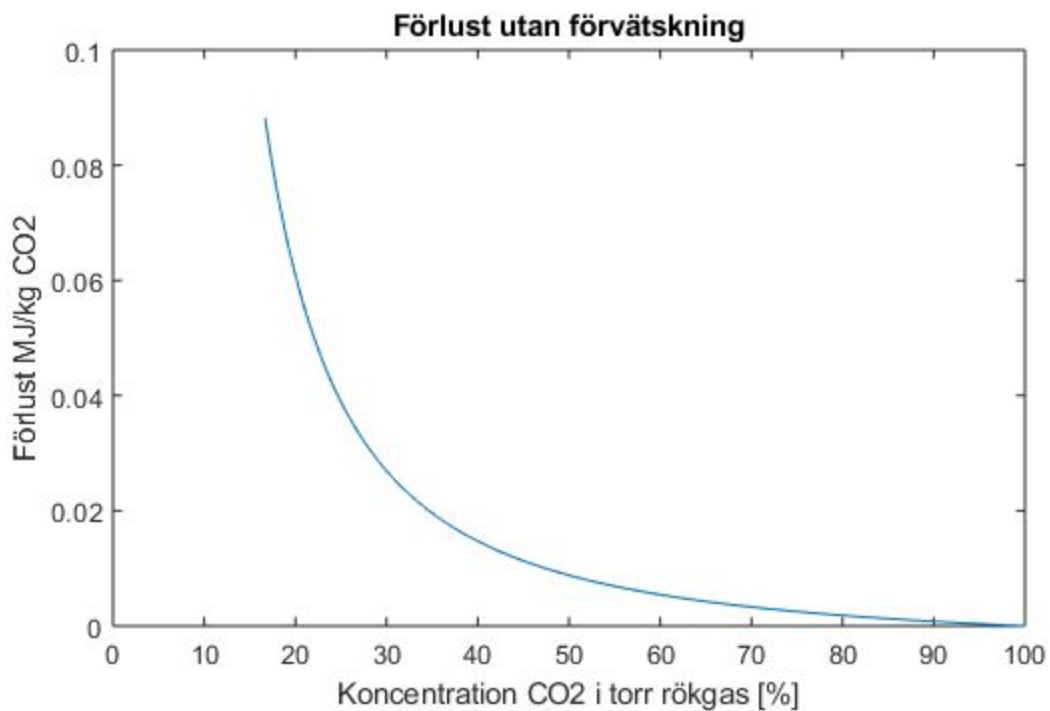
Figur (6.9) beskriver värmebehovet i återkokaren kopplad till strippern som funktion av ingående koldioxidkoncentration

6.5 Förluster

Förlusterna i systemet när det finns avsättning för fjärrvärme är främst på grund av att temperaturen på rökgasen ut ur värmeväxlaren efter turbinen håller en högre temperatur än rökgasen in till processen. Detta för att energi som gått åt till att värma inflödet släpps ut utan att energin tas till vara på. Den andra förlusten i systemet är vid förvätskning av koldioxid där el tillförs för att höja trycket på koldioxiden, energi vilket inte tas tillvara på senare i processen, se Figur (6.10a). Figur (6.10b) beskriver energiförlusterna för Benfield-processen när ingen hänsyn tas till elen som används för förvätskningen.



Figur (6.10a) visar förlusten i systemet med förvätskning (MJ/kg CO₂) med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

