



**ΕΘΝΙΚΟ
ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Α.Π. :
Αθήνα,

ΚΟΣΜΗΤΟΡΑΣ

**Προς τα Μέλη ΔΕΠ της
Σχολής Μηχ/γων
Μηχ/κών**

ΠΡΟΣΚΛΗΣΗ

Σας προσκαλούμε στην παρουσίαση της Διδακτορικής Διατριβής του **Υ.Δ. κ. Γκριμέκη Δημητρίου**, κατόχου Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού, την οποία εκπόνησε στον Τομέα **Θερμότητας**. Η παρουσίαση θα πραγματοποιηθεί την Τετάρτη 18 Δεκεμβρίου 2019, ώρα 12:00 το μεσημέρι στην Αίθουσα Τηλεκπαίδευσης της Κεντρικής Βιβλιοθήκης του ΕΜΠ ΕΜΠ - Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου. Ο τίτλος της Διδακτορικής Διατριβής είναι ο εξής :

**«ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ
ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ, ΠΙΣΣΕΣ
ΚΑΙ ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»**
και ο Αγγλικός Τίτλος ως εξής:

**«EXPERIMENTAL AND MODELING INVESTIGATION OF CLEANING
TECHNOLOGIES FOR CARBON DIOXIDE, TAR AND SULFUR COMPOUNDS
CONTAINED IN GASIFICATION PRODUCT GASES»**



Κοσμήτορας της Σχολής

Ν. Μαρμαράς
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση διαλυτών, στερεών προσροφητών και διεργασιών για τη δέσμευση CO_2 , πισσών και θειούχων ενώσεων από αέρια σύνθεσης πριν από τη χρήση τους για καταλυτική σύνθεση ή/και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η δέσμευση CO_2 μέσω "θερμού καθαρισμού αερίων" ("warm gas cleaning", διεργασίες σε θερμοκρασίες έως 200°C) αποτελεί σημαντική πτυχή και για τις δύο εφαρμογές. Κατά την παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου (SNG), η μεθανοποίηση με μονοξείδιο του άνθρακα (χωρίς CO_2 στο αέριο) μειώνει την κατανάλωση υδρογόνου, το μέγεθος και το κόστος του εξοπλισμού. Επιπλέον, η δέσμευση όξινων αερίων (AGR) σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπει στους υδρογονάνθρακες να διαφύγουν από τη μονάδα καθαρισμού. Οφέλη μπορούν επίσης να σημειωθούν για τις μονάδες σύνθεσης μεθανόλης (MeOH). Ακόμη, η δέσμευση CO_2 πριν την καύση υπό συνθήκες θερμού καθαρισμού σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (IGCC) αποτελεί σημαντική εναλλακτική για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από στερεά καύσιμα μέσω της δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα (CCUS). Επιπρόσθετα, συνεισφέρει στην αύξηση της απόδοσης του κύκλου σε σύγκριση με τις ψυχρές διεργασίες AGR (π.χ. Rectisol®). Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα διδακτορική διατριβή διερεύνησε τα χαρακτηριστικά, τα οφέλη και τους περιορισμούς της εφαρμογής θερμών διαλυμάτων ανθρακικού καλίου σε διατάξεις AGR. Η εργασία αποσκοπεί στην επίτευξη μιας ολιστικής προσέγγισης μέσω πειραματικής μελέτης, θερμοδυναμικής μοντελοποίησης, μοντελοποίησης της διεργασίας AGR, καθώς και μοντελοποίησης της ενσωμάτωσής της σε μονάδα IGCC για συμπαραγωγή ενέργειας και MeOH . Δεδομένου ότι η διεργασία δεν μπορεί να επιτύχει πλήρη αποθείωση, ειδικά όσον αφορά θειούχες οργανικές ενώσεις, πραγματοποιήθηκε επιπλέον πειραματική διερεύνηση της απομάκρυνσης προσμίξεων (οργανικού/ανόργανου θείου και πισσών) από ενεργό άνθρακα, επίσης υπό συνθήκες "θερμού καθαρισμού". Η σύζευξη της διεργασίας θερμού ανθρακικού καλίου με τέτοιες προσροφητικές κλίνες θα ήταν απαραίτητη για διεργασίες σύνθεσης, στις οποίες η δηλητηρίαση των καταλυτών (π.χ. νικέλιο, χαλκός) με θείο αποτελεί συχνό πρόβλημα, ακόμη και σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται κοντά στο 1 ppmv. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια σύντομη περίληψη των κεφαλαίων της διατριβής.

