

UNIVERSITATEA BABEȘ – BOLYAI FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ Departmentul de Inginerie Chimică 11 Arany János, Cluj – Napoca, Romania, 400028



# Contribuții aduse tehnologiile inovative de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energie

Rezumatul tezei de doctorat (Redactată original în limba engleză)

## Ing. Anamaria Pădurean

Coordonator științific Prof. Ing. Dr. Paul Şerban Agachi

> Cluj – Napoca 2012

Investește în oameni ! FONDUL SOCIAL EUROPEAN Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013 Axa prioritară 1. Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere Domeniul major de intervenție 1.5. Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării Contract nr: POSDRU/88/1.5/S/60185 Beneficiar:Universitatea Babeș – Bolyai

# Contribuții aduse tehnologiilor inovative de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energie

Rezumatul tezei de doctorat (Redactată original în limba engleză)

## Ing. Anamaria Pădurean

Coordonator știițific: Prof. Dr. Ing. Paul Șerban Agachi Referenți: Dipl. Dr. Ing. Tobias Pröll, Univesitatea Tehnică Viena Prof. Dr. Ing. Teodor Todincă, Universitatea Politehnică Timișoara Conf. Dr. Ing. Radu Horațiu Barbu Mișca, Universitatea Babeș – Bolyai Cluj – Napoca

Partea I – Introducere Generală	1
Capitolul 1. Prezentarea generală a tezei	1
1.1. Scopul tezei	1
1.2. Obiectivele tezei	2
1.3. Structura tezei și contribuțiile personale	3
Partea II – Studiu de literatură	7
Capitolul 2. Introducere	8
2.1. Efectul de seră și încălzirea globală	8
2.2. Dioxidul de carbon – principa cauză a încălzirii globale	10
2.3. Clima și Energia	13
2.4. Captarea și Stocarea Dioxidului de Carbon (CCS)	14
2.4.1. Captarea dioxidul de carbon. Aspecte generale	15
2.4.2. Metode de captare a dioxidului de carbon	18
2.4.3. Comprimarea, uscarea și purificarea fluxului de dioxid de	
carbon	21
2.4.4. Stocarea și utilizarea fluxului de dioxidului de carbon	23
Capitolul 3. Considerații Teoretice	26
3.1. Captarea Pre – Combustie	26
3.1.1. Solvenți fizici și chimici	27
3.1.2. Descrierea procesului	30
3.2. Captarea Post – Combustie	34
3.2.1. Solvenți pe bază de amine	35
3.2.2. Chimismul procesului de absorbție	37
3.2.3. Descrierea procesului	39
3.3. Modelul de separare gaz – lichid pentru tehnologiile pre și post –	
combustie	40
3.3.1. Noțiuni de bază	40
3.3.2. Aspecte generale legate de sistemele de echilibru gaz – lichid	42
3.3.3. Bilanțul de masă și de energie	43

3.3.4. Modelul de transfer de masă	46
3.3.5. Modelul celor două filme – absorbție fizică	46
3.3.6. Transfer de masă cu reacție chimică	49
3.4. Captarea prin combustie în ciclu chimic	49
3.4.1. Noțiuni de bază	49
3.4.2. Combustia în ciclu chimic folosind combustibili solizi	51
3.4.3. Modelul reactorului propus la Universitatea Tehnică de la	
Viena	51
3.4.4. Caracterizarea purtătorilor de oxigen	56
3.4.5. Caracterizarea combustibilului	57
Capitolul 4. Modelarea proceselor	59
4.1. Aspecte generale	59
4.2. Modelul separării gaz – lichid	59
4.2.1. Simulatorul de proces – Aspen Plus <sup>®</sup> . Aspecte generale	59
4.2.2. Abordarea modelului Rate – Based	61
4.2.3. Modelul Electrolyte – Non – Random Two – Liquid (NRTL) folosit	
pentru solvenți chimici	63
4.2.4. Modelul Soave - Redlich - Kwong (SRK) folosit pentru solvenți	
fizici	64
4.2.5. Analiza de sensibilitate	65
4.3. Modelul combustiei în ciclu chimic	66
4.3.1. Simulatorul de proces – IPSEpro. Aspecte generale	66
4.3.2. Modelul combustiei directe a combustibilului solid	67
4.3.3. Comportarea materialelor solide	68
4.3.4. Devolatilizarea și conversia gazului	69
4.3.5. Cinetica gazeificării cărbunelui	70
Capitolul 5. Descrierea cazului de bază	72
5.1. Tehnologia IGCC	72
5.2. Condițiile limită a cazului de bază	76
Partea III – Evaluarea Tehnologiilor de Captare	80

Capitolul 6. Sisteme de Captare Pre – Combustie	81
6.1. Descrierea variabilelor procesului	82
6.2. Realizarea modelelor în Aspen Plus <sup>®</sup>	84
6.3. Descrierea fluxului de proces	85
6.4. Rezultatele simulărilor	90
6.5. Analiza de sensibilitate	101
6.6. Concluzii	104
Capitolul 7. Sisteme de Captare Post – Combustie	106
7.1. Descrierea variabilelor procesului	107
7.2. Realizarea modelelor în Aspen Plus <sup>®</sup>	108
7.3. Descrierea fluxului de proces	110
7.4. Rezultatele simulărilor	112
7.5. Analiza de sensibilitate	123
7.6. Concluzii	126
Capitolul 8. Sisteme de captare prin Combustie în Ciclu Chimic	129
8.1. Realizarea modelelor în IPSEpro	133
8.1.1. Descrierea variabilelor procesului	133
8.1.2. Descrierea fluxului de proces	134
8.1.3. Rezultatele simulărilor	135
8.2. Realizarea modelelor în Matlab Simulink	138
8.2.1. Descrierea variabilelor procesului	138
8.2.2. Descrierea fluxului de proces	142
8.2.3. Rezultatele simulărilor	143
8.3. Concluzii	145
Partea IV – Comparații și Recomandări	147
Capitolul 9. Comparații din punct de vedere tehnico-economic	148
9.1. Performanțe ale scenariului de bază	148
9.1.1. Costuri de capital	148
9.1.2. Costuri de operare	152
9.1.3. Systems cash flow, CO <sub>2</sub> emis – evitat, captat	156

9.1.4. Analiza de sensibilitate	161
9.1.5. Concluzii	165
9.2. Variația condițiilor la limită a cazului de bază	167
9.2.1. Evaluarea rezultatelor economice pentru tehnologia de pre -	
combustie	167
9.2.2. Evaluarea rezultatelor economice pentru tehnologia de post -	
combustie	174
Capitolul 10. Concluzii generale	183
10.1. Contribuțiile personale ale autorului	187
10.2. Lista de publicații	188
Capitolul 11. Abrevieri	190
Capitolul 12. Nomenclatură	192
Listă de Figuri	196
Listă de Tabele	201
Capitolul 13. Referințe Bibliografice	203
13.1. Articole și Cărți	203
13.2. Pagini web	215

**Cuvinte cheie** : Captarea și stocarea dioxidului de carbon (CCS), Tehnologia de captare postcombustie, Tehnologia de captare pre-combustion, Tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic (CLC), Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) fără și cu CCS, Evaluare tehnico-economică

## Partea I – Introducere Generală Capitolul 1. Prezentarea generală a tezei

#### 1.1.Scopul tezei

Dezvoltările industriale din ultimele decenii au contribuit foarte mult la poluarea aerului, apei și solului cu numeroase consecințe care duc la schimbarea climei, dereglarea echilibrului biologic și în final la scurtarea vieții omului. O importantă sursă de poluare, o reprezintă poluarea aerului prin degajarea în atmosferă a gazelor acide care provoacă efectul de seră și amplifică încălzirea globală. Într-unul din rapoartele elaborate de Grupul Interguvernamental de Experți în Evoluția Climei (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC) se arată că concentrația din atmosferă a acestui gaz cu efect de seră a crescut semnificativ de la 284 de părți la un milion (ppm) din secolul al XIX-lea din perioada pre-industrială, la concentrația de 313 ppm în anul 1960 ajungând în anul 2005 la valoarea de 375 ppm. Această creștere alarmantă se datorează dezvoltării industriale, măririi necesarului energetic global și a utilizării pe scară largă a combustibililor fosili (întâi lemn, apoi cărbune, iar în final gaz metan și petrol). În acest sens IPCC sugerează o reducere estimativă de până la 50% a emisiilor de dioxid de carbon până în 2050 comparativ cu emisiile existente în 2000.

Reducerea emisiilor de dioxid de carbon poate fi realizată fie prin îmbunătățirea eficienței energetice și reducerea cererii de energie fie prin utilizarea surselor de energie regenerabilă (energia solară sau eoliană), fie prin captarea și stocarea dioxidului de carbon emis în mod curent.

Așadar, prezenta lucrare are scopul de a dezvolta unele tehnologii de captare eficientă a dioxidului de carbon, provenit din gazele rezultate în urma arderii combustibililor fosili (lichizi, solizi sau gazoși) unor instalații de generare energie electrică și intr-un final identificarea tehnologiilor de captare optime, prin realizarea unor studii tehnico-economice.

#### 1.2. Obiectivele tezei

Tehnologiile de captare și stocare a dioxidului de carbon sunt de așteptat să joace un rol important în viitoarele decenii pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră. Luând în

considerare provocările menționate anterior, teza urmărește investigarea diverselor metode de captare a dioxidului de carbon aplicate pentru o instalație de generare energie electrică IGCC. Studiu de caz investigat în teză se bazează pe o instalație IGCC pe bază de cărbune amestecat cu biomasă (rumeguș) ce produce în jur de 350-450 MW electricitatea netă cu mai mult de 90% rata de captare a dioxidului de carbon.

• Un primul obiectiv urmărește evaluarea și compararea a două dintre cele mai mature tehnologii de captare a CO<sub>2</sub>: captarea post – combustie cu ajutorul solvenților chimice și captarea pre – combustie cu ajutorul solvenților fizici și chimici cu scopul de a le integra în sistemul de generare energie electrică IGCC. În acest scop pentru fiecare tehnologie s-a investigat în detaliu fluxurile tehnologice cu ajutorul platformei de simulare Aspen Plus<sup>®</sup> care pot fi utilizate apoi în analize pentru integrare termică, energetică, calcul de costuri, etc..

• Al doilea obiectiv vizează găsirea punctelor de operare optime pentru schemele proceselor de captare a  $CO_2$  realizate in platforma de simulare Aspen Plus<sup>®</sup> și înțelegerea modului de influențare unor parametrii precum înălțimile coloanelor, dimensiunile umpluturilor, temperaturile coloanelor de desorbție asupra întregului proces de captare a dioxidului de carbon.

