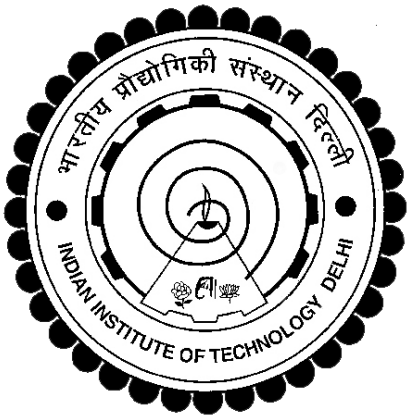
MODEL-BASED DESIGN AND INTENSIFICATION OF CLEAN-UP AND CONDITIONING PROCESSES FOR PRODUCTION OF FUEL-GRADE METHANOL FROM HIGH-ASH COAL

PRANAV V. KHERDEKAR



DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JULY 2024

MODEL-BASED DESIGN AND INTENSIFICATION OF CLEAN-UP AND CONDITIONING PROCESSES FOR PRODUCTION OF FUEL-GRADE METHANOL FROM HIGH-ASH COAL

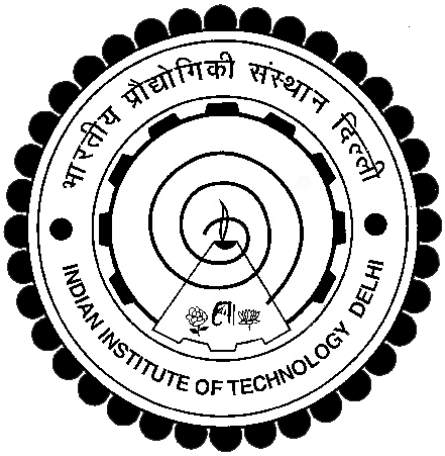
By

PRANAV V. KHERDEKAR

Department of Chemical Engineering

Submitted in the partial fulfilment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy



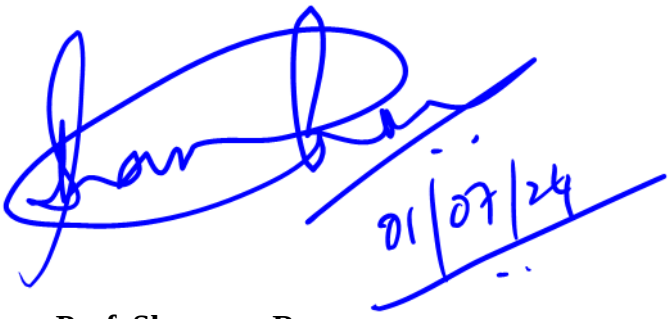
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JULY 2024

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled '**Model-based design and intensification of clean-up and conditioning processes for production of fuel-grade methanol from high-ash coal'** being submitted by **Mr. Pranav V. Kherdekar** to the *Indian Institute of Technology Delhi* for award of **Doctor of Philosophy** is a record of bona fide research work carried out by him under our guidance and supervision in conformity with the rules and regulations of Indian Institute of Technology Delhi. The research report and results presented in this thesis have not been submitted, in part or full, to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.



Prof. Divesh Bhatia
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi – 110016, India

Prof. Shantanu Roy
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi – 110016, India

ACKNOWLEDGMENTS

My experience as a doctoral research scholar at IIT Delhi has been the most memorable and transformative period of my life which has helped me grow as a person and a researcher. This journey would have not been possible without the people who facilitated this journey. First and foremost, I would like to thank my supervisors Prof. Divesh Bhatia and Prof. Shantanu Roy for providing me with opportunities, guidance, support, motivation, and appreciation which have really been pivotal in the completion of this work. I am grateful to them for shaping my research, technical skills, as well as for their care for me in difficult times. I would also like to thank the members of my SRC: Prof. K. K. Pant, Prof. V. V. Buwa, and Prof. Mayank Kumar for providing their inputs, helping me to improve the quality of the results.

