

## RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului in perioada Iulie – Decembrie 2017

Proiecte de cercetare exploratorie, Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2016-0031

**Dezvoltarea de soluții inovative pentru decarbonizarea sistemelor industriale mari consumatoare de energie prin aplicarea tehnologiilor de captare, utilizare și stocare a dioxidului de carbon**

În anul 2017 pentru proiectul de cercetare cu titlu de mai sus a fost prevăzut a se desfășura 1 obiectiv. Acest obiectiv și activitatea aferentă acestuia au fost realizate în proporție de 100 %. Rezultatele cercetării pe anul 2017 au făcut obiectul a 8 articole științifice, 4 în reviste cotate ISI și 4 articole trimise la conferințe internaționale cu colective de recenzie după cum urmează:

1. A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO<sub>2</sub> capture: Techno-economic and environmental assessment of a CCS project in Romania*, Chemical Engineering Research and Design, 123 (2017) 230-239;
2. A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Techno-economic evaluations of post-combustion CO<sub>2</sub> capture from sub- and super-critical circulated fluidised bed combustion (CFBC) power plants*, Applied Thermal Engineering, 127 (2017) 106-115;
3. A.M. Cormos, C. Dinca, L. Petrescu, D.A. Chisalita, S. Szima, C.C. Cormos, *Carbon capture and utilisation technologies applied to energy conversion systems and other energy-intensive industrial applications*, Fuel, 211 (2018) 883-890;
4. C.C. Cormos, *Assessment of copper-based chemical looping air separation system for energy efficiency improvements of oxy-combustion and gasification power plants*, Applied Thermal Engineering, 130 (2018) 120-126;
5. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, *Chemical & Calcium Looping Systems: Heat Integration Analysis for Improvement the Energy Efficiency of Various Industrial Processes*, 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics - HEFAT2017, Portoroz, Slovenia, 17-19 Iulie 2017;
6. A.M. Cormos, D.A. Chisalita, L. Bizo, H. Lisei, C.C. Cormos, *Model of Heat Transfer in Circulating Fluidized Beds Applied for CO<sub>2</sub> Capture by Calcium-looping Process*, 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics - HEFAT2017, Portoroz, Slovenia, 17-19 Iulie 2017;
7. C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, *Assessing the CO<sub>2</sub> Emissions Reduction from Cement Industry by Carbon Capture Technologies: Conceptual Design, Process Integration and Techno-economic and Environmental Analysis*, 27-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE27, Barcelona, Spain, 1 - 5 Octombrie 2017;
8. C.C. Cormos, S. Dragan, L. Petrescu, D.A. Chisalita, S. Szima, A.M. Cormos, *Assessment of chemical & calcium looping technologies as promising carbon capture options applied to energy-intensive industrial applications*, 10-th World Congress of Chemical Engineering - WCCE10, Barcelona, Spain, 1 - 5 Octombrie 2017.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în 2017 este prezentată mai jos.

Obiectivul 1.

**Definirea principalelor caracteristici ale proceselor industriale care se vor evalua în cadrul proiectului precum și al tehnologiilor de tip ciclu termo-chimic (chemical & calcium looping) folosite pentru reducerea emisiilor de dioxid de carbon și îmbunătățirea eficienței energetice globale ale proceselor**

În cadrul acestui obiectiv a fost prevăzută o singură activitate care a vizat caracterizarea proceselor industriale poluante mari consumatoare de energie ce se vor evalua în cadrul proiectului, stabilirea principalilor indicatori de performanță a proceselor (de ex. capacitatea de producție, combustibili fosili folosiți, rata de captare CO<sub>2</sub> etc.) precum și tehnologiile de tip chemical și calcium looping ce se vor evalua pentru captarea CO<sub>2</sub>. Această activitate a fost realizată în proporție de 100%:

- Caracterizarea proceselor industriale ce se vor evalua în cadrul proiectului (de ex. capacitatea de producție, combustibilul folosit, rata de captare a CO<sub>2</sub>, principalii indicatori de performanță ai procesului fără captare CO<sub>2</sub>) cât și a tehnologiilor de tip ciclu termo-chimic ce se vor folosi pentru captarea dioxidului de carbon și creșterea eficienței energetice globale ale proceselor (de ex. sisteme pe baza de purtători de oxigen, adsorbenti solizi pe baza de calciu sau sisteme mixte).