• Al treilea obiectiv urmărește modelarea matematică și simularea întregului bloc de generare a energiei electrice pentru găsirea celor mai bune soluții de integrare a fluxurilor de masă și energetice pentru etapa de captare a dioxidului de carbon în cadrul întregii instalații, cu ajutorul platformei de programare Aspen Plus<sup>®</sup>; Reducerea consumului de energie termică pentru regenerarea solvenților chimici folosiți pentru captarea dioxidului de carbon sub 3 MJ/kg<sub>CO2 captat</sub> și reducerea penalităților energetice sub 8 % (exprimate în procente de eficiență energetică netă) pentru sistemele de conversie a energiei cu captare a dioxidului de carbon comparativ cu sisteme de conversie a energiei fără captare de dioxid de carbon. De asemenea se realizeză o comparație din punct de vedere al performanțelor și consumurilor energetice, a emisiilor de CO<sub>2</sub>, a puterii electrice nete și a costurilor pentru sistemele de conversie a energiei carbare de dioxid de carbon.

• Al patrulea obiectiv constă în investigarea celei mai inovative și atrăgătoare tehnologii de captare a dioxidului de carbon – tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic și

examinarea posibilității funcționării acestei tehnologii pentru utilizarea directă a combustibililor solizi.

#### 1.3. . Structura tezei și contribuțiile personale

Prezenta teză este structurată în patru părți după cum urmează: partea I – Introducere Generală, partea a II-a – Studiu de literatură, partea a III-a – Evaluarea tehnologiilor de captare și partea a IV-a – Comparații și recomandări. Un scurt rezumat al tezei este prezentat paragrafele ce urmează:

Partea I intitulată " Introducere Generală" include Capitolul 1 în care este prezentată partea generală a prezentei teze.

Partea a II-a intitulată "Studiu de literatură" este împărțită în cinci capitole.

Capitolul 2, numit "Introducere", redă o prezentare de ansamblu a efectului de seră, a încălzirii globale și a impactului dioxidului de carbon asupra acestor doi termeni dar și o prezentare a relației dintre energie și climă. De asemenea este introdus conceptul de captare și stocare a dioxidului de carbon (CCS) și este prezentată motivația studierii in detaliu a acestor tehnologii de captare și stocare a dioxidului de carbon.

Capitolul 3 numit "Considerații teoretice" prezintă o descriere generală a metodologiei utilizate în cazul studiului tehnologiilor de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energiei electrice de tip IGCC. Trei tehnologii importante de captare a dioxidului de carbon sunt prezentate în detaliu: tehnologia de captare pre – combustie prin procesul de separare gas – lichid cu ajutorul solvenților chimici și fizici, tehnologia de captare post – combustie prin procesul de separare gas – lichid cu ajutorul solvenților chimici și fizici, tehnologia de captare post – combustie prin procesul de separare gas – lichid cu ajutorul solvenților chimici și fizici, tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic aplicată pentru combustibili solizi.

Capitolul 4 intitulat "Modelarea proceselor" prezintă simulatoarele de proces utilizate în descrierea modelelor matematice a proceselor investigate. Pentru tehnologiile de captare pre și post – combustie folosind solvenți chimici și fizici s-a utilizat platforma de simulare și modelare Aspen Plus<sup>®</sup> iar pentru tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic s-a utilizat simulatorul de proces IPSEpro. Comportamentul de tip dinamic al sistemului de captare prin combustie în ciclu chimic s-a investigat cu ajutorului programului de modelare Matlab Simulink. Capitolul 5 numit "Descrierea cazului de bază" prezintă o scurtă descriere a sistemului investigat de generare energie electrice de tip IGCC pe bază de cărbune și biomasă (rumeguș) (amestec în proporție de 80 - 20% wt.) ce generează o cantitate de 350 - 450 MW electricitate netă. Sunt redate de asemenea specificațiile ce sunt urmărite de-a lungul tezei în cazul tehnologiilor de captare a dioxidului de carbon ce urmează a fi integrate în acest sistem de generare a energiei electrice IGCC.

Partea a III-a intitulată "Evaluarea tehnologiilor de captare" este structurată în trei capitole și împreună cu Partea a IV-a reprezintă contribuțiile originale ale autorului asupra prezentei teze.

Capitolul 6 descrie tehnologia de captare a dioxidului de carbon pre – combustie cu ajutorul solvenților fizici (eteri ai poli-etilen-glicolului, metanolul și N-Metil-2-Pirolidona) și a solvenților chimici (metil-di-etanol-amina). Investigarea acestei tehnologii este realizată prin modelare și simulare cu ajutorul platformei inginerești Aspen Plus<sup>®</sup>. Cele mai importante caracteristici precum selecția solvenților, integrarea energetică și penalitățile energetice au fost investigate în detaliu. Tehnologia pre – combustie utilizând cel mai bun solvent găsit este integrată mai apoi în blocul de generare energie electrică IGCC. Această parte a tezei se regăsește în lucrările I și II redactate de autor.

Capitolul 7 descrie tehnologia de captare a dioxidului de carbon post – combustie cu ajutorul solvenților chimici (mono-etanol-amina, di-etanol-amina, metil-dietanol-amina și 2amino-2-metil-1-propanolul). Investigarea acestei tehnologii este realizată prin modelare și simulare cu ajutorul platformei inginerești Aspen Plus<sup>®</sup>. Cele mai importante caracteristici precum selecția solvenților, impactul asupra mediului, integrarea energetică și penalitățile energetice au fost investigate în detaliu. Tehnologia post – combustie utilizând cel mai bun solvent găsit este integrată mai apoi în întreg blocul de generare energie electrică IGCC. Această parte a tezei se regăsește în lucrările I, III, IV, V și IX redactate de autor.

Capitolul 8 prezintă munca realizată de autor de-a lungul celor opt luni de stagiu de mobilitate efectuate la Universitatea Tehnică de la Viena unde fezabilitatea și performanța tehnologiei de captare prin combustie în ciclu chimic aplicată pentru combustibili solizi a fost investigată. Pentru utilizarea directă a combustibililor solizi în cadrul acestei tehnologii, s-a realizat un design promițător și adecvat al reactorului de combustibil. Partea de simulare și modelare a acestei tehnologii a fost realizată cu ajutorul platformei inginerești ISPEpro iar comportamentul de tip dinamic al întregului proces a fost investigat cu ajutorul programului Matlab Simulink. Această parte a tezei se regăsește în lucrarea VI redactată de autor.

Partea a IV-a este intitulată "Comparații și recomandări" și este structurată în cinci capitole.

Capitolul 9 numit "Comparații din punct de vedere tehnico-economic" prezintă o comparație din punct de vedere tehnico-economic a celor mai mature tehnologii de captare a dioxidului de carbon: tehnologie de captare pre și post – combustie. Cei mai importanți parametrii economici precum costul electricității, costul dioxidului de carbon evitat și captat au fost investigați. Această parte a tezei se regăsește în lucrările I, VII, VIII și IX redactate de autor.

Capitolul 10 intitulat "Concluzii generale" detaliază concluziile trase de-a lungul tezei și ilustrează principalele contribuții și publicații ale autorului pe parcursul celor trei ani de doctorat. Lista de figuri, tabele, abrevieri și nomenclaturi utilizate în teză sunt redate în Capitolele 11, 12 și 13.

## Partea II – Studiu de literatură Capitolul 2. Introducere

Creșterea concentrației dioxidului de carbon din ultimii ani datorită dezvoltării industriale și măririi necesarului energetic global au dus la amplificarea fenomenului de încălzire globală, dioxidul de carbon fiind un gaz cu efect de seră. Deși doar pe termen scurt, o soluție la reducerea acestui fenomen o reprezintă captarea și stocarea dioxidului de carbon, evacuat în urma arderii combustibililor fosili în uz industrial, prin echiparea platformei industriale respective cu o instalație de captare a dioxidului de carbon.

În vederea reducerii emisiilor de dioxid de carbon, în ultimii ani s-au dezvoltat constant mai multe tehnologii inovative pentru captarea acestora din instalațiile care utilizează combustibili fosili și anume tehnologia de post – combustie, tehnologia de oxi – combustie, tehnologia de pre – combustie și tehnologia de combustie în ciclu chimic.

*Tehnologia de captare pre – combustie:* Tehnologia de captarea pre – combustie reprezintă metoda prin care dioxidul de carbon este înlăturat înainte de arderea combustibilului, opțiune în care combustibilul este în prealabil transformat în gaz de sinteză, după care este decarbonizat (Figura 2.5) (IPCC, 2005):



*Figura* Error! No text of specified style in document..1. Schema procesului de pre – combustie (IPCC, 2005)

Avantajul variantei de captare înainte de ardere față de captarea din gazele arse este că atât concentrația dioxidului de carbon în gazul de sinteză (40-50% vol) cât și presiunea gazului (20-50 bar depinzând de sistemul analizat) sunt mai ridicate. Concentrația ridicată a dioxidului de carbon fac posibilă utilizarea procesului de absorbție a dioxidului de carbon atât cu ajutorul

solvenților chimici (soluții apoase de amine organice) cât și a celor fizici (de ex. metanol sau eteri metilici ai poli-etilen-glicolului) (IEA, 2008).

*Tehnologia de captare post – combustie*: Tehnologia de captarea post – combustie reprezintă metoda prin care dioxidul de carbon este înlăturat din gazele arse rezultate din procesul de ardere a combustibilii fosili gazoși, lichizi sau solizi în vederea obținerii de energie electrică. Calea principală de captare a dioxidului de carbon este descrisă în Figura 2.6 (IPCC, 2005):



Figura Error! No text of specified style in document..2. Schema procesului de post – combustie (IPCC, 2005)

*Tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic sau redox* Tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic (CLC) este cea mai nouă și mai promițătoare tehnologie de captare a dioxidului de carbon din fluxul de gaze rezultate de la sistemele de conversie a energiei. Această tehnologie presupune folosirea unor oxizi metalici pe post de oxidant. Procesul de captare în ciclu redox este compus din două reactoare în pat fluidizat, un reactor de aer și unul de combustibil, așa cum se poate observa și în Figura.2.8 (Brandvoll et al., 2005; Ishida et al., 2002; Jin et al., 1999; Lyngfelt et al., 2001; Steeneveldt et al., 2006). Procesul funcționează, așa cum ii spune și numele, ca un ciclu redox: combustibilul este introdus în reactorul de combustibil unde reacționează cu un oxid metalic și formează dioxid de carbon și apă. Oxidul de metal astfel redus este transportat apoi către reactorul de aer unde este oxidat de către aer înapoi la starea inițială.