Στο *Κεφάλαιο 1* παρουσιάζεται μια επισκόπηση της τρέχουσας κατάστασης και των προβλέψεων σχετικά με τη χρήση στερεών καυσίμων για ενέργεια, καύσιμα και χημικά σε παγκόσμιο επίπεδο. Η επισκόπηση καλύπτει τον ορυκτό άνθρακα και τη βιομάζα, με ιδιαίτερη έμφαση στη δεύτερη λόγω της βιωσιμότητάς της. Οι κυριότερες βιοχημικές και θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής αναλύονται, δίνοντας έμφαση στην αεριοποίηση, η οποία παρουσιάζει ενδιαφέρον για την παρούσα διατριβή. Ακόμη, περιγράφονται οι σημαντικότερες προσμίξεις που προκύπτουν κατά την αεριοποίηση στερεών καυσίμων και παρουσιάζεται εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τη σύστασή τους στο ακατέργαστο αέριο. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι απαιτήσεις καθαρισμού των προσμίξεων αυτών βάσει των κατάντη διεργασιών παραγωγής ενέργειας ή καταλυτικής σύνθεσης. Τέλος, γίνεται μια επισκόπηση των τεχνολογιών καθαρισμού αερίου σύνθεσης, ως σύνδεσμος με τις διεργασίες που μελετήθηκαν στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής.

Στο *Κεφάλαιο 2* πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη της αεριοποίησης, προκειμένου να διερευνηθεί η σύσταση του αερίου σύνθεσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μονάδα αεριοποίησης ξυλώδους βιομάζας ισχύος 3 MW_{th} τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης. Τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη ενός μοντέλου ισορροπίας σταθερής κατάστασης στο λογισμικό Aspen Plus™. Σε αυτό το μοντέλο ελήφθησαν υπόψη ο σχηματισμός του μεθανίου και του αιθυλενίου, καθώς και η περιεκτικότητα εξανθρακώματος της ιττάμενης τέφρας. Το μοντέλο βασίστηκε στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την εκτίμηση των κύριων συστατικών του αερίου προϊόντος, καθώς και στην επίδραση της ισορροπίας της αντίδρασης μετατόπισης (water-gas shift, WGS). Η διόρθωση της αντίδρασης WGS συνέβαλε στην προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων, δικαιολογώντας την υπόθεση πως η αντίδραση μπορεί να παραμείνει ενεργή μετά την έξοδο του αεριοποιητή. Όταν εξετάστηκε αποκλειστικά ο σχηματισμός μεθανίου, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βρέθηκαν να αποκλίνουν σημαντικά από τα πειραματικά αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό, ο σχηματισμός αιθυλενίου ενσωματώθηκε στο μοντέλο. Το βελτιωμένο μοντέλο κατόρθωσε να προβλέψει επαρκώς τα κύρια συστατικά του αερίου σύνθεσης. Παρατηρήθηκαν επίσης αποκλίσεις κατά τη μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας, όπως ο ρυθμός τροφοδοσίας καυσίμου και οξειδωτικού μέσου (αέρας). Συσχετίσεις για την παραγωγή εξανθρακώματος, την κατανομή θειούχων ενώσεων και πισσών μπορούν να βελτιώσουν περαιτέρω τις προβλέψεις του θερμοδυναμικού μοντέλου.