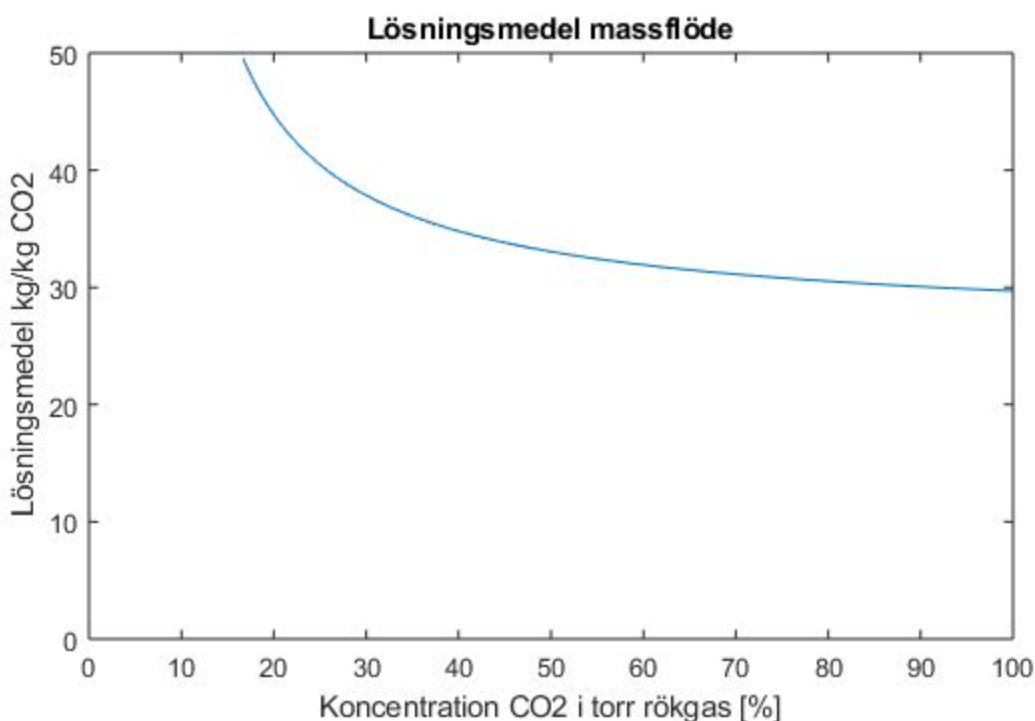


Figur (6.10b) beskriver förlusten i systemet utan förvätskning av koldioxid med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

Slutsatsen som kan dras från Figur (6.10a) och Figur (6.10b) är att förlusten med förvätskning av koldioxid har ett högre energibehov jämfört med utan förvätskning, eftersom energi tillförs i form av el för att förvätskningen skall kunna ske. Denna energi återvinns ej i processen och anses därför som en förlust.

6.6 Lösningsmedel

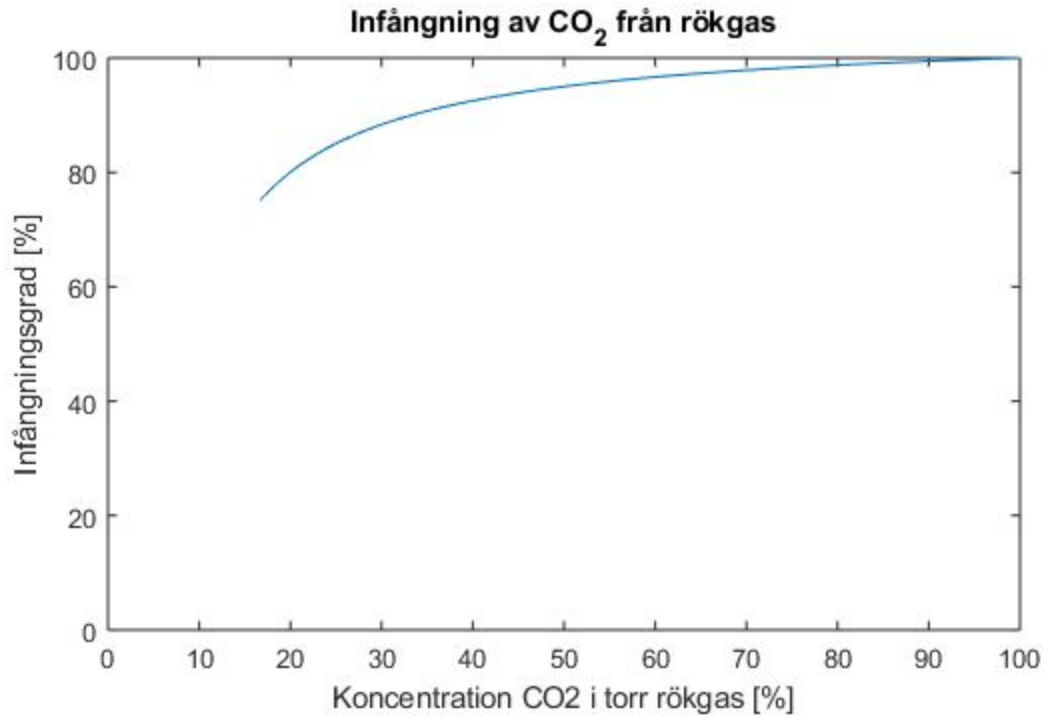
Massflödet lösningsmedel som krävs per koldioxid i processen varierar med koldioxiden i inflödet. Detta för att det med ökande halt koldioxid i inflödet krävs mindre lösningsmedel i systeme då en större andel av lösningsmedlet reagerar med koldioxiden, se Figur (6.11).



Figur (6.11) beskriver mängden lösningsmedel per koldioxid med avseende på ingående koldioxidkoncentrationen.

6.7 Infångningsgrad

Infångningsgraden är högre ju högre koldioxidkoncentrationen in i systemet är, vilket går att se i Figur (6.12). Detta beror på utgående partialtryck för koldioxiden ut från absorbern, vilken ges av loading för lösningsmedlet ut från strippern, som i sin tur beror på mättnadstrycket av vattenånga relativt trycket i strippern. Skillnaden mellan olika höga koncentration koldioxid är mängden koldioxid som kan fångas in av lösningsmedlet i absorbern, vilket kan ses i loading-diagrammet, Figur (2.5).