Figura Error! No text of specified style in document..3. Schema procesului CLC (Lyngfelt et al., 2001)

## Capitolul 3. Considerații teoretice

### 3.1. Tehnologia de captare pre – combustie

Printre substanțele chimice folosite pe post de solvenți fizici propuse a fi utilizate la absorbția dioxidului de carbon prin tehnologia de captare pre – combustie în cadrul acestei lucrări se numără eteri ai poli-etilen-glicolului- Selexol<sup>®</sup>, metanol – Rectisol<sup>®</sup>, derivați de N-metil-pirolidonă – Purisol<sup>®</sup>. Mai jos sunt prezentate structurile chimice ale solvenților fizici investigați pentru această tehnologie (Figura 3.1) (Cormos, 2008; Kohl and Nielsen, 1997).



Figura Error! No text of specified style in document..4. Formula structurală a solvenților

fizici

### 3.2. Tehnologia de captare post – combustie

Solvenți chimici sunt acei solvenți care conțin substanțe bazice capabile să reacționeze reversibil cu dioxidul de carbon. Este foarte important ca în urma reacție dintre dioxidul de

carbon și solvent, compusul rezultat să fie suficient de stabil pentru a nu se descompune rapid în dioxid de carbon în coloana de absorbție dar în același timp să poată fi apoi ușor descompus în coloana de desorbție cu consumuri minime de energie termică. Solventul trebuie să prezinte vâscozitate mică pentru a evita costurile mari de pompare, să prezinte proprietăți bune de transfer termic și capacitate redusă de energie termică pentru a minimiza necesarul de încălzire, să prezinte stabilitate și grad de coroziune mic. O categorie de compuși care echilibrează atât un caracter bazic moderat cât și o volatilitate mai redusă sunt alcanol-aminele organice care stau la baza majorității solvenților chimici destinați absorbție de dioxid de carbon (Cormos, 2008; Kohl and Nielsen, 1997). Formulele structurale ale alcanol – aminelor studiate în prezenta teză sunt redate în Figura 3.6.



*Figura* Error! No text of specified style in document..5. Formula structurală a alcanol – aminelor

#### 3.4. Tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic

Tehnologia de combustie în ciclu chimic s-a dovedit a fi una dintre cele mai avantajoase metode de captare a dioxidului de carbon prin faptul că rata de captare a dioxidului de carbon este de ~100%, nu există emisii de NO<sub>x</sub> și nu există sancțiuni de costuri și energie pentru separarea gazelor (tehnologia de combustie în ciclu chimic estimează costurile de captare ale dioxidului de carbon ca fiind cu până la 40-50% mai mici comparativ cu cea mai des utilizată tehnologie de azi și anume tehnologia de post – combustie). Un alt avantaj al acestei tehnologii este că dioxidul de carbon este separat în mod inerent de celelalte componente ale combustibilului, evitând astfel echipamentele costisitoare și consumul de energie pentru separarea gazelor (Fang et al, 2009). Această tehnologie s-a dovedit a funcționa cu randamente maxime pentru separarea dioxidului de carbon la Universitatea Tehnica de la Viena însă doar din gazele arse (Pröll et al. 2010; Linderholm et al. 2009). Datorită costului reduc, a abundentei si a folosirii excesive a combustibililor solizi ar fi foarte avantajos dacă această tehnologie ar putea fi adaptată pentru folosirea combustibililor solizi. Însă când intervine utilizarea combustibililor solizi în CLC se ivesc anumite provocări. Pentru început combustibilul solid trebuie descompus în componentele sale gazoase. Cât timp devolatilizarea este destul de rapidă, gazeificarea cocsul, fiind o reacție lentă este desemnată reacția limitatoare de viteză. Cu scopul de a obține dioxid de carbon și apă la conversii mari, este nevoie de o interacțiune și un contact excelent între oxizii metalici și produșii gazoși. Pentru a îmbunătății reacția de gazeificare ce guvernează conversia cocsului rămas în urma devolatilizării este nevoie de un timp de staționare mare a particulelor solide în reactorul de combustibil. De asemenea, cenușa și conținutul inert ar trebui îndepărtate de oxizii metalici și din sistem pentru a nu îngreuna procesul. Toate aceste dificultăți conduc la două arii de interes. Una ar fi aceea de a găsi un purtător de oxigen cu proprietăți foarte bune precum reactivitate ridicată atât pentru reducerea combustibilului cât și pentru oxidarea oxigenului din aer, rezistență mare la fragmentare, aglomerare și fărămițare, să fie stabil la temperatură înaltă, să fie uşor de procurat și să fie ecologic (Fang et al., 2009; Lyngfelt, 2011; Hendersen 2010). În urma arderii combustibilului cenusa trebuie îndepartată din sistem lucru care ar putea duce la pierderea unei părți din oxidul metalic. De asemenea este posibil ca purtătorul de oxigen să reacționeze cu particulele de cenușă cauzând astfel dezactivarea și scăderea în reactivitate a particulelor. Un alt aspect ar fi acela că reactia de gazeificare în reactorul de combustibil este de cele mai multe ori o reacție lentă rezultând în timp de staționare mare drept urmare reactivitatea mare a purtătorului de oxigen nu este foarte importantă în cazul combustibilului solid. Aşadar oxizi metalici scumpi şi cu o reactivitate mare nu sunt neapărat necesari în proces deoarece durata de viată a particulelor poate fi restrictionată de prezenta cenusei. În urma unor multe investigații s-a ajuns la decizia de a utiliza ca și purtător de oxigen un mineral natural pe bază de Fe și Ti :ilemenitul (Pröll et al. 2010).

O altă abordare în cazul utilizării combustibilului solid în CLC ar fi aceea de a găsi o instalație convenabilă pentru a realiza acest lucru. O posibilitate ar fi aceea de a supune combustibilul solid devolatilizării urmând ca mai apoi substanțele volatilele să fie trimise întrun reactor pentru a reacționa cu oxizii metalici și a forma CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O iar partea solidă – cocsul să fie trimis într-un alt reactor unde să aibă loc gazeificarea. Practic acest sistem pare să fie prea complex și costisitor pentru a fi realizat la scală industrială. O altă modalitate de a utiliza combustibil solid în CLC este aceea de a realiza combustia directă a acestuia în reactorul de combustibil evitânt astfel nevoia de a utiliza trei mini reactoare. Așadar plecând de la această ideea scopul principal a fost acela de a găsi o modalitate de a construi o instalație propice pentru combustia directă a combustibililor solizi în CLC. Ideea de bază a fost aceea de a îmbunătății reactorul de combustibil deja funcționabil cu randamente mari pentru utilizarea combustibilului gazos existent la Univeritatea de la Viena și a-l face potrivit pentru combustia directă a combustibilului solid. Figura 3.14, a ilustrează sistemul CLC pentru combustibil gazos iar Figura 3.14, b sistemul CLC pentru combustibil solid propus în colaborare cu colectivul de la Universitatea Tehnică de la Viena (Pröll et al., 2009).



**Figura** Error! No text of specified style in document..**6** a) Sistemul CLC în pat fluidizat folosit pentru combustibilul gazos (Pröll et Hofbauer, 2010). b) Sistemul CLC folosit pentru combustibilul solid

## Capitolul 4. Modelarea proceselor

Simularea computerizată reprezintă un instrument al studiului sistemelor reale, pentru a arăta comportamentul acestora într-o gamă variată de condiții, menit a fi utilizat în vederea unei mai bune înțelegeri a sistemelor și a optimizării performanțelor acestora. Rolul simulării proceselor este de a îmbunătății înțelegerea procesului și de a lua cele mai bune decizii, de a folosi cât mai eficient timpul și de a avea acces imediat la rezultat. Simularea și modelarea proceselor de captare a dioxidului de carbon din sisteme de conversie a energiei abordate în această lucrare s-a realizat cu ajutorul platformei de simulare Aspen Plus<sup>®</sup> și IPSEpro. Aspen Plus<sup>®</sup> prezintă numeroase avantaje: combină o interfață accesibilă, o bază de date cu compuși chimici, o bibliotecă de date termodinamice cu o bibliotecă de operații unitare, furnizează posibilitatea simulării staționare și dinamice, oferă rezultate riguroase și corecte cu un nivel înalt al geometriei echipamentelor, toate acestea oferind utilizatorului abilitatea de a studia și testa prin simulare sisteme complexe din industria de proces.

## Capitolul 5. Descrierea cazului de bază

O instalație de tip IGCC pe bază de amestec de cărbune cu biomasă (rumeguş) în proporție de 80-20 (% masice), generatoare de 350 – 450 MW electricitatea netă a fost baza pentru acest studiu. Schema generală a unei astfel de instalații este prezentată în Figura 5.1.



# Figura Error! No text of specified style in document..7. Schema bloc a unei instalații IGCC convenționale fără captare CO<sub>2</sub> (Cormos et al., 2011)

Deoarece scopul tezei de față a fost acela de a investiga doar tehnologiile de captare a dioxidului de carbon cu scopul de a le integra mai apoi în întreaga instalație IGCC, celelalte caracteristici ale subsistemelor instalației IGCC se pot găsi în literatura (Cormos 2008; Cormos et al., 2009; Higmann and van der Burgt, 2008; Maxim, 2011; Starr et al., 2007). În Tabelul 5.3 sunt prezentate specificațiile propuse pentru evaluarea tehnologiilor de captare a dioxidului de carbon investigate în prezenta teză.

