



UNIVERSITATEA BABEŞ - BOLYAI

**FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE
CHIMICA**

DEPARTAMENTUL DE INGINERIE CHIMICA

Strada Arany János, nr. 11, Cluj – Napoca, Romania, 400028



PRODUCEREA DE HIDROGEN PRIN GAZEIFICARE: DE LA MATERIA PRIMA LA CONSUMATORI

Rezumatul tezei

Ing. Badaluta (Mureşan) Mirela Maria

Coordonator Ştiinţific

Prof. Dr. Ing. Paul Şerban Agachi

Cluj – Napoca, 2013

Cuprins

Partea I – Presentare generala si aspecte teoretice	4
Capitolul 1. Aspecte generale	4
1.1. Motivarea tezei	4
1.2. Obiectivele tezei de doctorat	5
1.3. Structura și conținutul tezei	6
Partea a II-a - Lanțul de producere al hidrogenului bazat pe gazeificare in reactoare DE GAZEIFICARE IN STRAT FLUIDIZAT.....	9
Capitolul 4. Producerea de hidrogen prin procesul de gazeificare cu aburi a biomasei ...	9
4.1. Introducere.....	9
4.2. Descrierea procesului	10
4.3. Rezultate si discuții.....	11
4.3.1. Gazeificarea si răcirea gazului de sinteza	11
4.3.2. Separarea gazelor acide	13
4.3.3. Performanta globala a instalației	14
4.4. Concluzii	15
Capitolul 5. Gazeificarea cu abur a biomasei – analiza lanțului de aprovizionare pentru producția de hidrogen.....	17
5.1. Introducere.....	17
5.2. Lanțul de furnizare a biomasei si distribuția hidrogenului	18
5.3. Model Arena.....	19
5.4. Rezultate si discuții.....	20
5.5. Concluzii	22
Partea a III-a - Lanțul de producere al hidrogenului bazat pe gazeificare in reactoare in echicurent.....	23
Capitolul 6. Producerea de hidrogen prin co-gazeificarea carbonului si a biomasei	23
6.1. Introducere.....	23

6.2. Rezultate și discuții.....	24
6.2.1. Configurația instalației de gazeificare	24
6.2.2. Efectul co-gazeificării biomasei	24
6.3. Concluzii	26
Capitolul 7. Efectul co-gazeificării biomasei asupra procesului de producere a hidrogenului.....	27
7.1. Introducere.....	27
7.2. Modelul Arena.....	27
7.3. Rezultate și discuții.....	28
7.3.1. Evaluarea economică.....	28
7.3.2. Lanțul de producere a hidrogenului	28
7.4. Concluzii	31
Partea a IV-a - Comparații și concluzii	32
Capitolul 8. Analiza comparativă a ciclului de viață pentru sistemele de producere a hidrogenului pe bază de gazeificare	32
8.1. Introducere.....	32
8.2. Rezultate și discuții.....	33
8.2.1. Rezultatele GWP ale sistemului DFB	33
8.2.2. Rezultatele GWP ale sistemului EF	33
8.3. Concluzii	35
Capitolul 9. Concluzii generale	35
9.1. Contribuții personale.....	35
9.2. Lista publicațiilor	37
Referințe.....	39
Articole și cărți.....	39
Web links	52

Cuvinte cheie: hidrogen, gazeificare, lanțul de producere a hidrogenului, reactor de gazeificare in strat fluidizat, gazeificarea cu aburi a biomasei, reactor de gazeificare in echicurent, co – gazeificarea biomasei, analiza ciclului de viață

Partea I – Prezentare generala si aspecte teoretice

Capitolul 1. Aspecte generale

1.1. Motivația tezei

Hidrogenul este așteptat să joace un rol semnificativ în viitoarele sisteme energetice, având în vedere creșterea cererii de energie pe plan mondial, care este cauzată de creșterea accelerată a populației globului, dezvoltarea industrială și urbanizarea, și de standardele înalte de trai și educație.

Printre multele alternative, hidrogenul oferă cele mai înalte potențiale beneficii în termeni de surse diverse și emisii reduse de poluanți și gaze cu efect de seră (Pant and Gupta, 2009). Economia bazată pe hidrogen reprezintă viziunea pe termen lung a multor națiuni pentru un sistem energetic sustenabil. (Saxe and Alvfors, 2007). Principalul țel al economiei pe bază de hidrogen este înlocuirea surselor de energie care sunt folosite în prezent (gazul metan pentru a genera căldură și energie electrică, combustibili lichizi pentru transport) cu hidrogen, dar ca să se ajungă la o asemenea economie, dezvoltarea de sisteme de aprovizionare cu hidrogen este de o importanță vitală, considerând faptul că un număr mare de opțiuni tehnologice există și sunt în continuare în dezvoltare pentru producerea, stocarea, distribuirea de hidrogen, ducând la diverse alternative pentru aprovizionarea cu hidrogen (Qadrnan et al., 2008).

Tehnologia de producere a hidrogenului este un aspect vital, pentru dezvoltarea globală și punerea în aplicare a sistemelor energetice bazate pe hidrogen. Printre mai multe opțiuni posibile, tehnologia de gazeificare prezintă avantaje esențiale cum ar fi: o gamă largă de combustibili pot fi utilizați pentru gazeificare, inclusiv materii prime la prețuri reduse, flexibilitate a capacității de producere (de la capacitați mici la foarte mari, în funcție de gradul de cerere a unui anumit produs), posibilitatea de captare și depozitare a dioxidului de carbon, capacitatea de a produce o serie de produse cu valoare ridicată în același timp (poli-generare). Reformarea cu abur a metanului este cea mai larg utilizată tehnologie azi pentru producerea de hidrogen, dar generează emisii de dioxid de carbon și, de asemenea, rezervele de gaze naturale sunt de așteptat să dureze mai puțin decât rezervele de cărbune, la ritmul actual de exploatare. Producerea hidrogenului prin electroliza apei necesită energie electrică, ceea ce o face ineficientă pentru producția la scară largă. Mai mult, în cazul în care energia electrică

provine din exploatarea combustibililor fosili, are un impact negativ asupra mediului, sau în cazul în care acesta provine din surse regenerabile, precum cea eoliană, geotermală, energia solară, problema de disponibilitate sezonieră și regională trebuie să fie depășită.

1.2. Obiectivele tezei de doctorat

Având în vedere informațiile și provocările menționate în paragrafele anterioare, prezenta teză se ocupă cu investigarea a două căi diferite de producere a hidrogenului, bazate pe tehnologii de gazeificare, din punct de vedere tehnic, economic și al impactului asupra mediului. Prima cale de producere a hidrogenului se bazează pe procesul de gazeificare cu abur a biomasei într-un reactor de gazeificare în strat fluidizat. Gazeificarea cu abur într-un reactor de gazeificare în strat fluidizat (DFB) pentru biomasă a fost dezvoltată la Institutul de Inginerie Chimică, Universitatea de Tehnologie din Viena și a fost demonstrată cu succes în cadrul testărilor la nivel pilot și la scară industrială (Kirnbauer et al., 2012). Cea de-a doua cale de producere a hidrogenului se bazează pe gazeificarea cărbunelui și a biomasei cu ajutorul tehnologiei în echicurent (EF). Reactoarele de gazeificare în echicurent și sistemele de gazeificare în strat fluidizat sunt cele mai promițătoare tehnologii de gazeificare pentru producerea hidrogenului în termeni de eficiență, rată de conversie de carbon, cost, flexibilitate a materiilor prime utilizate. Astfel, principalele obiective ale tezei sunt după cum urmează:

- Primul obiectiv al lucrării este de a evalua procesul de producere a hidrogenului pe baza de gazeificare cu abur a biomasei într-un sistem de reactor de gazeificare în strat fluidizat (DFB) în termeni de eficiență a producerii hidrogenului, eficiența energetică a instalației, emisiile de dioxid de carbon (urmează să fie investigați trei solvenți pentru separarea dioxidului de carbon din gazul produs). Diagrama fluxului tehnologic al instalației de producere a hidrogenului, bazată pe designul instalației de gazeificare a biomasei din Güssing, Austria urmează să fie modelată în Aspen Plus[®]. Compoziția gazului de sinteză (după sistemul DFB) prezisă de model va fi comparată cu rezultatul real, măsurat în cadrul instalației.

- Al doilea obiectiv al tezei este de a investiga aspectele tehnice ale tehnologiei de producere a hidrogenului prin co-gazeificarea cărbunelui și a biomasei bazată pe tehnologia în echicurent (EF) (trei configurații de instalații bazate pe diferite reactoare de gazeificare în echicurent urmează să fie analizate). O analiză de performanță în ceea ce privește eficiența energetică a procesului, rata de conversie a carbonului, compoziția gazului de sinteză și rata captării dioxidului de carbon va fi efectuată pentru a determina cea mai potrivită configurație a instalației pentru producerea de hidrogen. Efectul co-gazeificării

biomasei asupra procesului de producere a hidrogenului va fi de asemenea investigat. Simulările sunt realizate folosind programul Aspen Plus[®].

- Al treilea obiectiv este de a dezvolta un model discret, pentru a analiza lanțurile de producere a hidrogenului prin gazeificare în ipoteza cererii variabile de produs pe piața, cu ajutorul programului Arena. Parametrii de performanță analizați sunt următorii: cantitatea de hidrogen vândută și cantitatea de hidrogen depozitată (MW-h), cantitatea de vânzări pierdute (MW-h), vânzările parțiale de hidrogen și profitul fabricii de gazeificare (MM Euros).

- Având în vedere preocupările crescânde în ceea ce privește încălzirea globală și schimbările climatice, al patrulea obiectiv al lucrării este de a utiliza metodologia de evaluare a ciclului de viață (LCA) pentru a evalua impactul asupra mediului determinat de cele două sisteme de producere a hidrogenului pe bază de gazeificare, cu software-ul GaBi 6.

1.3. Structura și conținutul tezei

Structura prezentei teze este după cum urmează: Partea I – *Prezentare generală* a tezei, Partea a II-a – *Lanțul de producere a hidrogenului bazat pe gazeificare în reactor de gazeificare în strat fluidizat* Partea a III-a – *Lanțul de producere a hidrogenului bazat pe gazeificare în reactoare în echicurent*, Partea a IV-a – *Comparații și concluzii*.

Partea I a tezei include trei capitole.

În Capitolul 1 intitulat „Aspecte generale” sunt prezentate motivația tezei, obiectivele și structura lucrării.

Capitolul 2 intitulat „Lanțul de aprovizionare cu hidrogen: aspecte teoretice” oferă o descriere generală a situației prezente privind cererea și producerea de energie la nivel mondial, și prezintă avantajele și provocările economiei viitoare bazate pe hidrogen. De asemenea, în Capitolul 2, întreaga cale de producere a hidrogenului de la materiile prime până la produsul finit este prezentată din punct de vedere teoretic. Cele mai importante aspecte ale tehnologiei gazeificării sunt ilustrate alături de opțiunile de procesare și condiționare ale gazului de sinteză, caracteristicile materiilor prime și aspecte ale lanțului de aprovizionare. Posibilitățile de livrare și depozitare a hidrogenului și aspectele de mediu sunt de asemenea menționate.

Capitolul 3, intitulat „Softuri utilizate”, oferă o descriere a mediilor de simulare utilizate la analiza sistemelor de producere a hidrogenului bazate pe gazeificare.

Fiecare din părțile II, III și IV sunt divizate în două capitole și reprezintă contribuția personală a autorului la lucrare.

Capitolul 4 numit „Producerea de hidrogen prin procesul de gazeificare cu abur a biomasei” prezintă munca realizată în timpul mobilității de cercetare a autorului la Universitatea de Tehnică din Viena. Procesul de producere a hidrogenului prezentat în acest capitol este bazat pe gazeificarea cu abur a biomasei într-un sistem de reactor de gazeificare în strat fluidizat. Procesul încorporează de asemenea o etapă de conversie catalitică a monoxidului de carbon cu abur, o etapă de separare a CO₂, prin absorbția lui cu solvenți chimici și fizici (ca de exemplu Selexol[®], MEA și carbonatul de potasiu), o etapă de reformare cu abur și o unitate de purificare (PSA). Simularea procesului de producere a hidrogenului realizată în Aspen Plus[®] este bazată pe designul instalației de gazeificare a biomasei din Güssing, Austria. Această parte a lucrării este bazată pe Publicația I. O instalație pilot pentru producția de hidrogen, care utilizează gazul produs la fabrica de biomasa din Güssing, este în implementare pentru a testa diferite etape ale procesului (Internet site – [w1]). Rezultatele prezentate în acest capitol pot contribui la munca de cercetare întreprinsă pentru aplicarea la scară industrială a conceptului (crearea și operarea unei instalații-test de 50 MW lângă o rafinărie din Austria).

În Capitolul 5, „Gazeificarea cu abur a biomasei – analiza lanțului de aprovizionare pentru producerea de hidrogen”, un model discret este creat pentru a analiza lanțurile de producere de hidrogen pe bază de gazeificare în ipoteza cererii variabile de produs pe piață, cu programul Arena. Acest capitol se concentrează pe evaluarea lanțului de producere de hidrogen pe bază de gazeificare cu abur a biomasei, de la etapele de aprovizionare, pregătire și stocare a materiei prime, la etapa de producere de hidrogen, de unde hidrogenul este transportat la consumatori printr-un sistem de conducte. Această parte a lucrării are ca bază Publicația VII.

În Capitolul 6, intitulat „Producerea de hidrogen prin co-gazeificarea cărbunelui și a biomasei”, sunt analizate aspectele tehnice ale tehnologiei producerii de hidrogen prin co-gazeificarea cărbunelui și a biomasei. Sunt studiate trei configurații ale instalației bazate pe reactoare de gazeificare în echicurent (reactor: Siemens, Shell și GE – Texaco). Acest capitol evaluează de asemenea efectul co-gazeificării biomasei asupra procesului de producere a hidrogenului pe bază de gazeificare. Câteva materii prime pentru reactorul de gazeificare sunt investigate (doar cărbune sau cărbune în amestec cu rumeguș sau paie de grâu). Conceptele de instalații analizate generează între 330-460 MW de hidrogen cu puritate de 99.99% (vol.). Simulările sunt făcute folosind programul Aspen Plus[®]. Această parte a tezei este bazată pe Publicațiile II, IV și V.

