



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



Rezumat

Integrarea tehnologiilor de tip ciclu chimic
în procese industriale mari consumatoare de
energie pentru îmbunătățirea eficienței
energetice și reducerea emisiilor de dioxid
de carbon

Student doctorand: Ing. Chisăliță Dora-Andreea

Conducător științific: Prof. Dr. Ing. Cormoș Călin-Cristian

Cuprins

Cuprins teză	2
Cuvinte cheie	3
Introducere.....	4
Descrierea tehnologiilor de captare a CO ₂	6
Scopul și obiectivele tezei	11
Metodologia utilizată în cadrul tezei	12
Studii de caz	17
Producerea fierului și oțelului.....	17
Generarea hidrogenului	25
Sinteza amoniacului.....	32
Concluzii.....	39
Referințe	40

Cuprins teză

Summary.....	I
Rezumat.....	III
List of articles and conferences.....	V
Table of Contents.....	VII
Abbreviations.....	IX
List of figures.....	XIV
List of tables.....	XVI
1. Introduction.....	1
1.1 Motivation and background.....	1
1.2 Goal and objectives.....	12
1.3 Description of amine-based CO ₂ capture.....	13
1.4 Description of chemical looping processes.....	15
2. Assessment methodology.....	26
2.1 Modelling and simulation.....	26
2.2 Thermal integration.....	30
2.3 Technical analysis.....	32
2.4 Economic evaluation.....	33
2.4.1 Capital costs.....	34
2.4.2 Operational and maintenance costs.....	36
2.4.3 Profitability analysis.....	38
2.5 Life cycle assessment.....	41
2.5.1 Goal and scope definition.....	41
2.5.2 Life cycle inventory.....	50
2.5.3 Life cycle impact assessment.....	50
2.5.4 Interpretation.....	51
3. Case studies.....	53
3.1 Iron and steel production.....	53

3.1.1	Process configurations.....	56
3.1.2	Modelling and simulation.....	60
3.1.3	Techno-economic evaluation.....	61
3.1.4	Life cycle assessment.....	72
3.1.5	Conclusions.....	91
3.2	Hydrogen production.....	94
3.2.1	Process configurations.....	97
3.2.2	Modelling and simulation.....	103
3.2.3	Techno-economic evaluation.....	105
3.2.4	Life cycle assessment.....	116
3.2.5	Conclusions.....	127
3.3	Ammonia production.....	129
3.3.1	Process configurations.....	134
3.3.2	Modelling and simulation.....	138
3.3.3	Techno-economic analysis.....	139
3.3.4	Life cycle assessment.....	150
3.3.5	Conclusions.....	161
4.	Concluding remarks and personal contribution.....	163
	References.....	171
	ANNEXES.....	i

Cuvinte cheie

captarea dioxidului de carbon; tehnologii de tip ciclu chimic; tehnologii de captare pe bază de amine; evaluare tehnico-economică; analiza impactului asupra mediului; producerea fierului și oțelului; producerea hidrogenului; producerea amoniacului.

Introducere

Creșterea emisiilor de dioxid de carbon în atmosferă observată în ultimele decenii și datorată activităților umane, a dus la creșterea temperaturii medii la suprafața pământului provocând schimbări climatice fără precedent cu efecte devastatoare asupra ecosistemelor umane și naturale.