Figur (6.12) visar infångningsgraden vid 90°C i strippern av koldioxid i procent som fångas in jämfört med totalt mängd koldioxid in i processen med avseende på koldioxidkoncentrationen i inflödet.

7. Slutsatser

Sammanställningen på gasen från bränslereaktorn har en tydlig påverkan i flera av processtegen. En högre koldioxidkoncentration sänker elbehovet och värmebehovet i alla energikrävande processteg förutom förvätskningen och värmepumpen som mer eller mindre är oberoende av den ingående koncentrationen. Energibehovet är beräknat för Benfield-processen per kilo infångad koldioxid och kan ses i Figurer i resultatdelen. Det visade sig även att koldioxidkoncentrationen påverkar infångningsgraden.

Baserat på resultaten och tidigare antaganden om verkningsgrad för kraftvärmeanläggningen så går det åt minst 55% och max 70% av elproduktionen till att tvätta ut och förvätska koldioxiden i Benfield processen, för en kraftverk är motsvarande siffror 37 och 48%. Notera för kraftvärme-fallet är processen optimerad för att återfå så stor andel av elen som används som möjligt som fjärrvärme, vilket gör att den totala verkningsgraden för processen el + värme blir mer eller mindre oförändrad. Detta gör att Benfield processen kan anses intressant för kraftvärme- och enbart värmeproduktion för fall där värdet för el är likvärdigt med värme, medans vid ren elproduktion blir produktionsbortfallet av slutprodukten el så stort att den bör vara relativt ointressant.

8. Framtida arbete

Intressant hade varit att undersöka fallet för en högre temperatur i absorbern, jämfört med i strippern.

Göra beräkningarna för både absorbern och strippern i flera steg istället för att anta att utgående strömmar har samma temperatur och tryck som inuti absorbern respektive strippern.

Göra mer experimentella tester på loading i större intervall och därmed ha möjlighet att undersöka tryck och temperatur för strippern och absorbern i ett större intervall samt fler tester så kurvorna som konstrueras blir mer preciserade.

Rökgas-beräkningar baserade på experimentell data från CLC.

9. Källförteckning

- [1] Andelin J. “En liten svensk testanläggning tar till vara 700 kilo koldioxid om dagen. Inom EU befarar man att färre länder vill jobba med minusutsläpp - om medlemsländerna inte gör det solidariskt”, 2019. Hämtad från: <https://www.hbl.fi/artikel/varmeverket-i-stockholm-kan-vara-forst-med-minusutslapp/>
- [2] Linderholm C, Schmitz M, Biermann M, Hanning M, Lyngfelt A. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017. “Chemical-looping combustion of solid fuel in a 100 kW unit using sintred manganese ore as oxygen carrier”, sida 170-181. Hämtad från: <https://www.sciencedirect-com.proxy.lib.chalmers.se/science/article/pii/S1750583617302074?via%3Dihub>
- [3] Sveriges geologiska undersökning. “Teknik för koldioxidlagring”. Sveriges geologiska undersökning; 2019 [uppdaterad 2019-03-05; citerad 2020-05-19]. Hämtad från: <https://www.sgu.se/samhallsplanering/koldioxidlagring/ccs-tekniken/>
- [4] Levihn F, Linde L, Gustafsson K, Dahlen E. Energy Reports, 2019. “Introducing BECCS through HPS to the research agenda: The case of combined heat and power in Stockholm”, sida 1381-1389. Hämtad från: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484719301829>
- [5] Kaur H, Chen C. Fluid Phase Equilibria, Volume 505, 2020. “Thermodynamic modeling of CO₂ absorption in aqueous potassium carbonate solution with electrolyte NRTL model”. Hämtad från: <https://www.sciencedirect-com.proxy.lib.chalmers.se/science/article/pii/S0378381219304005?via%3Dihub>
- [6] Neptune T, Eng. B. A. Sc. “CO₂ Removal using Lo-Heat Benfield Process”, 2017. Hämtad från: <https://apett.net/aem/co2-removal-using-lo-heat-benfield-process-2/>
- [7] William A.Poe, Saeid Mokhatab, “Handbook of Natural Gas Transmission and Processing”, (Second Edition) 2012. Sida 253-290. Hämtad från: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386914-2.00007-8>
- [8] A. Lyngfelt “Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission combustion and Gasification” 2013, Chemical looping combustion (CLC) ,Sida 895-930. Hämtad från: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095411500200?via%3Dihub>
- [9] A. Lyngfelt, B. Leckner, T. Mattisson. Chemical Engineering Science. ”A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion”. Volume 56, 2001. Sida 3101-3113. Hämtad från: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0)
- [10] Seader J. D., Henley E. J., Roper D. K. “Separation Process Principles” 3rd Edition, 2017, “Fluidized-Bed Dryer”, Sida 768.