Capitolul 7, „Efectul co-gazeificării biomasei asupra sistemului de producere de hidrogen bazat pe gazeificare” prezintă evaluarea implicațiilor co-gazeificării biomasei asupra lanțului de producere de hidrogen prin gazeificare, împreună cu captarea și stocarea dioxidului de carbon, de la etapa de aprovizionare, pregătire și stocare a materiei prime, la etapa producerii de hidrogen, de unde hidrogenul este transportat la consumatori printr-un sistem de conducte. Simulările realizate cu Aspen Plus® și rezultatele analizei economice sunt folosite pentru a crea un model discret cu ajutorul programului Arena. Această parte a tezei este bazată pe Publicațiile II și III.

Capitolul 8 este numit „Analiza comparativă a ciclului de viață pentru sistemele de producere a hidrogenului bazate pe gazeificare”. În acest capitol, un studiu de analiză a ciclului de viață este făcut cu scopul de a evalua și compara potențialul impact asupra mediului determinat de cele două căi de gazeificare pentru producerea hidrogenului. Următoarele categorii de impact: potențialul de încălzire global (kg CO₂ echivalent), potențialul de acidifiere (kg SO₂ echivalent), potențialul de eutrofizare (kg fosfat echivalent), depleția de fosili abiotici (MJ), potențialul de toxicitate umană (kg DCB echivalent) sunt luate în considerare pentru analiză. Această parte a lucrării este bazată pe Lucrarea VI.

Ultimul capitol este Capitolul 9, numit „Concluzii generale”, care subliniază concluziile generale ce se pot trage din această lucrare și prezintă de asemenea perspective viitoare de cercetare, alături de contribuțiile personale ale autorului, și publicații.

Partea a II-a - Lanțul de producere a hidrogenului bazat pe tehnologia de gazeificare in strat fluidizat

Capitolul 4. Producerea de hidrogen prin procesul de gazeificare cu abur a biomasei

4.1. Introducere

Procesul producerii de hidrogen prezentat în acest capitol se bazează pe gazeificarea cu abur a biomasei într-un reactor de gazeificare in strat fluidizat. Procesul include, de asemenea, o etapa de conversie catalitica a monoxidului de carbon, o etapa de separare a CO₂, prin absorbția cu solvenți fizici si chimici (cum ar fi Selexol®, MEA si carbonat de potasiu), un reformator de abur si o unitate de purificare (PSA). De asemenea este cercetată posibilitatea captării de CO₂ cu Selexol®, atat din gazul de sinteza cât si din gazele arse. Figura 4.1. ilustrează diagrama procesului, bazată pe instalația de gazeificare a biomasei din Güssing, Austria (Muller et al., 2011).

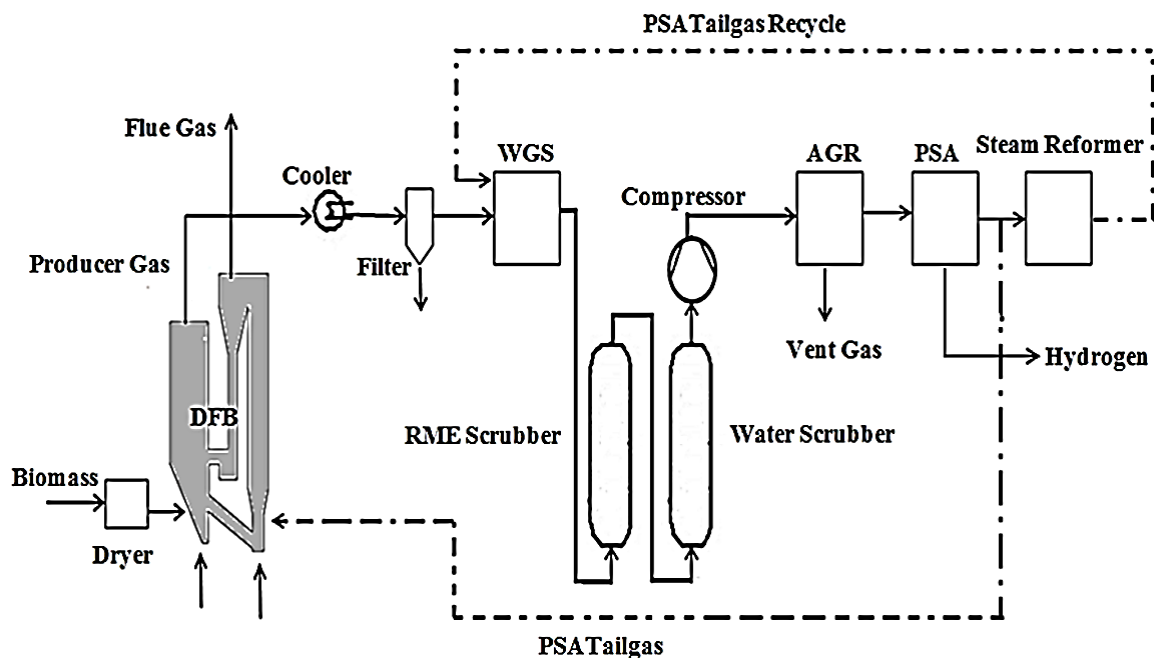


Figura 4.1. Design-ul instalației de gazeificare cu abur a biomasei (Muller et al., 2011)

Patul dublu fluidizat (DFB) pentru gazeificarea cu abur a biomasei a fost dezvoltat la Institutul de Inginerie Chimica, Universitatea Tehnica din Viena, și a fost demonstrat cu succes ca pilot și la scară industrială (Kirnbauer et al., 2012)..

4.2. Descrierea procesului

Gazeificarea cu abur are loc în reactorul de gazeificare la temperaturi cuprinse între 850 și 900°. Un reactor cu pat fluidizat prin barbotare este alimentat continuu cu materie primă și cu un pat solid la temperatură înaltă care vine de la reactorul de combustie. Împună cu patul solid, “char”-ul rezidual este transportat la reactorul de combustie. Sistemul de gazeificare cu abur „DFB” este prezentat în Figura 4.2.

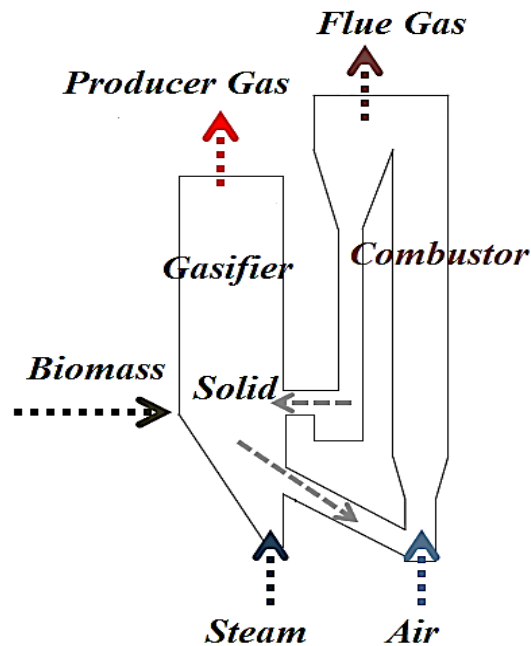


Figura 4.2. Sistem de gazeificare „DFB” (adaptat de la Koppatz et al., 2008)

Materia primă pentru reactorul de gazeificare este formată din așchii de lemn, cu un conținut de umiditate de 40% (masă). Înainte de a fi alimentate în reactorul de gazeificare, așchiile de lemn sunt uscate cu aer cald până la un conținut de umiditate de 20% (masă).

După ieșirea din reactorul de gazeificare gazul produs este răcit, apoi particulele solide sunt îndepărtate utilizând un sac cu filtru. Mai departe, gazul produs este amestecat cu gazul reciclat de la unitatea de purificare (PSA) și trimis la etapa de conversie catalitică (WGS).

Următorul pas este separarea CO₂ din gazul produs, care se realizează printr-un proces de absorbție gaz-lichid. Trei solvenți diferiți sunt investigați: MEA, carbonatul de potasiu și Selexol[®].

Purificarea hidrogenului are loc printr-un sistem de absorbție sub presiune “swing” (PSA). PSA operează într-un ciclu izoterm, absorbind la presiune mare (in jur de 23 bar) și desorbind la presiune joasă. Puritya hidrogenului livrat este de 99.99 vol. %. Gazul rezidual de la PSA are un conținut ridicat de hidrocarburi C₂/C₃, în consecință, pentru a crește eficiența instalației, o parte mare din gaz este transmis unui reformator cu abur și apoi recirculat la unitatea de conversie catalitică. Restul gazului rezidual de la PSA este folosit drept combustibil adițional în reactorul de gazeificare.

4.3. Rezultate și discuții

4.3.1. Gazeificarea și răcirea gazului de sinteză

Predicțiile modelului realizat pentru sistemul „DFB” referitoare la compoziția gazului de sinteză sunt comparate cu măsurătorile obținute de la fabrica de gazeificare a biomasei din Güssing, Austria. Rezultatele sunt ilustrate în figura 4.3.

După ieșirea din reactorul de gazeificare gazul produs conține în principal hidrogen, monoxid de carbon, dioxid de carbon, apă, metan și în mică măsură hidrocarburi C₂/C₃ și gudroane și are o temperatură în jur de 850°C. După cum se poate vedea din Figura 4.3 prezicerea compoziției gazului produs corespunde în mare parte rezultatelor măsurate. Principalii parametri ai performanței DFB sunt prezentați în tabelul 4.1.

După ieșirea din reactor, gazul produs este răcit la 150° C și praful este îndepărtat printr-un sac cu filtru.

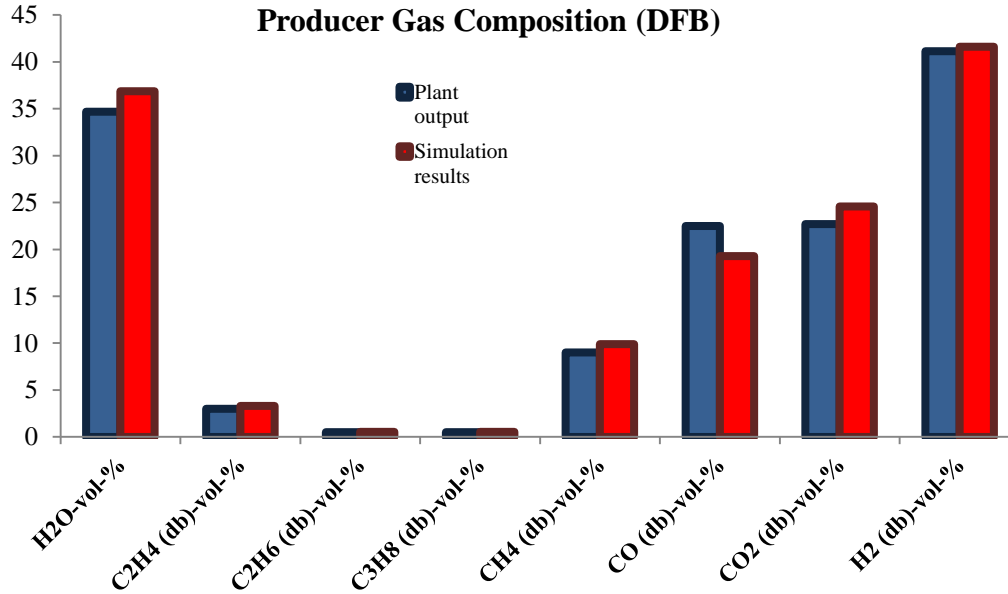


Figura 4.3. Compoziția gazului de sinteza după unitatea de gazeificare

Tabelul 4.1. DFB Parametri de performanta

Parameter	Units	Value
Biomass input (after dryer)	kg/h	14070
Biomass (LHV)	MJ/kg	13.61
Biomass input to DFB	MW	53.19
Total producer gas yield	Nm ³ /h	21587
Water content in producer gas	Vol. %	36.88
Producer gas yield (db)	Nm ³ /h	13626
Specific producer gas yield	Nm ³ _{db} /kg fuel	0.97
Producer gas LHV	MJ/Nm ³ _{db}	12.30
Product gas output	MW	46.57
Tail gas recycle (combustor)	MW	10.91
Specific hydrogen yield	Nm ³ _{H₂} /kg fuel	0.40
Cold gas efficiency	MW _{gasoutput} /MW _{fuelinput}	0.67

4.3.2. Separarea gazelor acide

Pentru separarea CO₂ sunt investigați doi solvenți chimici (MEA, carbonat de potasiu) și unul fizic (Selexol[®]). De asemenea este evaluată posibilitatea captării CO₂ folosind Selexol[®] atât din gazul de sinteză cât și din gazul rezidual rezultat în urma combustiei. În toate cazurile analizate, captarea CO₂ este de peste 90%. De asemenea, toți cei trei solvenți absorb H₂S împreună cu CO₂.

4.3.2.1. Comparație între solvenți

După cum se poate vedea în Figura 4.4, chiar dacă energia electrică necesară este mai mică în cazul absorbției CO₂ folosind solvenți chimici, este necesară o energie termică suplimentară pentru regenerarea solvenților. Comparând sistemul Selexol[®] (îndepărtarea CO₂ din gazul produs la 23 bar) cu sistemele MEA (10 bar) și cele cu carbonat de potasiu (23 bar), se poate observa că energia electrică specifică pentru sistemul MEA este mai mică cu 99.44%, respectiv cu 6.29% pentru sistemul cu carbonat de potasiu. Dar sistemul MEA prezintă cel mai mare consum de energie termică: 3.954 MJ/kg CO₂, în comparație cu 2.66 MJ/kg pentru sistemul cu carbonat de potasiu și 0.12 MJ/kg CO₂ pentru sistemul Selexol[®]. Necesarul de răcire specific este mai înalt în cazul absorbției de CO₂ cu MEA (3.76 MJ/kg CO₂, în comparație cu 2.55 MJ/kg CO₂ pentru PC și 1.35 MJ/kg CO₂ pentru Selexol[®]).

