

RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului în perioada Ianuarie – Decembrie 2022

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 2022 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 2022 au făcut obiectul a 16 articole științifice, 7 publicate în reviste cotate ISI și 9 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzie după cum urmează:

1. C.C. Cormos, *Decarbonization options for cement production process: A techno-economic and environmental evaluation*, Fuel, 320, (2022) 123907;
2. C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, S. Dragan, *Techno-economic assessment of decarbonized biogas catalytic reforming for flexible hydrogen and power production*, Applied Thermal Engineering, 207, (2022) 118218;
3. 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;
4. I.D. Dumbrava, C.C. Cormos, A. Impre-Lucaci, A.M. Cormos, *CFD modelling of supercritical water reforming of glycerol for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, 47, (2022), 12147 - 12158;
5. 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, (2022), accepted, in press;
6. S.C. Galusnyak, L. Petrescu, D.A. Chisalita, C.C. Cormos, *Life cycle assessment of methanol production and conversion into various chemical intermediates and products*, Energy, 259, (2022), 124784;
7. S.C. Galusnyak, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Environmental impact assessment of post-combustion CO₂ capture technologies applied to cement production plants*, Journal of Environmental Management, 320, (2022) 115908
8. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, *Integration of thermo-chemical energy storage for flexible operation of decarbonized power plants*, 32-nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE32), 12 - 15 June, 2022, Toulouse, France, published in Computer-Aided Process Engineering, 51, (2022), 631 - 636;
9. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, *Assessment of hydrogen production systems based on biogas catalytic reforming with carbon capture*, 23-rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC2022), 26 - 30 June 2022, Istanbul, Turkey;
10. C.C. Cormos, S. Dragan, A.M. Cormos, L. Petrescu, *Assessment of flexible thermochemical energy conversion and storage system based on chemical looping combustion*, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22), 5 - 9 September 2022, Bol, Croatia, publicat în Chemical Engineering Transactions, 94, 2022, 25-30;
11. C.C. Cormos, M. Dragan, C. Dinca, A.M. Cormos, S. Dragan, I.D. Dumbrava, F. Ilea, S. Galusnyak, *Economic assessment of green hydrogen production from biomass gasification with chemical absorption and membrane-based CO₂ capture*, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22), 5 - 9 September 2022, Bol, Croatia, publicat în Chemical Engineering Transactions, 94, 2022, 277-282;
12. S.C. Galusnyak, I.D. Dumbrava, L. Petrescu, S. Dragan, C.C. Cormos, *Assessment of CO₂ utilization technologies into valuable C₁ organic chemicals: A modelling and simulation analysis*, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22), 5 - 9 September 2022, Bol, Croatia, publicat în Chemical Engineering Transactions, 94, 2022, 397-402;

13. C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, S. Galusnyak, I. Dumbrava, F. Ilea, V. Sandu, *Techno-economic and environmental assessment of cement production plants integrated with CO₂ capture*, 16-th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-16), 23 - 27 October 2022, Lyon, France;
14. C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, *Deployment of Power-to-X and CO₂ utilization technologies: Synthetic natural gas and methanol production processes*, 17-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 6 - 10 November 2022, Paphos, Cyprus;
15. V.C. Sandu, C.C. Cormos, A.M. Cormos, *CFD simulation of syngas chemical looping combustion with randomly packed ilmenite oxygen carrier particles*, 17-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 6 - 10 November 2022, Paphos, Cyprus;
16. S.C. Galusnyak, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Environmental impact assessment of green ammonia coupled with urea production*, 17-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 6 - 10 November 2022, Paphos, Cyprus.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în cadrul acestui proiect în decursul anul 2022 este prezentată mai jos.

Obiectivul 1.

Modelarea matematică și simularea sistemelor termo-chimice flexibile de conversie și stocare a energiei, validarea modelelor matematice, evaluarea principalilor indicatori de performanță, evaluarea posibilității de captare a dioxidului de carbon din tehnologiile de oxidare totală (combustie) și parțială (reformare catalitică și gazeificare) a combustibililor fosili și regenerabili

Un prim sistem analizat este cel de oxidare parțială folosind procesul de reformare catalitică a biogazului (resursă energetică regenerabilă) pentru co-producerea de hidrogen și electricitate cu captare CO₂ pe baza ciclurilor termo-chimice folosind oxizi de fier (ca și transportor de oxigen pentru conversia gazului de sinteză) sau oxid de calciu (ca și sorbent pentru adsorbția dioxidului de carbon). Figura 1 prezintă schema conceptuală de reformare a biogazului pentru producerea de hidrogen și energie electrică decarbonizate. Reacțiile chimice implicate în ciclurile termo-chimice menționate mai sus și configurațiile reactoarelor din cadrul acestora au fost prezentate în raportul proiectului pentru anul 2021.

