

## RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada Ianuarie – Decembrie 2014

**PROIECTE DE CERCETARE EXPLORATORIE, COD PROIECT: PN-II-ID-PCE-2011-3-0028**

### **METODE INOVATIVE DE CAPTARE A DIOXIDULUI DE CARBON PRIN CHEMICAL LOOPING APLICATE SISTEMELOR DE POLI-GENERARE VECTORI ENERGETICI DECARBONIZATI**

În anul 2014 pentru proiectul de cercetare cu titlul de mai sus au fost prevăzute a se desfășura 2 obiective. *Aceste obiective și activitățile aferente acestora au fost realizate în proporție de 100 %.* Rezultatele cercetării pe anul 2014 au făcut obiectul a 9 articole științifice, 7 în reviste cotate ISI și 2 articole trimise la conferințe internaționale cu colective de recenzie după cum urmează:

1. M. Muresan, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Comparative life cycle analysis for gasification-based hydrogen production systems*, Journal of Renewable and Sustainable Energy, Volume 6, Issue 1, 2014, Article number 013131;
2. C.C. Cormos, *Hydrogen and power co-generation based on syngas and solid fuel direct chemical looping systems*, 12-th European Gasification Conference, Rotterdam, The Netherlands, 2014;
3. A. Padurean, A.M. Cormos, *Economic implications of carbon capture options for power generation based on gasification*, Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, LIX, 2, 2014, 113-128;
4. C.C. Cormos, *Techno-economic and environmental evaluations of large scale gasification-based CCS project in Romania*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 13-27;
5. A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Investigation of hydrogen and power co-generation based on direct coal chemical looping systems*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 2067-2077;
6. A.M. Cormos, A. Simon, *Dynamic modeling and validation of post-combustion calcium-looping process*, 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Budapest, Hungary, 2014 (published in Computer-Aided Chemical Engineering, 33, 2014, 1645-1650);
7. C.C. Cormos, *Economic implications of pre- and post-combustion calcium looping configurations applied to gasification power plants*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 2014, 10507-10516;
8. M. Muresan, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Biomass gasification-based hydrogen production supply chain analysis under demand variability*, Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, LIX, 3, 2014, 29-42;
9. A.M. Cormos, I.M. Daraban, *Dynamic modeling and validation of amine-based CO<sub>2</sub> capture plant*, Applied Thermal Engineering, 2014, accepted, in press.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în 2014 este prezentată mai jos.

Obiectivul 1.

**Modelarea, simularea și validarea sistemelor inovative de chemical looping combustion (CLC) pentru captare a conversia directă a combustibililor fosili solizi și gazoși**

Acest obiectiv urmărește analiza tehnică a sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate direct combustibililor solizi (atât fosili cât și surse regenerabile de ex. biomasă) și gazoși. În acest scop s-au dezvoltat modele matematice în ChemCAD, Aspen și Thermoflex pentru simularea acestor scheme. Acest obiectiv are în vedere următoarele aspecte:

- Modelarea matematică a unității de chemical looping pentru conversia directă a combustibililor gazoși și solizi și integrarea acesteia în ansamblul procesului de conversie a energiei, aspecte de

integrare a fluxurilor de masă și energie, poli-generare vectori energetici (electricitate, hidrogen, căldură, SNG etc.)

- Evaluarea rezultatelor de simulare cu date experimentale, validarea modelelor dezvoltate.

Pentru exemplificarea sistemelor inovative de chemical looping pentru captarea CO<sub>2</sub> aplicate direct combustibililor gazoși sau solizi (atât fosili cât și regenerabil de tip biomasă) se va considera ca exemplu ilustrativ utilizarea oxidului de fier (ilmenit) ca și transportor de oxigen. S-a analizat sistemele de co-generare hidrogen și electricitate. Reacțiile care au loc pentru conversia directă de tip chemical looping a cărbunelui sunt:

- Reactorul de conversie a combustibilului (fuel reactor):



- Reactorul de oxidare cu abur (steam reactor):



În cazul în care se urmărește doar obținerea de electricitate, reactorul cu abur se poate înlocui cu un reactor de oxidare cu aer (air reactor). Și pentru situațiile de generare de hidrogen, reactorul cu aer se folosește pentru a asigura o reoxidare totală a purtătorului de oxigen și pentru a menține bilanțul energetic al procesului.