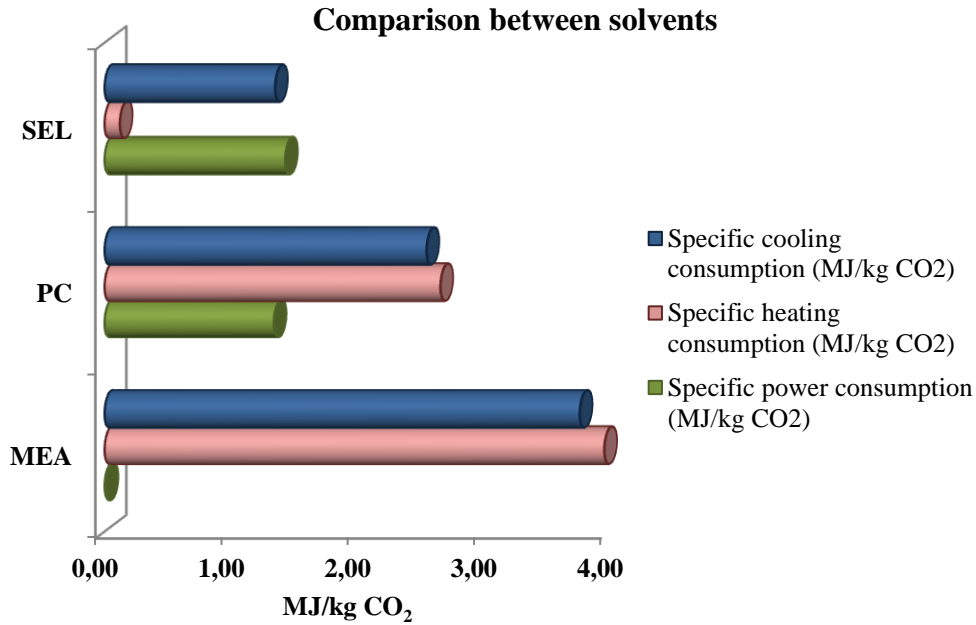


Figura 4.4. Comparație între solvenți

4.3.3. Performanța globală a instalației

Principalii parametri de performanță a instalației de producere a hidrogenului, bazată pe gazeificarea cu aburi a biomasei, sunt prezentați în Tabelul 4.2. Rezultatele arată că din 50 MW de biomasa se pot genera 35.39 MW de hidrogen pur (99.99% vol.) la presiune aproximativă de 22.5 bar. Rezultatele simulării realizate în Aspen Plus[®] corespund rezultatelor obținute de simulatorul IPSEpro la Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, care sunt raportate de Muller et al., (2011).

Tabelul 4.2. Parametrii generali de performanță ai instalației

Parameter	Units	Value
Biomass input (40% wet, wf)	tonnes/h	18.76
Biomass (LHV)	MJ/kg	9.59
Biomass input	MW	50

Producerea de hidrogen prin gazeificare: de la materia prima la consumatori

Hydrogen output	Nm ³ /h	11807	
Hydrogen (LHV)	MJ/Nm ³	10.79	
Hydrogen output	MW	35.39	
η_{hydrogen}	%	70.78	
	PD (MW)	HD (MW)	HC (MW)
MEA	3.45	8.026	3.25
PC	4.09	6.26	3.60
Selexol [®]	4.23	1.196	3.80
Selexol [®]	12.31	1.75	16.98
Eficiența instalației (MEA)	%		57.57
Eficiența instalației (PC)	%		58.64
Eficiența instalației (Selexol [®])	%		63.85
Eficiența instalației (Selexol [®])	%		55.24

4.4. Concluzii

Pentru reactorul de gazeificare în strat fluidizat, un model simplificat este creat bazat pe bilanțul de masă și energie. Compoziția gazului prezisă de model este în concordanță cu rezultatele măsurate la fabrica din Austria.

Simularea globală a instalației arată că se pot genera 35.39 MW de hidrogen pur din 50 MW de biomasă cu un conținut de 40% apă (procente masice). De asemenea, în funcție de solventul folosit pentru separarea CO₂-ului din gazul de sinteză, sunt necesari între 3.45 MW și 4.23 MW de energie împreună cu alte utilități adiționale. Pentru cazul în care captarea CO₂ din gazul de sinteză și gazul rezidual rezultat în urma combustiei se face folosind Selexol[®] instalația folosește o cantitate mai mare de energie electrică și are un necesar de răcire mai

mai ridicat. Eficiența globală a instalației este puțin mai mare folosind Selexol[®] (63%), în comparație cu folosirea solvenților chimici (57% - MEA, 58% -PC).

După cum este menționat în Secțiunea 4.1., o instalație pilot pentru producerea de hidrogen, care folosește gazul de sinteză rezultat la fabrica CHP Güssing, este în curs de dezvoltare și implementare urmând a fi folosită pentru a testa diverși pași ai procesului (Internet site – [w1]). Rezultatele prezentate în acest capitol pot contribui la cercetarea necesară pentru aplicarea la scară industrială (dezvoltarea și implementarea unei fabrici de producere a hidrogenului cu o capacitate de 50 MW în cadrul unei rafinării din Austria).

Capitolul 5. Gazeificarea cu abur a biomasei – analiza lanțului de aprovizionare pentru producerea de hidrogen

5.1. Introducere

Folosind rezultatele simulării prezentate în Capitolul 4, este dezvoltat un model care se adresează producerii de hidrogen prin gazeificarea cu abur a biomasei în funcție de variabilitatea cererii, folosind software-ul Arena. Sistemul aprovizionării în lanț a producerii de hidrogen este evaluat în funcție de: cantitatea de hidrogen vândută și cantitatea de hidrogen depozitată (MW-h), cantitatea de vânzări pierdute (MW-h), procentul de vânzări parțiale și profitul instalației de gazeificare (MM Euro).

Acest capitol se concentrează pe analiza lanțului de aprovizionare pentru producerea de hidrogen prin gazeificare, de la etapa de colectare a materiei prime, preparare și depozitare, la etapa producerii de hidrogen, de unde hidrogenul este transportat la consumatori prin conducte, după cum se vede în Figura 5.1.

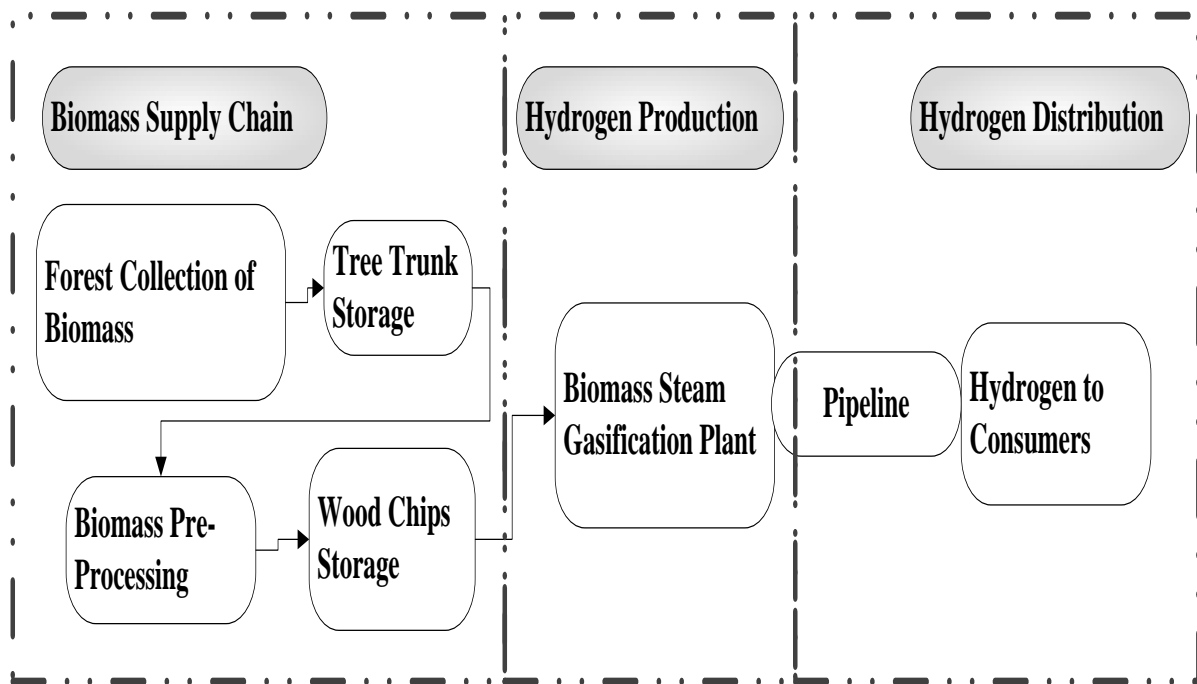


Figura 5.1. Lanțul de producere a hidrogenului

5.2. Lanțul de furnizare a biomasei și distribuția hidrogenului

Biomasa reprezintă o resursă regenerabilă care este neutră din punct de vedere a amprentei CO₂, ceea ce o face potrivită pentru producerea de hidrogen dat fiind preocuparea crescândă pentru încălzirea globală. (Nikooa and Mahinpey, 2008)

Urmatoarele activitati sunt necesare pentru aprovizionarea cu biomasa de la punctul de productie, la instalatia de gazeificare, pentru a putea fi folosită ca materie primă pentru producerea de hidrogen: colectarea biomasei în padure, operatiile de încărcare și descarcare, transportul prin nodurile de aprovizionare, depozitare, operatia de pre-procesare (Rentizelas et al., 2009). Pentru studiul prezent se presupune ca lemnul este furnizat din jurul instalatiei de productie a hidrogenului, pe o arie de 25 de kilometri. Trunchiurile lemnoase sunt uscate natural in aer, prin depozitare timp de 1-2 ani (Internet site - [w8]), apoi ele sunt pre-procesate in instalatia de pre-procesare a biomasei. Pre-procesarea biomasei necesita, in acest caz, operatii de cioplire.

Depozitarea biomasei este necesar sa se desfasoare într-o manieră adecvată astfel încat aprovizionarea cu biomasă să corespundă cererii instalatiei de producere de hidrogen. (Gold and Seuring, 2011). Opțiunile de depozitare depind de climat, perioada de depozitare, stadiul de procesare a biomasei și pot varia de la aer liber la spatii acoperite si ventilare (Gold and Seuring, 2011). Așchiile lemnoase folosite în acest caz se presupune ca au fost depozitate in spatii acoperite.

Hidrogenul poate fi depozitat sub formă de hidrogen lichid, principalul avantaj fiind densitatea crescută la presiune scazută, ceea ce il face eficient pentru transportul cu camioane (Aceves et al., 2006) sau sub forma de gaz comprimat în vase de mare presiune, metoda preferată de vehiculele care folosesc celule de combustibil, deoarece prezintă costuri accesibile și posibilitate nelimitată de depozitare (Ananthachar and Duffy, 2005; Balat, 2008).

Dupa cum este mentionat in Capitolul 2, exista mai multe metode de transport pentru hidrogen: sub forma de gaz comprimat sau lichid criogenizat in camioane de transport, prin conducte, ultima optiune fiind cea mai ieftină și cu cea mai mare capacitate de transport. (Balat, 2008). Pentru studiul prezent se presupune ca hidrogenul este transportat la consumatori prin conducte. Este necesară o presiune mare pentru a asigura transportul de la producatori la utilizatori, cu un consum energetic scăzut.

5.3. Model Arena

Rezultatele simulării prezentate in Capitolul 4 sunt folosite pentru a dezvolta un model care să analizeze lanțul de producție al hidrogenului în ipoteza cererii variabile de produs pe piață, pe o perioada de un an (8000 de ore lucrate). Acest model este dezvoltat folosind software-ul Arena si se bazeaza pe metodologia descrisa de Tayfur si Melamed, (2007).

Figura 5.2 redă schematic lanțul de productie al hidrtogenului prin gazeificarea biomasei, care cuprinde următoarele etape: aprovizionarea cu biomasa, pre-procesarea biomasei, depozitarea aschiilor lemnoase si gazeificarea acestora.

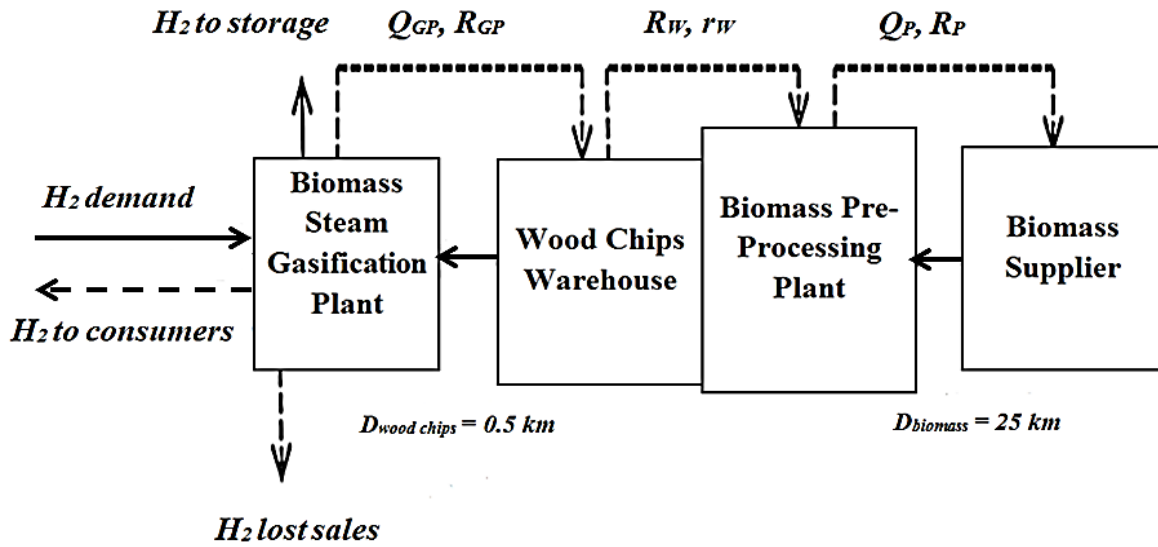


Figura 5.2. Structura lanțului de producere a hidrogenului

5.4. Rezultate si discuții

Dupa cum este mentionat in Sectiunea 5.3. urmatoarele presupuneri sunt facute pentru cazul de baza in care variatia cererii de hidrogen este egala cu rata de producere de hidrogen, distanta de livrare este de 50 de km, costurile de producere sunt 120 €/MW. 100 replici cu 8000 de ore si 240 de ore perioada de incalzire sunt simulate.