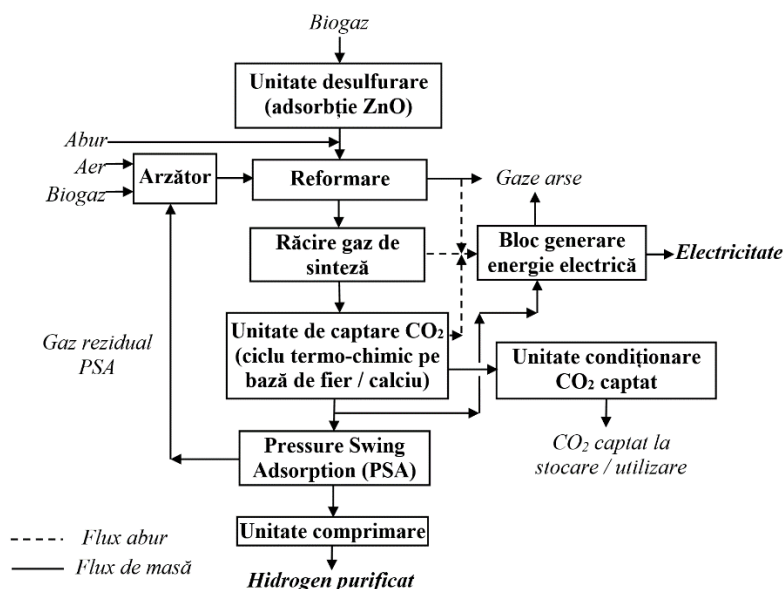


Figura 1. Schema conceptuală a instalației de reformare catalitică biogaz pentru producerea de hidrogen și electricitate

S-au analizat următoarele cazuri:

Cazul 1: Instalație de reformare biogaz fără captare CO₂;

Cazul 2: Instalație de reformare biogaz cu captare CO₂ prin ciclul termo-chimic pe bază de oxizi de fier ca și transportor de oxigen (Iron Looping - FeL);

Cazul 3: Instalație de reformare biogaz cu captare CO₂ prin ciclul termo-chimic pe bază de oxid de calciu ca și material adsorbant (Calcium Looping - CaL).

Principalele ipoteze folosite în modelarea matematică și simularea cazurilor de mai sus sunt prezentate în Tabelul 1. Prezentarea detaliată a datelor de proiectare și a performanțelor acestor instalații analizate este realizată în cadrul articolelor: C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, S. Dragan, *Techno-economic assessment of decarbonized biogas catalytic reforming for flexible hydrogen and power production*, Applied Thermal Engineering, 207, (2022) 118218 și C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, *Assessment of hydrogen production systems based on biogas catalytic reforming with carbon capture*, 23-rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC2022), 26 - 30 June 2022, Istanbul, Turkey, publicat în cadrul acestui proiect.

Tabelul 1. Principalele elemente de proiectare ale instalațiilor de reformare catalitică a biogazului

Unitate	Caracteristici de proiectare
Capacitate de producție	Hidrogen: 150 MW _{th} (corespunzător la 50000 Nm ³ /h) Energie electrică: variabilă funcție de sursele calde din proces
Caracteristici biogaz	Compoziție volumetrică: 59.75% metan, 40% dioxid de carbon, 0.20% azot, 0.04% oxigen, 725 ppm hidrogen sulfurat; Putere calorică inferioară: 17.58 MJ/kg
Instalație de separare a aerului (pentru reactorul de calcinare CaL)	Puritate (vol. %): 95% O ₂ , Consum specific de energie electrică: 200 kWh / tonă O ₂
Instalație de desulfurare biogaz	Material adsorbant ZnO, strat fix Eficiență desulfurare biogaz: >99%
Reactor de reformare catalitică biogaz	Temperatură reactor: 900°C Model reactor: Reactor Gibbs free energy minimization Mod de operare termică: schimb de căldură Pierdere de presiune reactor: 1 bar
Ciclu termo-chimic pe bază de oxizi de fier (FeL)	Transportor de oxigen: oxid de fier (Fe ₂ O ₃) Presiune / temperatură reactor combustibil: 4 bar / 750 - 900°C Presiune / temperatură reactor abur: 3.5 bar / 600 - 700°C Presiune / temperatură reactor aer: 3 bar / 700 - 950°C Model reactor: Reactor Gibbs free energy minimization Pierdere de presiune reactor: 0.5 bar / reactor Ciclu termo-chimic integrat termic cu restul instalației
Ciclu termo-chimic pe bază de oxid de calciu (CaL)	Material adsorbant: calcar Temperatură reactor carbonatare: 550 - 650°C Temperatură reactor calcinare: 900 - 950°C Model reactor: Reactor Gibbs free energy minimization Pierdere de presiune reactor: 0.5 bar / reactor Ciclu termo-chimic integrat termic cu restul instalației
Sistemul de recuperare energie (generare abur) și blocul de producere energie electrică	Presiune abur generat: 120 bar / 34 bar / 3 bar Presiune condensator: 0.046 bar Ciclu Rankine integrat cu reactorul de reformare și reactoarele ciclurilor termo-chimice (FeL și CaL) Eficiența turbinei de abur: 85% Conținut condens la ieșirea din turbina de abur: <10%
Condiționarea CO ₂ captat	Comprimare în etape cu răcire intermediară până la 120 bar Sistem de uscare: Tri-etilene-glicol (TEG)
Unitate comprimare hidrogen	Presiune finală: 60 bar Eficiența compresor: 85%
Specificația de calitate a CO ₂ captat (% vol.)	Min. 95% CO ₂ , max. 1500 ppm CO, max. 300 ppm H ₂ O, max. 50 ppm H ₂ S, max. 4% alte gaze necondensabile (N ₂ , Ar etc.)
Schimbătoare de căldură	Diferența minimă de temperatură (ΔT_{min}): 10°C Căderea de presiune: 2-4% din presiunea de intrare
Pachete termodinamice pentru simulare	Instalația principală: Soave-Redlich-Kwong (SRK) Unitatea de uscare CO ₂ : TEG - Dehydration

Modelarea matematică și simularea procesului de reformare catalitică a biogazului integrată cu cele două cicluri termo-chimice de conversie a gazului de sinteză în hidrogen și de captare a CO₂ a fost realizată cu ajutorul programului ChemCAD. Rezultatele simulării (sub forma bilanțurilor de masă și energie) au fost folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță ai proceselor. Modelele matematice dezvoltate au fost validate prin comparare cu date experimentale. Pentru exemplificare, Figura 2 prezintă compararea datelor de simulare cu cele experimentale pentru ciclul de tip calcium looping (CaL). Se poate observa o bună corelare a datelor de simulare cu cele experimentale (coeficientul de corelație R = 0.98).