Electricitatea produsă	IGCC cu și fără captare	$350-450\ MW_e$
Rata de captare a CO <sub>2</sub>	IGCC cu captare	90 %
Penalitatea energetică	IGCC cu captare	$< 8\%^{*}$
Costul de evitare a CO <sub>2</sub>	IGCC cu captare	< 50 €/t <sub>CO2</sub> *
Costul de captare a CO <sub>2</sub>	IGCC cu captare	< 50 €/t <sub>CO2</sub> *
Fluxul de CO <sub>2</sub> captat	Compus	Limita de concentrații**
	H <sub>2</sub> O	< 200 ppm
	$CO_2$	>95 % vol.
	$H_2S$	< 200 ppm
	СО	< 2000 ppm
	$O_2$	< 10 ppm (EOR)
	Gaze necondensabile (CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , Ar)	<4 % vol.
	$SO_x$	< 50 ppm
	NO <sub>x</sub>	< 50 ppm

**Tabel** Error! No text of specified style in document..1. Specificațiile propuse pentruinvestigarea tehnologiilor de captare CO2

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>IEA, 2011; NETL, 2012

<sup>&</sup>lt;sup>\*\*</sup>Tohidi B, 2008

# Partea III – Evaluarea Tehnologiilor de Captare

## Capitolul 6. Sisteme de Captare Pre – Combustie

În această lucrare simulatorul de proces Aspen Plus<sup>®</sup> a fost utilizat pentru a dezvolta procesul de captare a dioxidului de carbon prin tehnologia de pre – combustie. Deoarece scopul tezei este investigarea acestei tehnologii de captare urmând ca mai apoi să fie integrată în blocul de generare energiei electrice, vor fi prezentate în detaliu numai specificațiile și ipotezele simplificatoare a acestui subsistem din IGCC (Tabel 6.1).

Tabel Error! No text of specified style in document..2. Parametrii principali ai tehnologiei de

Gaz de sinteză	Flux masic [t/h]	448.60
	Temperatură [°C]	37.00
	Presiune [atm]	32.30
	Compoziția gazului	[% vol.]
	$N_2$	3.20
	$CO_2$	39.85
	СО	1.33
	H <sub>2</sub> O	0.21
	H <sub>2</sub>	54.66
	H <sub>2</sub> S	0.14
	$CH_4$	0.01
	Ar	0.58
Coloana de absorbție	Temperatura de intrare a solventului [°C]	0.10
	Presiunea de intrare a solventului [atm]	32.00
Regenerarea solventului	Nivelele de presiune [bar]	32.00; 13.00; 7.00; 2.00; 1.05
Comprimarea CO <sub>2</sub>	Presiunea finală [bar]	122.00
	Eficiența compresoarelor [%]	85.00
Uscarea CO <sub>2</sub>	Solvent folosit	TEG
	Presiunea de intrare a solventului [atm]	4.95
Correctoristicil	a unităților principala uțilizata în madalul	de schilibry sunt deseries în

*captare CO*<sup>2</sup> *pre-combustie* 

Caracteristicile unităților principale utilizate în modelul de echilibru sunt descrise în tabelul următor (Tabel 6.2).

Bloc de operare	Unitate Aspen Plus	Specificații
Absorber	RadFac	Model coloană: Echilibru
		Număr segmente: 22
		Diametru coloană: 2 m
		Număr secțiuni: 4
		Presiunea la vârf: 32 bar
		Tip umplutură: IMTP
		Dimensiune umplutură: 3 IN or 75 mm
		Înălțime strat umplutură: 5 m
Desorber	RadFac	Model coloană: Equilibrium
		Număr segmente: 24
		Diametru coloană: 2 m
		Număr secțiuni: 4
		Presiunea la vârf: 5 bar
		Refierbător tip Kettle
		Rata blaz:intrare: 0.93
		Tip umplutură: FLEXIPAC
		Dimensiune umplutură: 700 Y or 725 $m^2/m^3$
		Înălțime strat umplutută: 5 m

**Tabel** Error! No text of specified style in document..3. Caracteristicile blocurilor de operarerealizate în Aspen Plus

Tehnologia de captare  $CO_2$  pre – combustie constă din coloane de absorbție, coloane desorbție, separatoare gaz-lichid, schimbătoare de căldură, pompe și compresoare. Schema tehnologică a procesului de captare a dioxidului de carbon cu ajutorul solventului fizic Selexol<sup>®</sup> este prezentată în Figura 6.2 (Padurean et al., 2012).



*Figura* Error! No text of specified style in document..8. Instalația de captare pre – combustie pentru  $H_2S$  și  $CO_2$  utilizând

Contribuții aduse tehnologiilor inovative de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energie

 $solventul Selexol^{\mathbb{R}}$ 

Rezultatele obținute în urma simulării unității AGR, cu privire la rata de captare a hidrogenului sulfurat și a dioxidului de carbon și consumurile de energie aferente (consumul de energie auxiliară, agenți de încălzire și răcire) utilizând solvenți diferiți, sunt rezumate în Tabelul 6.7.

 Tabel Error! No text of specified style in document..4. Consumurile energetice pentru unitatea

 AGR

Solvent	Rata captare	Rata captare	Energie electrică	Agent răcire	Agent încălzire
	CO <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> S [%]	[MW <sub>e</sub> ]	$[MW_{th}]$	$[MW_{th}]$
Selexol <sup>®</sup>	91.44	95.96	14.12	6.81	34.05
Rectisol®	90.63	95.13	14.12	8.24	35.49
Purisol®	91.18	92.14	22.84	94.43	103.21
MDEA	92.41	96.63	8.93	210.29	369.68

Aşa cum se poate observa din Tabelul 6.7, s-a obținut o rată de captare de peste 90% în cazul dioxidului de carbon și peste 95% în cazul hidrogenului sulfurat în majoritatea cazurilor. Însă datorită faptului că instalația IGCC utilizează ca și combustibil un amestec de cărbune și biomasă, rata de captare a dioxidului de carbon este mai mare de 90%. De asemenea, din Tabelul 6.7 se mai poate observa că cele mai mici consumuri energetice s-au obținut pentru solventul fizic Selexol<sup>®</sup>. Așadar, având aceste rezultate și utilizând ecuațiile de mai jos (Ec. 6.4 - 6.6) au fost calculați coeficienții tehnici a unității de captare AGR (Tabel 6.8).

Consum energie electrică (MW<sub>e</sub>) = 
$$\left(\sum \left(Energie_{pompe}\right) + \sum \left(Energie_{compresoare}\right) + \sum \left(Energier_{turbină}\right)\right) (MW_e)$$
  
Eq. **Error!**

No text of specified style in document. 1

Consum agent încălzire (
$$MW_{th}$$
)=  $\sum$ (Sarcina termică refierbător) ( $MW_{th}$ ) Eq. Error!  
No text of specified style in document..2

Consum agent răcire ( $MW_{th}$ ) =  $\sum$ (Agent termic schimbătoare căldură) ( $MW_{th}$ ) Eq. Error! No text of specified style in document. 3

Indici energie electrică (
$$MW_eh/kg$$
) =  $\frac{Consum energie electrică( $MW_e$ )}{Debit final CO<sub>2</sub> ( $kg/h$ )}$  Eq. Error!

No text of specified style in document..4

Indici agent încălzire (
$$MW_{th}h/kg$$
) =  $\frac{Consum agent încălzire( $MW_{th}$ )}{Debit final  $CO_2(kg/h)}$  Eq. Error!$ 

No text of specified style in document..5

Indici agent răcire (
$$MW_{th}h/kg$$
) =  $\frac{Consum agent răcire (MW_{th})}{Debit final CO_2 (kg/h)}$  Eq. Error!

No text of specified style in document..6

*Tabel* Error! No text of specified style in document..5. Coeficienții tehnici pentru captarea pre – combustie a dioxidului de carbon

Solvent	Consum specific	Consum specific	Consum specific
	energie electrică	agent răcire	agent încălzire
	[MJ/kg <sub>co2</sub> ]	[MJ/kg <sub>co2</sub> ]	[MJ/kg <sub>co2</sub> ]
Selexol®	0.13	0.06	0.33
Rectisol®	0.14	0.08	0.35
Purisol®	0.22	0.93	1.01
MDEA	0.08	2.11	3.70

Din tabelul 6.8 e poate observa cum cele mai bune valori în cazul tuturor coeficienților tehnici s-au obținut pentru solventul fizic Selexol<sup>®</sup>. În comparație cu ceilalți solvenți fizici investigați, care necesită metode speciale de recuperare pentru a preveni pierderile de solvenți (ex. Rectisol<sup>®</sup>, care are nevoie de refrigerare profundă), Selexolul<sup>®</sup> nu necesită metode speciale de recuperare. Acest lucru presupune un consum energetic general mult mai mic în cazul folosirii Selexolui<sup>®</sup> decât în toate celelalte cazuri. În comparație cu solvenții chimici (alcanol – aminele), Selexolul<sup>®</sup> necesită mult mai puțină căldură pentru regenerarea din cauza lipsei reacție chimice, rezultând astfel într-un consum de energie total mult mai mic. Alte studii comparative de acest gen pot fi găsite în literatură (Doctor et al., 1994; Burr şi Lyddon, 2008).

Având aceste rezultate, principalii indicatori de performanță ai instalației IGCC fără și cu sistem de captare CO<sub>2</sub> (captare pre – combustie, folosind cel mai bun solvent obținut-Selexolul<sup>®</sup>) au fost calculați. Pentru a evalua performanța acestei instalații, parametrii precum eficiența procesului de conversie (CGE), eficiența electrică netă și brută ( $\eta_{gross}$  și  $\eta_{net}$ ), penalitatea energetică (EP) și consumul specific de CO<sub>2</sub> (SE<sub>CO2</sub>) au fost calculați conform ecuațiilor 6.7 – 6.11(Cormos, 2009):

$$CGE = \frac{Energia \ termică \ a \ gazului \ de \ sinteză (MW)}{Energia \ termică \ a \ combustibilului \ folosit(MW)} \times 100$$
Eq. Error!

No text of specified style in document..7

$$\eta_{gross} = \frac{Puterea \ brută \ obținută \ (MW)}{Energia \ termică \ a \ combustibilului \ folosi(MW)} \times 100$$
Eq. Error!

No text of specified style in document..8

$$\eta_{net} = \frac{Puterea netă obținută (MW)}{Energia termică a combustibilului folosi(MW)} \times 100$$
 Eq. Error!

No text of specified style in document..9

No text of specified style in document..10

$$SE_{CO_2} = \frac{Debit \text{ masic } CO_2 \text{ emis } [kg/h]}{Putere \text{ netă generată}(MW)} \times 100$$
Eq. Error!

No text of specified style in document..11

Tabelul 6.9 prezintă principalii indicatori de performanță ai instalației IGCC fără și cu captare de CO<sub>2</sub>.