Στο *Κεφάλαιο 3* πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη της φυσικής προσρόφησης οργανικού και ανόργανου θείου σε ενεργό άνθρακα. Οι μετρήσεις προσρόφησης οργανικού θείου πραγματοποιήθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (100-200 °C) σε μια εργαστηριακή διάταξη σταθερής κλίνης. Ως αντιπροσωπευτική θειούχος οργανική ένωση στην αέρια φάση θεωρήθηκε το θειοφαινίνο (C_4H_4S) βάσει και της σύστασής του στο αέριο σύνθεσης. Η μελέτη κάλυψε ένα σημαντικό εύρος παραμέτρων λειτουργίας, όπως η παροχή αερίου (*GHSV*), η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του C_4H_4S και η ύπαρξη υγρασίας στο αέριο. Βρέθηκε πως η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τη χωρητικότητα του προσροφητή, ενώ από την άλλη πλευρά, η επίδραση της παροχής του αερίου βρέθηκε να μην είναι αξιοσημείωτη πέραν της μείωσης του χρόνου διέλευσης (breakthrough time). Ακολούθησε αντιπαραβολή των πειραματικών αποτελεσμάτων με δύο μοντέλα ισόθερων προσρόφησης με μία (Henry) και δύο μεταβλητές (Langmuir) και βρέθηκε πως μια συσχέτιση τύπου Langmuir μπορεί να επιτύχει μια ικανοποιητική προσέγγιση. Σε επόμενο βήμα, πραγματοποιήθηκε πειραματική διερεύνηση του συνδυασμένου καθαρισμού θειούχων ενώσεων και πισσών από ενεργό άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε πραγματικό αέριο σύνθεσης από μονάδα αεριοποίησης βιομάζας ισχύος 1 MW_{th} τεχνολογίας κονιοποιημένου καυσίμου. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν πως η προσρόφηση του H_2S πραγματοποιήθηκε λιγότερα αποδοτικά με την παρουσία πισσών στο αέριο σύνθεσης (κυρίως C_6H_6). Επιπλέον, αναλύονται δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής μελέτης υπό συνθήκες πραγματικής αεριοποίησης και οφείλονται κυρίως στη μεταβλητή ποιότητα του αερίου σύνθεσης.

Στο *Κεφάλαιο 4* παρουσιάζεται η πειραματική διερεύνηση της διαλυτότητας και του ρυθμού απορρόφησης του CO_2 σε υδατικά διαλύματα K_2CO_3 χωρίς και με χρήση προσθέτων. Η μελέτη διεξήχθη σε αναδεδυμένο αντιδραστήρα με εφαρμογή ασυνεχούς (batch) πειραματικής μεθόδου. Για τα υδατικά διαλύματα K_2CO_3 χωρίς πρόσθετα, διεξήχθησαν δοκιμές σε θερμοκρασίες στο εύρος 80-120 °C με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις K_2CO_3 . Οι πειραματικές μετρήσεις βρέθηκαν να συμφωνούν με τις εκτιμήσεις του θερμοδυναμικού μοντέλου electrolyte-NRTL. Σε επόμενο βήμα, δοκιμάστηκαν ως πρόσθετα στο υδατικό διάλυμα K_2CO_3 οι ενώσεις γλυκίνη, μεθυλο-διεθανολαμίνη (MDEA), αιθανολαμίνη (MEA) και πιπεραζίνη (PZ). Όσον αφορά τα υδατικά διαλύματα καθαρού K_2CO_3 , η διαλυτότητα του CO_2 αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας ή με πυκνότερο διάλυτο. Αναφορικά με τη χρήση προσθέτων, η προσθήκη PZ βελτιώνει σημαντικά τη διαλυτότητα και το ρυθμό απορρόφησης του CO_2 . Η χρήση MEA είναι επίσης ευεργετική τόσο για τη διαλυτότητα όσο και για το ρυθμό απορρόφησης, ωστόσο σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με την PZ. Από την άλλη πλευρά, η MDEA μπορεί να βελτιώσει την απορροφητική ικανότητα όταν προστίθεται σε μικρότερες ποσότητες, ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, μειώνει τη διαλυτότητα του CO_2 . Τέλος, η προσθήκη γλυκίνης σε χαμηλή συγκέντρωση στο διάλυμα έχει αρνητική επίδραση στη διαλυτότητα του CO_2 . Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, οι MEA και PZ επιλέχθηκαν ως πρόσθετες ενώσεις για περαιτέρω μελέτη.