Principala sursă de emisii de CO₂ o reprezintă generarea de energie termică și electrică, având o pondere de 41% din emisiile globale [1]. Potrivit Agenției Internaționale de Energie (IEA) [2] 81,3% din energia primară utilizată la nivel mondial și 64,8% din producția totală de energie electrică provine din arderea combustibililor fosili (de exemplu: cărbune, petrol sau gaze naturale). Chiar dacă în ultimii ani generarea energiei electrice din surse regenerabile a înregistrat o creștere, aceeași tendință este valabilă și pentru utilizarea combustibililor fosili, cărbunele rămânând principala sursă de energie și principalul contribuitor la creșterea emisiile de CO₂ în sectorul energetic [1]. Aproximativ 37% din consumul global de energie este atribuit sectorului industrial, în special activităților industriale mari consumatoare de energie, precum sectorul chimic și petrochimic, siderurgia, industria cimentului, industria celulozei și hârtiei și producerea aluminiului [3]. Drept urmare, sectorul industrial este responsabil pentru aproximativ 24% din emisiile globale de CO₂ asociate generării de energie [4]. Pe lângă emisiile asociate generării de energie (emisii indirecte), sectorul industrial contribuie la emisiile globale de CO₂ și prin emisii asociate procesului de producție, denumite emisii directe. Aceste emisii se referă la CO₂ obținut ca produs secundar sau rezultat în urma reacțiilor chimice în timpul procesului de fabricație, fiind adesea inevitabile (de exemplu, în cazul producției de ciment, în industria siderurgică). Contribuția proceselor industriale, anterior menționate, la emisiile de dioxid de carbon și la consumul de energie este ilustrată în Figura 1.

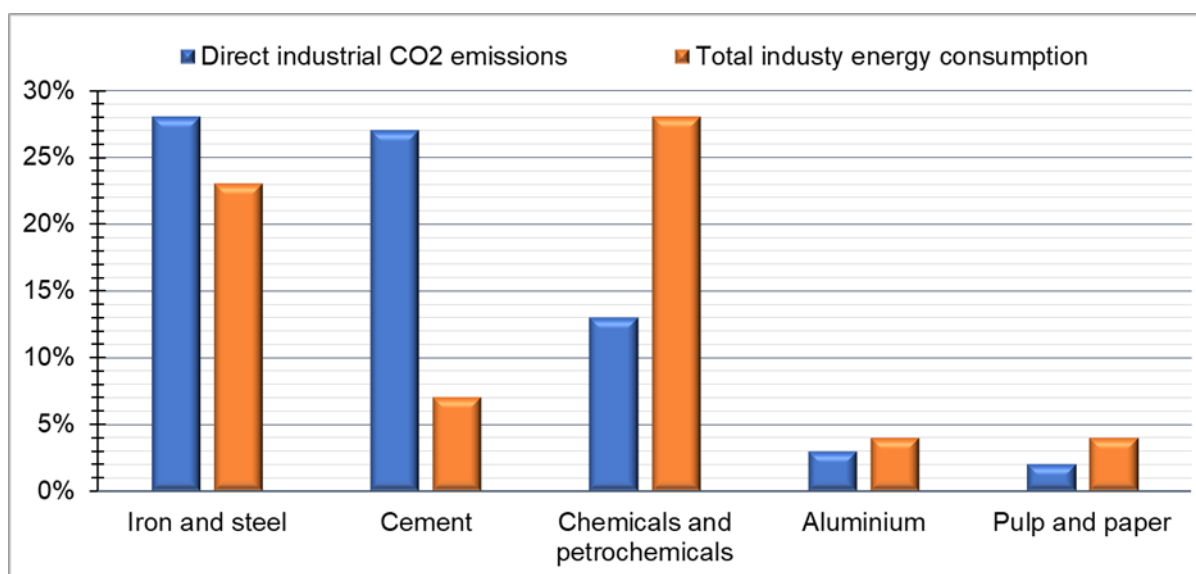


Figura 1. Emisiile industriale directe de CO₂ și consumul de energie pentru principalele sectoare industriale (anul de referință 2014 [4])

Industria siderurgică este principalul sector industrial care contribuie la emisiile globale de CO₂ și al doilea cel mai mare consumator de energie, având o pondere de 22% în consumul total de energie asociată sectorului industrial [5]. Producerea cimentului precedă industria siderurgică, atât în ceea ce privește consumul de energie, cât și în ceea ce privește emisiile directe de CO₂ [4]. Sectorul chimic și petrochimic este cel mai mare consumator de energie, reprezentând aproximativ 28% din consumul total de energie asociată sectorului industrial, și a treia sursă industrială de emisii de CO₂, din moment ce mai mult de 50% din consumul său de energie este utilizat ca materie primă și nu pentru generarea de electricitate [4,6]. Producerea aluminiului și industria celulozei și hârtiei sunt fiecare responsabile pentru aproximativ 4% din consumul total de energie asociată sectorului industrial, în principal energie termică și electrică [4]. În cazul producerii aluminiului, principala sursă de emisii de CO₂ o reprezintă consumul de energie electrică, având o pondere de aproximativ 70% din emisiile totale asociate producerii aluminiului [7].