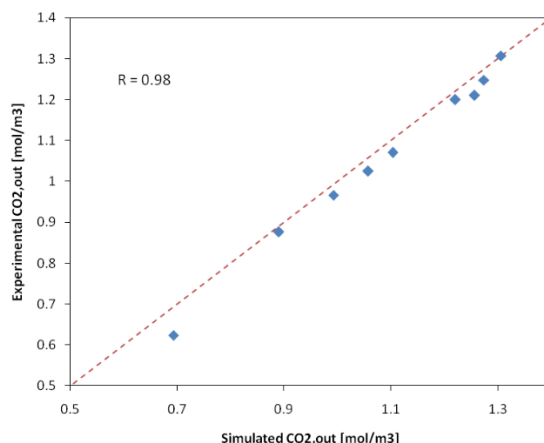


Figura 2. Compararea rezultatelor de simulare cu cele experimentale pentru ciclul calcium looping

Tabelul 2 prezintă principalii indicatori de performanță ai sistemelor de reformare a biogazului pentru producerea de hidrogen și energie electrică cu captarea CO₂. Se poate observa că penalitatea energetică de captare a dioxidului de carbon este de circa 1.2 puncte procentuale pentru ciclul FeL și de circa 3.2 puncte procentuale pentru ciclul CaL. În plus, rata de captare CO₂ este mai mare pentru ciclul FeL cu circa 2 procente comparativ cu ciclul CaL.

Tabelul 2. Principalii indicatori de performanță a instalațiilor de reformare catalitică a biogazului

Indicator de performanță	UM	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
Consum biogaz	t/h	46.74	55.75	56.48
Putere calorică inferioară biogaz (LHV)	MJ/kg		17.58	
Energie termică biogaz (A)	MW _{th}	228.26	272.27	275.83
Energie electrică generată turbină de abur	MW _e	15.31	38.22	48.55
Energie electrică generată expandor	MW _e	0.70	20.39	1.64
Putere electrică brută (B)	MW _e	16.01	58.61	50.19
Consumul de energie electrică a instalației (C)	MW _e	6.19	21.15	15.81
Energie termică hidrogen (D)	MW _{th}	150.00	150.00	150.00
Putere electrică netă (E = B - C)	MW _e	9.82	37.46	34.38
Eficiență energetică hidrogen (D/A * 100)	%	65.71	55.09	54.38
Eficiență energetică electricitate (E/A * 100)	%	4.30	13.75	12.46
Eficiență energetică cumulată	%	70.01	68.84	66.84
Rată de captare CO ₂	%	0.00	74.25	72.20
Emisii specifice CO ₂ a instalației	kg/MWh	470.59	119.49	144.21
SPECCA	MJ/kg	-	0.24	0.74

Un studiu similar de obținere a hidrogenului decarbonizat (green hydrogen) prin tehnologii de oxidare parțială a fost realizat folosind și gazeificarea biomasei cu captarea dioxidului de carbon. Comparativ cu datele de la reformarea catalitică a biogazului (vezi Tabelul 2), eficiența energetică cumulată este mai redusă (circa 58 - 61%) la o rată de captare a dioxidului de carbon de 90% (emisiile specifice sunt de circa 57 - 60 kg/MWh). Detalii cu privire la acest studiu se găsesc în articolul: C.C. Cormos, M. Dragan, C. Dinca, A.M. Cormos, S. Dragan, I.D. Dumbrava, F. Ilea, S. Galusnyak, *Economic assessment of green hydrogen production from biomass gasification with chemical absorption and membrane-based CO₂*

capture, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22), 5 - 9 September 2022, Bol, Croatia, publicat în cadrul acestui proiect.

Un al doilea sistem de conversie a energiei analizat a fost bazat pe tehnologia de oxidare totală (combustie) a combustibililor fosili (de ex. cărbune, gaz natural) în care s-au integrat diferite cicluri termo-chimice pentru captarea dioxidului de carbon. Aceste sisteme inovative de conversie a energiei prin cicluri-termochimice contribuie creșterea eficienței energetice globale a procesului și la reducerea penalității energetice a procesului de decarbonizare. Figura 3 prezintă schema conceptuală a unei termocentrale pe bază de cărbune operate în parametrii super-critici ai aburului generat pentru producerea de energie electrică decarbonizată având o putere instalată de 500 MW net. În acest sens s-a folosit un ciclu termo-chimice pe bază de materiale adsorbante cu calciu (Calcium Looping - CaL) în vederea captării post-combustie a dioxidului de carbon. De asemenea, în cadrul Obiectivului 2 pe anul 2022, s-a analizat flexibilitatea în timp a operării acestui sistem folosind sisteme de stocare a materialului adsorbant solid atât în formă de oxid de calciu (sorbent regenerat) cât și ca și sorbent epuizat sub formă de carbonat de calciu.

S-au analizat următoarele cazuri:

Cazul 1: Termocentrală super-critică pe bază de cărbune fără captare CO₂;

Cazul 2: Termocentrală super-critică pe bază de cărbune cu captare CO₂ folosind ciclul termo-chimic de tip Calcium Looping (CaL).

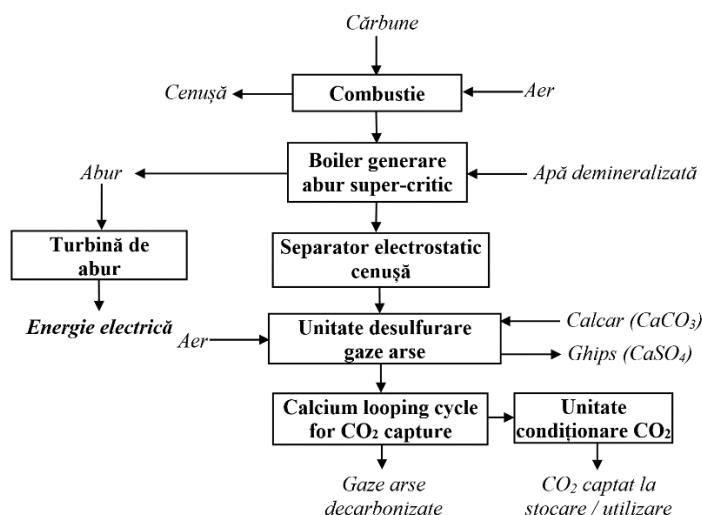


Figura 3. Schema conceptuală de termocentralei pe bază de cărbune operată în condiții super-critice a aburului generat

Principalele ipoteze folosite în modelarea matematică și simularea cazurilor de mai sus sunt prezentate în Tabelul 3. Prezentarea detaliată a datelor de proiectare și a performanțelor acestor instalații analizate este realizată în cadrul articolului: C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, *Integration of thermo-chemical energy storage for flexible operation of decarbonized power plants*, 32-nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE32), 12 - 15 June, 2022, Toulouse, France, published in *Computer-Aided Process Engineering*, 51, (2022), 631 - 636, publicat în cadrul acestui proiect.

Tabelul 3. Principalele elemente de proiectare ale termocentralelor super-critice pe bază de cărbune

Unitate	Caracteristici de proiectare
Caracteristici cărbune	Compoziție masică (uscăt): 72.30% carbon, 1.69% azot, 4.11% hidrogen, 0.56% sulf, 7.45% oxigen, 13.89% cenușă; Umiditate (brut): 8%; Putere calorică inferioară: 25.35 MJ/kg
Ciclul de abur în condiții super-critice	Nivele temperatură abur generat: 582°C / 580°C / 580°C Nivele de presiune abur generat: 290 bar / 75 bar / 20 bar Eficiența turbinei de abur: 88 - 90% Presiune finală expandare abur: 45 mbar
Instalație de separare a aerului (pentru CaL)	Puritate (vol. %): 95% O ₂ Consum specific de energie electrică: 200 kWh / tonă O ₂
Instalație de desulfurare gaze arse	Unitate de desulfurare umedă cu suspensie de carlar în apă Eficiența desulfurării gazelor de ardere: >98%

Ciclu termo-chimic pe bază de oxid de calciu (CaL)	Material adsorbant: calcar Temperatură reactor carbonatare: 500 - 600°C Temperatură reactor calcinare: 800 - 950°C Rată de captare CO ₂ : 90% Model reactor: Reactor Gibbs free energy minimization
Condiționarea CO ₂ captat	Comprimare în etape cu răcire intermediară până la 120 bar Sistem de uscare: Tri-etilene-glicol (TEG)
Specificația de calitate a CO ₂ captat (% vol.)	Min. 95% CO ₂ , max. 2000 ppm CO, max. 250 ppm H ₂ O, max. 50 ppm H ₂ S, max. 4% alte gaze necondensabile (N ₂ , Ar etc.)
Schimbătoare de căldură	Diferența minimă de temperatură (ΔT_{\min}): 10°C Căderea de presiune: 1-3% din presiunea de intrare
Pachete termodinamice pentru simulare	Instalația principală: Soave-Redlich-Kwong (SRK) Unitatea de uscare CO ₂ : TEG - Dehydration

Modelarea matematică și simularea termocentralei pe bază de cărbune operată în condiții super-critice a aburului generat a fost realizată cu ajutorul programului ChemCAD. Rezultatele simulării (sub forma bilanțurilor de masă și energie) au fost folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță ai proceselor prezentați în Tabelul 4.

Tabelul 4. Principalii indicatori de performanță a termocentralelor pe bază de cărbune evaluate

Indicator de performanță	UM	Cazul 1	Cazul 2
Consum cărbune	t/h	165.00	200.01
Putere calorică inferioară cărbune (LHV)	MJ/kg	25.35	
Energie termică cărbune (A)	MW _{th}	1161.87	1408.46
Putere electrică brută (B)	MW _e	529.10	596.50
Consum unitate condiționare combustibil	MW _e	5.80	7.04
Consum unitate captare și condiționare CO ₂	MW _e	-	47.21
Consum unitate de generare energie electrică	MW _e	23.30	22.45
Consumul de energie electrică a instalației (C)	MW _e	29.10	76.70
Putere electrică netă (D = B - C)	MW _e	500.00	519.80
Eficiență energetică netă (D/A * 100)	%	43.03	36.90
Rată de captare CO ₂	%	0.00	90.00
Emisii specifice CO ₂ a instalației	kg/MWh	800.40	70.15
SPECCA	MJ/kg	-	1.95

Se poate observa că decarbonizarea producției de energie electrică dintr-o termocentrală super-critică pe bază de cărbune folosind ciclul termo-chimic pe bază de adsorbanti cu calciu are o penalitate energetică a captării de circa 6.1 puncte procentuale, sensibil mai mică decât absorbția gaz-lichid (ce are o penalitate energetică de circa 10 puncte procentuale). În plus, consumul specific de energie primară folosită pentru captarea CO₂ (SPECCA) are o reducere semnificativă comparativ cu absorbția gaz-lichid (1.95 vs. 3 MJ/kg CO₂). Toți acești indicatori tehnici de performanță arată avantajul important a acestei tehnologii de decarbonizare comparativ cu tehnologiile mai mature de captare CO₂ bazate pe absorbția gaz-lichid.

Obiectivul 2.

Integrarea fluxurilor de masă și energie în cadrul sistemelor termo-chimice de conversie a energiei, îmbunătățirea eficienței energetice globale a proceselor, evaluarea flexibilității sistemelor și a capacității de poli-generare vectori energetici, realizarea de analize de sensibilitate parametrică, stocarea energiei din surse regenerabile (de ex. solar, eolian) prin conversia în diverși vectori energetici

Pentru sistemele evaluate de reformare catalitică a biogazului urmată de conversia gazului de sinteză cu ajutorul ciclurilor termo-chimice pe bază de oxizi de fier (FeL) și pe bază de oxid de calciu (CaL) simultan cu captarea dioxidului de carbon, toate sub-sistemele componente au fost integrate energetic cu ajutorul analizei pinch pentru maximizarea eficienței energetice. În acest sens, fluxurile de proces calde au

furnizat energie fluxurilor de proces reci pentru reducerea consumului de utilități externe calde și reci și pentru optimizarea eficienței energetice globale a sistemelor. Pentru exemplificare, Figura 4 prezintă curbele compozite calde și reci (Hot composite curves - HCC / Cold composite curves - CCC) pentru cele două sisteme de conversie a gazului de sinteză cu ajutorul ciclurilor termo-chimice amintite.

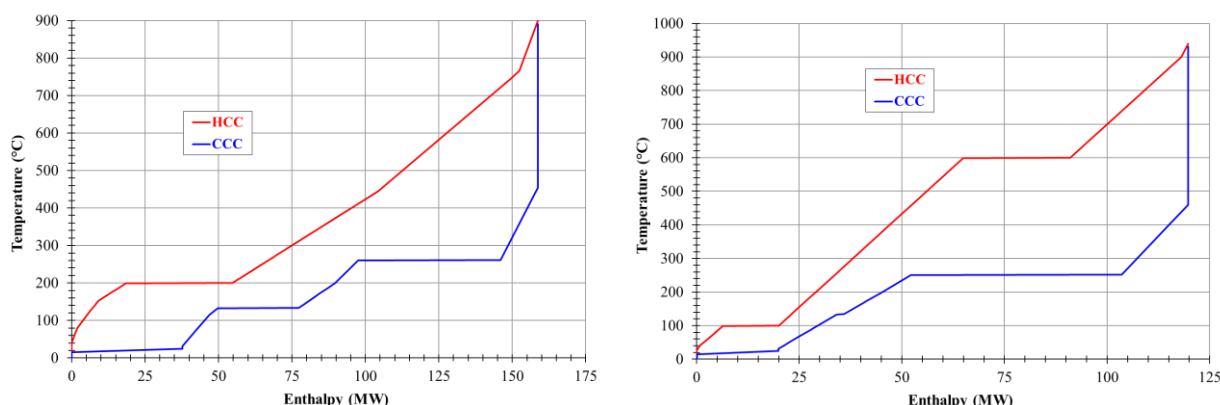


Figura 4. Analiza de integrare energetică pentru ciclul-termochimic pe bază de oxizi de fier (stânga) și pe bază de oxid de calciu (dreapta)

Se poate observa potențialul mai ridicat de recuperare energetică a ciclului FeL față de ciclul CaL (159 MW_{th} vs. 120 MW_{th}). Acest lucru este motivul pentru care eficiența energetică globală este mai mare pentru ciclul FeL decât pentru ciclul CaL cu aproximativ 2 puncte procentuale (vezi Tabelul 2).

Aceste sisteme de reformare catalitică a biogazului cu ajutorul ciclurilor termo-chimice pe bază de fier și calciu cu obținerea de hidrogen se pot opera într-un regim flexibil în timp. Astfel, fluxul de hidrogen rezultat se poate purifica și transmite ca atare la consumatori (atunci când cererea de hidrogen este mare) sau se poate folosi pentru generarea de energie electrică decarbonizată atunci când există necesar în rețea. Pentru exemplificare, în cazul ciclului termo-chimic pe bază de fier (FeL), variația eficienței energetice globale, a celei de producere a hidrogenului și cea de producere a energiei electrice vs. fluxul de hidrogen produs este prezentată în Figura 5. Se poate observa că eficiența energetică cumulată a instalației crește cu fluxul de hidrogen produs.

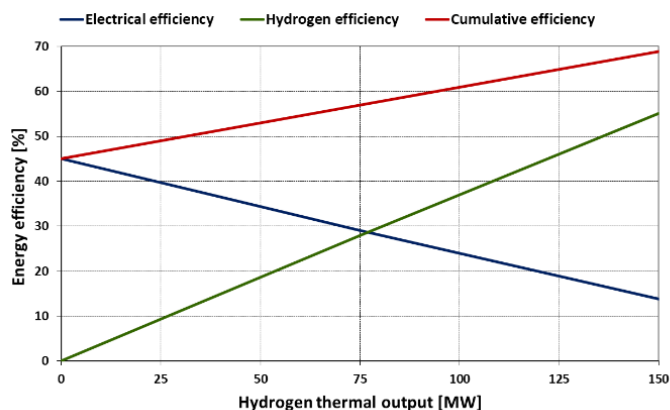


Figura 5. Co-producerea flexibilă de hidrogen și electricitate pentru ciclul termo-chimic pe bază de fier

Pentru tehnologia de producere a energiei electrice bazate pe arderea combustibililor fosili prezentată în cadrul Obiectivului 1 (termocentrală pe bază de cărbune cu parametrii super-critici ai aburului generat), s-a realizat un studiu de optimizare a eficienței energetice globale prin realizarea unei analize de integrare energetică. Figura 6 prezintă curbele compozite calde și reci (Hot composite curves - HCC / Cold composite curves - CCC) pentru unitatea de calcium looping folosită pentru decarbonizarea termocentralei super-critice pe cărbune. Se poate observa că mare majoritate a căldurii disponibile în fluxurile gazoase rezultate din unitate de CaL este recuperată sub formă de abur de înaltă și mediu presiune acest fapt ducând la creșterea eficienței globale a sistemului.

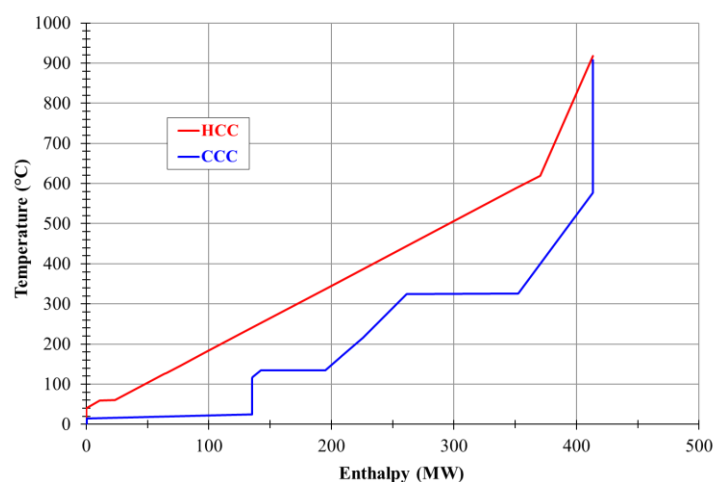


Figura 6. Analiza de integrare energetică pentru ciclul-termochimic pe bază de calciu pentru decarbonizarea unei termocentrale pe bază de cărbune

În plus, pentru acest sistem s-a evaluat flexibilitate în timp a acestuia folosind facilități de stocare a sorbentului proaspăt (oxid de calciu) sau epuizat (carbonat de calciu). Configurația unui astfel de sistem este prezentată în Figura 7.

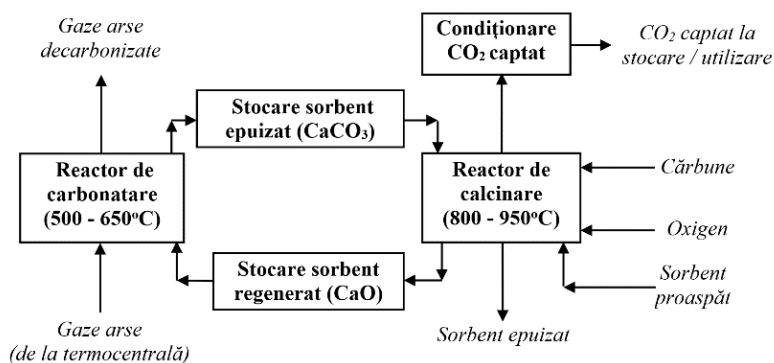


Figura 7. Schema conceptuală a unității de captare CaL operată flexibil (prin stocare sorbent)

Pentru evaluarea flexibilității în timp, s-a definit un scenariu de operare a unei termocentrale de generare a energiei electrice bazat pe operarea uzuală a acestor unități din Europa Centrală. Tabelul 5 prezintă acest scenariu de operare (variația în timp a gradului de utilizare a termocentralei) de-a lungul unui ciclu săptămânal.

Tabelul 5. 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 săptămânal a termocentralei decarbonizate, s-a realizat o simulare în timp a variației sarcinii termocentralei (procent din puterea instalată netă) și a capacității de stocare sorbent epuizat și regenerat. Figura 8 prezintă variația acestor parametri de-a lungul unei săptămâni. Se poate observa că în timpul săptămânii, capacitatea de stocare sorbent regenerat se golește cu creșterea corespunzătoare a stocării sorbentului epuizat urmând ca la sfârșitul de săptămână procesul se inversează cu regenerarea întregului sorbent și pregătirea pentru un nou ciclu săptămânal.

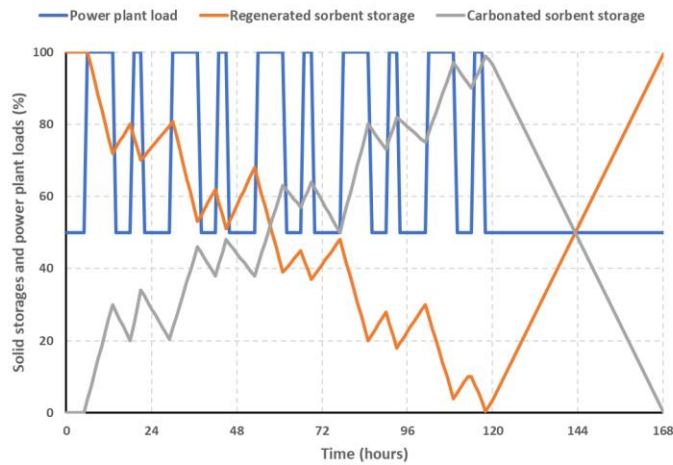


Figura 8. Variația în timp (ciclu săptămânal) a sarcinii termocentralei și a facilităților de stocare sorbent

Pentru sistemele de stocare a energiei din surse regenerabile (de ex. solar, eolian) prin conversia în diverși vectori energetici folosind dioxid de carbon captat, s-au analizat două sisteme în care hidrogenul este obținut prin electroliza apei folosind resurse energetice regenerabile urmat de utilizarea acestuia pentru reducerea dioxidului de carbon la doi vectori energetici și anume: gaz metan sintetic (Substitute Natural Gas - SNG) și metanol. Schemele conceptuale ale acestor două sisteme sunt prezentate în Figura 9 pentru producerea de SNG (stânga) și producerea de metanol (dreapta).

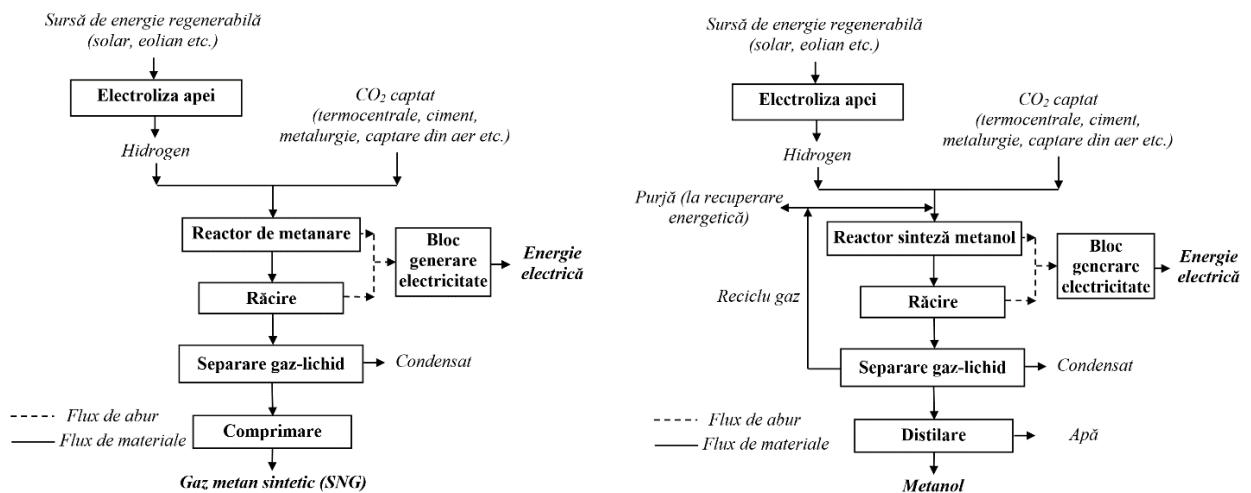


Figura 9. Sisteme de stocare a energiei regenerabile prin producerea de vectori energetici: Gaz metan sintetic (stânga) și metanol (dreapta)

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 10 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). Se poate observa că integrarea energetică a sistemelor analizate a fost realizată folosind o diferență maximă de temperatură de 10°C, fapt care implică o recuperare energetică semnificativă cu impact pozitiv asupra eficienței globale a proceselor.

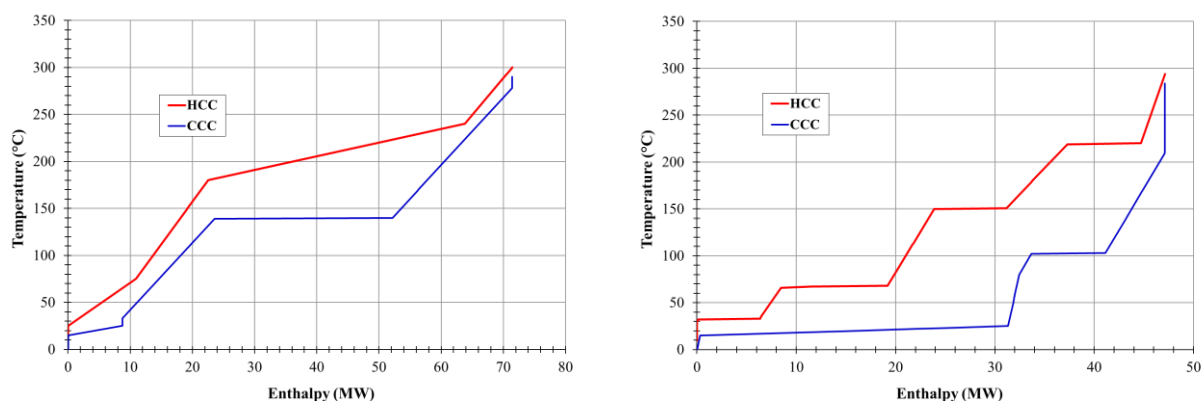


Figura 10. Analiza de integrare energetică pentru instalațiile de obținere gaz metan sintetic (stânga) și metanol (dreapta)

Rezultatele simulării celor două tehnologii de utilizare a dioxidului de carbon (sub forma bilanțurilor de masă și energie) au fost folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță ai proceselor prezentați în Tabelul 6.

Tabelul 6. Parametrii de performanță tehnică pentru instalațiile de obținere SNG și metanol

Indicator de performanță	UM	SNG	Metanol
Debit de CO ₂ intrat	t/h	91.84	17.65
Rata de conversie a CO ₂	%	99.00	97.25
Debit de H ₂ intrat	t/h	16.82	2.42
Rata de conversie a H ₂	%	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 _e	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 _{th}	500.00	69.20
Decomprimare gaz	MW _e	3.05	-3.40
Bloc generare energie electrică	MW _e	29.77	4.19
Producție totală de electricitate (C)	MW _e	32.82	0.79
Eficiență energetică netă (B + C/A * 100)	%	58.67	54.08
Emisii specifice de CO ₂	kg/kg	0.05	0.04

Se poate remarca că eficiența energetică globală a celor două sisteme de utilizare a dioxidului de carbon captat folosind resurse energetice regenerabile este ridicată (54 - 58%). Acest lucru se poate explica prin randamentul ridicat de conversie (peste 98%) a celor doi reactanți (hidrogen și dioxid de carbon) precum și prin integrarea energetică a instalațiilor care minimizează consumurile energetice prin maximizarea schimbului termic între fluxurile de proces calde și reci. Se poate remarca de asemenea, că aceste sisteme au amprenta de carbon foarte aproape de zero (emisii specifice de dioxid de carbon 0.04 - 0.05 kg/kg vector energetic generat).

Prezentarea detaliată a datelor de proiectare și a performanțelor acestor instalații analizate este realizată în cadrul articolelor: (i) S.C. Galusnyak, I.D. Dumbrava, L. Petrescu, S. Dragan, C.C. Cormos, *Assessment of CO₂ utilization technologies into valuable C₁ organic chemicals: A modelling and simulation analysis*, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22), 5 - 9 September 2022, Bol, Croatia și (ii) C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, *Deployment of Power-to-X and CO₂ utilization technologies: Synthetic natural gas and methanol production processes*, 17-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES), 6 - 10 November 2022, Paphos, Cyprus, publicat în cadrul acestui proiect.

Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare

În anul 2022 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:

- Modelarea matematică și simularea sistemelor termo-chimice flexibile de conversie și stocare a energiei, validarea modelelor matematice, evaluarea principalilor indicatori de performanță, evaluarea posibilității de captare a dioxidului de carbon din tehnologiile de oxidare totală (combustie) și parțială (reformare catalitică și gazeificare) a combustibililor fosili și regenerabili;

- Integrarea fluxurilor de masă și energie în cadrul sistemelor termo-chimice de conversie a energiei, îmbunătățirea eficienței energetice globale a proceselor, evaluarea flexibilității sistemelor și a capacității de poli-generare vectori energetici, realizarea de analize de senzitivitate parametrică, stocarea energiei din surse regenerabile (de ex. solar, eolian) prin conversia în diverși vectori energetici.

Aceste obiective și activitățile aferente au fost realizate în proporție de 100 %. Pentru exemplificare s-au realizat analize detaliate ale: (i) procesul de reformare catalitică a biogazului (sursă energetică regenerabilă) integrat cu etapă de captare dioxid de carbon (folosind cicluri termo-chimice pe bază de fier și calciu) pentru co-generarea de hidrogen și energie electrică; (ii) termocentrală de producere a energiei electrice pe bază de cărbune (sursă energetică de tip fosil) integrată cu etapă de captare dioxid de carbon prin tehnica de calcium looping; (iii) 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. hidrogen, metanol, gaz metan sintetic etc.).

S-au evaluate elemente de modelare matematică detaliată (folosind fie pachete software generale – de ex. Matlab/Simulink, Comsol sau 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 flexibilității de operare în timp a acestor sisteme pentru o mai bună integrare în sistemele energetice cu un procent ridicat de energie regenerabilă variabilă în timp. Exemplificarea analizei de flexibilitate în operare s-a realizat pentru cazul unei termocentrale pe bază de combustibil fosil - cărbune decarbonizată folosind adsorbenți solizi pe bază de calciu (Calcium Looping - CaL) pentru analiza variației principalilor parametri de performanță tehnico-economică ai instalațiilor. Cu privire la variația dinamică în timp a sarcinii termocentralei, s-a considerat un ciclul de operare săptămânal conform profilului mediu de operare a acestor sisteme din Europa Centrală.

Din punct de vedere al activităților de diseminare al rezultatelor proiectului în anul 2022 s-au publicat 16 articole științifice, 7 publicate în reviste cotate ISI cu factor de impact ridicat (de ex. Energy – impact factor 8,857; Fuel – impact factor 8,035; Journal of Environmental Management – impact factor 8,91; Applied Thermal Engineering – impact factor 6,465; International Journal of Hydrogen Energy – impact factor 7,139) și 9 articole prezentate la conferințe internaționale cu colective de recenzii și vizibilitate mare (de ex. 16-th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies – GHGT-16; 17-th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES; 23-rd World Hydrogen Energy Conference – WHEC2022; 32-nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE32; 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction – PRES'22). 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