- Reactorul de oxidare totală cu aer (air reactor):



Schema conceptuală pentru co-generarea de hidrogen și electricitate pe baza conversiei directe de tip chemical looping a cărbunelui este prezentată în Figura 1.

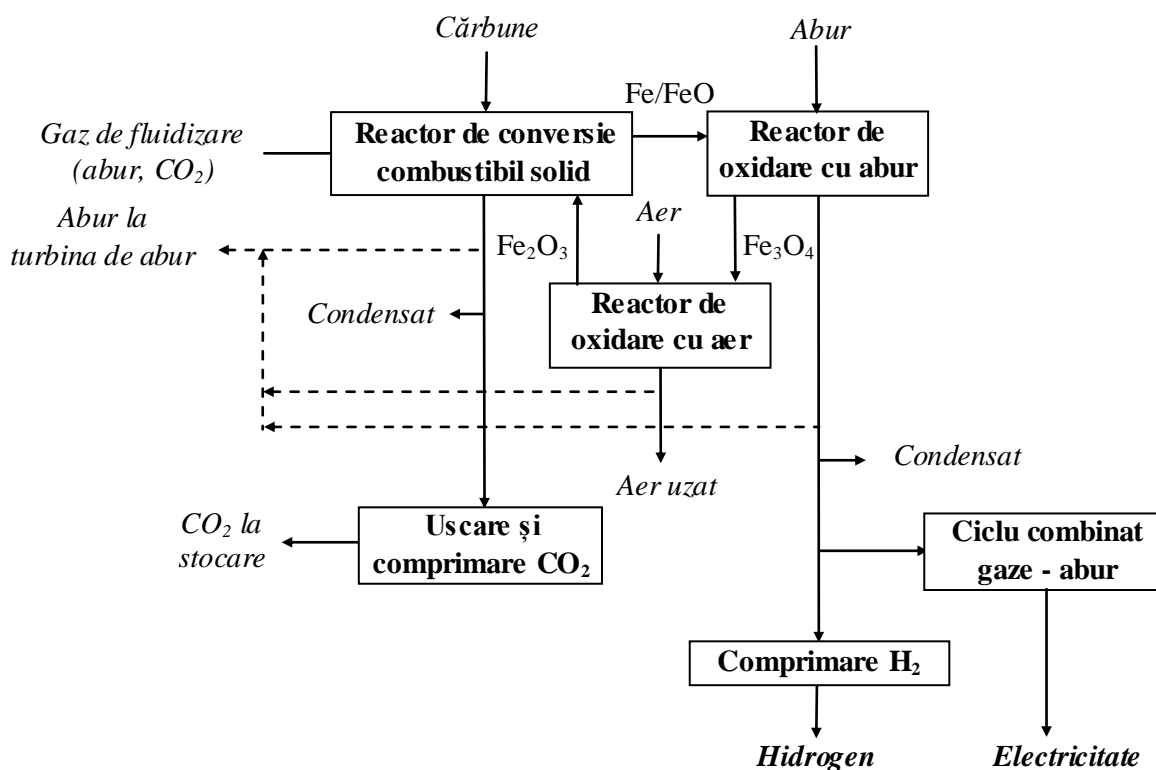


Figura 1. Configurația unei instalații pentru co-generarea de hidrogen și electricitate pe baza conversiei directe de tip chemical looping a cărbunelui

S-a urmărit analiza unor sisteme de conversie directă a cărbunelui prin chemical looping care furnizează o putere electrică netă de circa 400 - 500 MW cu o producție variabilă (flexibilă) de hidrogen în intervalul 0 - 200 MW<sub>th</sub>, o rata de captare a carbonului din materia primă de cel puțin 90 %. Aceste cazuri au fost modelate matematic și simulate folosind programul ChemCAD, datele obținute prin simulare (bilanțurile de masă și de energie) au fost validate cu date experimentele din literatură. Pentru

cazurile evaluate au fost realizate studii de integrare energetică pentru optimizarea eficienței energetice globale a instalațiilor. Pentru exemplificare Figurile 2 și 3 prezintă curbele compozite calde și reci pentru instalația de conversie directă de tip chemical looping a cărbunelui.