Pentru exemplificarea proceselor industriale mari poluatoare și consumatoare de energiei ce se vor analiza în cadrul proiectului, următoarele aplicații vor fi analizate:

1. Centrale termo-electrice pentru generarea de energie electrică folosind combustibili fosili (cărbune, lignit, gaz metan) pe baza tehnologiilor de ardere (combustie) și gazeificare. Ca și capacitate de producție se vor considera centrale termo-electrice cu o producție netă de electricitate de circa 500 MW și o rată de captare a dioxidului de carbon de min. 90%.

2. Combinat siderurgic pentru producerea de fontă și oțel cu o capacitate de producție de 4 milioane de tone pe an și o rată de captare a dioxidului de carbon de min. 50%. Ca și combustibili fosili folosiți se vor considera cărbunele și gazul metan. Un combinat siderurgic este o instalație extrem de complexă și diversă (vezi Figura 1) care are un număr important de surse de emisii de CO<sub>2</sub>. În cadrul proiectului se va analiza captarea dioxidului de carbon din cea mai importante surse din cadrul instalației.

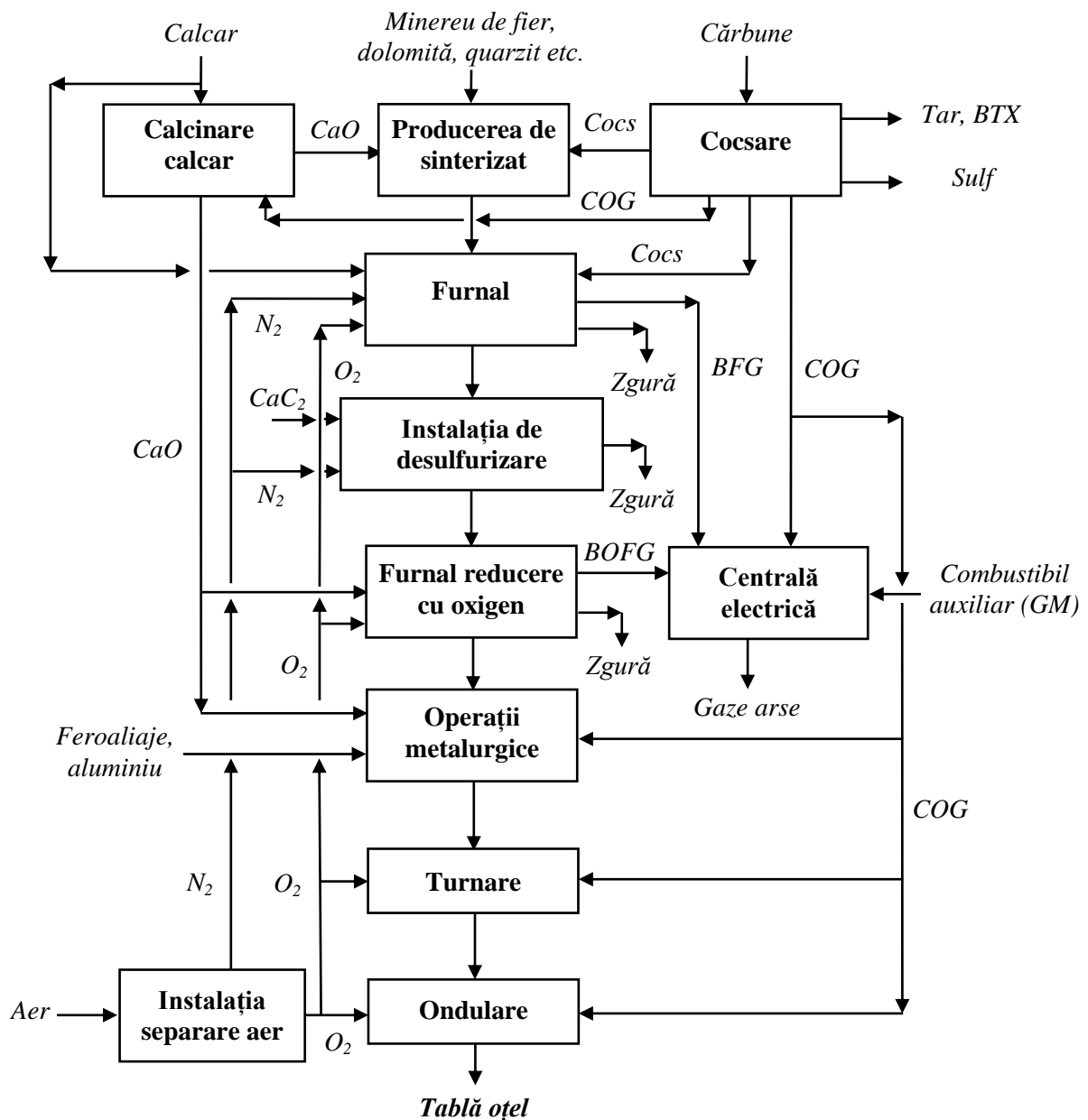


Figura 1. Combinat siderurgic pentru producerea oțelului

3. Instalație de producere a cimentului o capacitate de producție de 1 milion de tone pe an și o rată de captare a dioxidului de carbon de min. 90%. Ca și combustibil fosil folosit se vor considera cărbunile. Figura 2 prezintă schema conceptuală a unei instalații de producere a cimentului cu captare post-combustie a dioxidului de carbon:

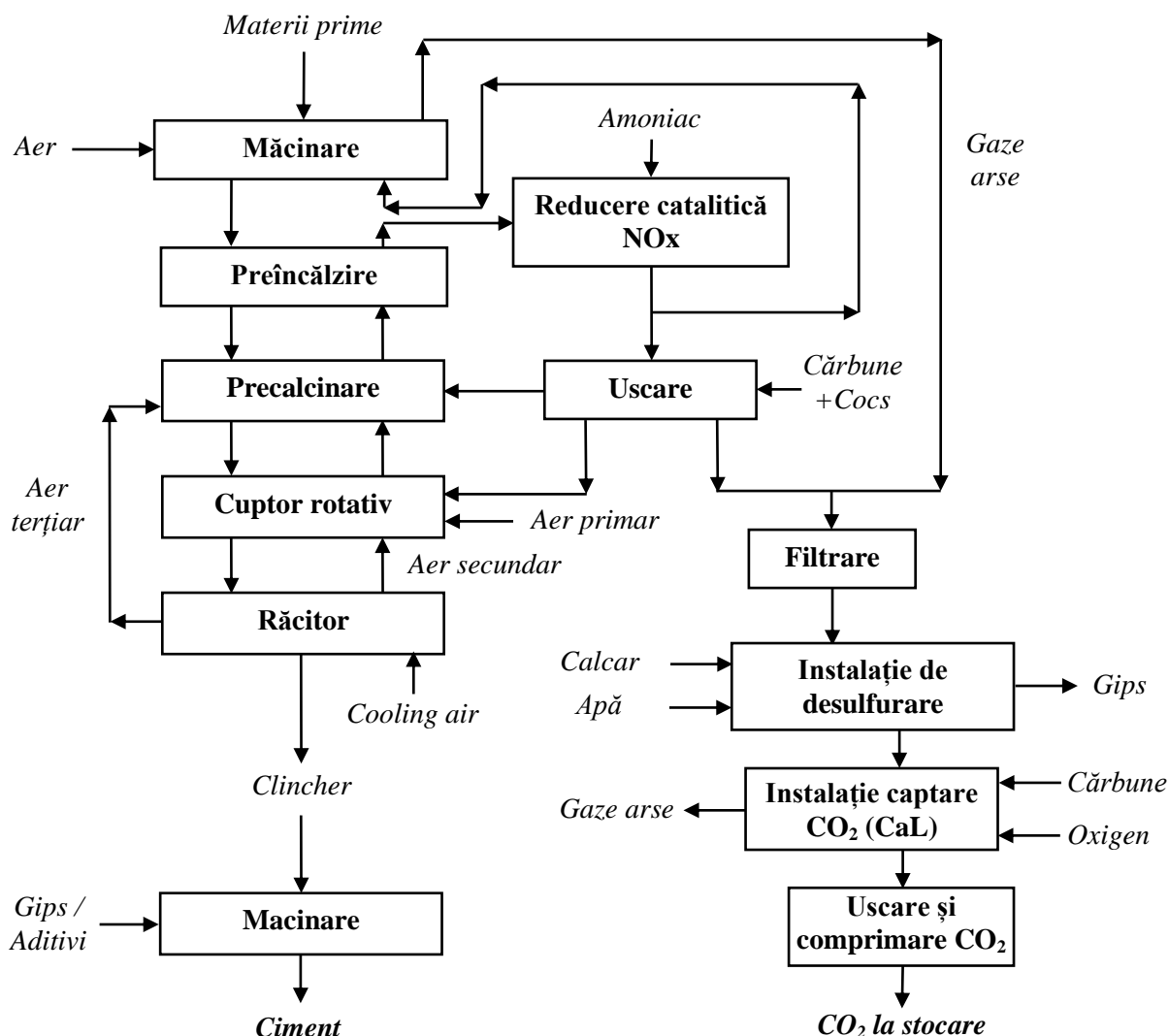


Figura 2. Instalație de producere a cimentului cu captare post-combustie a dioxidului de carbon

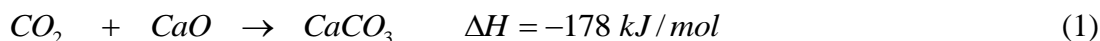
4. Aplicații din domeniul chimic de ex. obținerea de fertilizatori agricoli (amoniac, uree) pe baza conversiei de tip chemical looping a gazului metan pentru producerea de hidrogen care apoi se utilizează la producerea de amoniac și în final de uree. Capacitatea de producție considerată este de 2500 t/zi amoniac iar rata de captare a dioxidului de carbon este de min. 90%. Se vor evalua și procese din domeniul petro-chimic de ex. producerea de hidrogen necesar într-o rafinărie prin reformarea catalitică a hidrocarburilor cu captare CO<sub>2</sub>. Ca și capacitate de producție se vor considera instalații de producere a 300 MW<sub>th</sub> hidrogen (100000 Nm<sup>3</sup>/h) pentru a fi în concordanță cu instalațiile industriale dintr-o rafinărie.

Cu privire la tehnologiile de tip chemical & calcium looping ce se vor evalua pentru decarbonizarea sistemelor de producție industriale menționate mai sus se vor avea în vedere atât configurațiile de captare post-combustie cât și cele de pre-combustie și oxy-combustie.

Pentru exemplificare, tehnologia de tip calcium looping (CaL) poate fi folosită atât în varianta de captare post-combustie cât și în varianta de pre-combustie conform reacțiilor de mai jos:

*a. Captare post-combustie a dioxidului de carbon:*

- Reactorul de carbonatizare (operat la 500 - 650°C și presiuni apropiate de cea atmosferică) în care gazele arse rezultate din instalațiile industriale 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 carbonatare este descopul conform reacției pentru regenerarea sorbentului:



Pentru exemplificarea utilizării tehnologiei de tip calcium looping pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon, Figura 3 prezintă schema tehnologică conceptuală a unei instalații de generare energie electrică pe baza procesului de gazeificare a cărbunelui (instalație de tip Integrated Gasification Combined Cycle - IGCC):