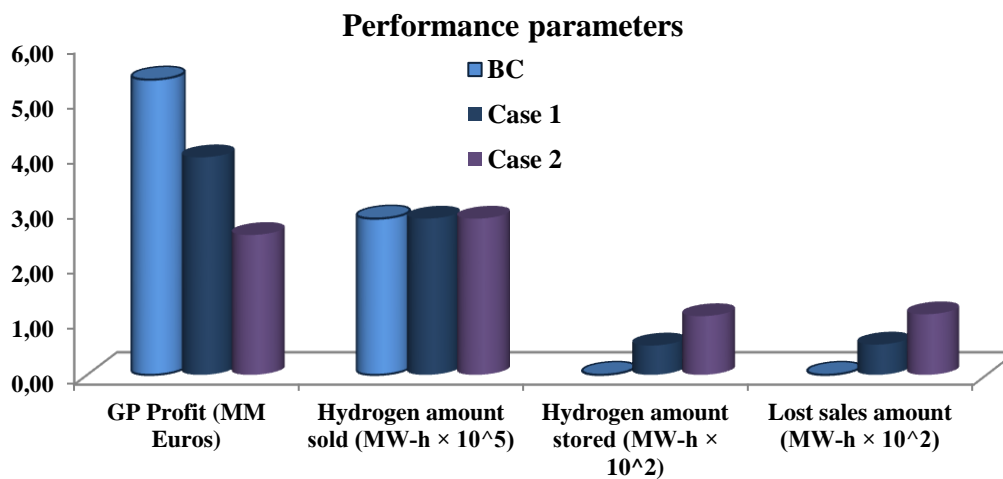


Figura 5.3. Variația cererii de hidrogen (transportul de hidrogen $D = 50$ km, H_2

cost de producere = 120 €/MW)

Figura 5.3. ilustreaza parametrii performantei lantului de aprovizionare a gazeificarii cu abur a biomasei. Profitul instalatiei de gazeificare scade cu 26.3% pentru Cazul 1, respectiv cu 52.6% pentru Cazul 2, in comparatie cu Cazul de baza. Dupa cum creste cererea de hydrogen, cantitatea de hidrogen depozitata si pierderile de hidrogen cresc de la zero in cazul de baza la 53 MW-h si 55 MW-h pentru Cazul 1 si 106 MW-h si 110 MW-h Pentru Cazul 2.

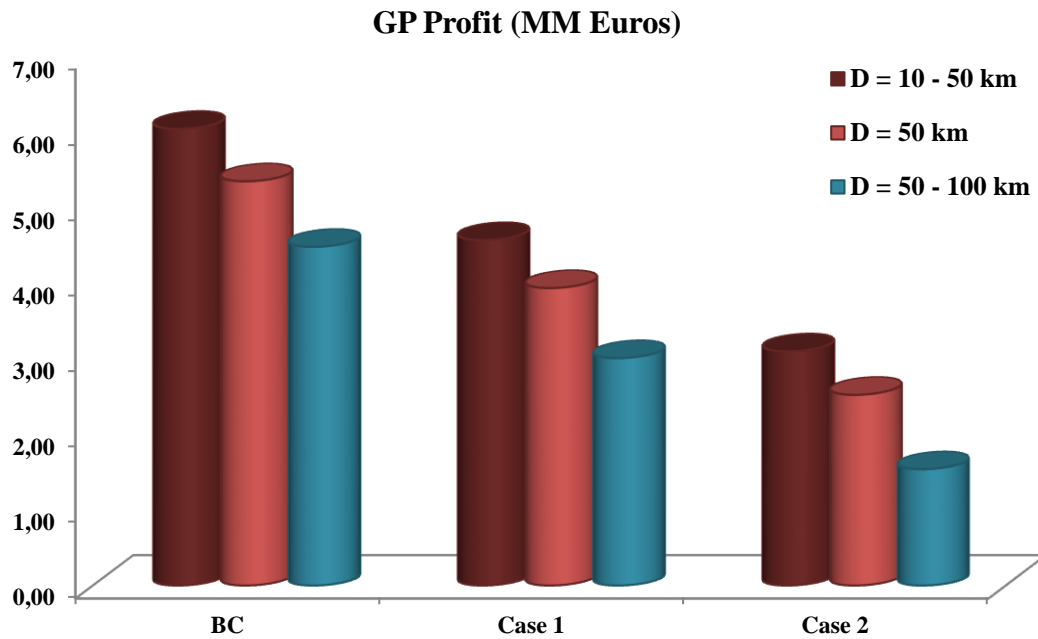


Figura 5.4. Variația distanței de livrare a hidrogenului (Costurile de producere = 120 euro/MW)

Pentru fiecare din cele trei cazuri luate in considerare, distanta de livrare a hidrogenului variaza de la 50 km la 10-50 km si 50-100 km. Profitul instalatiei de gazeificare cu transportul la distanta a hidrogenului este reprezentat in Figura 5.4. Pentru Cazul de baza profitul instalatiei de hidrogen creste cu 13% daca distanta de livrare variaza de la 50 km la 10 km si scade cu 16% daca distanta de livrare variaza de la 50 km la 100 km. Pentru Cazul 1, profitul instalatiei de hidrogen creste cu 16% daca si distanta de livrare variaza de la 50 km la 10 km si scade cu 23% daca distanta de livrare variaza de la 50 km la 100 km iar pentru Cazul 2 profitul creste cu 23% daca distanta de livrare variaza de la 50 km la 10 km si scade cu 39%

daca distanta de livrare variaza de la 50 km la 100 km. Influenta distantei de livrare a hidrogenului este mult mai pronuntata asupra profitului instalatiei de gazeificare cand variatia cererii de hidrogen este mai mare.

5.5. Concluzii

Lantul de aprovizionare pentru instalatia de gazeificare cu abur a biomasei in vederea obtinerii de hidrogen este evaluat in functie de: cantitatea de hidrogen vanduta si cantitatea de hidrogen depozitata (MW-h), cantitatea de vanzari pierdute (MW-h), procentul vanzarilor partiale si profitul instalatiei de gazeificare (MM Euros). Din variatia cererii de hidrogen rezulta o scadere a profitului instalatiei de gazeificare. De asemenea, distanta de livrare a hidrogenului influenteaza profitul instalatiei de gazeificare care este mult mai pronuntat cand variatia cererii de hidrogen este mai mare.

Partea a III-a - Lanțul de producere a hidrogenului bazat pe gazeificare in reactoare in echicurent

Capitolul 6. Producerea de hidrogen prin co-gazeificarea cărbunelui și a biomasei

6.1. Introducere

Acest capitol prezintă aspectele tehnice ale tehnologiei producerii de hidrogen prin co-gazeificarea cărbunelui și a biomasei bazate pe simularea procesului. Trei configurații ale instalației conținând reactoare de gazeificare in echicurent sunt studiate (reactoare de gazeificare cu alimentare uscată: Siemens și Shell și reactoare de gazeificare cu alimentare în suspensie: GE – Texaco). O analiză a performanței privind eficiența energetică a procesului, rata de conversie a carbonului, compoziția gazului de sinteză și rata de captare a dioxidului de carbon este întreprinsă pentru a determina cea mai potrivită configurație a instalației pentru producerea de hidrogen.

Tehnologia producerii de hidrogen pe bază de gazeificare evaluată în acest capitol are următoarele componente majore: Unitatea de separare a aerului (ASU), Unitatea de gazeificare, Unitatea de conversie catalitică a monoxidului de carbon cu vapori de apă (WGS), Unitatea de îndepărtare a gazelor acide (AGR), Unitatea de purificare a hidrogenului (PSA).

Acest capitol evaluează de asemenea efectul co-gazeificării biomasei asupra procesului de producere a hidrogenului pe bază de gazeificare. Câteva materii prime pentru reactorul de gazeificare sunt investigate (doar cărbune sau cărbune în amestec cu rumeguș sau paie de grâu). Conceptele analizate generează între 330-460 MW de hidrogen cu puritate de 99.99% (vol.). Simulările sunt făcute folosind programul de simulare a proceselor chimice Aspen Plus[®].

6.2. Rezultate și discuții

6.2.1. Configurația instalației de gazeificare

Configurația instalației de gazeificare bazată reactor în echicurent cu alimentare în suspensie are o eficiență mai redusă decât cele cu alimentare uscată, în principal din cauza necesarului de căldură pentru a vaporiza apa din suspensie. Dar această configurație are avantajul de a produce hidrogen sub înaltă presiune care poate fi cu ușurință transportat prin conducte.

Având în vedere rezultatele, s-a decis că configurația instalației de obținere a hidrogenului bazată pe reactorul Siemens va fi luată în calcul pentru următoarele analize. Toate cele trei configurații au o rată de captare a dioxidului de carbon de peste 90%, dar configurația bazată pe reactorul Siemens are cea mai înaltă eficiență (54.15%) și cea mai mare producție de hidrogen (389 MW).

6.2.2. Efectul co-gazeificării biomasei

Figura 6.1 ilustrează variația generală a eficienței instalației de gazeificare (i) și variația ratei de captare a dioxidului de carbon (ii), împreună cu variația compoziției materialului alimentat în reactorul de gazeificare.

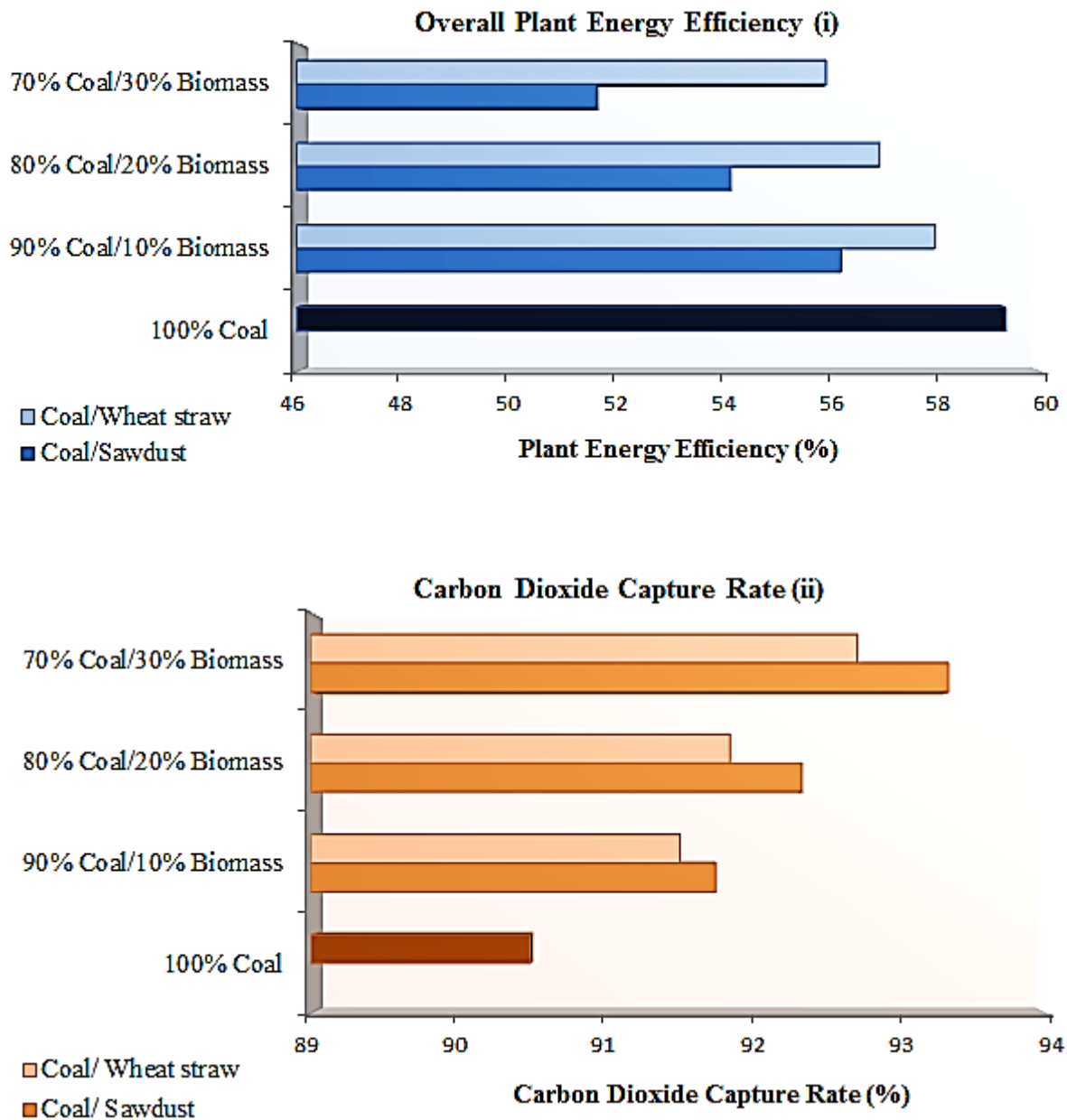


Figura 6.1. Eficiența instalației de gazeificare (i) și rata de captare a dioxidului de carbon (ii)

Pe măsură ce cantitatea de biomasă (rumeguș, respectiv paie de grâu) din compoziția materialului crește de la 0% la 10%, 20% și 30%, eficiența energetică generală a instalației scade cu 5%, 9% și 13% pentru rumeguș, respectiv cu 3%, 4% și 6% pentru paie din grâu și rata de captare a dioxidului de carbon crește cu 1%, 2% și 3% pentru rumeguș, respectiv cu 1%, 1.5% și 2.5% pentru paie din grâu. Din punct de vedere al impactului asupra mediului,

co-gazeificarea biomasei are un efect pozitiv datorită scăderii emisiilor totale specifice cu 10%, 12.6% și 19.7% pentru rumeguș, respectiv cu 8.2%, 8.4% și 13.8% pentru paie din grâu.