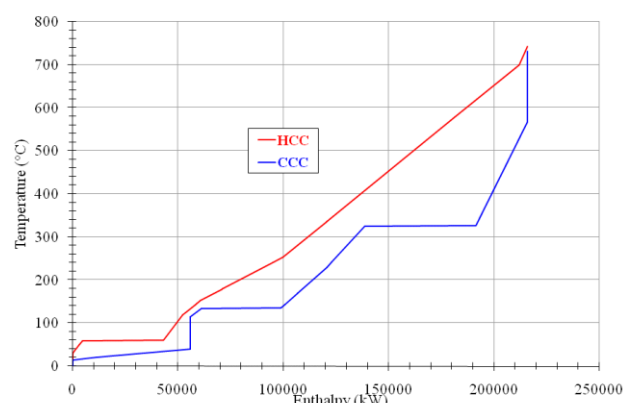


Figura 2: Curbele compozite pentru unitatea de chemical looping

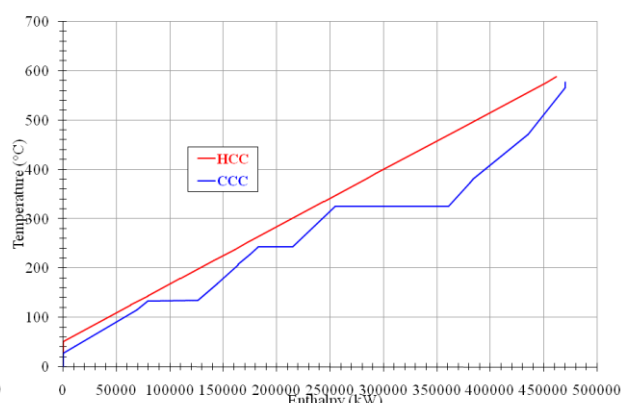


Figura 3: Curbele compozite pentru ciclul combinat

Pentru început s-au evaluat performanțele sistemului în condițiile producției doar de electricitate. Tabelul 1 prezintă performanțele sistemului de conversie directă a cărbunelui prin chemical looping (Cazul 1). Pentru comparare s-au considerat două sisteme: (i) Cazul 2: instalație de gazeificare (IGCC) cu captare pre-combustie a dioxidului de carbon folosind procese de adsorbție gaz-lichid (Selexol) și (ii) Cazul 3: instalație de gazeificare (IGCC) cu conversie de tip chemical looping folosind gaz de sinteză.

Tabelul 1. Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate (generare energie electrică)

Principalii parametri	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
Debit cărbune	t/h	149.90	165.70	162.34
Putere calorică inferioară	MJ/kg		25.353	
Energie termică cărbune (A)	MW <sub>th</sub>	1055.67	1166.98	1143.28
Putere turbină de gaz	MW <sub>e</sub>	334.00	334.00	334.00
Putere turbină de abur	MW <sub>e</sub>	153.78	210.84	199.45
Putere expandor	MW <sub>e</sub>	60.63	0.78	1.50
Putere brută generată (B)	MW <sub>e</sub>	548.41	545.62	534.95
Putere totală consumată (C)	MW <sub>e</sub>	104.86	112.44	96.06
Putere netă (D = B - C)	MW <sub>e</sub>	443.55	433.18	438.89
Eficiență brută (B/A * 100)	%	51.94	46.75	46.79
Eficiență netă (D/A * 100)	%	42.01	37.11	38.38
Rata de captare a carbonului	%	99.81	90.79	99.55
Emisii specifice CO <sub>2</sub>	kg/MWh	3.99	86.92	3.08

După cum se poate observa, conversia directă de tip chemical looping a cărbunelui are eficiența energetică cea mai mare (în medie cu 4 - 5 puncte procentuale de eficiență energetică netă). De asemenea, ambele sisteme de conversie de tip chemical looping (atât cea directă a cărbunelui cât și cea a gazului de sinteză rezultat prin gazeificarea cărbunelui) asigură o rată de captare a carbonului aproape de 100 %. Prin comparație, sistemele de adsorbție gaz-lichid au rata de captare în jurul valorii de 90 %. În concluzie, sistemele de conversie directă a cărbunelui prin chemical looping sunt extrem de promițătoare în reducerea semnificativă a penalităților energetice și de cost pentru captarea dioxidului de carbon. În faza din anul 2015 a proiectului se va realiza o evaluare detaliată a aspectelor economice și de impact de mediu a tehnologiei de conversie directă a combustibililor prin chemical looping.