This thesis is based on a project "Methanol Production from Indian Coal: Pilot Plant Demonstration, Catalysis and Scale-up Technologies" (TMD/CERI/MDME/2017/001) sanctioned by the Department of Science and Technology (DST), Government of India, with Thermax Ltd. as the industrial partner. I would like to thank the institute (IIT Delhi) and DST for providing me with the opportunity to work on this project of international importance. I would also like to thank Prof. R.R. Sonde, Mr. Shriraj Misal, Dr. V. Bhandarkar, and Dr. Devkumar Gupta for providing me with mentorship, industrial know-how, and access to real-time data. Further, I would like to thank SERB-DST (Government of India), Thermax Ltd., and Federation of Indian Chambers of Commerce and Industry (FICCI) for providing me with the Prime Minister's Fellowship for Doctoral Research. I am also thankful to the High-Performance Computing (HPC) facility for providing me with the state-of-the-art computational resources for my research.

I would like to thank my dear labmates Shubham, Subi, Manoj, Utkarsh, Ashutosh, Dr. Somen, Shailesh, Arpit, Vaibhav, Supriya, Chaitra, Dr. Rajbala, for their affectionate friendship, the

cheering conversations, shared laughs, and for tolerating my poor jokes. I am also thankful to Syed and Supriya for proofreading the chapters of my thesis. I also thank my friends Prateek Yadav, Kuldeep, Amrish, Priyank, Manshu, Ramji, Shailesh, Dwijraj for their support and love, and for all shared adventures such as the Salsa Classes, *Chaai* at Aunty's shop, the early-morning bike rides to the gymnasium, exploring Ahmedabad's cuisine after the midnight; surviving three days in Prague without a cellphone and with a faulty credit card, and so on.

I thank my beloved family-members *Aai, Baba, Aaji* who always stood by me. I thank them for caring for my passion, as well as for understanding and enduring my absence in their lives throughout this journey. At last, but not the least, my humblest obeisance to the almighty, for blessing me with this life, the work environment, great people and friends.

Recoverable Signature

X

Pranav V. Kherdekar
Doctoral Research Scholar, IIT Delhi
Signed by: ebaad9c6-b94a-49c1-8661-5ed6e23daca4

Pranav V. Kherdekar

पूर्णमदः पूर्णमिदं पूर्णात्पुर्णमुदच्यते।

पूर्णस्य पूर्णमादाय पूर्णमेवावशिष्यते॥

- ईशोपनिषद्

''What is visible is the infinite. What is invisible is also the infinite. Out of the Infinite, being the finite has come, yet being infinite, only infinite remains'' - īśopaniṣad

ABSTRACT

Gasification of high-ash coal results in a syngas with large concentrations of various contaminants which necessitates a rigorous clean-up and conditioning process to produce syngas suitable for methanol production. As the design of the clean-up and conditioning process has a significant impact on the economy of the coal-to-methanol process, this work addresses intensification of the clean-up and conditioning process for syngas exiting a low-grade coal gasifier. A model-based approach is followed, and numerical simulations of individual units are used to assess their performance.

A one-dimensional model is developed to predict the performance of a pilot-scale bubbling fluidized bed gasifier for low-grade coal gasification. The model is found to predict the outlet composition of the pilot-scale gasifier with reasonable accuracy for different operating conditions. It is shown that the cold gas efficiency of the gasifier exhibits a maximum with the oxygen content of the fluidizing gas. It is also shown that the molar H_2/CO ratio at the gasifier exit can be tailored by altering the steam feed rate. Further, an algorithm is proposed for screening and sequencing of syngas clean-up and conditioning processes. Using a sample syngas composition as the design basis, the feasibility of different sub-process schemes for clean-up and conditioning of syngas is examined by performing process simulations. Simulation of the entire clean-up and conditioning process scheme along with the closed-circuit methanol production unit is then performed and it is shown that the process scheme can yield methanol at 1000 kg/day. While the absorption-based clean-up units can be operated under varying load conditions using an over-design factor, the load-flexibility of the catalytic systems such as the partial water-gas shift unit needs to be ensured. Thus, a dynamic model is developed for a sour water-gas shift reactor and the optimum design and operating parameters are obtained by solving various optimization problems. The reactor designs where the molar H_2/CO ratio at

the reactor exit is governed by equilibrium limitations are found to be dynamically more stable under fluctuating load. The model is extended to examine the possibility of carrying out two reactions: water-gas shift reaction and COS hydrolysis in a single fixed-bed reactor. Techno-economic optimization studies are carried out to propose a heat-integrated multi-functional reactor design for water-gas shift and COS hydrolysis reactions. It is shown that low feed temperatures and high steam flow rates result in high COS conversion at a fixed CO conversion. However, reactor designs with higher feed temperatures eliminate the requirement of hot utility since the products leaving the reactor have sufficient enthalpy to pre-heat the feed syngas.