- [11] Rackley. A. S. Carbon Capture Storage (Second Edition), 2017. “Carbon capture from power generation”. Sida 75-101. Hämtad från: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812041-5.00004-0>
- [12] Lyngfelt. A. “Fluidized Bed Technologies for near-Zero Emission Combustion and Gasification”, 2013. Kapitel 20, ”Chemical looping combustion (CLC)” Sida 895-898. Hämtad från: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/chalmers/reader.action?docID=1581395&pg=898>
- [13] Gyllén. A., “Oxygen carrier aided combustion: Implementation of oxygen carriers to existing industrial settings”, Doktorsavhandling, Chalmers tekniska högskola 2019. Sida 4. Hämtad från: https://research.chalmers.se/publication/510067/file/510067_Fulltext.pdf
- [14] Rydén. M, Lyngfelt. A, Mattisson. T, Chen. D, Holmen. A, Björgum. E. International Journal of Greenhouse Gas Control, Volume 2, 2008. “Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe₂O₃ and Mn₃O₄”. Sida 21-36.
Hämtad från: [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00107-7)
- [15] Mattisson. T, Keller. M, Linderholm .C, Moldenhauer. P, Rydén. M, Leion. H, Lyngfelt. A. Fuel Processing Technology. “Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development”. Volume 172, 2018. Sida 1-12. Table 1, “Advantages and disadvantages of different transition metals with respect to their application as oxygen carriers”. (tabell på sida 3). Hämtad från: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.016>
- [16] A. Gómez-Barea, B. Leckner. Progress in Energy and Combustion Science, Volume 36, 2010. “Modeling of biomass gasification in fluidized bed”. Sida. 444–509. Hämtad från: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.12.002>
- [17] Schmitz, M., and Linderholm, C., Chemical looping combustion of biomass in 10 and 100 kW pilots - Analysis of conversion and lifetime using a sintered manganese ore, *Fuel* **231** (2018) 73-84
- [18] Nakao. S, Yogo. K, Goto. K, Kai. T, Yamada. H. “Advanced CO₂ Capture Technologies Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods”. 2019. [citerad 21-05-2020]. Hämtad från: <https://link-springer-com.proxy.lib.chalmers.se/book/10.1007%2F978-3-030-18858-0>
- [19] J. S. Tosh, J. H. Field, H. E. Benson, W. P. Haynes. “EQUILIBRIUM STUDY OF THE SYSTEM POTASSIUM CARBONATE, POTASSIUM BICARBONATE, CARBON DIOXIDE, AND WATER”. USA: Bureau of Mines Report of Investigations; 1959. 5484. [citerad 2020-05-25]. Hämtad från: <https://books.google.se/books?id=gyvVynBaZrAC&pg=RA14-PP4&lpg=RA14-PP4&dq=Bureau+of+Mines+Report+of+Investigations,+1959.+5484:+p.+23.&source=bl&ots=Cm000nt2m6&sig=ACfU3U07IAIvHqmFd-i-TIEyU63dHmwOVg&hl=sv&sa=X&ved=2ahUKewiy3aLpwqLpAhXSC-wKHdV9AbEQ6A>

[EwAXoECAkQAO#v=onpage&q=Bureau%20of%20Mines%20Report%20of%20Investigations%2C%201959.%205484%3A%20p.%202023.&f=true](https://www.mines.gov/Investigations/201959-205484-3A-2023)

[20] Ström. K “Grundläggande separationsteknik”, Kurskompendium, Chalmers tekniska högskola, Upplaga 3, Göteborg, 1995.

[21] “NIST Chemistry WebBook”. USA: U.S. Department of Commerce. [citerad 2020-05-25]. Hämtad från: <https://webbook.nist.gov/>

[22] Mörtstedt. S, Hellsten. G. “Data och Diagram Energi- och kemitekniska tabeller”. Upplaga 7. Stockholm; 1999.

[23] Thunman, H., “Combustion Engineering”, Kurskompendium MEN031, Chalmers tekniska högskola, 2013.

[24] Thierry Lecomte, José Félix Ferrería de la Fuente, Frederik Neuwahl, Michele Canova, Antoine Pinasseau, Ivan Jankov, Thomas Brinkmann, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho, “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants”, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and control, 2017,
https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC_107769_LCPBref_2017.pdf

[25] Jackson, S., Brodal, E., "Optimization of the CO₂ Liquefaction Process-Performance Study with Varying Ambient Temperature", Applied Sciences. 2019, 9(20), 4467;
<https://doi.org/10.3390/app9204467>

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH
KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2020
www.chalmers.se



CHALMERS