**Tabel** Error! No text of specified style in document..6. Principalii indicatori de performanță ainstalației IGCC fără și cu captare pre-combustie a CO2

Principalele date ale instalației	UM	Fără captare	Cu captare pre-combustie
Solvent		-	Selexol <sup>®</sup>
Debit cărbune și biomasă (a.r.)	[t/h]	161.35	180.45

LHV cărbune /biomasă (a.r.)	[MJ/kg]		25.353 / 16.057
Energia termică a materiei prime (A)	$[MW_{th}]$	1052.97	1177.66
Energia termică a gazului de sinteză (B)	$[MW_{th}]$	835.37	934.27
Eficiența procesului de gazeificare (B/A * 100)	[%]	79.33	79.33
Energia termică a gazului de sinteză la ieșire AGR (C)	$[MW_{th}]$	832.00	834.58
Eficiență tratare gaz de sinteză (C/B *100)	[%]	99.59	89.32
Total putere electrică generată (D)	$[MW_e]$	519.80	529.79
Total putere electrică consumată (E)	$[MW_e]$	75.08	104.82
Putere electrică netă generată ( $F = D - E$ )	$[MW_e]$	444.72	424.97
Eficiență brută a instalației (D/A * 100)	[%]	49.36	44.98
Eficiență netă a instalației (F/A * 100)	[%]	42.23	36.08
Rata captare carbon	[%]	0.00	91.43
Emisii specifice CO <sub>2</sub>	[kg/MWh]	824.53	79.63

Aşa cum se poate observa din tabelul anterior cele două instalații IGCC fără și cu captare de CO<sub>2</sub> generează aproximativ 450 - 425 MW electricitate netă cu o eficiență netă în jur de 42 - 36%. Comparând cele două instalații se poate observa că penalitatea energetică este de 6.15%. Principala cauză pentru această penalitate energetică este creșterea consumului total de energie electrică datorat unității AGR, sistemului de uscare și comprimare a fluxului de CO<sub>2</sub> în cazul instalației IGCC cu captare pre – combustie. Aceste rezultate se potrivesc cu rezultatele prezentate în raportul Agenției Internaționale a Energiei (IEA, 2011) (care raportează o penalitate energetică medie de 8.2% pentru captarea unei rate de 88% a CO<sub>2</sub> prin tehnologia pre – combustie dintr-o instalație IGCC) și cu rezultatele prezentate în lucrarea Singh et al (Singh et al., 2011) (care raportează o penalitate energetică de 6.5% pentru captarea unei rate de 90% a CO<sub>2</sub> prin tehnologia pre – combustie dintr-o instalație IGCC).

Din punct de vedere al emisiilor de gaze cu efect de seră, implementarea tehnologiei de captare pre – combustie in instalația IGCC rezultă în reduceri substanțiale de emisii de dioxid de carbon 79.63 kg<sub>CO2</sub>MWh pentru o captare de 90 % prin pre – combustie vs. 824.53 kg<sub>CO2</sub>/MWh pentru cazul instalației IGCC fără captare.

## Capitolul 7. Sisteme de Captare Post – Combustie

Parametrii celor mai importante subunități a fluxului tehnologic utilizat la modelarea și simularea procesului de captare a dioxidului de carbon prin tehnologia post - combustie sunt prezentați în Tabelul 7.1.

	1 - 1	
Gaze arse	Debit masic [t/h]	2927.50
	Temperatură [°C]	40.00
	Presiune [atm]	1.05
	Compoziția gazului	[% vol.]
	$CO_2$	8.40
	H <sub>2</sub> O	4.52
	O <sub>2</sub>	12.05
	$N_2$	74.13
	Ar	0.90
	SO <sub>2</sub>	0.00
	NO <sub>2</sub>	0.00
Coloana de absorbție	Temperatura de intrare a solventului [°C]	40.00
	Presiunea de intrare a solventului [atm]	1.05
	Concentrația de intrare a solventului [wt. %]	$\leq$ 30-50%
Schimbătoare de căldură	Diferența minimă de temperatură [°C]	10.00
Coloana de deorbție	Temperatura de intrare [°C]	95.00-115.00

**Tabel** Error! No text of specified style in document..7. Parametrii principali ai tehnologiei de captare CO2 post-combustie

#### Contribuții aduse tehnologiilor inovative de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energie

	Presiunea [atm]	2.00
	Temperatura de regenerare [°C]	120
Comprimarea CO <sub>2</sub>	Presiunea finală [bar]	122.00
	Eficiența compresoarelor [%]	85.00
Uscarea CO <sub>2</sub>	Solvent folosit	TEG

Modelului matematic dezvoltate pentru sistemul de captare a dioxidului de carbon a fost aplicat pentru următoarele sisteme de alcanol-amine (toate concentrațiile sunt raportate în procente masice) (Padurean et al., 2011):

- 1. Cazul 1: 30% MEA
- 2. Cazul 2: 30% DEA
- 3. Cazul 3: 50% MDEA
- 4. Cazul 4: 30% AMP
- 5. Cazul 5a: 10% MEA + 20% DEA
- 6. Cazul 5b: 20% MEA + 10% DEA
- 7. Cazul 6a: 10% MEA + 20% AMP
- 8. Cazul 6b: 20% MEA + 10% AMP
- 9. Cazul 7a: 10% DEA + 20% AMP
- 10. Cazul 7b: 20% DEA + 10% AMP
- 11. Cazul 8a: 10% MDEA + 20% AMP
- 12. Cazul 8b: 20% MDEA + 10% AMP
- 13. Cazul 9a: 10% MDEA + 20% MEA
- 14. Cazul 9b: 20% MDEA + 10% MEA
- 15. Cazul 10a: 10% DEA + 20% MDEA
- 16. Cazul 10b: 20% DEA + 10% MDEA

Caracteristicile unităților principale utilizate în modelul de echilibru sunt descrise în tabelul următor (Tabel 7.2).

**Tabel** Error! No text of specified style in document..8. Caracteristicile blocurilor deoperare realizate în Aspen Plus

Bloc de operare	Unitate Aspen Plus	Specificații
Absorber	RadFac	Model coloană: Rate – based
		Număr segmente: 20
		Diametru coloană: 2 m
		Număr secțiuni: 4
		Presiunea la vârf: 1.05 bar
		Tip umplutură: IMTP
		Dimensiune umplutură: 3 IN or 75 mm
		Înălțime strat umplutută: 5 m
		Metodă calcul coeficient transfer masă: Onda et al., (1968)
		Metodă calcul coeficient transfer căldură: Chilton and Colburn
		Metodă calcul arie interfacială: Onda et al., (1968)
		Model curgere: Contracurent

#### Contribuții aduse tehnologiilor inovative de captare a dioxidului de carbon aplicate sistemelor de conversie a energie

		Holdup: 0.003 m <sup>3</sup>
Desorber	RadFac	Model coloană: Rate – based
		Număr segmente: 20
		Diametru coloană: 2 m
		Număr secțiuni: 4
		Presiunea la vârf: 2 bar
		Refierbător de tip Kettle
		Rata blaz:intrare: 0.965
		Tip umplutură: FLEXIPAC
		Dimensiune umplutură: 2 Y or 225 $m^2/m^3$
		Înălțime strat umplutută: 5 m
		Metodă calcul coeficient transfer masă: Bravo et al., (1985)
		Metodă calcul coeficient transfer căldură: Chilton and Colburn
		Metodă calcul arie interfacială: Bravo et al., (1985)
		Model curgere: Mixt
		Holdup: 0.003 m <sup>3</sup>



**Figura** Error! No text of specified style in document..9. Instalația de captare post – combustie a CO<sub>2</sub> utilizând solvenți pe bază de alcanol-amine

Rezultatele obținute în urma simulării tehnologiei de captare post – combustie, cu privire la rata de captare a dioxidului de carbon și consumurile de energie aferente (consumul de energie auxiliară, agenți de încălzire și răcire) utilizând solvenți diferiți pe bază de soluții de alcanol-amine, sunt rezumate în Tabelul 7.3.

Solvent	Rată captare	Vâscozitate	Energie electrică	Agent răcire	Agent încălzire
Solvent	CO <sub>2</sub> [%]	soluției [cP]	[MW <sub>e</sub> ]	$[MW_{th}]$	$[MW_{th}]$
Cazul 1	89.31	0.80	0.17	297.81	291.61
Cazul 2	93.40	0.89	0.27	310.78	292.91
Cazul 3	89.31	1.02	0.47	344.30	336.17
Cazul 4	93.815	2.19	0.171	268.90	242.88
Cazul 5a	90.08	0.85	0.27	323.26	313.42
Cazul 5b	98.84	0.83	0.27	372.54	346.30
Cazul 6a	90.51	1.56	0.16	289.77	260.58
Cazul 6b	96.24	1.12	0.16	292.45	266.79
Cazul 7a	91.11	1.51	0.18	262.28	234.10
Cazul 7b	95.39	1.16	0.28	324.21	302.27
Cazul 8a	97.84	1.44	0.26	297.99	268.50
Cazul 8b	90.55	1.06	0.26	282.31	250.77
Cazul 9a	92.57	0.79	0.21	309.52	280.26
Cazul 9b	90.40	0.78	0.30	340.17	310.61
Cazul 10a	91.39	0.81	0.33	323.11	293.61
Cazul 10b	95.85	0.83	0.28	301.89	269.42

 Tabel Error! No text of specified style in document..9. Rezultatele simulărilor tehnologiei de captare post-combustie a CO2

Se observă realizarea ratei de captare de peste 90 % în cazul tuturor solvenților. Această rată de captare a fost calculată raportând debitul masic final de  $CO_2$  la debitul masic inițial de  $CO_2$ . Având aceste rezultate din Tabelul 7.3 și utilizând ecuațiile descrise în capitolul anterior (Ec. 6.4 – 6.6), coeficienții tehnici ai instalației de captare a dioxidului de carbon folosind soluții apoase de alcanol-amine au fost calculați (vezi Figura 7.3).



**Figura** Error! No text of specified style in document..**10**. Coeficienții tehnici a tehnologiei de captare CO<sub>2</sub> post - combustie utilizând soluții de alcanol-amine

Cele mai bune valori ale coeficienților tehnici, așa cum se poate observa și din Figura 7.3, au fost obținute pentru cazurile 1 (alcanol-amina primară MEA) și 4 (alcanol-amina sterică AMP) dar și cazurile 6a (10% MEA + 20% AMP) și 6b (20% MEA + 10% AMP). Având aceste rezultate, principalii indicatori de performanță ai instalației IGCC fără și cu sistem de captare CO<sub>2</sub> (captare post – combustie, folosind cel mai bun solvent obținut – MEA) au fost calculați. Pentru a evalua performanța acestei instalații, parametrii precum eficiența procesului de conversie (CGE), eficiența electrică netă și brută ( $\eta_{gross}$  și  $\eta_{net}$ ), penalitatea energetică (EP) și consumul specific de CO<sub>2</sub> (SE<sub>CO<sub>2</sub></sub>) au fost calculați conform ecuațiilor 6.7 – 6.11(vezi capitolul anterior):

Tabelul 7.6 prezintă principalii indicatori de performanță ai instalației IGCC fără și cu captare de CO<sub>2</sub>.

