

RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada Ianuarie – Decembrie 2018

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 2018 pentru proiectul de cercetare cu titlu de mai sus a fost prevăzut a se desfășura 3 obiective. *Aceste obiective și activitățile aferente au fost realizate în proporție de 100 %*. Rezultatele cercetării pe anul 2018 au făcut obiectul a 8 articole științifice, 5 publicate în reviste cotate ISI și 3 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzii după cum urmează:

1. 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;
2. 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;
3. D.A. Chisalita, A.M. Cormos, *Dynamic simulation of fluidized bed chemical looping combustion process with iron based oxygen carrier*, Fuel, 214 (2018) 436-445;
4. S. Szima, C.C. Cormos, *Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation*, Journal of CO₂ Utilization, 24 (2018) 555-563;
5. C.C. Cormos, *Techno-economic evaluations of copper-based chemical looping air separation system for oxy-combustion and gasification power plants with carbon capture*, Energies, 11, (2018) 1-17;
6. D.A. Chisalita, L. Petrescu, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Assessing energy and CO₂ emission reduction from ammonia production by chemical looping as innovative carbon capture technology*, 28-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE28, Graz, Austria, 10 - 13 Iunie 2018;
7. S. Szima, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Flexible hydrogen and power co-generation based on dry methane reforming with carbon capture*, 28-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE28, Graz, Austria, 10 - 13 Iunie 2018;
8. S. Szima, C.C. Cormos, *Energy analysis of a power plant with flexible hydrogen output and carbon capture for lower environmental impact*, Computer Aided Process Engineering (CAPE) Forum, București, România, 15 - 17 Noiembrie 2018.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în 2018 este prezentată mai jos.

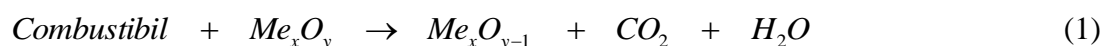
Obiectivul 1.

Evaluarea sistemelor de reacție gaz-solid pentru ciclurile termo-chimice de captare a dioxidului de carbon, tipuri de reactoare folosite (strat fix sau fluidizat), purtători de oxigen / materiale adsorbante folosite, aspecte de optimizare și hidrodinamice ale procesului

În cadrul acestui obiectiv s-a avut în vedere caracterizarea ciclurilor termo-chimice folosite pentru captarea dioxidului de carbon din diferite procese industriale din punct de vedere a purtătorilor de oxigen (oxygen carriers) / materiale adsorbante (sorbenti) utilizați, tipurile de reactoare folosite menționând și diferite aspecte de optimizare ale procesului.

Din punct de vedere al materialelor folosite există două tipuri fundamentale de cicluri termo-chimice folosite pentru sisteme de conversie a energiei cu captarea dioxidului de carbon. Un prim sistem este bazat pe folosirea oxizilor metalici ca și transportori de oxigen. Aceștia sunt folosiți pentru oxidarea totală sau parțială a combustibilului (fie că acesta este gazos, lichid sau solid) în reactorul de conversie (fuel reactor) iar forma redusă a transportorului de oxigen este mai apoi reoxidată într-un reactor separat (air reactor) folosind cel mai adesea aer dar se pot folosi și alți oxidanți (de ex. abur cald în care se poate obține hidrogen prin scindarea apei). Reacțiile care au loc sunt următoarele:

- Reactorul de conversie a combustibilului (fuel reactor) ce poate fi cu oxidare totală (conform reacției 1) sau cu oxidare parțială la gaz de sinteză:



- Reactorul de re-oxidare a transportorului de oxigen provenit din aer (air reactor):



Materialele solide solosite ca și transportori de oxigen în ciclurile termo-chimice de acest tip trebuie să satisfacă cumulativ o serie de cerințe:

- O bună capacitate de transport al oxigenului care va duce la scăderea debitului de material solid din instalație cu consecințe benefice asupra mărimii reactorului cât și a condițiilor de operare (timp de staționare, aspecte hidrodinamice, controlul mai bun al presiunii și temperaturii etc.). Capacitatea de transport a oxigenului este definită ca fiind cantitatea de oxigen pe care sistemul de tip ciclu termo-chimic o poate elibera prin realizarea unui ciclu complet de oxidare - reducere;

- Conversie ridicată pentru materialul solid în ambele procese de oxidare și reducere cât și conversia combustibilului folosit. Conversiile combustibilului și a materialului solid sunt influențate de o serie de factori cu ar fi: caracteristicile cinetice și termodinamice ale tipul de transportor de oxigen folosit, tipul de reactor utilizat (de ex. strat fix, strat fluidizat sau strat fluidizat cu transportul fazei solide), modul de contactare a celor două faze etc.;

- Viteza de reacție trebuie să fie ridicată pentru intensificarea procesului și reducerea dimensiunii reactoarelor. Aceasta depinde de alegerea oxidului metalic folosit ca și transportor de oxigen, suportul acestuia, utilizarea promotorilor și condițiile de reacție;

- Proprietăți mecanice și termice bune ale materialului solid care să permită realizarea cât mai multor cicluri oxidare - reducere fără modificări semnificative de granulație (mărunțire) sau aglomerare. Proprietățile termice sunt foarte importante pentru evitarea proceselor de topire (sunt de dorit utilizarea de materiale cu puncte de topire ridicate) și creșterea capacității calorice care duce la îmbunătățire posibilității de transfer termic între cele două reactoare folosind fluxul de material solid;

- Mărimea granulelor de solid depinzând de tipul de reactor utilizat (în strat fix sau fluidizat), rezistența la diferiți contaminanți a solidului (de ex. compuși cu sulf), inhibarea formării de carbon pe suprafața acestuia (pentru prevenirea dezactivării solidului și a reducerii ratei de captare a carbonului) și structura porilor solidului cu influență asupra proceselor de transfer de masă;

- Factori economici referitori la costul de fabricație a transportorului de oxigen, posibilitățile de transpunere la scară industrială a procesului, aspecte de siguranță în exploatare și impact de mediu.

Cu privire la oxizii metalici potențial promițători a fi utilizați ca și transportori de oxigen în sisteme de conversie a energiei cu captarea dioxidului de carbon s-au identificat următoarele: Ni / NiO, Cu / CuO, Fe / FeO, Fe₃O₄ / Fe₂O₃, MnO / Mn₃O₄. Se pot utiliza atât ca sisteme ca atare cât și pe suporturi de Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, aluminați, bentonită. O sinteză a capacității de transport oxigen (exprimat ca și modificare masică în timpul ciclului oxidare - reducere) a conversiei și aspectelor termodinamice (căldura de reacție cu metanul la 1 atm. și 1000°C) și termice acestor sisteme este prezentată în Tabelul 1.

