

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

Acest raport științific prezintă rezultatele obținute, în cadrul proiectului: “Integrarea metodelor de intensificare a proceselor cu strategii de reglare avansată pentru îmbunătățirea performanțelor sistemelor de captare CO₂ (CONTROLCO₂)”, cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0632, nr. contract: PCE 181 / 2021. Rezultatele cercetării proiectului au făcut obiectul a 10 articole științifice astfel: 9 publicate și 1 trimis spre publicare în reviste cotate ISI și 11 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzii:

Articole publicate în reviste

1. F.M. Ilea, A.M. Cormos, V.M. Cristea, C.C. Cormos, Enhancing the post-combustion carbon dioxide carbon capture plant performance by setpoints optimization of the decentralized multi-loop and cascade control system, *Energy*, 275, 2023, 127490;
2. S. Dragan, H. Lisej, F.M. Ilea, A.C. Bozonc, A.M. Cormos, Dynamic modeling assessment of CO₂ capture process using aqueous ammonia, *Energies*, 16(11), 2023, 4337;
3. C.C. Cormos, Green hydrogen production from decarbonized biomass gasification: An integrated techno-economic and environmental analysis, *Energy*, 270, 2023, 126926;
4. F.M. Ilea, S. Dragan, V.C. Sandu, A.M. Cormos, Performance of industrially implemented turbulent contact absorbers - A comparative study, *Chemical Engineering Research & Design*, 2023, under evaluation.
5. A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, Techno-economic and environmental assessment of flexible operation for decarbonized super-critical power plants using reactive gas-liquid absorption, *Applied Thermal Engineering*, 197, 2021, 117354;
6. I.D. Dumbrava, C.C. Cormos, A. Imre-Lucaci, A.M. Cormos, CFD modelling of supercritical water reforming of glycerol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 2022, 12147-12158;
7. A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, Integration of membrane technology for decarbonization of gasification power plants: A techno-economic and environmental investigation, *Applied Thermal Engineering*, 205, 2022, 118078;
8. F.M. Ilea, A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, Assessment of turbulent contact absorber hydrodynamics with application in carbon capture, *Chemical Engineering Journal*, 449, 2022, 137674;
9. A.C. Bozonc, A.M. Cormos, S. Dragan, C. Dinca, C.C. Cormos, Dynamic modeling of CO₂ absorption process using hollow-fiber membrane contactor in MEA solution, *Energies*, 15(19), 2022, 7241;
10. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, C. Dinca, Assessment of hybrid solvent-membrane configurations for post-combustion CO₂ capture for super-critical plants, *Energies*, 14, 2021, 5017;

Prezentări la conferințe

1. F.M. Ilea, A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, *Performance analysis of three-phase fluidized bed absorber for CO₂ capture industrial application*, 33rd European Symposium on Computer-Aided Process Engineering - ESCAPE33, Athens, Greece, 18 - 21 June 2023, published in *Computer Aided Chemical Engineering*, 52, 2023, 1693-1698;
2. A.D. Selejan, S. Dragan, A.M. Cormos, M. Dragan, C.C. Cormos, *Multi-scale modeling and techno-economic analysis of biogas catalytic reforming for hydrogen & power production with CO₂ capture feature*, 33rd European Symposium on Computer-Aided Process Engineering - ESCAPE33, Athens, Greece, 18 - 21 June 2023, published in *Computer Aided Chemical Engineering*, 52, 2023, 1367-1372;
3. F.M. Ilea, A.M. Cormos, V.M. Cristea, *Advanced control of post-combustion carbon capture plant using PI and model-based controllers*, 26th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 2023, Thessaloniki, Greece, 8 - 11 October 2023, published in *Chemical Engineering Transactions*, 103, 2023, 301 - 306;
4. C.C. Cormos, M. Dragan, L. Petrescu, S. Dragan, A.M. Cormos, S.C. Galusnyak, F.M. Ilea, A.M. Bathori, *Techno-economic evaluation of synthetic natural gas production based on biomass gasification with CO₂ capture*, 26th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES

2023, Thessaloniki, Greece, 8 - 11 October 2023, published in Chemical Engineering Transactions, 103, 2023, 7 - 12;

5. A.D. Selejan, V.C. Sandu, A.M. Cormos, M. Dragan, C.C. Cormos, CFD analysis of a packed bed reactor for green hydrogen production by biogas reforming, *26th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 2023, Thessaloniki, Greece, 8 - 11 October 2023, published in Chemical Engineering Transactions, 103, 2023, 337 - 342;*

6. F.M. Ilea, C.C. Cormos, S. Dragan, A.M. Cormos, Techno-economic implications of three phase fluidized bed absorption column applied to power generation for an intensified CO₂ capture process, *18th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 24 - 29 September 2023.*

7. F.M. Ilea, A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, Assessment of industrial applicability for three-phase fluidized bed absorption technology used for post-combustion CO₂ capture: A dynamic modelling study, *25th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 2022, Bol, Croatia, 5 - 8 September 2022;*

8. A.D. Selejan, A.M. Cormos, H.I. Lisei, C.C. Cormos, The development of 1D mathematical model of biogas steam reforming process for hydrogen production, *22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, Romania, 7 - 9 September 2022;*

9. F.M. Ilea, A.M. Cormos, V.M. Cristea, C.C. Cormos, Enhancing the post-combustion CO₂ carbon capture plant performance by setpoints optimization of the decentralized multi-loop control system, *17th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Paphos, Cyprus, 6 - 10 November 2022;*

10. A.M. Cormos, F.M. Ilea, S. Dragan, *Dynamic modeling of a three-phase gas-solid-liquid fluidized bed absorber for CO₂ capture*, 31st European Symposium on Computer-Aided Process Engineering - ESCAPE31, Istanbul, Turkey, 6 - 9 June 2021;

11. F.M. Ilea, V.M. Cristea, A.M. Cormos, Control of the CO₂ capture using the absorption and stripping system for improved performance, *24th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES 2021, Brno, Czech Republic, 31 October - 3 November 2021;*

În cadrul proiectului a fost prevăzute realizarea a trei etape cu activitățile aferente. Toate activitățile prevăzute și convenite în cadrul proiectului au fost realizate integral.

Etapa 1 - Dezvoltarea de modele matematice dinamice (în Matlab) ce descriu procesele de captare post-combustie a dioxidului de carbon și validarea modelului matematic al coloanei în strat fluidizat trifazic (gas-solid-lichid) pe baza datelor experimentale.

Act 1.1 - Dezvoltarea și simularea de modele matematice dinamice ce descriu procesele de captare a dioxidului de carbon utilizând sisteme trifazice gaz-solid-lichid în strat fluidizat, cât și sisteme cu umplutură structurată.

Act 1.2 - Evaluarea experimentală a sistemului inovativ trifazic gaz-solid-lichid în strat fluidizat pentru captarea dioxidului de carbon, în vederea validării modelului matematic dezvoltat.

Etapa 2 - Evaluarea potențialului de intensificare a procesului de captare a dioxidului de carbon utilizând un sistem trifazic gaz-solid-lichid în strat fluidizat precum și elaborarea unor strategii de control avansat pentru captarea dioxidului de carbon, în vederea îmbunătățirii performanțelor economice și protecția mediului (Task 3-4).

Act 2.1 - Evaluarea și validarea modelului matematic ce descrie procesul de captare post-combustie a dioxidului de carbon folosind sistemul inovativ trifazic gaz-solid-lichid prin modelare și simulare.

Act 2.2 - Evaluarea, utilizând modelarea și simularea, a posibilității de utilizare a glicerinei în amestec cu mono-etanolamina / hidroxid de sodiu pentru captarea dioxidului de carbon.

Act 2.3 - Evaluarea în regim de operare flexibil și dezvoltarea unui sistem de reglare eficient de tip Proportional-Integral-Derivative (PID) și Model Predictive Control (MPC) pentru reglarea proceselor de captare post-combustie a dioxidului de carbon (activitate ce se continuă și în anul III de proiect).

Etapa 3 - Evaluarea tehnico-economica si de mediu a solutiilor inovative pentru operarea flexibila a instalatie de captare a dioxidului de carbon integrata cu unitatea de productie a energiei electrice din combustibili fosili (Task 5).

Act 3.1 - Implementarea unui sistem de reglare de tip multi-level utilizand Model Predictive Control, pentru controlul proceselor de captarea a dioxidului de carbon

Act 3.2 - Evaluarea si compararea din punct de vedere tehnico-economic si de mediu, utilizand indicatori de performanta, a tehnologiilor de captare a dioxidului de carbon studiate in cadrul proiectului

Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei:

Studiul de față prezintă modelarea, simularea și reglarea procesului de captare post-combustie a dioxidului de carbon în soluții apoase de monoetanolamină, utilizând coloane cu umplutură clasice și sisteme trifazice gas-solid-lichid în strat fluidizat. Rezultatele obținute în urma simulării au fost folosite pentru a întocmi analiza tehnico-economică a proceselor implicate, precum și evaluarea din punct de vedere a impactului asupra mediului a acestora.

1. CONFIGURAȚIA CONSIDERATĂ PENTRU SISTEMUL DE CAPTARE

Coloanele cu umplutură reprezintă soluția convențională pentru captarea post-combustie a CO₂ utilizând alcanolamine. Schema fluxului tehnologic a procesului de captare a dioxidului de carbon utilizând monoetanolamină este prezentată în *Figura 1* (Ilea et al, 2021). Fluxul de gaze reziduale, cu conținut ridicat de CO₂ este alimentat la partea inferioară a absorberului și curge în contracurent cu soluția de monoetanolamină. La vârful coloanei, gazele reziduale epurate sunt eliberate în atmosferă. Soluția de amină încărcată cu CO₂, ce părăsește coloana pe la baza acesteia, trece printr-un recuperator de căldură unde se preîncălzește pe baza căldurii cedate de soluția de amină regenerată în desorber, înainte de a fi introdusă la vârful coloanei de desorbție. Soluția de amină saturată cu CO₂ și preîncălzită intră în coloana de desorbție, și curge în contracurent cu vaporii formați în reboiler. Fluxul de CO₂ recuperat se evacuează pe la vârful coloanei de desorbție și este trimis spre stocare, care este trecut printr-un schimbător de căldură și printr-un separator pentru separarea condensului format. Amina regenerată trece prin recuperatorul de căldură și printr-un schimbător de căldură suplimentar pentru răcire, apoi este introdus în vasul tampon din care se alimentează coloana de absorbtie.

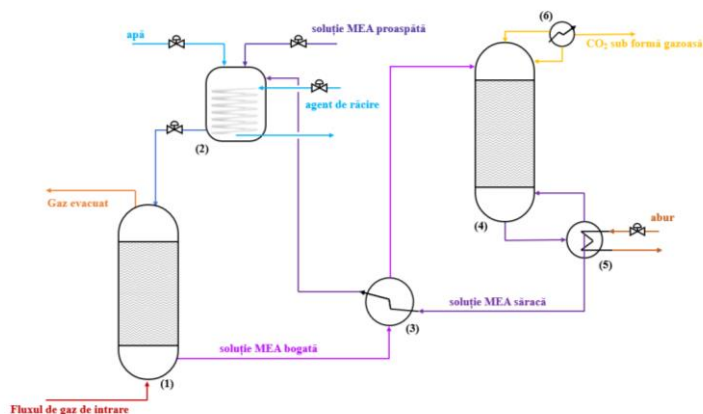


Figura 1. Diagrama procesului de captare
1 – Coloană de absorbtie, 2 – Vas tampon, 3 – Schimbător de căldură,
4 – Coloană de desorbție, 5 – Refierbător

O alternativă, la tehnologia de captare a CO₂ în coloane cu umplutură, este utilizarea unei coloane de absorbtie în strat fluidizat trifazic gas-solid-lichid. În acest caz, coloana de absorbtie are o umplutură sub formă de granule sferice din material plastic, cu densitate scăzută ce funcționează în regim de strat fluidizat. Umplutura are în esență rolul de a mări pe cât posibil suprafața de contact dintre cele două faze: cea lichidă și cea gazoasă. Transferul de masă între faza gazoasă și cea lichidă are loc „pe suprafața” peliculei de lichid formată pe corpurile de umplere. Utilizarea unui astfel de tip de coloană prezintă un potențial ridicat de intensificare a procesului de transfer de masă, datorită faptului că particulele solide, puse în mișcare de faza gazoasă, favorizează creșterea

ariei de transfer prin reînnoirea constantă a filmului de lichid ce se formează la suprafața lor. Această creștere duce la creșterea fluxului molar de CO₂ transferat și astfel, la o capacitate de prelucrare mult îmbunătățită, dar și la creșterea eficienței de absorbție.

Instalația pilot de captare a dioxidului de carbon în strat fluidizat trifazic este prezentată în *Figura 2*. Amestecul gazos bogat în CO₂ este introdus în coloana de absorbție pe la baza acesteia cu ajutorul unei suflante, iar soluția absorbantă este introdusă pe la vârful coloanei prin intermediul unei pompe. Aerul purificat este scos din coloana de absorbție, iar soluția rezultată în urma procesului este stocată într-un rezervor. De aici este preluată de o pompă și condusă spre un schimbător de căldură premergător intrării în coloana de adsorbție. Gazele rezultate sunt condensate, iar soluția absorbantă rezultată poate fi recirculată în proces (Ilea 2022).

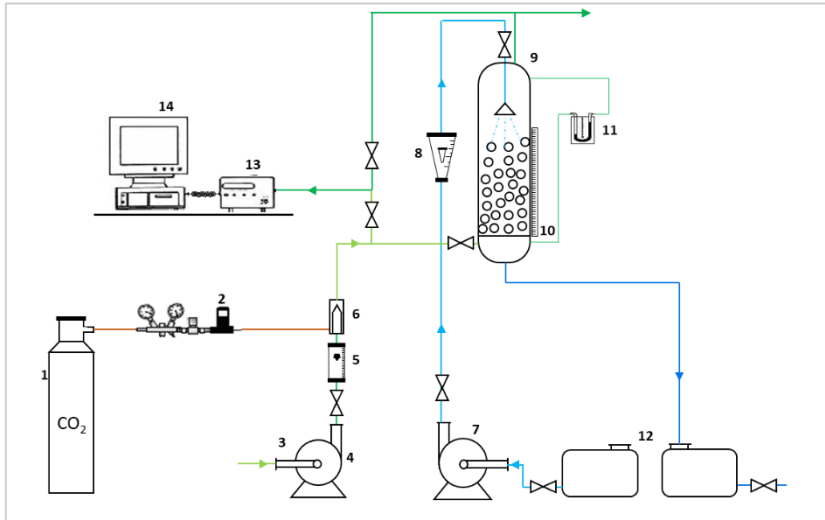


Figura 2. Configurația experimentală pentru sistemul trifazic gas-solid-lichid

1-butelie de dioxid de carbon, 2-carbon dioxide mass flow meter, 3-regulator de temperatura, 4-suflantă, 5-rotametrul de aer, 6-tub de amestecare gaze, 7-pompă de lichid, 8-rotameterul de lichid, 9-coloană de absorbție trifazică, 10-scală gradată, 11-manometru, 12-rezervor lichid, 13-analizor de gaze, 14-calculator.

2. MODELUL MATEMATIC AL PROCESULUI

Fiecare utilaj luat în considerare în studiul sistemelor de captare utilizând coloane de absorbție cu umplură este descris de un model matematic comprehensiv prezentat în Tabelul 1 (Gaspar & Cormos, 2012).

Modelul matematic utilizat în acest studiu descrie nu numai conservarea masei și energiei, ci include și ecuații ce caracterizează impactul reacțiilor chimice care au loc în diversele subunități ale sistemului, precum și fenomenele de transport, inclusiv transferul de căldură și masă.

Tabelul 1. Modelul matematic al utilajelor

Coloana de absorbție/desorbție	
Ecuatiile de conservare a masei totale	$\frac{\partial F_j}{\partial t} = -v_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial z} \pm \frac{v_j \cdot A \cdot a_e}{\rho_j} \cdot \sum (M_i \cdot N_i) \quad (1)$
Ecuatiile de conservare a masei pe componente	$\frac{\partial C_i^j}{\partial t} = -v_j \cdot \frac{\partial C_i^j}{\partial z} \pm a_e \cdot N_i \pm \vartheta_i^R \cdot N_R \quad (2)$
Ecuatiile de conservare a energiei	$\frac{\partial T_j}{\partial t} = -v_j \cdot \frac{\partial T_j}{\partial z} - \frac{N_R \cdot \Delta_R H}{\rho_G \cdot c_{pG}} + \frac{K_T^i \cdot a_e \cdot (T_G - T_L)}{\rho_G \cdot c_{pG}} - \frac{a_e}{\rho_G \cdot c_{pG}} \cdot \sum (N_i \cdot \Delta H_v^i) \quad (3)$
Vas tampon	
Ecuatiile de conservare a masei pe componente	$\frac{dC_{MEA}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \sum (F_L \cdot C_{MEA}) - \frac{C_{MEA}}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4)$
Ecuatiile de conservare a energiei	$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{V \cdot c_p} \cdot \sum (F_L \cdot c_p \cdot T) - \frac{T}{V} \cdot \frac{dV}{dt} - K_T \cdot A_T \cdot \frac{T - T_{ag}}{V \cdot \rho \cdot c_p} \quad (5)$
Schimbător de căldură	
Ecuatiile de conservare a energiei	$\frac{dT_{r/l}}{dt} = \frac{F_{r/l}}{V_{r/l}} \cdot (T_{r_{in}/l_{in}} - T_{r/l}) \pm K_T \cdot A_T \cdot \frac{T_l - T_r}{V_r \cdot \rho_r \cdot c_{pr}} \quad (6)$

Tabelul 2 prezintă informații detaliate despre principalii parametri de proces și caracteristicile echipamentelor și subunităților utilizate în instalația de captare a dioxidului de carbon, într-o coloană cu umplură.

Tabelul 2. Ipoteze de proiectare a utilajelor

Coloana de absorbție	
Parametru	Valoare
Tip umplură	Mellapack 250Y
Diametru [m]	1.5
Înălțime umplură [m]	22
Temperatură [K]	320
Presiune [bar]	1.05
Coloana de desorbție	
Parametru	Valoare
Tip umplură	Mellapack 250Y
Diametru [m]	1.3
Înălțime umplură [m]	11
Temperatură [K]	380
Presiune [bar]	1.05
Căldură refierbător [MW]	2.1
Schimbător de căldură	
Parametru	Valoare
Dimensiune manta [m]	0.3
Dimensiune tub [mm]	25 x 2
Lungime [m]	2
Vas tampon	
Parametru	Valoare
Diametru [m]	3.2
Înălțime [m]	6

Investigarea performanțelor procesului de captare a CO₂ cu ajutorul unui sistem în strat fluidizat trifazic gaz-solid-lichid a fost realizată cu ajutorul unui model dezvoltat anterior (Ilea et al., 2020) scalat la nivel industrial (Tabel 3). Pentru o mai bună descriere a hidrodinamicii procesului (în cadrul proiectului) s-au implementat, în modelul matematic, noi corelații (Tabel 4), determinate pe baza datelor experimentale, pentru estimarea vitezei minime de fluidizare, căderii de presiune în coloană și expansiunea stratului fluidizat (Ilea et al., 2022).

Tabelul 3. Modelul matematic al sistemului în strat fluidizat trifazic

Ecuatiile de conservare a masei și a energiei		Observații
$F_j^e = F_j^0 \pm w_j \cdot \frac{N_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{\rho_j}$	(7)	j – indicator de fază (gaz/lichid), l – indicator de fază pentru faza lichidă,
$\frac{dC_{CO_2}^j}{dt} = \frac{F_j^0}{w_j} \cdot C_{CO_2}^0 \cdot j - \frac{F_j^e}{w_j} \cdot C_{CO_2}^j \pm N_{CO_2} - v_r$	(8)	0 – inițial, e – ieșire
$\frac{dC_{NaOH}^l}{dt} = \frac{F_l^0}{w_l} \cdot C_{NaOH}^0 \cdot l - \frac{F_l^e}{w_l} \cdot C_{NaOH}^l - v_r$	(9)	
$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j^0}{w_j} \cdot T_j^0 - \frac{F_j^e}{w_j} \cdot T_j - \frac{\Delta H_r \cdot v_r}{\rho_j \cdot cp_j} \mp \frac{h \cdot a_e \cdot (T_l - T_g)}{(\rho_j \cdot cp_j \cdot w_j)}$	(10)	

O componentă importantă a modelului matematic este calcularea coeficienții de transfer de masă și a ariei efective de transfer (Tabelul 4).

Tabelul 4. Modelul hidrodinamic si de transfer de masă al procesului

	Observații
Coefficienții de transfer de masă	
$k_l = C_l * \left(\frac{g}{\vartheta_l}\right)^{\frac{1}{6}} * \left(\frac{D_{CO_2}^l}{S}\right)^{0.5} * w_{l_e}^{0.5}$	(11) Billet and Schultes, 1997
$k_g = C_g * \left(\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_l}\right)^{0.5} * \left(\frac{a}{S}\right)^{0.5} * D_{CO_2}^g * \left(\frac{w_{g_e}}{a * \mu_g}\right)^m * \left(\frac{\vartheta_g}{D_{CO_2}^g}\right)^n$	(12) Billet and Schultes, 1997
Aria efectivă de transfer	
$\frac{a_e}{a} = (a \cdot S)^{0.5} \cdot Re_l^{-0.2} \cdot We_l^{0.75} \cdot Fr_l^{-0.45}$	Billet and Schultes, 1997 (coloană cu umplură)
$a_e = a * e^{11.8967} \cdot \left(\frac{w_l^2}{d_e * g}\right)^{-0.0152} \cdot Fr_g^{-0.2466} \cdot Ga_l^{-0.7174}$	(13) Ilea et al., 2022 (strat fluidizat trifazic)
$N_{CO_2} = a_e * E * k_l * (C_{CO_2}^g - C_{CO_2}^i)$	(14)
Expansiunea stratului fluidizat	
$\frac{H_s}{H_0} = \left(\frac{D_c}{d_p}\right)^{0.8861} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)^{-0.3346} \cdot \left(\frac{w_g}{w_{lmf}}\right)^{-0.1172} \cdot \left(\frac{w_l}{w_{lmf}}\right)^{0.2318}$	(15) Ilea et al., 2022
Căderea de presiune, pentru sistemul în strat fluidizat trifazic	
$\Delta P = \rho_l \cdot g \cdot H_0 \cdot \left(\frac{H_s}{H_0}\right)^{-1.7372} \cdot Re_g^{1.2535} \cdot Ga_l^{-0.4632} \cdot Re_l^{0.3897} \cdot We_l^{0.8760}$	(16) Ilea et al., 2022

Parametrii procesului sunt prezentați în *Tabelul 5*

Tabelul 5. Parametrii procesului

Parametru	Coloana pilot	Coloana la scară industrială
Diametrul coloanei [m]	0.14	1
Înălțimea stratului inițial [m]	0.12	0.3 – 0.5
Înălțimea coloanei [m]	1.1	3
Diametrul particulelor solide [m]	0.01	0.05 – 0.02
Densitatea particulelor solide [kg/m ³]	170, 210, 330	100 – 500
Debit de lichid [m ³ /h]	0.1, 0.2	10-50
Debit de gaz [m ³ /h]	60 – 120	4000 – 10000

În cazul coloanei în strat fluidizat trifazic, coeficienții modelului de corelație pentru determinarea ariei efective de transfer (Ecuția 13) a fost determinată utilizând datele experimentale obținute pe instalația pilot prezentată în Figura 2. O bună corelație între valorile obținute, pentru aria efectivă de transfer, pe baza datelor experimentale și cele calculate de funcția model, a fost observată (*Figura 3*). În vederea validării modelului matematic dezvoltat, ce descrie absorbția dioxidului de carbon într-o soluție de hidroxid de sodiu utilizând o coloană de fluidizare gas-solid-lichid, rezultatele simulării procesului, exprimate în concentrația de dioxid de carbon de la ieșirea din coloana au fost comparate cu datele experimentale obținute pe instalația pilot, observându-se o bună concordanță între acestea (*Figura 4*).

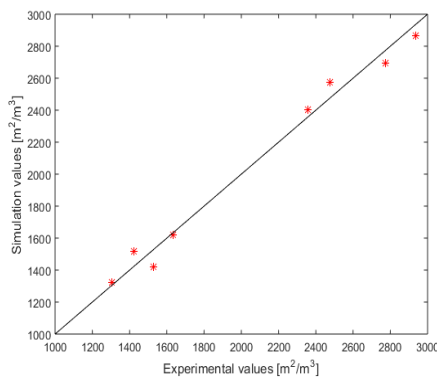


Figura 3. Aria efectivă de transfer: model vs experimental (R=0.9923)

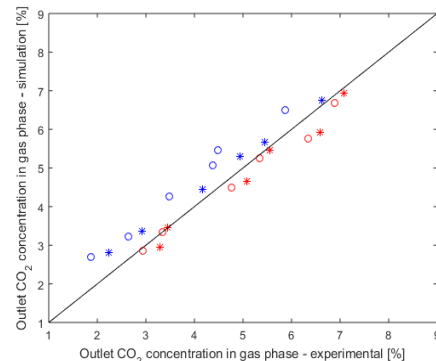


Figura 4. Concentrația CO₂ la ieșire din coloana de fluidizare: model vs experimental (R=0.9740)

Rezultatele simulărilor arată că modelul poate prezice cu exactitate comportamentul real al unor sisteme trifazice gas-solid-lichid, prin analiza căderii de presiune și a expansiunii stratului în funcție de viteza gazului (Figura 5 și 6), considerând valori constante ale densității de pulverizare a lichidului ($q_l = 13 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$) și ale densității fazei solide ($\rho_s = 210 \text{ kg}/\text{m}^3$).

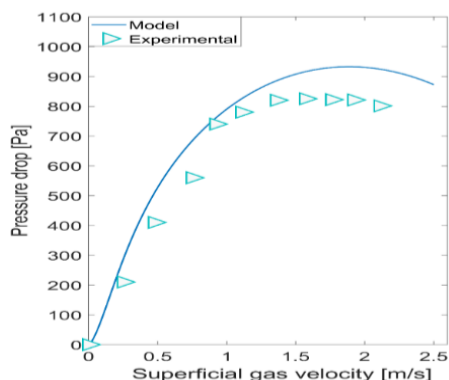


Figura 5. Căderea de presiune raportată la viteza de circulație a gazului

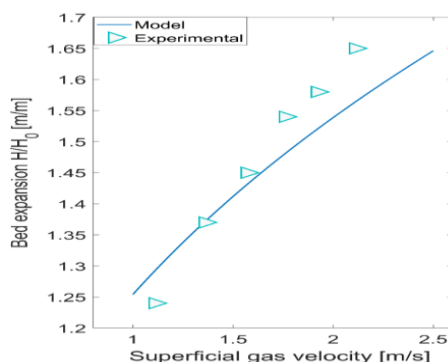


Figura 6. Expansiunea stratului fluidizat raportată la viteza de circulație a gazului

Totodată, rezultatele simularilor prezintă faptul că în cazul operării coloanei în strat fluidizat, aria efectivă de transfer este cu cel puțin un ordin de mărime mai mare decât în cazul coloanei cu umplutură structurată (Tabelul 6). Ce ce duce la creșterea fluxului de dioxid de carbon ce transferă interfața și implicit creșterea capacității de purificare a gazelor reziduale.

Tabelul 6. Comparație între coloanele de absorbție

Coloana	Aria efectivă de transfer [m^2/m^3]	Fluxul de CO_2 transferat prin interfață [kmol/s]
Strat fluidizat	1990.7	$7.9 \cdot 10^{-3}$
Strat fix*	123.26	$4.2 \cdot 10^{-4}$

*Notă: Mellapak 250Y

Utilizarea glicerinei ca și co-solvent

Neavând la dispoziție din literatură date în ceea ce privește modul în care adădirea de glicerină influențează rata de absorbție a dioxidului de carbon în amestecul absorbant, a fost efectuată o analiză a răspunsului sistemului la variația acestei concentrații. Studiul a fost efectuat pentru absorbția dioxidului de carbon în soluție apoasă de hidroxid de sodiu/monoetanolamina și glicerină. Au fost păstrați constanți toți ceilalți parametri: debitul de lichid de $200 \text{ l}/\text{h}$, viteza gazului de $2.11 \text{ m}/\text{s}$, concentrația de hidroxid de 0.5 N și concentrația inițială de dioxid de carbon în faza gazoasă de 8% - procente molare.

Concentrația de glicerină a fost variată în domeniul $0.1 - 1 \text{ M}$. Datele obținute sunt prezentate în Figura 7. Astfel se constată existența unui optim de concentrație situat în jurul valorii de 0.5 M . Utilizarea glicerolului ca și co-solvent în această concentrație duce la o îmbunătățire a ratei de captare cu 30% în amestec cu soluția apoasă de NaOH și $5-8\%$ în amestec cu soluția apoasă de MEA, conform Tabel 7.

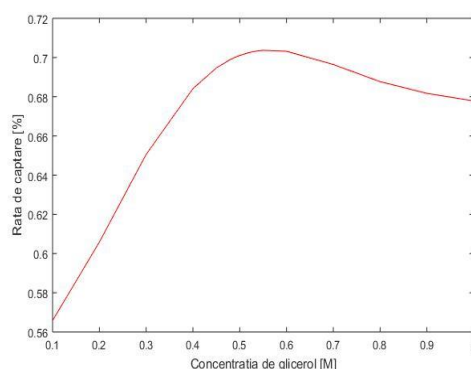


Figura 7. Influența concentrației de glicerină asupra ratei de captare CO_2

Tabelul 7. Rata de captare în diferite sisteme

$C_{CO_2}^0$ [%]	C_{NaOH}^0 [N]	Rata de captare	
		NaOH [%]	NaOH/Glicerol [%]
5	0.5	30.80	61.00
		43.60	72.60
$C_{CO_2}^0$ [%]	C_{MEA}^0 [M]	Rata de captare	
		NaOH [%]	MEA/Glicerol [%]
5	1.5	83.80	89.30
		84.64	91.57

Analiza procesului de absorbție într-un absorber în strat fluidizat la scară industrială

Modelul matematic dezvoltat, pentru sistemul de absorbție în strat fluidizat, a fost utilizat pentru a analiza performanța diferitelor configurații ale sistemului, utilizând parametri de proces prezentați în Tabelul 6. Astfel, în cazul unei coloane de absorbție la scară industrială, înălțimea stratului a fost împărțită în 3 secțiuni pentru a se asigura posibilitatea fluidizării fazei solide. Înălțimea stratului fluidizat scade cu fiecare secțiune ca răspuns la scăderea vitezei gazului (0,4 m pentru prima secțiune, 0,3 m pentru a doua secțiune, 0,2 m pentru a treia secțiune).

Pentru a analiza comportamentul acestui sistem, au fost luate în considerare mai multe cazuri care se referă la utilizarea unor dimensiuni și distribuții diferite ale particulelor pe cele 3 secțiuni ale coloanei, precum și la diferite densități ale fazei solide. Cazul de bază (a) consideră particule cu aceleași caracteristici distribuite în cele trei secțiuni ($d_p=0,05$ m, $\rho_p=500$ kg/m³). Al doilea caz (b) propune utilizarea unor particule mai mici pentru fiecare secțiune, variind de la 0,05 m pentru secțiunea inferioară la 0,03 m pentru secțiunea superioară. Al treilea caz (c) presupune o variație a densității particulelor de la 500 kg/m³ la 300 kg/m³. Fiecare caz influențează în mod diferit performanța sistemului. După cum se observă în Figura 8, o scădere a diametrului particulelor conduce la o creștere importantă a înălțimii stratului fluidizat. De asemenea, o scădere a densității ajută la obținerea unor valori mai mari ale înălțimii stratului în comparație cu cazul de bază. Acest lucru se datorează faptului că un diametru sau o densitate redusă a particulelor conduce la o valoare redusă a vitezei minime de fluidizare.

Viteza gazului are o mare influență asupra performanței sistemului, deoarece determină înălțimea stratului fluidizat. Creșterea vitezei gazului pentru toate cele trei cazuri luate în considerare determină o înălțime mai mare a acestuia (Figura 9).

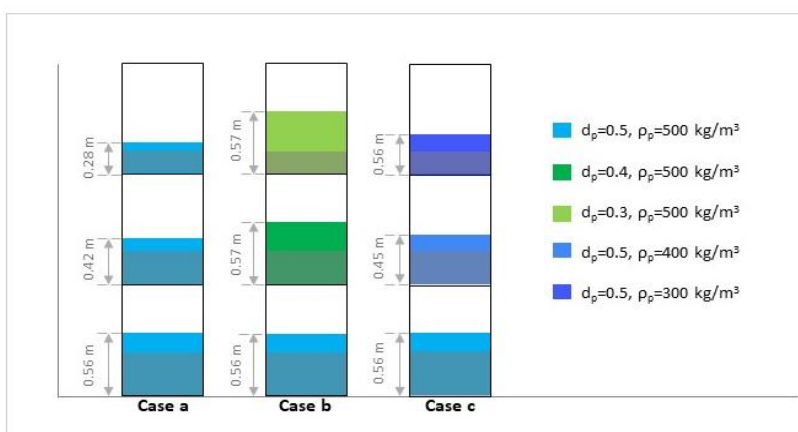


Figura 8. Influența caracteristicilor particulelor asupra înălțimii stratului fluidizat

Valoarea înălțimii stratului fluidizat este importantă atunci când ne referim la valoarea ratei de captare a dioxidului de carbon. În același timp (Figura 10), creșterea vitezei gazului duce la creșterea valorilor ratei de captare a CO₂. Devine evident că în cazul b se prezintă cea mai eficientă rată de captare datorită scăderii dimensiunii particulelor, care determină o valoare mult mai mare a înălțimii stratului fluidizat în toate secțiunile coloanei de fluidizare.

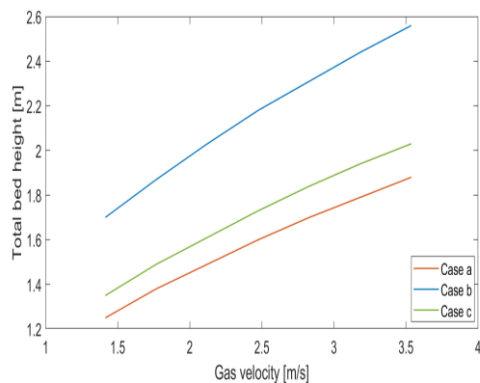


Figura 9. Influența vitezei gazului asupra înălțimii totale a stratului fluidizat

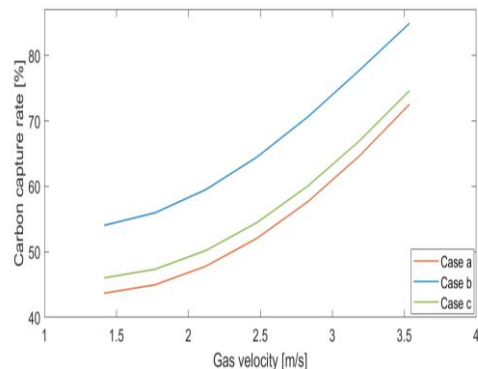


Figura 10. Influența vitezei gazului asupra ratei de captare a dioxidului de carbon

3. REGLAREA PROCESULUI

În cadrul acestui proiect s-a urmărit proiectarea unui sistem de reglare descentralizat cu mai multe bucle, pentru întreaga unitate de captare a dioxidului de carbon, ce urmărește menținerea ratei de captare a dioxidului de carbon (CC) la valoarea de referință dorită. Cele mai frecvente perturbații ale instalației de captare post-combustie a dioxidului de carbon constau în modificări ale debitului și concentrației de CO₂ din gazele de ardere. Variabilele reglate și manipulate, utilizate în acest studiu sunt prezentate în *Tabel 8*.

Tabelul 8. Buclele de reglare

Variabila controlată	Variabila manipulată	Tip regulator
Rata de captare a CO ₂	Debitul de lichid	MPC
Concentrația de MEA	Debitul de MEA proaspătă	PI
Nivelul vasului tampon	Debitul de apă	PI
Temperatura lichidului din vas tampon	Debitul de agent de răcire	PI
Temperatura lichidului în refierbător	Debitul de abur	MPC

Sistemul de reglare este proiectat în jurul unei bucle de reglare în cascadă, regulatorul principal având sarcina de a menține rata de captare la punctul de referință dorit. Bucla de reglare internă, denumită și "buclă sclav", este responsabilă de menținerea raportului debitelor molare de MEA săracă în CO₂ și dioxid de carbon care intră în sistem, la punctul de referință a regulatorului principal. Toate regulatoarele utilizează legea de reglare proporțional-integral (PI) și sunt reglate prin metoda "încercare și eroare", imitând prin acest mod reglajul experimental (He et al., 2016; Wu et al, 2020).

Un alt studiu de reglare realizat în cadrul acestui proiect adoptă o abordare hibridă, combinând elemente ale controlului descentralizat și centralizat. Este centrată în jurul unui regulator cu model predictiv (MPC), căruia i se atribuie reglarea ratei de captare a dioxidului de carbon și a temperaturii lichidului din reboiler către valori țintă, cu scopul final de a asigura performanța optimă a sistemului și eficiența energetică. În plus, strategia de control integrează o abordare special compusă pentru gestionarea rezervorului tampon, care cuprinde trei bucle distincte de control pentru reglarea concentrației de monoetanolamină (MEA) din rezervorul tampon, menținerea nivelului rezervorului tampon și controlul temperaturii rezervorului tampon. Această strategie de control este proiectată pentru a menține stabilitatea sistemului, asigurând astfel funcționarea sa fără probleme. Aceste bucle de control pot fi identificate în *Figura 11*.

Rezultatele simulării arată că la diferite perturbații ale gazelor de ardere la intrarea în proces, sistemul de reglare propus reușește să readucă variabilele de reglare la valoarea de referință, dar cu o anumită abatere. Această abatere va fi din ce în ce mai mică față de valorile de referință asumate inițial, ceea ce înseamnă că este necesară o optimizare a valorilor de referință pentru a obține cea mai bună performanță posibilă a instalației, nu numai în ceea ce privește performanța sistemului de reglare, ci și pentru a obține eficiența ratei de absorbție și pentru a reduce consumul de energie. În acest scop, au fost luați în considerare 3 indici de performanță: eroarea medie pentru reglarea ratei de captare a dioxidului de carbon (eroare definită ca diferența dintre valoarea de referință CC și valoarea CC măsurată în timpul procesului), valoarea medie a indicelui de performanță energetică

și valoarea medie a ratei de absorbție (Mechleri et al., 2017; Salvinder et al., 2019; Wang et al., 2018; Zhang et al., 2018; Chan et al., 2018;). Fiecare calcul al indice de performanță a fost efectuat pentru un interval de timp în care apare o perturbație a debitului de gaze de ardere la intrare (scenariu caracterizat de o creștere, urmată de o scădere a gazului de alimentare).

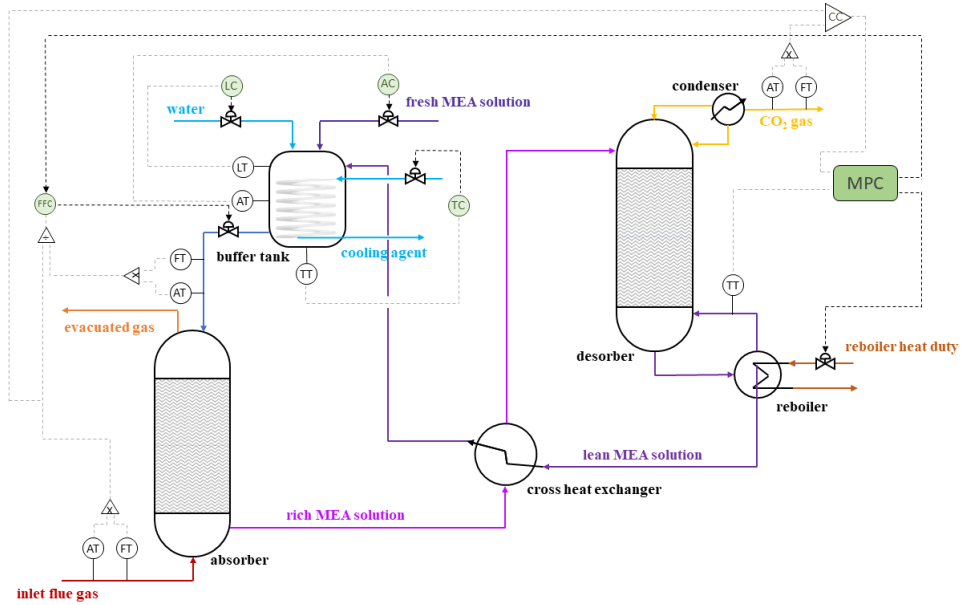


Figura 11. Diagrama procesului de captare cu strategia de control implementată

Eroarea absolută medie pentru rata de captare a CO₂ pe intervalul de timp considerat t-t₀ este prezentată în ecuația (22). Valoarea de 85% a fost considerată ca fiind punctul de referință pentru bucla de reglare CC.

$$E_{CC} = \frac{\int_{t_0}^t |85 - CC|}{t - t_0} \quad (17)$$

Indicele mediu de performanță energetică:

$$\overline{E}_P = \frac{\int_{t_0}^t E_P}{t - t_0} \quad (18)$$

Viteza medie de absorbție:

$$\overline{R}_{abs} = \frac{\int_{t_0}^t R_{abs}}{t - t_0} \quad (19)$$

Ca și indicatori de performanță a procesului de captare s-a considerat rata de captare, rata de absorbție și indicele de performanță energetică.

Rata de captare este calculată ca fiind cantitatea de CO₂ care părăsește coloana de desorbție pe cantitatea de CO₂ care intră în instalația de captare:

$$CC = \frac{CO_2(\text{captată})}{CO_2(\text{intrată în absorber})} \cdot 100 \quad (20)$$

Rata de absorbție este definită ca fiind raportul dintre cantitatea de CO₂ absorbită și cantitatea de CO₂ care intră în instalația de captare:

$$R_{abs} = \frac{CO_2(\text{intrată în absorber}) - CO_2(\text{ieșită din absorber})}{CO_2(\text{intrată în absorber})} \cdot 100 \quad (21)$$

Indicele de performanță energetică este definit ca fiind cantitatea de energie (în MJ) necesară pentru a capta un kilogram de dioxid de carbon:

$$EP = \frac{Q_r}{CO_2(\text{captured})} \quad (22)$$

Performanța sistemului de reglare propus a fost investigată în ceea ce privește capacitatea de a asigura atât respingerea perturbațiilor, cât și urmărirea punctului de referință. În plus, performanța sistemului de reglare a fost optimizată prin testarea diferitelor valori de referință pentru trei variabile reglate importante: Concentrația

de MEA în vasul tampon, temperatura vasului tampon și temperatura reboilerului. Rezultatele de performanță obținute cu punctele de referință optimizate au fost comparate cu valorile nominale, prezentate anterior și neoptimizate ale indicilor de performanță. Se dorește ca rata de captare să aibă o valoare cât mai mică posibil a erorii medii absolute pentru a se asigura o redresarea rapidă și eficientă a valorii dorite a ratei de captare în urma apariției unei perturbații. Se urmărește ca valoarea medie a ratei de absorbție să fie cât mai mare posibil, iar valoarea indicelui mediu de performanță energetică să fie cât mai mică. Cele mai reprezentative rezultate obținute sunt prezentate în *Tabel 9*.

Tabelul 9. Rezultatele indicilor de performanță

Variația valorii de referință a concentrației de MEA			
MEA de referință	E_{CC}	$\overline{R_{abs}}$	$\overline{E_P}$
1.275 M (-15%)	2.42	97.01	3.035
1.5 M (nominal)	0.46	95.57	3.033
1.725 M (+15%)	0.32	95.26	3.034
1.785 M (+19%)	0.29	94.22	3.036
1.80 M (+20%)	0.33	94.15	3.039
Variația valorii de referință a temperaturii vasului tampon			
Temperatura de referință	E_{CC}	$\overline{R_{abs}}$	$\overline{E_P}$
315 K	0.45	95.53	3.038
320 K (nominal)	0.46	95.57	3.033
325 K	0.95	95.55	3.032
Variația punctului de referință a temperaturii lichidului din reboiler			
Temperatura de referință	E_{CC}	$\overline{R_{abs}}$	$\overline{E_P}$
393.5	0.66	93.83	2.829
395 K (nominal)	0.46	95.57	3.033
398	0.33	93.45	20.38

Regulatele de tip PI utilizate pentru buclele de control ale vasului tampon sunt ajustate prin intermediul unui proces iterativ de "încercare și eroare". Acest proces implică ajustarea parametrilor regulatorului pe baza observațiilor răspunsului sistemului pentru a optimiza performanța buclelor de control. Procesul de ajustare implică analiza comportamentului sistemului în diverse condiții de operare și ajustarea setărilor regulatorului pentru a atinge obiectivele dorite de control pentru concentrația de monoetanolamină (MEA), nivelul vasului tampon și temperatura vasului tampon.

Dezvoltarea regulatorului de tip MPC implică rezolvarea unui set de probleme de optimizare pentru a determina acțiunile de control optime care vor direcționa sistemul către valorile țintă dorite pentru rata de captare a dioxidului de carbon și temperatura lichidului din reboiler. Regulatorul utilizează setul de date și modelul matematic al sistemului pentru a prezice comportamentul sistemului pe parcursul orizontului de predicție și pentru a optimiza acțiunile de control pentru a atinge obiectivele dorite. Regulatorul de tip MPC este proiectat pentru a funcționa în timp real, actualizând în mod continuu predicțiile și acțiunile de control în funcție de starea actuală a sistemului, pentru a asigura o performanță optimă și o operare eficientă din punct de vedere energetic. Regulatorul MPC este proiectat cu două intrări, care sunt rata de captare a dioxidului de carbon și temperatura lichidului din reboiler, și două ieșiri, care sunt variabilele manipulate utilizate pentru controlul sistemului. De asemenea, include șapte stări, care reprezintă stările interne ale sistemului utilizate pentru calculul predicției și controlului. Orizontul de predicție, care determină perioada de timp peste care se fac predicții viitoare, este setat la 10 pași, în timp ce orizontul de control, care determină perioada de timp peste care se aplică acțiunile de control, este setat la 2 pași, cu un interval de eșantionare de 180 de secunde.

Procesul a fost implementat și simulat utilizând Matlab/Simulink, incorporând strategia de control propusă. Rezultatele au fost evaluate pentru performanța sistemului de control, capacitatea de respingere a perturbațiilor și eficiența energetică. Această analiză a fost efectuată în cadrul unei perturbații a debitului de gaze

de ardere influent (cu o creștere/decreștere de 15%), așa cum este arătat în *Figura 12*. Acest scenariu imită modificările cererii de energie în decurs de 24 h.

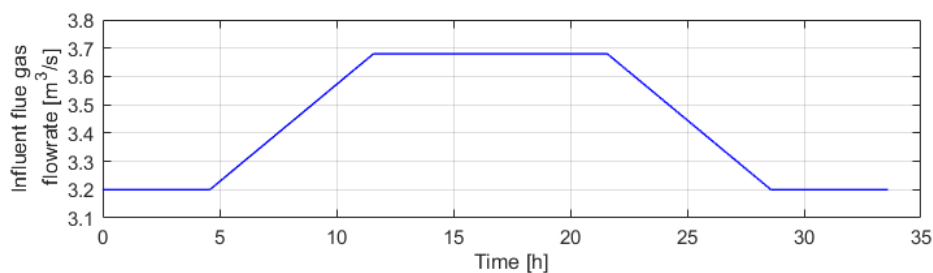


Figura 12. Perturbația asupra debitului de gaze de ardere

Conform analizei rezultatelor obținute, implementarea controlului MPC a condus la rezultate favorabile în ceea ce privește respingerea perturbațiilor și eroarea de reglare. Comparativ cu strategia de control descentralizat, tehnica MPC a facilitat o întoarcere mai rapidă la valoarea țintă, menținând în același timp o amplitudine redusă. Aceste constatări sugerează că designul hibrid de control MPC-PI reprezintă o alternativă promițătoare la abordarea de control descentralizat pentru optimizarea performanței sistemului de control. Rezultatele sunt prezentate în *Figurile 4 și 5*.

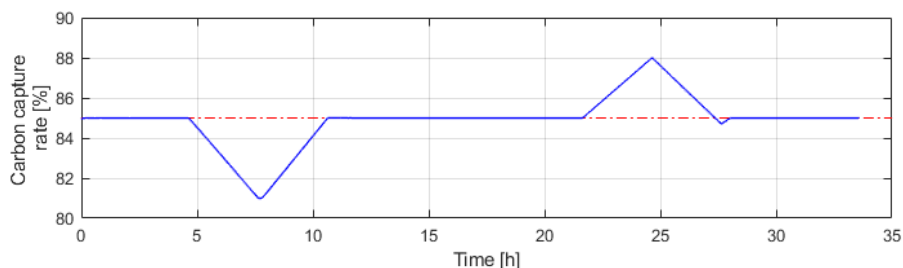


Figura 13. Evoluția ratei de captare sub acțiunea perturbației (roșu – valoarea de referință)

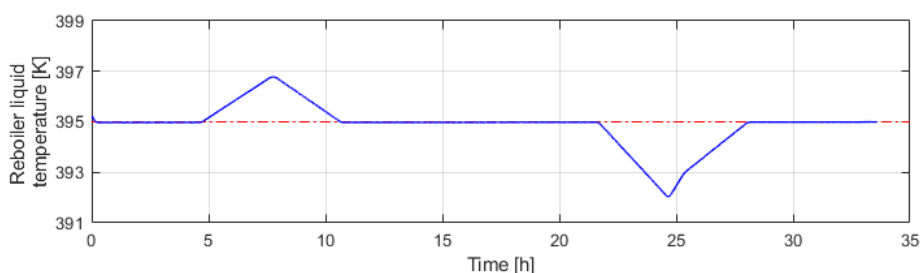


Figura 14. Evoluția temperaturii lichidului sub acțiunea perturbației (roșu – valoarea de referință)

Indicele de performanță energetică a fost menținut la valori sub 4 MJ/kgCO₂ pe tot parcursul intervalului de timp considerat, chiar scăzând odată cu creșterea debitului de gaz de ardere de la 3,1 MJ/kgCO₂ la 2,9 MJ/kgCO₂. Acest lucru demonstrează că menținerea unei rate de captare a dioxidului de carbon la valoarea de referință și a unei valori optime a temperaturii lichidului poate reduce eficient consumul de energie.

4. ANALIZA ECONOMICĂ A SISTEMULUI DE CAPTARE A CO₂ ÎN STRAT FLUIDIZAT

Pentru a asigura acuratețea calculului costului de capital al unității de captare a CO₂ din centrala generatoare de energie electrică, a fost adoptată o abordare cuprinzătoare. Aceasta a presupus evaluarea și calcularea costului de capital pentru fiecare utilaj implicat în proces, acordând atenția sporită dimensiunilor fizice, caracteristicilor de proiectare și materialelor utilizate pentru construcția lor. Caracteristici de proiectare menționate sunt prezentate în *Tabelul 10*.

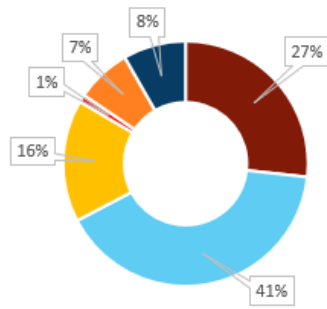
Tabelul 10. Proiectarea și caracterizarea fizică a echipamentelor implicate în proces

Utilaj	Parametru	Valoare
Coloană de absorbție în strat fluidizat	Diametru [m]	1.50
	Înălțime [m]	14.00
	Grosime [m]	0.01
	Tip de umplură	Particule sferice de plastic
	Material de construcție	Oțel inoxidabil
Coloană de absorbție în strat fix	Diametru [m]	1.50
	Înălțime [m]	24.00
	Grosime [m]	0.01
	Tip de umplură	Mellapack 250Y
	Volum strat fix [m ³]	38.85
	Material de construcție	Oțel inoxidabil
Pompă	Tip	Centrifugă
	Motor	3600 RPM
	Material de construcție	Oțel carbon
Compresor	Tip	Centrifugă
	Motor	3600 RPM
Coloană de separare gaz-lichid	Diametru [m]	1.00
	Înălțime [m]	2.00
	Grosime [m]	0.01
	Material de construcție	Oțel inoxidabil/carbon
Schimbător de căldură	Tip	Multi-tubular
	Aria suprafeței de transfer [m ²]	70.00-250.00
	Presiune [bar]	1.50-4.00
	Material de construcție	Oțel inoxidabil/carbon

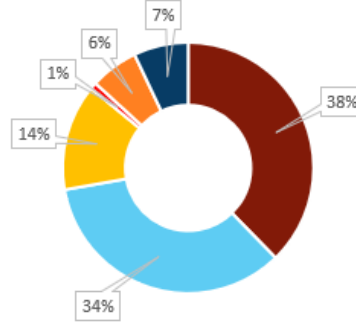
Întrucât soluția MEA utilizată în procesul de captare a CO₂ este foarte corozivă, s-a acordat o atenție deosebită utilizării unui oțel inoxidabil, în construcția unităților de echipament care intră în contact direct cu această soluție. Estimările costurilor de capital obținute în urma acestei analize iau în considerare, de asemenea, factorul de instalare pentru fiecare dintre unitățile de echipament luate în considerare, ceea ce asigură și mai mult fiabilitatea și validitatea rezultatelor obținute. Estimarea costurilor unităților de echipament a fost realizată prin utilizarea software-ului ChemCAD, cu indici CAPEX ajustați pentru a reflecta valorile anului 2022 (Chem.Eng, 2023).

Rezultatele estimării costurilor de capital sunt ilustrate în *Figura 15*. Costul total de capital necesar pentru sistemul de captare a dioxidului de carbon este o sumă a costurilor de capital asociate fiecărei componente individuale. S-a remarcat faptul că există o diferență importantă între costul de capital al utilajelor în care se efectuează absorbția, aproximativ 1.43 milioane de euro pentru coloana de absorbție cu strat fix și 0.86 milioane de euro în cazul coloanei de absorbție cu strat fluidizat trifazic. Astfel rezultă o scădere de 40% a costului de capital al coloanei de absorbție, ceea ce se traduce printr-o scădere de 15% a costului pentru întreaga unitate de captare a dioxidului de carbon. Costul total de capital al unității de captare a CO₂ cu absorbant în strat fluidizat este calculat la aproximativ 3.71 milioane de euro, ceea ce indică o reducere față de costul anticipat inițial al unității care utilizează o coloană cu strat fix de aproximativ 4.37 milioane de euro (Ilea et al., 2023).

Fluidized bed absorber capture unit



Packed bed absorber capture unit



■ Absorber ■ Desorber ■ Heat exchangers ■ Pump ■ Compressors ■ Component separators

Figura 15. Distribuția costurilor de capital pe utilajele instalației de captare a CO₂

Pentru a extrapola influența economică globală a reducerii costurilor de capital prezentate mai sus la o centrală electrică decarbonizată la scară industrială, a fost luată în considerare, ca studiu cheie, o centrală electrică cu o putere netă de 1000 MW (Cormos & Dinca, 2021). Cazul de referință, denumit Cazul 1, reprezintă o centrală de generare energie electrică integrată cu o unitate de captare a CO₂, utilizând MEA drept absorbant, bazată pe tehnologia unei coloane de absorbție în strat fix. Cazul 2 reprezintă o centrală electrică similară ca și putere, dar cu coloană de absorbție în strat fluidizat trifazat.

Principalele ipoteze economice utilizate în această analiză sunt prezentate în *Tabelul 11*.

Tabelul 11. Ipoteze economice aferente determinării costurilor de operare

Parametru economic	Valoarea
Cost solvent (MEA) [€/t]	4500
Costul apei de alimentare a boilerului [€/t]	0.11
Costul apei de răcire [€/t]	0.01
Costul de tratare a apei de alimentare a boilerului [€/lună]	45000
Costul de tratare a apei de răcire [€/1000 m ³]	2.5
Costul direct al forței de muncă [€/persoană/an]	50000
Numărul personalului de operare (direct)	90
Costul administrativ [% din costul forței de muncă directe]	30
Costul transportului și stocării CO ₂ captat [€/t]	7
Taxa pentru emisiile de CO ₂ [€/t]	80

După cum se poate observa din *Tabelul 12*, prin înlocuirea tehnologiei care presupune utilizarea coloanei de absorbție cu strat fix, cu o coloană cu strat fluidizat trifazic, există beneficii multiple ce constau în reducerea costului specific al investiției cu aproximativ 3.5% pentru întreaga centrală electrică decarbonizată și de reducerea costului de producție a energiei electrice cu aproximativ 1.8% (Ilea et al., 2023).

Tabelul 12. Parametrii economici cheie pentru centralele electrice cu unitare de captare a CO₂

Parametru	Caz 1	Caz 2
Producția netă a centralei electrice	1000 MW	1000 MW
Rata de captare CO ₂	90%	90%
Costul de investiție	2288 €/kW net	2207 €/kW net
Costul de operare și mentenanță	36.75 €/MWh	36.40 €/MWh
Costul de producție al energiei electrice	79.25 €/MWh	77.85 €/MWh

5. ANALIZA CICLULUI DE VIAȚĂ A SISTEMULUI DE CAPTARE A CO₂ ÎN STRAT FLUIDIZAT

Analiza ciclului de viață al sistemului de captare a dioxidului de carbon utilizând un absorber în strat fluidizat, realizată în studiul de față, respectă cerințele și recomandările furnizate de către Organizația Internațională pentru Standardizare (ISO) prin ISO 14040:2006 (ISO, 2006) și ISO 14044:2006 (Huijbregts et al, 2017), acoperind toate cele patru etape: (i) Definirea scopului și a domeniului de aplicare, (ii) Inventarierea ciclului de viață (LCI), (iii) Evaluarea impactului ciclului de viață (LCIA) și (iv) Interpretarea rezultatelor obținute.

Definirea scopului și a domeniului de aplicare

Scopul studiului în cauză este de a cuantifica, evalua și analiza influența pe care o are asupra mediului tehnologia de captare a dioxidului de carbon în strat fluidizat. Unitatea funcțională aleasă pentru studiul în cauză este de 1t CO₂ captat, în timp ce funcția sistemului este considerată a fii 1000 t CO₂ captat pe an. Limitele sistemului pentru analiza în cauză sunt considerate a fi „gate-to-gate”, adică de la intrarea materiei prime pe poarta fabricii și până la ieșirea produsului finit din aceasta. Luând în considerare limitările geopolitice, se consideră că sistemul de captare a dioxidului de carbon în strat fluidizat este amplasat la o fabrică situată în România, iar durata de viață a sistemului este de 20 de ani.

După cum este ilustrat în Figura 16, limitele sistemului includ următoarele: (i) procese în amonte: lanțul de aprovizionare cu gaze de ardere, cel de aprovizionare cu amină și triglicol; (ii) procesele principale de captare, uscare și comprimare a dioxidului de carbon; (iii) procese în aval: stocarea CO₂, eliminarea emisiilor.

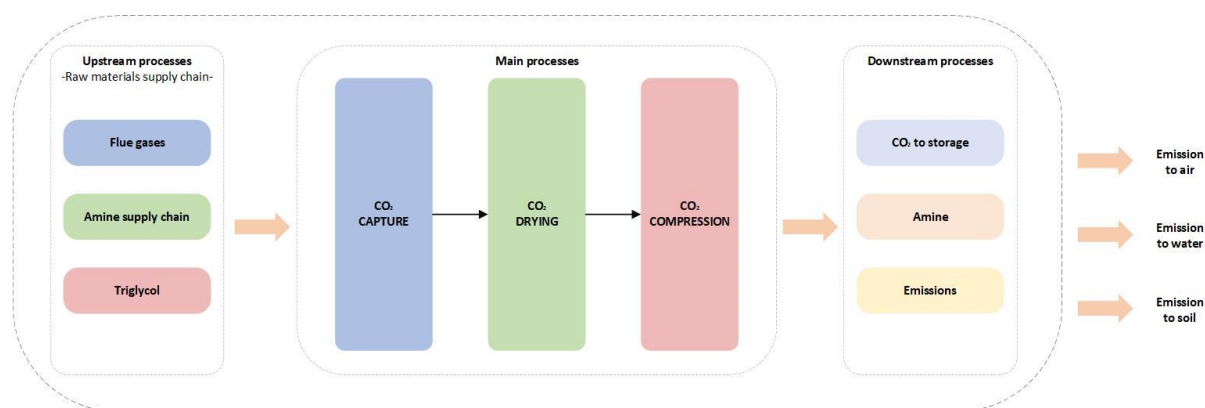


Figura 16. Limitele sistemului analizat

Pentru a oferi concluzii și recomandări adecvate, este de o importanță majoră să se realizeze următoarele precizări ale limitelor studiului, întrucât investigația actuală nu va lua în considerare: (i) construcția și dezafectarea centralei; (ii) reparațiile și operațiunile de întreținere; (iii) construirea infrastructurii (drumuri, căi ferate etc.); (iv) instalarea sistemelor de descărcare; (v) activitățile umane asociate cu sarcinile de muncă; (vi) activități cu frecvență redusă dar de mare magnitudine, evenimente imprevizibile (evacuări accidentale, fugitive etc.).

Inventarierea ciclului de viață (LCI)

Inventarierea ciclului de viață (LCI) este a doua etapă a unei analize LCA și presupune întocmirea unui inventar care constă din fluxurile de intrare și de ieșire pentru un anumit sistem. Se realizează prin urmărirea detaliată a tuturor fluxurilor de intrare și ieșire, inclusiv a materiilor prime, a resurselor, a diverselor surse de obținere a energiei (eolian, solar, nuclear etc.), a tipurilor de apă (demineralizată, de proces, trimisă spre epurare etc.), a emisiilor în aer, apă și sol.

Seturile de date utilizate în cadrul unui studiu LCA pot fi clasificate ca fiind date primare (seturi de date colectate din interviuri, chestionare, măsurători la fața locului etc.) sau date secundare (derivate din activități de modelare și simulare, estimări, literatură științifică etc.). Studiul actual utilizează seturi de date secundare, pe baza modelelor realizate în cadrul proiectului de cercetare.

Evaluarea impactului ciclului de viață (LCIA)

Evaluarea impactului ciclului de viață (LCIA) are drept scop crearea unei legături între inventarul de fluxuri elementare pe care îl are sistemul și impactul potențial al acestora asupra mediului. În cazul categoriilor general acceptate, pentru care factorii de caracterizare au fost deja stabiliți, toate rezultatele inventarului sunt preclasificate în categorii de impact preselectate disponibile în diferite instrumente software LCA precum Sphera LCA for Experts (GaBi), SimaPRO, etc. Metoda ReCiPe de evaluare a impactului asupra mediului a fost selectată în cadrul acestui studiu. Software-ul utilizat a fost cel dezvoltat de Sphera™, LCA for Experts (înainte cunoscut drept GaBi), versiunea 10.5 (Sphera, 2023). Inventarierea ciclului de viață se realizează prin convertirea într-o serie de scoruri de impact armonizate atât la nivelul punctului intermediar (care conduce la rezultate mai precise), cât și la nivelul punctului final (care sunt mai ușor de interpretat și cu o marjă mai ridicată de eroare). Principalele categorii de impact asupra mediului luate în considerare în cadrul acestui proiect de cercetare, împreună cu descrierea și contribuțiile relevante, sunt prezentate în *Tabelul 13*.

Tabelul 13. Metoda ReCiPe – definirea categoriilor de impact

Categoria de impact	Definiția
Schimbări climatice/Potențialul de încălzire globală (GWP)	Impactul emisiilor de natură umană care măresc gradul de radiație al atmosferei, ceea ce determină creșterea temperaturii la suprafața Pământului.
Potențialul de eutrofizare a apei dulci (FEP)	Cuantificarea fosforului și a azotului din apele interne în echivalenți de fosfor.
Potențialul de epuizare a stratului de ozon (ODP)	Subțierea stratului de ozon stratosferic din cauza emisiilor antropice.
Potențialul de epuizare a combustibililor fosili (FDP)	Energia excedentară pe MJ, kg sau m ³ de combustibil fosil extras.
Potențialul de ecotoxicitate în apă dulce (FETP)	Impactul substanțelor toxice asupra ecosistemului acvatic.
Potențialul de toxicitate umană (HTP)	Impactul substanțelor toxice asupra sănătății umane.
Potențialul de epuizare a resurselor minerale (MDP)	Surplusul de energie necesar pentru extragerea viitoare a minereului.
Potențialul de formare a oxidanților fotochimici (POFP)	Formarea de compuși reactivi prin acțiunea luminii solare asupra poluanților atmosferici primari.
Potențialul de ecotoxicitate terestră (TETP)	Impactul substanțelor toxice asupra ecosistemelor terestre.

Rezultatele studiului LCA pentru sistemul de captare al dioxidului de carbon în strat fluidizat sunt prezentate în *Tabelul 14*. Au fost alese două studii de caz: *Cazul 1* se referă la captarea dioxidului de carbon utilizând o coloană de absorbție cu strat fix, în timp ce *Cazul 2* reprezintă utilizarea unui strat fluidizat pentru absorbția CO₂. Ambele situații utilizează MDEA ca și agent de captare, iar degradarea, producerea și transportul acesteia au fost incluse în studiu, alături de transportul CO₂ după captare. Se presupune că MDEA provine de la fabrica BASF din Germania și este transportată până în România utilizând rețeaua de căi ferate europene.

Tabelul 14. Rezultatele LCA

KPI	Unități de măsură	Cazul 1	Cazul 2
GWP	kg CO ₂ eq./tCO ₂ captat	172	343
FEP × 10 ³	kg P eq./tCO ₂ captat	3.36×10 ⁻³	1.04×10 ⁻⁴
ODP × 10 ⁹	kg CFC-11 eq./tCO ₂ captat	1.15×10 ⁻⁴	1.11×10 ⁻⁵
FDP	kg petrol eq./tCO ₂ captat	20.5	95.4
FETP	kg 1.4-DB eq./tCO ₂ captat	0.0272	0.023
HTP cancer	kg 1.4-DB eq./tCO ₂ captat	0.0655	0.0636
HTP non-cancer	kg 1.4-DB eq./tCO ₂ captat	4.27	1.82
MDP	kg Fe eq./tCO ₂ captat	0.418	0.0756
POFP	kg NMVOC eq./tCO ₂ captat	0.358	0.24
TETP×10 ³	kg 1.4-DB eq./tCO ₂ captat	57.6	38.4

După cum se poate observa din *Figura 17*, cazul 1 are o valoare de kg CO₂ eq./tCO₂ captat mai mică decât cazul 2. Acest fapt se datorează faptului că în aceeași condiții de operare debitele molare de CO₂ din absorberul

În strat fluidizat sunt mai mari datorită potențialului de intensificare a sistemului trifazic gaz-solid-lichid. Unitatea care contribuie cel mai mult în ambele variante este procesul efectiv de captare, producerea și transportul MDEA alături de transportul și stocarea dioxidului de carbon având un aport relativ redus.

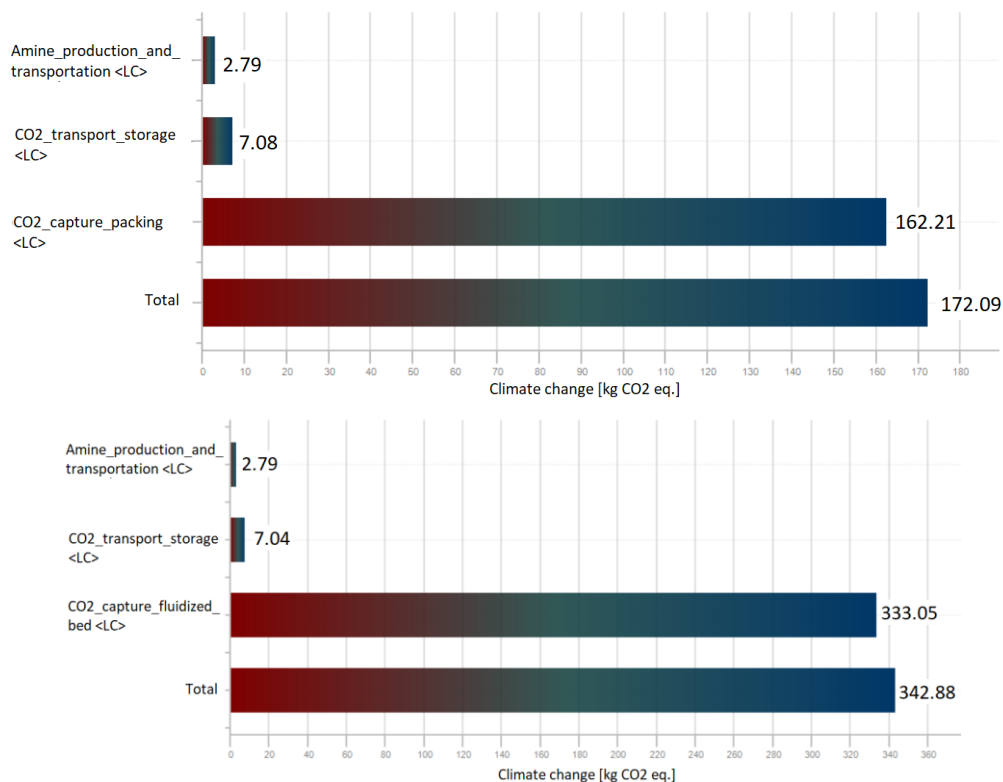


Figura 17. Potențialul de încălzire globală (GWP) pentru cazurile 1 (sus) și 2 (jos)

În Figura 18 sunt prezentate comparativ potențialul de ecotoxicitate terestră (TETP) în cele două cazuri analizate, astfel s-a constatat o înjumătățire a parametrului TETP în cazul stratului fluidizat față de sistemul de absorbție cu strat fix.

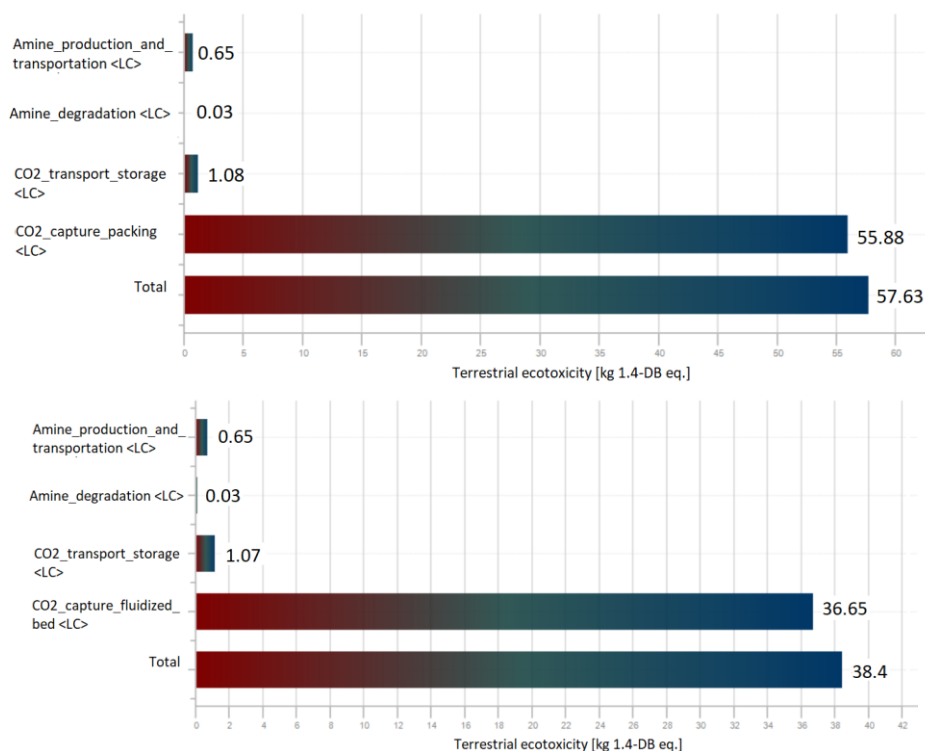


Figura 18. Potențialul de ecotoxicitate terestră (TETP) pentru cazurile 1 (sus) și 2 (jos)

6. CONCLUZII

O alternativă, la tehnologia de captare a CO₂ utilizând coloane cu umplutură, este utilizarea unei coloane de absorbție în strat fluidizat trifazic gas-solid-lichid. În acest caz, coloana de absorbție are o umplutură sub formă de granule sferice din material plastic, cu densitate scăzută ce funcționează în regim de strat fluidizat. Utilizarea unui astfel de tip de coloană prezintă un potențial ridicat de intensificare a procesului de transfer de masă, datorită faptului că particulele solide, puse în mișcare de faza gazoasă, favorizează creșterea ariei de transfer prin reînnoirea constantă a filmului de lichid ce se formează la suprafața lor. Intensificarea transferului gaz-lichid prin procesul de fluidizare duce la o creștere importantă a ariei efective de transfer de masă, la aproximativ 1000 - 1900 m²/m³, care este de 8 - 10 ori mai mare decât în cazul coloanelor cu umplutură. Creșterea ariei efective de transfer este un element cheie al stratului fluidizat trifazic, deoarece nu numai că duce la creșterea ratei de captare a CO₂, dar aduce și avantaje operaționale cheie, cum ar fi o capacitate mai mare pentru instalația de captare a CO₂. Acest lucru se datorează faptului că transferul de masă între faza gazoasă și lichidă este intensificat (o valoare de 8-10 ori mai mare pentru N_{CO2} comparativ cu coloanele cu umplutură).

În cadrul acestui proiect, s-a evaluat performanța unui coloane de fluidizare trifazică gas-solid lichid folosind un model matematic la scară pilot/ industrial comparative cu o coloană cu umplutură. Pentru o bună descriere a hidrodinamicii procesului de fluidizare, s-au implementat, în modelul matematic, noi corelații determinate pe baza datelor experimentale, pentru estimarea vitezei minime de fluidizare, căderii de presiune în coloană și expansiunea stratului fluidizat. Modelul hidrodinamic a fost validat atât în ceea ce privește expansiunea stratului fluidizat, cât și a căderii de presiune, obținându-se coeficienți de corelație de peste 0,97. Modelul matematic dezvoltat a fost utilizat pentru a analiza performanța diferitelor configurații ale sistemului, cum ar fi cazul unei coloane de absorbție la scară industrială, unde stratul de umplutură a fost împărțit în 3 secțiuni diferite, pentru a se asigura fluidizarea particulele sferice de către faza gazoasă. Utilizarea unor particule cu dimensiuni variabile determină o valoare mult mai mare a înălțimii stratului fluidizat în toate secțiunile coloanei de fluidizare ceea ce este corelat o rată de captare a CO₂ mai ridicată.

Totodată, rezultatele studiilor efectuate a evidențiat faptul că utilizarea glicerolului ca și co-solvent duce la o îmbunătățire a ratei de captare cu 30% în amestec cu soluția apoasă de NaOH și 5-8% în amestec cu soluția apoasă de MEA. Un optim al concentrației de glicerină în soluție de hidroxid de sodiu este în jurul valorii de 0.5 M.

Deasemenea, în cadrul acestui proiect s-a urmărit proiectarea unui sistem de reglare descentralizat cu mai multe bucle, pentru întreaga unitate de captare a dioxidului de carbon, ce urmărește menținerea ratei de captare a dioxidului de carbon (CC) la valoarea de referință dorită. Găsirea celor mai bune valori de referință ale regulatorului de concentrație MEA, ale regulatorului de temperatură a vasului tampon și ale regulatorului de temperatură a lichidului din reboiler în cadrul unui sistem de reglare al instalației care utilizează o buclă de reglare în cascadă pentru variabila principală (rata de captare a dioxidului de carbon) a fost obiectivul principal al acestui studiu. Astfel, s-a dorit, obținerea valorilor îmbunătățite ale celor trei indici de performanță luați în considerare: eroarea medie absolută a regulatorului de captare, indicele de performanță energetică și indicele ratei de absorbție. Analiza a fost efectuată în condițiile aplicării unor perturbații de creștere și diminuare a debitului de gaze de ardere la alimentare.

Rezultatele obținute arată interacțiunile puternice dintre variabilele instalației induse de fluxurile de recirculare și de funcționarea individuală a buclelor de reglare. Cazul cel mai favorabil al valorilor pentru punctele de referință ale buclelor de reglare conduce la o eroare medie absolută pentru rata de captare a CO₂, cu o valoare cu aproximativ 24% mai mică decât cea obținută în cazul nominal. De asemenea, aceasta îmbunătățește eficiența energetică a sistemului cu 3%, conducând la o valoare a indicelui de performanță energetică sub 3 MJ/(kg CO₂). În plus, rata de absorbție este, de asemenea, ușor crescută în acest caz, menținând o valoare de peste 92%. Rezultatele arată că strategia de reglare implementată îmbunătățește performanțele de funcționare, prezentând un răspuns eficient și flexibilitate în ceea ce privește respingerea perturbațiilor debitului de gaze de ardere, menținând în același timp performanțele ridicate ale instalației de CC post-combustie.

Utilizând rezultatele simulării procesului s-a efectuat evaluarea tehnico-economică și a impactului asupra mediului a integrării cu centralele electrice a tehnologiilor de captare a CO₂ utilizând coloane cu umplutură și în strat fluidizat trifazic. Conform studiului efectuat, prin înlocuirea tehnologiei care presupune utilizarea coloanei de

absorbție cu strat fix, cu o coloană cu strat fluidizat trifazic, există beneficii multiple ce constau în reducerea costului specific al investiției cu aproximativ 3.5% pentru întreaga centrală electrică decarbonizată și a costului de producție a energiei electrice. În urma analizei de LCA se poate concluziona faptul că pentru captarea dioxidului de carbon, folosind ca și agent de captare o alcanol amină este mai potrivită utilizarea unui absorber în strat fluidizat și în ceea ce privește condițiile de mediu, decât utilizarea unei coloane cu umplutură structurată.

Bibliografie

- Billet R., Schultes M., 1993, Predicting mass transfer in packed columns, *Chem. Eng. and Technol.* 16, p. 1-9.
- Chan, L. L. T., Chen, J., (2018). Improving the energy cost of an absorber-stripper CO₂ capture process through economic model predictive control. *Int J Greenh Gas Control*, 76, 158–166.
- Chemical Engineering - <https://www.chemengonline.com/> [Accesed: 04th March 2023]
- Cormos, C.-C., Dinca, C., Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector, *Energy*, 220, 119734, 2021.
- Gáspár, J., Cormos, A. M., 2011, Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO₂ capture, *Computers & Chemical Engineering*, 35(10), 2044 – 2052.
- He, Z., Sahraei, M. H., & Ricardez-Sandoval, L. A., 2016, Flexible operation and simultaneous scheduling and control of a CO₂ capture plant using model predictive control. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 48, 300 – 311.
- Huijbregts, M.A.J.; Steinmann, Z.J.N.; Elshout, P.M.F.; Stam, G.; Verones, F.; Vieira, M.D.M.; Hollander, A.; Zijp, M.; van Zelm, R. ReCiPe 2016 v1.1. A Harmonized Life Cycle Impact Assessment Method at Midpoint and Endpoint Level Report I: Characterization; National Institute for Public Health and the Environment: Bilthoven, The Netherlands, 2017.
- Ilea, F.M.; Dragan, S., Cormos, A.M., 2020,. "Assessment of mass transfer intensification potential for a CO₂ capture process using three-phase fluidized bed". *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 157, 108115.
- Ilea, F., Cristea, V.-M., & Cormos, A.-M., 2021, Control of the CO₂ Capture Using the Absorption and Stripping System for Improved Performance. *Chemical Engineering Transactions*, 88, 259 – 264.
- Ilea F.-M., Cormos A.M., Dragan S., Cormos C.C., (2022). Assessment of turbulent contact absorber hydrodynamics with application in carbon capture. *Chemical Engineering Journal*, 449, 137674.
- Ilea F. , Cormos C.C., Dragan S., Cormos A.M., Techno-economic implications of three phase fluidized bed absorption column applied to power generation for an intensified CO₂ capture process, 18th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), Dubrovnik, Croatia, 24 - 29 September 2023
- ISO-ISO 14040:2006; Environmental Management—Life Cycle Assessment—Principles and Framework. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2006.
- Khallaghi, N., Hanak, D. P., & Manovic, V., 2020, Techno-economic evaluation of near-zero CO₂ emission gas-fired power generation technologies: A review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 74, 103095.
- Madeddu, C., Errico, M., & Baratti, R., 2018, Process analysis for the carbon dioxide chemical absorption–regeneration system, *Applied Energy*, 215, 532 – 542.
- Mechleri, E., Lawal, A., Ramos, A., Davison, J., & Mac Dowell, N., 2017, Process control strategies for flexible operation of post-combustion CO₂ capture plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, 14 – 25.
- Salvinder, K. M. S., Zabiri, H., Taqvi, S. A., Ramasamy, M., Isa, F., Rozali, N. E. M., Suleman, H., Maulud, A., & Shariff, A. M., 2019, An overview on control strategies for CO₂ capture using absorption/stripping system. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 319 – 337.
- Sphera GaBi Software. Available online: <https://gabi.sphera.com/international/software/gabi-software/> (accessed on 10th of September 2023).
- Wang, K., Mao, Y., Chen, J., & Yu, S., 2018, The optimal research and development portfolio of low-carbon energy technologies: A study of China, *Journal of Cleaner Production*, 176, 1065 – 1077.
- Wu, X., Wang, M., Liao, P., Shen, J., & Li, Y., 2020, Solvent-based post-combustion CO₂ capture for power plants: A critical review and perspective on dynamic modelling, system identification, process control and flexible operation., *Applied Energy*, 257, 113941.
- Zhang Q., Turton R., Bhattacharyya D., (2018). Nonlinear model predictive control and H[∞] robust control for a post-combustion CO₂ capture process. *Int J Greenh Gas Control*, 70, 105–116.

IMPACTUL ESTIMAT AL REZULTATELOR OBTINUTE

În cadrul proiectului: “Integrarea metodelor de intensificare a proceselor cu strategii de reglare avansată pentru îmbunătățirea performanțelor sistemelor de captare CO₂ (CONTROLCO₂)”, cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0632, nr. contract: PCE 181 / 2021 au fost prevăzute și realizate integral trei etape cu activitățile aferente.

Pentru exemplificare, în cadrul proiectului, s-au realizat analize detaliate ale: (i) procesului de captare post-combustie a dioxidului de carbon folosind sistemul inovativ trifazic gaz-solid-lichid folosind evaluări experimentale și de modelare matematică și simulare (folosind programele Matlab și Comsol); (ii) evaluarea posibilității de utilizare a glicerinei în amestec cu mono-etanolamina / hidroxid de sodiu pentru captarea dioxidului de carbon în vederea intensificării procesului; (iii) evaluarea unui regim de operare flexibil al instalației de captare post-combustie a CO₂ integrată cu centrala termo-electrică și dezvoltarea unui sistem de reglare evoluat; (iv) evaluarea tehnico-economică și a impactului asupra mediului a proceselor de captare studiate.

Astfel:

- S-a evaluat utilizarea unor metode inovative de contact gaz-lichid, cum ar fi fluidizarea trifazică gaz-solid-lichid, care este o opțiune promițătoare, pentru intensificarea transferului de masă. În cazul stratului fluidizat, solidul este agitat riguros de fluid ceea ce duce la viteze mari de transfer de masă și căldură, și ca urmare **coloanele de fluidizare gaz-solid-lichid sunt potrivite decarbonizării unei cantități foarte mari de gaze reziduale.**
- S-a analizat posibilitatea de utilizare a unui solvent netoxic (glicerină) în amestec cu hidroxizi și amine care **ar putea rezolva problema pierderilor de solvenți, a coroziunii echipamentelor și a necesarului ridicat de energie** pentru regenerarea solvenților ceea ce ar duce la scăderea costurilor de exploatare ale instalațiilor de captare a CO₂.
- S-a urmărit proiectarea unui sistem de reglare descentralizat cu mai multe bucle de reglare automată, pentru întreaga unitate de captare a CO₂, ce urmărește menținerea ratei de captare a dioxidului de carbon (CC) la valoarea de referință dorită **în condițiile unei operări flexibile în timp a instalației de captare integrată cu centrala termo-electrică.**
- S-a efectuat **evaluarea tehnico-economică și a impactului asupra mediului** a integrării cu centralele electrice a tehnologiilor de captare a CO₂ utilizând coloane cu umplutură și în strat fluidizat trifazic;

Relevanța și impactul rezultatelor științifice s-a concretizat în articolele de specialitate publicate în reviste cu factor de impact ridicat și prezentarea la conferințe internaționale de largă vizibilitate. Astfel, din punct de vedere al activităților de diseminare al rezultatelor proiectului s-au publicat: 10 articole în reviste cotate ISI cu factor de impact ridicat (de ex. Chemical Engineering Journal – impact factor 16,744, Energy – impact factor 8,857; Applied Thermal Engineering – impact factor 6,465; International Journal of Hydrogen Energy – impact factor 7,139; Energies – impact factor 3,252) și 11 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzie și vizibilitate mare (de ex. 17/18-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems; 24/25/26-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction; 32/33rd European Symposium on Computer-Aided Process Engineering; 22-nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering).

Totodată, rezultatele obținute în cadrul proiectului sunt parte din lucrările absolvire a studenților nivel licență/materat și doctorat de la specializările de inginerie chimică din cadrul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică a Universității Babeș-Bolyai.

Prin creșterea impactului și a vizibilității rezultatelor cercetării se oferă posibilitatea de a face schimb de experiență și informație cu alte instituții din domeniu, în vederea:

- Inițierii unor noi colaborări pentru dezvoltarea și implementarea tehnologiilor de captare și utilizare a CO₂ în diferite sectoare industriale (energie, chimie și petro-chimie, metalurgie, materiale de construcții etc.);
- Depunerii de propuneri de proiecte de cercetare în vederea atragerii de surse de finanțare în cadrul competițiilor naționale și internaționale de ex.: Proiecte de transfer tehnologic, Proiecte de cercetare bilaterale, Horizon Europa, EraNet etc.;

Director de proiect
Conf.dr. Ana-Maria Cormos