Pentru situația co-generării hidrogenului și electricității, fluxul de hidrogen trimis către turbina de gaz este redus (circa 80 % din debitul nominal) iar debitul astfel obținut este comprimat și utilizat la alte

aplicații (de ex. petrochimie). Tabelul 2 prezintă variația performanțelor instalației cu fluxul de hidrogen produs pentru Cazul 1 (conversia directă prin chemical looping a cărbunelui). După cum se poate observa pe măsură ce instalația produce mai mult hidrogen, indicatorii de performanță devin din ce în ce mai buni.

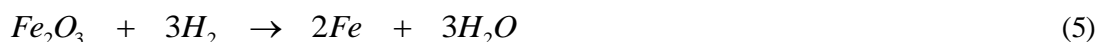
Tabelul 2. Indicatorii de performanță co-generare hidrogen și electricitate (Cazul 1)

Principalii parametri	UM	Doar electricitate	Co-generare a hidrogen și electricitate	
Debit cărbune	t/h		149.90	
Putere calorică inferioară	MJ/kg		25.353	
Energie termică cărbune (A)	MW <sub>th</sub>		1055.67	
Putere turbină de gaz	MW <sub>e</sub>	334.00	290.35	252.55
Putere turbină de abur	MW <sub>e</sub>	153.78	132.24	114.76
Putere expandor	MW <sub>e</sub>	60.63	59.93	59.70
Putere brută generată (B)	MW <sub>e</sub>	548.41	482.52	427.01
Flux termic hidrogen (C)	MW <sub>th</sub>	0.00	100.00	200.00
Putere totală consumată (D)	MW <sub>e</sub>	104.86	102.91	100.32
Putere netă a instalației (E = D - F)	MW <sub>e</sub>	443.55	379.61	326.69
Eficiență electrică brută (B/A * 100)	%	51.94	45.70	40.44
Eficiență electrică netă (E/A * 100)	%	42.01	35.96	30.94
Eficiență termică hidrogen (C/A * 100)	%	0.00	9.47	18.94
Eficiență energetică cumulată (C+E/A * 100)	%	42.01	45.43	49.88
Rata de captare a carbonului	%	99.81	99.81	99.81
Emisii specifice CO <sub>2</sub> (electricitate)	kg/MWh	3.99	4.66	5.41
Emisii specifice CO <sub>2</sub> (total energie)	kg/MWh	3.99	3.69	3.36

Descrierea detaliată a acestor sisteme de conversie directă prin chemical looping a combustibililor solizi și gazoși este realizată în articolele diseminate în cadrul proiectului. S-a realizat și o evaluare a sistemului pentru conversia de tip directă chemical looping a biomasei (rumeguș) iar rezultatele sunt similare cu cazul cărbunelui (eficiență energetică netă în jurul valorii de 41 % cu o rată de captare a carbonului din materia primă de peste 99 %).

Pentru conversia directă de tip chemical looping a combustibililor gazoși s-au analizat două cazuri distincte: gaz de sinteză rezultat prin procesul de gazeificare și gaz metan. În principiu aceste sisteme sunt foarte asemănătoare cu conversia directă a combustibililor solizi (reactoarele de oxidare cu abur și aer fiind identice), singura modificare majoră este la reactorul de conversie a combustibilului unde reacțiile care au loc sunt:

- Pentru cazul gazului de sinteză:



- Pentru cazul gazului metan:



Sisteme de conversie directă de tip chemical looping a combustibililor gazoși sunt mai simple decât cele pentru conversia combustibililor solizi din cauza: conversiilor mai ridicate ale combustibilului, purtătorul de oxigen nu este dezactivat așa de repede, de asemenea acesta nu este impurificat cu cenușa rezultată etc. Performanțele sistemului bazat pe conversia gazului de sinteză rezultat prin gazeificare sunt prezentate în tabelul 1 (Cazul 3). Se poate observa că eficiența energetică este mai ridicată comparativ cu un sistem bazat pe absorbția gaz-lichid dar sensibil mai mică comparativ cu conversia directă prin chemical looping a cărbunelui. Pentru situația gazului metan eficiența energetică (electrică) netă a instalației este de circa 42 - 44 % iar rata de captare a carbonului este de peste 99 %.