Tabel 1. Capacitatea de transport oxigen, conversiile și termodinamica pentru o serie de sisteme de interes

Formă oxidată	Formă redusă	Conversie (%)	Modificare masică (%)	ΔH (kJ/mol)	Punct topire formă redusă (°C)	Punct topire formă oxidată (°C)
Fe ₂ O ₃	Fe	100.00	30.06	274.5	1275	1560
Fe ₂ O ₃	FeO	33.33	10.02	303.7	1420	1560
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	11.11	3.34	154.2	1538	1560
Fe ₃ O ₄	Fe	88.89	26.72			
NiO	Ni	100.00	21.42	133.5	1452	1452
CuO	Cu	100.00	20.11	-211.6	1083	1026
CuO	Cu ₂ O	50.00	10.06	-283.3	1235	1026
Cu ₂ O	Cu	50.00	10.06	-139.9	1083	1235
MnO ₂	Mn	100.00	36.81	450.4	1260	1582
MnO ₂	MnO	50.00	18.40	-85.2	1650	1582

MnO ₂	Mn ₃ O ₄	33.33	12.27	-10.2	1260	1582
MnO ₂	Mn ₂ O ₃	25.00	9.20		1080	1582
Mn ₂ O ₃	Mn	75.00	27.61	466.2	1260	1080
Mn ₃ O ₄	Mn	66.67	24.54	580.2	1260	1564

Din analiza tabelului 1 se pot observa o serie de aspecte importante referitoare la selecția transportorilor de oxigen și anume: sistemele cu Ni și Cu au o reactivitate mare (lucru de dorit), în plus pentru Cu efectul termic al ciclului oxidare - reducere este exoterm (vezi analizele detaliate la obiectivele 2 și 3) dar apare o limitare din punct de vedere al temperaturilor de topire ceea ce limitează acest sistem pentru aplicații la temperaturi ridicate; sistemele pe bază de Fe au o reactivitate moderată în schimb au avantajul costurilor reduse și capacității ridicate de transport oxigen (Fe₂O₃ - Fe); sistemele pe bază de Mn au dezavantajul efectului endotermic foarte ridicat ceea ce implică creșterea consumului energetic.

Un al doilea sistem fundamental de cicluri termo-chimice pentru conversia energetică simultan cu captarea dioxidului de carbon este cel bazat pe adsorbenti solizi (în principal oxizi ale metalelor alcalino-pământoase) care captează in-situ CO₂ conform reacției:



Carbonatul format este apoi calcinat pentru regenerarea sorbentului și eliberarea dioxidului de carbon conform reacției:



Elementul cheie al acestor tipuri de cicluri termo-chimice pentru captarea CO₂ este identificarea sistemelor favorabile din punct de vedere tehnico-economic și de impact asupra mediului. Mulți oxizi metalici pot forma carbonați prin reacție cu dioxidul de carbon dar majoritatea formează carbonați stabili ceea ce crește semnificativ consumul energetic în etapa de regenerare. Domeniul optim de temperaturi de operare ale acestor sisteme este circa 200 - 900°C ceea ce restrânge semnificativ numărul de potențial candidați la următoarele sisteme: calciu, magneziu, zinc, cupru și mangan. Temperaturile de calcinare ale carbonaților acestor metale sunt: CaCO₃ ~ 890°C; MgCO₃ ~ 385°C; ZnCO₃ ~ 340°C; MnCO₃ ~ 440°C.

Din punct de vedere al reactoarelor folosite pentru sistemele de conversie termo-chimică atât de tipul 1 cât și de tipul 2 avem următoarele opțiuni:

- *Reactor în strat fix în care transportorul de oxigen / sorbentul este poziționat sub forma unui strat granular.* Caracteristicile operaționale a acestor tipuri de reactoare sunt: granulația solidului 1 - 5 mm ceea ce îmbunătățește aspectele de transfer de masă prin pori materialului solid, operare în regim nestaționar (după reducerea/oxidarea transportorului de oxigen sau saturarea sorbentului, reactorul intră în regim de regenerare a fazei solide) ceea ce face necesară operarea acestor reactoare în baterii de circa 4 - 6 unități aflate în diverse etape ale procesului (oxidare, reducere, purjare, inertizare) pentru simularea unui proces continuu, aceste tipuri de reactoare sunt favorabile în special operării sistemelor sub presiune;

- *Reactor în strat fluidizat fără antrenarea solidului.* Caracteristicile operaționale a acestor tipuri de reactoare sunt: granulația solidului mai mică decât la reactoarele în strat fix (100 - 500 μm) ceea ce ar putea implica probleme pentru transferul de masă prin pori solidului, operare în regim nestaționar (după reducerea/oxidarea transportorului de oxigen sau saturarea sorbentului reactorul intră în regim de regenerare) ceea ce face necesară operarea acestor reactoare în baterii de circa 4 - 6 unități aflate în diverse etape ale procesului (oxidare, reducere, purjare, inertizare) pentru simularea unui proces continuu, introducerea unor separatoare gaz-solid (cicloane) pentru separarea solidului, aceste tipuri de reactoare sunt favorabile în special operării sistemelor la presiune atmosferică dar pot fi operate și la supra-presiune;

- *Reactor în strat fluidizat cu antrenarea solidului de către curentul de gaz.* Caracteristicile operaționale a acestor tipuri de reactoare sunt: granulația solidului 100 - 500 μm, operare în regim continuu (aspect favorabil transpunerii la scară industrială), introducerea unor separatoare gaz-solid (cicloane) pentru separarea solidului și a unor sisteme de închidere hidraulică (loop seal) pe fluxul de material solid pentru a preveni amestecarea fazelor gazoare din reactoare (separarea mediului oxidant de cel reducător) și contaminarea fluxului de dioxid de carbon captat, aceste tipuri de reactoare sunt favorabile în special operării sistemelor la presiune atmosferică dar pot fi operate și sub supra-presiune.

Pentru exemplificarea sistemului de reactoare în strat fluidizat cu transportul fazei solide, Figura 1 prezintă schema conceptuală a instalației de laborator folosită în cadrul acestui proiect ce utilizează adsorbenți pe bază de calciu (ciclul CaL) pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon din gaze reziduale rezultate din diferite procese de ardere a combustibililor fosili.