Στο *Κεφάλαιο 5* παρουσιάζεται μια πειραματική μελέτη για τη συνδυασμένη δέσμευση CO_2 /ελαφρών πισσών από υδατικά διαλύματα καθαρού K_2CO_3 , αλλά και με MEA ως πρόσθετο. Επιλέχθηκαν δύο πρότυπες ενώσεις οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν κατάντη του αεριοποιητή (βενζόλιο και τολουόλιο) π.χ. μέσω αναμόρφωσης του βενζολίου κατά τη μεθανοποίηση. Η συγκεκριμένη πειραματική διερεύνηση μπορεί να θεωρηθεί ως επέκταση της μελέτης που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 4. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 4 τροποποιήθηκε για να επιτρέψει τη συνεχή ανάλυση της αέριας φάσης μέσω φασματοσκοπίας FTIR. Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας απορρόφησης, της συγκέντρωσης MEA και της μερικής πίεσης των πισσών στη συνδυασμένη απορρόφηση των CO_2/C_6H_6 και CO_2/C_7H_8 . Η καταλληλότητα των θερμών διαλυμάτων K_2CO_3 να επιτρέπουν τη διέλευση πισσών επιβεβαιώθηκε, καθώς μετρήθηκαν πολύ χαμηλές τιμές διαλυτότητας.

Στο *Κεφάλαιο 6* παρουσιάζεται η μοντελοποίηση της διεργασίας απορρόφησης/εκρόφησης CO_2 και H_2S από αέριο σύνθεσης μέσω θερμών υδατικών διαλυμάτων K_2CO_3 στο λογισμικό Aspen Plus™. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της ενσωμάτωσης της διεργασίας σε μονάδα σύνθεσης SNG από λιγνίτη μέσω αλλοθερμικής αεριοποίησης (χωρίς να συμπεριληφθούν ωστόσο στη μοντελοποίηση οι ανάντη και κατάντη διεργασίες αεριοποίησης και καταλυτικής σύνθεσης, αντίστοιχα). Αξιολογήθηκαν τόσο υδατικά διαλύματα καθαρού K_2CO_3 όσο και μίγματα $H_2O-K_2CO_3-PZ$ με μεταβαλλόμενη σύσταση PZ. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου electrolyte-NRTL μέσω ανάλυσης παλινδρόμησης με πειραματικά δεδομένα, καθώς οι προεπιλεγμένες τιμές των παραμέτρων στο Aspen Plus™ παρουσιάζουν περιορισμένη ικανότητα πρόβλεψης των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των

διαλυμάτων. Μοντέλα ρυθμού (rate-based) χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση των στηλών απορρόφησης και εκρόφησης. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας στην απόδοση δέσμευσης του H_2S , στην απαιτούμενη παροχή μάζας υγρού διαλύτη και στην ειδική κατανάλωση θερμικής ενέργειας στον αναβραστήρα για όλες τις περιπτώσεις διαλυτών. Βρέθηκε πως στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται διαλύτες με πρόσθετη PZ είναι εφικτή η επίτευξη αντίστοιχης θερμικής κατανάλωσης με τα διαλύματα καθαρού K_2CO_3 σε σημαντικά χαμηλότερη πίεση της στήλης απορρόφησης. Επιπλέον, για τα διαλύματα που περιέχουν PZ απαιτείται μεγαλύτερος λόγος ανθράκωσης του πτωχού διαλύτη εξαιτίας της μεγαλύτερης ειδικής θερμότητας αναγέννησης, ενώ επίσης πρέπει να εξεταστούν ζητήματα σχετικά με την πτητικότητα της PZ. Επιπρόσθετα, η λειτουργία της στήλης εκρόφησης σε υψηλή πίεση βρέθηκε να ευνοεί διαλύτες με υψηλότερη περιεκτικότητα σε PZ. Η απόδοση δέσμευσης H_2S ήταν σταθερά μεγαλύτερη από το ποσοστό δέσμευσης CO_2 (σταθερό και ίσο με 95% σε όλες τις περιπτώσεις). Τέλος, περιγράφονται στρατηγικές για την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του H_2S στο καθαρό αέριο σύνθεσης.