Obiectivul 2.

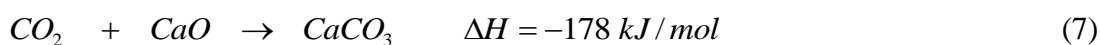
### Modelarea, simularea și validarea sistemelor inovative de chemical looping pe baza ciclului carbonatate - decarbonatate (CaO/CaCO<sub>3</sub>)

Acest obiectiv urmărește analiza tehnică a sistemului de calcium looping pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon aplicat proceselor de combustie. În acest scop s-au dezvoltat modele matematice în ChemCAD și Thermoflex pentru simularea acestor procese. Acest obiectiv are în vedere următoarele aspecte:

- Modelarea matematică a sistemelor de chemical looping pe baza ciclului carbonatate - decarbonatate (CaO/CaCO<sub>3</sub>) și integrarea acestuia în ansamblul procesului de conversie a energiei (proces de combustie), aspecte de integrare a fluxurilor de masă și energie;
- Evaluarea rezultatelor de simulare cu date experimentale, validarea modelelor.

Captarea CO<sub>2</sub> rezultat din procesele de combustie folosind ciclul carbonatate - decarbonatate pe bază de sorbenți cu calciu se bazează pe următoarele procese:

- Reactorul de carbonatate (operat la 500 - 650°C și presiuni apropiate de cea atmosferică) în care gazele arse sunt contactate în strat fluidizat cu sorbentul pe bază de calciu având loc reacția:



- Reactorul de calcinare (operat la 850 - 1000°C și presiuni apropiate de cea atmosferică) în care carbonatul de calciu format în reactorul de carbonatate este descopos conform reacției:



Pentru exemplificare, Figurile 4 și 5 prezintă configurațiile conceptuale ale instalațiilor de generare energie electrică cu captare post-combustie a CO<sub>2</sub> pe baza ciclului de carbonatate - calcinare aplicate procesului de combustie (Figura 4) sau gazeificare (Figura 5) a cărbunului.

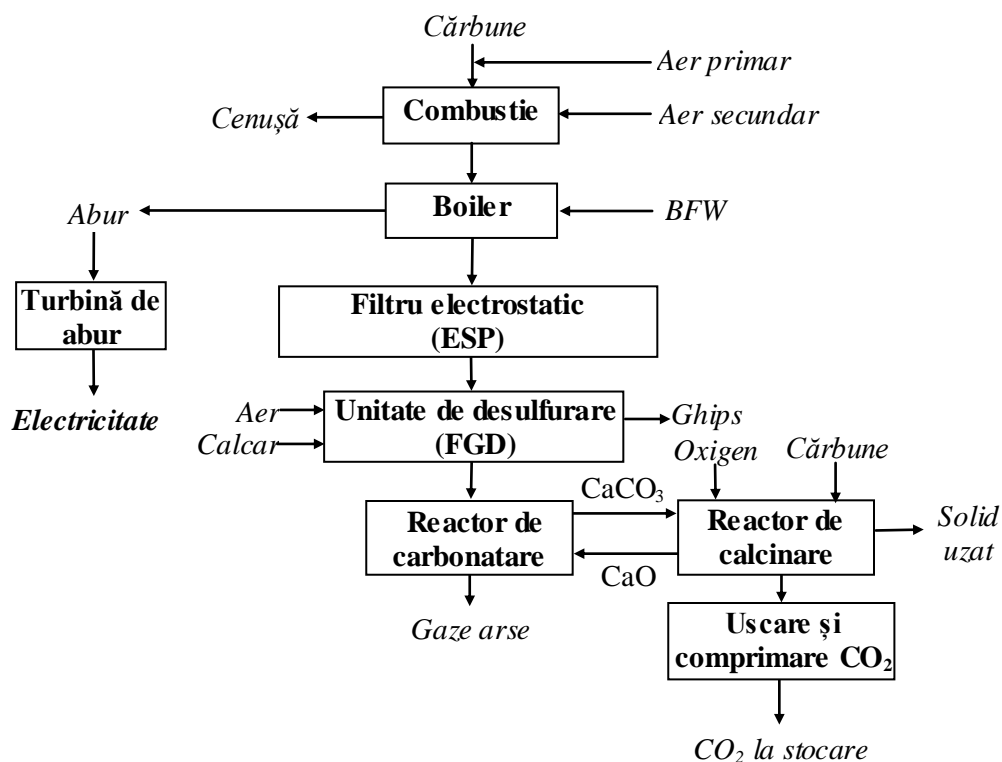


Figure 4. Schema instalației de captare post-combustie a CO<sub>2</sub> folosind ciclul pe bază de calciu aplicat unei instalații de combustie