Ab-initio calculations based on density functional theory are used to establish the dominant reaction pathway for COS hydrolysis on γ-Al_2O_3. Further, optimization of single-pass and closed-circuit methanol production processes involving a multi-tubular reactor is carried out. Maximum CO_x conversion of 70% is obtained in the single-pass process while up to 90% CO_x conversion is obtained in the closed-circuit process. It is shown that the concentrations of inert species in the raw syngas significantly increases the reactor size and recycle processing costs in the closed-circuit process.

The methodology and the results obtained in this work can be used for the design, analysis, and techno-economic optimization of a network of unit processes and unit operations with multiple heating and cooling operations.

सारांश

उच्च-राख कोयले के गैसीकरण से उत्पन्न किए गए वायु, अर्थात 'सिनगैस' मे अनेक दूषणकारी पदार्थ भारी मात्रा मे पाए जाते हैं। ऐसी सिनगैस से मेथेनॉल बनाने से पहले सिनगैस से इन दूषणकारी पदार्थों को निकाला जाना एवं सिनगैस के संघटन को मेथेनॉल संश्लेषण हेतु अनुकूल बनाना अनिवार्य होता है। सिनगैस से दूषणकारी पदार्थों को निकालकर उसे मेथेनॉल संश्लेषण हेतु अनुकूल बनाने वाली इस प्रक्रिया का कोयले से मेथेनॉल बनाने की सम्पूर्ण प्रक्रिया की लाभप्रदता पर काफी असर पड़ता है। इसीलिए प्रस्तुत प्रबंध मे कम दबाव वाले गैसीफायर से प्राप्त किए गए सिनगैस से दूषणकारी पदार्थों को निकालकर उसे मेथेनॉल संश्लेषण हेतु अनुकूल बनानेवाली प्रक्रिया के गहनीकरण (इन्टेन्सफकैशन) को संबोधित किया गया है। प्रस्तुत संशोधन मे इस गहनीकरण हेतु गणितिक प्रणाली का प्रयोग किया गया है और प्रक्रिया के अलग-अलग भागों के गणितिक प्रतिरूपों की मदद से उन भागों की उपयोगिता जाँची गई है।

इस संशोधन मे एक द्रविकृत गैसीफायर की उपयोगिता जाँचने हेतु उस गैसीफायर का एक-आयामी गणितिक प्रतिरूप निर्माण किया गया है। इस गणितिक प्रतिरूप से अनुमानित सिनगैस का संघटन, प्रत्यक्ष मापे गए संघटन से उचित मेल खाता है। प्रतिरूप की मदद से यह दिखाया गया है की गैसीफायर मे प्रवेशित किए गए वायु मे ऑक्सीजन के प्रमाण को मध्यम मूल्य पर रखने से निर्मित सिनगैस की ऊर्जा-निर्मिती क्षमता को अधिकतम किया जा सकता है। तत्पश्चात यह भी दिखाया गया है की गैसीफायर मे प्रवेशित किए गए वायु मे भांप की मात्रा को बदलकर निर्मित सिनगैस मे हाइड्रोजन और कार्बन मोनोक्साइड की मात्राओं को संतुलित किया जा सकता है।

सिनगैस से दूषणकारी पदार्थों को निकालकर उसे मेथेनॉल संश्लेषण हेतु अनुकूल बनानेवाली प्रक्रिया के घटको को छाँटने हेतु तथा उन्हे क्रमित करने हेतु एक कलन विधि (ऐल्गरिदम) का निर्माण इस संशोधन

