

## RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada Ianuarie – Decembrie 2023

Proiecte de cercetare exploratorie, cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0032

**Titlu proiect: Sisteme termo-chimice avansate pentru aplicații flexibile de producere și stocare a energiei cu emisii reduse de dioxid de carbon**

În anul 2023 pentru proiectul de cercetare menționat mai sus a fost prevăzute a se desfășura 2 obiective. *Aceste obiective și activitățile aferente au fost realizate în proporție de 100 %*. Rezultatele cercetării pe anul 2023 au făcut obiectul a 10 articole științifice, 6 publicate în reviste cotate ISI și 4 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzie după cum urmează:

1. D.A. Chisalita, L. Petrescu, S.C. Galusnyak, C.C. Cormos, *Environmental evaluation of hydrogen production employing innovative chemical looping technologies - A Romanian case study*, International Journal of Hydrogen Energy, 48, (2023) 12112-12128;
2. C.C. Cormos, *Deployment of integrated Power-to-X and CO<sub>2</sub> utilization systems: Techno-economic assessment of synthetic natural gas and methanol cases*, Applied Thermal Engineering, 231 (2023) 120943;
3. A.M. Cormos, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Techno-economic implications of time-flexible operation for iron-based chemical looping combustion cycle with energy storage capability*, Energy, 278 (2023) 127746;
4. S.C. Galusnyak, L. Petrescu, V.C. Sandu, C.C. Cormos, *Environmental impact assessment of green ammonia coupled with urea and ammonium nitrate production*, Journal of Environmental Management, 343 (2023) 118215;
5. A.D. Selejan, H. Lisei, A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, *Development of a multi-scale mathematical model for green hydrogen production via biogas steam reforming process*, International Journal of Hydrogen Energy, (2023) acceptat, in press;
6. V.C. Sandu, C.C. Cormos, A.M. Cormos, *Multiscale CFD modelling of syngas-based chemical looping combustion in a packed bed reactor with dynamic gas switching technology*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11 (2023) 111381;
7. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, C. Dinca, M. Sandru, *Integration of renewable energy and CO<sub>2</sub> capture and utilization technologies for decarbonization of energy intensive process industries*, 33-rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE33), 18 - 21 Iunie, 2023, Atena, Grecia, publicat în Computer-Aided Process Engineering, 52, (2023), 2775 - 2782;
8. C.C. Cormos, M. Dragan, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, S.C. Galusnyak, A.M. Bathori, *Assessment of green hydrogen production from sorption-enhanced biomass gasification with CO<sub>2</sub> capture feature*, 18-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 24 - 29 Septembrie 2023, Dubrovnik, Croatia;
9. 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 CO<sub>2</sub> capture*, 26-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'23), 8 - 11 Octombrie 2023, Salonic, Grecia, publicat în Chemical Engineering Transactions, 103, 2023, 7 - 12;
10. S.C. Galusnyak, L. Petrescu, D.A. Chisalita, C.C. Cormos, *Techno-environmental assessment of methanol production using chemical looping technologies*, 15-th International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection - SEEP 2023, London, UK, 25 - 28 July 2023.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în decursul anul 2023 este prezentată mai jos.

Obiectivul 1.

**Evaluarea tehnico-economică pentru tehnologiile termo-chimice pentru aplicații de conversie și stocare a energiei dezvoltate în cadrul proiectului în vederea estimării costurilor de capital și de operare, calcularea penalităților economice ale captării CO<sub>2</sub> și realizarea de studii de sensibilitate parametrică. Compararea rezultatelor economice ale tehnologiilor analizate în cadrul proiectului cu cele convenționale (de ex. absorbție gaz-lichid) pentru captarea CO<sub>2</sub>**

Un prim sistem analizat este cel de generare flexibilă a energiei electrice pe baza unui ciclu termo-chimic pe bază de oxizi de fier folosind gazul natural ca și combustibil. În plus, acest ciclu are și capacitatea de stocare a energiei pe baza unui sistem de stocare a transportorului de oxigen (atât în fază oxidată cât și în fază redusă). Figura 1 prezintă schemele conceptuale ale sistemului operat în condiții staționare (base-load) (stânga) sau în condiții flexibile cu stocarea energiei (dreapta).

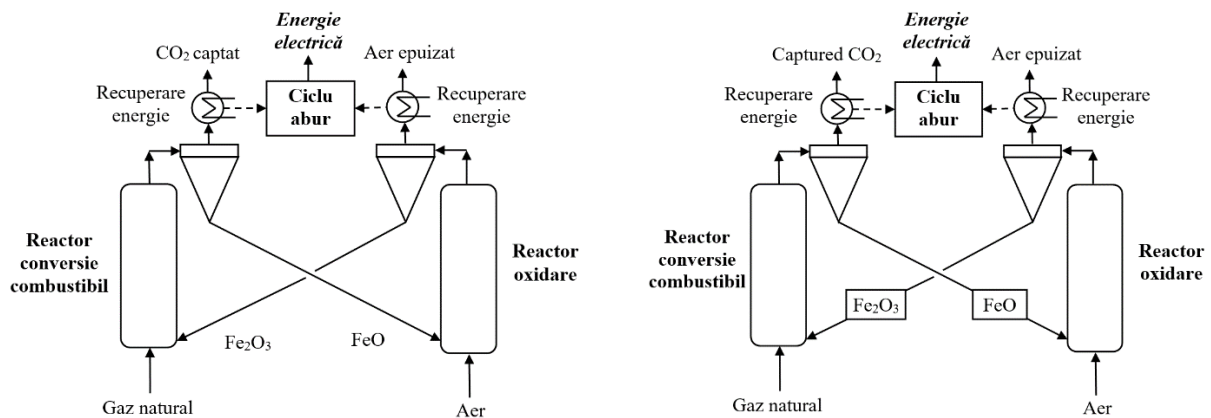


Figura 1. Sistem de producere a energiei electrice pe baza unui ciclu termo-chimic operat în condiții staționare (stânga) și flexibile în timp (dreapta)

Pentru evaluarea flexibilității în timp, s-a definit un scenariu de operare uzual pentru aceste unități în condițiile din Europa Centrală (cum este cazul României). Tabelul 1 prezintă acest scenariu de operare (variația în timp a gradului de utilizare a termocentralei) de-a lungul unui ciclu de operare săptămânal.

Tabelul 1. Variația în timp a gradului de utilizare a unei termocentrale (ciclu săptămânal)

Luni - Vineri		Sâmbătă - Duminică
6 AM – 1 PM	10 PM – 5 AM	Toată ziua
7 PM – 9 PM	2 PM – 6 PM	
100 %	50 %	50 %

Pentru acest scenariu de operare săptămânală, s-a realizat o simulare în timp a variației sarcinii termocentralei (procent din puterea instalată netă a instalației) și a capacității de stocare a transportorului de oxigen (oxygen carrier - OC) epuizat și regenerat. Figura 1 prezintă variația acestor parametri de-a lungul unei săptămâni de operare. Se poate observa că în timpul săptămânii de lucru, capacitatea de stocare transportor de oxigen regenerat se goleşte cu creșterea corespunzătoare a stocării transportorului de oxigen epuizat urmând ca la sfârșitul de săptămână procesul se inversează cu regenerarea transportorului de oxigen și pregătirea pentru un nou ciclu săptămânal.

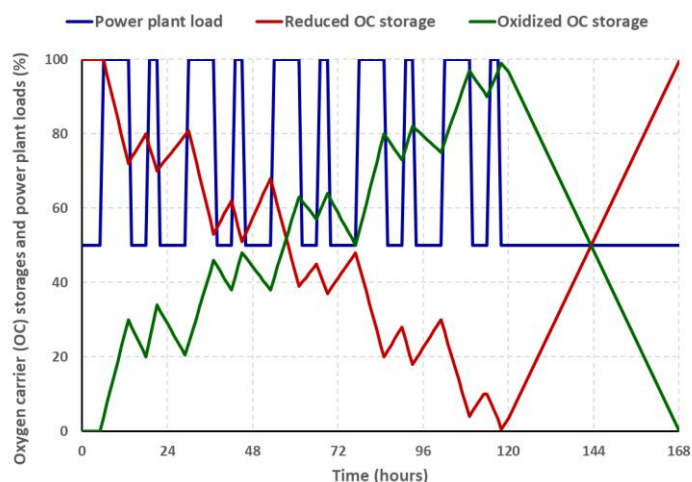


Figura 2. Variația în timp (ciclu săptămânal) a sarcinii termocentralei și a facilităților de stocare a transportorului de oxigen (oxygen carrier - OC)

Specificațiile de proiectare a principalelor sub-sisteme ale termocentralei pe baza ciclului termo-chimic folosind oxizi de fier ca și transportor de oxigen sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Specificațiile de proiectare ale instalației bazată pe ciclu termo-chimic

Combustibil folosit (gaz natural)	Compoziție (molară %): 89.00% CH <sub>4</sub> , 7.00% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 1.00% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 0.10% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , 0.01% C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , 2.00% CO <sub>2</sub> , 0.89% N <sub>2</sub> ; Putere calorică inferioară: 46.73 MJ/kg
Transportor de oxigen (OC)	Oxizi de fier (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / FeO) Rata de înlocuire a OC (make-up rate): 0.5%
Reactor de conversie a combustibilului (fuel reactor)	Conversia gazului natural: min. 99% Temperatura / presiunea de operare: 750 - 800°C / 3 bar Căderea de presiune: 0.2 bar Strat fluidizat cu transport a solidului (OC)
Compresor aer	Presiunea finală: 2.8 bar cu 85% eficiență energetică
Reactor de oxidare transportor de oxigen (OC)	Conversie transportorului de oxigen: min. 98% Temperatura / presiunea de operare: 950 - 985°C / 2.8 bar Căderea de presiune: 0.2 bar Strat fluidizat cu transport a solidului (OC)
Expandor aer epuizat	Presiune finală: 1.1 bar cu 85% eficiență energetică
Sistemul de recuperare a energiei și ciclul cu abur	Puterea generată netă: 250 MW Parametrii abur: 580°C & 120 bar / 215°C & 3 bar Eficiența turbinei de abur: 85% Presiune finală expansiune abur: 46 mbar Diferența minimă de temperatură: $\Delta T_{\min.} = 10^{\circ}\text{C}$ Căderea de presiune: 2 - 3% din presiunea de intrare
Unitatea de condiționare a CO <sub>2</sub> captat	Sistem de uscare: Tri-etilen-glicol (TEG) Presiunea finală de comprimare: 120 bar Eficiența compresorului: 85% Compoziția molară: min. 95% CO <sub>2</sub> , max. 2000 ppm CO, max. 250 ppm apă, max. 40 ppm compuși cu sulf, max. 4% N <sub>2</sub> , Ar etc.

Modelarea matematică și simularea sistemului termo-chimic de producere a energiei electrice pe baza ciclului de chemical looping folosind oxizi de fier a fost realizată cu ajutorul programului ChemCAD. Pentru optimizarea eficienței energetice a instalației s-a realizat un studiu de integrare termică folosind analiza pinch. Figura 3 prezintă prezintă curbele compozite calde și reci (Hot composite curves - HCC / Cold composite curves - CCC) pentru instalația analizată.

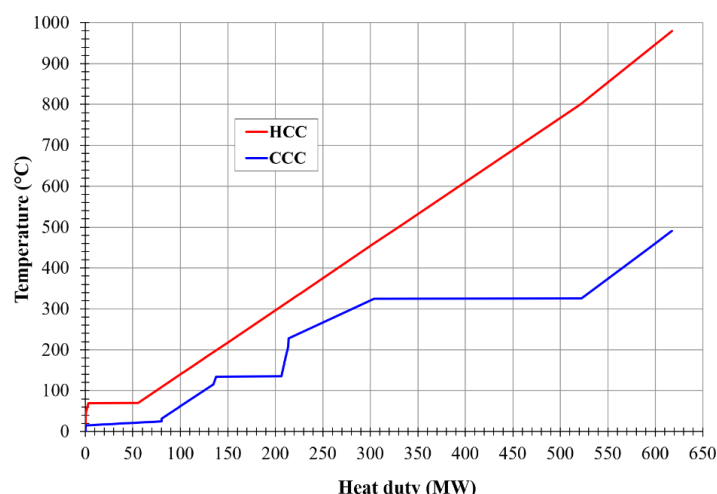


Figura 3. Analiza de integrare energetică pentru instalația de chemical looping pe bază de oxizi de fier

Bilanțurile de masă și energie rezultate din simulare au fost folosite pentru calcularea indicatorilor de performanță tehnico-economici și de mediu. Pentru analiza economică, principalele date de intrare sunt prezentate în Tabelul 3. Principalii indicatori tehnico-economici ai instalației operate în condiții staționare (base-load fără stocarea transportorului de oxigen) sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 3. Datele economice folosite pentru evaluare

Preț gaz natural	28.80 €/MWh (373.84 €/t)
Preț transportor de oxigen	1500.00 €/t
Rata de înlocuire transportor de oxigen	0.5%
Preț apă demineralizată (generare abur)	0.15 €/t
Preț apă de răcire	0.01 €/t
Costul tratării apei de răcire	0.003 €/m <sup>3</sup>
Costul tratării apei demineralizate	95000 €/lună
Numărul de persoane direct productive	64
Salariul anual mediu brut	45.00 k€/persoană/an
Costurile administrative	35% din costul de personal
Costul de întreținere (procent anual din costul de capital)	3.25%
Capitalul circulant	Aprovizionare pentru 30 zile
Factor de utilizare a instalației	90%
Rata dobanzii bancare	8.00%
Costuri de transport și stocare CO <sub>2</sub>	15.00 €/t
Taxa de emisie CO <sub>2</sub>	85.00 €/t
Durată de construcție a instalației	2 ani
Durata de viață productivă a instalației	25 ani

Tabelul 4. Principalii indicatori tehnico-economici pentru instalația operată în regim staționar

Indicator de performanță	U.M.	Valoare indicator
Consum gaz natural	t/h	43.85
Putere calorică inferioară	MJ/kg	46.73
Energia termică a gazului natural (A)	MW <sub>th</sub>	569.20
Energie electrică generată de expandor aer rezidual	MW <sub>e</sub>	145.80
Energie electrică generată de turbina de abur	MW <sub>e</sub>	196.50
Producția brută de energie electrică (B)	MW <sub>e</sub>	342.30
Compresor aer (la reactorul de oxidare)	MW <sub>e</sub>	76.44
Comprimare CO <sub>2</sub> captat	MW <sub>e</sub>	10.80
Consum pentru blocul de generare energie electrică	MW <sub>e</sub>	5.06
Total consum electricitate (C)	MW <sub>e</sub>	92.30

Producția netă de energie electrică ( $D = B - C$ )	MW <sub>e</sub>	250.00
Eficiența energetică netă ( $D/A * 100$ )	%	43.92
Rata de captare CO <sub>2</sub>	%	99.70
Emisii specifice de CO <sub>2</sub>	kg/MWh	0.28
Costul de capital (CAPEX)	M€	304.00
Costul specific de capital (CAPEX)	€/kW	1216.00
Costul de operare și întreținere a instalației	€/MWh	82.35
Costul de producere a energiei electrice	€/MWh	100.98
Costul de captare CO <sub>2</sub>	€/t	96.45
Costul de evitare a emisiilor de CO <sub>2</sub>	€/t	104.02

După cum se poate observa, sistemul analizat are performanțe promițătoare, de exemplu, eficiență energetică ridicată, rata aproape totală de captare a dioxidului de carbon, costuri de capital și operare reduse. S-au realizat și analize de senzitivitate parametrică pentru costul de producție a energiei electrice funcție de o serie de parametri economici importanți (vezi Figura 4). Se poate observa, dependența puternică a costului de generare a energiei electrice de prețul gazului natural.

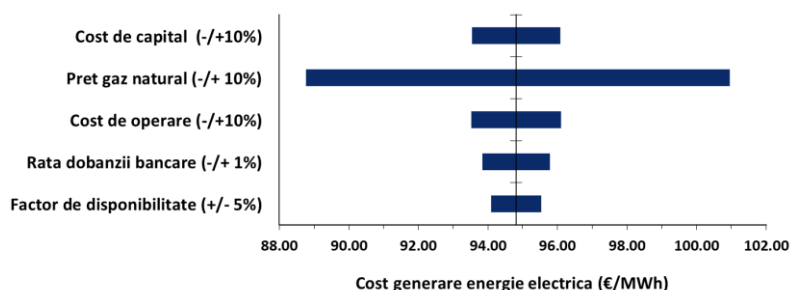


Figura 4. Analiza de senzitivitate a costului de generare energie electrică

Pentru varianta de operare flexibilă a instalației (folosind opțiunea de stocare a transportorului de oxigen atât regenerat cât și epuizat), Tabelul 5 prezintă principalii indicatori de performanță comparativ cu varianta de operare staționară (base-load). Se poate observa că operarea flexibilă a instalației aduce o scădere a indicatorilor economici ceea ce este promițător pentru implementarea în practică a acestor sisteme decarbonizate flexibile de producere a energiei electrice. Prezentarea detaliată a performanțelor acestor instalații analizate este realizată în cadrul articolului: A.M. Cormos, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Techno-economic implications of time-flexible operation for iron-based chemical looping combustion cycle with energy storage capability*, Energy, 278 (2023) 127746.

Tabelul 5. Operarea staționară vs. flexibilă a instalației de chemical looping

Indicator de performanță	U.M.	Base-load	Flexibil
Factor de proiectare a reactorului de oxidare	%	100.00	73.00
Producția brută de energie electrică	MW <sub>e</sub>	342.30	302.05
Consumul de energie electrică a instalației	MW <sub>e</sub>	92.30	89.85
Producția netă de energie electrică	MW <sub>e</sub>	250.00	212.20
Costul specific de capital (CAPEX)	€/kW	1216.00	1174.89
Costul de operare și întreținere	€/MWh	82.35	80.60
Costul de producere a energiei electrice	€/MWh	100.98	98.92
Costul de captare CO <sub>2</sub>	€/t	96.45	90.43
Costul de evitare a emisiilor de CO <sub>2</sub>	€/t	104.02	96.02

O altă analiză tehnico-economică relevantă a fost realizată pentru sistemele de captare și utilizare a CO<sub>2</sub> a vizat transformarea acestuia prin hidrogenare în gaz metan sintetic (Synthetic Natural Gas- SNG) și metanol. Hidrogenul folosit este obținut prin electroliza apei folosind surse energetice regenerabile (energie solară, eoliană). Schemele conceptuale ale acestor două sisteme sunt prezentate în Figura 5 pentru

producerea de SNG (stânga) și producerea de metanol (dreapta). Specificațiile de proiectare a celor două sisteme de utilizare a CO<sub>2</sub> folosind energie regenerabilă sunt prezentate în Tabelul 6.

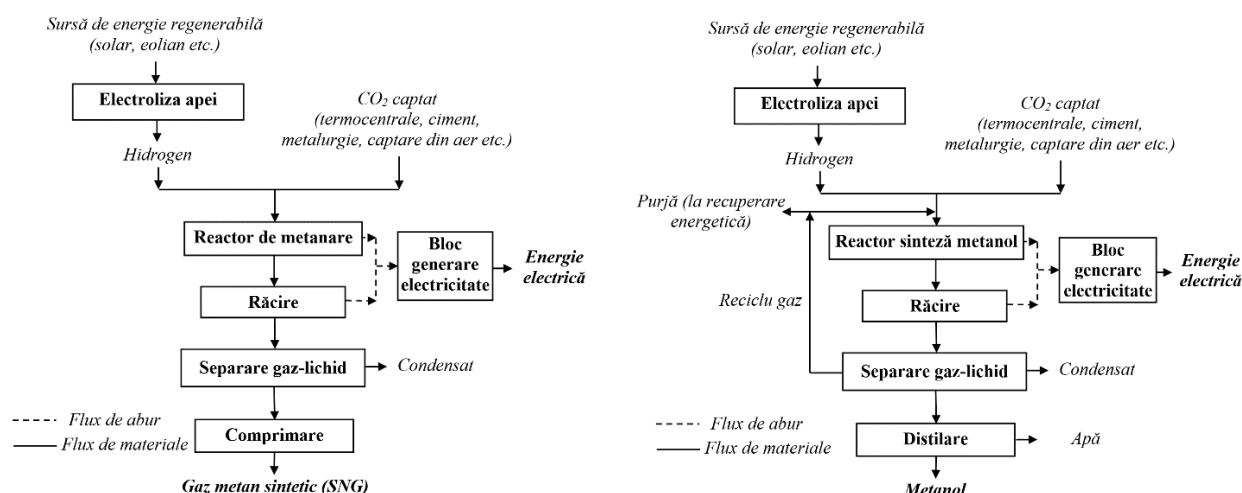


Figura 5. Sisteme de stocare a energiei regenerabile prin producerea de diverși vectori energetici: Gaz metan sintetic (stânga) și metanol (dreapta)

Tabelul 6. Specificații de proiectare pentru producerea de SNG / metanol prin hidrogenarea CO<sub>2</sub>

Unit	Parameters
Compoziția CO <sub>2</sub> captat (vol.)	99.94% dioxid de carbon, 0.05% azot, 0.01% apă
Unitatea de electroliza apei pentru producerea de hidrogen	Consumul specific de electricitate: 54 kWh/kg H <sub>2</sub> Puritatea hidrogenului: 99.90% vol.
Unitatea de comprimare a H <sub>2</sub> și CO <sub>2</sub>	Eficiența energetică: 80%
Reactorul de metanare (SNG)	Catalizator pe bază de nickel Temperatura & presiunea de operare: 300°C & 50 bar Modelul de calcul al reactorului: CINETIC Modul de operare termică: schimb de căldură (generare abur) Cădere de presiune: 1 bar
Reactorul de sinteză a metanolului	Catalizator Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Temperatura & presiunea de operare: 220°C & 80 bar Modelul de calcul al reactorului: CINETIC Modul de operare termică: schimb de căldură (generare abur) Cădere de presiune: 1 bar
Răcirea și separarea condensului	Temperatura & presiunea finală: 40°C & 48 bar Separator G-L: folosind temperatura și presiunea de intrare
Unitatea de comprimare SNG	Presiunea finală: 60 bar Eficiența energetică: 85%
Unitatea de distilare metanol	Puritate metanol: 99.9% masice Coloana de distilare 12 talere Presiunea la vârful coloanei: 1.2 bar Temperatura de alimentare: 80°C Gradul de recuperare a metanolului: 99%
Generarea de abur și ciclul de abur	Temperatura & presiunea aburului: 250-280°C & 3 bar Presiunea finală a aburului după expandare: 0.046 bar Eficiența energetică a turbinei de gaz: 86% Umiditatea aburului la ieșire din turbină: max. 10% Temperatura de intrare / ieșire a apei de răcire: 15°C / 25°C
Rețeaua de recuperare de căldură	Diferența minimă de temperatură: $\Delta T_{min.} = 10^\circ C$ Căderea de presiune: 2 - 4% din presiunea la intrare

Modelarea matematică și simularea acestor sisteme de utilizare a dioxidului de carbon și de stocare a energiei sub formă de diferiți vectori energetici a fost realizată cu ajutorul programului ChemCAD. Pentru optimizarea eficienței energetice aceste instalații au fost integrate termic folosind analiza pinch. Figura 6

prezintă prezintă curbele compozite calde și reci (Hot composite curves - HCC / Cold composite curves - CCC) pentru instalația de producere gaz metan sintetic (stânga) și metanol (dreapta).

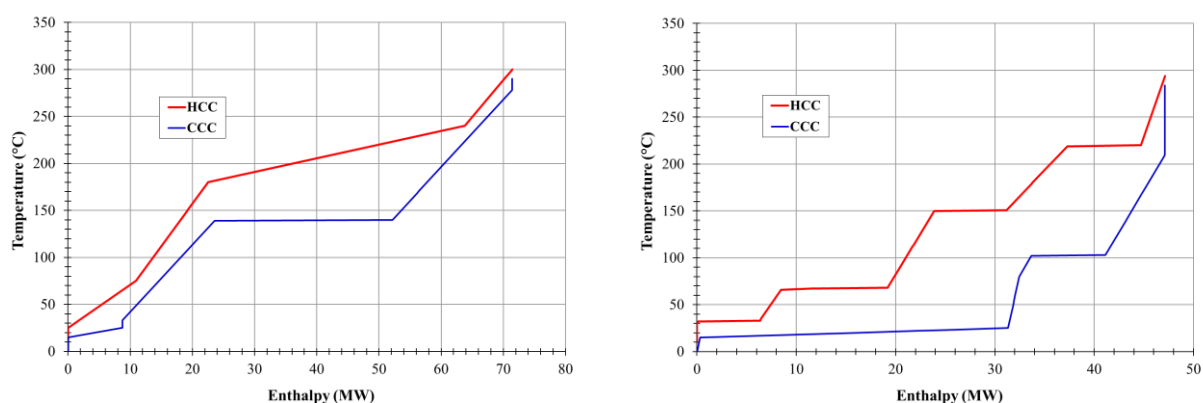


Figura 6. Curbele compozite pentru instalațiile de gaz metan sintetic (stânga) și metanol (dreapta)

Bilanțurile de masă și energie rezultate din simulare au fost folosite pentru calcularea indicatorilor de performanță tehnico-economici și de mediu. Pentru analiza economică, principalele date de intrare sunt prezentate în Tabelul 7. Principalii indicatori tehnico-economici ai instalației operate în condiții staționare (base-load fără stocarea transportorului de oxigen) sunt prezentate în Tabelul 7. Principalii indicatori tehnico-economici ai instalațiilor de producere gaz metan sintetic și metanol sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 7. Datele economice folosite pentru evaluare

Preț energie electrică (import/export)	85 €/MWh
Preț hidrogen	2333 €/t
Preț dioxid de carbon	0 €/t
Preț oxigen (produs secundar de la electroliza apei)	178 €/t
Preț catalizator metanare (SNG)	12.50 €/kg
Preț cost metanol	128.80 €/kg
Durata de funcționare a catalizatorului	2 ani (SNG) / 3 ani (MeOH)
Preț apă demineralizată (BFW)	0.10 €/t
Preț apă de răcire (CW)	0.025 €/t
Costul tratării apei de răcire	0.0025 €/m <sup>3</sup>
Costul tratării apei demineralizate	45.00 k€/lună
Personal de operare (doar pentru producția de SNG / MeOH)	20 (SNG) / 36 (MeOH)
Costul mediu anual al forței de muncă diect productive	40.00 k€
Costuri administrative, procent din costul forței de munca diecte	30%
Costuri de întreținere	2% (SNG) / 5% (MeOH)
Factor de utilizare a instalației	8000 h/an
Internal rate of return	8%
Costul de transport și stocare CO <sub>2</sub>	10 €/t
Taxa de emisii CO <sub>2</sub>	50 - 100 €/t
Durata de construcției a instalației	2 ani
Costul de capital pentru fiecare an	50%, 50%
Durata productivă de exploatare a instalațiilor	25 ani

Tabelul 8. Parametrii de performanță tehnică pentru instalațiile de obținere SNG și metanol

Indicator de performanță	UM	SNG	Metanol
Debit de CO <sub>2</sub> intrat	t/h	91.84	17.65
Rata de conversie a CO <sub>2</sub>	%	99.00	97.25
Debit de H <sub>2</sub> intrat	t/h	16.82	2.42
Rata de conversie a H <sub>2</sub>	%	98.00	100.00
Consum specific electricitate pentru electroliza apei	kWh/kg	54.00	54.00
Consum total de energie pt. producere hidrogen (A)	MW <sub>e</sub>	908.10	129.42
Producția de SNG / metanol	t/h	34.30	12.50

Puterea calorică inferioară SNG / metanol	MJ/kg	52.45	19.93
Flux termic SNG / metanol (B)	MW <sub>th</sub>	500.00	69.20
Decomprimare gaz	MW <sub>e</sub>	3.05	-3.40
Bloc generare energie electrică	MW <sub>e</sub>	29.77	4.19
Producție totală de electricitate (C)	MW <sub>e</sub>	32.82	0.79
Eficiență energetică netă (B + C/A * 100)	%	58.67	54.08
Emisii specifice de CO <sub>2</sub>	kg/kg	0.05	0.04
Costul total instalat	M€	52.28	45.50
Costul total de capital (CAPEX)	M€	74.08	63.88
Costul specific de investiție	€/t	2159.76	638.82
Costul de operare și întreținere	€/t	6.35	705.52
Costul de producție SNG / Metanol	€/t	830.86	754.97
	€/GJ	15.85	

Se remarcă că prețurile de producție a SNG și metanol sunt mai ridicate decât variantele lor fosile (mai ales în cazul metanolului) dar se estimează că odată cu creșterea prețului energiei fosile și a taxelor de emisie a CO<sub>2</sub> acestea vor devenii competitive. S-au realizat și o serie de analize de senzitivitate pentru costul de producție a gazului metan sintetic funcție de o serie de parametri economici importanți (vezi Figura 7). Se poate observa, dependența puternică a costului de generare a gazului metan sintetic de prețul hidrogenului electrolic folosit în procesul de sinteză.

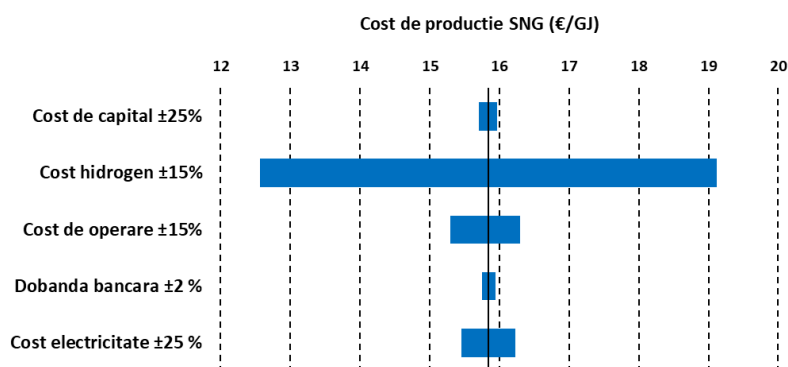


Figura 7. Analiza de senzitivitate a costului de producție a gazului metan sintetic

Pentru producerea de metanol din CO<sub>2</sub> captat, s-a evaluat influența taxei de emisii CO<sub>2</sub> asupra valorii prezente a investiției – Net Present Value NPV (vezi Figura 8). Se poate observa că NPV devine pozitiv la valori ale taxei de emisii mai mari de 220 €/t.

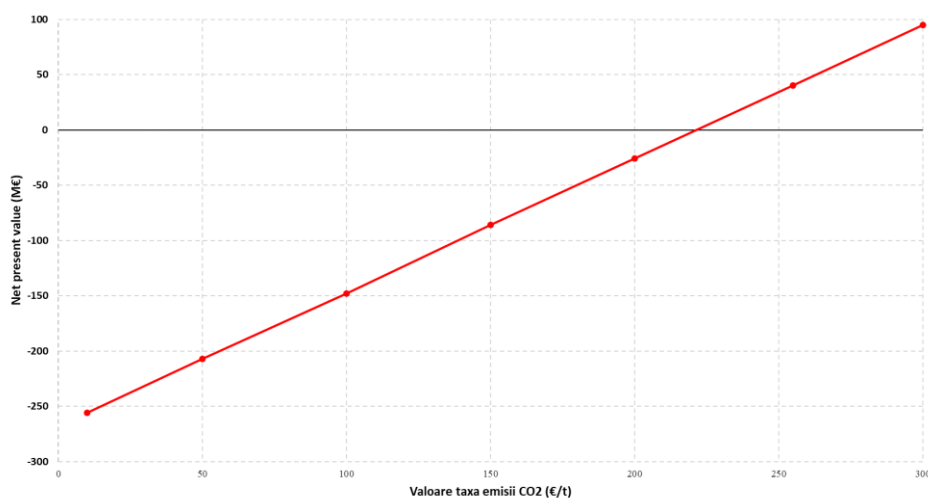


Figura 8. Variația NPV vs. valoarea taxei de emisii CO<sub>2</sub>



Prezentarea detaliată a performanțelor acestor instalații analizate este realizată în cadrul articolului: C.C. Cormos, *Deployment of integrated Power-to-X and CO<sub>2</sub> utilization systems: Techno-economic assessment of synthetic natural gas and methanol cases*, Applied Thermal Engineering, 231 (2023) 120943.

În plus față de cazurile prezentate mai sus, s-a mai realizat o serie de evaluări tehnico-economice și de impact de mediu a producerii de hidrogen decarbonizat prin reformarea catalitică a biogazului și prin gazeificarea biomasei ambele cu etapă de captare pre-combustie a dioxidului de carbon și pentru producerea de gaz metan sintetic prin gazeificarea biomasei tot cu etapă de captare pre-combustie a CO<sub>2</sub>.

Aceste analize sunt detaliate în următoarele articole diseminat în cadrul acestui proiect: (i) A.D. Selejan, H. Lisei, A.M. Cormos, S. Dragan, C.C. Cormos, *Development of a multi-scale mathematical model for green hydrogen production via biogas steam reforming process*, International Journal of Hydrogen Energy, (2023) acceptat, in press; (ii) C.C. Cormos, M. Dragan, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, S.C. Galusnyak, A.M. Bathori, *Assessment of green hydrogen production from sorption-enhanced biomass gasification with CO<sub>2</sub> capture feature*, 18-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 24 - 29 Septembrie 2023, Dubrovnik, Croația; (iii) 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 CO<sub>2</sub> capture*, 26-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'23), 8 - 11 Octombrie 2023, Salonic, Grecia, publicat în Chemical Engineering Transactions, 103, 2023, 7 - 12 și (iv) V.C. Sandu, C.C. Cormos, A.M. Cormos, *Multiscale CFD modelling of syngas-based chemical looping combustion in a packed bed reactor with dynamic gas switching technology*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11 (2023) 111381.

Obiectivul 2.

**Evaluarea impactului de mediu al tehnologiilor dezvoltate folosind metoda ciclului de viața (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 CO<sub>2</sub> sau cu captare CO<sub>2</sub> prin metode conventionale (de ex. absorbție gaz-lichid)**

Pentru exemplificarea evaluării impactului de mediu folosind metoda ciclului de viață (Life Cycle Assessment - LCA) se va considera cazul producerii de hidrogen decarbonizat folosind tehnologiile de tip chemical looping. În acest sens s-au analizat următoarele cazuri folosind gazul metan ca și materie primă:

- Cazul 1a: Reformarea catalitică cu vapori de apă fără etapă de captare CO<sub>2</sub> (Steam Methane Reforming - SMR);
- Cazul 1b: Reformarea catalitică cu vapori de apă cu etapă de captare CO<sub>2</sub> folosind absorbția chimică gaz-lichid folosind Metil-DiEtanol-Amină (SMR + MDEA);
- Cazul 2: Ciclu chimic cu un transportor de oxigen pe bază de oxizi de fier (Chemical Looping Hydrogen - CLH);
- Cazul 3: Reformarea biogazului cu sorbenți solizi pe bază de calciu (Sorption Enhanced Reforming - SER);
- Cazul 4: Ciclu chimic folosind sorbenți solizi pe bază de calciu și transportor de oxigen pe bază de oxizi de cupru (Sorption Enhanced Chemical Looping Reforming - SECLR);
- Cazul 5: Electroliza apei folosind energie electrică din surse regenerabile.

Schemele conceptuale ale cazurilor termo-chimice menționate sunt prezentate în Figura 9:

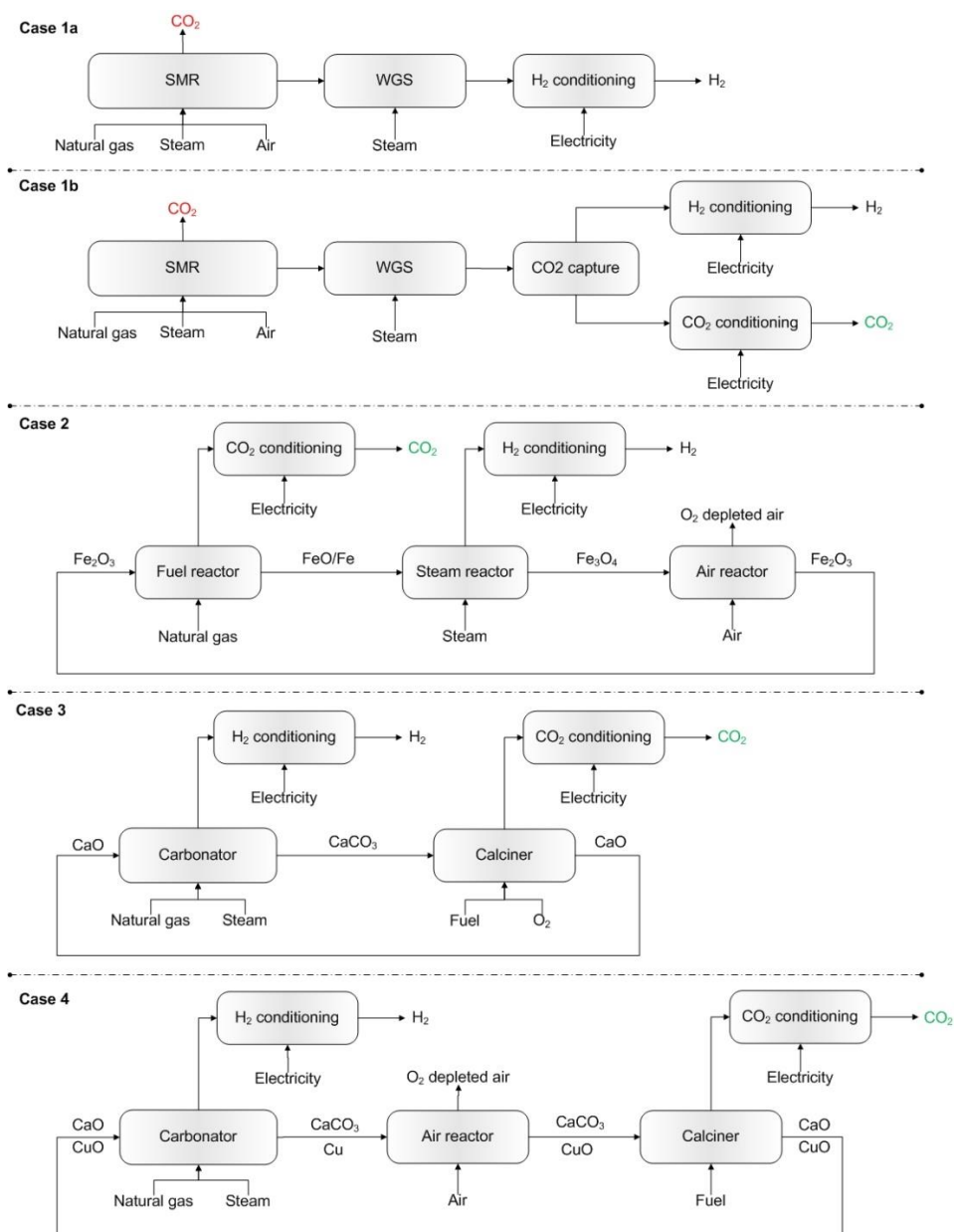


Figura 9. Sistemele termo-chimice investigate pentru obținerea hidrogenului din gaz metan

Prezentarea detaliată a caracteristicilor acestor instalații și a performanțelor acestora este realizată în cadrul articolului: D.A. Chisalita, L. Petrescu, S.C. Galusnyak, C.C. Cormos, *Environmental evaluation of hydrogen production employing innovative chemical looping technologies – A Romanian case study*, International Journal of Hydrogen Energy, 48 (2023) 12112-12128. Pentru exemplificare, Tabelul 9 prezintă principalele performanțe tehnice ale cazurilor de obținere a hidrogenului din gaz metan.

Tabelul 9. Parametrii de performanțe tehnice pentru instalațiile de obținere a hidrogenului din gaz metan

Indicator de performanță	Units	Cazul 1a	Cazul 1b	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
Energia termică gaz metan LHV (A)	$MW_{th}$	405.16	405.16	395.61	387.04	426.01
Puterea electrică brută (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 de energie a instalației (D)	$MW_e$	4.19	8.10	38.83	20.44	41.05
<b>Putere electrică netă (E = B - D)</b>	$MW_e$	<b>11.76</b>	<b>3.18</b>	<b>11.71</b>	<b>-10.96</b>	<b>11.16</b>
Eficiență energ. electrică (E/A*100)	%	2.90	0.78	2.96	-2.83	2.62
<b>Eficiența termică H<sub>2</sub> (C/A*100)</b>	%	<b>74.05</b>	<b>74.05</b>	<b>75.83</b>	<b>77.51</b>	<b>70.42</b>
<b>Eficiență energetică cumulată</b>	%	76.95	74.83	78.79	74.68	73.04
<b>Rată de captare CO<sub>2</sub></b>	%	-	<b>70.00</b>	<b>99.19</b>	<b>94.13</b>	<b>90.17</b>

Pentru analiza de impact de mediu prin metoda ciclului de viață (Life Cycle Analysis - LCA), frontierele sistemelor considerate sunt prezentate în Figura 10. Următoarele elemente nu au fost considerate în analiza LCA: i) construcția și demolarea instalațiilor; ii) repararea și întreținerea echipamentelor folosite în cadrul proceselor; iii) construcția infrastructurii pentru transportul materiilor prime; iv) diferite activități umane; v) emisii accidentale; vi) tratarea catalizatorilor uzați rezultați din procesele tehnologice.

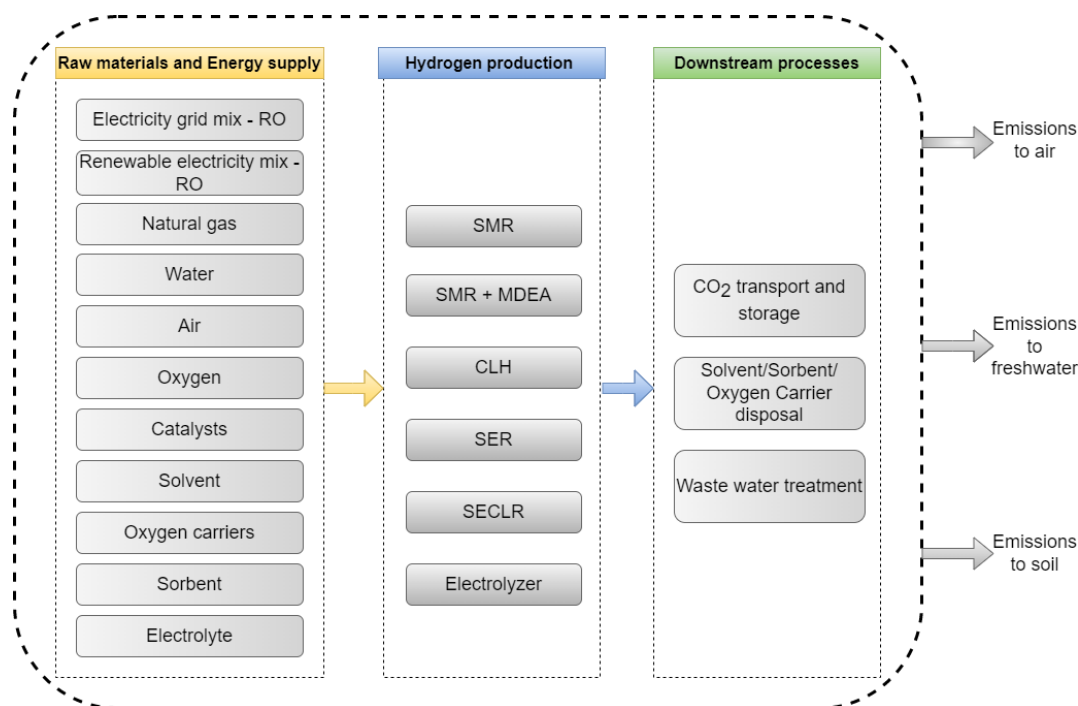


Figura 10. Frontierele sistemelor de producție analizate în analiza LCA

Rezultatele analizei ciclului de viață pentru sistemele investigate sunt prezentate în Tabelul 10 (folosind un kilogram de hidrogen obținut ca și unitate funcțională). După cum era de așteptat, se poate observa că indicatorul GWP (Global Warming Potential) prezintă o reducere considerabilă pentru sistemele prevăzute cu etapă de captare a dioxidului de carbon. Cea mai mare reducere (89.53%) este realizată pentru Cazul 2 (Ciclu chimic folosind oxizii de fier ca și transportor de oxigen - CLH) urmată de sistemul de reformare folosind adsorbenți solizi pe bază de calciu (81.65%) și apoi sistemul ca folosește adsorbantii solizi pe bază de calciu și transportor de oxigen pe bază de cupru cu 79.90%. Ultimul caz este cel bazat pe sistemul de absorbție chimică gaz-lichid folosind MDEA cu 60.81%.

Tabelul 10. Rezultatele analizei ciclului de viață folosind metoda ReCiPe 2016

	Units	Cazul 1a	Cazul 1b	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4	Cazul 5
GWP	kg CO <sub>2</sub> eq./kg <sub>H2</sub>	9.65	3.78	1.01	1.77	1.94	0.31
FDP	kg oil/kg <sub>H2</sub>	3.66	3.89	3.61	3.86	3.88	0.05
MDP*10 <sup>3</sup>	kg Cu eq./kg <sub>H2</sub>	2.51	2.71	40.60	3.81	24.50	8.48
FEP*10 <sup>5</sup>	kg P eq./kg <sub>H2</sub>	1.26	1.35	1.85	1.62	2.13	0.09
TAP*10 <sup>3</sup>	kg SO <sub>2</sub> eq./kg <sub>H2</sub>	0.98	3.31	1.10	2.55	2.37	0.44
PCOF <sub>ecosystem</sub> *10 <sup>3</sup>	kg NO <sub>x</sub> eq./kg <sub>H2</sub>	1.35	1.49	1.41	2.03	1.95	0.38
PCOF <sub>human health</sub> *10 <sup>3</sup>	kg NO <sub>x</sub> eq./kg <sub>H2</sub>	1.32	1.46	1.38	2.00	1.91	0.37
ODP*10 <sup>8</sup>	kg CFC-11 eq./kg <sub>H2</sub>	7.07	15.34	7.70	15.53	17.91	5.40
FETP*10 <sup>4</sup>	kg 1,4-DB eq./kg <sub>H2</sub>	6.20	6.61	6.58	6.78	7.50	0.44
HTP <sub>cancer</sub> *10 <sup>4</sup>	kg 1,4-DB eq./kg <sub>H2</sub>	5.59	6.75	8.02	9.12	34.10	72.95
HTP <sub>non-cancer</sub> *10 <sup>2</sup>	kg 1,4-DB eq./kg <sub>H2</sub>	3.19	3.80	3.53	4.73	47.75	4.26
TETP	kg 1,4-DB eq./kg <sub>H2</sub>	0.23	0.26	0.25	0.42	0.58	2.46

Ca și exemplu ilustrativ, Figura 11 prezintă în detaliu contribuția fiecărui sub-proces din cadrul sistemelor analizate (unitate tehnologică sau din amonte sau avalul instalației) la valoarea globală a GWP.

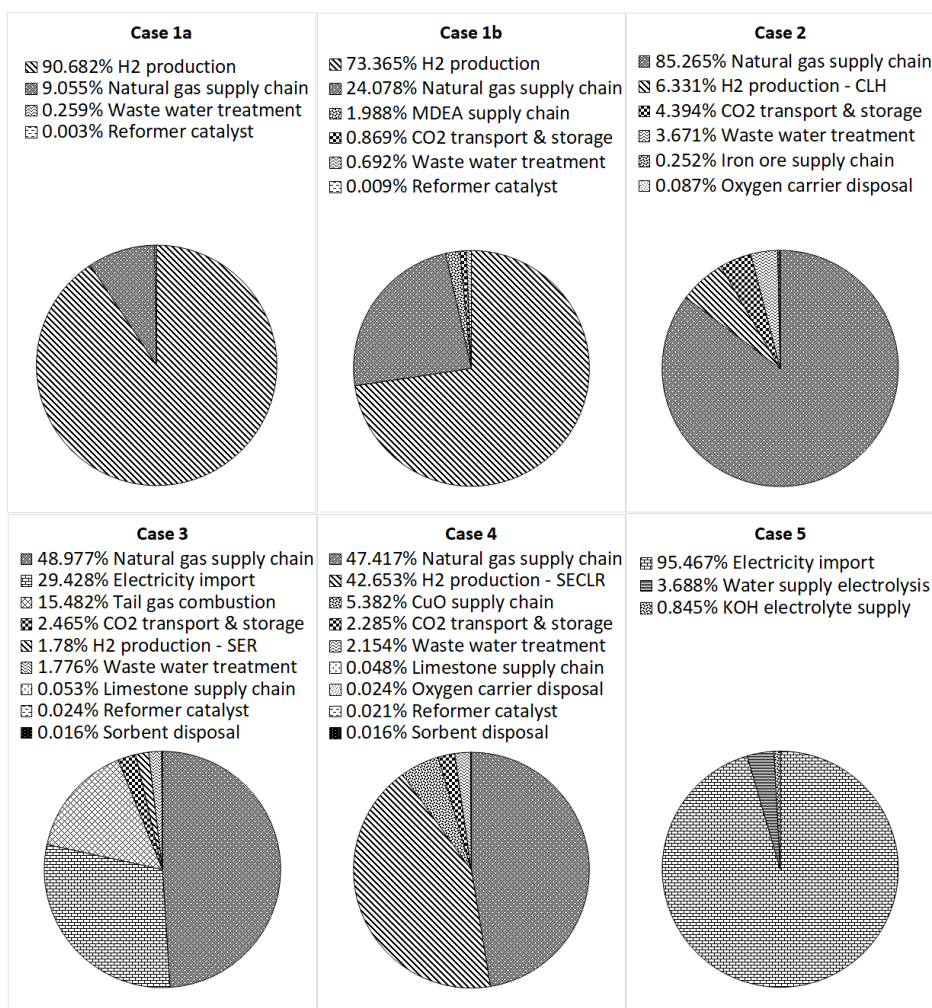


Figura 11. Distribuția GWP pentru sub-procesele adiacente fiecărui caz investigat

Figura 12 prezintă restul indicatorilor de impact de mediu în comparație cu cazul de referință (benchmark – Cazul 1a) fără etapă de captare a dioxidului de carbon (acesta este reprezentat cu valoarea 1 pe axa y din Figura 12). Se poate observa că pentru majoritatea cazurilor, procesele decarbonizate de producere a hidrogenului au un impact de mediu mai mare decât cazul de referință din cauza penalităților energetice aferente procesului de captare a dioxidului de carbon.

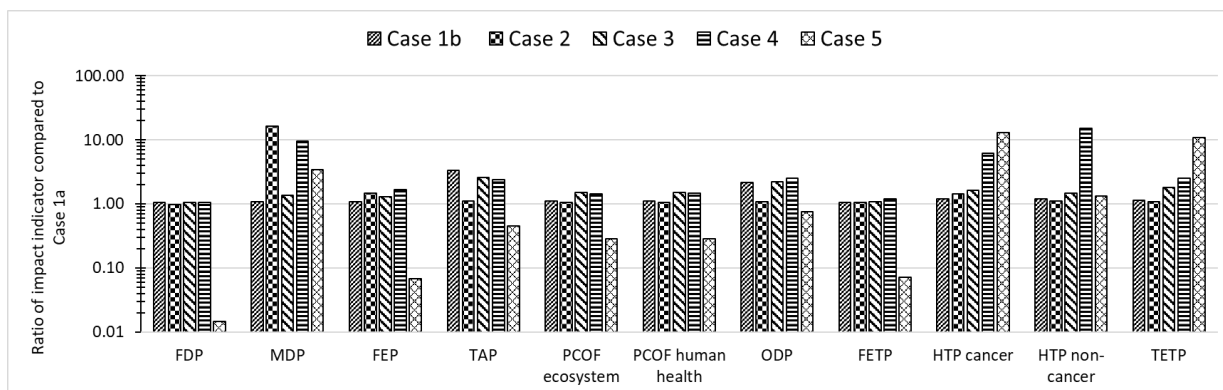


Figura 12. Compararea indicatorilor de impact de mediu cu cazul de referință (benchmark)

Dacă considerăm cazul de referință cazul cu captare CO<sub>2</sub> pe baza absorbției chimice gaz-lichid (Cazul 1b), indicatorii de mediu comparativ pentru celelalte procese decarbonizate sunt prezentate în Figura 13. Se poate observa că sistemul bazat pe ciclul chimic folosind oxizi de fier ca și transportor de oxigen (Cazul 2 - CLH) are 9 din cei 12 indicatori de mediu mai reduși. Valorile de reducere a indicatorilor de mediu pentru Cazul 2 (CLH) variază de 0.46% în cazul FETP până la 73.28% în cazul GWP, urmat îndeaproape de TAP cu o reducere de 66.85% și ODP cu 49.81%. Dacă se consideră utilizarea energie electrice din surse regenerabile, Cazul 3 este următorul cu impactul de mediu cel mai redus (reducere la 8 din cei 12 indicatori de mediu). Cazul 4 indică reduceri ale indicatorilor de mediu în doar trei cazuri (GWP, TAP și FDP).

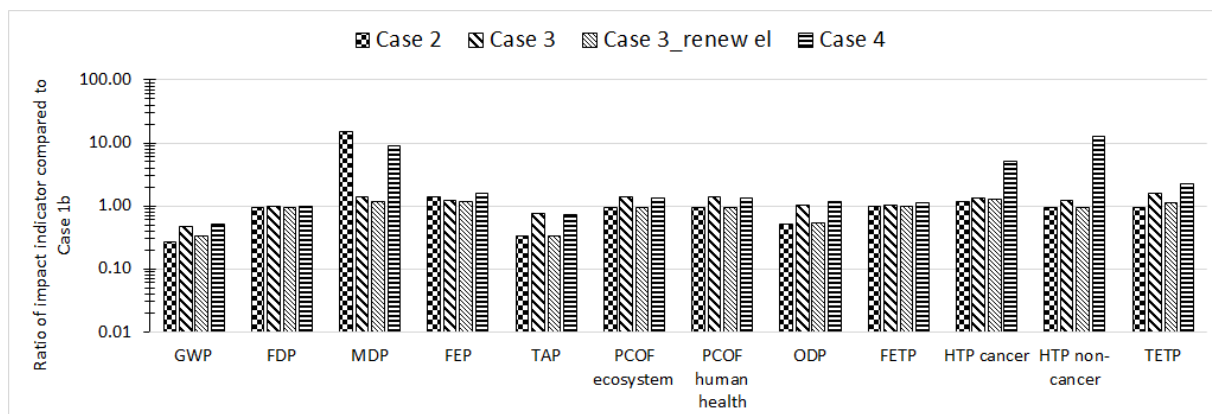


Figura 13. Compararea indicatorilor de impact de mediu cu cazul de referință cu captare CO<sub>2</sub>

Modelele de analiză de impact de mediu dezvoltate pentru sistemele investigate se pot folosi pentru realizarea diferitelor analize de senzitivitate parametrică. De exemplu, se poate investiga în detaliu opțiunile de aprovizionare (supply chains) ale diferiților transportori de oxigen și sorbenți folosiți în ciclurile termo-chimice. De exemplu, pentru Cazul 4, se observă o influență semnificativă asupra indicatorilor de mediu a rutei de aprovizionare cu oxid de cupru folosit ca și transportor de oxigen. Aceste studii de senzitivitate parametrică sunt prezentate în detaliu în următorul articol realizat în cadrul acestui proiect: D.A. Chisalita, L. Petrescu, S.C. Galusnyak, C.C. Cormos, *Environmental evaluation of hydrogen production employing innovative chemical looping technologies – A Romanian case study*, International Journal of Hydrogen Energy, 48 (2023) 12112-12128. S-au realizat în cadrul proiectului și analize de impact de mediu pentru producerea de îngrășăminte minerale (azotat de amoniu și uree): S.C. Galusnyak, L. Petrescu, V.C. Sandu, C.C. Cormos, *Environmental impact assessment of green ammonia coupled with urea and ammonium nitrate production*, Journal of Environmental Management, 343, (2023) 118215.

## **Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare**

În anul 2023 în cadrul proiectului: *Sisteme termo-chimice avansate pentru aplicații flexibile de producere și stocare a energiei cu emisii reduse de dioxid de carbon*, PN-III-P4-ID-PCE-2020-0032 au fost prevăzute a se desfășura două obiective:

- Evaluarea tehnico-economică pentru tehnologiile termo-chimice pentru aplicații de conversie și stocare a energiei dezvoltate în cadrul proiectului în vederea estimării costurilor de capital și de operare, calcularea penalităților economice ale captării CO<sub>2</sub> și realizarea de studii de senzitivitate parametrică. Compararea rezultatelor economice ale tehnologiilor analizate în cadrul proiectului cu cele convenționale (de ex. absorbție gaz-lichid) pentru captarea CO<sub>2</sub>;

- 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 CO<sub>2</sub> sau cu captare CO<sub>2</sub> prin metode convenționale (de ex. absorbție gaz-lichid).

Aceste obiective și activitățile aferente au fost realizate în proporție de 100 %. Pentru exemplificare s-au realizat analize tehnico-economice și de mediu ale: (i) procesul de conversia a energiei prin ciclu chimic pe bază de gaz metan și oxizi de fier ca și transportori de oxigen operat în condiții flexibile de timp (de-a lungul unui ciclu săptămânal de operare); (ii) sisteme integrate de utilizare a energiei regenerabile (hidrogen produs prin electroliza apei folosind energie electrică produsă din surse eoliene și solare) combinate cu utilizarea dioxidului de carbon captat pentru producerea de vectori energetici / compuși chimici cu amprentă redusă de emisii de dioxid de carbon (de ex. metanol și gaz metan sintetic); (iii) procese de obținere a hidrogenului decarbonizat din gaz natural folosind diferite cicluri termo-chimice (folosind diferiți transportori de oxigen de exemplu oxizi de fier și cupru sau sorbenți solizi pe bază de calciu).

S-au evaluat elemente de modelare matematică detaliată (folosind pachete software dedicate proceselor termo-chimice – de ex. ChemCAD, Aspen, Thermoflex) a acestor sisteme de conversie termo-chimică a energiei, validarea modelelor matematice dezvoltate prin comparare datelor de simulare cu date experimentale (proprii sau din literatură), optimizarea energetică a întregului proces folosind tehnici de integrare termică (analiza pinch) și de asemenea evaluarea performanțelor tehnico-economice și de impact de mediu (prin metoda ciclului de viață - LCA). De exemplu, pentru evaluarea flexibilității de operare în timp a acestor sisteme termo-chimice de conversie a energiei s-a considerat un ciclu de operare săptămânal conform profilului mediu de operare a acestor sisteme din Europa Centrală. S-au evaluat din punct de vedere tehnico-economic și două opțiuni de utilizare a dioxidului de carbon captat prin conversia catalitică a acestuia la gaz metan sintetic și metanol. Pentru evaluarea impactului de mediu prin metoda ciclului de viață (Life Cycle Assessment - LCA) s-a folosit programul GaBi pentru sisteme termo-chimice de obținere a hidrogenului decarbonizat din gaz metan precum și pentru sisteme de obținere a îngrășămintelor minerale (uree și azotat de amoniu) din surse energetice regenerabile (solar, eolian și hidro) în comparație cu sistemele actuale ce folosesc energie de tip fosil (gaz metan).

Din punct de vedere al activităților de diseminare al rezultatelor proiectului în anul 2023 s-au publicat 10 articole științifice, 6 publicate în reviste cotate ISI cu factor de impact ridicat (de ex. Energy – impact factor 9,00; Journal of Environmental Management – impact factor 8,7; Applied Thermal Engineering – impact factor 6,4; International Journal of Hydrogen Energy – impact factor 7,2; Journal of Environmental Chemical Engineering – impact factor 7,7) și 4 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzie și vizibilitate mare (de ex. 18-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES; 33-nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE33; 26-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction – PRES'23; 15-th International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection – SEEP 2023). Diseminarea rezultatelor proiectului în reviste cu factor de impact ridicat și prezentarea la conferințe internaționale de largă vizibilitate certifică valoarea științifică și originalitatea rezultatelor proiectului.

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