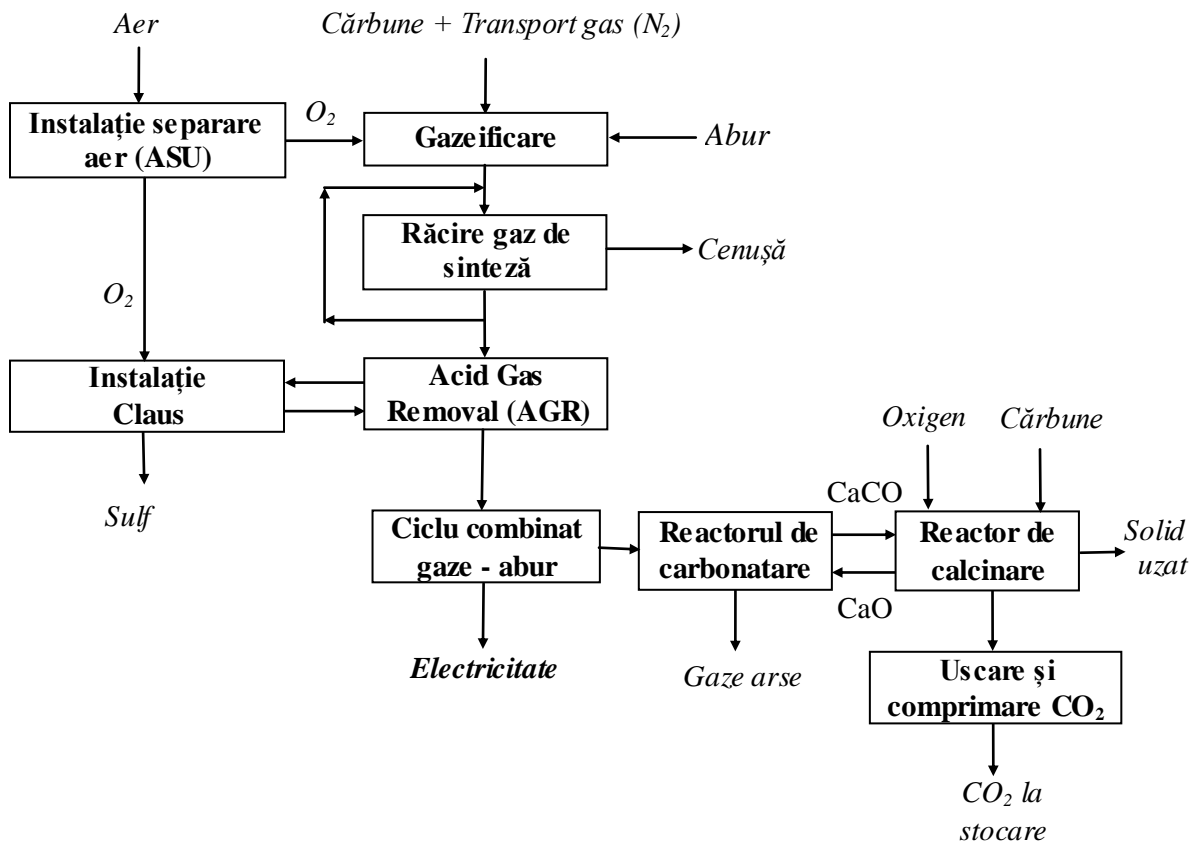


Figure 5. Schema instalației de captare post-combustie a CO<sub>2</sub> folosind ciclul pe bază de calciu aplicat unei instalații de gazeificare (IGCC)

Aceste cazuri au fost modelate matematic și simulate folosind programul ChemCAD, datele obținute prin simulare (bilanțurile de masă și de energie) au fost validate cu date experimentale din literatură. Pentru validare s-au folosit date experimentale de pe instalațiile de calcium looping de 30 kW de la INCAR-CSIC Oviedo, Spania și IFK Stuttgart, Germania. Pentru exemplificarea aspectelor de validare a modelului matematic cu date experimentale, Figura 6 prezintă o comparație experimental vs. simulat a concentrațiilor de ieșire a CO<sub>2</sub> din coloana de carbonatare. Se poate observa o bună corelație cu datele experimentale, valoarea criteriului R este de 0,98.