Principalele date ale intalației	UM	IGCC	IGCC
		Fără Captare	Cu captare
Solvent		-	MEA
Debit cărbune și biomasă (a.r.)	[t/h]	161.35	161.35
LHV cărbune /biomasă LHV (a.r.)	[MJ/kg]	25.353 /	16.057
Energia termică a materiei prime (A)	$[MW_{th}]$	1052.97	1052.97
Energia termică a gazului de sinteză(B)	$[MW_{th}]$	835.37	835.37
Eficiența procesului de gazeificare (B/A * 100)	[%]	79.33	79.33
Energia termică a gazului de sinteză AGR (C)	$[MW_{th}]$	832.00	832.00
Eficiență tratare gaz de sinteză (C/B *100)	[%]	99.59	99.59
Total putere electrică generată (D)	[MW <sub>e</sub> ]	519.80	460.35
Total putere electrică conumată (E)	[MW <sub>e</sub> ]	75.08	101.11
Putere electrică netă generată ( $F = D - E$ )	[MW <sub>e</sub> ]	444.72	359.24
Eficiență brută a intalației (D/A * 100)	[%]	49.36	43.72
Eficiență netă a intalației (F/A * 100)	[%]	42.23	34.11
Rata captare carbon	[%]	0.00	90.88
Emisii specifice CO <sub>2</sub>	[kg/MWh]	824.53	95.44

*Tabel* Error! No text of specified style in document..10. Overall IGCC without and with post – combustion CO<sub>2</sub> capture plant performance indicators

Comparând cele două instalații IGCC fără și cu captare de CO<sub>2</sub>se poate observa că penalitatea energetică este de 8.12%. Principala cauză pentru această penalitate energetică este cresterea consumului total de energie electrică datorat unității AGR, sistemului de uscare și comprimare a fluxului de CO<sub>2</sub> în cazul instalației IGCC cu captare post – combustie. Din punct de vedere al emisiilor de gaze cu efect de seră, implementarea tehnologiei de captare post-combustie in instalația IGCC rezultă în reduceri substanțiale de emisii de dioxid de carbon 95.44 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/MWh pentru o captare de 90 % prin post – combustie vs. 824.53 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/MWh pentru cazul instalației IGCC fără captare.

## Capitolul 8. Sisteme de Captare prin Combustie în Ciclu Chimic

Reactorul de gazeificare utilizat în acest studiu este proiectat pentru introducerea directă combustibilului solid. O propunere pentru un design corespunzător și promițător al reactorului de combustibil a fost făcută de Pröll și Hofbauer (vezi Figura 3.14) la Universitatea Tehnică de la Viena. Acestă abordare a reactorului a plecat de la deja existentul reactor de combustibil utilizat pentru combustibilii gazoși. Figura 8.1 ilustrează cold flow modelul existent la Universitatea Tehnică de la Viena echipat cu trei inele de îngustare a diametrului și operat cu aer și cu particule de bronz.



*Figura* Error! No text of specified style in document..11. Cold flow model pentru combustibil solid

Pentru a putea discuta comportamentul reactorului implementat pentru noul sistem un caz de referință a fost definit. Tabelul 8.1 prezintă parametrii principali de operare al reactorului de combustibil.

Parametru	Valoare
Purtător oxigen	Ilmenit
Combustibil	Biomasă
Puterea termică a combustibilului	1 MW
Număr de segregare	
φος	0.18
φ <sub>char</sub>	0.25
$\phi_{ash}$	0.4
Timp de staționare a solidelor	7-20 s
Temperatura în LLS	950 °C
Rata aer-combustibil	1.2

**Tabel** Error! No text of specified style in document..**11**. Parametrii principali ai reactorului de combustibil

Tabelul 8.2 prezintă rezultatele preliminatorii ale programului de simulare și modelare IPSEpro utilizat pentru modelarea conceptului CLC pentru combustibil solid .

<b>Tabel</b> Error! No	text of specifie	d style in documer	nt. <b>.12.</b> Rezultatele	simulărilor
------------------------	------------------	--------------------	-----------------------------	-------------

Parametru	Valoare	UM
Eficiența de separare CO <sub>2</sub>	91.20	[%]
Pierdere cocs	23.39	[%]
Conținut de cenușă în ILS	37.60	[wt%]
Conținut de cenușă în LLS	15.50	[wt%]
Temperatura în ULS	1017	[°C]

Temperatura de 950°C în LLS conduce la o temperatură de 1015°C în reactorul de aer. Profilul de temperatură calculat poate fi observat ăn Figura 8.3. Descreșterea de temperatură dintre zona 5 și 6 se datorează descompunerii combustibilului. se poate observa o pierdere a cocsului în reactorul de aer de 23% ceea ce duce la o eficiență de separare a dioxidului de carbon de 91%. În ceea ce privește efectul de segregare al cenușei se observa că la baza reactorului la LLS există un conținut de 13% a acesteia iar unde trebuie îndepartată cenușa din sisteam în ULS există un conținut de 37%.



*Figura* Error! No text of specified style in document..12. Profilul temperaturii în reactorul de combustibil

Pentru a observa efectul temperaturii asupra eficienței de separare a dioxidului de carbon a fosr realizat un studiu de sensibilitate variind temperatura de la 900 la 1000°C. Rezultatul studiului de sensibilitate este ilustrat în Figura 8.4.



*Figura* Error! No text of specified style in document..13. Variația temperaturii în reactorul de combustibil

Așa cum se poate observa din figura anterioară cu cat temperatura este mai mare cu atât conversia cocsului este mai mare în reactor, prin urmare pierderea cocsului în reactorul de aerare este mai mică și prin urmare eficiența de captare mai mare.

Figura 8.5 prezintă variația numărului de segregare pentru cenușă (de la 0.2 la 0.4) la două debite diferite de purtator de oxigen proaspăt 5 și 10 kg/h.



*Figura* Error! No text of specified style in document..**14.** Analiza de sensibilitate realizată asupra conținutului de cenușă

Așa cum se poate observa conținutul de cenușă în sifonul intern ILS – cel de la vârful reactorului depinde doar de debitul de purtător de oxigen iar conținutul de cenușă de la baza reactorului în LLS depinde de acest număr  $\Phi_{ash}$  ales. Cu cât valoarea numărului este mai mare cu atât conținutul de cenușă înspre reactorul de aer este mai mic.

Pentru a putea descrie comportamentul procesului ce are loc în interiorul reactorului de combustibil s-a calculat de asemenea și timpul de staționare a particulelor solide în reactorul de combustibil cu ajutorul modelării matematice dinamice a programului de modelare Matlab Simulink. Ca și intrări ale modelului s-au utilizat geometria reactorului, debitul de solid, proprietățile particulelor (particule de bronz sperice), căderea de presiune de-a lungul reactorului și termenul de segregare. Aceste intrări sunt descrise în Tabelul 8.3 (Guío-Pérez et al., 2011; Schmid et al., 2011).

realizat înMatlab			
Parametru	Valoare	UM	
Geometria reactorului	$H_{\text{total}} = 0.7$	[m]	
	D = 0.054	[m]	
Rata globală de circulație	$m_{\text{ILS}} = 177.77$	[kg/h]	
Proprietățile particulelor	$\rho_p=8730$	[kg/m <sup>3</sup> ]	
	$d_{p} = 68$	[µm]	
	$\Phi = 1$	[-]	
Presiunea de operare	p=1.013	[bar]	
Fracția de solide	$\epsilon_{\rm S}=0.05$	[-]	
Termen de segregare	$\phi = 0.1802$	[-]	

 Tabel Error! No text of specified style in document..13. Parametrii de intrare pentru modelul

Trei cazuri de bază au fost investigate:

Cazul1: FR fără inele de îngustare a diametrului

Cazul 2: FR cu 3 RZ (inele de îngustare a diametrului corespunzătoare cold flow modelului existent la Universitatea de la Viena)

Cazul 3: FR cu 10 RZ (corespunzătoare modelului IPSE)



# *Figura* Error! No text of specified style in document..15. Distribuția timpului de staționare a particulelor solide

Așa cum se poate observa în Tabelul 8.5, datorită faptului că în toate cazurile este utilizată aceeași cantitate de material solid timpul de trecere mediu prin sistem în toate cazurile este același, ceea ce se modifică este în schimb forma semnalului la ieșirea fiecărui model (vezi Figura 8.13).

Parametru	Valoare	UM
$\tau_{\text{case 1}}$	19.6	[s]
$\tau_{case 2}$	19.4	[s]
$\tau_{case 3}$	19.3	[s]

Tabel Error! No text of specified style in document..14. Rezultatele simulărilor

# Parta IV – Comparații și Recomandări Capitolul 9. Comparații din punct de vedere tehnico-economic

### 9.1. Performanțe ale scenariului de bază

Odată dezvoltate modelele matematice pentru simularea instalației IGCC cu captare și stocare de dioxid de carbon, rezultatele obținute prin simulare se pot folosi la analiza tehnicoeconomică a instalației. Aceasta are în vedere atât estimarea costurilor de capital dar și a costurilor de operare urmând ca mai apoi toate aceste costuri să fie utilizate la calcului costului total de producție e electricității, a costului de evidate și de captare a dioxidului de carbon. Tabelele 9.4 și 9.8 prezintă costurile de capital și de operare estimate în cazul tehnologiilor investigate (IGCC fără captare de  $CO_2$ , IGCC cu captare pre – combustie a  $CO_2$  folosind solventul MEA).

**Tabel** Error! No text of specified style in document..15. Costurile de capital pentru studiile de

Peremetru	UM	Fără captare	Cu captare	Cu captare
r arametru	UIVI	$CO_2$	pre-combustie	post-combustie
Solvent		-	Selexol®	MEA
Unitate gazeificare	$[t_{coal}/h]$	169.53	185.40	169.53
Bloc generare energie electrică	[MW <sub>e gross</sub> ]	243.60	247.11	222.39
Cost de capital (excl.contingency)	[MM €]	761.00	932.72	1036.08
Cost total de capital	[MM €]	913.26	1119.26	1243.30
Puterea electrică brută generată	$[MW_{e (gross)}]$	519.80	529.79	460.35
Puterea electrică netă generată	$[MW_{e (net)}]$	444.72	424.97	359.24
Cost de capital per $kW_{el}$ (brut)	[€/kW <sub>e (gross)</sub> ]	1756.95	2112.65	2700.77
Cost de capital per $kW_{el}$ (net)	$[{\bf f}/kW_{e\ (net)}]$	2053.57	2633.74	3460.92

caz analizate

Costuri fixe O&M	Fără c	Fără captare		Pre-Combustie		Post-Combustie	
	[MM€/year]	[10 <sup>3</sup> €/kWh]	[MM€/year]	[10 <sup>3</sup> €/kWh]	[MM€/year]	[10 <sup>3</sup> €/kWh]	
Cost de mentenanță anual	27.07	8.11	31.47	9.87	32.98	12.24	
Cost forță de muncă	4.76	1.42	5.60	1.75	5.60	2.07	
Costuri administrative	1.43	0.42	1.68	0.52	1.68	0.62	
Total	33.26	9.97	38.75	12.16	40.26	14.94	
Costuri variabile O&M	Fără captare		Pre-Combustie		Post-Combustie		
	[MM€/year]	[10 <sup>3</sup> €/kW]	[MM€/year]	[10 <sup>3</sup> €/kWh]	[MM€/year]	[10 <sup>3</sup> €/kWh]	
Combustibil	58.60	17.56	65.53	20.56	58.60	21.74	
Materii prime auxiliare	2.13	0.63	2.13	0.66	2.13	0.79	
Apă de completare	0.17	0.04	0.17	0.05	0.17	0.05	
Catalizatori	0.50	0.15	1.50	0.47	1.50	0.55	
Solvenți	0.00	0.00	0.96	0.30	0.99	0.36	
Alte chimicale	1.69	0.51	1.70	0.53	1.73	0.64	
Procesare deșeuri	3.09	0.92	3.51	1.10	3.48	1.29	
Total	66.17	19.84	75.49	23.69	68.59	25.46	

 Tabel Error! No text of specified style in document..16. Costurile de operare pentru studiile de caz analizate

Odată calculate aceste costuri de capital și de operare s-a calculat profitabilitatea tuturor cazurilor investigate prin proiectarea fluxului de numerar de-a lungul duratei de funcționare a instalației, ilustrat în Figura 9.2.



# **Figura** Error! No text of specified style in document..**16.** Curbele fluxului de numerar pentru instalația IGCC fără și cu (pre – și post – combustie) captare de CO<sub>2</sub>

Presupunând o durată de funcționare de 25 ani, anul 2012 fiind anul începerii construcției și luând o valoare fixă a costului electricității s-a obtinut graficul din figura 9.2. Se poate observa cum pragul de rentabilitate este de 7 ani pentru tehnologia IGCC fără CCS, 15 ani pentru tehnologia IGCC cu pre – combustie și 19 ani pentru tehnologia IGCC cu post – combustie, moment după care se trece la profit și investiția începe să se recupereze. Odată calculat prețul electricității pentru tehnologiile de pre – și post – combustie, a fost calculat și prețul necesar captării și evitarii dioxidului de carbon. Valorile obținute în urma calculelor pot fi observate în Tabelul 9.10.

 Tabel Error! No text of specified style in document..17. Parametrii tehnico-economici pentru

 studiile de caz analizate

Deseriere	I IN I	Fără	Pre-	Post-
Deschere	UM	Capture	combustie	combustie
Solvent	[-]	-	Selexol®	MEA
Costul electricității	[¢/kWh]	5.92	7.61	9.25
Costul CO <sub>2</sub> evitat	$[{\bf f}/t_{\rm CO_2}]$	-	21.40	46.11
Costul CO <sub>2</sub> captat	$[\notin/t_{CO_2}]$	-	19.58	37.24

### 9.2. Variația condițiilor la limită a cazului de bază

În prezentul capitol este prezentat modul în care toți acești parametrii de performanță, investigați în subcapitolul anterior se modifică în cazul în care se modifică rata de captare a dioxidului de carbon. Următoarele cazuri au fost investigate și comparate.

Cazul A: IGCC fără captare de CO<sub>2</sub>

Cazul B: IGCC cu70% captare de  $CO_2$  folosind tehnologia pre – combustie cu ajutorul solventului Selexol<sup>®</sup>

Cazul C: IGCC cu 80% captare de  $CO_2$  folosind tehnologia pre – combustie cu ajutorul solventului Selexol<sup>®</sup>

Cazul D: IGCC cu 90% captare de  $CO_2$  folosind tehnologia pre – combustie cu ajutorul solventului Selexol<sup>®</sup>

Cazul E: IGCC cu 70% captare de CO<sub>2</sub> folosind tehnologia post – combustie cu ajutorul solventului MEA

Cazul F: IGCC cu 80% captare de  $CO_2$  folosind tehnologia post – combustie cu ajutorul solventului MEA

Cazul G: IGCC cu 90% captare de CO<sub>2</sub> folosind tehnologia post – combustie cu ajutorul solventului MEA

Comparând aceste trei cazuri de captare post-combustie (cazul E, cazul F și cazul G) cu cele trei cazuri de captare pre-combustie (cazul B, cazul C și cazul D) se poate concluziona că randamentele electrice nete sunt mai mici în cazul utilizării tehnologiei post – combustie. Acest fapt poate fi explicat prin energia termică utilizată pentru regenerarea solventului în cazul tehnologiei post – combustie mult mai mare. Eficiențele energetice obținute pentru toate cazurile investigate se pot observa în Figura 9.9.



*Figura* Error! No text of specified style in document..**17.** Eficiențele energetice calculate pentru studiile de caz investigate

De asemenea comparând aceste trei tehnologii de captare post – combustie (cazul E, cazul F şi cazul G) cu cele trei cazuri de captare pre – combustie (cazul B, cazul C şi cazul D) se poate observa cum costurile de capital sunt mult mai mari în cazul utilizării tehnologiei de captare post-combustie. Creșterea costurilor de capital pentru tehnologiile investigate se poate observa de asemenea în Figura 9.10.



**Figura** Error! No text of specified style in document..**18.** Creșterea costului de capital datorat tehnologiilor de captarea CO<sub>2</sub> pre – și post – combustie

Figura 9.11 ilustrează costurile de captare și evitare a dioxidului de carbon pentru toate cazurile (IGCC cu diferite procente de captare a  $CO_2$  pre și post – combustie).



*Figura* Error! No text of specified style in document..19. Costul CO<sub>2</sub> evitat(a) și captat (b)

Comparând cele trei cazuri de captare post – combustie (cazul E, cazul F și cazul G) cu cele trei cazuri de captare pre – combustie (cazul B, cazul C și cazul D) poate fi observat că atât costurile de CO<sub>2</sub> captat cât și cele de CO<sub>2</sub> evitat sunt mult mai mari în cazul tehnologiei de captare post-combustie (cu un factor de 1.87 mai mare pentru captarea de 70%, cu un factor mai mare de 2.06 mai mare pentru captarea de 80% și cu un factor de2.15 mai mare pentru captarea de 90% pentru costurile de CO<sub>2</sub> evitat și cu un factor de 1.68 mai mare pentru captarea de 70%, cu un factor de 1.83 mai mare pentru captarea de 80% și cu un factor de 1.90 mai mare pentru captarea de 90% pentru costurile de CO<sub>2</sub> captat). Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele prezentate în raportul Agenției Internaționale a Energiei (IEA, 2011) și cu cu Laboratorul Național de Tehnologia Energiei (NETL, 2012).

## Capitolul 10. Concluzii generale

Prezenta teză a urmărit investigarea diverselor metode de captare a dioxidului de carbon aplicate pentru o instalație de IGCC de generarea energie electrică. Studiu caz investigat în teză se bazează pe o instalație IGCC pe bază de cărbune amestecat cu biomasă (rumeguş) ce produce în jur de 350 – 450 MW electricitatea netă cu mai mult de 90% rata de captare a dioxidului de carbon. Evaluarea și compararea a două dintre cele mai mature tehnologii de captare a CO<sub>2</sub>: captarea post – combustie cu ajutorul solvenților chimice și captarea pre-combustie cu ajutorul solvenților fizici și chimici a fost realizată în această prezentă teză cu scopul de a le integra în sistemul de generare energie electrică IGCC. Rezultatele arată că această cercetare prezintă același ordin de mărime ca alte referințe publicate pentru procesele de absorbție similare, însă scăderea eficienței energetice obținute în prezenta teză este mai inferioară decât în comparație cu alte cercetări realizate la nivel mondial.

În cazul tehnologie de captare pre – combustie patru solvenți fizici (Selexol®, Rectisol<sup>®</sup> și Purisol<sup>®</sup>) și un solvent chimic (MDEA) au fost studiați și investigați cu ajutorul simulărilor dezvoltate în platforma de modelare și simulare AspenPlus<sup>®</sup>. Dintre toți acești solvenți, Selexol<sup>®</sup> s-a dovedit a fi cel mai eficient din punct de vedere al consumului de energie. În cazul tehnologie de captare post-combustie patru soluții de alcanol-amine MEA, DEA, MDEA și AMP au fost studiate și investigate cu ajutorul simulărilor dezvoltate în platforma de modelare și simulare Aspen Plus<sup>®</sup> atât în soluții singure cât și în combinații de cate două cu concluzia că cele mai performante alcanol-amine din punct de vedere energetic au fost alcanol-aminele primare MEA și AMP.

Însă, pentru a putea trage o concluzie finală în ceea ce privește cea mai bună tehnologie de captare a dioxidului de carbon din gazele rezultate în urma arderii combustibilului solid pentru obținerea de energie electrică într-o instalație de tip IGCC un studiu tehnico- economic a fost realizat.

O importantă parte a acestei teze s-a focalizat pe investigarea celei mai atractive și mai inovative tehnologii de captare a dioxidului de carbon și anume tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic. Contribuția personală a autorului a fost aceea de a investiga posibilitatea combustiei directe a combustibilului solid în sistem. Pentru acest fapt s-a realizat proiectarea și modelarea cu ajutorul programului de modelare și simulare IPSEpro unui reactor de combustibil convenabil pentru realizarea combustiei directe a combustibilului solid. De asemenea comportamentul de tip dinamic al întregului proces a fost investigat cu ajutorul programului Matlab Simulink.