Στο *Κεφάλαιο 7* αναλύεται η μοντελοποίηση σταθμών συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση βιομάζας (BIGCC) στο Aspen Plus™, όπου ενσωματώνεται ως τεχνολογία AGR η διεργασία χημικής απορρόφησης με θερμό υδατικό διάλυμα K_2CO_3 . Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές διατάξεις και συγκεκριμένα α) ένας σταθμός BIGCC για ηλεκτροπαραγωγή χωρίς CCS, β) ένας σταθμός BIGCC για ηλεκτροπαραγωγή με CCS και διεργασία χημικής απορρόφησης των CO_2 και H_2S μέσω διαλυμάτων K_2CO_3 και γ) ένας σταθμός BIGCC για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και MeOH με CCS και διεργασία χημικής απορρόφησης των CO_2 και H_2S μέσω διαλυμάτων K_2CO_3 (μονάδα AGR πριν την καύση). Σε όλες τις περιπτώσεις θεωρήθηκε πως πραγματοποιείται αυτοθερμική αεριοποίηση σε υψηλή πίεση με μίγματα H_2O/O_2 και καθαρισμός αερίου σε υψηλή θερμοκρασία για τη σύζευξη με την προτεινόμενη τεχνολογία AGR. Με βάση τα μοντέλα των διατάξεων αναλύθηκε η επίδραση του λόγου ατμού/βιομάζας (στάδιο αεριοποίησης), του ποσοστού δέσμευσης CO_2 και του ποσοστού συμπαραγωγής MeOH στον ενεργειακό βαθμό απόδοσης, στον εξεργειακό βαθμό απόδοσης και στο ποσοστό καταστροφής εξέργειας ανά διεργασία. Η μονάδα διαχωρισμού αέρα, οι συμπιεστές N_2 για την αραίωση του αερίου σύνθεσης και οι συμπιεστές για την αποθήκευση CO_2 συντελούν στο σημαντικότερο ποσοστό των ιδιοκαταναλώσεων ηλεκτρικής ενέργειας. Ο βαθμός ενεργειακής απόδοσης για το σταθμό BIGCC χωρίς εφαρμογή CCS υπερέβη το 46%, ενώ η ενσωμάτωση της διεργασίας απορρόφησης/εκρόφησης με υδατικά διαλύματα K_2CO_3 προκάλεσε τη μείωσή του κατά 6.5-11.5 ποσοστιαίες μονάδες. Επιπλέον, ένα σημαντικό ποσοστό της συνολικής καταστροφής εξέργειας στο σταθμό συντελείται στον αεριοστρόβιλο, στον αυτοθερμικό αεριοποιητή και στη μονάδα CCS.

Τέλος, στο *Κεφάλαιο 8* παρουσιάζονται τα κύρια συμπεράσματα της διατριβής, καθώς και προτάσεις για μελλοντική εργασία.

Summary

The scope of the present thesis is the investigation of solvents, sorbents and processes for CO₂, tar and sulfur removal from syngas prior to its utilization for synthesis and/or power generation. Carbon capture through “warm gas cleaning” (processes at temperatures up to 200 °C) is an important aspect for both applications. During SNG production, methanation with carbon monoxide in a CO₂-free syngas decreases the demand for hydrogen and the size and cost of process equipment. In addition, high-temperature acid gas removal (AGR) permits hydrocarbons to pass through the cleaning unit. Benefits can also be noted for methanol (MeOH) synthesis plants. In addition, pre-combustion CO₂ capture at elevated temperatures in integrated gasification combined cycle (IGCC) plants comprises an important solution for reducing the environmental impact of power generation from solid fuels through Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS), while increasing the cycle efficiency compared to cold gas cleaning processes (e.g. Rectisol®). In this framework, this PhD thesis investigated the characteristics, benefits and limitations of applying hot potassium carbonate solutions for AGR. This thesis aims to provide an holistic approach through experimental work, thermodynamic modeling, as well as modeling of the AGR process and its integration in an IGCC plant for power and MeOH cogeneration. Since the process cannot achieve deep desulfurization especially regarding organic-sulfur species, gas cleaning (particularly organic/inorganic sulfur and tar) by activated carbon was experimentally investigated at “warm gas cleaning” conditions. A coupling of hot potassium carbonate process with sorbent beds would be essential for synthesis processes, in which sulfur poisoning of catalysts (e.g. nickel, copper) is often an issue even at concentrations in the range of 1 ppmv. Next, a brief summary of the thesis chapters is provided.