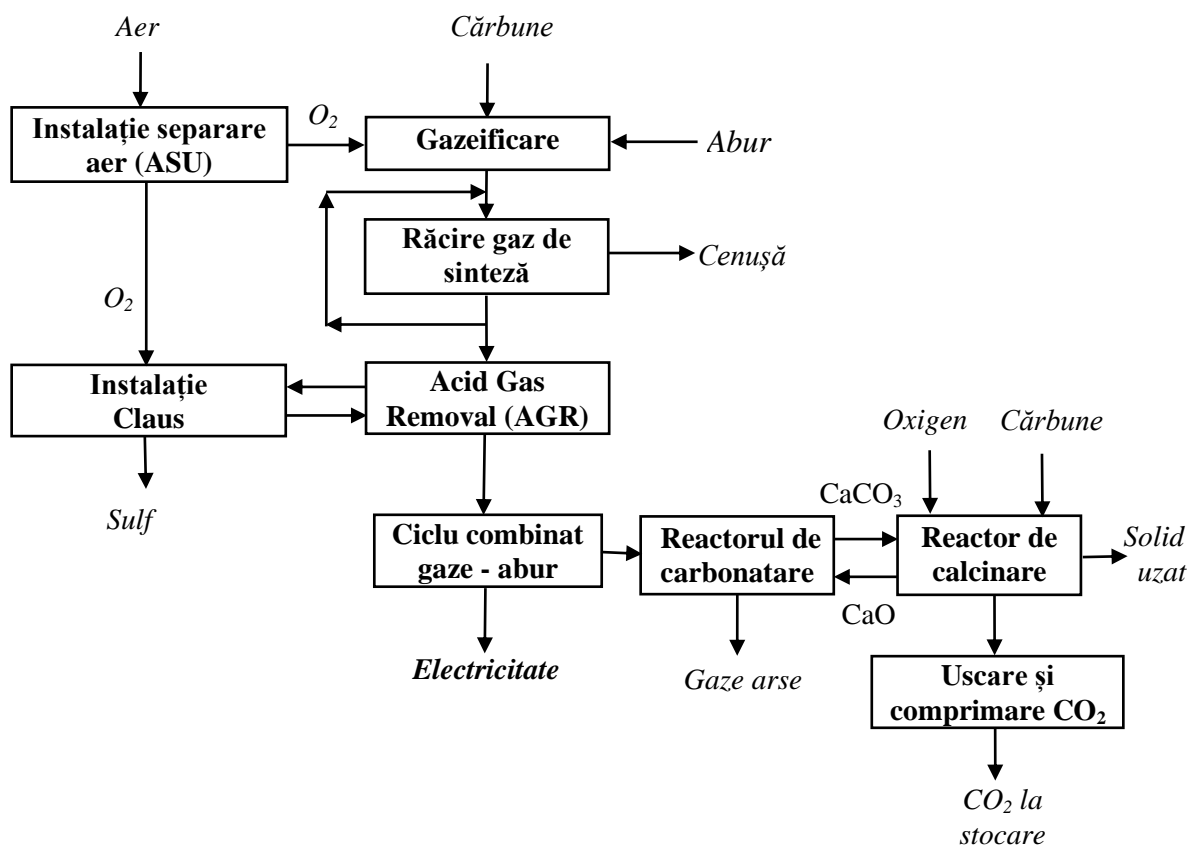
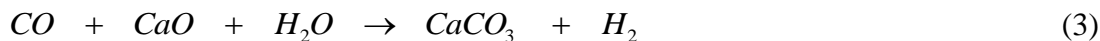


Figura 3. Centrală electrică prin gazeificare cu captarea post-combustie a dioxidului de carbon

*b. Captare pre-combustie a dioxidului de carbon:*

- Reactorul de carbonatare în care sorbentul pe bază de calciu este folosit pentru deplasarea echilibrului reacției de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă (tehnica numită Sorbent Enhanced Water Gas Shift - SEWGS) având loc reacția chimică:



- Reactorul de calcinare în care sorbentul este regenerat conform reacției (2) și reacirculat la reactorul de carbonatare.

Hydrogenul obținut în reactorul de carbonatare (numit și reactor SEWGS) poate fi în continuare utilizat pentru producerea de energie electrică și căldură (aplicații energetice) sau în diverse aplicații chimice (de ex. sinteza de combustibili sintetici, amoniac etc.). Pentru exemplificarea utilizării tehnologiei de tip calcium looping pentru captarea pre-combustie a dioxidului de carbon, Figura 4 prezintă schema tehnologică conceptuală a unei instalații de generare energie electrică pe baza procesului de gazeificare a cărbunelui:

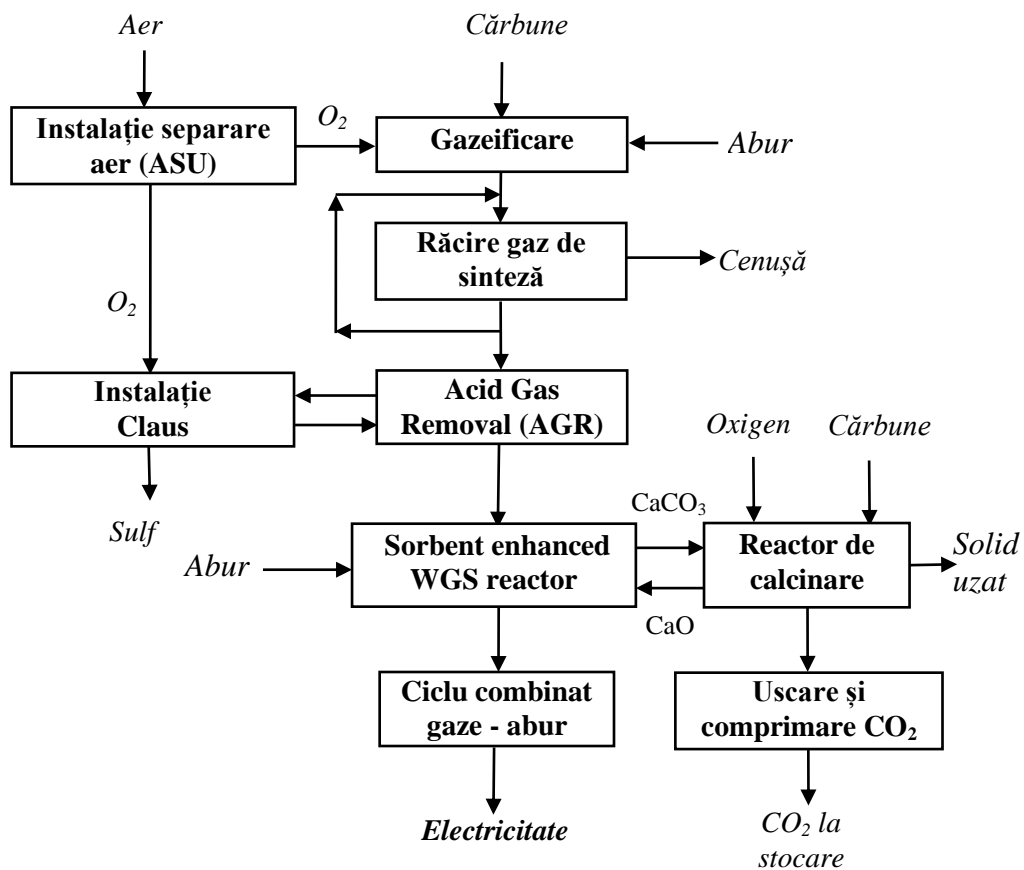


Figura 4. Centrală electrică prin gazeificare cu captarea pre-combustie a dioxidului de carbon

Un alt sistem de chemical looping ce va fi evaluat în cadrul proiectului folosit pentru atât pentru conversia combustibililor fosili cât și pentru procesele de separare a aerului pentru obținerea oxigenului este cel bazat pe oxizi de cupru ca și transportor de oxigen (oxygen carrier) având loc reacția:



Schema conceptuală a unui proces de conversie chemical looping este prezentat în Figura 5.

