

RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada Ianuarie – Decembrie 2019

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 2019 pentru proiectul de cercetare menționat mai sus a fost prevăzute a se desfășura 4 obiective. *Aceste obiective și activitățile aferente au fost realizate în proporție de 100 %*. Rezultatele cercetării pe anul 2018 au făcut obiectul a 9 articole științifice, 4 publicate în reviste cotate ISI și 5 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzii după cum urmează:

1. D.A. Chisalita, L. Petrescu, P. Cobden, H.A.J van Dijk, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Assessing the environmental impact of an integrated steel mill with post-combustion CO₂ capture and storage using the LCA methodology*, Journal of Cleaner Production, 211 (2019) 1015-1025;
2. D.A. Chisalita, C.C. Cormos, *Techno-economic assessment of hydrogen production processes based on various natural gas chemical looping systems with carbon capture*, Energy, 181 (2019) 331-344;
3. C.C. Cormos, *Energy and cost efficient manganese chemical looping air separation cycle for decarbonized power generation based on oxy-fuel combustion and gasification*, Energy, acceptat spre publicare;
4. S.Szima, C.C. Cormos, *Techno - economic assessment of flexible decarbonized hydrogen and power co-production based on natural gas dry reforming*, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, acceptat spre publicare;
5. S. Szima, C.C. Cormos, *Exergoeconomic analysis for a flexible dry reforming power plant with carbon capture for improved energy efficiency*, 29-th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE29, Eindhoven, The Netherlands, 16 - 19 June 2019;
6. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, D.A. Chisalita, *Chemical looping technology - An energy efficient way for reducing carbon footprint of fossil-based industrial processes* 21-st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering - RICCCE21, Mamaia, Romania, 4 - 7 September 2019;
7. V.C. Sandu, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Evaluation of energy integration aspects for IGCC power plant equipped with CO₂ capture feature based on reactive gas-solid systems*, 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 1 - 6 October 2019;
8. D.A. Chisalita, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Environmental comparison of various ammonia production plants with carbon capture and storage*, 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 1 - 6 October 2019;
9. A.M. Cormos, S. Dragan, L. Petrescu, D.A. Chisalita, S. Szima, V. Sandu, C.C. Cormos, *Reducing the carbon footprint of power generation systems and other energy-intensive industrial applications by CO₂ capture and utilization technologies: An integrated technical & environmental assessment*, 22-nd Conference on Process Integration. Modelling, and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 19, Crete, Greece, 20 - 23 October 2019.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în 2019 este prezentată mai jos.

Obiectivul 1.

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. producere energie electrică, ciment, otel, amoniac etc.) - continuare activitate din anul 2018

În cadrul acestui obiectiv s-a continuat activitatea din anul 2018 prin evaluarea altor procese industriale poluante privitor la integrarea în cadrul acestora a unor cicluri termo-chimice în vederea reducerii emisiilor de gaze cu efect de seră (CO₂) și eventual îmbunătățirii eficienței energetice.

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 integrată într-un combinat siderurgic cu o producție anuală de 4 milioane de tone. S-au analizat următoarele cazuri:

Cazul 1: Combinat siderurgic fără captare CO₂;

Cazul 2: Combinat siderurgic cu captare CO₂ prin absorbție gaz-lichid (MDEA);

Cazul 3: Combinat siderurgic cu captare CO₂ prin ciclul termo-chimic pe bază de calciu.

Principalele ipoteze folosite în modelarea matematică și simularea cazurilor de mai sus sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Principalele caracteristici de proiectare ale termocentralelor în strat fluidizat evaluate

Unitate	Caracteristici de proiectare
Combustibili gazoși	Gaz de furnal: 3,63% H ₂ , 22,34% CO, 22,10% CO ₂ , 48,77% N ₂ , 3,15% H ₂ O; Putere calorică inferioară (PCI): 3,21 MJ / Nm ³ Gaz furnal oxigen: 2,64% H ₂ , 56,92% CO, 14,44% CO ₂ , 13,83% N ₂ , 12,16% H ₂ O; Putere calorică inferioară (PCI): 7,47 MJ / Nm ³ Gaz metan: 83,90% CH ₄ , 9,20% C ₂ H ₆ , 3,30% C ₃ H ₈ , 1,20% C ₄ H ₁₀ , 0,20% C ₅ H ₁₂ , 1,80% CO ₂ ; Putere calorică inferioară (PCI): 40,75 MJ / Nm ³
Ciclul de abur	Cazul 1: Condiții sub-critice, Putere netă: 200 - 215 MW Cazurile 2 și 3: Cicluri combinate gaze - abur, Putere netă: 90 - 190 MW
Unitate captare post-combustie a CO ₂ prin absorbție gaz-lichid	Absorbție cu soluție apoasă (50%) de metil-etanol-amină (MDEA) Coloană de absorbție: 12 talere Coloană de desorbție: 10 talere cu regenerare termică a solventului
Unitate captare post-combustie a CO ₂ prin tehnica CaL	Sorbent: calcar Reactor carbonat: 500 - 600°C / Reactor calcinare: 850 - 950°C Eficiență captare CO ₂ : 93 - 97% / Rata reînnoire sorbent: 0 - 10%
Condiționarea CO ₂ captat	Comprimare în etape cu răcire intermediară până la 120 bar Sistem de uscare: Tri-etilene-glicol (TEG)
Condensator abur	Presiune: 30 mbar / Temperatura apei de răcire: 12°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 2).

Tabel 2. Principalii indicatori de performanță ale conceptelor evaluate

Principalii indicatori de performanță	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
Debit combustibil	t/h	742.95	41.57	52.40
Putere calorică inferioară combustibil	MJ / kg	3.24	47.10	47.10
Energie termică combustibil	MW _{th}	669.78	544.00	1156.79
Puterea electrică brută generată	MW _e	224.68	309.64	457.10
Consumul de energie electrică (bloc energetic)	MW _e	9.68	1.64	135.57
Puterea electrică netă	MW _e	215.00	308.00	321.53
Eficiența energetică brută	%	33.54	56.91	39.51
Eficiența energetică netă	%	32.10	56.61	27.79
Rata de captare CO ₂	%	0.00	90.39	94.09
Emisii specifice bloc generare energie	kg / MWh	980.44	369.67	144.59
Emisii specifice combinat siderurgic	kg / t oțel	2092.45	833.54	565.52

După cum se poate observa, integrarea ciclului CaL într-o oțelărie aduce beneficii în ceea ce privește rata de captare a carbonului (94 vs. 90%) și emisiile specifice (565 vs. 833 kg CO₂/tona oțel) comparativ cu tehnologia convențională de captare prin absorbție gaz-lichid. În plus, posibilitatea de

utilizare a sorbentului uzat în procesul tehnologic de obținere a oțelului este un aspect extrem de important. 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 și de impact de mediu) sunt prezentate în articolele publicat în cadrul proiectului: 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 și D.A. Chisalita, L. Petrescu, P. Cobden, H.A.J van Dijk, A.M. Cormos, C.C. Cormos, *Assessing the environmental impact of an integrated steel mill with post-combustion CO₂ capture and storage using the LCA methodology*, Journal of Cleaner Production, 211 (2019) 1015-1025.

Obiectivul 2.

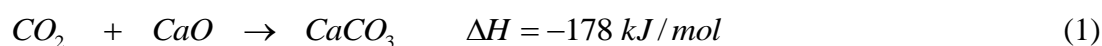
Integrarea fluxurilor de masă și energie, îmbunătățirea eficienței energetice globale a proceselor industriale prevăzute cu captare CO₂ prin tehnica de ciclu chimic, sisteme de poli-generare vectori energetici, evaluarea flexibilității instalațiilor și analize de senzitivitate

În cadrul acestui obiectiv s-au analizat aspectele de integrare ale fluxurilor de masă și energie în cadrul diferitelor cicluri termo-chimice evaluate în vederea aplicării acestora în instalații industriale pentru captarea dioxidului de carbon, posibilitățile de creștere a randamentului energetic al proceselor, aspecte legate de creșterea flexibilității instalațiilor prin poli-generarea de diferiți vectori energetici total sau parțial decarbonizați (de ex. energie electrică, hidrogen, combustibili sintetici etc.).

Un aspect de importanță crucială în ciclurile termo-chimice evaluate este integrarea energetică a acestora. Marea majoritate a acestor cicluri operează cu mai multe reactoare chimice în care se desfășoară reacții exo și endoterme. Un factor important este utilizarea energiei termice generate în procesele exoterme pentru acoperirea necesarului energetic al proceselor endoterme (de ex. cuplarea unui proces exoterm de oxidare a unui combustibil cu procesul endoterm de descompunere a carbonatului de calciu pentru sistemul de calcium looping). În plus, toate aceste cicluri termo-chimice operează la temperaturi ridicate (sute de grade Celsius) fapt care potențează favorabil recuperarea energiei sub formă de abur de înaltă presiune care prin expandare într-o turbină de abur duce la creșterea eficienței energetice. Prin comparație, procesele de captare CO₂ prin absorbție gaz-lichid operează la temperaturi ambiante (30 - 50°C), aici posibilitățile de recuperare energetică fiind drastic limitate.

Modalitatea larg acceptată de analiză a aspectelor de integrare energetică este cu ajutorul analizei pinch. Pentru exemplificarea aspectelor de integrare energetică, un prim exemplu este ciclul termo-chimic pe bază de calciu (Calcium Looping - CaL) în care au loc următoarele reacții chimice:

- Reactorul de carbonatare în care CO₂ este fixat printr-o reacție exotermă cu CaO, acest proces având loc la temperaturi cuprinse între 500 și 650°C:



- Reactorul de calcinare unde are loc procesul invers (endoterm) de regenerare a sorbentului și degajarea dioxidului de carbon, acest proces având loc la temperaturi peste 850°C:



Pentru furnizarea energiei necesare reacției de regenerare a sorbentului (reacția 2), combustibil suplimentar gazos sau solid este utilizat în condiții de ox-combustie (necesitând o instalație de producere oxigen prin separarea aerului) pentru prevenirea diluării fluxului de CO₂ produs.

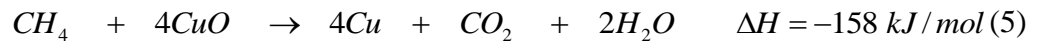
Pentru exemplificarea aspectelor de integrare energetică este prezentată situația instalațiilor de producere a hidrogenului pe baza ciclurilor termo-chimice cu fier (ilmenit - FeL), calciu (CaL) și ciclul hibrid Ca-Cu pentru conversia gazului metan. Ciclul hibrid Ca - Cu combină procesele exoterme cu cele endoterme pentru realizarea unei operări fără introducerea de căldură din exterior conform reacțiilor:

- Reactor de carbonatare:



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

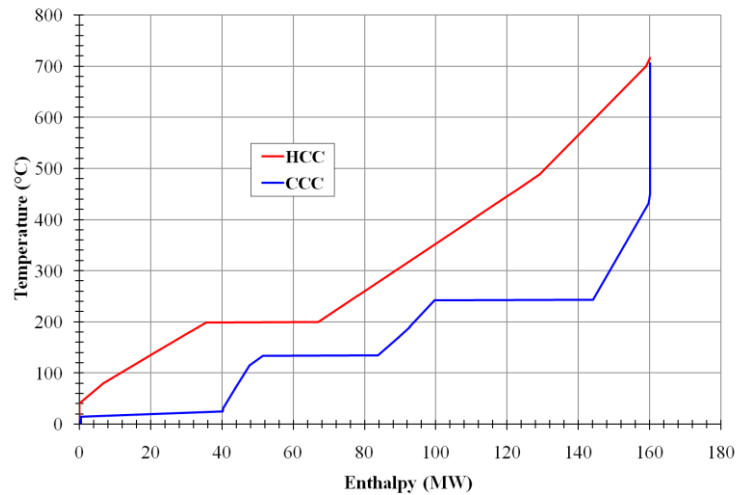




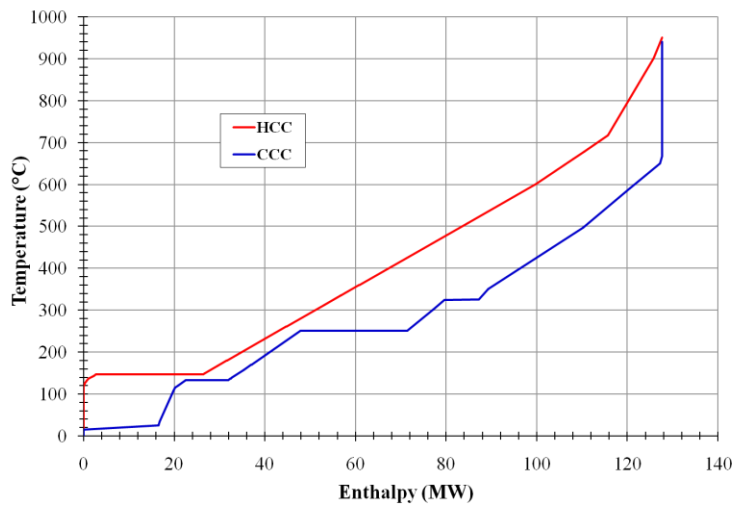
- Reactor de oxidare cu aer:



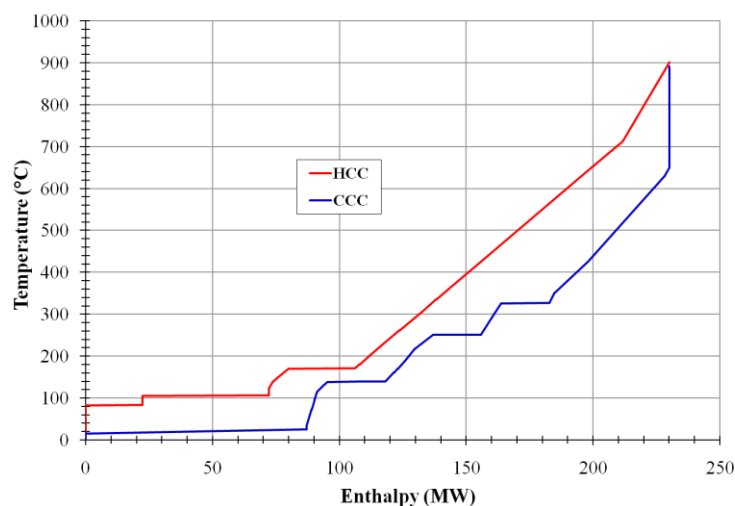
Toate cazurile evaluate au aceeași capacitate de producție - 100000 Nm³/h hidrogen (300 MW_{th}). Figura 1 prezintă curbele compozite calde și reci pentru aceste trei sisteme de obținere a hidrogenului din gaz metan cu ajutorul sistemelor termo-chimice simultan cu captarea carbonului din materia primă.



Cazul 2 – Obținerea de hidrogen prin ciclul termo-chimic cu fier (ilmenit)



Cazul 3 – Obținerea de hidrogen prin ciclul termo-chimic cu calciu (CaL)



Cazul 4 – Obținerea de hidrogen prin ciclul termo-chimic combinat Ca - Cu

Figura 1. Curbele compozite pentru sistemele de obținere a hidrogenului din gaz metan cu ajutorul ciclurilor termo-chimice pe bază de fier, calciu și calciu-cupru

Se poate observa din Figura 1 că toate aceste sisteme au un potential ridicat de recuperare a energiei sub formă de abur de înaltă presiune, fapt care duce la îmbunătățirea eficienței energetice globale a procesului. Tabelul 3 prezintă principalii indicatori de performanță tehnică a acestor sisteme în comparație cu tehnologia clasică de reformare catalitică fără captare CO₂ (Cazul 1a) și cu captare folosind absorbția gaz-lichid cu Metil-DiEtanol-Amină - MDEA (Cazul 1b).

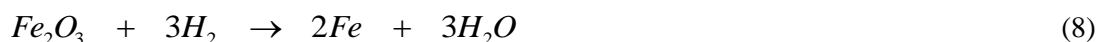
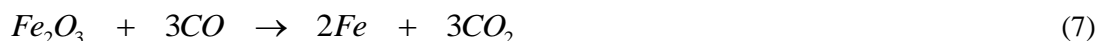
Tabel 3. Principalii indicatori de performanță a sistemelor de producere hidrogen evaluate

Indicator performanță	UM	Ref. fără captare	Ref. cu captare	Cazul 2: FeL	Cazul 3: CaL	Cazul 4: Ca-Cu
Debit gaz metan	t/h	31.37	31.37	30.63	29.96	32.98
Putere calorică inferioară	MJ/kg			46.49		
Energie termică (A)	MW _{th}	405.16	405.16	395.61	387.04	426.01
Putere turbină de abur	MW _e	15.94	11.28	9.34	9.48	19.85
Putere expandor	MW _e	-	-	41.20	0.00	32.36
Putere brută generată (B)	MW _e	15.94	11.28	50.54	9.48	52.21
Energie termică hidrogen (C)	MW _{th}	300.00	300.00	300.00	300.00	300.00
Consum energie electrică (D)	MW _e	4.19	8.10	38.83	20.44	41.05
Putere netă generată (E = B - D)	MW _e	11.76	3.18	11.71	-10.96	11.16
Eficiență electricitate (E/A*100)	%	2.90	0.78	2.96	-2.83	2.62
Eficiență hidrogen (C/A*100)	%	74.05	74.05	75.83	77.51	70.42
Eficiență globală instalație	%	76.95	74.83	78.79	74.68	73.04
Rată de captare CO ₂	%	0	70.00	99.19	94.13	90.17
Emisii specifice CO ₂	kg/MWh	266.54	82.28	1.93	14.20	25.24

Se poate observa atât eficiența energetică globală cât și rata de captare CO₂ superioară a sistemelor de ciclu chimic în comparație cu tehnologia de absorbție gaz-lichid. Analiza detaliată a acestor sisteme este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: D.A. Chisalita, C.C. Cormos, *Techno-economic assessment of hydrogen production processes based on various natural gas chemical looping systems with carbon capture*, Energy, 181 (2019) 331-344.

Pentru ilustrarea potențialului de poli-generare vectori energetici și cum anume acest lucru contribuie la creșterea flexibilității în operare a instalațiilor de conversie a energiei s-a considerat o instalație de gazeificare a cărbunelui pentru co-generarea de hidrogen și electricitate cu captarea dioxidului de carbon folosind un ciclu termo-chimic pe bază de fier (ilmenit). Acest ciclu funcționează conform reacțiilor:

- Reactor de reducere (fuel reactor):



- Reactorul de abur (steam reactor):



- Reactor de oxidare cu aer (air reactor):



În tabelul 4 sunt prezentate variația principalilor indicatori tehnici ai instalației de co-generare hidrogen și electricitate cu producția de hidrogen.

Tabel 4. Co-generarea flexibilă de hidrogen și electricitate într-o instalație de gazeificare

Indicator performanță	UM	Electricitate	H ₂ & electricitate	
Debit cărbune	t/h		221.88	
Puterea calorică inferioară (PCI)	MJ/kg		25.17	
Energia termică cărbune (A)	MW _{th}		1551.35	
Putere generată turbina de gaz	MW _e	334.00	294.01	254.75
Putere generată turbina de abur	MW _e	380.71	360.53	341.42
Putere generată expandor	MW _e	1.42	1.25	1.05
Putere brută generată (B)	MW _e	716.13	655.79	597.22
Energie termică hidrogen (C)	MW _{th}	0.00	100.00	200.00
Consum total de energie a procesului (D)	MW _e	156.05	155.75	155.43
Putere netă generată (E = B - D)	MW _e	560.08	500.04	441.79
Eficiență electricitate (E/A * 100)	%	36.10	32.23	28.47
Eficiență hidrogen (C/A * 100)	%	0.00	6.44	12.89
Eficiență energetică cumulată ((C+E)/A * 100)	%	36.10	38.67	41.36
Rata de captare CO ₂	%	90.00	90.00	90.00
Emisii specifice CO ₂	kg/MWh	82.83	77.31	72.28

După cum se poate observa, co-generarea de hidrogen și electricitate are un efect benefic asupra eficienței energetice globale a instalației crescând acest indicator în condițiile în care consumul propriu de energie a instalației nu variază semnificativ. O analiza detaliată a flexibilității procesului de co-generare de hidrogen și electricitate într-o instalație de gazeificare este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: 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.

Obiectivul 3.

Evaluarea tehnico-economică pentru tehnologiile dezvoltate în cadrul proiectului în vederea estimării costurilor de capital și de operare, calcularea penalităților economice ale captării CO₂ și realizarea de studii de senzitivitate parametrică. Compararea rezultatelor economice ale tehnologiilor analizate în cadrul proiectului cu alte metodele de captare CO₂ (de ex. absorbție gaz-lichid)

În cadrul acestui obiectiv a fost realizată evaluarea tehnico-economică a integrării diferitelor cicluri termo-chimice în diverse procese industriale mari consumatoare de energie (de ex. producerea de energie electrică, hidrogen, ciment, oțel, amoniac etc.). Principalii indicatori de performanță tehnico-economică a acestor tehnologii inovative au fost comparați cu indicatorii similari pentru tehnologia convențională de captare a dioxidului de carbon prin absorbție gaz-lichid.

Pentru exemplificarea analizelor economice realizate în cadrul proiectului în vederea estimării costurilor de capital și de operare, calcularea costurilor de producție a vectorilor energetici și a penalităților economice de captare a CO₂ precum și realizarea de studii de senzitivitate parametrică a influenței diferiților parametri asupra indicatorilor economici se prezintă mai jos ca exemplu ilustrativ sistemele de conversie a gazului metan la hidrogen folosind cicluri termo-chimice pe bază de fier - ilmenit (Cazul 2), calciu (Cazul 3) și calciu-cupru (Cazul 4), principalii parametri tehnici ai acestor sisteme sunt prezentați în Tabelul 3. Pentru comparație s-au considerat sistemele de reformare clasică a gazului metan cu abur fără captare CO₂ (Cazul 1a) și cu captare folosind absorbția gaz-lichid (Cazul 1b).

Pentru estimarea costurilor de capital al fiecărui sub-sistem al instalațiilor evaluate s-a folosit corelații de costuri conform ecuației matematice de mai jos:

$$C_E = C_B * \left(\frac{Q}{Q_B}\right)^M * f_T * f_P * f_M \quad (11)$$

unde:

C_E - costul de capital al sub-sistemului cu capacitatea de producție Q ;

C_B - costul de capital al sub-sistemului cu capacitatea de producție Q_B ;

M - constantă ce depinde de tipul de echipament;

f_T , f_P și f_M - constante ce țin cont de presiunea, temperatura și materialul de construcție.

În ecuația 11 ca și factori de scalare sunt folosite debitele masice și energetice procesate de fiecare echipament obținute în urma simularilor. După calcularea costului total al investiției, s-au calculat costurile specifice de investiție folosind costul total și fluxul de energie netă produs de fiecare caz conform ecuației:

$$CSI \text{ per } kW(net) = \frac{\text{Cost total al investiției}}{\text{Fluxul de energie neta generata}} \quad (12)$$

Figura 2 prezintă costurile specifice de investiție pentru cazurile evaluate precum și contribuția diferitelor sub-sisteme ale instalațiilor.

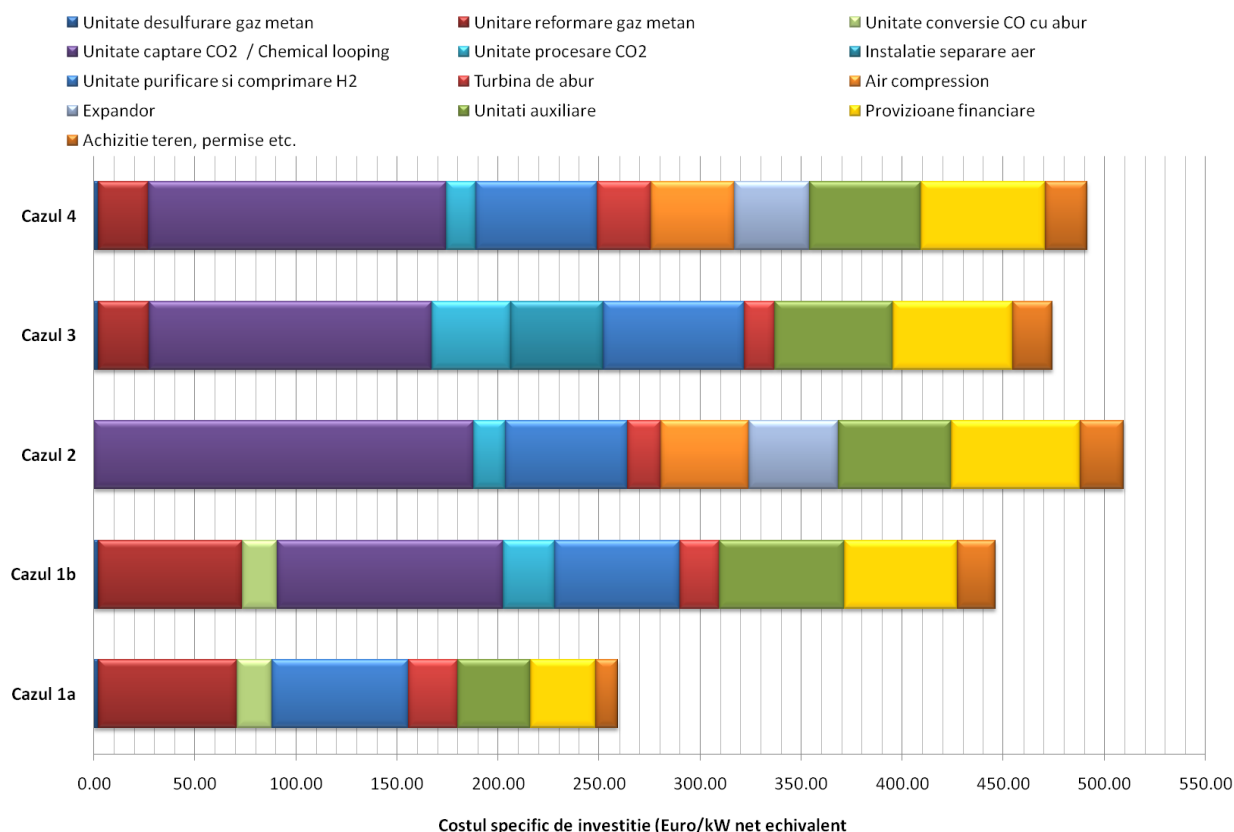


Figura 2. Costurile specifice de investiție pentru sistemele evaluate de producere a hidrogenului

După cum se poate observa sistemele de conversie de tip ciclu chimic au un cost specific al investiției puțin mai mare (circa 6 - 15%) decât sistemul convențional de reformare catalitică și captare CO₂ prin absorbție gaz-lichid dar după cum se va observa în continuare acest lucru este contrabalansat de eficiența energetică și rata de captare superioare.

Costurilor de operare și întreținere (operational & maintenance - O&M) au două componente importante: (i) costurile fixe care acoperă costurile de întreținere ale instalației ca fiind un anumit procent din costurile de capital, costurile cu forța de muncă directă și costuri administrative (30% din costurile cu forța de muncă directă și (ii) costurile variabile de operare acoperă următoarele componente: costurile cu materiile prime principale și auxiliare, apă demineralizată și apă de răcire / proces, costurile cu catalizatorii, costurile cu transportorul de oxigen / sorbent / solvent folosit pentru unitatea de captare CO₂, costuri cu alte chimicale necesare în procesul de producție și costuri de procesare a deșeurilor rezultate din procesul de fabricație. Figura 3 prezintă variația costurilor de operare și întreținere pentru sistemele evaluate.

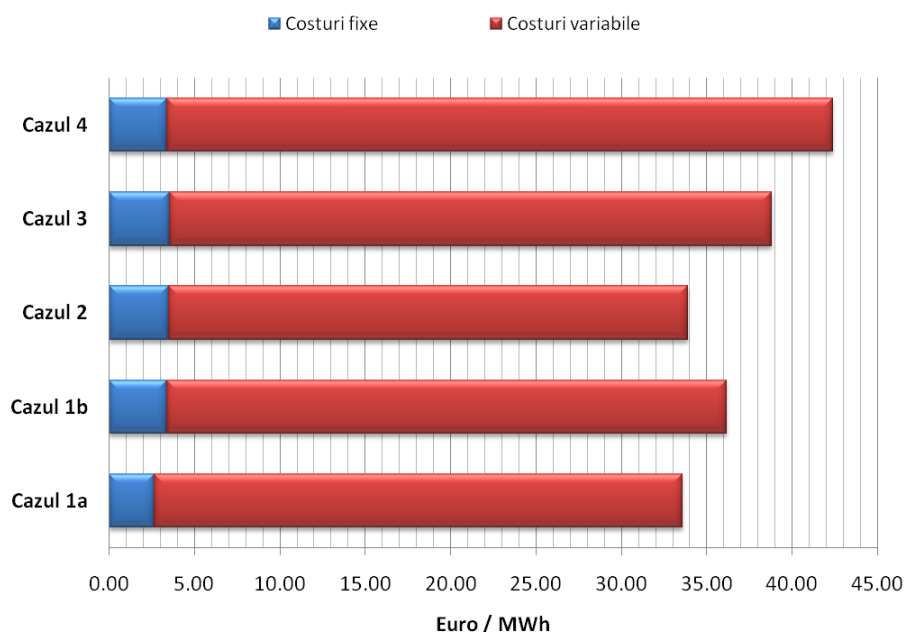


Figura 3. Costurile de operare și întreținere pentru sistemele evaluate de producere a hidrogenului

Pe baza costurilor de capital și de operare s-a calculat costul de producție a hidrogenului (Levelised Cost Of Hydrogen - LCOH) folosind metoda valorii prezente a investiției (Net Present Value - NPV). Costul pentru evitarea emiterii CO₂ este un parametru important când se compară între ele diferite metode de captare și au fost calculate ținând cont de costul energiei electrice cu și fără captare CO₂ conform ecuației:

$$\text{Cost evitare emisii CO}_2 = \frac{LCOH_{\text{cu captare CO}_2} - LCOH_{\text{fara captare CO}_2}}{\text{Emisii CO}_2_{\text{fara captare CO}_2} - \text{Emisii CO}_2_{\text{cu captare CO}_2}} \quad (13)$$

Tabelul 5 prezintă costurile de producție a hidrogenului și cel de evitare emisii CO₂ pentru sistemele evaluate.

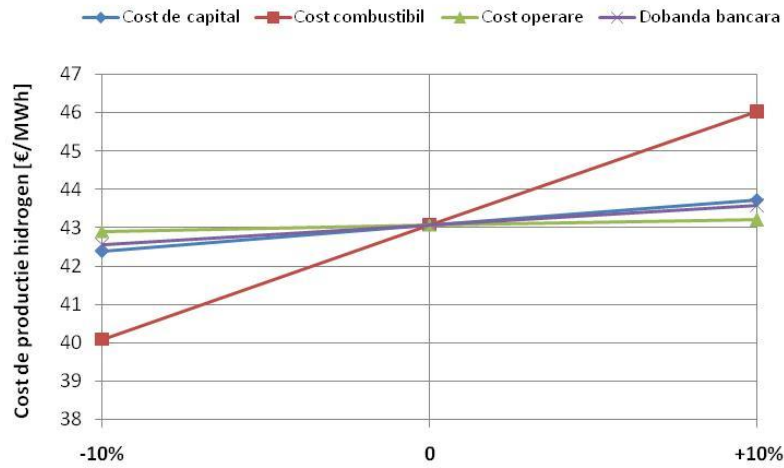
Tabelul 5. Costurile de producție a hidrogenului și cel de evitare emisii CO₂

	UM	Cazul 1a	Cazul 1b	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
Cost de producție H₂	€/MWh	42.43	44.58	41.84	45.17	50.96
Cost evitare emisii CO₂	€/t _{CO2}	-	34.32	19.46	32.45	60.35

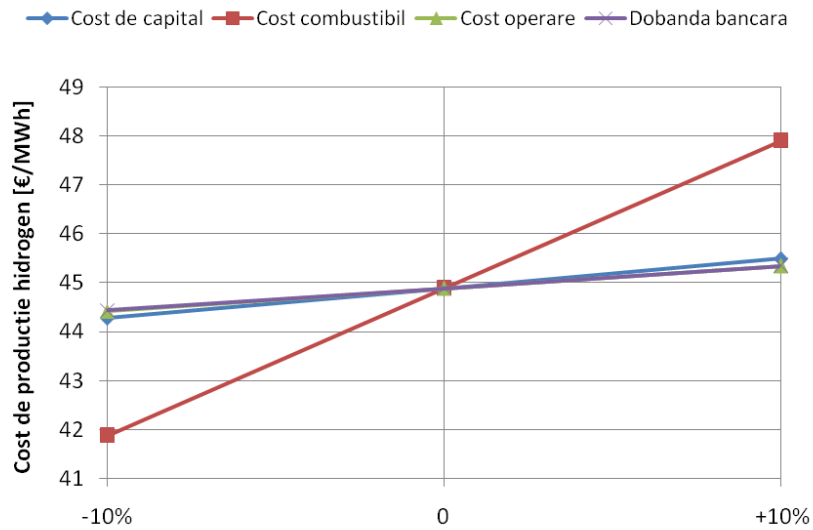
Se poate observa că tehnologia de conversia a gazului metan folosind ciclul pe bază de fier (ilmenit) are costul de producție al hidrogenului și cel de evitare a emisiilor de CO₂ cele mai mici (inclusiv în comparație cu tehnologia clasică de reformare cu vapori de apă cu și fără captare). Cazul 3 (ciclul pe bază de calciu) este și el comparabil cu tehnologia convențională iar ciclul hibrid Ca-Cu are performanțele economice mai slabe datorat în principal costului ridicat al cuprului. Aceste aspecte evidențiază încă o dată avantajele potențiale ale acestor tehnologii de conversie cu ciclul chimic.

S-au realizat și o serie de analize de sensibilitate parametrică pentru studierea influenței unor parametri importanți (de ex. costurile de capital și operare, costul combustibilului, valoarea taxei de emisie CO₂ etc.) asupra costului de producție a hidrogenului și cel de evitare a emisiilor de CO₂.

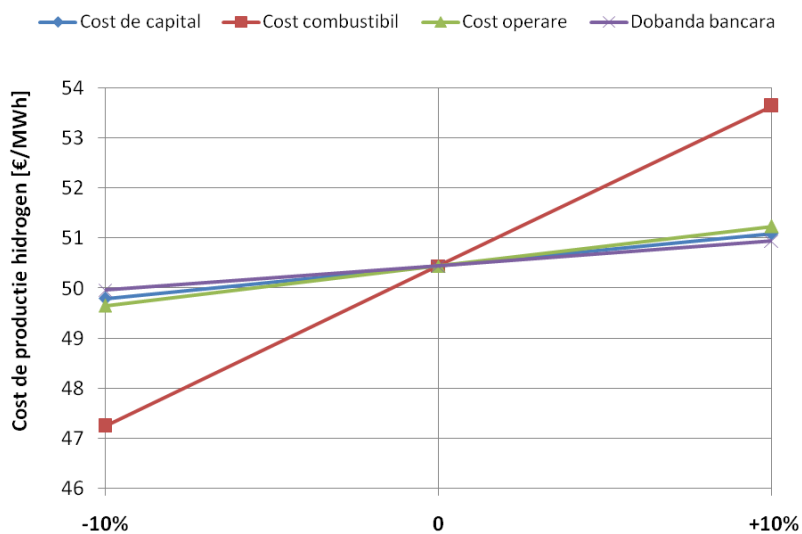
Figura 4 prezintă studiile de sensibilitate realizate privitoare la variația costului de producție cu o variație de +/-10% a costurilor de capital, a celor de operare și de combustibil și o variație de +/- 1% a dobânzii bancare pentru sistemele de conversie de tip ciclu chimic pentru producerea de hidrogen prin conversia gazului metan simultan cu captarea CO₂. Se poate observa din Figura 4 că costul combustibilului folosit (gaz metan) influențează cel mai puternic costul de producție al hidrogenului comparativ cu ceilalți parametri considerați.



Cazul 2 – Obținerea de hidrogen prin ciclul termo-chimic cu fier (ilmenit)



Cazul 3 – Obținerea de hidrogen prin ciclul termo-chimic cu calciu (CaL)



Cazul 4 – Obținerea de hidrogen prin ciclul termo-chimic combinat Ca - Cu

Figura 4. Studii de senzitivitate a costului de producție a hidrogenului

Un aspect economic important în orice aplicație industrială este fluxul de numerar cumulat. Această analiză furnizează informații importante asupra sistemelor de ex. valoarea estimată a profitului, durata de amortizare a instalațiilor etc. Figura 5 prezintă o astfel de analiză pentru sistemele evaluate de producere a hidrogenului atât convențional (reformare catalitică) cât și prin conversia de tip ciclu chimic.

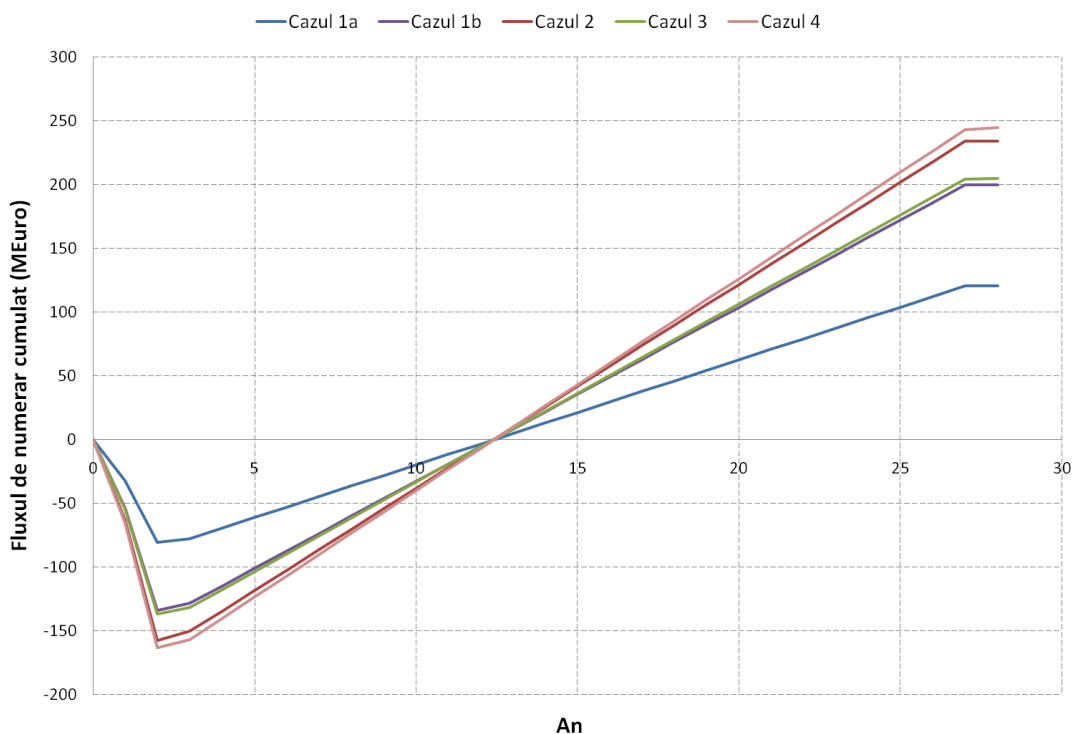


Figura 5. Analiza fluxului de numerar cumulat al instalațiilor

Se poate observa că tehnologiile de tip ciclu chimic realizează un profit mai mare decât variantele convenționale de reformare catalitică. Analiza economică mai detaliată a acestor sisteme este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: D.A. Chisalita, C.C. Cormos, *Techno-economic assessment of hydrogen production processes based on various natural gas chemical looping systems with carbon capture*, Energy, 181 (2019) 331-344.

Obiectivul 4.

Evaluarea impactului de mediu al tehnologiilor dezvoltate folosind metoda ciclului de viață (Life Cycle Assessment - LCA) cu ajutorul pachetului software GaBi. Compararea rezultatelor impactului de mediu ale tehnologiilor analizate în cadrul proiectului cu cele ale instalațiilor fără captare CO₂ sau cu captare CO₂ prin alte metode (de ex. absorbție gaz-lichid, oxi-combustie)

Evaluarea impactului asupra mediului înconjurător se poate realiza printr-o analiză de tip "Life Cycle Assessment - LCA" folosind pachete software special concepute în acest scop. Un astfel de instrument software este produs de firma Thinkstep, soft-ul fiind cunoscut sub denumirea de GaBi. În prezentul proiect s-au folosit diferite versiuni ale acestui soft, cea mai recentă dintre ele fiind versiunea 8.

Analizele de tip LCA sunt folosite pentru evaluarea impactului asupra mediului înconjurător a unui anumit produs sau a unei instalații industriale. Această evaluare se bazează pe o inventariere riguroasă a principalelor fluxuri de materiale și energie de intrare și ieșire din instalație, evaluarea potențialului impact asupra mediului precum și interpretarea rezultatelor obținute din inventarierea acestor date. Analizele LCA iau în considerare impacturile și resursele utilizate de-a lungul întregului ciclu de viață al produsului sau instalației. Ciclu de viață cuprinde etape clar definite cum ar fi: lanțul de aprovizionare/ achiziție a materiilor prime, etapa de producție și utilizare precum și scoaterea din uz a produsului folosit și neutralizarea/stocarea/reciclarea deșeurilor obținute în urma procesului tehnologic de fabricare a aceluși produs.

Aceste analize sunt instrumente extrem de utile pentru compararea din punct de vedere al impactului asupra mediului a diferitelor produse, tehnologii sau pentru optimizarea impactului pentru orice ciclu de fabricație.

Privitor la datele necesare realizării analizelor LCA acestea se vor baza pe date din baza de date a programului, literatura de specialitate și pe bilanțurile masice și energetice rezultate în urma modelării matematice și simulării diverselor soluții inovative pentru decarbonizarea sistemelor industriale mari consumatoare de energie prin aplicarea tehnologiilor de captare, utilizare și stocare a dioxidului de carbon.

Un ciclu de viață tipic cuprinde următoarele etape: aprovizionarea cu materii prime, prelucrarea acestora, fabricarea produsului, ambalarea acestuia, transportul, distribuția și depozitarea, utilizarea de către consumatori, eliminarea deșeurilor-scoaterea din uz (reutilizare, reciclare, recuperare, eliminare). Aceste etape au fost considerate, total sau parțial, într-o măsură mai mult sau mai puțin detaliată, în analizele LCA realizate în cadrul proiectului.

Pentru exemplificare vom prezenta succint o astfel de analiza și rezultatele obținute în cazul procesului de obținere a amoniacului. În scopul obținerii amoniacului au fost luate în discuție diverse tehnologii consacrate sau inovative de fabricație a acestui produs, tehnologii care au fost combinate cu diverse metode de captare ale dioxidului de carbon. O analiză detaliată a rezultatelor de mediu obținute este prezentată în articolul publicat în cadrul proiectului: *Environmental comparison of various ammonia production plants with carbon capture and storage*, D.A. Chisalita, L.Petrescu, C.C. Cormos, 14th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Dubrovnik, Croatia, 1 - 6 October, 2019.

Astfel, cazurile luate în considerare sunt:

Cazul 1: Sinteza amoniacului utilizând hidrogen obținut prin reformarea catalitică a gazului natural cu vapori de apă cuplată cu captarea CO₂ prin absorbție gaz-lichid (MDEA);

Cazul 2: Sinteza amoniacului utilizând hidrogen obținut prin reformarea catalitică a gazului natural cu vapori de apă cuplată cu captarea CO₂ prin absorbție gaz-lichid la temperatură joasă (NH₃);

Cazul 3: Sinteza amoniacului utilizând hidrogen obținut prin ciclul termo-chimic.

Indicatorii de mediu obținuți pentru cazurile anterior menționate sunt prezentați în Tabelul 6.

Tabelul 6. Indicatorii de mediu ai diverselor tehnologii de obținere a amoniacului cu captare dioxidului de carbon

	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
GWP	kg CO ₂ equiv./t _{NH₃}	2790,3	2801,69	374,22
FEP*10 ³	kg P eq./t _{NH₃}	3,24	3,29	4,83
ODP*10 ⁹	kg CFC-11 eq./t _{NH₃}	3,65	3,71	5,50
FDP	kg oil eq./t _{NH₃}	913,46	915,19	758,98
FETP	kg 1,4-DB eq./t _{NH₃}	0,36	0,37	0,56
HTP	kg 1,4-DB eq./t _{NH₃}	30,44	30,96	47,37
MDP	kg Fe eq./t _{NH₃}	3,29	3,15	2,66
POFP	kg NMVOC/t _{NH₃}	1,56	1,57	0,70
TETP*10 ³	kg 1,4-DB eq./t _{NH₃}	7,70	7,87	9,90

Așa cum reiese din rezultate, *Cazul 3* are cea mai scăzută valoare a încălzirii globale (GWP - Global Warming Potential) aceasta fiind cu 95,6% mai mică decât valoarea obținută în *Cazul 1*. Figura 6 ilustrează contribuțiile diverselor sub-procese la încălzirea globală.

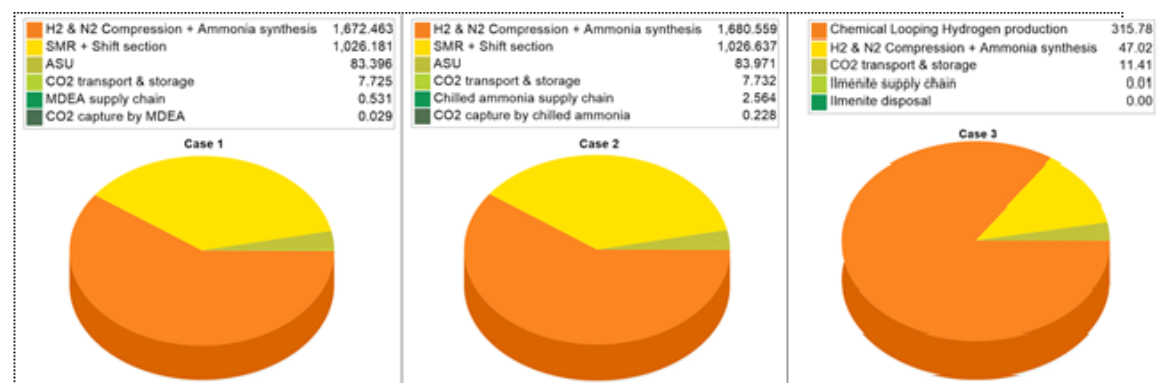


Figura 6. Contribuția diverselor sub-procese la încălzirea globală

Așa cum se poate observa din Figura 6, în primele două cazuri, cea mai semnificativă contribuție la încălzirea globală se datorează procesului de reformare catalitică a gazului natural cu vapori de apă. În cel de-al treilea caz distribuția gazului natural influențează semnificativ valoarea indicelui de încălzire globală. Totodată, procesele de comprimare ale hidrogenului și azotului, materii prime în sinteza amoniacului, joacă un rol important în valoarea finală a indicelui GWP.

Considerând ceilalți indicatori de mediu prezentați în Tabelul 6 se pot trage următoarele concluzii: nu există diferențe semnificative din punctual de vedere al impactului asupra mediului înconjurător între cele două cazuri bazate pe absorbția gaz-lichid (Cazul 1 și Cazul 2). Micile diferențe dintre cele două cazuri anterior menționate se datorează lanțurilor de distribuție ale solvenților (MDEA în *Cazul 1*, respective NH_3 în Cazul 2) precum și proceselor de degradare a solvenților implicate în procesul de absorbție.

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