Luând în considerare atât emisiile directe, cât și cele indirecte, sectorul industrial este responsabil pentru aproximativ un sfert din emisiile globale de CO₂ [8]. Odată cu creșterea populației și dezvoltarea economică, se preconizează că și necesarul de materiale va crește. Drept urmare va crește și consumul de energie, ceea ce aduce după sine o intensificare a emisiilor de CO₂. Având în vedere că sectorul energetic, precum și toate sectoarele industriale, sunt esențiale pentru dezvoltarea societății moderne, trebuie luate măsuri eficiente pentru a reduce aceste emisii și pentru a limita viitoarele repercusiuni asupra mediului.

Tehnologiile de captare și stocare a dioxidului de carbon (*Carbon Capture and Storage - CCS*) reprezintă o soluție viabilă pentru îndepărtarea dioxidului de carbon din surse staționare mari poluatoare. CCS include separarea CO₂ provenit din gazele de ardere, transportul și stocarea acestuia în condiții supercritice în acvifere marine sau saline, sau injectarea acestuia în rezerve epuizate de petrol pentru recuperare țiteiului (*Enhanced Oil Recovery - EOR*). O altă opțiune ar fi reutilizarea CO₂ separat ca materie primă în alte procese industriale, precum producerea de metanol, uree sau producerea combustibililor sintetici [9]. Separarea CO₂ este aplicată la scară largă în unele procese industriale unde cerințele tehnologice o impun, de exemplu la prelucrarea gazelor naturale, la producerea hidrogenului sau a amoniacului. Cu toate acestea, în cele mai multe cazuri, CO₂ separat este doar eliberat în atmosferă și foarte rar este utilizat în alte procese sau stocat [10]. În plus, tehnologiile actuale de captare a dioxidului de carbon prezintă penalități energetice semnificative, ceea ce duce la costuri ridicate asociate captării. În consecință, noi procese de captare a CO₂ sunt cercetate și dezvoltate în permanență pentru a îmbunătăți eficiența energetică și, în același timp, pentru a crește performanța de captare a CO₂ și a reduce costurile asociate captării. Tehnologiile de tip ciclu chimic sunt un exemplu de astfel de tehnologii inovatoare de captare a dioxidului de carbon, caracterizate de penalitate energetică scăzută și rată ridicată de captare a carbonului. Penalitatea energetică redusă a acestor tehnologii se datorează separării proceselor și potențialului ridicat de recuperare a căldurii reziduale, dat fiind că aceste procese operează la temperaturi ridicate. Conceptul de bază din spatele tehnologiilor de tip ciclu chimic este exploatarea materialelor solide, sub formă de oxizi metalici, ca intermediari de reacție. În acest fel, se evită contactul direct

între combustibil/gaze de ardere și aer și, în consecință, diluarea fluxului de CO₂ cu azot este împiedicată, nemaifind necesară unitatea de separare a aerului (*Air Separation Unit - ASU*) pentru producerea de oxigen. Astfel, penalitatea energetică este limitată în principal la comprimarea CO₂.

Cea mai matură tehnologie de captare a dioxidului de carbon, aplicată în prezent la nivel industrial, se bazează pe absorbția chimică în amine. Drept urmare, procesul de adsorbție pe bază de amine poate fi considerat drept referință pentru compararea performanțelor noile tehnologii emergente pentru captarea dioxidului de carbon.