6.3. Concluzii

Toate cele trei configurații ale instalației de obținere a hidrogenului au o rată de captare a dioxidului de carbon de peste 90%, dar configurația bazată pe reactorul Siemens are cea mai înaltă eficiență (54.15%) și cea mai mare producție de hidrogen (389 MW).

În ceea ce privește efectul co-gazeificării biomasei, rezultatele arată că pe măsură ce cantitatea de biomasă (rumeguș, respectiv paie de grâu) din compoziția materialului crește de la 0% la 10%, 20% și 30%, rata de producere a hidrogenului scade cu 8.5%, 15% și 22% pentru rumeguș, respectiv cu 7%, 13% și 19% pentru paie din grâu, eficiența energetică a procesului scade cu 5%, 9% și 13% pentru rumeguș, respectiv cu 3%, 4% și 6% pentru paie din grâu, dar rata de captare a dioxidului de carbon crește, așadar, din punctul de vedere al impactului asupra mediului, co-gazeificarea cărbunelui și biomasei reprezintă o soluție mai potrivită pentru producerea de hidrogen, decât gazeificarea doar a cărbunelui. Emisiile totale specifice de CO₂ scad cu 10%, 12.6% și 19.7% pentru cazurile de co-gazeificare cu rumeguș, respectiv cu 8.2%, 8.4% și 13.8% pentru cazurile de co-gazeificare cu paie de grâu.

Capitolul 7. Efectul co-gazeificării biomasei asupra procesului de producere a hidrogenului

7.1. Introducere

Implicațiile co-gazeificării biomasei asupra sistemului sunt evaluate în termeni de: cantitatea de hidrogen vândută și cantitatea de hidrogen depozitată (MW-h), cantitatea de vânzări pierdute de hidrogen (MW-h), vânzările parțiale și profitul fabricii de gazeificare (MM Euros).

7.2. Modelul Arena

Lanțul de aprovizionare a producerii de hidrogen pe bază de gazeificare este compus din următoarele etape: furnizorul de materie primă, instalația de pre-procesare a materiei prime, depozitul de materie primă procesată, instalația de gazeificare unde cererea de hidrogen este procesată, așa cum este descris schematic în Figura 7.1.

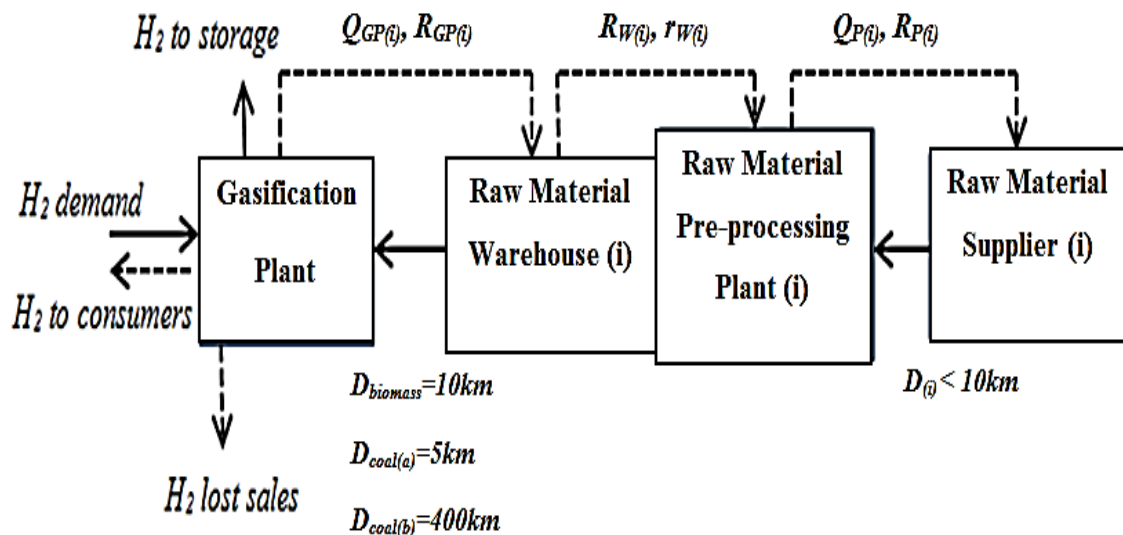


Figura 7.1. Structura lanțului de producere a hidrogenului pe bază de gazeificare

7.3. Rezultate și discuții

7.3.1. Evaluarea economică

Efectul co-gazeificării biomasei asupra capitalului și costurilor de operare a producerii de hidrogen este ilustrat în Figura 7.2. Este înregistrată o creștere a capitalului necesar și costurilor de operare, exprimate în €/MW-h când cantitatea de biomasă din compoziția introdusă în gazeificator crește de la 0% la 10%, 20% și 30%, datorită scăderii ratei producerii de hidrogen (ex. 458 MW H₂ în Cazul 1/ 399 MW H₂ în Cazul 6).

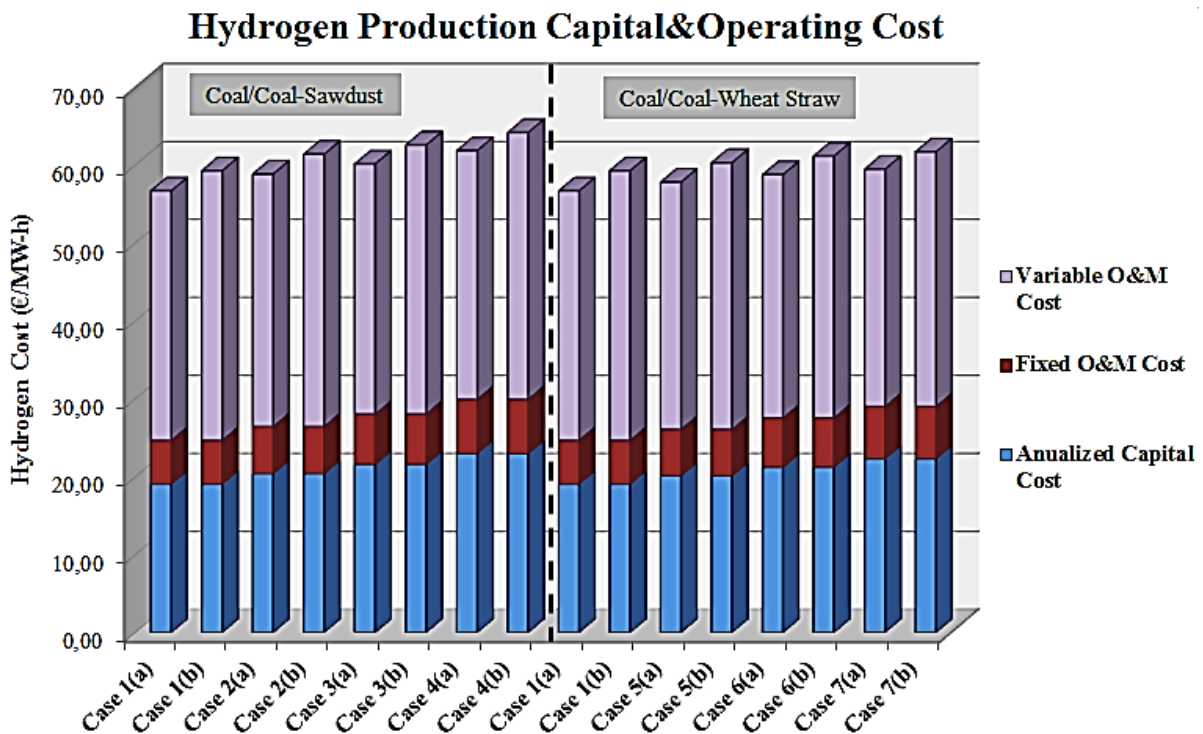


Figura 7.2. Costul de producere a hidrogenului

7.3.2. Lantul de producere a hidrogenului

Modelul Arena constă din patru părți, corespunzând celor patru etape ale sistemului, fiecare încorporând următoarele evenimente: sosirea comenzii de materie primă, actualizarea inventarului de materie primă, declanșarea ordinului de reprovizionare și transportul comenzii de materie primă. În plus, cererea de hidrogen este procesată în etapa de gazeificare.

Efectul co-gazeificării biomasei asupra performanței sistemului este evaluat în termeni de: cantitatea de hidrogen vândută și cantitatea de hidrogen depozitată (MW-h), cantitatea de vânzări pierdute de hidrogen (MW-h), vânzările parțiale, profitul fabricii de gazeificare.

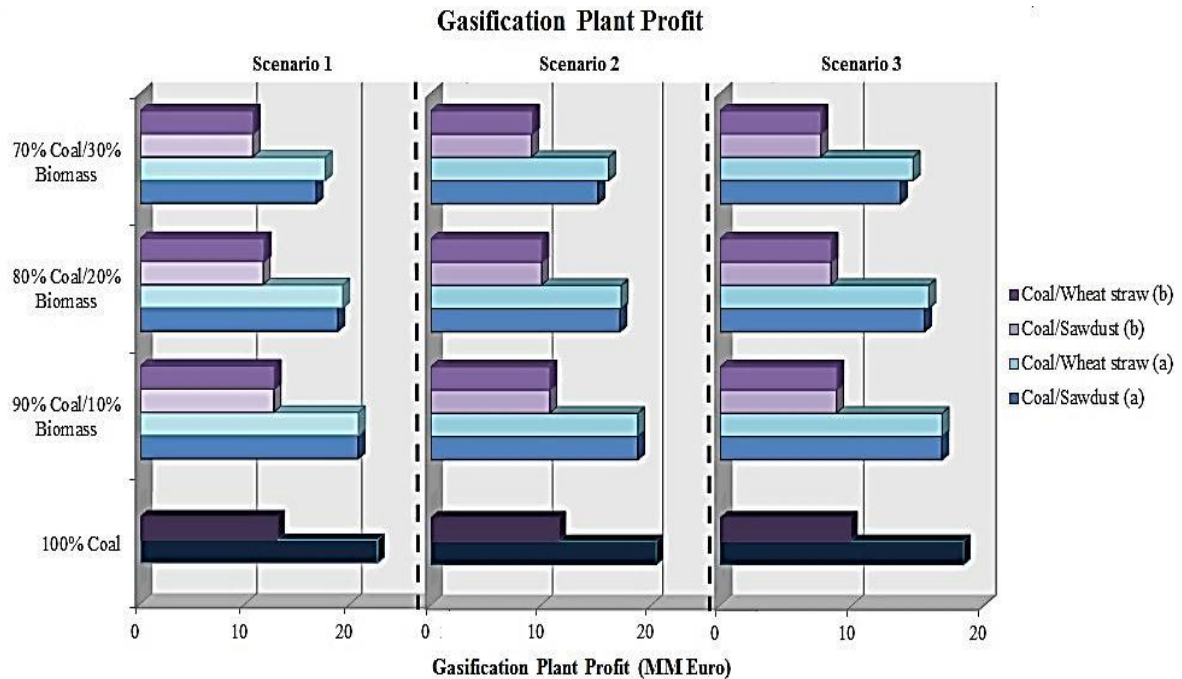


Figura 7.3. Profitul instalației de gazeificare

Efectul co-gazeificării biomasei asupra profitului instalației de gazeificare este ilustrat în Figura 7.3. Pentru fiecare din cele trei scenarii, pe măsură ce cantitatea de biomasă din compoziția alimentată crește de la 0% la 10%, 20% și 30%, profitul scade cu 8%, 17% și 26% pentru co-gazeificarea rumegușului (distanța de transport a cărbunelui 5 km) și cu 8%, 15% și 22% pentru co-gazeificarea paielor din grâu (distanța de transport a cărbunelui 5 km). Când distanța de transport a cărbunelui este 400 km, profitul variază între cazuri și între scenarii după cum urmează: pe măsură ce cantitatea de biomasă din compoziția de alimentare crește, profitul scade în medie cu 3%, 10% și 18% - Scenariul 1, respectiv cu o medie de 7%, 13%, 21% - Scenariul 2 și o medie de 10%, 14%, 22% - Scenariul 3. Scăderea înregistrată în profit se datorează în principal scăderii ratei de producere a hidrogenului în cazurile în care se realizează co-gazeificarea biomasei (ex. 458 MW H₂ în Cazul 1/ 399 MW H₂ în Cazul 6). Scăderea ratei de

Producerea de hidrogen prin gazeificare: de la materia prima la consumatori

producere, pe măsură ce cantitatea de biomasă din compoziția amestecului crește, duce la o creștere a capitalului de producere specifică a hidrogenului și a costurilor de operare, care în consecință duce la o creștere a prețului de piață al hidrogenului. Practic, în cazul co-gazeificării biomasei se vinde o cantitate mai mică de hidrogen cu preț mai ridicat, astfel încât profitul centralei de gazeificare, pe o perioadă de un an, este mai mic.