In *Chapter 1*, an overview of the global status and projections regarding the utilization of solid fuels for energy, fuels and chemicals is presented. The overview covers coal and biomass, with a special emphasis on the latter due to its sustainability. The major biochemical and thermochemical conversion pathways are reviewed emphasizing on gasification, which is of interest in the present dissertation. The main syngas contaminants from coal and biomass gasification are analyzed and an extensive literature review is provided regarding their content and speciation in the raw product gas. Moreover, gas cleaning requirements depending on downstream processes for power generation or catalytic synthesis are presented. Finally, an overview of syngas cleaning technologies is provided as a link to the processes studied in the context of the PhD thesis.

In *Chapter 2*, an experimental study was carried out on biomass gasification in order to investigate the syngas composition from a 3 MW_{th} air blown bubbling fluidized bed gasification plant operating with woody biomass. The experimental results were used to develop a steady-state, equilibrium Aspen Plus™ model for the gasifier. In this model, the formation of methane and ethylene were taken into account, as well as the char content in fly ash. The model was based on the minimization of Gibbs free energy for the estimation of the main product gas components, as well as on the effect of the water-gas shift (WGS) reaction equilibrium at the reactor outlet. The implementation of a WGS model reactor contributed to the approximation of experimental data, since the reaction can be still active after the gasifier outlet. When only methane formation was considered, the simulation data greatly deviated from the experimental results. For this reason, the formation of ethylene was incorporated in the model in a stoichiometric reactor. The improved model managed to adequately predict the main syngas components. Deviations when operating conditions, such as fuel and oxidant feed rates changed, were also discussed. Correlations for char production, organic sulfur and tar distribution can further improve the model performance.

In *Chapter 3*, physical adsorption of organic and inorganic sulfur onto activated carbon was investigated experimentally. Organic sulfur adsorption was carried out in a lab-scale fixed bed reactor at elevated temperature (100-200 °C). Thiophene (C_4H_4S) was considered as the model species in the gas phase based on its concentration in syngas. The study covered a wide range of operating parameters, such as the gas flow rate (or gas hourly space velocity, GHSV), temperature, C_4H_4S concentration and moisture content. Temperature was found to influence significantly the capacity, while on the other hand, GHSV did not have a notable impact other than a reduction in breakthrough time. A comparison of experimental data with two isotherm models implementing one (Henry model) and two parameters (Langmuir model) followed and a good agreement was found for the latter model. As a next step, a study on the combined removal of sulfur and tar species by activated carbon was conducted. Real syngas produced by a 1 MW_{th} entrained-flow gasifier was used during the experiments. The investigation concluded that selectivity issues arise since the AC material could adsorb H_2S less efficiently in the presence of C_6H_6 . Moreover, difficulties encountered during AC evaluation under real gasification conditions are discussed (mainly due to the variability of syngas quality).