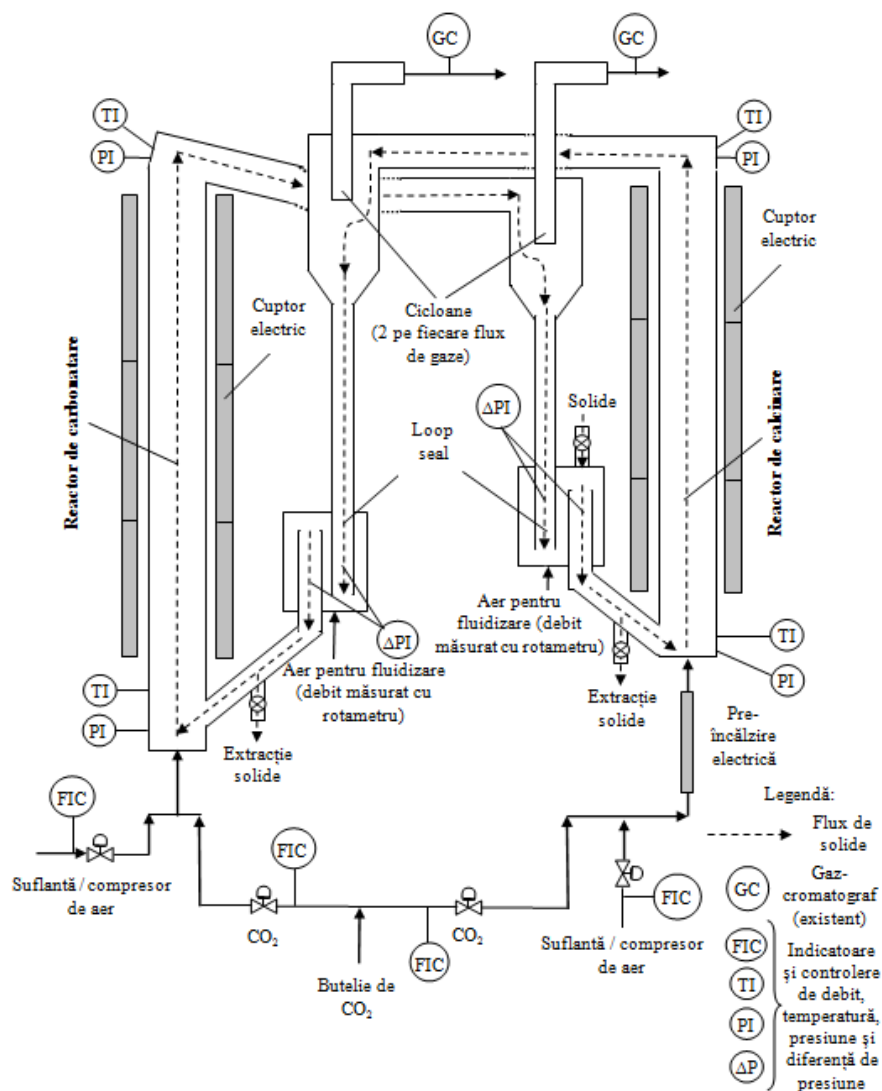


Figura 1. Schema instalației de laborator pentru studierea sistemelor de tip CaL

După cum se poate observa din Figura 1, materialul solid (adsorbent pe bază de calciu) este în mișcare continuă între cele două reactoare de carbonatare și de calcinare. Pentru evitarea amestecării fazelor gazoase din cele două reactoare sunt prevăzute două dispozitive de închidere hidraulică (loop seal) în care materialul solid este în fluidizare incipientă cu ajutorul unor fluxuri de aer. Gazele arse care intră în instalație sunt sintetizate cu ajutorul unei butelii de CO₂ și a unui compresor de aer funcție de tipul de sistem de ardere și combustibil considerat. La ieșirea din reactoare, fluxurile de gaze sunt analizate cu ajutorul unui gaz analizor online sau a unui gaz cromatograf.

Un aspect important de optimizare a proceselor de tip ciclu-chimic este integrarea energetică a reactoarelor din ciclu (procesele de oxidare și reducere implică reacții exoterme și endoterme în care fluxul de material solid are și rolul de transportor de căldură de la un reactor la altul având în vedere temperaturile ridicare din acestea - 500 - 1000°C) ca de altfel și integrarea energetică a întregului ciclu în ansamblul sistemului de conversie a energiei. Pentru integrarea energetică a căldurii și puterii în cadrul instalațiilor pentru maximizarea eficienței energetice s-a folosit metoda pinch după cum este prezentată în obiectivele următoare ale proiectului (atât pentru activitățile din 2018 cât și pentru cele din 2019).

În special la reactoarele în strat fluidizat (cu sau fără antrenarea solidului) aspectele hidrodinamice sunt foarte importante. În acest scop în descrierea modelului matematic al proceselor de tip ciclu termo-chimic s-au considerat ecuațiile de bilanț de proprietate (masă, energie și impuls) plus aspectele de curgere a fluidelor și solidului (hidrodinamică). Pentru exemplificare în cazul ciclului termo-

chimic pe bază de oxizi de fier, analiza detaliată (ecuațiile de bilanț de proprietate și aspectele hidrodinamice) a acestui sistem de tip chemical looping este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: D.A. Chisalita, A.M. Cormos, *Dynamic simulation of fluidized bed chemical looping combustion process with iron based oxygen carrier*, Fuel, 214 (2018) 436-445.

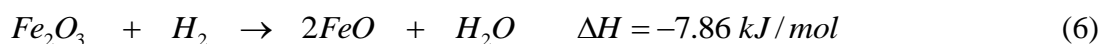
Obiectivul 2.

Modelarea matematică și simularea sistemelor de tip ciclu termo-chimic pentru captarea dioxidului de carbon (de ex. calcium looping - CaL, chemical looping with oxygen uncoupling - CLOU, cicluri hibride Cu - Ca etc.), validarea modelelor matematice, evaluarea principalilor indicatori de performanță

În cadrul acestui obiectiv s-a analizat aspectele de modelare matematică a diferitelor cicluri termo-chimice folosite în aplicații industriale pentru captarea dioxidului de carbon, validarea modelelor matematice dezvoltate și caracterizarea principalilor indicatori de performanță.

Un prim sistem de conversie energetică simultan cu captarea dioxidului de carbon este cel bazat pe oxizi de fier când au loc reacțiile (pentru un sistem ce consideră gazul de sinteză ca și combustibil):

- Reactorul de conversie a combustibilului:



- Reactorul de re-oxidare cu aerul a transportorului de oxigen:



Pentru exemplificare în cadrul procesului de mai sus, ecuațiile modelului matematic sunt:

- Ecuația de bilanț de masă total (exprimat în kg/m*s):

$$\frac{1}{U_j} \cdot \frac{\partial F_j}{\partial t} = - \frac{\partial F_j}{\partial z} \pm S \cdot \frac{\alpha \cdot M_i}{\beta \cdot M_{FeO/Fe_2O_3}}$$

- Ecuațiile de bilanț de masă pe componentele "i" (exprimat în kg_i/m*s):

$$\frac{1}{U_j} \cdot \frac{\partial (F_j \cdot x_i)}{\partial t} = - \frac{\partial (F_j \cdot x_i)}{\partial z} \pm \sum S \cdot \frac{\alpha \cdot M_i}{\beta \cdot M_{FeO/Fe_2O_3}}$$