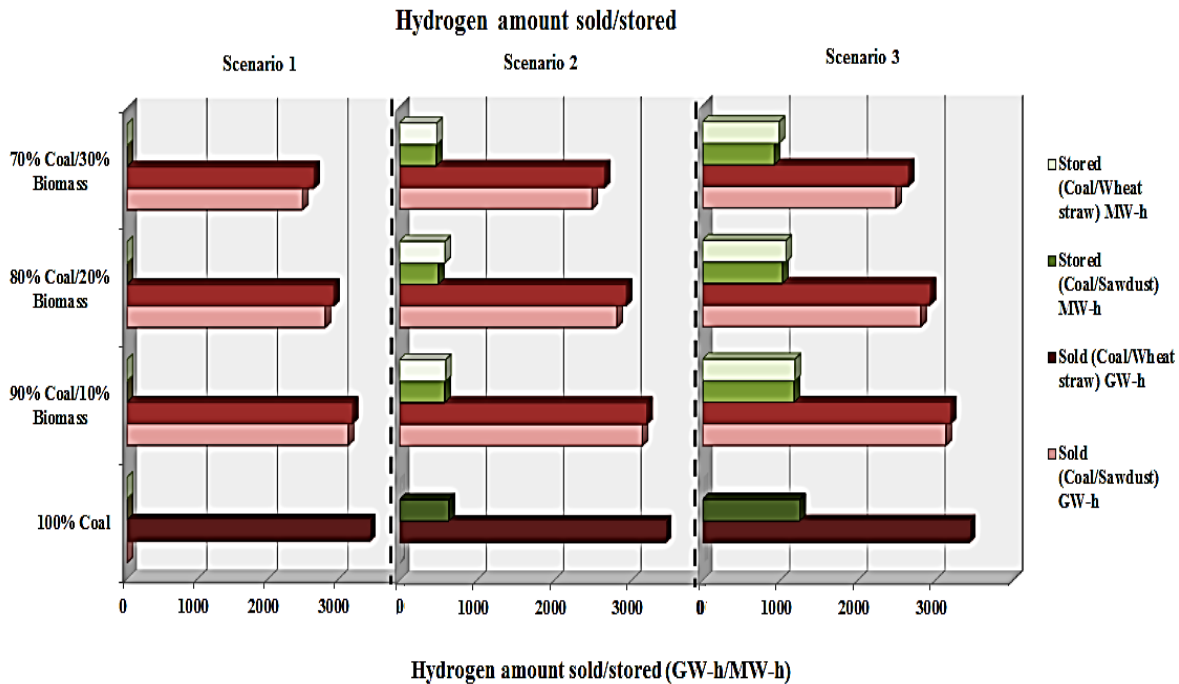


Figura 7.4. Cantitatea de hidrogen vândută/depozitată

Figura 7.4 prezintă variația cantității de hidrogen vândută și a cantității de hidrogen stocată, între cazurile studiate și scenarii. În cazul profitului, cantitățile de hidrogen vândute și depozitate sunt corelate cu rata de producere a hidrogenului. Așadar pe măsură ce cantitatea de biomasă din compoziția materiei prime crește de la 0% la 10%, 20% și 30%, cantitatea de hidrogen vândută scade cu 9%, 18% și 28% în cazul co-gazeificării rumegușului, respectiv cu 7%, 14% și 23% în cazul co-gazeificării paielor din grâu (Scenariul 1). Scaderi similare în cantitatea de hidrogen vândută sunt înregistrate pentru Scenariile 2 și 3. Cantitatea de hidrogen depozitată pentru Scenariul 1 este egală cu zero, deoarece, pentru acest scenariu, se presupune că cererea de hidrogen este egală cu rata de producere a hidrogenului. O scădere a cantității de hidrogen

depozitate cu 9%, 21% și 26% în cazul co-gazeificării cu rumeguș și cu 7%, 8%, 25% în cazul co-gazeificării cu paie din grâu se înregistrează în Scenariul 2, și cu 7%, 18% și 26% în cazul co-gazeificării rumegușului, respectiv cu 5%, 14% și 21% în cazul co-gazeificării paielor din grâu pentru Scenariul 3.

7.4. Concluzii

În ceea ce privește evaluarea economică, cel mai înalt capital de producere și cele mai înalte costuri de operare sunt obținute în cazul gazeificării doar a cărbunelui, și costurile scad pe măsură ce cantitatea de biomasă din compoziția amestecului crește. Costurile de operare sunt mai mari dacă distanța de transport a cărbunelui este de 400 km, datorită creșterii prețului cărbunelui proporționale cu creșterea distanței de transport. Dacă se analizează capitalul specific și costurile de operare, se înregistrează o creștere în momentul în care cantitatea de biomasă din compoziția alimentată în reactor crește, datorită descreșterii ratei de producere a hidrogenului (ex. 458 MW H₂ în Cazul 1/ 399 MW H₂ în Cazul 6).

Comparând cele două tipuri de biomasă, utilizate în amestec cu cărbunele, ca materie primă pentru reactorul de gazeificare, paietele din grâu oferă rezultate mai bune decât rumegușul, atât în analiza tehnică, cât și în cea economică.

Configurația generală a procesului de producere a hidrogenului și rezultatele pentru efectul co-gazeificării biomasei asupra sistemului, care sunt raportate în acest capitol, pot fi utilizate ca punct de pornire pentru proiectarea unei instalații reale. De asemenea studiul privind implicațiile co-gazeificării biomasei din punct de vedere tehnic, economic și al impactului asupra mediului poate fi utilizat pentru tranziția de la instalația de producere a hidrogenului din cărbune la co-gazeificarea cărbunelui cu biomasă.

Partea a IV-a - Comparații și concluzii

Capitolul 8. Analiza comparativă a ciclului de viață pentru sistemele de producere a hidrogenului pe bază de gazeificare

8.1. Introducere

În studiul de față, metodologia evaluării ciclului de viață (LCA) este utilizată pentru evaluarea impactului asupra mediului a două tehnologii diferite de producere a hidrogenului bazate pe gazeificarea cărbunelui și a biomasei cu programul GaBi 6. LCA se bazează pe ISO 14040 (Organizația Internațională pentru Standardizare, 1997) și ISO 14044 (2006), care prevede patru etape: definirea scopului și a domeniului de aplicare, analiza inventarului (LCI), evaluarea impactului (LCIA) și interpretarea rezultatelor (Ochs et al., 2010; Solli et al., 2006).

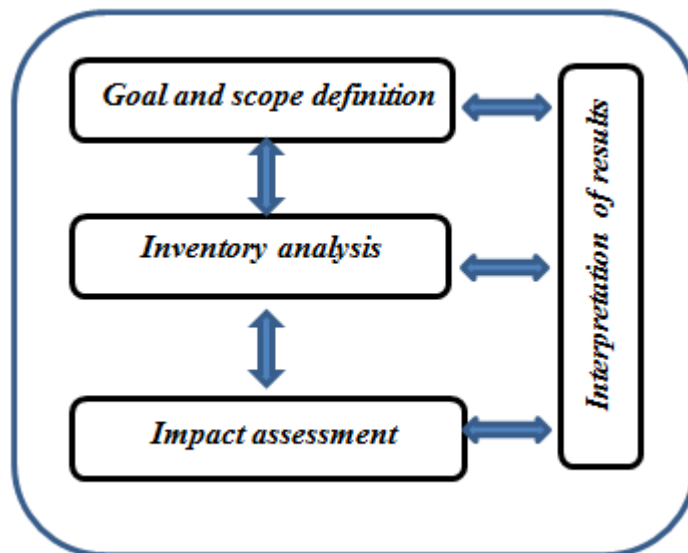


Figura 8.1. Etapele evaluării unui ciclu de viață (Internet site – [w15])

8.2. Rezultate și discuții

8.2.1. Rezultatele GWP ale sistemului DFB

Rezultatele pentru emisiile de gaze cu efect de seră ca urmare a producerii de hidrogen bazate pe gazeificarea cu abur a biomasei, exprimate în echivalentul a kg CO₂/MW H₂ sunt ilustrate în Figura 8.2.

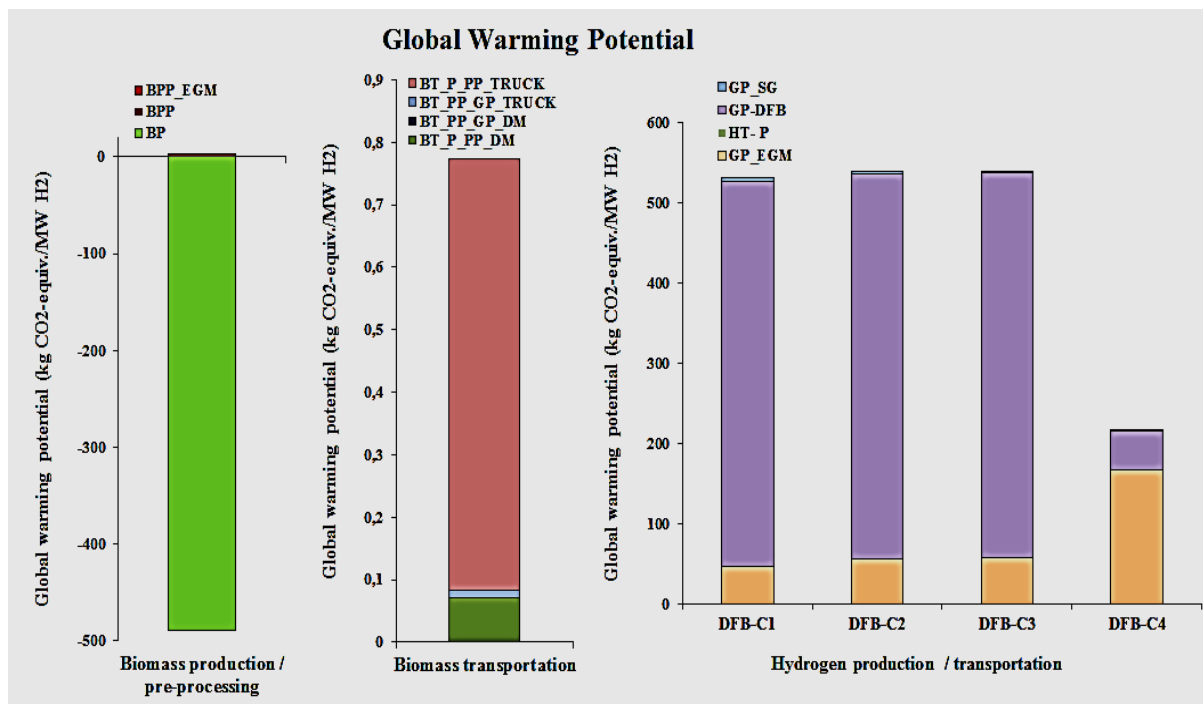


Figura 8.2. GWP pentru sistemul DFB

Impactul asupra mediului determinat de instalația de gazeificare este influențat de solventul utilizat pentru absorbirea dioxidului de carbon din gazul de sinteza.

8.2.2. Rezultatele GWP ale sistemului EF

Ca și în cazul producerii de hidrogen prin procesul de gazeificare cu abur a biomasei, rezultatele pentru producerea de hidrogen bazată pe gazeificarea cărbunelui și a biomasei utilizând tehnologia in echicurent sunt prezentate pentru fiecare din subsistemele procesului:

producția materiei prime și pre-procesarea ei, transportul materiei prime și producerea și transportul hidrogenului.

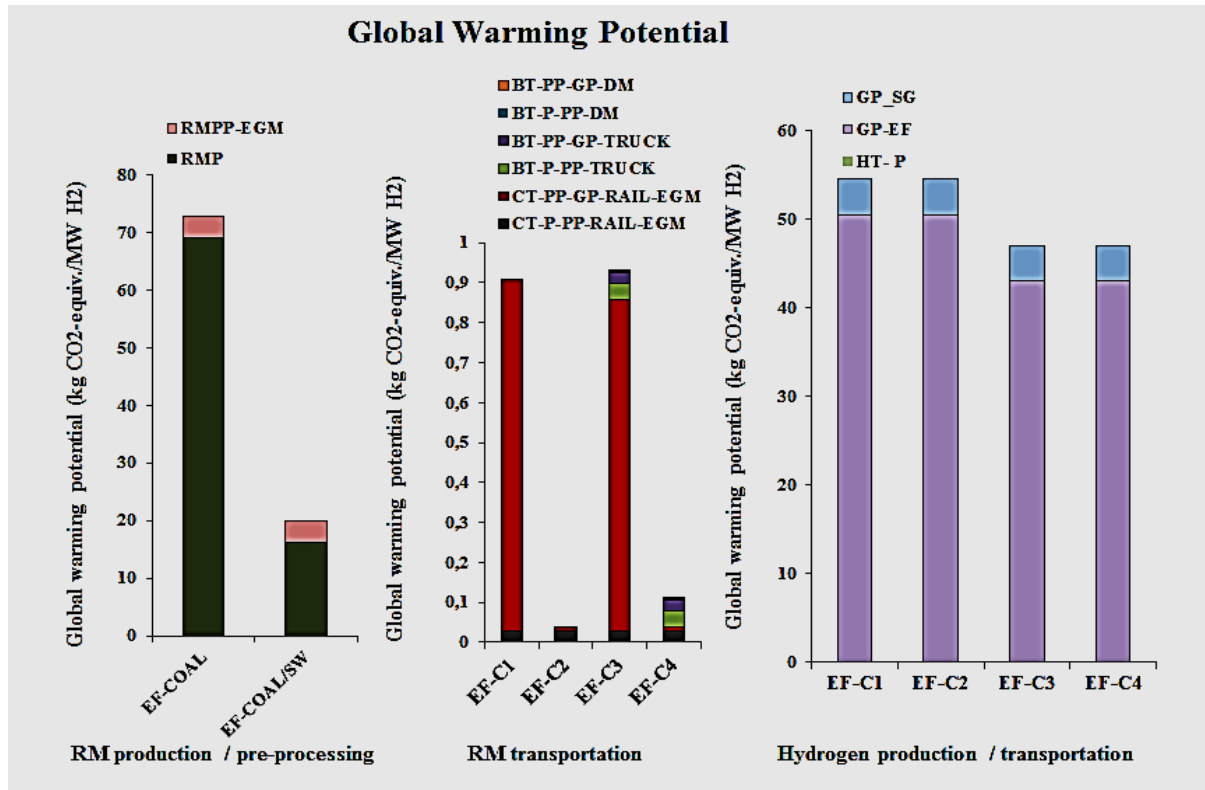


Figura 8.3. GWP pentru sistemul EF

Impactul asupra mediului determinat de instalație de gazeificare este influențat de materiile prime utilizate. În cazul gazeificării cărbunelui pur (EF-C1 și EF-C2), emisiile de CO₂ sunt mai mari decât în cazul co-gazeificării (EF-C3 și EF-C4). Emisiile de CO₂ ale centralei de gazeificare derivă din procesul de gazeificare și de asemenea din producerea de aburi.