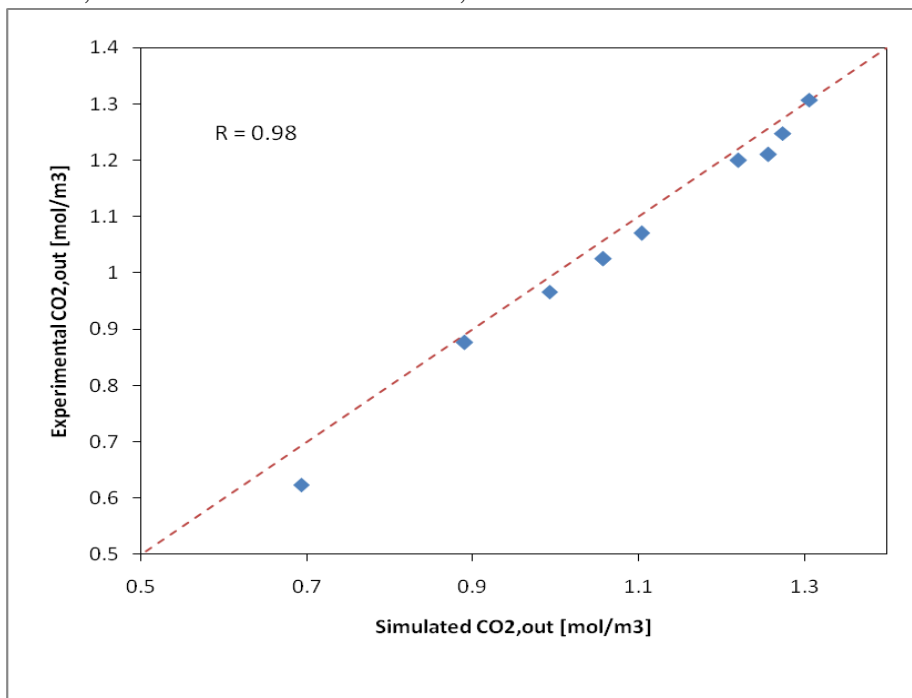


Figure 6. Concentrațiile CO<sub>2</sub> la ieșire experimental vs. simulat

Tabelul 3 prezintă o comparație a datelor experimentale cu cele simulate în funcție de numărul de cicluri de carbonatare / calcinare. Validarea modelului matematic reliefează capacitatea de caracterizare fidelă a procesului real.

Tabelul 3. Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate

Numărul ciclurilor de carbonatare / calcinare	$C_{CO_2, \text{intrare}}$ [mol/m <sup>3</sup> ] Exp. / Sim.	$C_{CO_2, \text{iesire}}$ [mol/m <sup>3</sup> ]		X [-]	
		Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
N = 1		0.3909	0.3895	0.7	0.7011
N = 5	1.3032	0.7689	0.7695	0.41	0.4095
N = 10		0.8992	0.8974	0.31	0.3114
N = 20		1.0295	1.0096	0.22	0.2252

Pentru optimizarea eficienței energetice a schemelor evaluate, bilanțurile de masă și energie ale instalațiilor rezultate din simulare sunt apoi analizate prin prisma integrării energetice a fluxurilor calde și reci. Pentru exemplificare, Figura 7 prezintă curbele compozite calde și reci pentru instalația de combustie în regim super-critic (vezi Figura 4) cu captare CO<sub>2</sub> pe baza ciclului carbonatare – calcinare a sistemului CaO / CaCO<sub>3</sub>.