In *Chapter 4*, an experimental investigation of CO_2 solubility and absorption rate into pure and promoted K_2CO_3 solutions is presented. The study was carried out in a stirred reactor by applying a batch-type pressure decay experimental method. For the pure K_2CO_3 aqueous solutions, tests were carried out at temperatures between 80 and 120 °C with two different K_2CO_3 concentrations. The experimental measurements were found to be in agreement with estimations of electrolyte-NRTL thermodynamic model. In a next step, Glycine, MDEA, MEA and PZ were tested as additives in the K_2CO_3 aqueous solution. As far as K_2CO_3 solvents are concerned, solubility increases with a decrease in temperature or with a denser solvent. Concerning the addition of promoters, the use of PZ greatly improves CO_2 solubility and absorption rate at the same time. The use of MEA is also beneficial for both solubility and absorption rate, but to a lesser extent compared to PZ. On the other hand, MDEA can potentially improve solvent capacity when added in lower quantities, however, when used at higher concentrations, it lowers CO_2 solubility. Finally, Glycine addition at a low molarity deteriorated CO_2 solubility. Based on solvent screening results, MEA and PZ were selected as promoters for further investigation.

In *Chapter 5*, an experimental study on the removal of CO_2 /light tar mixtures by pure and MEA-promoted K_2CO_3 aqueous solutions is presented. Two model compounds which have the potential to be valorized in downstream synthesis applications were selected (benzene and toluene) e.g. reforming of benzene during methanation is possible. This study can be considered as an extension of the work performed in *Chapter 4*. The experimental apparatus used in the batch-type experiments was modified to allow continuous gas phase analysis through FTIR spectroscopy. The effect of absorption temperature, MEA concentration, and tar partial pressure on the co-absorption of CO_2/C_6H_6 and CO_2/C_7H_8 is reported. The low affinity of K_2CO_3 solutions towards light tar species is confirmed, since very low tar capacities were measured.

In *Chapter 6*, an Aspen PlusTM model for the hot potassium carbonate process aiming at the simultaneous capture of CO_2 and H_2S from coal syngas is presented. The study was carried out in the framework of process integration in a Coal-to-SNG plant based on allothermal gasification. Both pure K_2CO_3 and PZ-promoted K_2CO_3 solvents with varying PZ fractions were evaluated. Adjustment of electrolyte-NRTL parameters was performed through experimental data regression, since default Aspen PlusTM parameters did not accurately model the thermodynamics of the liquid solution. Detailed rate-based models were used to describe the absorber and desorber columns. The effect of process parameters on H_2S capture efficiency, liquid circulation rate and specific reboiler duty was investigated for all solvents. It was found that when the process operates with PZ-promoted solutions, similar reboiler duties to the pure K_2CO_3 solvents can be achieved at lower absorber pressure. A higher lean solvent loading is required for the former due

to their high heat of desorption, while PZ volatility issues must also be considered. In addition, operation of the desorber column at elevated pressure was found to benefit solvents with a higher PZ fraction. Finally, H₂S removal efficiency was consistently above the CO₂ capture level (set to 95% in all cases). Strategies for further reducing the H₂S content in clean syngas are also discussed.

In *Chapter 7*, Aspen Plus™ process models encompassing the integration of the hot potassium carbonate process in a biomass IGCC (BIGCC) plant are presented. Three configurations were considered, particularly a) an electricity-only BIGCC plant without CCS, b) an electricity-only BIGCC plant with pre-combustion CCS by means of aqueous K₂CO₃ solutions for CO₂ and H₂S capture and c) an electricity and MeOH cogeneration BIGCC plant with pre-combustion CCS by means of aqueous K₂CO₃ solutions for CO₂ and H₂S capture. In all configurations, autothermal pressurized gasification with steam/O₂ mixtures and hot syngas cleaning were considered for coupling with the hot potassium carbonate process. The effect of steam-to-biomass ratio, carbon capture rate and MeOH cogeneration share on the plant energy efficiency, exergy efficiency and exergy destruction ratio per process was investigated. The air separation unit, N₂ compressors for syngas dilution and compressors for CO₂ storage/sequestration account for the major electric power consumptions of the plant. Energy efficiency for the BIGCC w/o CCS was found to exceed 46%, while the integration of hot potassium carbonate technology caused an efficiency penalty in the range of 6.5-11.5 percentage points. A high share of exergy destruction was found to occur in the gas turbine, autothermal gasifier and CCS unit.

Finally, the main conclusions of the thesis, along with suggestions for future work, are presented in *Chapter 8*.