8.3. Concluzii

Metodologia evaluării ciclului de viață (LCA) este utilizată pentru a analiza impactul asupra mediului a două tehnologii diferite de producere a hidrogenului: producerea de hidrogen prin gazeificarea cu abur a biomasei în sistem de reactor pe pat dublu fluidizat (DFB) și producerea de hidrogen prin gazeificarea cărbunelui și a biomasei utilizând tehnologia în echicurent (EF). Pentru ambele căi de producere a hidrogenului, producerea, pre-procesarea și transportarea materiei prime sunt luate în calcul, și de asemenea și livrarea de hidrogen la consumatori.

Hidrogenul reprezintă un posibil combustibil curat al viitorului, cu toate acestea, producerea de hidrogen ar trebui să reprezinte o povară mai mică pentru mediu decât alte surse de energie, așa cum este benzina, pentru a obține statutul de sursă de energie ecologică (Ochs et al., 2010).

Capitolul 9. Concluzii generale

9.1. Contributii personale

Contributiile personale ale autorului sunt detaliate în partea a II-a, a III-a și a IV-a a tezei, unde două sisteme de producere de hidrogen prin gazeificare sunt evaluate din punct de vedere tehnic, economic și al impactului asupra mediului.

Procesul de producere a hidrogenului bazat pe gazeificarea cu abur a biomasei într-un reactor de gazeificare în strat fluidizat este analizat din perspectiva eficienței producerii de hidrogen, a încălzirii globale determinate de instalație și a eficienței energetice a acestora (trei solvenți pentru separarea CO₂ sunt investigați). Un model detaliat al fluxului tehnologic al instalației de producere a hidrogenului, bazat pe fabrica pilot de gazeificare din Güssing, Austria este dezvoltat cu ajutorul software-ului specific în ingineria chimică, Aspen Plus®. Compoziția gazului de sinteză (după sistemul de reactoare în strat fluidizat „DFB”) prezisa de model este în concordanță cu măsurătorile realizate pe instalația reală.

Sunt investigate aspectele tehnologice ale producerii de hidrogen prin co-gazeificarea carbunelui și a biomasei utilizând reactoare de gazeificare în echicurent (trei instalații bazate pe diferite reactoare în echicurent). O analiză de performanță în ceea ce privește eficiența energetică a procesului, rata conversiei carbonului, compoziția gazului de sinteză și rata de captare a CO₂ este efectuată pentru a determina configurația instalației favorabile pentru producerea de hidrogen. Efectul co-gazeificării biomasei asupra procesului de producere a hidrogenului este de asemenea investigat. Simularile sunt realizate cu software-ul de simulare a proceselor chimice Aspen Plus[®].

În plus, rezultatele din simularile realizate cu ajutorul Aspen Plus[®] sunt folosite pentru a dezvolta un model de simulare folosind software-ul Arena pentru a analiza întreg lanțul de producere a hidrogenului, în ipoteza cererii variabile de produs pe piață. De asemenea, două cai de producere a hidrogenului prin gazeificare sunt comparate și evaluate din punct de vedere al impactului asupra mediului, cu software-ul GaBi.

După cum este menționat în Secțiunea 4.1., în Güssing, Austria, o instalație pilot de producere de hidrogen este în curs de implementare și dezvoltare pentru a testa diverse etape ale procesului, iar rezultatele prezentate în această teză pot contribui la munca de cercetare necesară pentru aplicarea sa la scară industrială. Configurația instalației de producere de hidrogen și rezultatele co-gazeificării biomasei, raportate în această teză, pot fi folosite ca punct de plecare pentru proiectarea unei instalații reale. De asemenea, studiul asupra implicațiilor co-gazeificării biomasei din punct de vedere tehnic, economic și al impactului asupra mediului poate fi folosit pentru tranziția unei instalații de producere a hidrogenului bazată în totalitate pe carbune la o instalație de producere a hidrogenului care utilizează co-gazeificarea carbunelui și a biomasei.

9.2. Lista publicatiilor

- I. **Mirela Muresan**, Reinhard Rauch, Hermann Hofbauer, Calin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; High purity hydrogen from biomass gasification in dual fluidized bed system: Aspen Plus[®] process simulation; *ICPS 13 - International Conference on Polygeneration Strategies*; Vienna University of Technology, Vienna, Austria; September, 3rd - 5th, 2013.

- II. **Mirela Muresan**, Călin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; Techno-economical assessment of coal and biomass gasification-based hydrogen production supply chain system; *Chemical Engineering Research and Design*; 91, 8, 1527-1541, 2013; Impact factor: 1.927.

- III. **Mirela Muresan**, Călin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; Multiproduct, multiechelon supply chain analysis under demand uncertainty and machine failure risk; *Proceedings of the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering* (ESCAPE 22, London, UK, 17 - 20 June 2012); 30, 462 - 466, 2012.

- IV. **Mirela Badaluta**, Calin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; Hydrogen production through co-gasification of coal and biomass with carbon dioxide capture; *Studia Universitatis Babeş - Bolyai, Chemia*, LVII, 1, 167-174, Cluj-Napoca, Romania, March 2012; Impact factor: 0.129.

- V. **Mirela Badaluta**, Calin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; High purity, high pressure hydrogen production through co-gasification of coal and biomass; *CAPE*

Forum 2012 – Computer Aided Process Engineering, University of Pannonia, Veszprem, Hungary; 26 - 28 March 2012.

- VI. **Mirela Muresan**, Călin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; Comparative life cycle analysis for gasification - based hydrogen production systems; Article under review; Submitted to *Journal of Renewable and Sustainable Energy*; August 2013; Impact factor: 1.51.
- VII. **Mirela Muresan**, Călin-Cristian Cormos, Paul-Serban Agachi; Biomass gasification – based hydrogen production supply chain analysis under demand variability; Article under review; Submitted to *Journal of Renewable and Sustainable Energy*; September 2013; Impact factor: 1.51.

Referinte

Articole si carti

1. Aceves S.M., Berry G.D., Martinez-Frias J., Espinosa-Loza F., Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 2274 - 2283.
2. Almansoori A., Shah N., Design and operation of a stochastic hydrogen supply chain network under demand uncertainty, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 3965 - 3977.
3. Ananthachar V., Duffy J.J., Efficiencies of hydrogen storage systems on board fuel cell vehicles, *Solar Energy*, **2005**, 78, 686 - 694.
4. Aspen Energy Analyser, *User Guide*, **2011**.
5. Aspen Plus[®], Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus[®], *User Guide*, **2008**, a.
6. Aspen Plus[®], Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by K₂CO₃ using Aspen Plus[®], *User Guide*, **2008**, b.
7. Aspen Plus[®], Aspen Physical Property System, *User Guide*, **2011**, a.
8. Aspen Plus[®], Getting Started Building and Running a Process Model, *User Guide*, **2011**, b.
9. Aspen Plus[®], Getting Started Modelling Processes with Solids, *User Guide*, **2011**, c.
10. Balat M., Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 4013 - 4029.
11. Balat M., Balat, M., Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 3589 - 3603.

12. Ball M., Wietschel M., The future of hydrogen - opportunities and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 615 - 627.
13. Basu P., Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory, *Academic Press, Published by Elsevier Inc.*, **2010**.
14. Bergen F., Gale J., Damen K.J., Wildenborg A.F.B., Worldwide selection of early opportunities for CO₂ - enhanced oil recovery and CO₂ - enhanced coal bed methane production, *Energy*, **2004**, 29, 1611 - 1621.
15. Bhattacharya A., Bhattacharya A., Datta A., Modelling of hydrogen production process from biomass using oxygen blown gasification, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 18782 - 18790.
16. Brar J.S., Singh K., Wang J., Kumar S., Co-gasification of Coal and Biomass: A Review, *International Journal of Forestry Research*, **2012**, ID 363058, doi:10.1155/2012/363058.
17. British Petroleum, *Statistical Review of World Energy*, **2003**.
18. British Petroleum, *Statistical Review of World Energy*, **2010**.
19. British Petroleum, *Statistical Review of World Energy*, **2012**.
20. Brown D.J., Hirschfelder H., Williams A.J., Then BGL coal gasification process-development status, operational experience and potential applications. *7-th European Gasification Conference*, **2006**.
21. Channiwala S.A., Parikh P.P., A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*, **2002**, 81 (8), 1051 - 1063.
22. Chen C.C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B., Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems, *AIChE Journal*, **1982**, 28 (4), 588 - 596.

23. Chiesa P., Consonni S., Kreutz T., Williams R., Co-production of hydrogen electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: performance and emissions, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**, 30, 747 - 767.
24. Cimini S., Prisciandaro M., Barba D., Simulation of a waste incineration process with flue-gas cleaning and heat recovery sections using Aspen Plus[®], *Waste Management*, **2005**, 25, 171 - 175.
25. Cormoș C.C., Decarbonizarea combustibililor fosili solizi prin gazeificare, *Presa universitară Clujeană*, Cluj Napoca, **2008**. (Written in Romanian).
26. Cormos C.C., Starr F., Tzimas E., Peteves, S., Innovative concepts for hydrogen production processes based on coal gasification with CO₂ capture, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 1286 - 1294.
27. Cormos C.C., Assessment of hydrogen and electricity co-production schemes based on gasification process with carbon capture and storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 6066 - 6070.
28. Cormos C.C., Evaluation of energy integration aspects for IGCC-based hydrogen and electricity co-production with carbon capture and storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, a, 35, 7485 - 7497.
29. Cormos C.C., Conceptual design of typical power plant configurations for the estimation of reference capital costs including material, *Report IE/2010/07/23 107058*, Cluj-Napoca, Romania, **2010**, b.
30. Cormos C.C., Starr F., Tzimas E., Use of lower grade coals in IGCC plants with carbon capture for the co-production of hydrogen and electricity, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 556 - 567.

31. Cormos, C.C, Hydrogen and power co-generation based on coal and biomass/solid wastes co-gasification with carbon capture and storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, a, 37, 5637 - 5648.
32. Cormos, C.C., Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS), *Energy*, **2012**, b, 42, 434 - 445.
33. Dagdougui H., Models, methods and approaches for the planning and design of the future hydrogen supply chain, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 5318 - 5327.
34. Darde A., Prabhakar R., Tranierc J.P., Perrin N., Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems, *Energy Procedia*, **2008**, 1, 527 - 534.
35. David A., Takus David M., Arena Software Tutorial, Profozich Systems Modeling Corporation 504 Beaver Street Sewickley, Pennsylvania 15143, U.S.A., *Proceedings of the 1997 Winter Simulation Conference* (ed. S. Andradóttir, K. J. Healy, D. H. Withers, and B. L. Nelson), **1997**.
36. Doherty W., Reynolds A., Kennedy D., The effect of air preheating in a biomass CFB REACTOR DE GAZEIFICARE using ASPEN Plus[®] simulation, *Biomass and Bioenergy*, **2009**, 33, 1158 - 1167.
37. EIA (Energy Information Administration), Annual energy review, *U.S. Department of energy*, **2007**.
38. Elliot T.C., Standard handbook of power plant engineering, *McGraw-Hill*, **1989**.
39. Feroso J., Arias B., Plaza M.G., Pevida C., Rubiera F., Pis J.J., García-Peña F., Casero P., High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke, *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 926 - 932.

40. Fermoso J., Arias B., Gil M.V., Plaza M.G., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F., Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H₂ - rich gas production, *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 3230 - 3235.
41. Figuera J.D., Fout F., Plasynski S., McIlvired H., Srivastava R., Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2008**, 2, 9 - 20.
42. Folusho F., Ajayi Kim, K., Chae K., Choi M., Study of hydrogen production in light assisted microbial electrolysis cell operated with dye sensitized solar cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 9297 - 9304.
43. Gnanapragasam N.V., Reddy B.V., Rosen M.A., Feasibility of an energy conversion system in Canada involving large-scale integrated hydrogen production using solid fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 4788 - 4807.
44. Gold S., Seuring S., Supply chain and logistics issues of bio-energy production, *Journal of Cleaner Production*, **2011**, 19, 32 - 42.
45. Hajjaji N., Pons M.N., Renaudin V, Houas A., Comparative life cycle assessment of eight alternatives for hydrogen production from renewable and fossil feedstock, *Journal of Cleaner Production*, **2010**, 44, 177 – 189.
46. Higman C., Van der Burgt M., Gasification, *Elsevier*, **2003**.
47. Higman C., Van der Burgt M., Gasification, 2nd edition, *Elsevier*, **2008**.
48. Higo M, Dowaki K, A life cycle analysis on a Bio-DME production system considering the species of biomass feedstock in Japan and Papua New Guinea, *Applied Energy*, **2010**, 87, 58 - 67.