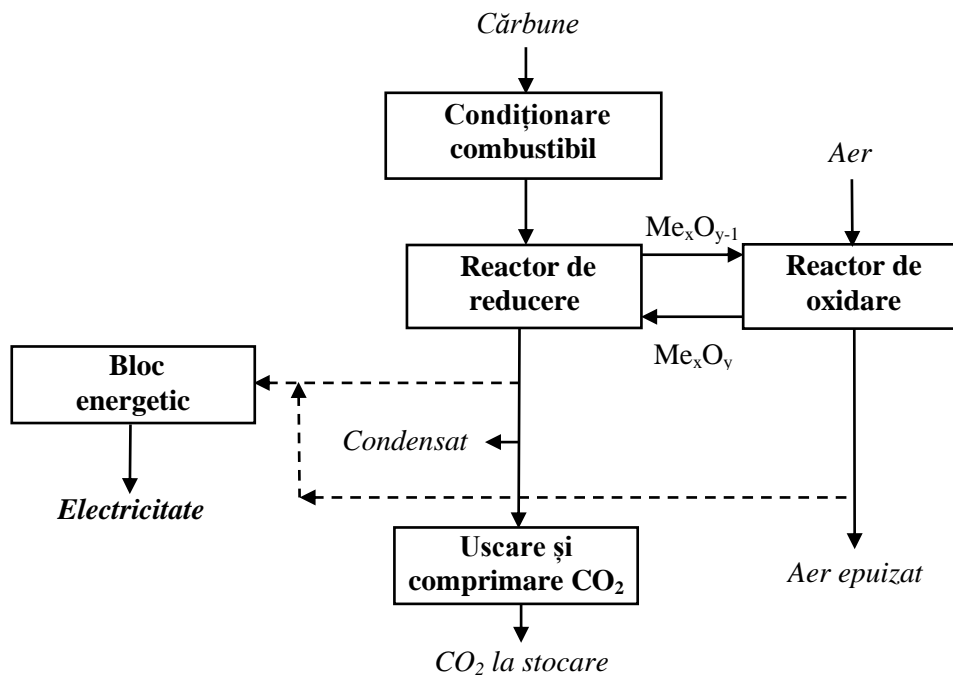


Figura 5. Centrală electrică prin ox-combustie folosind transportor de oxigen (CLOU)

Un alt sistem de tip chemical looping ce va fi evaluat în cadrul proiectului utilizează oxizi de fier ca și transportor de oxigen (aceștia având avantajul unor performanțe bune și a unui cost redus). În plus, se va evalua și posibilitatea de poli-generare vectori energetici total sau parțial decarbonizați (electricitate, hidrogen, combustibili sintetici etc.). Poli-generarea de diverși vectori energetici este foarte promițătoare în vederea creșterii flexibilității și eficienței energetice a instalațiilor de conversie a energiei. Reacțiile care au loc în cazulul gazului de sinteză sunt:

- Reactor de reducere (fuel reactor):



În reactorul de abur (steam reactor) având loc reacția:



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) în care are loc reacția de mai sus. Și pentru situațiile de generare de hidrogen, reactorul cu aer se poate folosi pentru a asigura o reoxidare totală a purtătorului de oxigen și pentru a menține bilanțul energetic al procesului.



Pentru exemplificare Figura 6 prezintă schema unei instalații de co-generare hidrogen și electricitate pe baza procesului de gazeificare.