- Ecuațiile de bilanț energetic (exprimat în kJ/m³*s):

$$\frac{1}{U_j} \cdot \frac{\partial (F_j \cdot Cp_j \cdot T_j)}{\partial t} = - \frac{\partial (F_j \cdot Cp_j \cdot T_j)}{\partial z} - \left(\Delta H_r \cdot S \cdot \frac{1}{M_{FeO/Fe_2O_3}} \cdot \frac{1}{A_p} \right) \pm H_{pg} - H_{pw}$$

- Termenul de reacție (exprimat în kg/m*s):

$$S = \frac{v_p \cdot F_{oc}}{w_s}$$

Pentru aspectele hidrodinamice a fost utilizat un model 1.5D dezvoltat de Kunii și Levenspiel care ține cont de direcția axială și de separarea orizontală între zonele centrală și cea din apropierea peretelui. Stratul fluidizat s-a considerat separat în zona densă (în care se realizează reacția gaz-solid) și

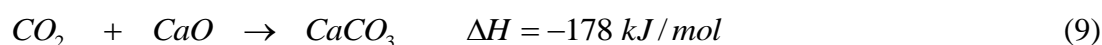
zona de liniștire de deasupra zonei dense. Zona densă este caracterizată printr-o concentrație constantă de solid în timp ce zona de liniștire este caracterizată de o concentrație descrescătoare de solid.

Analiza detaliată a acestui sistem de tip chemical looping este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: D.A. Chisalita, A.M. Cormos, *Dynamic simulation of fluidized bed chemical looping combustion process with iron based oxygen carrier*, Fuel, 214 (2018) 436-445.

O altă tehnologie de tip ciclu termo-chimic analizată în cadrul proiectului pentru captarea dioxidului de carbon se bazează pe utilizarea adsorbentilor solizi pe bază de calciu (tehnică numită calcium looping - CaL). Această tehnică se poate utiliza atât în configurație post-combustie (captarea CO₂ din gaze arse rezultate de la termocentrale sau de la alte procese industriale poluante) cât și pre-combustie (captarea CO₂ din gaze combustibile de exemplu din gazul de sinteză rezultate la gazeificarea combustibililor solizi sau reformarea catalitică a hidrocarburilor gazoase).

Pentru captare post-combustie a dioxidului de carbon folosind sistemul CaL avem două reactoare operate în strat fluidizat cu transportul adsorbentului solid între cele două reactoare astfel:

- Reactorul de carbonatare (operat uzual la temperaturi de circa 500 - 650°C și presiuni apropiate de cea atmosferică) în care gazele arse de la termocentrală sunt contactate în strat fluidizat cu sorbentul pe bază de calciu (fie sintetic fie natural obținut din calcar) având loc reacția:



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



În reactorul de calcinare pentru furnizarea căldurii necesare procesului de regenerare a sorbentului un flux adițional de combustibil (gaz metan, cărbune sau gaz de sinteză depinzând de sistemul de conversie a energiei utilizat) este introdus. Acest combustibil este ars folosind oxigen (provenit de la o instalație de separare a aerului) pentru a preveni impurificarea fluxului de CO₂ captat cu azot în cazul în care s-ar folosi aer. Un avantaj important al sistemelor de tip calcium looping este dat de eficiența energetică ridicată a acestora (concretizată în final prin reducerea penalităților energetice și de cost pentru captarea CO₂) dată de utilizarea fluxului de solid (adsorbent) pentru transportul căldurii de la reactorul de calcinare (operat la temperaturi mai ridicate) la reactorul de carbonatare (operat la temperaturi mai joase).

Schema conceptuală a unui sistem de tip CaL pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon este prezentată în Figura 2.

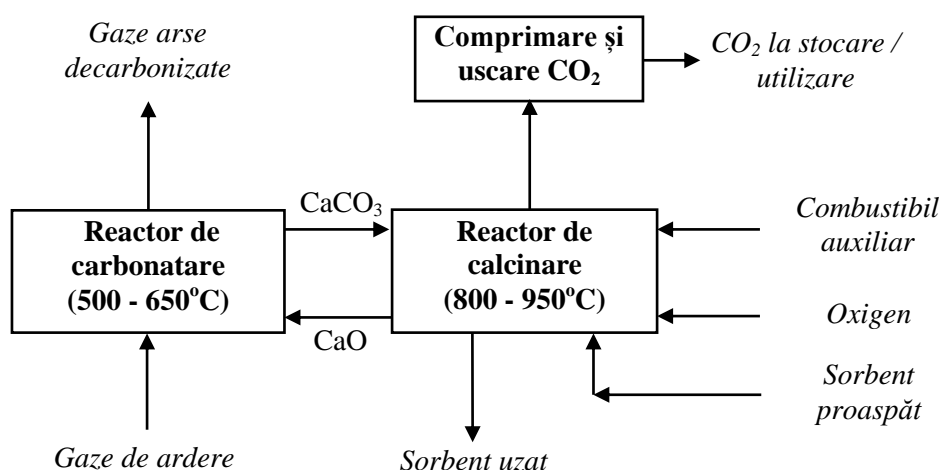


Figura 2. Ciclu termo-chimic de tip CaL pentru captarea post-combustie a CO₂

Diferitele sisteme de tip calcium looping au fost modelate matematic și simulate folosind programele ChemCAD și MATLAB, datele obținute prin simulare (bilanțurile de masă și de energie) au fost validate cu date experimentale din literatură de pe instalațiile de tip calcium looping de 30 kW de la INCAR-CSIC Oviedo, Spania și IFK Stuttgart, Germania. Pentru exemplificarea validării modelului

matematic cu date experimentale, Figura 3 prezintă o comparație experimental vs. simulat a concentrațiile de ieșire a CO₂ din coloana de carbonatare. Se poate observa o bună corelație cu datele experimentale, valoarea criteriului R este de 0,98.