49. Hofbauer H., Veronik G., Fleck T., Rauch R., The FICFB gasification process, in: D.B.e.A.V. Bridgewater (Ed.), *Developments in Thermochemical Biomass conversion*, Banff, Canada, vol. 2, Blackie, Glasgow, UK, **1997**.
50. Hofbauer H., Rauch R., Loeffler G., Kaiser S., Fercher E., Tremmel H., Six years experience with the FICFB-Gasification process, *12th European Conference on Biomass and Bioenergy*, Eigenverlag, Amsterdam, **2002**.
51. Howaniec N., Smolinski A., Stanczyk K., Pichlak M., Steam co-gasification of coal and biomass derived chars with synergy effect as an innovative way of hydrogen-rich gas Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 14455 - 14463.
52. Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., An overview of hydrogen production technologies, *Catalyst Today*, **2009**, 139, 244 - 260.
53. International Energy Agency (IEA), Greenhouse Gas R&D Programme (GHG). Potential for improvement in gasification combined cycle power generation with CO₂ capture. *Report PH4/19*, **2003**.
54. International Energy Agency (IEA), Greenhouse Gas R&D Programme (GHG), Co-production of hydrogen and electricity by coal gasification with CO₂ capture, *Report 13/2007*, **2007**.
55. International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook*, **2011**.
56. International Energy Agency (IEA), *Key World Energy Statistics*, **2012**.
57. International Organization for Standardization, *ISO 14040*, Environmental Management e Life Cycle Assessment e Principles and Framework, **1997**.
58. International Organization for Standardization, *ISO 14041*, Environmental management - life cycle assessment - goal and scope definition and inventory analysis, **1998**.

59. International Organization for Standardization, *ISO 14044*, Environmental Management e Life Cycle Assessment e Requirement and Guidelines, **2006**.
60. IPCC, Metz B., Davidson O., Coninck H. C., Loos M., Meyer L. A. (eds.), IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate, *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp., **2005**.
61. Kalinci Y., Hepbasli A., Dincer I., Life cycle assessment of hydrogen production from biomass gasification systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 14026 - 14039.
62. Kaushal P., Proell T., Hofbauer H., Application of a detailed mathematical model to the REACTOR DE GAZEIFICARE unit of the dual fluidized bed gasification plant, *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35, 2491 - 2498.
63. Kavalov B., Peteves S.D., The future of coal, European Commission, *DG Joint Research Centre-Institute for Energy*, EUR report 22744, **2007**.
64. Kelton W.D., Sadowski R.P., Sturrock D.T., Simulation with Arena, 3rd ed., *McGraw-Hill, New York*, **2004**.
65. Kersten S.R.A., Biomass Gasification in Circulating Fluidized Beds, *Enschede Twente University Press*, **2002**.
66. Kirnbauer F., Wilk V., Kitzler H., Kern S., Hofbauer H., The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed REACTOR DE GAZEIFICARE , *Fuel*, **2012**, 95, 553 -562.
67. Kohl A., Nielsen R., Gas purification, *5th Edition, Gulf Publishing Company*, **1997**.
68. Kohl, A., Nielsen, R., Gas Purification, *5th ed. Gulf Publishing Company*, Houston, **2005**.

69. Koppatz S., Pfeifer C., Rauch R., Hofbauer H., Marquard-Moellenstedt T., Specht M., H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input, *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90 914 - 921.
70. Koppatz S., Pfeifer C., Hofbauer H., Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 175, 468– 483.
71. Koroneos C., Dompros A., Roumbas G., Moussiopoulos N., Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 1443 - 1450.
72. Kothandaraman A., Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study, PhD Thesis, **2006**.
73. Lemus R.G., Martí'nez Duart J.M., Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 3929 - 3936.
74. Liu B., Yang X.M., Song W., Lin W., Process simulation of formation and emission of NO and N₂O during coal decoupling combustion in a circulating fluidized bed combustor using Aspen Plus[®], *Chemical Engineering Science*, **2012**, 71, 375 - 391.
75. Maxim V., Cormos C.C., Agachi P.S., Mathematical modelling and simulation of coal co-gasification with waste/biomass in an entrained-flow REACTOR DE GAZEIFICARE , *Studia Chimica*, **2010**, 2, 51 - 63.
76. Miccio F., Ruoppolo G., Kalisz S., Andersen L., Morgan T.J., Baxter D., Combined gasification of coal and biomass in internal circulating fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, **2012**, 95, 45 - 54.

77. Midilli A., Aya M., Dincer I., Rosen M.A., On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2005**, 9, 255 - 271.
78. Miller B.G., Clean Coal Technology, *Elsevier*, **2011**.
79. More R.K., Bulasara V.K., Uppaluri R., Banjara V.R., Optimization of crude distillation system using Aspen Plus[®]: effect of binary feed selection on grass- root design, *Chemical Engineering Research and Design*, **2010**, 88, 121 - 134.
80. Moreno J, Dufour J, Life cycle assessment of hydrogen production from biomass gasification. Evaluation of different Spanish feedstocks, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38 (18), 7616 - 7622.
81. Muller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmidt M., Peteves S., Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 3797 - 3810.
82. Muller S., Kotik J., Proll T., Rauch R., Hofbauer H., Hydrogen from biomass for industry-biomass gasification for integration in refineries, *Proceedings on Polygeneration Strategies (ICPS 11)*, **2011**, Wien, Austria.
83. National Energy Technology Laboratory (NETL), Greenhouse Gas Reductions in the Power Industry Using Domestic Coal and Biomass, Volume 1: IGCC, *DOE/NETL-2012/1546*, **2012**.
84. Navarro-Solis I., Villalba-Almendra L., Alvarez-Gallegos A., H₂ production by PEM electrolysis, assisted by textile effluent treatment and a solar photovoltaic cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 10833 - 10841.
85. Neelis M.L., Van de Kooi H.J., Geerlings J.J.C., Exergetic life cycle analysis of hydrogen production and storage for automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 537 - 545.

86. Nikoo M.B., Mahinpey N., Simulation of biomass gasification in fluidizedbedreactor using ASPEN PLUS[®], *Biomass and Bioenergy*, **2008**, 32, 1245 – 1254.
87. Ochs D., Wukovits W., Ahrer W., Life cycle inventory analysis of biological hydrogen production by thermophilic and photo fermentation of potato steam peels (PSP), *Journal of Cleaner Production*, **2010**, 18, S88-S94.
88. Odorica-Garcia G., Douglas P., Croiset E., Zheng L., Techno - economic evaluation of IGCC power plants for CO₂ avoidance, *Energy Conversion Management*, **2006**, 47, 2050 - 2059.
89. Ozbilen A, Dincer I, Rosen MA., Environmental evaluation of hydrogen production via thermochemical water splitting using the Cu-Cl cycle: a parametric study, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 9414 - 9528.
90. Padurean A., Cormos C.C., Cormos A., Agachi P., Multicriterial analysis of post-combustion carbon dioxide capture using Alkanolamines, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2011**, 5, 676–685.
91. Padurean A., Cormos C.C., Agachi P., Pre-combustion carbon dioxide capture by gas–liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2012**, 7, 1–11.
92. Padurean A., Contributions to innovative carbon dioxide capture technologies applied to energy conversion systems, PhD Thesis, *Babes – Bolyai University*, Fac. of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj – Napoca, Romania, **2012**.
93. Pant K.K., Gupta R.B., Hydrogen fuel: production, transport and storage, Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, *CRC Press*, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, **2009**.
94. Peng D.Y., Robinson D.B., A New Two - Constant Equation – of - state, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, **1976**, 15, 59 – 64.

95. Pérez-Fortes M., Bojarski A.D., Puigjaner L., Co-Production of Electricity and Hydrogen from Coal and Biomass Gasification, *Press*, **2011**.
96. Pröll T., Rauch R., Aichernig C., Hofbauer H., Fluidized Bed Steam Gasification of Solid Biomass - Performance Characteristics of an 8 MWth Combined Heat and Power Plant, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2007**, Vol. 5, A54, Available at: <http://www.bepress.com/ijcre/vol5/A54>.
97. Pröll T., Hofbauer H., H₂ rich syngas by selective CO₂ removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system - Process modelling approach, *Fuel Processing Technology*, **2008**, 89, 1207 – 1217.
98. Puig - Arnavat M., Bruno J.C., Coronas A., Review and analysis of biomass gasification models, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2010**, 14, 2841 - 2851.
99. Pusz J., Alternative energy sources. Available from: <http://www.fuelcells.prv.pl>. **2001**.
100. Qadrdan M., Saboohi Y., Shayegan J., A model for investigation of optimal hydrogen pathway, and evaluation of environmental impacts of hydrogen supply system, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 7314 - 7325.
101. Redlich O., Kwong J.N.S., On the thermodynamics of solutions V. An equation of state. Fugacities and gaseous solutions, *Chemical Reviews*, **1979**, 44, 223-244.
102. Rentizelas A.A., Tolis A.J., Tatsiopoulo I.P., Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2009**, 13, 887 - 894.
103. Rezaiyan J., Cheremisinoff N.P., Gasification technologies, *CRC Press*, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742, **2005**.

104. Rokke P., Kvamsdal H., Santos S., Hudson V., Goy C., Tzimas E., et al., Dynamis project: *Report: D2.4.3*, Final report on concept evaluation, Trondheim, Norway, International Energy Agency (IEA), **2007**, Power Plant Assessment program, version 3.02, Cheltenham, UK.
105. Romano M.C., Chiesa P., Lozza G., Pre-combustion CO₂ capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2010**, 4, 785 - 797.
106. Sahu J.N., Chava V.S.R.K., Hussain S., Patwardhan A.V., Meikap B.C., Optimization of ammonia production from urea in continuous process using ASPEN Plus[®] and computational fluid dynamics study of the reactor used for hydrolysis process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2010**, 16 (4), 577 - 586.
107. Sanyal D., Vasishtha N., and Saraf D., Modeling of Carbon Dioxide Absorber Using Hot Carbonate Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1988**, 27, 2149 -2156.
108. Saxe M., Alvfors P., Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production, *Energy*, **2007**, 32, 42 – 50.
109. Seed M.A., Williams A.J., Brown D.J., Hirschfelder H., Operational status of the BGL gasification technology on low rank coal and other fuels, *2-nd international Freiberg Conference on IGCC and XtL Technologies*, **2007**.
110. Smith R., Chemical Process Design and Integration, *John Wiley & Sons Ltd*, **2005**.
111. Soave G., Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, **1972**, 27, 1196-1203.
112. Solli C., Hammer Stromman A., Hertwich E.G., Fission or fossil: life cycle assessment of hydrogen production, *Proceedings of the IEEE94 (No.10)*, **2006**, 1785-1793.

113. Starr F., Tzimas E., Peteves S., Critical factors in the design, operation and economics of coal gasification plants: the case of the flexible co-production of hydrogen and electricity, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 1477 - 1485.
114. Starr F., IGCC plants for carbon capture and storage, *Claverton Energy Group*, **2009**.
115. Tayfur A., Melamed B., Modelling supply chain systems. Simulation modelling and analysis with Arena, *Academic Press, Elsevier*, **2007**.
116. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, *National Research Council*, **2004**, National Academies Press, Washington, DC 20001.
117. Tohidi B., Risk of hydrate formation in low water content CO₂ and rich CO₂ systems, Hydract for Progressive Energy, *Carried out Under the EC Dynamis Project*, **2008**.
118. Tzimas E., Starr F., Peteves SD., A large scale test facility for the production of hydrogen and electricity, The HYPOGEN project: A JRC–SETRIS perspective, *Report EUR 21651*, European Commission, DG Joint Research Centre, Institute for Energy, Petten, The Netherlands, **2005**.
119. UNFCCC, Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, EB-20, Appendix 8, July, **2005**.
120. Wagner U., Geiger B., Schaefer H., Energy life cycle analysis of hydrogen systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23, 1 - 6.
121. Watanabe H., Otaka M., Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal REACTOR DE GAZEIFICARE , *Fuel*, **2006**, 85, 1935 - 1943.
122. Wulf C., Kaltschmitt M., Life cycle assessment of hydrogen supply chain with special attention on hydrogen refuelling stations, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 16711 - 16721.

123. Yuehong Z., Hao W., Zhihong X., Conceptual design and simulation study of a co-gasification technology, *Energy Conversion Management*, **2006**, 47, 1416–1428.
124. Zanganeh K.E., Shafeen A., A novel process integration, optimization and design approach for large-scale implementation of oxy-fired coal power plants with CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2007**, 1, 47-54.
125. Zhang Y., Chen H., Chen C.C., Plaza J.M., Dugas R., Rochelle G.T., Rate-Based Process Modelling Study of CO₂ Capture with Aqueous Monoethanolamine Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48(20), 9233 - 9246.
126. Zeng K., Zhang D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, **2010**, 36, 307 - 326.

Web links

[w1] -TU Wien Institute, of Chemical Engineering, <http://www.vt.tuwien.ac.at>, March, **2013**.

[w2] -<http://www.the-linde-group.com>, May, **2013**.

[w3] -<http://www.aspentech.com/products/aspem-plus.aspx>, June, **2012**.

[w4] -[http://www.gabi-software.com/international/overview/product-sustainability - performance/](http://www.gabi-software.com/international/overview/product-sustainability-performance/), April, **2013**.

[w5] -cml.leiden.edu/software/data-cmlia.html, May, **2013**.

[w6] -<http://www.epa.gov/nrmrl/std/traci/traci.html>, May, **2013**.

[w7] - RENET - Renewable Energy Network Austria, <http://www.renet.at>, December, **2012**.

[w8] -WP 2.1 - 2.2 Case Report: Biomass CHP Plant in Güssing, Austria
<http://www.biomob.eu>, April, **2013**.

[w9] - Curs BNR, *<http://www.cursbnr.ro>*, February, **2013**.

[w10] -*<http://www.energy.siemens.com>*, September, **2012**.

[w11] -*<http://www.shell.com>*, June, **2011**.

[w12] -GE Energy - Gasification Web Site, GE Energy, *<http://www.ge-energy.com>*, June
2011.

[w13] -Gasification in Detail - Types of REACTOR DE GAZEIFICARE s - Entrained
Flow REACTOR DE GAZEIFICARE s
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification>, June, **2013**.

[w14] - IRENA report, Biomass for power generation, *<http://www.irena.org>*, May, **2012**.

[w15] -Introduction to LCA and modelling using GaBi, Tutorial, *<http://www.gabi-software.com>*, March, **2013**.