#### 10.1. Contribuțiile personale ale autorului

Contribuțiile personale autorului asupra acestei teze au fost detaliat prezentate în cea de-a treia și a patra parte a tezei. În aceste părți, două dintre cele mai dezvoltate tehnologii de captare a dioxidului de carbon ale momentului au fot prezentate: tehnologia de captare precombustie cu ajutorul solvenților fizici și chimici și tehnologia de captare post-combustie cu ajutorul solvenților chimici. Pentru fiecare tehnologie investigată au fost dezvoltate modele matematice cu ajutorul platformei de simulare și modelare Aspen Plus<sup>®</sup>, modele care mai apoi au fost utilizate în analize tehnico-economice. Punctele de operare optime pentru schemele proceselor de captare a CO<sub>2</sub> realizate in platforma de simulare AspenPlus® și înțelegerea modului de influențare unor parametrii precum înălțimile coloanelor, dimensiunile umpluturilor, temperaturile coloanelor de desorbție asupra întregului proces de captare a dioxidului de carbon au fost de asemenea investigate. Cele mai importante caracteristici precum selecția solvenților, impactul asupra mediului, integrarea energetică, penalitățile energetice, calculul costurilor de capital, de operare, energetice și de captare și evitare a dioxidului de carbon au fost investigate în detaliu pentru toate tehnologiile de captare investigate.

În ceea ce privește cea mai atractivă și mai inovativă tehnologie de captare a dioxidului de carbon, tehnologia de captare prin combustie în ciclu chimic, contribuția personală a autorului a fost aceea de a investiga posibilitatea combustiei directe a combustibilului solid în sistem. Pentru acest fapt s-a realizat proiectarea și modelarea cu ajutorul programului de modelare și simulare IPSEpro unui reactor de combustibil convenabil pentru realizarea combustiei directe a combustibilului solid. De asemenea comportamentul de tip dinamic al întregului proces a fost investigat cu ajutorul programului Matlab Simulink.

#### 10.2 Lista de publicații

Prezenta teză se bazează pe munca realizată în următoarele lucrări științifice:

I. Anamaria Padurean, Calin-Cristian Cormos, Paul Serban Agachi, Technicoeconomical evaluation of post- and pre – combustion carbon dioxide methods applied for an IGCC plant for power generation, *Environmental Engineering and Management Journal*, articol în curs de publicare, Factor de impact **1.435** 

II. Anamaria Padurean, Calin-Cristian Cormos, Paul Serban Agachi, Pre-combustion carbon dioxide capture by gas – liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1 - 11, 2012, Factor de impact **4.074** 

III. Anamaria Padurean, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, Paul Serban Agachi, Multicriterial analysis of post – combustion carbon dioxide capture using alkanolamine, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 676 – 685, 2011, Factor de impact **4.074** 

IV. Anamaria Padurean, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, Paul Serban Agachi, Technical assessment of CO<sub>2</sub> capture using alkanolamines solutions, *Studia Universitatis Babes – Bolyai, Chemia*, LV,1, 55 – 64, Romania, 2010, Factor de impact **0.231** 

V. Ana-Maria Cormos, Jozsef Gaspar, **Anamaria Padurean**, Modelling and simulation of carbon dioxide absorption in monoethanolamine in packed absorption columns, *Studia Universitatis Babes – Bolyai, Chemia*, LIV, 3, 37 – 48, Romania, 2009, Factor de impact **0.231** 

VI. Stefan Penthor, **Anamaria Padurean**, Johannes Schmid, Tobias Pröll, Paul Serban Agachi, Hermann Hofbauer, Direct solid fuel CLC using biomass, 3<sup>rd</sup> IEAGHG Network Meeting and Technical Workshop on High Temperature Solid Looping Cycles, Vienna University of Technology, Vienna 30 – 31 August 2011

VII. Calin-Cristian Cormos, **Anamaria Padurean**, Ana-Maria Cormos, Paul Serban Agachi, Power generation based on coal and low – grade fuels co – gasification with carbon capture and storage, *Clean Coal Conference – CCT2011*, Zaragoza, Spain, 2011

VIII. Calin Cristian Cormos, **Anamaria Padurean**, Paul Serban Agachi, Technical evaluations of carbon capture options for power generation from coal and biomass based on integrated gasification combined cycle scheme, International Conference on Greenhouse Gas

Technologies (GHGT-10 – 19 – 23 September 2010 RAI Amsterdam, The Netherlands), *Energy Procedia*, 4, 1861–1868, 2011

IX. Ana-Maria Cormos, Jozsef Gaspar, Anamaria Padurean, Calin –Cristian Cormos, Paul Serban Agachi, Techno – economical analysis of carbon dioxide absorption in mono – ethanolamine by mathematical modeling and simulation,  $20^{th}$  European Symposium on computer aided process engineering (ESCAPE – 20), 1691 – 1698, 2010

## Capitolul 13. Bibliografie Selectivă

- [1] Bravo J.L., Rocha J.A., Fair J.R., Mass transfer in gauze packings, *Hydrocarbon Processing*, 1985, 91-95
- [2] Burr B., Lyddon L., A comparison of physical solvents for acid gas removal, Bryan Research and Engineering, Inc, Bryan, Texas, U.S.A, 2008
- [3] C.C. Cormos, Conceptual design of typical power plant configurations for the estimation of reference capital costs including material, Report IE/2010/07/23 107058, 2010
- [4] Cormos C.C., Decarbonizarea combustibililor fosili solizi prin gazeificare, Presa universitară Clujeană, Cluj Napoca, 2008. (Written in Romanian)
- [5] Dargam F C.C, Perz E. W., A decision support system for power plant design, *European Journal of Operational Research*, 109, 1998, 310-320
- [6] Doctor R.D., Molburg J.C., Thimmapuram P.R., Berry G.F., Livengood C.D., Gasification combined cycle: carbon dioxide recovery, transport and disposal. Technical Report No ANL/ESD-24, 1994
- [7] Global CCS Institute, CO<sub>2</sub> Capture Technologies. Pre Combustion Capture, 2012
- [8] Global CCS Institute, Economic assessment of carbon capture and storage technologies, WorleyParsons, 2011
- [9] Grace J.R., Contacting modes and behavior classification of gas-solids and other twophase suspentions, Canadian Journal of Chemical Engineering, 64, 1986
- [10] Guío-Pérez, D. C., Marx, K., Pröll, T., Hofbauer, H., Fluid Dynamic effects of ring-type internals in a dual circulating fluidized bed system, *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference on Circulating Fluidized Beds*, Mai 2011, Oregon, USA
- [11] Higman C., van der Burg M., Gasification, Second Edition, Elsevier, 2008
- [12] IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), "Development of Storage Coefficients for CO<sub>2</sub> Storage in Deep Saline Formations", 2009/13, October 2009
- [13] IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), "Safety in Carbon Dioxide Capture, Transport and Storage", 2009/06, June 2009
- [14] IEA, International Energy Agency, "World energy outlook", 2010

- [15] IEA, International Energy Agency, "Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation", 2011
- [16] IPCC, 2005: Metz, B., Davidson O., de 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.
- [17] IPCC, 2007, Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L., Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: The Physical Science Basis.
- [18] IPCC, Climate change 2007: Synthesis Report, Valencia, Spain, 2007
- [19] Kohl A., Nielsen R., Gas purification, 5<sup>th</sup> Edition, Golf Publishing Company, 1997.
- [20] Leion, H., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion, *Energy and Fuels*, 23, 2009, 2307-2315
- [21] Lewis W.K., Gilliland E.R., Sweeney W.P., Gasification of carbon: metal oxides in a fluidized powder bed, *Chemical Engineering Progress*, 47, 1951, 521-256
- [22] Linderholm C., Mattisson T., Lyngfelt A., Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel, *Fuel* 88, 2009, 2083-2096
- [23] Lyngfelt A., Leckner B., Mattisson T., A fluidized bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation, application of chemical lopping combustion, *Chemical Engineering Science*, 56, 2001, 3101-3113
- [24] Lyngfelt, A., Oxygen carriers for chemical looping combustion 4000 h of operational experience, Oil & Gas Science and Technologies, 66, 2011, 161-172
- [25] NETL, Greenhouse Gas Reduction in the Power Industry Using Domestic Coal and Biomass, Volume 1: IGCC, DOE/NETL-2012/1546, 2012
- [26] Onda K., Takeuchi H., Okumoto Y., Mass transfer coefficients between gas and liquid phased in packed columns, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1968, 1, 56
- [27] Perz E., A computer method for thermal power cycle calculation. ASME-Paper IGTI GT-351, 1990
- [28] Pröll T., Applied modeling in process engineering and energy technology, Lecture notes, LVA 166.198, 2010

- [29] Pröll T., Hofbauer H., A dual fluidized bed system for chemical looping combustion of solid fuels, *Proceedings of the AIChE Annual Meeting* 2010, Salt Lake City, Utah, U.S.A., November 7-12
- [30] Pröll T., Mayer K., Bolhà-Nordenkampf J., Kolbitsch P., Mattisson T., Lyngfelt A., Hofbauer H., Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system, *Energy Procedia*, 1, 2009, 27-34
- [31] Pröll, T., Rupanovits, K., Kolbitsch, P., Bolhàr-Nordenkampf J., Hofbauer, H., Cold flow model study on a dual circulating fluidized bed (DCFB) system for chemical looping processes, Werther, J., et al. (Eds.), *Circulating Fluidized Bed Technology IX*, TuTech, Hamburg, 2008, 783-788
- [32] Schmid, J. C., Pfeifer, C., Kitzler, H., Pröll, T., Hofbauer, H., A new dual fluidized bed gasifier design for improved in situ conversion of hydrocarbons, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference on Polygeneration Strategies*, August 2011, Vienna, Austria
- [33] Seider W.D., Seader J.D., Lewin D.R., Product and Process Design Principles. Synthesis Analysis and Evaluation, John Wiley & Sons, Inc, 2003
- [34] Smith R., Chemical Process Design and Integration, John Wiley & Sons Ltd., 2005
- [35] Starr F., Tzimas E., Cormos C.C., Peteves S., IGCC: coal-based processing technology for the future, *Hydrocarbon Process*, 5, 2007, 10-12
- [36] Tohidi B., Risk of hydrate formation in low water content CO<sub>2</sub> and rich CO<sub>2</sub> systems,Hydrafact for Progressive Energy, Carried out Under the EC Dynamis Project, 2008
- [37] U.S. Greenhouse Gas Inventory Report. Climate Change Greenhouse Gas Emissions, 11 April 2011
- [38] Zero Emission Platform (ZEP) Report, The cost of CO<sub>2</sub> storage. Post-demonstration CCS in the UE, 2011