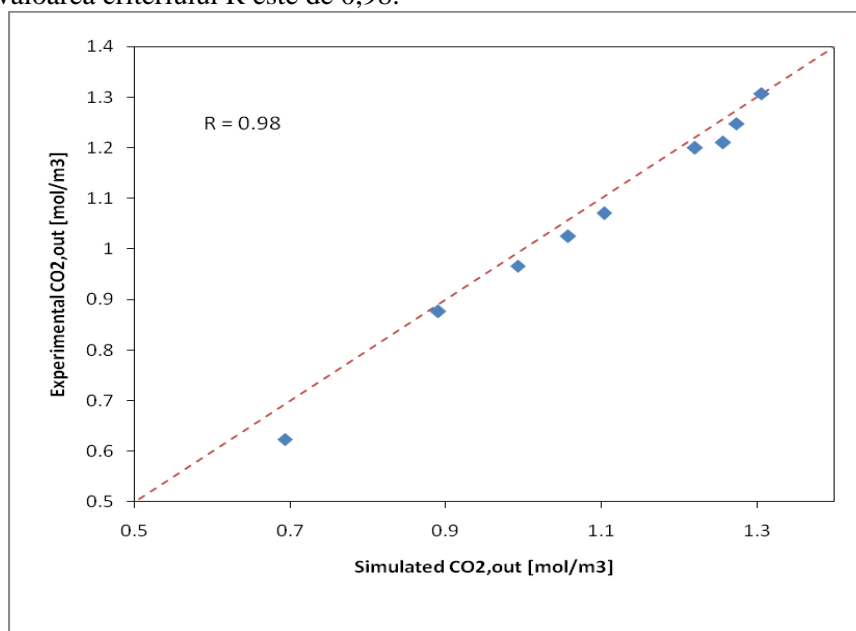


Figura 3. Validarea reactorului de carbonatare - concentrațiile CO₂ la ieșire experimental vs. simulat

Tabelul 2 prezintă o comparare a datelor experimentale cu cele simulate (obținute prin rezolvarea modelului matematic al procesului) în funcție de numărul de cicluri de carbonatare / calcinare. Validarea modelului matematic reliefează capacitatea de caracterizare fidelă a procesului real.

Tabelul 2. Indicatorii de performanță ai cazurilor analizate

Numărul ciclurilor de carbonatare / calcinare	C _{CO₂,intrare} [mol/m ³]	C _{CO₂,iesire} [mol/m ³]		X [-]		
	Exp. / Sim.	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

O altă tehnologie promițătoare de tip ciclu termo-chimic analizată este cea bazată pe transportori de oxigen care se descopun în reactor cu formarea de oxigen molecular (tehnică numită Chemical Looping with Oxygen Uncoupling - CLOU). Din această categorie s-a evaluat sistemul bazat pe oxizii de cupru I și II conform reacției chimice reversibile:



Descompunerea oxidului de cupru (II) în oxid de cupru (I) și oxigen molecular are loc în reactorul de conversie a combustibilului (fuel reactor). Oxigenul format este mai apoi utilizat pentru oxidarea totală sau parțială a combustibilului folosit, procesul de ardere a combustibilului generând căldura necesară reacției endoterme de mai sus. Pentru reacția de mai sus (proces de echilibru), temperatura de operare a reactorului este foarte importantă aceasta influențând decisiv procesul de producere a oxigenului.

Figura 4 prezintă variația presiunii de echilibru a oxigenului (în faza gazoasă) funcție de temperatura de operare a reactorului. Se poate observa că pentru creșterea presiunii parțiale a oxigenului rezultat în urma procesului reactorul va trebui operat în intervalul de temperaturi 900 - 1000°C.

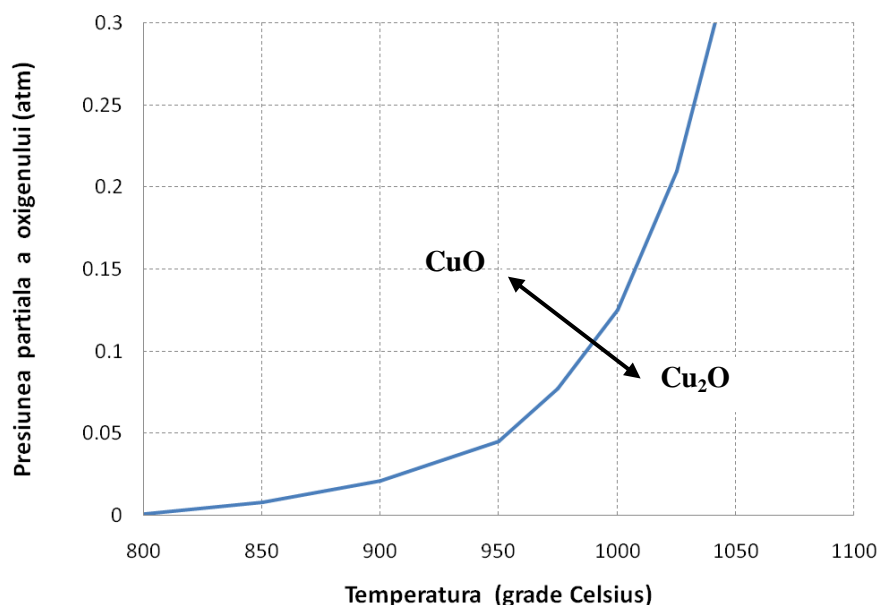


Figura 4. Variația presiunii parțiale a oxigenului funcție de temperatură

Concentrația de echilibru a oxigenului funcție de temperatură este dată de relația:

$$C_{O_2 eq.} = \frac{101325}{RT} * \exp(22 - 2.993 * 10^4 * T^{-1} - 1.048 * 10^6 * T^{-2}) \quad (12)$$

Concentrația de echilibru a oxigenului în reactorul de conversie a combustibilului (fuel reactor) este un factor de constângere a procesului, concentrația oxigenului trebuie să fie mai mică decât cea de echilibru pentru a favoriza producerea de oxigen necesar arderii. În reactorul de oxidare (air reactor) din contră, concentrația oxigenului trebuie să fie mai mare pentru a favoriza fixarea oxigenului și formarea oxidului de cupru (II).

Pe lângă factorul termodinamic, trebuie luat în considerare și factorul cinetic al vitezelor de reacție. Pentru procesul de descompunere a oxidului de cupru (II) din reactorul de conversie a combustibilului au fost luate în calcul două ecuații cinetice după cum urmează:

$$r_{CuOreduction} = k_1 * f(X) \quad (13)$$

$$r_{CuOreduction} = k_2 * (C_{O_2 eq.} - C_{O_2})^n * f(X) \quad (14)$$

Prima ecuația ia în calcul influența temperaturii (prin constanta de viteză k_1) și conversia (X) iar a doua ecuație consideră suplimentar și concentrația oxigenului conform celor prezentate mai sus (considerând un ordin de reacție unitar). Energia de activare a reacției este de circa 255 kJ/mol conform indicațiilor din literatură.

Ciclul termo-chimic folosind oxizi de cupru se poate folosi și la producerea de oxigen (separarea oxigenului din aer) în vederea înlocuirii tehnologiilor criogenice (producerea de oxigen prin distilarea fracționată a aerului lichid) de separare a aerului care sunt foarte energofage. În acest sens a fost evaluat din punct de vedere al performanțelor tehnice un sistem de tip CLOU pentru producere a 100 t/h.

Schema conceptuală a acestui sistem este prezentată în Figura 5. Trebuie menționat, și acest lucru a fost realizat în activitățile acestui proiect, că aspectele de integrare energetică a fluxurilor calde și reci din cadrul procesului este un aspect cheie pentru creșterea eficienței energetice globale. În acest sens s-a utilizat metoda analizei pinch, aspectele de integrare energetică fiind detaliate în cadrul articolelor publicate în cadrul proiectului.

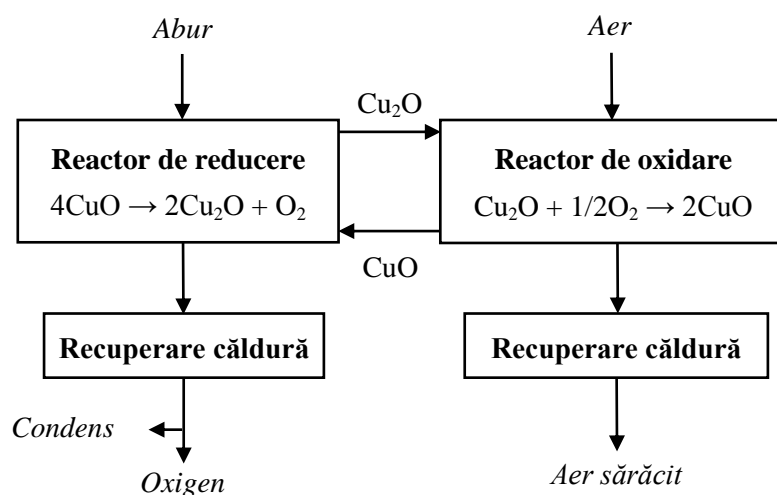


Figura 5. Ciclu termo-chimic pentru separarea oxigenului din aer

Tabelul 3 prezintă principalii indicatori de performanță a sistemului de separare a aerului folosind tehnicile de tip chemical looping pe baza sistemului CuO - Cu₂O ca și transportor de oxigen.

Tabel 3. Indicatorii de performanță a instalației de separare a aerului folosind un ciclu termo-chimic

Indicator de performanță	Valoare
Producția de oxigen	100 t/h
Puritatea și presiunea oxigenului	96.32% vol. & 1.15 bar
Consumul de abur al ciclului termo-chimic	84.15 t/h
Generarea de abur al ciclului termo-chimic	75.70 t/h
Consumul de aer	1288.57 t/h
Consumul de energie electrică	6.61 MW _e
Consumul specific de energie electrică	66.10 kWh/t O ₂
Cosnum specific de abur	84.50 kg/t O ₂

Se poate observa că consumul specific de energie electrică pentru ciclul termo-chimic de producere a oxigenului prin separarea aerului este semnificativ mai redus decât pentru în cazul unui sistem criogenic de distilare a aerului (66 vs. 200 kWh/t O₂). Analiza mai detaliată a acestor sisteme de tip chemical looping folosind sistemul bazat pe oxizii de cupru este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: 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.

Un ciclu inovativ de conversie termo-chimică este cel care cuplează atât ciclul CaL pe bază de adsorbenti cât și cel pe bază de transportor de oxigen pe bază de oxid de cupru. Rezultă astfel un ciclu hibrid Ca - Cu în care căldura necesară regenerării sorbentului (reacția endotermă de descompunere a carbonatului de calciu în oxid de calciu) este furnizată de conversia transportorului de oxigen.

Obiectivul 3.

Modelarea matematică și simularea sistemelor inovative de tip ciclu termo-chimic pentru captarea dioxidului de carbon în vederea integrării în aplicațiile industriale selectate (de ex. producerea energiei electrice, ciment, oțel, amoniac etc.) - această activitate se va continua și în anul 2019

În cadrul acestui obiectiv a fost începută (urmând a fi finalizată în 2019) analiza integrării diferitelor sisteme de tip ciclu termo-chimic pentru captarea dioxidului de carbon în diverse procese industriale mari consumatoare de energie și în consecință mari emițătoare de dioxid de carbon (de ex. generarea de energie electrică și căldură, producerea de ciment, oțel, amoniac etc.).

Un prim exemplu pentru ilustrarea diferitelor tehnici de cicluri termo-chimice aplicate proceselor industriale poluante pentru captarea post-combustie a dioxidului de carbon s-a considerat tehnica de calcium looping (prezentată anterior în cadrul obiectivul nr. 2 din 2018) integrată într-o termocentrală pe

cărbune în strat fluidizat (circulated fluidised bed combustion - CFBC) operată în domeniu sub-critic și supra-critic al aburului generat. S-au analizat următoarele cazuri:

Cazul 1: Termocentrală CFBC cu parametrii sub-critici fără captare CO₂;

Cazul 2: Termocentrală CFBC cu parametrii sub-critici cu captare CO₂ prin tehnica de CaL;

Cazul 3: Termocentrală CFBC cu parametrii supra-critici fără captare CO₂;

Cazul 4: Termocentrală CFBC cu parametrii supra-critici cu captare CO₂ prin tehnica de CaL.

Principalii ipoteze folosite în modelarea matematică sunt prezentați în Tabelul 4.

Tabel 4. Principalele caracteristici de proiectare ale termocentralelor în strat fluidizat evaluate

Unitate	Caracteristici de proiectare
Combustibil (cărbune)	Compoziție (% masă uscată): 72,30% carbon, 4,11% hidrogen, 1,69% azot, 7,45% oxigen, 0,56% sulf, 13,89% cenușă; Umiditate: 8%; Putere calorică inferioară (PCI): 25,17 MJ/kg
Ciclul de abur	Condiții sub-critice: 180 bar / 560°C cu o reîncălzire la 40 bar / 580°C Condiții supra-critice: 275 bar / 560°C cu o reîncălzire la 55 bar / 580°C
Instalația de separare a aerului pentru unitatea CaL	Puritate oxigen: 99% (vol.) Consum energie electrică: 220 kWh/t O ₂
Unitate captare post-combustie a CO ₂ prin tehnica CaL	Sorbent folosit: calcar Reactor carbonat: 500 - 600°C / Reactor calcinare: 850 - 950°C Eficiență captare CO ₂ : 93 - 97% / Rata reînoire sorbent: 0 - 10%
Condiționarea CO ₂ captat (comprimare & uscare)	Comprimare în etape cu răcire intermediară până la 120 bar Siste de uscare: Tri-etilene-glicol (TEG)
Condensator	Presiune: 45 mbar / Temperatura apei de răcire: 15°C
Schimbătoare de căldură	Diferența minimă de temperatură (ΔT_{\min}): 10°C Căderea de presiune: 2-5% din presiunea de intrare

Cazurile evaluate au fost modelate matematic și simulate cu ajutorul programului ChemCAD, bilanțurile de masă și energie rezultate fiind folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță tehnică a instalațiilor (prezentați în Tabelul 5).