मे किया गया है। प्रक्रिया के घटकों के विविध पर्याय और उनकी उपयोगिता, उन पर्यायों के गणितिक प्रतिरूपों की मदद से जाँचे और चुने गए है। सिनगैस से मेथेनॉल बनाने की सम्पूर्ण प्रक्रिया का गणितिक प्रतिरूप बनाकर यह दिखाया गया है की चुने हुए पर्यायों से बनी हुई प्रक्रिया से प्रतिदिन १००० किलोग्राम मेथेनॉल का उत्पादन हो सकता है।

इस प्रक्रिया मे मौजूद संप्रेरित रिएक्टरों (catalytic reactors) का गैसीफायर से प्राप्त हुए सिनगैस के संघटन की अनियमितता के प्रति असंवेदनशील होना जरूरी है। इसीलिए इस संशोधन मे प्रक्रिया के एक अहम घटक: 'सार वाटर-गैस शिफ्ट' रिएक्टर के लिए एक गतिशील गणितिक प्रतिरूप (dynamic model) का निर्माण किया गया है और उस प्रतिरूप की मदद से रिएक्टर की रचना और संचालन (डिजाइन) का अनुकूलन किया गया है। यह दिखाया गया है की जिन संरचनाओ मे रिएक्टर से निकासित वायु का संघटन रासायनिक संतुलन (chemical equilibrium) पर निर्भर करता है, रिएक्टर की वह संरचनाए गैसीफायर से प्राप्त हुए सिनगैस के संघटन की अनियमितता के प्रति असंवेदनशील होती है। इस गणितिक प्रतिरूप को और विकसित करके एक ऐसे रिएक्टर संरचना का संशोधन किया गया है जिसमे दो अलग संप्रेरित प्रक्रियाए: 'सार वाटर-गैस शिफ्ट' और कार्बोनील सल्फाइड (COS) के जलप्रेरित विघटन (hydrolysis) की जा सके। इस संशोधन मे यह पाया गया है की रिएक्टर मे प्रवेशित वायु के तापमान को विशिष्ट सीमा तक कम करके, और रिएक्टर मे भांप अधिक मात्रा मे प्रवेशित करके कार्बोनील सल्फाइड का परिवर्तन स्तर बढ़ाया जा सकता है। परंतु, तकनीकी एवं आर्थिक अनुकूलन को मध्यनजर रखके यह भी पाया गया है की रिएक्टर मे प्रवेशित वायु के तापमान को बढ़ा कर एक ऐसा रिएक्टर संरचित किया जा सकता है जहा रिएक्टर से निकासित वायु, रिएक्टर मे प्रवेशित वायु का तापमान उचित मात्रा तक बढ़ा सके।

'डेन्सिटी फंक्शनल थ्योरी' पर आधारित गणनाओं के आधार पर, गामा अल्युमिना पर कार्बोनील सल्फाइड (COS) के जलप्रेरित विघटन (hydrolysis) मे अणु-स्तर पर होने वाली प्रक्रियाओं का अभ्यास भी इस संशोधन मे किया गया है। मेथेनॉल संश्लेषण के लिए उपयोग किए जाने वाले बहुनलिका रिएक्टर की दो अलग संरचनाओं का अनुकूलन भी इस संशोधन मे किया गया है। पहली संरचना मे रिएक्टर से निकासित गैस पुनः चक्रित नहीं की जाती, और गैस मे मौजूद ७०% कार्बन आक्साइडस् (CO_x), मेथेनॉल मे परिवर्तित होती है। दूसरी संरचना मे रिएक्टर से निकासित गैस का आंशिक भाग रिएक्टर मे पुनः चक्रित किया जाता है और गैस मे मौजूद ९०% कार्बन आक्साइडस् (CO_x), मेथेनॉल मे परिवर्तित होती है।

इस संशोधन मे प्रस्तुत गणितिक प्रतिरूप एवं निरीक्षण ऐसी प्रक्रियाओं के महाजालों की संरचना एवं अनुकूलन मे मददगार साबित हो सकते है जहा एकाधिक ऊष्मा-विनिमायक आवश्यक हो।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES