



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE
CHIMICĂ

Departamentul de Inginerie Chimică
11 Arany János, Cluj – Napoca, Romania, 400028



REZUMAT

PRODUCȚIA DE HIDROGEN BAZAT PE PROCESAREA BIOMASEI

Teză de doctorat

Ing. Tasnádi-Asztalos Zsolt

Conducător Științific

Prof. Dr. Ing. Paul Șerban Agachi

Cluj-Napoca 2016

Cuprins

Partea I-a – Privire în ansamblu și aspecte teoretice

Capitolul 1. Aspecte generale

- 1.1 Motivarea tezei 6
- 1.2 Obiectivele tezei 6
- 1.3 Structura tezei și conținut 8

Capitolul 2. Producția de hidrogen și generarea de energie electrică bazat pe hidrogen din bioetanol: aspecte teoretice

- 2.1 Producția de hidrogen rezultat din reformarea catalitică cu abur a bioetanolului: analiza termodinamică și cinetică 12
- 2.2 Producția de hidrogen folosind ca și materie primă etanolul: simularea procesului 17
- 2.3 Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen folosind ca și materie primă bioetanolul: concepte de instalații 24

Capitolul 3. Producția de hidrogen și generarea de energie electrică bazat pe hidrogen din bioglicerol: aspecte teoretice 27

- 3.1 Producția de hidrogen rezultat din reformarea catalitică cu abur a bioglicerolului: analiza termodinamică 31
- 3.2 Producția de hidrogen folosind ca și materie primă glicerolul: simularea procesului 33
- 3.3 Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen folosind ca și materie primă bioglicerolul: concepte de instalații 40
- 3.4 Simularea dinamică a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud cu producție de hidrogen într-un reactor tubular continuu 43

Partea a II-a – Producția de hidrogen și generare de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din bioetanol

Capitolul 4. Producția de hidrogen rezultat din reformarea cu abur a bioetanolului

- 4.1 Introducere 51
- 4.2 Analiza termodinamica a reformării cu abur a bioetanolului 51
- 4.3 Studiul cinetic al reformării cu abur a etanolului crud 61
- 4.4 Concluzii 65

Capitolul 5. Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen.

- 5.1. Introducere 69
- 5.2. Producția de 300 MW_{th} de hidrogen rezultat din reformarea etanolului 69
- 5.3. Analiza PINCH pentru producția la scala industrială de hidrogen din bioetanol 76
- 5.4. Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din etanol: concepte de instalații 83
- 5.5. Analiza PINCH pentru generarea de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din etanol din diferite concepte de instalații 88
- 5.6. Concluzii 96

Part III – Producția de hidrogen și generare de energie electrică din reformarea glicerolului crud

Capitolul 6. Producția de hidrogen rezultat din reformarea cu abur a bioglicerolului

- 6.1. Introducere 101

6.2. Analiza termodinamica a reformarii cu abur a glicerolului	101
6.3. Simularea dinamică a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud cu producție de hidrogen într-un reactor tubular continuu	119
6.4. Concluzii	139
Capitolul 7. Generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din glicerol	
7.1. Introducere	141
7.2. Productia de 300 MW _{th} de hidrogen rezultat din reformarea glicerolului	142
7.3. Analiza PINCH pentru productia la scala industriala de hidrogen din bioglicerol	149
7.4. Generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din glicerol: concepte de instalații	156
7.5. Analiza PINCH pentru generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din glicerol din diferite concepte de instalatii	162
7.6. Concluzii	170
Partea a IV-a – Concluzii	
Capitolul 8. Concluzii generale	
8.1 Concluzii si perspective de viitor	174
8.2 Contributii personale	175
8.3 Lista publicatiilor	177

Cuvinte cheie: hidrogen, reformare cu abur, reformarea autotermă, bioetanol, bioglicerol, energie electrică

Partea I-a – Privire în ansamblu și aspecte teoretice

Capitol 1. Aspecte generale

1.1 Motivarea tezei

Aceasta teza de doctorat se focuseaza pe doua solutii posibile pentru productia de hidrogen (alternativa la electroliza apei), pornind de la materii prime de a doua generatie. Aceste materii prime sunt produsii principali sau secundari a procesarii biomasei (lemn, porumb, grau, fructe, etc.). Aceste materii prime de a doua generatie sunt bio-etanolul obtinut din fermentarea biomasei, respectiv glicerolul rezultat din producerea bio-dieselului [1,2].

În ultimii ani consumul de energie electrică a avut o tendință de creștere datorată creșterii mondiale a populației respectiv prin dezvoltarea țărilor emergente. Ca o consecință a creșterii dezvoltării țărilor emergente a crescut consumul de combustibili fosili (ex.: petrol, gaz metan, cărbune) [2]. O consecință a creșterii consumului de combustibili fosili au crescut și emisiile de gaze cu efect de seră. Pentru limitarea emisiilor de gaze cu efect de seră prin arderea combustibililor fosili, în ultimii ani s-au efectuat numeroase modificări pentru limitarea acestor emisii. Conform datelor din literatură emisiile de CO₂ din arderea combustibililor fosili în ultimi 25 de ani a crescut cu aproximativ 33% [3]. Pentru reducerea emisiilor de CO₂ respectiv pentru reducerea dependentei fata de combustibilului fosil cercetatori incearca descoperirea unor materii prime regenerabile (ex. Bio-diesel, eoliana, solara, biomasa).

1.2 Obiectivele tezei

Această teză de doctorat are ca și obiectiv principal găsirea unor surse de materii prime regenerabile pentru producția de hidrogen respectiv pentru generarea energiei electrice. În decursul ultimilor ani s-au identificat mai multe resurse de biomasa regenerabile (ex. alge, lemn). Această teză de doctorat se focusează pe două materii prime rezultate din procesarea biomasei pentru producția de hidrogen respectiv energie electrică.

O soluție posibilă pentru reducerea dependenței de combustibili fosili pentru generarea de energie electrică respectiv pentru producerea de hidrogen ar fi bio-etanolul. Bio-etanolul este rezultatul procesului de fermentație a biomasei (wood chips). În urma fermentării primare a biomasei rezultă o soluție apoasă de etanol de 20-25% wt.. Această soluție este supusă unui proces de reformare catalitică. Primul pas pentru producția la scară industrială a hidrogenului respectiv în generarea energiei electrice prin reformarea catalitică a bio-etanolului este efectuarea unui studiu termodinamic pentru determinarea condițiilor de lucru favorabile pentru o producție cât mai ridicată de hidrogen. În următorul pas înspre industrializarea procesului de producție de hidrogen prin reformarea catalitică a bio-etanolului este stabilirea cineticii de reformare catalitică a etanolului. În această etapă se identifică principalele reacții care pornind de la materia primă (bio-etanol) se ajunge la produsul principal (hidrogen). Importanța cineticii constă în determinarea constanțelor de viteză pentru fiecare reacție pentru a maximiza produsul principal, respectiv pentru minimizarea produsilor secundari. După studiul termodinamic respectiv după realizarea cineticii urmează realizarea schemei tehnologice respectiv simularea procesului de reformare catalitică a etanolului pentru producerea hidrogenului. În al patrulea pas se urmărește producerea unei cantități de hidrogen suficiente pentru turbina de gaz M701G2 cu o capacitate de 334 MW energie electrică. Ultimul pas înspre eficientizarea producției de hidrogen respectiv de generare de energie electrică este analiza PINCH.

O altă soluție posibilă pentru producția de hidrogen regenerabil respectiv pentru generarea de energie electrică regenerabilă este folosirea ca și materie primă a principalului produs secundar rezultat din producția de bio-diesel, glicerina. Ca urmare a creșterii producției de bio-diesel pe plan mondial se generează o cantitate semnificativă de glicerol. Această teză de doctorat are printre obiectivele sale dezvoltarea unei scheme tehnologice pentru generarea energiei electrice folosind ca și materie primă hidrogenul rezultat prin procesul de reformare catalitică cu abur. În prima etapă se efectuează studiul termodinamic pentru reformarea catalitică a glicerolului cu producție de hidrogen. Studiul termodinamic este importat în stabilirea condițiilor favorabile pentru proces. După efectuarea studiului termodinamic urmează analiza cinetică a reformării catalitice cu abur a glicerolului. În această etapă se stabilește mecanismul de reacție. După stabilirea căii de reacție este necesară stabilirea constantelor de viteză pentru fiecare reacție astfel încât întregul proces să decurgă în direcția producției produsului principal. După studiul termodinamic respectiv după realizarea cineticii urmează realizarea schemei tehnologice respectiv simularea procesului de reformare catalitică a glicerolului pentru producerea hidrogenului. În al patrulea pas se urmărește producerea unei cantități de hidrogen suficiente pentru turbina de gaz M701G2 cu o capacitate de 334 MW energie electrică. Ultimul pas înspre eficientizarea producției de hidrogen respectiv de generare de energie electrică este analiza PINCH.

1.3 Structura tezei și conținut

Aceasta teza de doctorat se împarte pe patru mari parti:

- Privire în ansamblu și aspecte teoretice
- Producția de hidrogen și energie electrică rezultat din bioetanol
- Producția de hidrogen și energie electrică rezultat din bioglicerol
- Concluzii

Prima parte (Privire în ansamblu și aspecte teoretice) cuprinde primele trei capitole a tezei de doctorat intitulat *PRODUȚIA DE HIDROGEN BAZAT PE PROCESAREA BIOMASEI*. Cele trei capitole sunt urmatoarele:

- Capitolul 1. Aspecte generale
- Capitolul 2. Producția de hidrogen și generarea de energie electrică bazat pe hidrogen din bioetanol: aspecte teoretice
- Capitolul 3. Producția de hidrogen și generarea de energie electrică bazat pe hidrogen din bioglicerol: aspecte teoretice

Capitolul 2 cuprinde trei subcapitole:

2.1. Producția de hidrogen rezultat din reformarea catalitică cu abur a bioetanolului: analiza termodinamică și cinetică

2.2. Producția de hidrogen folosind ca și materie primă etanolul: simularea procesului

2.3. Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen folosind ca și materie primă bioetanolul: concepte de instalații

Capitolul 3 cuprinde următoarele subcapitole:

3.1. Producția de hidrogen rezultat din reformarea catalitică cu abur a bioglicerolului: analiza termodinamică

3.2. Producția de hidrogen folosind ca și materie primă glicerolul: simularea procesului

3.3. Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen folosind ca și materie primă bioglicerolul: concepte de instalații

3.4. Simularea dinamică a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud cu producție de hidrogen într-un reactor tubular continuu

A doua parte a tezei de doctorat se axează pe rezultatele simularilor producției de hidrogen din reformarea catalitică cu abur a bio-etanolului. Aceasta parte este alcătuit din două capitole:

- Capitolul 4. Producția de hidrogen rezultat din reformarea cu abur a bioetanolului
- Capitolul 5. Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen.

În capitolul patru sunt descrise rezultatele simularilor studiului termodinamic care prezintă pe o scară mai largă a efectelor temperaturii și presiunii asupra concentrației componentului principal. Acest capitol mai abordează problematica cineticii reformării catalitice cu abur a etanolului. Structura capitolului patru este următoarea:

- 4.1. Introducere
- 4.2. Analiza termodinamică a reformării cu abur a bioetanolului
- 4.3. Studiul cinetic al reformării cu abur a etanolului crud
- 4.4. Concluzii

In capitolul 5 a tezei de doctorat sunt prezentate conceptul de proiectare a reformarii catalitice a etanolului cu productie de hidrogen respectiv conceptul de proiectare a generarii de energie electrica pe baza hidrogenului rezultat din reformarea catalitica a etanolului. Acest capitol mai cuprinde analizele PINCH pentru 100000 Nm^3 de hidrogen respectiv generarea de energie electrica. Acest capitol este alcatuit din urmatoarele subcapitole:

- 5.1. Introducere
- 5.2. Productia de $300 \text{ MW}_{\text{th}}$ de hidrogen rezultat din reformarea etanolului
- 5.3. Analiza PINCH pentru productia la scala industrială de hidrogen din bioetanol
- 5.4. Generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din etanol: concepte de instalații
- 5.5. Analiza PINCH pentru generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din etanol din diferite concepte de instalatii

- 5.6. Concluzii

A treia parte a tezei de doctorat se axeaza pe rezultatele simularilor productiei de hidrogen din reformarea catalitica cu abur a bio-glicerolului. Aceasta parte este alcatuit din doua capitole:

- Capitolul 6. Productia de hidrogen rezultat din reformarea cu abur a bioglicerolului
- Capitolul 7. Generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din glicerol

In capitolul sase sunt descrise rezultatele simularile studiului termodinamic care prezinta pe o scara mai larga a efectelor temperaturii si presiunii asupra concentratiei componentului principal. Acest capitol mai abordeaza problematica cineticii reformarii catalitice cu abur a glicerolului. Structura capitolului sase este urmatoarea:

- 6.1. Introducere
- 6.2. Analiza termodinamica a reformarii cu abur a glicerolului
- 6.3. Simularea dinamică a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud cu producție de hidrogen într-un reactor tubular continuu
- 6.4. Concluzii

In capitolul 7 a tezei de doctorat sunt prezentate conceptul de proiectare a reformarii catalitice a glicerolului cu productie de hidrogen respectiv conceptul de proiectare a generarii de energie electrica pe baza hidrogenului rezultat din reformarea catalitica a glicerolului. Acest capitol mai cuprinde analizele PINCH pentru 100000 Nm^3 de hidrogen respectiv generarea de energie electrica. Acest capitol este alcatuit din urmatoarele subcapitole:

- 7.1. Introducere
- 7.2. Productia de $300 \text{ MW}_{\text{th}}$ de hidrogen rezultat din reformarea glicerolului
- 7.3. Analiza PINCH pentru productia la scala industrială de hidrogen din bioglicerol
- 7.4. Generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din glicerol: concepte de instalații
- 7.5. Analiza PINCH pentru generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din glicerol din diferite concepte de instalatii
- 7.6. Concluzii

A patra mare parte intitulat Concluzii contine capitolul de concluzii generale care la randul lui contine trei subcapitole. Capitolul 8 cuprinde urmatoarele subcapitole:

- 8.1. Concluzii si perspective de viitor

- 8.2. Contributii personale
- 8.3. Lista publicatiilor

Referinte (sumar):

1. <http://ethanolrfa.org/> accessed 09.05.2016
2. Dr. Christoph Berg, F.O. Licht, World Fuel Ethanol Analysis and Outlook
3. <https://yearbook.enerdata.net/CO2-emissions-data-from-fuel-combustion.html> accessed 09.05.2016

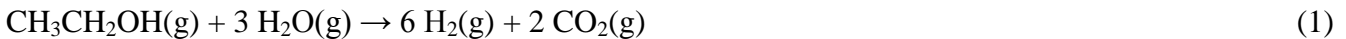
Capitolul 2. Producția de hidrogen și generare de energie electrică bazat pe hidrogen din reformarea bioetanolului: aspecte teoretice

2.1 Producția de hidrogen rezultat din reformarea catalitică cu abur a bioetanolului: analiza termodinamică și cinetică

În acest subcapitol, este prezentată analiza termodinamică a reformării catalitice cu abur a bioetanolului cu producție de hidrogen. Bioetanolul este un combustibil regenerabil, recent propus, și este produs în principal de fermentarea biomasei. Reformarea bioetanolului este o metodă promițătoare pentru producția de hidrogen din resurse regenerabile. Cererea de hidrogen este în creștere în ultima vreme din cauza multor domenii în care are aplicații, domenii precum producția de substanțe chimice, rafinarea petrolului, uleiuri grele, nisipurile de ulei, metalurgie și de propulsie aerospațială și drept combustibil pentru celule de combustibil proton schimb membrana (PEM) [1].

Biomasa este propusă ca o alternativă pentru producerea de hidrogen, pentru că este o resursă abundentă și regenerabilă care nu contribuie la creșterea netă de CO₂ în atmosferă.

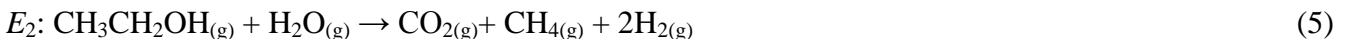
Reformarea cu abur a etanolului (SRE) are loc sub acțiunea unui catalizator metalic capabil de a rupe legăturile C-C în molecule mai mici [2]. Reacția este puternic endotermă cu o entalpie standard, ΔH₀₂₉₈ = + 173.3 kJ/mol de etanol și are loc la temperaturi relativ mari de obicei între 100 și 1000 °C. Această reacție este considerată ca fiind o combinație de SRE pentru producția de gaz de sinteză [1-13]:



Urmata de WGS (*Water Gas Shift* – WGS):



Urmatoarele reacții au fost utilizate în studiul cinetic:



Există doar câteva lucrări în literatura de specialitate pe studii cinetice pentru reformarea cu abur a etanolului, datorită complexității sistemului. Etanolul a fost considerat ca și componentă reprezentativă (împreună cu apa) pentru că în componența amestecului de bioetanol concentrația celorlalți produși se pot neglija.

Unele studii cinetice publicate au folosit puterea legii, Rideal Eley (ER), Langmuir Hinshelwood (LH) și Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) ca expresii cinetice [2, 12, 14-16]. Modelele

empirice și mecanisme de reacție au fost dezvoltate pentru a se potrivi cu datele experimentale, după cum urmează. În primul rând, un empirice, raporte molare fixe și ireversibile, modelul puterea legii a fost dezvoltat după cum arată ecuația următoare [1, 12]:

$$r_A = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot N_A^n \quad (8)$$

În al doilea rând, diferite modele mecaniciste s-au dezvoltat pe baza mecanismelor de LHHW și ER. Fundamental, LHHW diferă de mecanismul ER în care primul necesită adsorbția a două specii din reactiv pe site-ul activ de catalizator pentru orice transformare să aibă loc, întrucât acestea din urmă necesită doar una din cele două specii de reactivi de a fi adsorbit [2, 12, 13].

Criteriu folosit în selectarea modelului cinetic a fost intervalul de temperatură și datele cinetice. Având în vedere aceste aspecte modelul cinetic LHHW a fost selectat și utilizat în această lucrare de doctorat.

Așa cum s-a stabilit, modelul cinetic constă numai 4 reacții: E1, E2, R1 și R2 - reacții (4-7) [12, 14, 17, 18]. Vitezele de reacție pentru aceste reacții sunt (9-12):

$$r_{E1} = \frac{k_{E1} \cdot y_E \cdot y_{CH4}^{-1} \cdot y_{H2}^{-\left(\frac{1}{2}\right)}}{DEN^2} \quad (9)$$

$$r_{E2} = \frac{k_{E2} \cdot y_E \cdot y_{CH4}^{-1} \cdot y_{H2}^{-1} \cdot y_{H2O}}{DEN^2} \quad (10)$$

$$r_{R1} = \frac{k_{R1} \cdot y_{CH4} \cdot y_{H2O}^2 \cdot y_{H2}^{-\left(\frac{5}{2}\right)} \cdot (1 - \beta_{R1})}{DEN^3} \quad (11)$$

$$r_{R2} = \frac{k_{R2} \cdot y_{CO2} \cdot y_{H2}^{\left(\frac{1}{2}\right)} \cdot (1 - \beta_{R2})}{DEN^2} \quad (12)$$

Unde termenul *DEN* din ecuațiile de mai sus este definit în următoarea formă:

$$DEN =$$

$$1 + K_{Et} \times y_{Et} + K_{EtX} \times y_{Et} \times y_{H2}^{-(1/2)} + K_{Ac} \times y_{Et} \times y_{H2}^{-1} + K_{CHO} \times y_{Et} \times y_{CH4}^{-1} \times y_{H2}^{-(1/2)} + K_{CH3} \times y_{CH4} \times y_{H2}^{-(1/2)} + K_{CH2} \times y_{CH4} \times y_{H2}^{-1} + K_{CH} \times y_{CH4} \times y_{H2}^{-(3/2)} + K_{H2O} \times y_{H2O} + K_{OH} \times y_{H2O} \times y_{H2}^{-(1/2)} + K_{CH4} \times y_{CH4} + K_{CO} \times y_{CO} + K_{CO2} \times y_{CO2} + K_{H2} \times y_{H2}^{1/2} + K_{H2} \times y_{H2} \quad (13)$$

2.2 Producția de hidrogen folosind ca și materie primă etanolul: simularea procesului

Lucrarea evaluează diverse opțiuni de producție inovatoare de hidrogen folosind reziduuri de etanol, ca intermediari de sinteză, simultan cu captarea carbonului. Există mai multe posibilități de reformare a etanolului cu producție de hidrogen (ex. reformarea convențională cu abur, reforma autotermă), precum și diferite opțiuni de captare de carbon (sisteme de exemplu solid-gaz și gaz-lichid) pentru a fi integrate în instalația de ansamblu [19-22]. Reformarea cu abur a etanolului cu producția de hidrogen implică următoarea reacție globală [4-13]:



Gazul de sinteză este produs în primul rând din reformarea etanolului, iar în al doilea rând descompunerea apei. Reacția de schimbare apă-gaz (water gas shift - WGS) are un dublu scop în general procesul reformarea etanolului: unul pentru a concentra gazul de sinteză sub formă de gaze bogate în hidrogen și a doua pentru a transforma speciile de carbon în dioxid de carbon, care poate fi apoi capturat de procesul de absorbție gaz-lichid [19, 23-25]. După captarea carbonului (pre-ardere de

captare de configurare), gazul bogate în hidrogen este purificat într-un adsorber cu presiune variabilă (Pressure Swing Adsorption - PSA) la caracteristicile dorite. Această teză consideră că puritatea hidrogenului să fie mai mare 99.95 % (vol) pentru a fi compatibil cu aplicațiile chimice, cât și cu pilele de combustie PEM. Gazul rezidual rezultat în urma purificării hidrogenului este introdus într-un arzător extern pentru a putea acoperii necesarul de căldură a reactorului de reformare [19].

Reformarea autotermă poate fi, de asemenea, folosit pentru conversia etanolului în hidrogen. Pe lângă reformarea convențională cu abur, un flux de oxigen este folosit pentru a oxida complet (reacție exotermă) o parte din etanol pentru a acoperi căldura necesară reacției de reformare care este endotermă. În această configurație de instalații, nu este necesară utilizarea unui arzător extern pentru acoperirea de energie a reactorului de reformare, gazul rezidual rezultat de la purificarea hidrogenului este utilizat într-un arzător extern pentru generare de energie termică pentru instalațiile auxiliare. Atât configurațiile reformării cu abur cât și reformarea autotermă, fluxuri calde disponibile sunt folosite pentru a genera abur care apoi se expandat într-o turbină cu abur pentru a genera energie electrică. Cogenerare de hidrogen și de energie electrică (ambele vectori de energie total decarbonizat) este un caracteristică atractivă suplimentară de aceste rute de conversie care este evaluată în lucrarea [19,26].

O altă opțiune emergentă și promițătoare de captare de carbon pentru integrarea în sisteme de conversie energetică se bazează pe ciclul chimic. Tehnica de ciclul chimic constă în două procese (oxidare și reducere) efectuate în reactoare separate dar interconectate circulat pe pat fluidizat (CFB) [19, 26-29].

În etapa de reducere, carburantul reacționează cu un gaz purtator (reactant)(oxigen) pentru a forma dioxidul de carbon și apă. Sistemul mixt de gaz-solid la iesirea din reactorul de combustie este separat de un ciclon, faza de gaz este prelucrat în continuare și faza solidă este trecut la următorul reactor într-un nou ciclul. Forma redusă de transportor de oxigen este de asemenea re-oxidat, cu abur sau aer și apoi este reciclate înapoi la reactorul de combustie. Atunci când hidrogenul este produs, este utilizat un sistem de trei reactor [19, 30].

Transportatorul de oxigen se re-oxidare , iar aceasta se face în etape, prima cu aburi pentru a produce hidrogen și apoi cu aer. Reacțiile exoterme abur și de aer, sunt termic integrat cu conversie de combustibil (reacție endotermă) [19, 31]. Având în vedere conversia etanolului printrun ciclu chimic bazat pe fier se bazeaza pe următoarele reacții chimice.

- Reactor cu carburant:



- Reactor cu abur:



- Reactor cu aer:



2.3 Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen folosind ca și materie primă bioetanolul: concepte de instalații

Acest subcapitolul se concentrează pe generarea de energie electrică pe bază de hidrogen, care a fost obținut prin reformarea catalitică a bioetanolului. Hidrogenul se obține prin reformarea catalitică a bioetanolului [2], urmată de WGS [3] pentru a reduce cantitatea de CO și să se concentreze în H₂ și CO₂ [26]. Ca și metodă de captare CO₂ este utilizat metoda absorbție gaz-lichid pe baza de metil-di-etil-amine. Pentru a obține o puritate de hidrogen ridicat (99,9 % vol.), fluxurile de gaz (în ambele cu și fără concepte de captare de carbon) sunt trecut prin PSA [26, 32, 33]. Generarea de energie electrică pe bază de hidrogen a fost realizat cu o turbină de gaz M701G2 (Mitsubishi Hitachi Power Systems) [34-36].

Referințe (sumar):

1. E. Akpan, A. Akande, A. Aboudheir, H. Ibrahim, R. Idem, *Chemical Engineering Science*, **2007**, 62, 3112.
2. K. Liu, C. Song, V. Subramani, "Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies" A John Wiley & Sons, Inc., Publication **2010**.
3. S. Tosti, A. Basile, R. Borelli, F. Borgognoni, S. Castelli, M. Fabbricino, F. Gallucci, C. Licusati, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 4747.
4. M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 3238.
5. M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Dazaa, *Journal of Power Sources*, **2005**, 151, 11.
6. L. Hernández, V. Kafarov, *Journal of Power Sources*, **2009**, 192, 195.
7. A. Iulianelli, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 3170.
8. M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 3238.
9. V. Mas, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 138, 602.
10. P.D. Vaidya and A.E. Rodrigues, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 6614.
11. D.R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 125, 139.
12. Zs. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, A.M. Cormos, M. D. Lazar, P.S. Agaci; *Studia Universitatis Babeș - Bolyai, Chemia*, **2013**, LVIII, 4, 101-112,.
13. Zs. Tasnadi-Asztalos, A.M. Cormos, Á. Imre-Lucaci, C.C. Cormos, *AIP Conference Proceedings*, **2013**, 175, 1565.
14. I. Llera, V. Mas, M.L. Bergamini, M. Laborde, N. Amadeo, *Chemical Engineering Science*, **2012**, 71, 356.
15. A. Akande, A. Aboudheir, R. Idem, A. Dalai, *Int J Hydrog Energy*, **2006**, 31, 1707.
16. V. Mas, M.L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Top Catal*, **2008**, 51, 39.
17. A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 167, 262.
18. O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 360, 232.
19. Zs. Tasnadi-Asztalos, P.-S. Agachi, C.-Cristian Cormos, *Int J Hydrog Energy*, **2015**, 40, 22, 7017.

20. J.M. Silva, M.A. Soria, L.M. Madeira, *Renew Sust Energy Rev*, **2015**, 42, 1187.
21. C.C. Cormos, *Int J Hydrog Energy*, **2014**, 39, 5597.
22. A. Blasi, G. Fiorenza, C. Freda, V. Calabr_o., Steam reforming of biofuels for the production of hydrogen-rich gas. In: Gugliuzza A, Basile A, editors. *Membranes for clean and renewable power applications*. Woodhead Publishing Limited; **2014**, 145-81.
23. A. Kohl, R. Nielsen, *Gas purification*. 5th ed. Huston: Gulf Publishing Company; **1997**.
24. P. Padurean, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Int J Greenh Gas Con*, **2011**, 7, 1.
25. C.C. Cormos, A.M. Cormos, S. Agachi, *Asia Pac J Chem Eng*, **2009**, 4, 870.
26. Zs. Tasnadi-Asztalos, C.-C. Cormos, and P.-S. Agachi; *AIP Conference Proceedings*, **2015**, 1700, 050001.
27. L.S. Fan, *Chemical looping systems for fossil energy conversions*. Hoboken, New Jersey, USA: Wiley-AIChE; JohnWiley & Sons Inc.; **2010**.
28. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L. de Diego, *Prog Energy Combust*, **2012**, 38, 215.
29. B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, M. Yang, Y. Xu, *Appl Energy*, **2014**, 130, 342.
30. P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Picollo, *Int J Hydrog Energy*, **2008**, 33, 2233.
31. C.C. Cormos, *Int J Hydrog Energy*, **2010**, 35, 2278.
32. A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. S. Lopes, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, *Chem Eng Sci*, **2008**, 63, 5258.
33. V. G. Gomes, K. W. K. Yee, *Sep Purif Technol* , **2002**, 28, 161
34. Mitsubishi Heavy Industries. MHI Gas Turbine Technology. www.mhi-global.com (accessed 15.06.2015)
35. T. Methling, N. Armbrust, T. Haitz, M. Speidel, N. Poboss, M. Braun-Unkhoff, H. Dieter, B. Kempter-Regel, G. Kraaij, U. Schliessmann, Y. Sterr, A. Wörner, T. Hirth, U. Riedel, G. Scheffknecht, *Bioresource Technol*, **2014**, 169, 510.
36. A. Thakur, C. E. Canter, A. Kumar, *App Energ*, **2014**, 128, 246

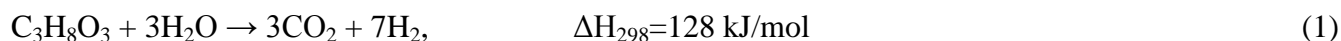
Capitolul 3. Producția de hidrogen și generarea de energie electrică bazat pe hidrogen din bioglicerol: aspecte teoretice

3.1 Producția de hidrogen rezultat din reformarea catalitică cu abur a bioglicerolului: analiza termodinamică

O analiza termodinamică respectiv validarea datelor experimentale din literatură a procesului de reformare catalitică cu abur a bioglicerolului folosind un catalizator Ni/Al₂O₃ pentru producția de hidrogen este prezentată în acest subcapitolul.

Din cauza creșterii continue a cereriide energie electrică și a stocurilor reduse de combustibili fosili, noi surse regenerabile de energie electrică și de combustibili sunt necesare a fi dezvoltate. O soluție pentru combustibili regenerabili se poate axa pe biodiesel [1, 2]. Principalul produs secundar a procesului de producție de biodiesel este glicerolul. Cu creșterea producției de biodiesel, o saturare de glicerol (C₃H₈O₃) este de așteptat în piața mondială și, prin urmare, este esențial pentru a găsi unele

aplicații utile pentru glicerol. În prezent, glicerol este folosit în multe aplicații inclusiv îngrijire personală, hrană, îngrijire orală, tutun, polimer și aplicații farmaceutice [3]. Bioglicerol este un transportator de energie regenerabil nou propus, în principal este produs din biomasă. Reformarea bioglicerolului oferă o metodă promițătoare pentru producția de hidrogen din resurse regenerabile. Reformarea cu abur bioglicerolului are loc sub acțiunea unui catalizator metalic capabil de a rupe legăturile C-C în molecule mai mici. Reacția globală pentru reformarea cu abur a glicerolului (SRG) este următoarea [2]:



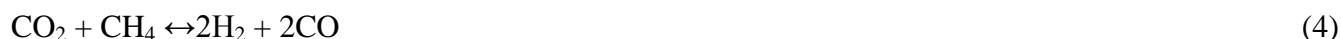
Studiul termodinamic s-a efectuat prin dezvoltarea unui model matematic al procesului folosind simulatorul de proces CHEMCAD, un bine-cunoscut și utilizat pe scară largă ca instrument CAPE. Majoritatea reacțiilor posibile (1, 3-7, 10-13) și principalele produse (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C) obținute în reformarea cu abur a glicerolului au fost luate în considerare în analiza termodinamică [2].

Un studiu termodinamic a unui proces este foarte important, deoarece în procesul de optimizare, prin studiu de analiza de sensibilitate, conduce la condițiile optime de reacție [3, 4]. Cele mai frecvente metode pentru analiza termodinamică se bazează pe variația energiei libere Gibbs (2) [2].

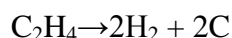
$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2)$$

Analiza termodinamică s-a efectuat în simulatorul de procese CHEMCAD. Reacțiile secundare majore care au loc în paralel cu reformarea cu abur a glicerolului sunt următoarele [2, 4-7]:

Reacțiile în care producții secundari sunt formate:



Reacțiile principale care rezultă cu formare de carbon:



În CHEMCAD (CAPE simulator) modelul termodinamic de PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) a fost utilizat [2].

3.2. Producția de hidrogen folosind ca și materie primă glicerolul: simularea procesului

Glicerolul este principalul produs secundar al procesului de obținere a biodieselului (o tona de glicerol este produs la zece tone de biodiesel) [8,10]. Nici o utilizare pe scară largă pentru glicerolul rezidual rezultat din producția de biodiesel nu este disponibil astăzi. Utilizarea chimică a glicerolului rezidual rezultat din producția de biodiesel este complicată datorită purității scăzute (amestec cu metanol

nereacționată, trigliceride, săruri și catalizatori) și un consum mare de energie necesară pentru distilare [8].

Un alt transportator de energie cu potențial bun pe viitor în sectoarele energetice, chimice și de transport este hidrogenul. În prezent hidrogen este în principal produsă din combustibili fosili (de exemplu, gazificarea cărbunelui și reformarea catalitică a gazelor naturale) [8,11-13]. Hidrogenul este văzută ca un transportator de energie important pentru economia de emisii de carbon pe viitor în combinație cu sursele regenerabile decarbonizate din combustibili fosili. În afară de creșterea surselor regenerabile de energie, tehnologiile de captarea și stocarea de carbon (CSC) și îmbunătățirea eficienței energetice globale a căilor de conversie sunt considerate metode importante să dezvolte reducerea de emisii de carbon pe viitor. Reducerea cu 30 % a emisiilor CO₂ comparativ cu nivelul din 1990, precum respectiv reducerea consumului de energie cu 20 % prin îmbunătățirea eficienței energetice sunt scopurile de a fi realizate la nivelul Uniunii Europene până în 2020 [8,9].

Această parte a lucrării evaluează diverse oportunități de producție inovatoare de hidrogen folosind reziduuri de glicerol, ca intermediari de sinteză, simultan cu captarea carbonului. Există mai multe posibilități de reformarea glicerolului cu producție de hidrogen (ex. reformarea convențională cu abur, reformarea autotermă), precum și diferite opțiuni de captarea carbonului (ex. sisteme gaz-solid și gaz-lichid) pentru a fi integrat în designul general al instalației [8, 14, 15]. Reformarea cu abur a glicerolului pentru producția de hidrogen implică următoarea reacție globală [8, 16]:



Gazul de sinteză este produs în primul rând din reformarea glicerolului, iar în al doilea rând descompunerea apei. Reacția de schimbare apa-gaz (water gas shift - WGS) are un dublu scop în general procesul reformarea glicerolului: unul pentru a concentra gazul de sinteză sub formă de gaze bogate în hidrogen și a doua pentru a transforma speciile de carbon în dioxid de carbon, care poate fi apoi capturat de procesul de absorbție gaz-lichid [8, 17-19]. După captarea carbonului (pre-ardere de captare de configurare), gazul bogate în hidrogen este purificat într-un adsorber cu presiune variabilă (Pressure Swing Adsorption - PSA) la caracteristicile dorite. Această teză consideră că puritatea hidrogenului să fie mai mare 99.95 % (vol) pentru a fi compatibil cu aplicațiile chimice, cât și cu pilele de combustie PEM. Gazul rezidual rezultat în urma purificării hidrogenului este introdus într-un arzător extern pentru a putea acoperii necesarul de căldură a reactorului de reformare [8].

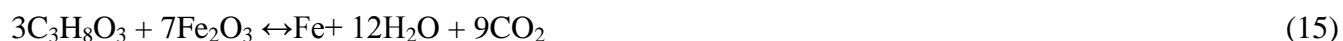
Reformarea autotermă poate fi, de asemenea, folosit pentru conversia glicerolului în hidrogen. Pe lângă reformarea convențională cu abur, un flux de oxigen este folosit pentru a oxida complet (reacție exotermă) o parte din glicerol pentru a acoperi căldura necesară reacției de reformarea care este endotermă. În această configurație de instalații, nu este necesară utilizarea unui arzător extern pentru acoperirea de energie a reactorului de reformare, gazul rezidual rezultat de la purificarea hidrogenului este utilizat într-un arzător extern pentru generare de energie termică pentru instalațiile auxiliare. Atât configurațiile reformării cu abur cât și reformarea autotermă, fluxuri calde disponibile sunt folosite pentru a genera abur care apoi se expandat într-o turbină cu abur pentru a genera energie electrică. Co-generare de hidrogen și de energie electrică (ambele vectori de energie total decarbonizat) este un caracteristică atractivă suplimentară de aceste rute de conversie care este evaluată în lucrarea [8].

O altă opțiune emergentă și promițătoare de captare de carbon pentru integrarea în sisteme de conversie energetică se bazează pe ciclul chimic. Tehnica de ciclul chimic constă în două procese (oxidare și reducere) efectuate în reactoare separate dar interconectate circulat pe pat fluidizat (CFB) [8, 20-22].

În etapa de reducere, carburantul reacționează cu un gaz purtator (reactant)(oxigen) pentru a forma dioxidul de carbon și apă. Sistemul mixt de gaz-solid la iesirea din reactorul de combustie este separat de un ciclon, faza de gaz este prelucrat în continuare și faza solidă este trecut la următorul reactor într-un nou ciclu. Forma redusă de transportor de oxigen este de asemenea re-oxidat, cu abur sau aer și apoi este reciclate înapoi la reactorul de combustie. Atunci când hidrogenul este produs, este utilizat un sistem de trei reactor [8, 23].

Transportatorul de oxigen se re-oxidare, iar aceasta se face în etape, prima cu aburi pentru a produce hidrogen și apoi cu aer. Reacțiile exoterme abur și de aer, sunt termic integrat cu conversie de combustibil (reacție endotermă) [24]. Având în vedere conversia glicerolului printrun ciclu chimic bazat pe fier se bazează pe următoarele reacții chimice[8].

- Reactor cu carburant:



- Reactor cu abur:



- Reactor cu aer:



3.3. Generarea de energie electrică bazat pe hidrogen folosind ca și materie primă bioetanolul: concepte de instalații

Studiile de caz prezentate în subcapitolul anterior au fost modelate și simulate utilizând software-ul CHEMCAD. Simulările pentru diverse instalații pentru generarea de energie electrică bazate pe producția de hidrogen obținut prin reformarea bioglicerolului au fost luate în considerare toate datele necesare procesului (temperaturi, presiuni, fluxurile de masă și molară, compozitii, puterea generată și consumat) care sunt necesare pentru a evalua performanța generală a proceselor [8]. Ciclul chimic la scară industrială, ridică numeroase probleme care trebuie rezolvate înainte ca această tehnologie să devină comercială pentru o turbină de gaz cu o producție de 334 MW. Pentru generarea de energie electrică bazată pe hidrogen obținut din reformarea bioglicerolului a fost utilizat o turbină de gaz M701G2 (Mitsubishi Hitachi Power Systems) a fost folosit [8, 25-29].

3.4. Simularea dinamică a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud cu producție de hidrogen într-un reactor tubular continuu

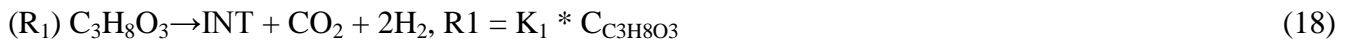
Pentru a produce hidrogen sau alte gaze combustibile (ex. Gazul de sinteză), piroliza glicerolului sau gazeificarea glicerolului a primit o atenție considerabilă [30]. Descompunerea termică a glicerolului la temperaturi înalte a rezultat următoarele produse principale CO, H₂, CO₂, CH₄ și C₂H₄ [31]. Dezavantajul major al pirolizei glicerolului este formarea de carbon din cauza cracării a unor hidrocarburi, inclusiv CH₄ [32]. Un număr considerabil de cercetători au investigat reformarea cu abur a unor hidrocarburi oxigenate. În ultimii ani Yang et al. a efectuat o analiză termodinamică a reformării cu

abur a glicerolului pentru producția de hidrogen, rezultatele au arătat că la raportul mare de carbon-oxigen și abur-carbon favorizează producerea de hidrogen [30,33].

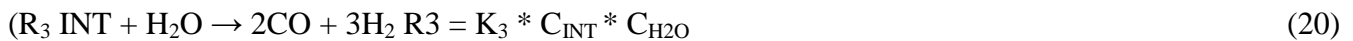
Producția de hidrogen din reformarea catalitică cu abur a glicerolului pot apărea în prima etapă prin dehidrogenare glicerolului pe suprafața catalizatorului și supuse desorbției, urmată de WGS sau reacția metanificare. Procesul de reformare are loc sub acțiunea unui catalizator metalic capabil de a rupe legăturile C-C în molecule mai mici (de exemplu, CH₄, CO₂, CO, H₂O, C₂H₄O) [34]. Cele mai multe studii pentru producția de hidrogen din glicerol, publicate în literatura de specialitate, s-au axat în principal pe catalizatori pe bază de metal nobil și catalizatori disponibile în comerț cu preț scăzut. Pentru a face posibilă utilizarea glicerolului în producția de H₂ pe termen îndelungat, este recomandat un catalizator cu preț scăzut: Ni-Mg-Al, Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg, Ni-Mg, catalizatori de Ni-Al. Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, hidrogenul pot fi produs din diferite carbohidrați prin folosirea reformării în fază apoasă. Călea de reacție pentru reformarea cu abur a bioglicerolului, în cazul 10 % Ni - Al₂O₃ ca un catalizator, publicat de Guo et al., este utilizat în acest lucru [35].

Următorul mecanism de reacție a fost utilizat pentru analiza parametrilor cinetici [35-37]:

- Piroliza glicerolului:



- Reformarea cu abur a componentului intermediar:



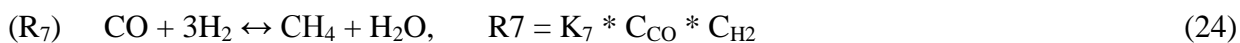
- Piroliza componentului intermediar:



- Reactia de Water-Gas Shift (WGSR):



- Procesul de metanificare:



Producția de hidrogen bazate pe reformarea cu abur a bioglicerol într-un reactor tubular continuu este prezentat în Figura 3-0-1. Prima secțiune a reactorului tubular este utilizat pentru a pre-încălzi soluția de glicerol la temperatura de reacție. A doua secțiune a reactorului tubular este stratul de catalizator (de reacție). A treia secțiune a reactorului este de răcirea gazelor produse.

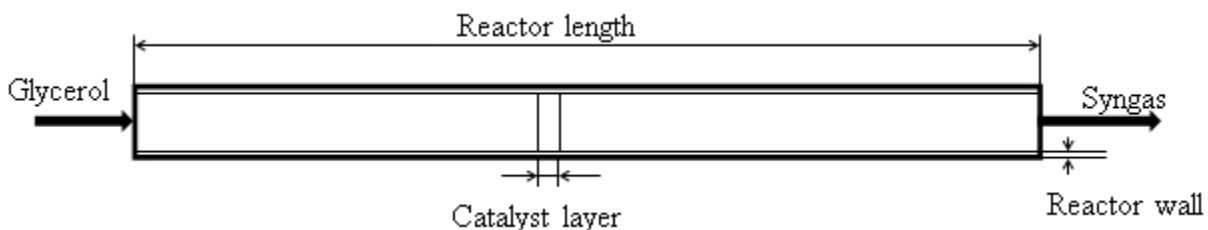


Figura 3-0-1 Reactor tubular pentru reformarea cu abur a bioglicerolului

Efectele parametrilor de operare (temperatura, timp de rezidență, etc) și tipul de catalizator, a procesului de reformarea cu aburi a glicerolului au fost studiat experimental sistematic [38], și rezultatele au arătat că reformarea cu abur a glicerolului pentru producția de hidrogen are perspective

bune. Multitudinea de intermediari de reacție care sunt generate în diferite condiții oferă un model cinetic complexe. Datorita complexității modelului matematic al cineticii, dat de multitudinea de variabile care influențează producția de hidrogen, procesul de reformarea cu aburi bioglicerolului cu producția de hidrogen este mai puțin studiat în literatura de specialitate [39-42].

Din punct de vedere dinamic, sistemul se comportă ca un element cu o constantă de timp și întârziere mare. Modelul matematic dinamic poate fi folosit pentru a analiza și de a înțelege interacțiunea dintre diversele procese care au loc în interiorul reactorului reformarea și, de asemenea, sa faci calculul preliminar parametrilor experimentale. Această lucrare își propune să dezvolte un model dinamic de bioglicerol reformarea cu abur procesului într-un reactor catalitic tubulare.

Referințe (sumar):

1. C.C. Cormos, A. Imre-Lucaci, A.M. Cormos, Zs. Tasnadi-Asztalos, M. D. Lazar, *Computer Aided Chemical Engineering*, **2013**, 32, 19.
2. Zs. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, C.-C. Cormos, A.-M. Cormos, M.-D. Lazar, P.-S. Agachi; *Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24 June 15-18, 2014*, Budapest, Hungary
3. S. Adhikari, S. Fernando, S.R. Gwaltney, S.D. Filip To, R.M. Bricka, P.H. Steele, A. Haryanto, *Int J Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 2875.
4. F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Int J Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 14820.
5. D. Castello, L. Fiori, *Bioresource Technol*, **2011**, 102, 7574.
6. T. Pairojpiriyakul, W. Kiatkittipong, W. Wiyaratn, A. Soottitantawat, A. Arpornwichanop, N. Laosiripojana, E. Croiset, S. Assabumrungrat, *Int J Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 10257.
7. Y. Li, W. Wang, B. Chen, Y. Cao, *Int J Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 7768.
8. Zs. Tasnadi-Asztalos, P.-S. Agachi, C.-C. Cormos; *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 22, 7017
9. European Commission. Energy roadmap 2050. COM(2011) 885/2. **2011**. Brussels, Belgium.
10. Zs. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, C.C. Cormos, A.M. Cormos, M.D. Lazar, P.S. Agachi, *Comput Aided Chem Eng*, **2014**, 33, 1735.
11. K. Liu, C. Song, V. Subramani, Hydrogen and syngas production and purification technologies. Hoboken, New Jersey, USA: AIChE-Wiley, John Wiley & Sons Inc.; **2010**.
12. International Energy Agency - Greenhouse Gas R&D Programme (IEA-GHG). Co-production of hydrogen and electricity by coal gasification with CO₂ capture. 2007. Report 13/**2007**.
13. R.M. Navarro, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem Rev*, **2007**, 107, 3952.
14. J.M. Silva, M.A. Soria, L.M. Madeira, *Renew Sust Energy Rev*, **2015**, 42, 1187.
15. Cormos CC. *Int J Hydrog Energy*, **2014**, 39, 5597.
16. A. Blasi, G. Fiorenza, C. Freda, V. Calabr_o, Steam reforming of biofuels for the production of hydrogen-rich gas. In: Gugliuzza A, Basile A, editors. Membranes for clean and renewable power applications. Woodhead Publishing Limited; **2014**, 145.
17. A. Kohl, R. Nielsen, Gas purification. 5th ed. Huston: Gulf Publishing Company; **1997**.
18. P. Padurean, C.C. Cormos, P.S. Agachi, *Int J Greenh Gas Con*, **2011**, 7, 1.
19. C.C. Cormos, A.M. Cormos, S. Agachi, *Asia Pac J Chem Eng*, **2009**, 4, 870.

20. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L. de Diego, *Prog Energy Combust*, **2012**, 38, 215.
21. B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, M. Yang, Y. Xu, *Appl Energy*, **2014**, 130, 342.
22. P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Picollo, *Int J Hydrog Energy*, **2008**, 33, 2233.
23. C.C. Cormos, *Int J Hydrog Energy*, **2010**, 35, 2278.
24. S. Shao, A.W. Shi, C.L. Liu, R. Yang, W.S. Dong, *Fuel Process Technol*, **2014**, 125, 1.
25. A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. S. Lopes, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, *Chem Eng Sci*, **2008**, 63, 5258.
26. V. G. Gomes, K. W. K. Yee, *Sep Purif Technol*, **2002**, 28, 161
27. Mitsubishi Heavy Industries. MHI Gas Turbine Technology. www.mhi-global.com (accessed 15.06.2015)
28. T. Methling, N. Armbrust, T. Haitz, M. Speidel, N. Poboss, M. Braun-Unkhoff, H. Dieter, B. Kempter-Regel, G. Kraaij, U. Schliessmann, Y. Sterr, A. Wörner, T. Hirth, U. Riedel, G. Scheffknecht, *Bioresource Technol*, **2014**, 169, 510
29. A. Thakur, C. E. Canter, A. Kumar, *App Energ*, **2014**, 128, 246
30. B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, Y. Xu, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2014**, 30, 950.
31. K.C. Chin, Y.F. Say, A.A. Adesoji, *Catal. Today*, **2011**, 178, 25.
32. T. Valliyappan, N. N. Bakhshi, A. K. Dalai, *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 4476.
33. G. X. Yang, H. Yu, F. Peng, H. J. Wang, J. Yang, D. L. Xie, *Renewable Energy*, **2011**, 36, 2120.
34. Zs. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, A.M. Cormos, D.M. Lazar, P.S. Agachi, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, **2013**, 58, 101.
35. S. Guo, L. Guo, J. Yin, H. Jin, *J. of Supercrit Fluid*, **2013**, 78, 95.
36. F. Pompeo, G. Santori, N. N. Nichio, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2010**, 35, 8912.
37. V. Nichelea, M. Signorettoa, F. Menegazzo, A. Gallob, V. D. Santoc, G. Crucianid, G. Cerratoc, *App. Catal., B* **2012**, 111-112, 225.
38. S. Guo, L. Guo, C. Cao, J. Yin, Y. Lu, X. Zhang, *Int. J. of Hydrogen Energ.*, **2012**, 37, 5559.
39. A. Sushil, D. F. Sandun, H. Agus, *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32, 541.
40. R. Sundari and P. D. Vaidya, *Energy Fuels*, **2012**, 26, 4195.
41. A. Sushil, D. F. Sandun, F. S. D. To, M. R. Bricka, P. H. Steele and H. Agus, *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 1220.
42. K. C. Chin, Y. F. Say, A. A. Adesoji, *Catal. Commun.*, **2010**, 12, 292.

Partea a II-a – Producția de hidrogen și generare de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din bioetanol

Capitolul 4. Productia de hidrogen rezultat din reformarea cu abur a bioetanolului

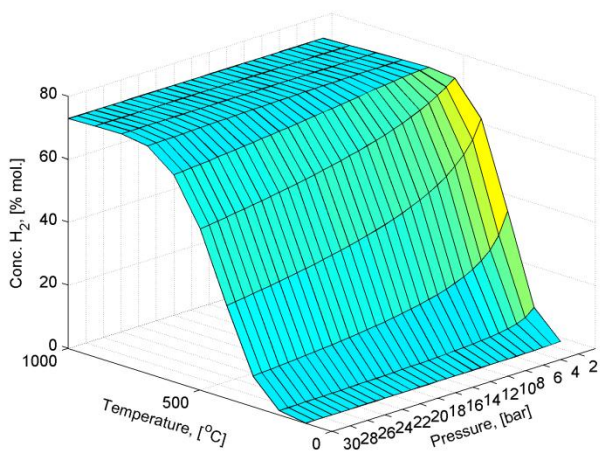
4.2. Analiza termodinamica a reformarii cu abur a bioetanolului

Scopul analizei termodinamice este de a determina condițiile favorabile pentru a maximiza concentrația de H₂ și pentru a reduce la nivel cât mai scăzut posibil concentrația de subproduse nedorite ca: CH₄, CO₂ și CO. Studiul termodinamic a fost efectuat folosind simulatorul de proces CHEMCAD.

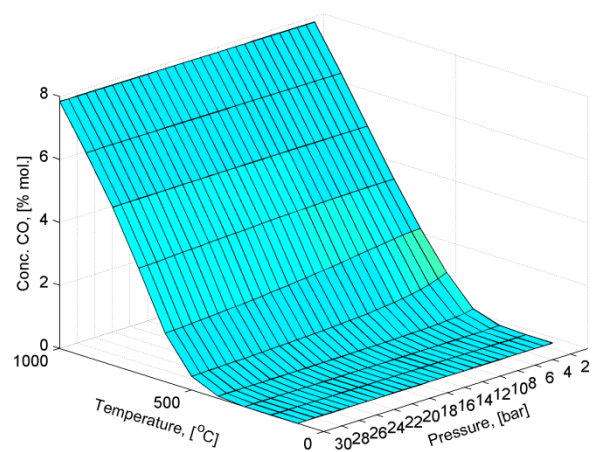
Compoziția la echilibru a fost determinat pentru toate combinațiile posibile pentru următoarele valori de parametrii T , p și r :

- T : 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 și 1000°C;
- p : 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29 și 30 bar;
- r : 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23 și 25.

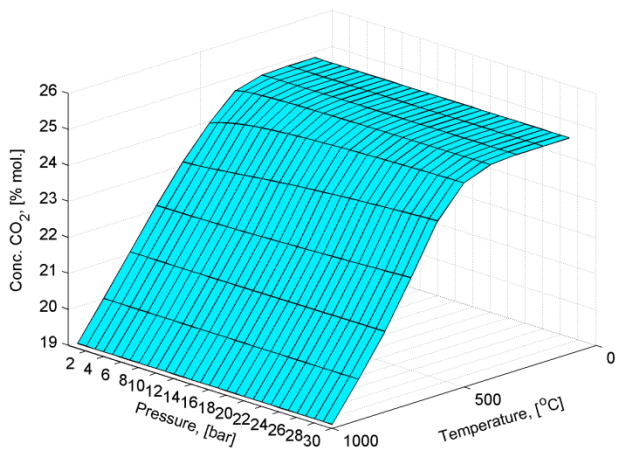
In Figura 4-0-1 sunt prezentate tridimensional variatiile de concentratie a a)hidrogen b)monoxid de carbon c)dioxid de carbon d)metan in functie de presiune si temperatura la un raport molar initial apa:etanol de 25:1. In Figura 4-0-1-a) se poate observa ca cea maifavorabila conditie pentru formarea hidrogenului este la presiunea atmosferica si in intervalul de temperatura de 600-700°C. Variatia concentratiei monoxidului de carbon in functie de temperatura si presiune la raportul molar de apa:etanol de 25:1 este prezentat in Figura 4-0-1-b). Concentratia maxima de monoxid de carbon(8% mol) se atinge la temperatura de 1000°C si nu depinde de presiune. In Figura 4-0-1-c) este prezentat variatia concentratiei dioxidului de carbon in functie de presiune si temperatura la raportul molar de apa:etanol de 25:1. Concentratia dioxidului de carbon in cazul favorabil formarii hidrogenului este in intervalul 23-23,5%mol. Variatia concentratiei metanului in functie de temperatura si presiune la raportul molar de apa:etanol de 25:1 este prezentat in Figura 4-0-1-d). Se poate observa ca cea mai defavorabila conditie a reformarii cu abur a etanolului pentru metan (0% mol) este la temperaturi ridicate(1000°C) si la presiune atmosferica.



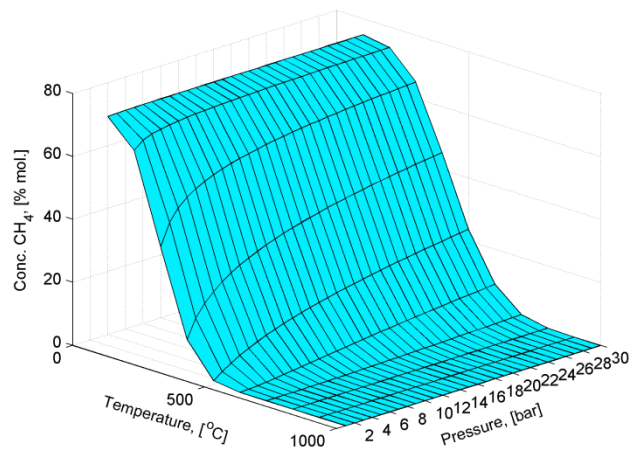
a)



b)

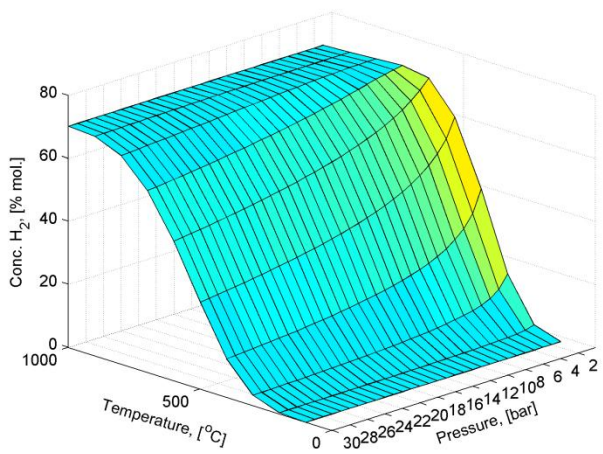


c)

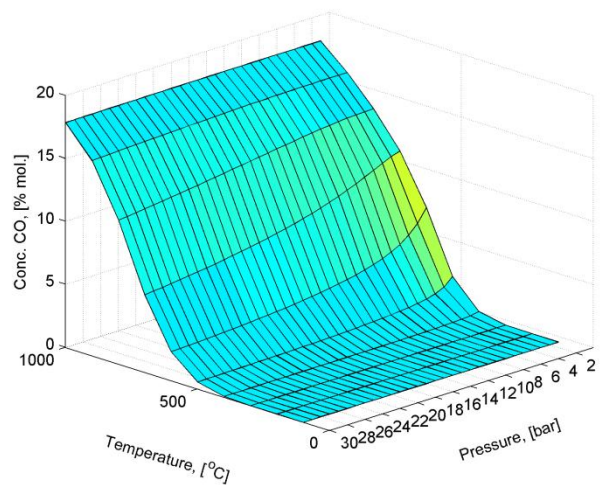


d)

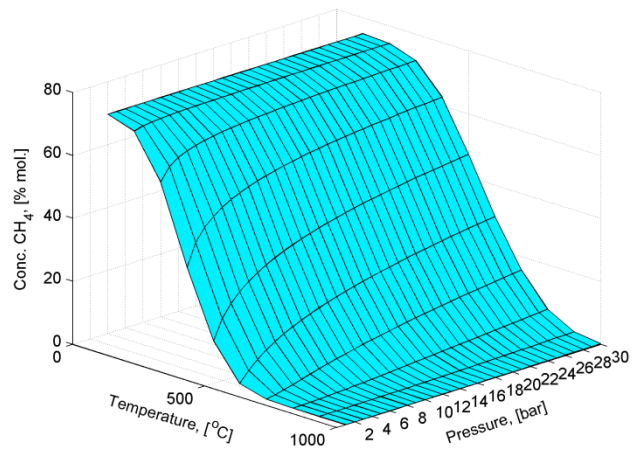
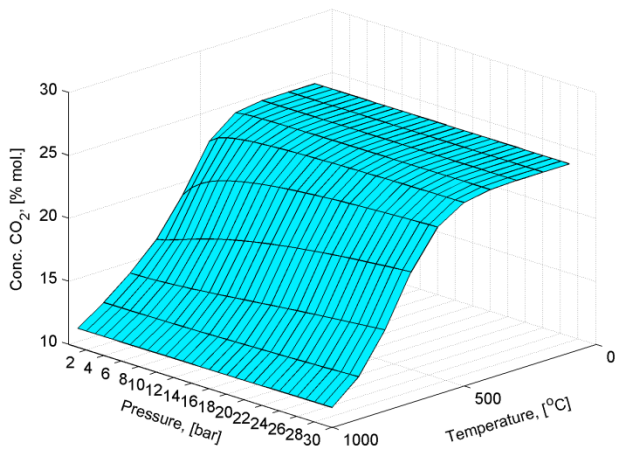
Figura 4-0-1 Variația de concentrație a componentelor principali la un raport molar apă:etanol 25:1 a)H₂ b)CO c)CO₂ d)CH₄



a)



b)



c)

d)

Figura 4-0-2 Variația de concentrație a componentelor principali la un raport molar apă:etanol 7:1 a)H₂ b)CO c)CO₂ d)CH₄

În Figura 4-0-2 sunt prezentate variațiile concentrației a)H₂ b)CO c)CO₂ d)CH₄ în funcție de presiune și temperatura pentru raportul molar inițial de apă:etanol de 7:1. Valorile concentrațiilor celor patru componente reprezentate în figura de mai sus servesc ca și valori de comparație cu concentrațiile din simularea întregului proces tehnologic de reformarea cu abur a bio-etanolului cu producție de hidrogen, deoarece în simularea întregului proces tehnologic ca și materie primă se utilizează etanolul rezultat din fermentarea biomasei.

4.3. Studiul cinetic al reformării cu abur a etanolului crud

Există doar câteva lucrări în literatura de specialitate pe studii cinetice pentru reformarea cu abur a etanolului, datorită complexității sistemului. Etanolul a fost considerat ca și componentă reprezentativă (împreună cu apa) pentru că în componența amestecului de bioetanol concentrația celorlalți produși se pot neglija. Condițiile experimentale sunt prezentate în Tabelul 4-1.

Tabelul 4-1 Parametrii experimentali principali

Parametrii	U.M.	Valori
$F_{V,T}$	[mL/min]	10.1, 35.1, 133.1, 200.1, 300.1
$F_{V,dry}$	[mL/min]	0.1
W	[g]	1
T	[C]	350
$Time$	[h]	24
P	[bar]	3
D	[mm]	8
Dp	[μm]	88

Argonul a fost folosit ca și gaz purtător. Experimentele au fost efectuate la cinci debite volumetrice diferite de Ar (10, 35, 133, 200, 300 mL/min) pentru a avea un set de valori pentru spațiu timp ($\theta_V = W/F_{V,T}$), pentru a evidenția care parametru influențează viteza de reacție.

Patru parametri cinetice au fost recalculat prin minimizarea funcția obiectiv care descriu deviațiile relative între data concentrația experimentală și calculate pe un set de 5 seturi experimentale diferite, după cum urmează:

$$f_{ob} = \sum_{i \rightarrow 5}^{Exp} \left[\left(\frac{y_{exp} - y_{calc}}{y_{calc}} \right)^2 \right] = \min \quad (7)$$

Valorile celor 4 parametrii cinetici recalculat sunt prezentate în Tabelul 4-2.

Tabelul 4-2 Constantele cinetice globale a SRE.

Parametrii	Valori calculate
k_{E1sim}	$3.64 \cdot 10^{-5}$

k_{E2sim}	$1.44 \cdot 10^{-5}$
k_{R1sim}	$0.55 \cdot 10^{-3}$
k_{R2sim}	$4.33 \cdot 10^{-2}$

Folosind aceste valori recalculate, variațiile de concentrații ale principalele componente, obținute din modelul cinetic ajustate sunt prezentate în Figura 4-3. Modelul cinetic a fost implementat în MATLAB.

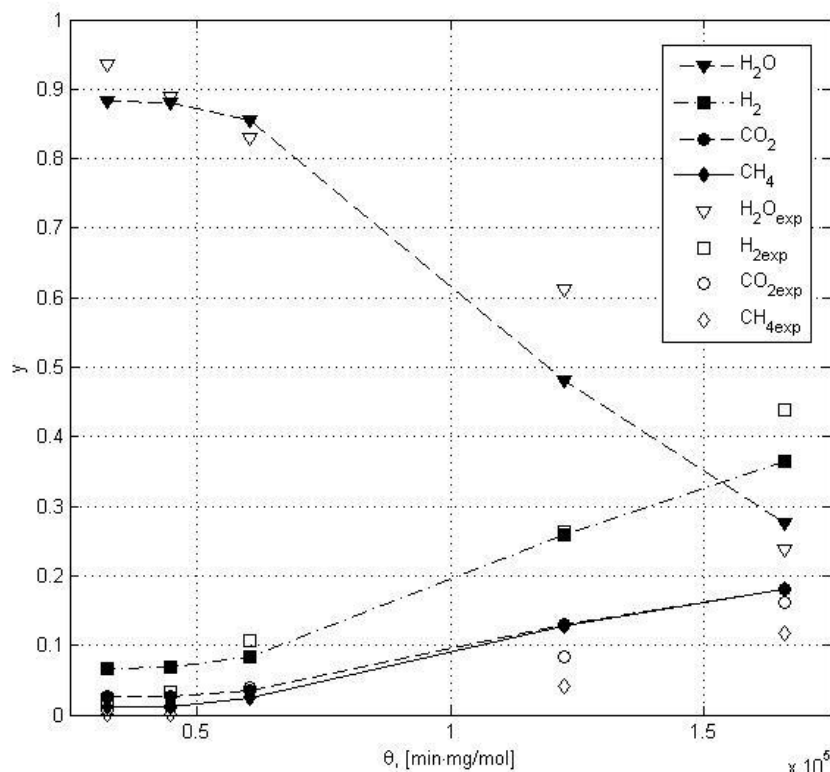


Figura 4-3 Comparare valori măsurate și simulate a procesului de reformare cu abur a bioetanolului (cu simbol valorile experimentale cu linie valorile simulate)

Capitolul 5. Generarea de energie electrică bazată pe hidrogen

5.1. Reformarea etanolului pentru producția a 300 MW_{th} de hidrogen

Următoarele concepte ale producției de hidrogen au fost investigate în acest subcapitol:

Cazul 1a): Producția de hidrogen din reformarea cu abur a etanolului crud fără captare și stocare de carbon;

Cazul 1b): Producția de hidrogen din reformarea cu abur a etanolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 2a): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu O_2 a etanolului crud fără captare și stocare de carbon;

Cazul 2b): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu O_2 a etanolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 3a): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu aer a etanolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 3b): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu aer a etanolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 4): Producția de hidrogen din conversia direct a etanolului prin ciclul chimic.

Toate opțiunile de instalații proiectate au fost evaluate pentru o producție de 300 MW_{th} de hidrogen bazate pe valoare mai mică de încălzire (LHV=10,8 MJ/Nm³), aceasta corespunde la 100.000 Nm³/h, cu o putere netă aproape nulă. Energia generată în instalație este folosită în principal pentru a acoperi consumul auxiliar a instalației; aceasta energie este, de asemenea, generată de aburul existent în instalație [1].

Combustibilul utilizat în această analiză este reziduul brut de etanol, rezultat din fermentarea biomasei. Compoziția carburantului este următoarea (% masică): 74.14 % etanol și 25.85 % apă. Ilmenitul (FeTiO₃) a fost folosit ca operator de transport de oxigen pentru ciclul chimic (Cazul 4) [2]. Caracteristicile principale a diverselor concepte de instalații sunt prezentate în Tabelul 5-0-1 [3-7]. Studiile de caz prezentate în subcapitolul acest au fost modelate și simulate utilizarea simulatorul de procese CHEMCAD [8].

Tabelul 5-0-1 Caracteristicile principale a instalației

Bio-fuel served and preheating	Fuel composition: bioethanol solution in water (as resulted from fermentation) Bio-fuel preheating: 400-500 °C (using hot flue gases from the plant)
Steam Reformer	Thermal mode: heat exchanger or autothermal Pressure: 30 bar; Pressure drop: 1 bar; Outlet temperature: 850 °C; Ni-based catalyst
Heat exchangers	Pressure drop: 1 % of inlet pressure $\Delta T_{\min} = 10$ °C
Heat recovery steam generation	Three steam pressure levels: low, middle and high Steam turbine isentropic efficiency: 85 %
Pressure Swing Adsorption (PSA)	Purified hydrogen: > 99.95 % (vol.) Tail gas pressure: 1.5 bar; Purification yield: 65–85 %
Carbon capture unit (Cases 1b, 2b and 3b)	Solvent regeneration: thermal Solvent: Methyl-di-ethanol-amine (MDEA) Absorption: desorption cycle
Carbon capture unit (Case 4)	Oxygen carrier: ilmenite Fuel reactor parameters: 28 bar/ 700 °C Steam reactor parameters: 26 bar/ 715 °C Air reactor parameters: 24 bar/ 985 °C

Feedstock thermal energy-LHV(A)	MW _{th}	500.02	500.02	568.96	568.96	568.92	568.92	506.55
Steam turbine output	MW _e	37.92	49.14	16.95	16.15	18.13	18.70	19.31
Expander power output	MW _e	2.47	1.24	2.73	1.07	5.60	3.89	102.19
Gross electric power output(B)	MW _e	40.39	50.39	19.68	17.22	23.73	22.59	121.51
ASU power consumption	MW _e	0	0	11.21	7.83	0	0	0
Reformer island power consumption	MW _e	0.27	0.27	0.31	3.32	14.87	14.87	77.72
Carbon capture + CO ₂ drying and compression	MW _e	0	6.96	0	8.49	0	8.68	2.51
Power island consumption	MW _e	0.30	0.57	0.14	0.13	0.16	0.17	0.11
Hydrogen compression	MW _e	3.88	3.91	3.85	4.03	3.85	4.06	2.07
Total ancillary power consumption (C)	MW _e	4.41	11.72	15.52	23.83	18.89	27.79	82.44
Hydrogen output (D)	MW _{th}	300	300	300	300	300	300	300
Net electric power output (E=B-C)	MW _e	35.97	38.66	4.16	-6.60	4.83	5.19	39.07
Net hydrogen efficiency (D/A * 100)	%	59.99	59.99	52.72	52.72	52.73	52.73	59.22
Net electrical efficiency (E/A*100)	%	7.19	7.73	0.73	-1.16	0.85	-0.91	7.71
Cumulative energy	%	67.18	67.72	53.45	51.55	53.58	51.81	66.93

efficiency									
Carbon capture rate	%	0	85.04	0	88.95	0	90.91	93.54	
Specific emissions (hydrogen and power)	CO ₂ and Kg/MWh	354.63	63.52	445.73	44.41	444.72	32.95	1.79	

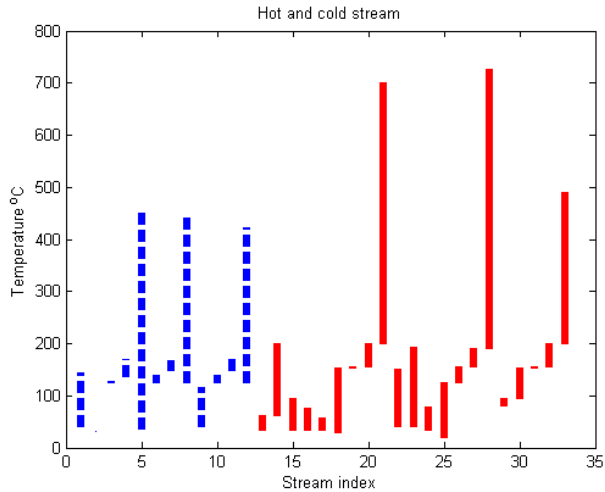
În această secțiune a subcapitolului diferite opțiuni pentru captarea carbonului (absorbție pe bază de MDEA gaz-liquid, ciclul chimic bazat pe gaz de sinteză), au fost evaluate și comparate, cel mai promițător fiind tehnologia bazată pe ciclul chimic. Conceptul de ciclu chimic prezintă eficiența energetică cumulativă comparabile cu conceptul de reformarea cu abur fără captare de carbon. Cazul 4 are rata de captare de carbon mai ridicat decât Cazul 3b (cu > 2,6 %). În cazul emisiilor specifice de CO₂ conceptul de ciclu chimic are valoarea cea mai scăzută.

Specificațiile de calitate a dioxidului de carbon este important pentru fiecare instalație echipat cu captare de carbon. Specificațiile de captare a fluxului de CO₂ trebuie să fie în concordanță cu cerințele de transport și depozitare. Această teză folosește opțiunea de stocare cel mai limitativ (și anume Enhanced Oil Recovery - EOR). Conținutul de CO₂ în fluxul capturat de CO₂ trebuie să fie de cel puțin 95 % (vol) [9-11]. În fiecare caz de captare de carbon evaluat, specificația de calitate a fiecărui flux de CO₂ capturat a fost calculat.

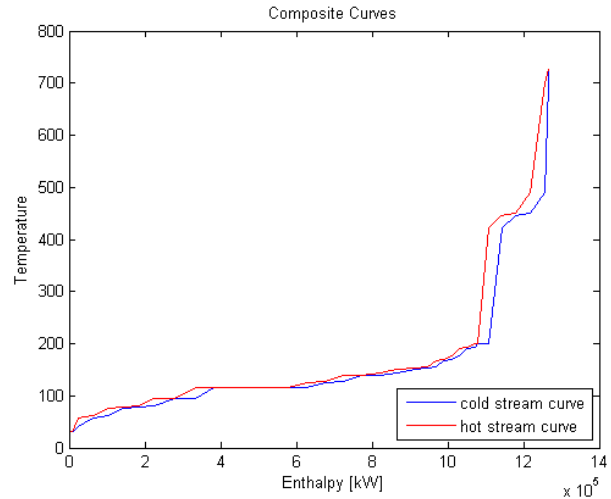
5.3. Analiza PINCH pentru producția la scala industrială de hidrogen din bioetanol

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele analizei pinch pentru producția de hidrogen la scala industrială pentru procesul de reformarea etanolului crud. Aceste rezultate sunt obținute cu ajutorul programului de simulare MATLAB. Ca și date de intrare (temperatura, căldura specifică, debit masic, fracție de vapori, etc.) în simularea analizei pinch sunt folosite fluxurile de intrare și de ieșire în schimbatoarele de căldură din simulările efectuate pentru întregul proces tehnologic a procesului de reformare a etanolului crud efectuate cu simulatorul de proces CHEMCAD prezentate în capitolul 5.2 [12-26].

În Figura 5-0-1-a sunt prezentate intervalele de temperatură a fluxurilor calde și reci a direct chemical looping of crude ethanol. Curba compozită cu unitatea CCS al producției de hidrogen prin conversia ciclului chimic direct a etanolului este prezentat în Figura 5-0-1-b. În Figura 5-0-1-b se poate observa că pe întregul flux tehnologic nu se atinge punctul PINCH. În fiecare dintre schimbatoarele de căldură a fluxului tehnologic a Cazul 4 există o diferență minimă de 5°C între temperaturile fluxurilor reci și calde.



a)



b)

Figura 5-0-1 Producție de hidrogen 300MW_{th} din ciclul chimic direct

5.4. Generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din etanol: concepte de instalații

Următoarele concepte ale generării de energie electrică bazată pe producție de hidrogen au fost investigate în acest subcapitol:

Cazul 1a): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea cu abur a etanolului crud fără captare și stocare de carbon;

Cazul 1b): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea cu abur a etanolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 2a): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu O₂ a etanolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 2b): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu O₂ a etanolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 3a): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu aer a etanolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 3b): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu aer a etanolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 4): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din conversia direct a etanolului prin ciclul chimic.

Caracteristicile principale a diverselor concepte de instalații sunt prezentate în Tabelul 5-0-13 [3-7]. Studiile de caz prezentate în subcapitolul acest au fost modelate și simulate utilizarea simulatorul de procese CHEMCAD [8].

Tabelul 5-0-3 Caracteristicile princilele a instalațiilor

Bio-fuel fed and preheating	Fuel composition: 74.14% wt. ethanol; 25.85% wt. water
	Bio-fuel preheating: 400-500 °C
Reformer	Ni-based catalyst

	Pressure: 30 bar
	Pressure drop: 1 bar
	Outlet temperature: 850 °C
	Thermal mode: heat exchanger and autothermal
Heat exchangers	$\Delta T_{\min} = 10$ °C Pressure drop: 1% of inlet pressure
Heat recovery steam generation	Three steam pressure levels: low, middle and high Steam turbine isentropic efficiency: 85%
Tail gas expander	Tail gas preheating before expansion: 230 °C Outlet pressure: 1.5 bar Expander efficiency: 70 %
Pressure Swing Adsorption (PSA)	Purified hydrogen: > 99.95 % (vol.) Purification yield: 65 – 85 % Tail gas pressure: 1.5 bar
CO ₂ compression and drying	Delivery pressure: 120 bar 4 compression stages with intercooling Compressor efficiency: 85% Drying solvent: TEG (Tri-ethylene-glycol) Captured CO ₂ quality specification (% vol.): CO ₂ >95 %; CO <2000 ppm; H ₂ O <250 ppm; H ₂ S <100 ppm; other gases <4%
Carbon capture unit (Cases 1b, 2b and 3b)	Solvent: Methyl-diethanol-amine (MDEA) Solvent regeneration: thermal Absorption: desorption cycle
Carbon capture unit (Case 4)	Oxygen carrier: ilmenite Fuel reactor parameters: 28 bar/ 700 °C Steam reactor parameters: 26 bar/ 715 °C Air reactor parameters: 24 bar/ 985 °C Thermal mode: adiabatic

Definițiile indicatorilor cheie de performanță, folosite în comparația dintre diferitele cazuri, sunt prezentate în secțiunea următoare.

Eficiența electrică netă (η_{net}) a generării de energie electrică bazat pe hidrogen din etanol crud, se pot observa performanțele generale a instalației în termeni electrici, sunt calculate cu următoarea formulă:

$$\eta_{net} = \frac{\text{net power output [MW]}}{\text{ethanol thermal energy [MW]}} * 100 \quad (6)$$

Rata de captare de carbon (CCR) a generării de energie electrică bazat pe hidrogen din etanol crud este calculată luând în considerare debitul molar de dioxid capturat împărțit cu debitul molar de carbon a materiei prime:

$$CCR = \frac{\text{captured CO}_2 \text{ molar flow [kmole/h]}}{\text{crude ethanol carbon molar flow [kmole/h]}} * 100 \quad (7)$$

Emisia specifică a CO₂ (SE_{CO_2}) a generării de energie electrică bazat pe hidrogen din etanol crud este calculate luând în considerare debitul masic de CO₂ emis împărțit la suma energiei turbine de gaz și energia electrică netă:

$$SE_{CO_2} = \frac{\text{emitted CO}_2 \text{ mass flow [kg/h]}}{\text{net power output [MW]+gas turbine [MW]}} \quad (8)$$

Tabelul 5-0-4 prezintă indicatorii de performanță modelate a instalației tehnice generale cu producție de hidrogen bazat pe reformarea cu abur, autotermă cu aer/O₂ și cu/fără captare de carbon respectiv pe ciclul chimic direct.

Tabelul 5-0-4 Indicatorii tehnici generali al instalației

Main plant data	Units	Case 1a	Case 1b	Case 2a	Case 2b	Case 3a	Case 3b	Case 4
Crude ethanol flowrate	t/h	170.05	170.05	193.50	193.50	193.50	193.50	172.27
Crude ethanol LHV	MJ/kg	28.86	28.86	28.86	28.86	28.86	28.86	28.86
Feedstock thermal energy-LHV(A)	MW _{th}	1363.51	1363.51	1551.51	1551.51	1551.51	1551.51	1381.28
Steam turbine output	MW _e	176.02	168.56	223.34	211.81	237.61	211.12	216.72
Expander power output	MW _e	7.16	3.86	8.02	3.36	15.72	10.94	332.80
Gas turbine	MW _e	334	334	334	334	334	334	334
Gross electric power output(B)	MW _e	517.18	506.43	565.36	549.18	587.33	556.07	883.52
ASU power consumption	MW _e	0	0	29.57	29.57	0	0	0
Reformer island power consumption	MW _e	0.75	0.75	0.86	0.86	40.55	40.55	247.63
Carbon capture + CO ₂ drying and compression	MW _e	0	17.57	0	22.59	0	23.01	6.86
Power island power	MW _e	2.53	2.53	2.77	3.13	2.78	2.77	2.68

consumption								
Hydrogen compression	MW _e	0	0	0	0	0	0	5.67
N ₂ compression	MW _e	19.46	19.46	19.46	19.46	19.46	19.46	19.46
Total ancillary power consumption (C)	MW _e	22.76	40.32	52.67	75.63	62.81	85.81	282.31
Net electric power output (D=B-C)	MW _e	494.42	466.10	512.69	473.54	524.52	470.25	601.20
Net electrical efficiency (D/A*100)	%	36.26	34.18	33.04	30.52	33.80	30.30	43.52
Carbon capture rate	%	0	78.26	0	88.04	0	89.68	93.82
Specific CO ₂ emissions (power)	Kg/MWh	659.62	128.49	723.49	59.40	707.18	45.54	35.83

Conceptul de ciclu chimic prezintă eficiența energetică cumulativă comparabile cu conceptul de reformarea cu abur fără captare de carbon. Cazul 4 are rata de captare de carbon mai ridicat decât Cazul 3b (cu > 4,1 %). În cazul emisiilor specifice de CO₂ conceptul de ciclu chimic are valoarea cea mai scăzută.

Specificațiile de calitate a dioxidului de carbon este important pentru fiecare instalație echipat cu captare de carbon. Specificațiile de captare a fluxului de CO₂ trebuie să fie în concordanță cu cerințele de transport și depozitare. Această teză folosește opțiunea de stocare cel mai limitativ (și anume Enhanced Oil Recovery - EOR). Conținutul de CO₂ în fluxul capturat de CO₂ trebuie să fie de cel puțin 95 % (vol) [10-11]. În fiecare caz de captare de carbon evaluat, specificația de calitate a fiecărui flux de CO₂ capturat a fost calculat.

5.5. Analiza PINCH pentru generarea de energie electrica bazat pe hidrogen rezultat din etanol din diferite concepte de instalatii

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele analizei pinch pentru generarea energiei pe baza de hidrogen la scala industrială pentru procesul de reformarea etanolului crud. Aceste rezultate sunt obținute cu ajutorul programului de simulare MATLAB.

În Figura 5-0-2-a sunt prezentate intervalele de temperatura a fluxurilor calde și reci a direct chemical looping of crude ethanol. Curba compozită cu unitatea CCS al generării de energie electrică bazat pe hidrogen din conversia etanolului prin ciclul chimic direct este prezentat în Figura 5-0-2-b. În Figura 5-0-2-b se poate observa că pe întregul flux tehnologic se atinge punctul PINCH în jurul

temperaturii de 50-60°C. In fiecare dintre schimbatoarele de caldura a fluxului tehnologic a Cazul 4 exista o diferenta minima de 5°C intre temperaturile fluxurilor reci si calde.

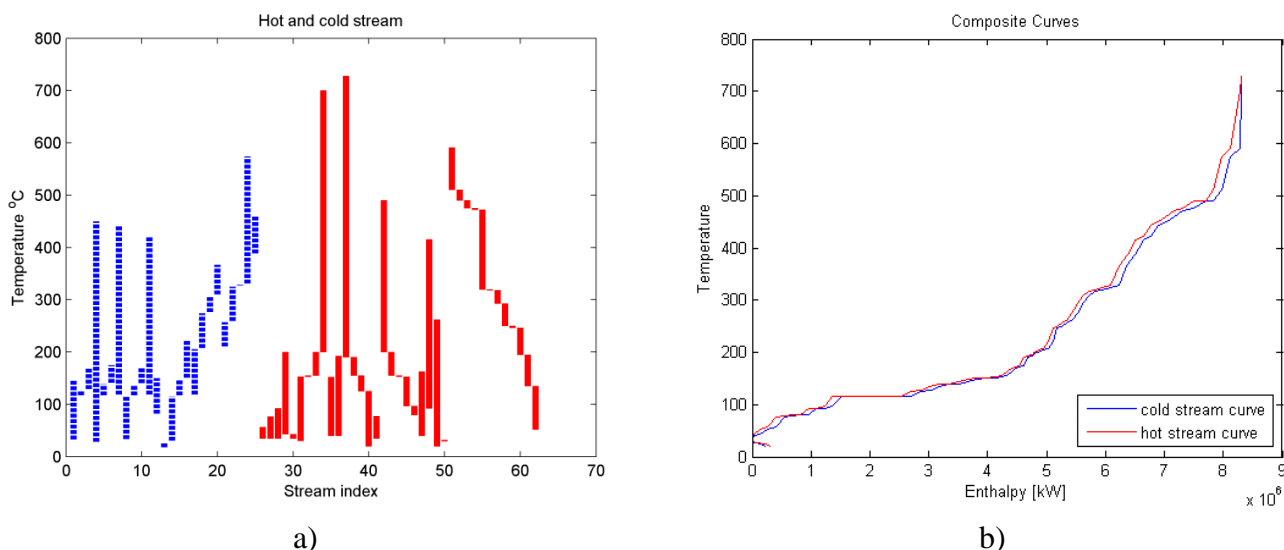


Figura 5-0-2 Generare de energie electrică din etanol prin ciclul chimic

Referințe (sumar):

1. Zs. Tasnadi-Asztalos, P.-S. Agachi, C.-C. Cormos; *Int. J. Hydro. Energy*, **2015**, 40, 22, 7017
2. Zs. Tasnadi-Asztalos, A.-M. Cormos, Á. Imre-Lucaci, and C.-C. Cormos; *AIP Conference Proceedings* **2013**, 1565, 175.
3. C.C. Cormos., *Int J Hydrog Energy* **2014**, 39, 5597.
4. K.S. Kang, C.H. Kim, K.K. Bae, W. Cho, S.H. Kim, C.S. Park, *Int J Hydrog Energy* **2010**, 35, 12246.
5. A. Freitas, R. Guirardello, *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39, 17969.
6. C. Grashinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *Int J Hydrog Energy* **2012**, 37, 10118.
7. W. Budzianowski, *Int J Hydrog Energy*, **2010**, 35, 7454.
8. ChemCAD. Chemical process simulation e version 6.5. Huston, USA: Chemstations; 2015. www.chemstations.net (accessed 12.02.15.).
9. S. Shao, A.W. Shi, C.L. Liu, R. Yang, W.S. Dong, *Fuel Process Technol*, **2014**, 125, 1.
10. Bade M, Bandyopadhyay S., *Appl Therm Eng*, **2015**, 78, 118.
11. R. Smith, *Chemical processes: design and integration*. West Sussex, England: Wiley, **2005**.
12. B. Linnhoff, E. Hindmarsh, *Chem. Eng. Sci.* **1983**, 38, 745.
13. A. C. Dimian, C. Bildea, A. Kiss, *Computer Aided Chem. Eng.* **2003**, 13, 393.
14. S. L. W. Alwi, Z. A. Manan, M. Misman, *Proc. of the 11th Int. Symp. on Process System Engineering, Singapore*, **2012**.
15. M. Castier, *Appl. Therm. Eng.* **2007**, 27, 1653.
16. A. I. A. Salama, *Comput. Chem. Eng.* **2005**, 29, 1861.
17. V. Lavric, D. Baetens, V. Plesu, J. D. Ruyck, *Appl. Therm. Eng.* **2003**, 23, 1837.
18. M. G. Bandy, H. Y. Jelodar, M. Khalili, *Appl. Therm. Eng.* **2011**, 31, 779.

19. A. Martin, F. A. Mato, *Educ. Chem. Eng.* **2008**, 3, 6.
20. M. Bozan, F. Borak, I. Or, *Chem. Eng. Process.* **2001**, 40, 511.
21. A. I. A. Salama, *Comput. Chem. Eng.* **2006**, 30, 758.
22. J. Jezowski, R. Bochenek, A. Jezowska, *Appl. Therm. Eng.* **2000**, 20, 1481.
23. D. M. Fraser, N. Hallale, *AIChE J.* **2000**, 46, 2112.
24. J. D. Ruyck, V. Lavric, D. Baetens, V. Plesu, *Energy Convers. Manage.*, **2003**, 44, 2321.
25. R. Smith, *Chemical Process: Design and Integration*, Wiley India Edition, New Delhi **2005**.
26. J. M. Douglas, *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New York **1998**.

Part III – Producția de hidrogen și generare de energie electrică din reformarea glicerolului crud

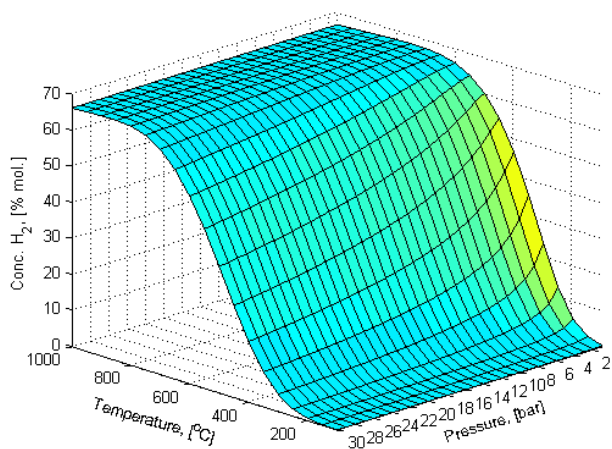
6.2. Analiza termodinamică a procesului de reformare catalitică cu abur a glicerolului

Analiza termodinamică s-a efectuat cu simulatorul de process CHEMCAD versiunea 6.0.1. Aceasta analiza termodinamica extinde domeniul de analiza a principalelor parametrilor care au cea mai mare impact asupra procesului de reformare cu abur a glicerol (temperature, presiune si raportul molar apa-glicerol).

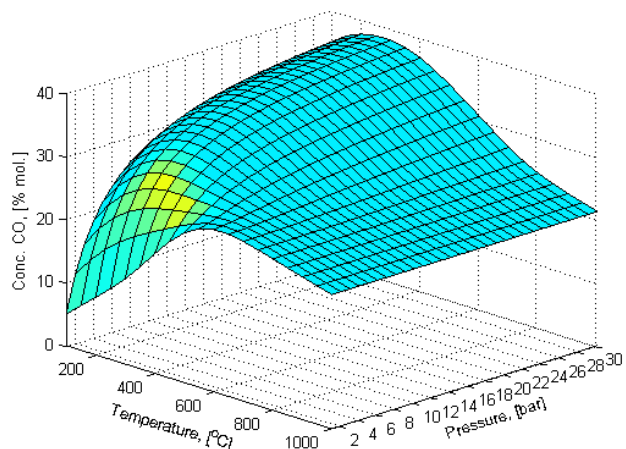
Luand in considerare rezultatele prezentate in figurile 2D s-au ales conditiile ideale pentru productia de hidrogen prin reformarea cu abur a glicerolului care sunt prezentate in Figura 6-0-1 si Figura 6-0-2. Variatia concentratiei H_2 , CO , CO_2 , respectiv CH_4 la variatia temperaturii si presiunii la un raport molar initial al apa:glicerol de 10:1 este prezentat in Figura 6-0-1. In Figura 6-0-1-a) se poate observa ca la temperatura de $600^\circ C$ si la presiunea atmosferica se atinge concentratia maxima a hidrogenului. Peste aceasta temperatura concentratia hidrogenului are o tendinta usoara de scadere (sub 1% mol pana la $1000^\circ C$). La cresterea presiunii la temperatura de $600^\circ C$ concentratia hidrogenului are o tendinta de scadere liniara. In Figura 6-0-1-b) este prezentat variatia monoxidului de carbon la un raport molar initial de apa:glicerol de 10:1. Din aceasta figura se poate observa ca cea mai favorabila conditie (concentratia minima de monoxid de carbon) este la $100^\circ C$ si 1 bar, dar la conditia cea mai favorabila de formare a hidrogenului se poate observa un maxim local al monoxidului de carbon. Variatia dioxidului de carbon la un raport molar apa:glicerol de 10:1 este prezentat in Figura 6-0-1-c). Se poate observa ca variatia presiunii nu influenteaza concentratia dioxidului de carbon. In Figura 6-0-1-d) este prezentat variatia metanului la un raport molar initial de apa:glicerol de 10:1. Din aceasta figura se poate observa ca cea mai favorabila conditie pentru formarea metanului este in domeniul de temperatura $150-250^\circ C$, respectiv in domeniul de presiune 10-30 bar. In conditiile favorabile formarii hidrogenului concentratia metanului tinde spre 0.

Variatia concentratiei H_2 , CO , CO_2 , respectiv CH_4 la variatia presiunii si raport molar initial al apa:glicerol la temperatura de $500^\circ C$ este prezentat in Figura 6-0-2. In Figura 6-0-2-a) se poate observa ca formarea hidrogenului este favorizat la rapoarte molare mari si la presiuni scazute. Variatia concentratiei monoxidului de carbon la $500^\circ C$ este prezentat in Figura 6-0-2-b). Formarea monoxidului de carbon este favorizata la presiune ridicata si la un raport molar apa:glicerol 2:1. In conditiile favorabile formarii hidrogenului concentratia monoxidului de carbon este de aproximativ de 26% molar. In Figura 6-0-2-c) este prezentat variatia concentratiei dioxidului de carbon la temperatura de $500^\circ C$. In

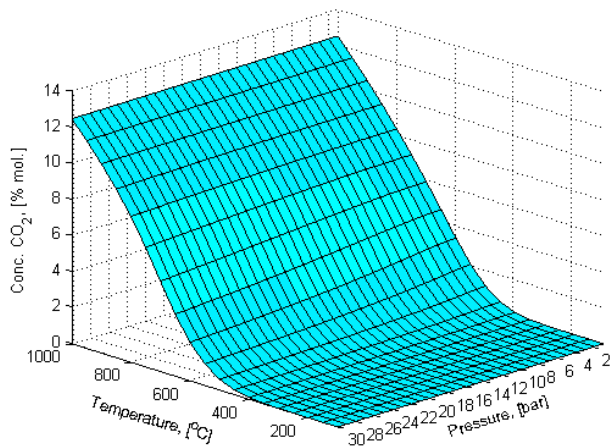
conditiile cele mai favorabile formarii hidrogenului concentrația dioxidului de carbon de 1% mol, dar concentrația maximă a dioxidului de carbon este realizată la presiunea de 5 bar și la un raport molar inițial egal. Variația concentrației metanului la 500°C este prezentat în Figura 6-0-2-d). Cea mai defavorabilă condiție de formare a metanului este la raport molar apă:glycerol de 15:1 și la presiunea atmosferică (aproximativ 0.1% mol.), dar în condițiile în care concentrația hidrogenului este maximă, concentrația metanului este de 20% molare.



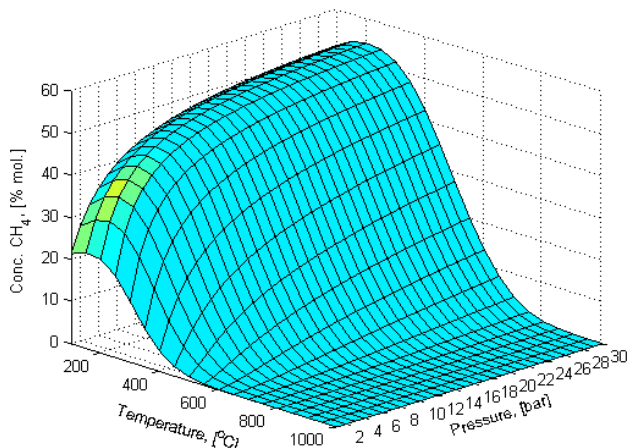
a)



b)



c)



d)

Figura 6-0-1 Variația concentrațiilor componentelor principale la un raport molar apă glycerol de 10:1: a)H₂ b)CO c)CO₂ d)CH₄

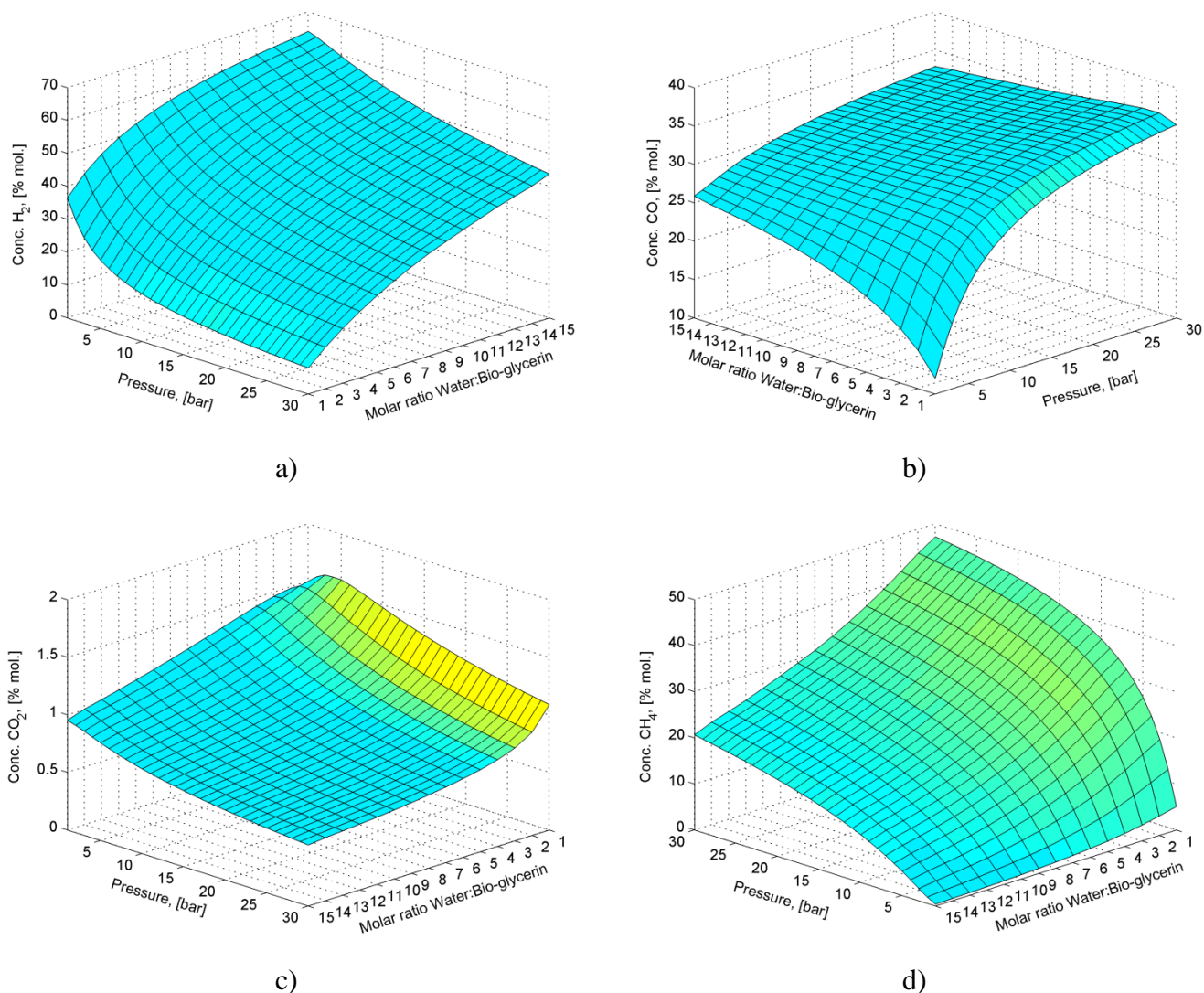


Figura 6-0-2 Variatia concentratiilor componentilor principali la temperatura:500°C: a)H₂ b)CO c)CO₂ d)CH₄

6.3. Simularea dinamică a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud cu producție de hidrogen într-un reactor tubular continuu

Acest subcapitolul prezintă evaluarea, realizată prin modelarea matematică și simularea, producției de hidrogen bazat pe reformarea cu abur a bioglicerolului într-un reactor cu strat catalitic pentru a fi utilizate în sectorul de generarea de energie electrică. Un model matematic dinamic a conversiei de glicerolu crud în gaz de sinteză folosind un catalizator pe bază de nichel a fost dezvoltat și folosit pentru analiza evoluțiilor parametrilor de proces și înțelegere la nivel micro a interacțiunilor dintre diversele procese care au loc în interiorul reactorului tubular catalitic. Ecuatiile principale ale modelului sunt dezvoltate prin aplicarea ecuațiilor de bilanț de masă a componentelor presupunând un regim de curgere deală. Modelul matematic a fost implementat în Matlab/Simulink.

Figura 6-0-3 prezintă o zonă cu o concentrație maximă de hidrogen-a lungul zonei de catalizator între 0.025 - 0,04 m, urmată de o scădere ușoară în concentrație de hidrogen. Creșterea debitului de gaz (raportate la valoarea nominală, $Q_g = 5 \text{ Nm}^3/\text{h}$) provoacă crește încet de hidrogen.

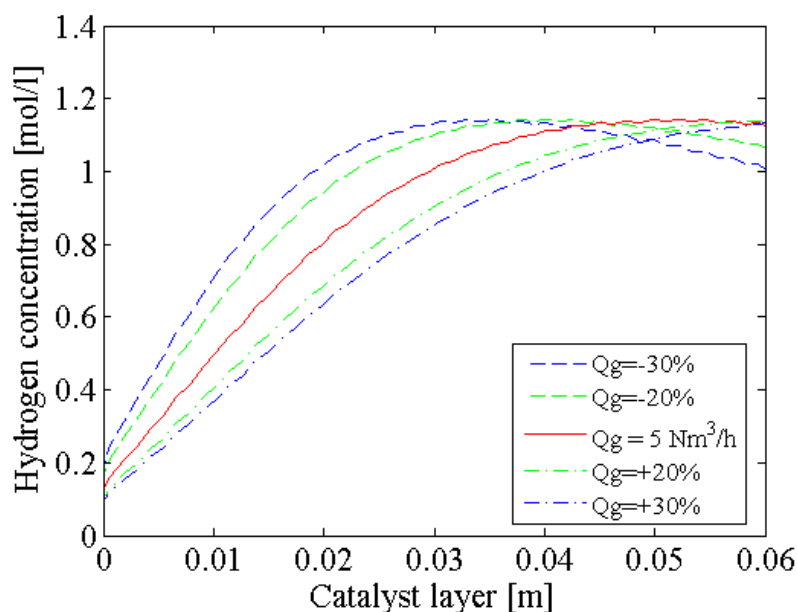


Figura 6-0-3 Concentrația hidrogenului la 525°C pentru diferite debite de alimentare

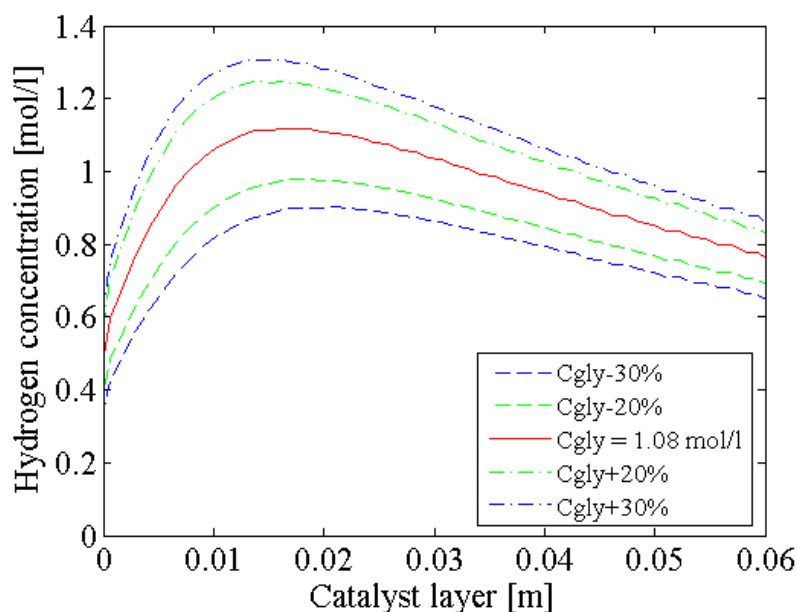


Figura 6-0-4 Concentrația hidrogenului la 600°C pentru diferite concentrații inițiale ale glicerolului

Figura 6-0-4 prezintă variația de concentrare hidrogen cu stratul de catalizator pentru concentrația de glicerol inițiale diferite, la 600°C. În Figura 6-0-4 pot fi observate în cazul în care concentrația inițială de glicerol crește, profiluri de concentrația hidrogenului, pe stratul de catalizator, crește.

Răspuns dinamic de concentrație de hidrogen pentru scaderea pas a fluxului gazelor de admisie cu 30 %, la 567 °C este prezentat în Figura 6-0-5. Concentrația de hidrogen în stratul de catalizator este stabilizat aproape imediat la noile valori starea de echilibru, concentrația de hidrogen ieșire este 0,75 mol/l.

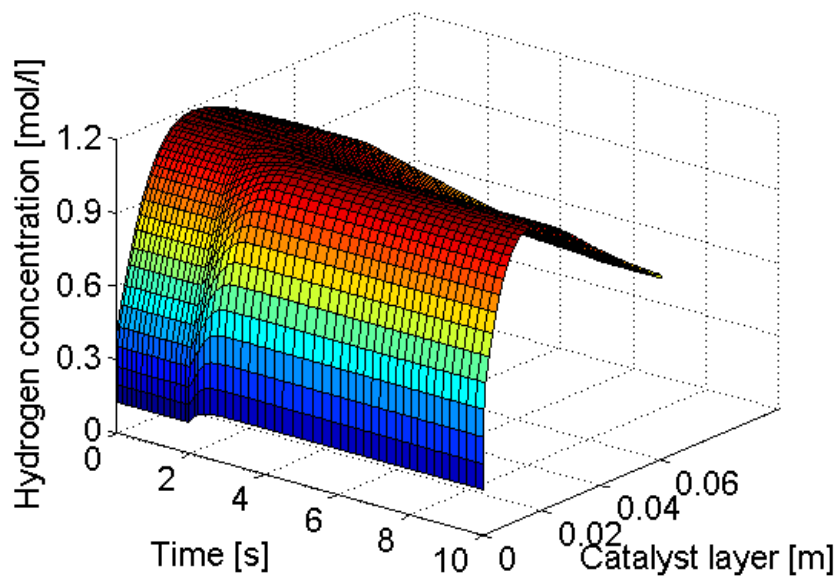


Figura 6-0-5 Răspunsul dinamic a concentrației hidrogenului pentru o modificare a $\Delta Q_G = -30\%$

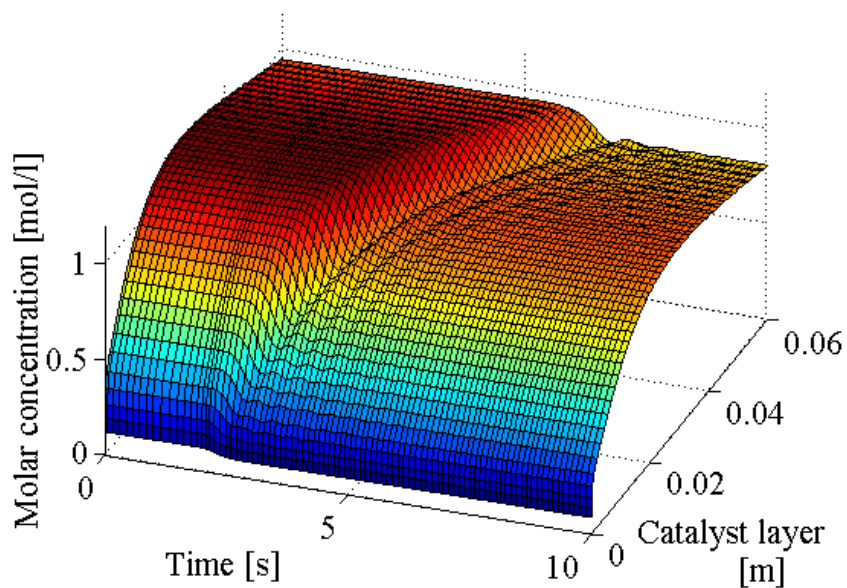


Figura 6-0-6 Răspunsul dinamic a concentrației hidrogenului pentru o modificare a $\Delta C_{\text{glycerol}} = -30\%$

Figura 6-0-6 prezintă concentrația de hidrogen, la 567°C, în funcție de timpul și lungimea de strat catalizator, atunci când concentrația inițială de glicerol este scăzut de valoarea nominală cu 30 %.

Profil de concentrare hidrogen prezintă o valoare maximă în zona de mijloc a stratului de catalizator, urmată de o scădere ușoară.

Capitolul 7. Generare de energie electrică bazat pe hidrogen din reformarea glicerolului

7.2. Producția de 300 MW_{th} hidrogen din reformarea glicerolului

În acest subcapitol sunt prezentate patru concepte de instalații diferite pentru producția de hidrogen din reformarea cu glicerol crud, iar primele trei cazuri au câte două subdiviziuni.

Cazul 1a): Producția de hidrogen din reformarea cu abur a glicerolului crud fără captare și stocare de carbon;

Cazul 1b): Producția de hidrogen din reformarea cu abur a glicerolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 2a): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu O₂ a glicerolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 2b): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu O₂ a glicerolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 3a): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu aer a glicerolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 3b): Producția de hidrogen din reformarea autotermă cu aer a glicerolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 4): Producția de hidrogen din conversia direct a etanolului prin ciclul chimic.

Toate opțiunile de instalații proiectate au fost evaluate pentru o producție de 300 MW_{th} de hidrogen bazate pe valoare mai mică de încălzire (LHV=10,8 MJ/Nm³), aceasta corespunde la 100.000 Nm³/h, cu o putere netă aproape nulă. Energia generată în instalație este folosită în principal pentru a acoperi consumul auxiliar a instalației; aceasta energie este, de asemenea, generată de aburul existent în instalație [1].

Combustibilul utilizat în această analiză este reziduul brut de glicerol, rezultat din producția biodieselului. Compoziția carburantului este următoarea (% masice): 52,49% glicerol 9,99% metanol, 14,49% metil oleat și 23,00 % apă. Ilmenitul (FeTiO₃) a fost folosit ca operator de transport de oxigen pentru ciclul chimic (Cazul4) [2]. Caracteristicile principale a diverselor concepte de instalații sunt prezentate în **Error! Reference source not found.** [4-7]. Studiile de caz prezentate în subcapitolul acest au fost modelate și simulate utilizarea simulatorul de procese CHEMCAD [3].

Tabelul 7-0-1 Caracteristicile pricipalale a instalațiilor

Bio-fuel fed and preheating	Fuel composition: 52.5% crude glycerol; 10% biomethanol; 14.5% methyl oleate Bio-fuel preheating: 400-500 °C
Reformer	Ni-based catalyst Pressure: 30 bar Pressure drop: 1 bar Outlet temperature: 850 °C Thermal mode: heat exchanger/ autothermal
Heat exchangers	$\Delta T_{\min} = 10$ °C

	Pressure drop: 1% of inlet pressure
Heat recovery steam generation	Two steam pressure levels: Steam turbine isoentropic efficiency: 85%
Tail gas expander	Tail gas preheating before expansion: 230 °C Outlet pressure: 1.5 bar Expander efficiency: 70%
Pressure Swing Adsorption (PSA)	Purified hydrogen: > 99.95% (vol.) Purification yield: 75.0000 Tail gas pressure: 1.5 bar
CO ₂ compression and drying	Delivery pressure: 120 bar 4 compression stages with intercooling Compressor efficiency: 85% Drying solvent: TEG (Tri-ethylene-glycol) Captured CO ₂ quality specification (%vol.): >...% CO ₂ ; <...ppm CO; <... H ₂ O; <100 ppm H ₂ S; <...% other gases
Carbon capture unit (Cases 1b, 2b and 3b)	Solvent: Methyl-diethanol-amine (MDEA)
Carbon capture unit (Case 4)	Oxygen carrier: ilmenite Fuel reactor parameters: 28 bar/ 700 °C Steam reactor parameters: 26 bar/ 715 °C Air reactor parameters: 24 bar/ 985 °C Thermal mode: adiabatic

Definițiile indicatorilor cheie de performanță, folosite în comparația dintre diferitele cazuri, sunt prezentate în secțiunea următoare.

LHV pentru glicerolul uscat este calculate astfel:

$$LHV_{dry} = \frac{\sum(Q_{m_i} * LHV_i)}{3600} \quad (1)$$

LHV pentru glicerolul crud este calculate astfel:

$$LHV_{glycerol} = LHV_{dry} * (1 - f) - 2442.5 * f \quad (2)$$

Eficiența hidrogenului (η_{H_2}) pentru reformarea glicerolului este calculat astfel:

$$\eta_{H_2} = \frac{\text{hydrogen thermal energy [MW]}}{\text{crude glycerol thermal energy [MW]}} * 100 \quad (3)$$

Eficiența electrică netă (η_{net}) pentru reformarea glicerolului ,se pot observa performanțele generale a instalației în termeni electrici, este calculată cu următoarea formulă:

$$\eta_{net} = \frac{\text{net power output [MW]}}{\text{crude glycerol thermal energy [MW]}} * 100 \quad (4)$$

Eficiența cumulativă($\eta_{cumulative}$) pentru reformarea glicerolului este suma eficienței hidrogenului respective eficiența electrică netă:

$$\eta_{cumulative} = \eta_{net} + \eta_{H_2} \quad (5)$$

Rata de captare de carbon (CCR) pentru reformarea glicerolului este calculată luând în considerare debitul molar de dioxid capturat împărțit cu debitul molar de carbon a materiei prime:

$$CCR = \frac{\text{captured CO}_2 \text{ molar flow [kmole/h]}}{\text{crude glycerol carbon molar flow [kmole/h]}} * 100 \quad (6)$$

Emisia specifică aCO₂ (SE_{CO_2}) pentru reformarea glicerolului este calculate luând în considerare debitul masic de CO₂ emis împărțit la suma energiei termice echivalente a 100000Nm³ de hidrogen și energia electrică netă:

$$SE_{CO_2} = \frac{\text{emitted CO}_2 \text{ mass flow [kg/h]}}{\text{net power output [MW]+hydrogen energy [MW]}} \quad (7)$$

Tabelul 7-0-2 Indicatorii tehnici generali al instalației

Main plant data	Units	Case 1a	Case 1b	Case 2a	Case 2b	Case 3a	Case 3b	Case 4
Bioglycerin flow rate	t/h	110.44	110.44	136.42	136.42	136.42	136.42	108.85
Bioglycerin LHV	MJ/kg	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26
Feedstock thermal energy-LHV(A)	MW _{th}	468.14	468.14	578.29	578.29	578.29	578.29	461.40
Steam turbine output	MW _e	23.75	17.00	53.11	41.60	53.11	41.60	16.48
Expander power output	MW _e	2.77	1.52	2.83	1.37	2.83	1.37	103.06
Gross electric power output(B)	MW _e	26.52	18.52	55.94	42.97	55.95	42.97	119.55
ASU power consumption	MW _e	0	0	11.25	11.26	10.90	10.90	0
Reformer island power consumption	MW _e	0.11	0.11	0.13	0.13	0.13	0.13	78.27
Carbon capture + CO ₂ drying and compression	MW _e	0	7.17	0	7.17	0	7.17	3.07
Hydrogen compression	MW _e	3.88	3.99	3.86	3.99	3.86	3.99	3.97
Power island consumption	MW _e	0.37	0.32	0.56	0.65	0.56	0.65	0.13

Total ancillary power consumption (C)	MW _e	4.36	11.60	15.80	23.20	15.47	22.85	85.45
Hydrogen output (D)	MW _{th}	300	300	300	300	300	300	300
Net electric power output (E=B-C)	MW _e	22.16	6.92	40.14	19.77	40.48	20.11	34.09
Hydrogen efficiency (D/A*100)	%	64.08	64.08	51.87	51.87	51.87	51.87	65.01
Net electrical efficiency (E/A*100)	%	4.73	1.47	6.94	3.41	7.00	3.47	7.38
Cumulative energy efficiency	%	68.81	65.56	58.81	55.28	58.87	55.35	72.40
Carbon capture rate	%	0	70.21	0	69.51	0	56.84	97.55
Specific CO ₂ emissions (hydrogen and power)	Kg/MWh	445.28	139.05	520.93	237.80	520.40	237.54	10.34

Conceptul de ciclu chimic prezintă eficiența energetică cumulativă comparabile cu conceptul de reformarea cu abur fără captare de carbon. Cazul 4 are rata de captare de carbon mai ridicat decât Cazul 3b (cu > 27 %). În cazul emisiilor specifice de CO₂ conceptul de ciclu chimic are valoarea cea mai scăzută.

În fiecare caz de captare de carbon evaluat, specificația de calitate a fiecărui flux de CO₂ capturat a fost calculat.

7.3. Analiza PINCH pentru producția la scala industrială de hidrogen din bioglicerol

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele analizei pinch pentru producția de hidrogen la scala industrială pentru procesul de reformarea glicerolului crud. Aceste rezultate sunt obținute cu ajutorul programului de simulare MATLAB.

În Figura 7-0-1-a sunt prezentate intervalele de temperatură a fluxurilor calde și reci a direct chemical looping of crude ethanol. Curba compozită cu unitatea CCS al producției de hidrogen prin conversia ciclului chimic direct a glicerolului este prezentat în Figura 7-0-1-b. În Figura 7-0-1-b se poate observa că pe întregul flux tehnologic nu se atinge punctul PINCH. În fiecare dintre schimbatoarele de

caldura a fluxului tehnologic a Cazul 4 exista o diferenta minima de 5°C între temperaturile fluxurilor reci și calde.

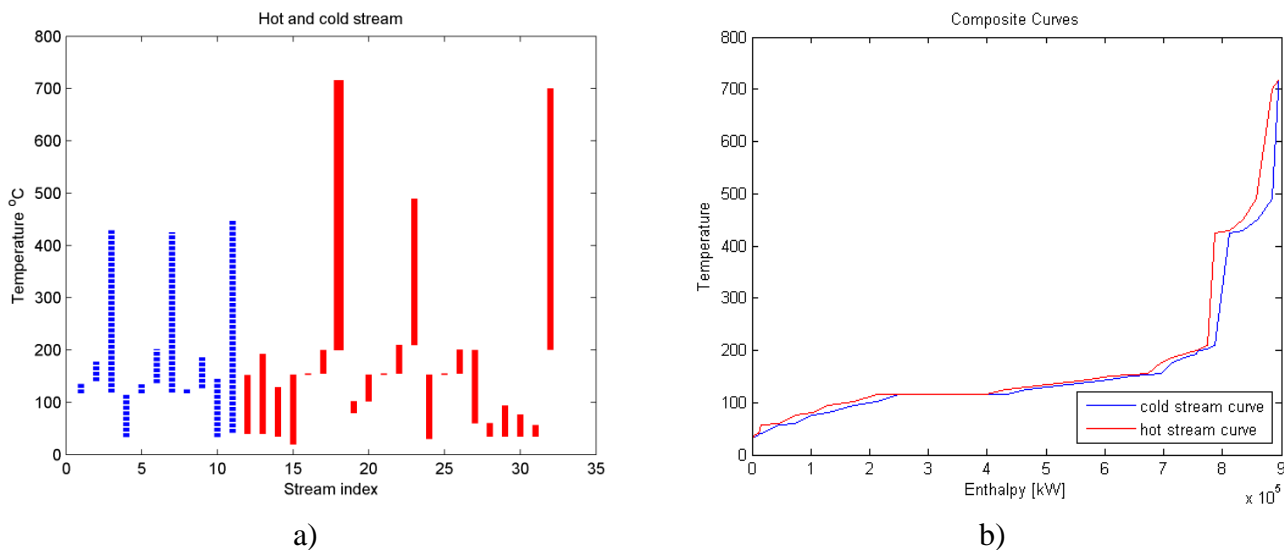


Figura 7-0-1 Producție de hidrogen 300MW_{th} din ciclul chimic direct

7.4. Generare de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din diferite concepte de instalații din glicerol

Următoarele concepte de instalații a generării de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din reformarea glicerolului crud sunt investigate în acest subcapitol:

Cazul 1a): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea cu abur a glicerolului crud fără captare și stocare de carbon;

Cazul 1b): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea cu abur a glicerolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 2a): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu O₂ a glicerolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 2b): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu O₂ a glicerolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 3a): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu aer a glicerolului crud fără captare și stocare de carbon;

Case 3b): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din reformarea autotermă cu aer a glicerolului crud cu captare și stocare de carbon;

Cazul 4): Generarea de energie electric bazat pe hidrogen din conversia direct a glicerolului prin ciclul chimic.

Caracteristicile principale a diverselor concepte de instalații sunt prezentate în Tabelul 7-0-33 [4-7]. Studiile de caz prezentate în subcapitolul acest au fost modelate și simulate utilizarea simulatorul de procese CHEMCAD [8].

Tabelul 7-0-3 Caracteristicile princilale a instalațiilor

Bio-fuel fed and preheating	Fuel composition: 52.5% bio-glycerol; 10% biomethanol; 14.5% methyl oleate
-----------------------------	--

	Bio-fuel preheating: 400-500 °C
Reformer	Ni-based catalyst Pressure: 30 bar Pressure drop: 1 bar Outlet temperature: 850 °C Thermal mode: heat exchanger/ autothermal
Heat exchangers	ΔT_{\min} = 10 °C Pressure drop: 1% of inlet pressure
Heat recovery steam generation	Two steam pressure levels: Steam turbine isentropic efficiency: 85%
Tail gas expander	Tail gas preheating before expansion: 230 °C Outlet pressure: 1.5 bar Expander efficiency: 70 %
Pressure Swing Adsorption (PSA)	Purified hydrogen: > 99.95 % (vol.) Purification yield: 65 – 85 % Tail gas pressure: 1.5 bar
Carbon capture unit (Cases 1b, 2b, 3b)	Solvent: Methyl-diethanol-amine (MDEA) Solvent regeneration: thermal Absorption: desorption cycle
Carbon capture unit (Case 4)	Oxygen carrier: ilmenite Fuel reactor parameters: 28 bar/ 700 °C Steam reactor parameters: 26 bar/ 715 °C Air reactor parameters: 24 bar/ 985 °C Thermal mode: adiabatic

Definițiile indicatorilor cheie de performanță, folosite în comparația dintre diferitele cazuri, sunt prezentate în secțiunea următoare.

LHV pentru glicerolul uscat este calculate astfel:

$$LHV_{dry} = \frac{\sum Q_{m_i} * LHV_i}{3600} \quad (8)$$

LHV pentru glicerolul crud este calculate astfel:

$$LHV_{glycerol} = LHV_{dry} * (1 - f) - 2442.5 * f \quad (9)$$

Emisia specifică a CO₂ (SE_{CO_2}) a generării de energie electrică bazat pe hidrogen din glicerol crud este calculate luând în considerare debitul masic de CO₂ emis împărțit la suma energiei turbine de gaz și energia electrică netă:

$$\eta_{net} = \frac{net\ power\ output\ [MW]}{crude\ glycerol\ thermal\ energy\ [MW]} * 100 \quad (11)$$

Rata de captare de carbon (CCR) a generării de energie electrică bazat pe hidrogen din glicerol crud este calculată luând în considerare debitul molar de dioxid capturat împărțit cu debitul molar de carbon a materiei prime:

$$CCR = \frac{\text{captured } CO_2 \text{ molar flow [kmole/h]}}{\text{crude glycerol carbon molar flow [kmole/h]}} * 100 \quad (13)$$

Eficiența electrică netă (η_{net}) a generării de energie electrică bazat pe hidrogen din glicerol crud, se pot observa performanțele generale a instalației în termeni electrici, sunt calculate cu următoarea formulă:

$$SE_{CO_2} = \frac{\text{emitted } CO_2 \text{ mass flow [kg/h]}}{\text{net power output [MW]+gas turbine [MW]}} \quad (14)$$

Tabelul 7-0-4 Indicatorii tehnici generali al instalației

Main plant data		Units	Case 1a	Case 1b	Case 2a	Case 2b	Case 3a	Case 3b	Case 4
Crude glycerol flowrate	t/h		273.95	273.95	319.90	319.90	319.90	319.90	296.72
Crude glycerol LHV	MJ/kg		15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26	15.26
Feedstock thermal energy-LHV(A)	MW _{th}		1161.25	1161.25	1356.02	1356.02	1356.02	1356.02	1257.79
Steam turbine output	MW _e		186.68	182.22	221.18	211.53	218.99	209.26	204.78
Expander power output	MW _e		6.76	3.25	5.54	2.74	9.99	7.11	314.78
Gas turbine	MW _e		334	334	334	334	334	334	334
Gross electric power output(B)	MW _e		527.44	519.48	560.72	548.27	562.98	550.38	853.56
ASU power consumption	MW _e		0	0	26.41	26.41	0	0	0
Reformer island power consumption	MW _e		0.27	0.27	0.32	0.32	36.12	36.12	236.66
Carbon capture + CO ₂ drying and compression	MW _e		0	18.76	0	24.68	0	25.43	8.38
Power island power consumption	MW _e		2.99	2.99	3.28	3.27	3.25	3.24	2.66
Hydrogen compression	MW _e		0	0	0	0	0	0	10.84
N ₂ compression	MW _e		19.46	19.46	19.46	19.46	19.46	19.46	19.46
Total ancillary power consumption (C)	MW _e		22.73	41.49	49.48	74.15	58.84	84.27	278.02

Net electric power output (E=B-C)	MW _e	504.70	477.98	511.24	474.11	504.13	466.10	575.54
Net electrical efficiency (E/A*100)	%	43.46	41.16	37.70	34.96	37.17	34.37	45.75
Carbon capture rate	%	0	75.41	0	85.09	0	87.83	97.55
Specific emissions (hydrogen and power)	CO ₂ and Kg/MWh	707.48	157.76	815.18	88.83	826.67	65.96	18.50

Conceptul de ciclu chimic prezintă eficiența energetică cumulativă comparabile cu conceptul de reformarea cu abur fără captare de carbon. Cazul 4 are rata de captare de carbon mai ridicat decât Cazul 3b (cu > 2,3 %). În cazul emisiilor specifice de CO₂ conceptul de ciclu chimic are valoarea cea mai scăzută.

În fiecare caz de captare de carbon evaluat, specificația de calitate a fiecărui flux de CO₂ capturat a fost calculat.

7.5. Analiza PINCH pentru generare de energie electrică bazat pe hidrogen din diferite concepte de instalații din glicerolul crud

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele analizei pinch pentru generarea de energie bazat pe hidrogen la scala industrială pentru procesul de reformarea glicerolului crud. Aceste rezultate sunt obținute cu ajutorul programului de simulare MATLAB.

În Figura 7-0-2- a sunt prezentate intervalele de temperatura a fluxurilor calde și reci a direct chemical looping of crude glycerol. Curba compozită cu unitatea CCS al generării de energie electrică bazat pe hidrogen din conversia ciclului chimic direct este prezentat în Figura 7-0-2-b. În Figura 7-0-2-b se poate observa că pe întregul flux tehnologic se atinge punctul PINCH în jurul temperaturii de 50°C. În fiecare dintre schimbatoarele de căldură a fluxului tehnologic a Cazul 4 există o diferență minimă de 5°C între temperaturile fluxurilor reci și calde.

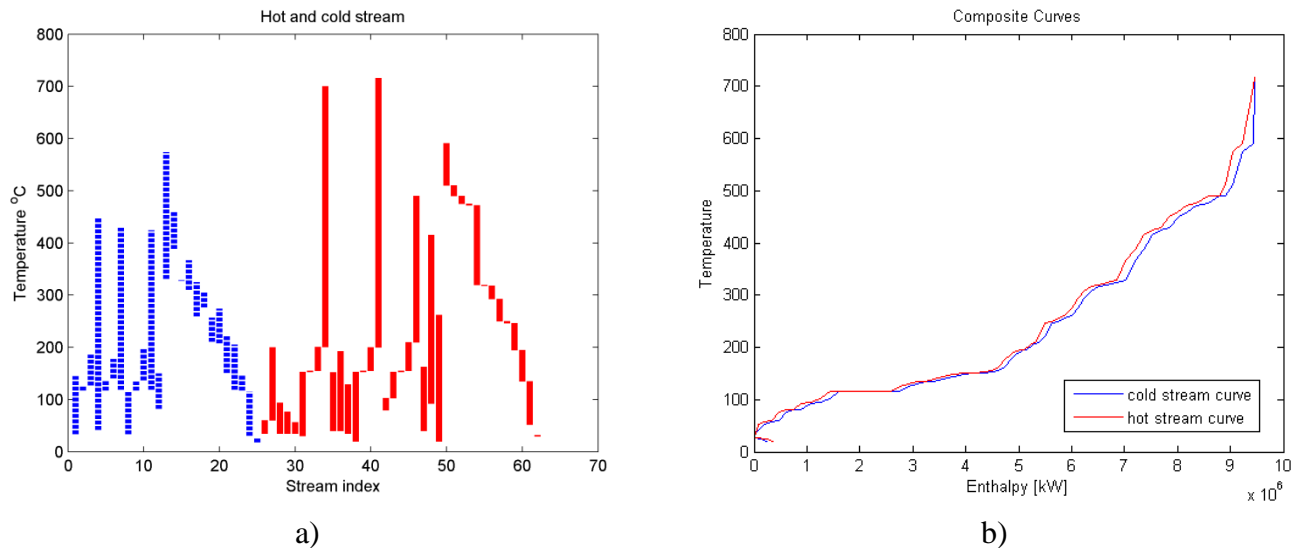


Figura 7-0-2 Generare de energie electrică din glicerol prin ciclul chimic

Referințe (sumar):

1. Zs. Tasnadi-Asztalos, P.-S. Agachi, C.-C. Cormos; *Int J Hydro Energy*, **2015**, 40, 22, 7017.
2. Zs. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, C.C. Cormos, A.M. Cormos, M.D. Lazar, P.S. Agachi, *Comput Aided Chem Eng*, **2014**, 33, 1735.
3. C.C. Cormos, *Int J Hydrog Energy*, **2014**, 39, 5597.
4. H. Chen, Y. Ding, N. Cong, B. Dou, V. Dupont, M. Ghadiri, et al., *Renew Energy* **2011**, 36, 779.
5. Wang C, Dou B, Chen H, Song Y, Xu Y, Du X, et al., *Int J Hydrog Energy* **2013**, 38, 3562.
6. B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, M. Yang, Y. Xu, *Appl Energy*, **2014**, 130, 342.
7. S. Shao, A.W. Shi, C.L. Liu, R. Yang, W.S. Dong, *Fuel Process Technol*, **2014**, 125, 1.
8. M. Bade, S. Bandyopadhyay, *Appl Therm Eng*, **2015**; 78, 118.

Partea a IV-a – Concluzii

Chapter 8. Concluzii generale

8.1 Concluzii și perspective de viitor

Concentrația maximă a hidrogenului rezultată din studiul termodinamic care se poate obține în urma reformării cu abur a etanolului este de 75% mol la temperatura de 600°C, presiunea de 1bar respectiv la raportul molar apă:etanol 25:1.

Condiția cea mai favorabilă a procesului de reformare cu abur a etanolului crud este în domeniul de temperatură 700-800°C, presiune scăzută și la raportul molar apă:etanol 25:1.

Modelele cinetice raportate în literatura de specialitate, constantele cinetice au fost recalulate pentru a adapta modelul la datele experimentale obținute utilizând 10 % Ni-Al₂O₃ catalizator în condițiile izotermice la 350°C. Analiza termodinamică ia în considerare principalele specii chimice implicate în reacții (reactivi precum produși).

Adaptarea modelului cinetic LHHW, pe baza datelor experimentale obținute într-o instalație de laborator reușește să determine constantele cinetice ale procesului, dar fitarea modelului a fost destul de

slab. Pentru a îmbunătăți acuratețea modelului cinetic, trebuie luate în considerare noi experimente și mai mulți parametri a modelului trebuie să fie incluse în procesul de ajustare.

Conceptul de instalație cel mai eficient al procesului de producție a hidrogenului rezultat ciclul chimic al etanolului cu eficiența electrică totală de 67%, rata de captare de carbon 93.54% și cu emisiile specifice de CO₂ 1.79 Kg/ MWh.

Conceptul de instalație cel mai eficient al procesului de generare de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din ciclul chimic al etanolului cu o eficiență electrică netă de 43.5%, rata de captare de carbon 93.8% și cu emisiile specifice de CO₂ 35.8 Kg/ MWh.

Analiza termodinamică și validarea datelor din literatură a reformării catalitice cu abur a glicerolului crud folosind un catalizator Ni/Al₂O₃ pentru producția de hidrogen sunt prezentate în această teză. Capitolul prezintă rezultatele unei analize detaliate a termodinamici pentru o privire de ansamblu a procesului chimic. În urma studiului termodinamic cei mai importanți factori care influențează reformarea cu abur a bioglicerolului sunt raportul molar apa:bioglicerol și temperatura.

Concentrațiile produsului principal (H₂) la temperatură scăzută sunt mai mici decât cele de la temperaturi mai ridicate din cauza formării unui produs secundar (metan). Concentrația de H₂ obținut în proces la utilizarea unui raport molar apei:bioglicerol 10:1 (mai mare decât raportul stoichiometric) este mai mare decât cel de la raportul molar apa:bioglycerol de 3:1.

Rezultatele de simulare au fost utilizate pentru a evalua parametrii generali a procesului de reformare cu abur, pentru stabilirea profilelor de concentrații dealungul reactorului tubular. Modelul matematic dinamic cu producția de hidrogen din reformarea cu abur a bioglicerolului într-un reactor tubular continuu prezintă rezultate similare cu cele din literatură. Concentrația componentului principal (hidrogenul) are o tendință crescătoare cu scăderea debitului de alimentare. În cazul în care concentrația inițială de reactivul crește concentrația de hidrogen are o tendință similară.

Conceptul de instalație cel mai eficient al procesului de producție a hidrogenului rezultat ciclul chimic al glicerolului cu eficiența electrică totală de 72%, rata de captare de carbon 97.55% și cu emisiile specifice de CO₂ 10.34 Kg/ MWh.

Conceptul de instalație cel mai eficient al procesului de generare de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din ciclul chimic al etanolului cu o eficiență electrică netă de 46%, rata de captare de carbon 97.5% și cu emisiile specifice de CO₂ 18.5 Kg/ MWh.

8.2 Contribuții personale

Am conceput un studiu termodinamic a procesului de reformare catalitică cu abur etanolului pentru un domeniu mai larg de temperatură, presiune și la un raport molar inițial de apă:etanol găsite în literatură. După efectuarea studiului termodinamic a procesului de reformare catalitică cu abur a etanolului crud, s-a efectuat o analiza cinetică a procesului. În realizarea studiului termodinamic respectiv analiza cinetică a procesului de reformare catalitică cu abur a etanolului crud am fost ajutat de domnul Árpád Imre-Lucaci. Rezultatele din aceste simulărilor au fost prezentate în următoarele publicații:

- **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Arpad Imre-Lucaci, Ana-Maria Cormos, Mihaela Diana Lazar, Paul-Serban Agaci; Thermodynamic study and kinetic modeling of bioethanol steam reforming; *Studia Universitatis Babeș - Bolyai, Chemia*, LVIII, 4, 101-112, Cluj-Napoca, Romania, 2013

- **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Ana-Maria Cormos, Árpád Imre-Lucaci, and Calin-Cristian Cormos; Thermodynamic evaluation of hydrogen production via bioethanol steam reforming; AIP Conference Proceedings 1565, 175 (2013).

Am realizat un studiu termodinamic a procesului de reformare catalitică cu abur a glicerolului crud pe un domeniu mai larg de temperatură, presiune și un raport molar inițial de apă:glicerol găsite în literatură. Rezultatele din aceste simulărilor au fost prezentate în următoarea publicație:

- **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Arpad Imre-Lucaci, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, Mihaela-Diana Lazar, Paul-Serban Agachi; Thermodynamic Study of Hydrogen Production via Bioglycerol Steam Reforming; Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24 June 15-18, 2014, Budapest, Hungary

Am realizat o simulație dinamică a procesului de reformare cu abur a bioglicerolului într-un reactor tubular continuu cu producție de hidrogen. În realizarea acestui studiu am fost ajutat de către Ana-Maria Cormos. Rezultatele din aceste simulărilor au fost prezentate în următoarea publicație:

- **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, Diana Lazar, Paul-Serban Agachi; Dynamic simulation of hydrogen production from bioglycerol steam reforming in a continuous flow tubular reactor; 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, September 27 - October 2, 2015, Dubrovnik, Croatia

Împreună cu Calin-Cristian Cormos, am dezvoltat diferite concepte de instalații pentru producția de hidrogen rezultat din reformarea glicerolului. Rezultatele simulărilor diferitelor concepte de instalații pentru producția de hidrogen rezultat din reformarea bioglicerolului au fost prezentate în următoarea publicație:

- **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Paul-Serban Agachi, Calin-Cristian Cormos; Evaluation of energy efficient low carbon hydrogen production concepts based on glycerol residues from biodiesel production; International Journal of Hydrogen Energy, Volume 40, Issue 22, 15 June 2015, Pages 7017-7027.

Împreună cu Calin-Cristian Cormos, am dezvoltat diferite concepte de instalații pentru generarea de energie electrică bazat hidrogen rezultat din reformarea bioetanolului. Rezultatele din urma simulărilor acestor diferite concepte de instalații de generare de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din reformarea bioetanolului au fost prezentate în următoarea publicație:

- **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Calin-Cristian Cormos, and Paul-Serban Agachi; Hydrogen-based power generation from bioethanol steam reforming; AIP Conference Proceedings 1700, 050001 (2015).

Am scris un program de simulare în programul Matlab pentru a facilita realizării analizei PINCH, care folosește datele rezultate din simulatorul de procese CHEMCAD.

Utilizând diferitele concepte de instalații pentru generarea de energie electrică bazat pe hidrogenul rezultat din reformarea etanolului, am realizat diferite concepte de instalații pentru generarea de energie electrică bazat pe hidrogen rezultat din reformarea glicerolului a căror rezultate sunt prezentate în această teză de doctorat.

8.3 Lista publicațiilor

- Calin-Cristian Cormos, Arpad Imre-Lucaci, Ana-Maria Cormos, **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Mihaela Diana Lazar; Conceptual design of hydrogen production process from bioethanol reforming;

Proceedings of the 23rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 23 June 9-12, 2013, Lappeenranta, Finland)

- II. **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Arpad Imre-Lucaci, Ana-Maria Cormos, Mihaela Diana Lazar, Paul-Serban Agaci; Thermodynamic study and kinetic modeling of bioethanol steam reforming; *Studia Universitatis Babes - Bolyai, Chemia*, LVIII, 4, 101-112, Cluj-Napoca, Romania, 2013.
- III. **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Ana-Maria Cormos, Árpád Imre-Lucaci, and Calin-Cristian Cormos; Thermodynamic evaluation of hydrogen production via bioethanol steam reforming; AIP Conference Proceedings 1565, 175 (2013).
- IV. **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Arpad Imre-Lucaci, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, Mihaela-Diana Lazar, Paul-Serban Agachi; Thermodynamic Study of Hydrogen Production via Bioglycerol Steam Reforming; Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24 June 15-18, 2014, Budapest, Hungary
- V. **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Paul-Serban Agachi, Calin-Cristian Cormos; Evaluation of energy efficient low carbon hydrogen production concepts based on glycerol residues from biodiesel production; International Journal of Hydrogen Energy, Volume 40, Issue 22, 15 June 2015, Pages 7017-7027
- VI. Monica Dan, Maria Mihet, **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Arpad Imre-Lucaci, Gabriel Katona, Mihaela Diana Lazar; Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃; Fuel 147 (2015) 260–268;
- VII. **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Calin-Cristian Cormos, Ana-Maria Cormos, Diana Lazar, Paul-Serban Agachi; Dynamic simulation of hydrogen production from bioglycerol steam reforming in a continuous flow tubular reactor; 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, September 27 - October 2, 2015, Dubrovnik, Croatia
- VIII. **Zsolt Tasnadi-Asztalos**, Calin-Cristian Cormos, and Paul-Serban Agachi; Hydrogen-based power generation from bioethanol steam reforming; AIP Conference Proceedings 1700, 050001 (2015);