Tabel 5. Principalii indicatori de performanță ale termocentralelor în strat fluidizat evaluate

Principalii indicatori de performanță	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
Debit cărbune	t/h	185.68	258.80	172.65	240.65
Putere calorică inferioară (PCI)	MJ/kg	25.17	25.17	25.17	25.17
Energia termică cărbune - PCI (A)	MW _{th}	1298.27	1809.44	1207.14	1682.54
Putere generată turbina de abur	MW _e	526.11	724.18	528.43	700.95
Putere brută generată (B)	MW _e	526.11	724.18	528.43	700.95
Instalația de separare a aerului	MW _e	-	29.90	-	27.80
Unitatea de captare și condiționare CO ₂	MW _e	-	57.65	-	52.55
Blocul de generare energie electrică	MW _e	26.11	26.11	28.43	28.43
Consumul de energie electrică (C)	MW _e	26.11	113.66	28.43	108.78
Puterea netă generată (D = B - C)	MW _e	500.00	610.52	500.00	592.17
Eficiența energetică brută (B/A * 100)	%	40.52	40.02	43.77	41.66
Eficiența energetică netă (D/A * 100)	%	38.51	33.74	41.42	35.20
Rata de captare a carbonului	%	0.00	93.68	0.00	96.95
Emisiile specifice de CO ₂	kg/MWh	913.20	47.22	849.12	21.82

După cum se poate observa, integrarea ciclului CaL într-o termocentrală pe cărbune în strat fluidizat implică o penalitate energetică de circa 4,8 puncte procentuale pentru condițiile sub-critice de operare a generatorului de abur și de circa 6,2 puncte procentuale pentru condițiile supra-critice de operare a generatorului de abur. Prin comparație tehnologia de captare post-combustie folosind absorbția gaz-lichid are o penalitate energetică sensibil mai mare de circa 10 puncte procentuale în condițiile în care rata de captare a dioxidului de carbon este de circa 90% mai redusă decât la sistemele de tip CaL (94 -

97%). Se poate concluziona că ciclul termo-chimic cu captare CO₂ folosind un sorbent pe bază de calciu are performanțe tehnice și de mediu superioare tehnologiile de captare bazate pe absorbția gaz-lichid. Analiza mai detaliată a acestor sisteme (inclusiv din punct de vedere economic) este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Techno-economic evaluations of post-combustion CO₂ capture from sub- and super-critical circulated fluidised bed combustion (CFBC) power plants*, Applied Thermal Engineering, 127 (2017) 106-115.

Un alt exemplu de ciclu termo-chimic inovativ evaluat în cadrul proiectului este bazat pe tehnica chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) în care transportorul de oxigen se descompune în interiorul reactorului cu formarea de oxigen molecular care apoi este utilizat pentru oxidarea combustibilului. Ca și transportor de oxigen s-a utilizat sistemul pe bază de oxid de cupru prezentat anterior în obiectivul nr. 2 din 2018. S-au considerat patru sisteme de tip CLOU pentru generarea de energie electrică simultan cu captarea dioxidului de carbon folosind combustibili diferiți astfel:

Cazul 1: Sistem CLOU pentru generarea de energie electrică folosind gaz metan;

Cazul 2: Sistem CLOU pentru generarea de energie electrică folosind cărbune;

Cazul 3: Sistem CLOU pentru generarea de energie electrică folosind lignit;

Cazul 4: Sistem CLOU pentru generarea de energie electrică folosind rumeguș.

Principalii caracteristici de proiectare în modelarea matematică a sistemelor de tip CLOU pe baza sistemului cu oxid de cupru sunt prezentați în Tabelul 6.

Tabel 6. Principalele caracteristici ale sistemelor de conversie de tip CLOU cu oxid de cupru

Unitate	Caracteristici de proiectare
Unitate uscare combustibil (pentru lignit și rumeguș)	Sistem de uscare în strat fluidizat cu utilizare abur secundar Umiditate finală: 10% (masă)
Unitate de conversie termo-chimică CLOU	Transportor de oxigen: CuO / Cu ₂ O : TiO ₂ Temperatura reactor de combustibil: 925 - 950°C Temperatura reactor de oxidare: 910 - 940°C Presiunea de operare: 28 bar (pentru gaz natural) atmosferic (pentru combustibili solizi) Tipul de reactor: cinetic Randament conversie combustibil: >99% Unitatea CLOU este integrată termic cu restul instalației
Unitate de desulfurare	Sistem de desulfurare umed Randament îndepărtare sulf: >98%
Sistem de condiționare CO ₂ captat (comprimare și uscare)	Presiune finală: 120 bar Eficiența compresor: 85% Solvent folosit pentru uscare: TEG (Tri-Etilen-Glicol)
Specificația CO ₂ captat (% vol.)	>95% CO ₂ , 2000 ppm CO, <250 ppm apă, <100 ppm compuși cu sulf, <4% alte gaze necondensabile (H ₂ , N ₂ , Ar etc.)
Generatorul de abur și ciclul Rankine	Trei nivele de abur (HP / MP / LP): 120 / 34 / 3 bar Reîncălzire abur de mediu presiune (MP) Presiune condensator de abur: 0,046 bar Eficiența turbinei de abur: 85% Conținut condens în abur la ieșire turbină: max. 10%
Schimbătoarele de căldură	$\Delta T_{min} = 10^{\circ}C$ Căderea de presiune: 1 - 3 % din presiunea de intrare
Pachet termodinamic	Soave-Redlich-Kwong (SRK) pentru instalația de conversie TEG - Dehydration for pentru uscare CO ₂

Cazurile evaluate au fost modelate matematic și simulate cu ajutorul programului ChemCAD, bilanțurile de masă și energie rezultate fiind folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță tehnică a instalațiilor (prezentați în Tabelul 7).

Tabel 7. Principalii indicatori de performanță ale sistemelor CLOU analizate

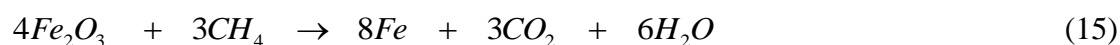
Principalii indicatori	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
Debit combustibil	t/h	13.03	29.75	83.06	47.88
Puterea calorică inferioară (PCI)	MJ/kg	46.50	25.17	9.21	16.05

Fluxul energetic combustibil - PCI (A)	MW _{th}	168.38	208.01	212.53	213.53
Putere generată turbina de abur	MW _e	71.32	116.57	116.85	116.72
Putere generată expandor	MW _e	33.92	-	-	-
Putere brută generată (B)	MW _e	105.24	116.57	116.85	116.72
Unitate uscare combustibil	MW _e	-	-	2.95	2.68
Unitate CLOU & condiționare CO ₂	MW _e	3.56	13.32	11.08	11.02
Blocul de generare energie electrică	MW _e	1.68	3.25	2.82	3.02
Consumul de energie electrică (C)	MW _e	5.24	16.57	16.85	16.72
Puterea netă generată (D = B - C)	MW _e	100.00	100.00	100.00	100.00
Eficiența energetică brută (B/A * 100)	%	62.50	56.04	54.98	54.66
Eficiența energetică netă (D/A * 100)	%	59.38	48.07	47.05	46.83
Rata de captare a carbonului	%	99.85	99.85	99.82	99.80
Emisiile specifice de CO ₂	kg/MWh	0.25	1.05	1.25	1.39

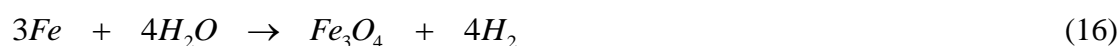
Un prim aspect foarte important ce se poate observa este acela că sistemele de tip CLOU au o rată de captare a CO₂ foarte ridicată (aproape de 100%) simultan cu o eficiență energetică similară cu tehnologiile de conversie a energiei clasice dar fără captare CO₂. De exemplu, un ciclu combinat gaze - abur folosind ca și combustibil gazul metan și fără etapă de captare CO₂ are o eficiență energetică de aproximativ 58 - 60% iar sistemul CLOU corespunzător are o eficiență de aproximativ 59% dar cu captarea aproape integrală a carbonului. Aceiași concluzie este valabilă și pentru sistemele pe bază de combustibili solizi (cărbune, lignit sau rumeguș). Se poate concluziona că ciclul termo-chimic de tip CLOU cu captare CO₂ folosind un transportor de oxigen pe bază de oxid de cupru are performanțe tehnice și de mediu mult superioare tehnologiilor clasice de conversie energetică (ardere folosind aer). Analiza mai detaliată a acestor sisteme inovative de conversie energetică este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: 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.

Un alt exemplu pentru exemplificarea integrării tehnologiilor inovative de tip ciclu chimic pentru decarbonizarea proceselor industriale poluante este prezentat mai jos referitor la reducerea semnificativă a emisiilor de CO₂ din procesul de sinteză a amoniacului. Sinteza amoniacului și utilizarea acestuia la obținerea de fertilizatori agricoli este responsabilă de circa 1,5 - 2% din totalul emisiilor de CO₂ la nivel mondial. În vederea reducerii semnificative a emisiilor de CO₂ s-a considerat pentru producerea hidrogenului necesar în sinteza amoniacului un ciclu chimic pe bază de oxizi de fier folosind trei reactoare operate în strat fluidizat circulat astfel:

- Reactorul de conversie a combustibilului:



- Reactorul de re-oxidare cu abur a transportorului de oxigen pentru producerea de hidrogen:



- Reactorul de re-oxidare cu aerul a transportorului de oxigen:



S-au considerat următoarele trei cazuri pentru producerea de amoniac din gaz metan:

Cazul 1: Sinteza amoniacului folosind reformarea catalitică cu vapori de apă și captarea pre-combustie a CO₂ folosind absorbția gaz-lichid cu metil-dietanol-amină (MDEA);

Cazul 2: Sinteza amoniacului folosind reformarea catalitică autotermă și captarea pre-combustie a CO₂ folosind absorbția gaz-lichid cu metil-dietanol-amină (MDEA);

Cazul 3: Sinteza amoniacului folosind sistemul de chemical looping prezentat mai sus.

Principalii caracteristici de proiectare în modelarea matematică a sistemelor de tip CLOU pe baza sistemului cu oxid de cupru sunt prezentați în Tabelul 8.

Tabel 8. Principalele caracteristici ale sistemelor de conversie de tip CLOU cu oxid de cupru

Unitate	Caracteristici de proiectare
Instalație separare aer	Puritate: 98,5 % O ₂ (vol.) @ 2 bar presiune Consum energetic: 200 kWh/t oxigen
Instalație desulfurare	Grad de îndepărtare H ₂ S: >98 %
Reformare catalitică cu vapori de apă	500-900°C; 27-29 bar; ~3.2 raport molar abur - metan; ~55 % gaz metan ars în reformatorul secundar
Reformare autotermă	600-1050°C; 28-30 bar; ~0,15 raport molar abur - metan; ~0,5 raport molar O ₂ - metan
Unitate captare CO ₂ prin absorbție	Concentrația soluției: 50 % masă MDEA; Coloanele de absorbție/desorbție: 30/10 talere
Unitate de ciclu chimic	Purtător de oxigen: ilmenite; Temperaturi: reactor oxidare aer 1000°C; reactor conversie combustibil 700°C; reactor oxidare abur 700°C;
Comprimare CO ₂ captat	Presiune finală: 120 bar; Eficiență compresor: 85 %
Reactoare conversie CO la CO ₂	Conversie temp. înaltă (HTS): 400-450°C; 27-29 bar Conversie temp. joasă (LTS): 250-260°C; 26-28 bar
Reactor de metanare	50-300°C; 25-16 bar; Conversie CO: 99 % CO

Cazurile 1 și 2 sunt tehnologiile clasice de captare a CO₂ folosind absorbția chimică și au fost folosite pentru evaluarea comparativă a sistemelor de tip ciclu chimic (Cazul 3). Cazurile evaluate au fost modelate matematic și simulate cu ajutorul programului ChemCAD, bilanțurile de masă și energie rezultate fiind folosite pentru calcularea indicatorilor de performanță prezentați în Tabelul 9.

Tabel 9. Principalii indicatori de performanță ale sistemelor de sinteză a amoniacului

Principalii indicatori	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
Producția de amoniac	t/h	104,16	104,16	104,16
Energia termică (gaz metan)	MW _{th}	1025,62	1004,46	865,65
Puterea electrică brută	MW _e	53,63	70,41	113,51
Consumul energetic al instalației	MW _e	53,63	70,41	84,16
Puterea electrică netă	MW _e	0,00	0,00	29,35
Producția de oxigen	t/h	25,80	0,00	25,80
Emisii de CO ₂	t/h	94,15	24,14	0,67
Rata de captare CO ₂	%	60,00	90,00	99,90
Emisii specifice de CO ₂	kg/t NH ₃	903,91	231,82	6,43
Consumul specific de energie	MW _{th} /t NH ₃	9,84	9,64	8,31

Se poate observa din analiza rezultatelor prezentate în Tabelul 9 că sistemul de producere a hidrogenului necesar pentru sinteza amoniacului folosind ciclul chimic pe bază de oxizi de fier are câteva avantaje semnificative: decarbonizare aproape totală a procesului de sinteză a amoniacului (rată de captare a carbonului aproape de 100%), emisii specifice și consum energetic semnificativ reduse. Analiza mai detaliată a acestor sisteme de decarbonizare a procesului de sinteză a amoniacului este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: D.A. Chisalita, L. Petrescu, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Assessing energy and CO₂ emission reduction from ammonia production by chemical looping as innovative carbon capture technology*, 28-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE28, Graz, Austria, 10 - 13 June 2018.

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