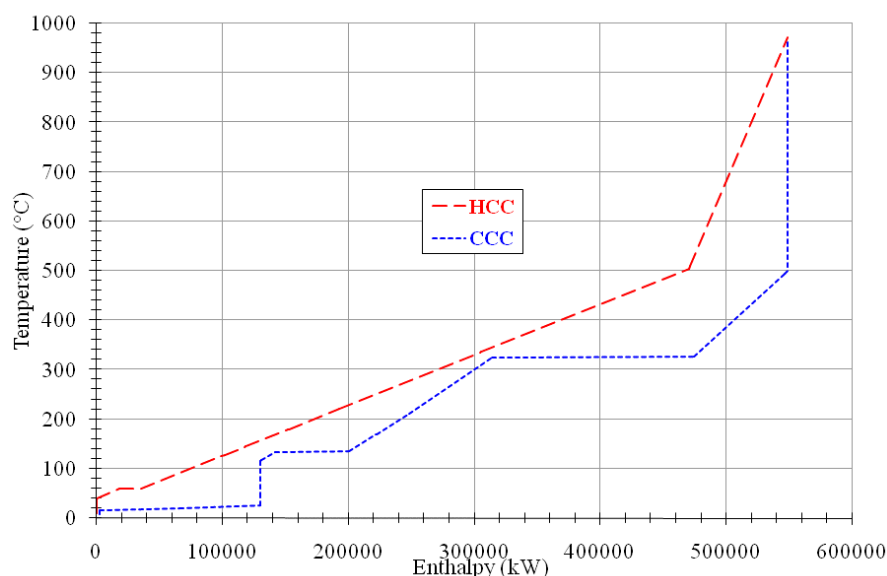


Figura 7: Curbele compozite pentru instalație de chemical looping pe baza de calciu

Pentru exemplificarea rezultatelor obținute se prezintă mai jos performanțele tehnice a următoarelor cazuri:

- Instalație de combustie a cărbunelui în condiții super-critice fără captare CO<sub>2</sub> (Caz 1a) / cu captare CO<sub>2</sub> (Caz 1b);
- Instalație de gazeificare a cărbunelui (IGCC) fără captare CO<sub>2</sub> (Caz 2a) / cu captare post-combustie a CO<sub>2</sub> (Caz 2b).

Tabelul 4 prezintă principalii indicatori de performanță tehnică și economică a acestor cazuri.

Tabelul 4. Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate

Principalii parametri	UM	Caz 1a	Caz 2a	Caz 1b	Caz 2b
Debit cărbune	t/h	155.50	152.50	215.00	226.50
Putere calorică inferioară	MJ/kg	25.353			
Energie termică cărbune (A)	MW <sub>th</sub>	1095.08	1073.98	1514.13	1595.12
Putere turbină de gaz	MW <sub>e</sub>	-	334.00	-	334.00
Putere turbină de abur	MW <sub>e</sub>	503.45	225.37	650.20	384.60
Putere expandor	MW <sub>e</sub>	-	1.78	-	1.78
Putere brută generată (B)	MW <sub>e</sub>	503.45	561.15	650.20	720.38

Putere totală consumată (C)	MW <sub>e</sub>	27.21	84.63	104.85	174.41
Putere netă (D = B - C)	MW <sub>e</sub>	476.24	476.52	545.35	545.97
Eficiență brută (B/A * 100)	%	45.97	52.24	42.94	45.16
Eficiență netă (D/A * 100)	%	43.49	44.36	36.01	34.22
Rata de captare a carbonului	%	0.00	0.00	92.50	96.07
Emisii specifice CO <sub>2</sub>	kg/MWh	800.10	779.04	68.75	38.47

Se poate observa din Tabelul 4 că penalitatea energetică (exprimată în puncte de eficiență energetică netă) pentru captarea dioxidului de carbon este de circa 7.5 pentru instalațiile de combustie în regim super-critic. Pentru cazul instalațiilor de gazeificare aceasta este de circa 10 puncte procentuale. Rata de captare a carbonului este de peste 90 % în ambele cazuri. Descrierea detaliată a acestor sisteme de captare a dioxidului de carbon prin tehnica de calcium looping este realizată în articolele diseminate în cadrul proiectului. În faza din anul 2015 a proiectului se va realiza o evaluare detaliată a aspectelor economice și de impact de mediu a tehnologiei de captare post-combustie pe baza sistemului CaO/CaCO<sub>3</sub>.

Director de proiect  
Conf. Dr. Ing. Călin-Cristian Cormoș