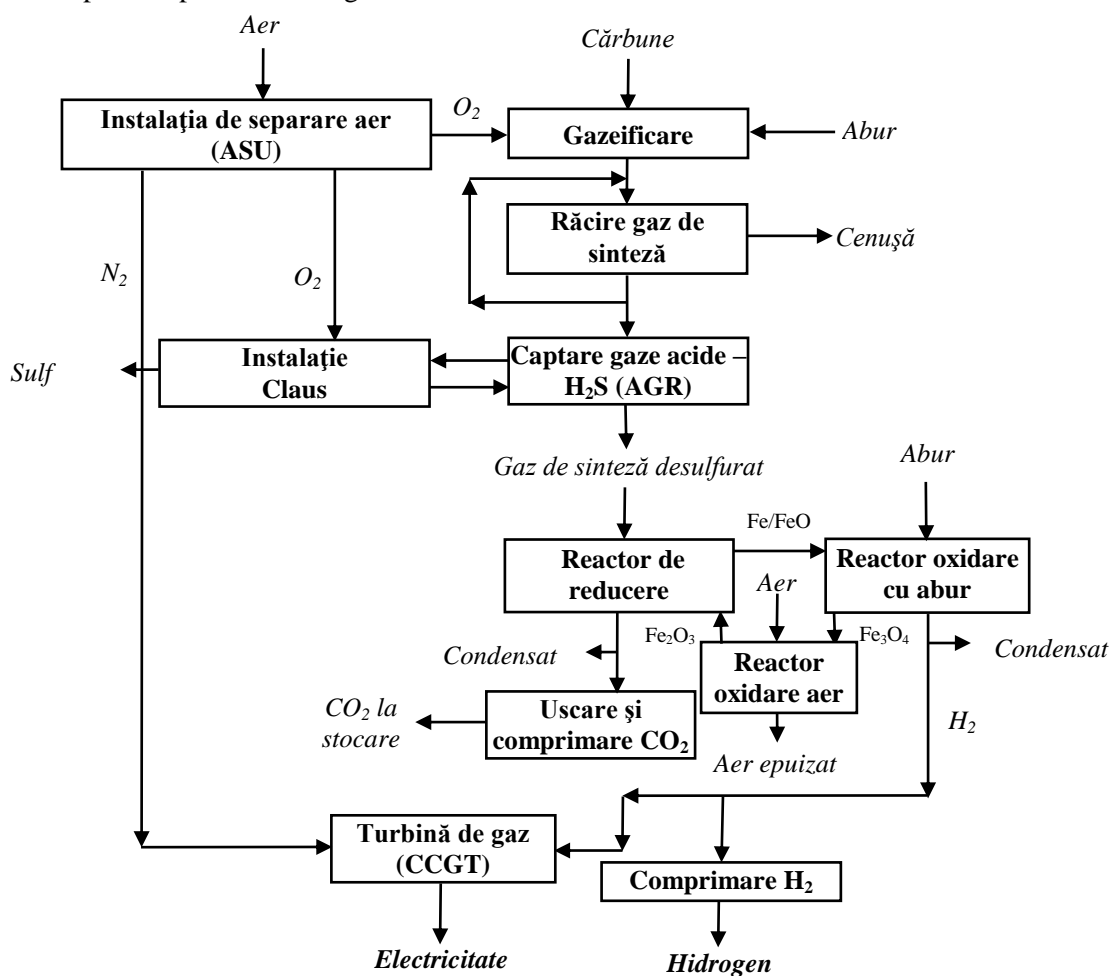


Figura 6. Sistem de co-generare hidrogen și electricitate pe baza unui ciclu chimic folosind oxizi de fier pentru conversia gazului de sinteză rezultat din gazeificarea cărbunelui

Se vor evalua și sisteme de tip chemical looping hibride prin combinarea a două cicluri chimice, unul care folosește un transportor de oxigen iar altul ce folosește un adsorbent pe bază de calciu. În acest mod se poate realiza captarea post-combustie a dioxidului de carbon (folosind adsorbenți pe bază de calciu) cuplată cu un ciclu chimic pentru generarea căldurii necesare regenerării sorbentului.

Pentru exemplificare sunt prezentate mai jos reacțiile care au loc în cazul unui ciclu de tip Cu - Ca ce utilizează trei reactoare în strat fluidizat interconectate:

- Reactor de carbonatare:



- Reactor de calcinare și conversie combustibil (operat în regim autoterm):



- Reactor de oxidare cu aer:



Avantajul principal al unui astfel de sistem este cuplarea procesului endoterm de descompunere a carbonatului de calciu pentru regenerarea sorbentului cu reacția exotermă de conversie a combustibilului fapt care face posibil operarea în regim autoterm a reactorului cu beneficii în creșterea eficienței energetice globale a procesului. Schema conceptuală a unui astfel de proces este prezentată în Figura 7.

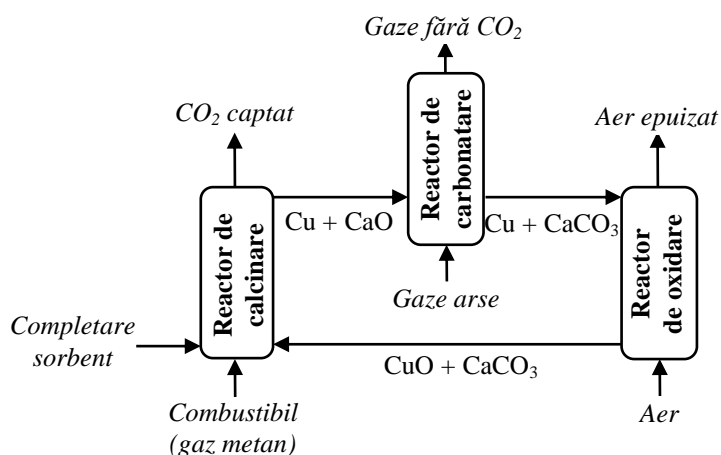


Figura 7. Ciclu chimic Cu - Ca pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon

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