Descrierea tehnologiilor de captare a CO₂

Captarea CO₂ pe bază de amine

Procesul se bazează pe un ciclu de absorbție-desorbție în care CO₂ este absorbit chimic de solvent într-o coloană de absorbție, urmat de regenerarea solventului bogat în CO₂ cu abur de joasă presiune (3-6 bari și 130-160°C) într-o coloană de desorbție, eliberând CO₂ absorbit [11]. Figura 2 ilustrează schematic procesul de captare cu amine. Gazul de ardere răcit la aproximativ 40°C, este alimentat în secțiunea inferioară a coloanei de absorbție, unde este contactat în contra-curent de solventul proaspăt (regenerat), încălzindu-se treptat pe măsură ce absoarbe CO₂. Solventul bogat în CO₂ este apoi încălzit, printr-un schimbător de căldură, de solventul regenerat provenind de la coloana de desorbție, înainte de a intra în partea superioară a coloanei de desorbție. Aici CO₂ este eliberat prin încălzirea solventului la aproximativ 120°C-140°C cu abur de joasă presiune. Solventul regenerat este apoi pompat înapoi în coloana de absorbție fiind răcit în prealabil până la 40°C, prin intermediul a două schimbătoare de căldură.

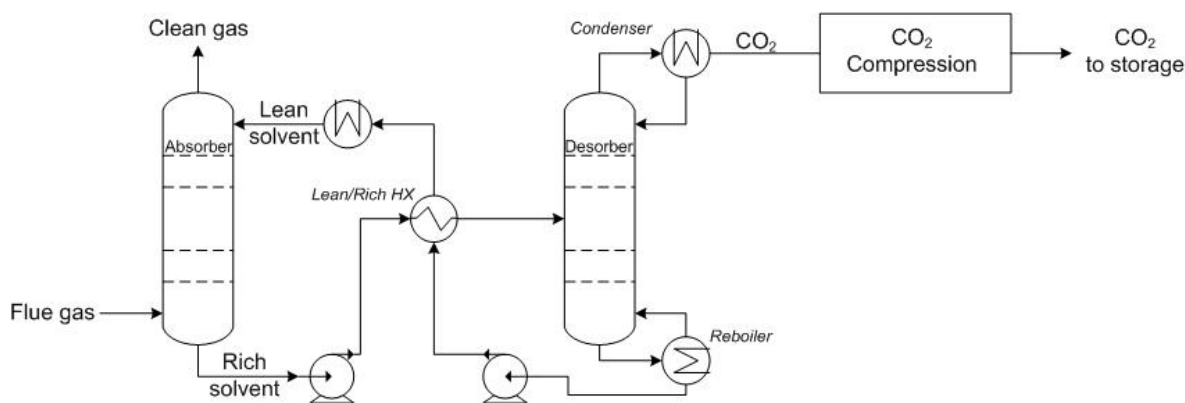


Figura 2. Reprezentare schematică a procesului de captare a dioxidului de carbon pe bază de amine

Tehnologii de tip ciclu chimic

Tehnologiile de tip ciclu chimic utilizează transportatori de oxigen (*Oxygen Carrier - OC*) sau adsorbanți de CO₂ (materiale ce adsorb CO₂) ca intermediari de reacție, separând CO₂ cu o penalitate energetică minimă [12]. Transportatorii de oxigen sunt, de obicei, oxizi metalici capabili să treacă prin mai multe cicluri de

oxidare-reducere, eliberând oxigenul necesar conversiei combustibilului. Înlocuind sursa de oxigen, care altfel ar proveni din aer, diluarea gazelor de ardere cu azot sau utilizarea unei unități de separare a aerului cu consum mare de energie, poate fi evitată, conducând la penalități energetice reduse comparativ cu alte tehnologii de captare a dioxidului de carbon [13]. Adsorbanții de CO₂ cel mai des utilizați sunt sub formă de oxid de calciu (CaO), care reacționează chimic cu CO₂ formând carbonat de calciu (CaCO₃). Acesta este descompus într-un alt reactor, eliberând un flux aproape pur de CO₂; acest tip de tehnologie este cunoscut în literatura de specialitate sub numele de ciclu chimic de calciu (*Calcium Looping* - CaL).

Procesul CaL este aplicat în general într-o configurație post-combustie. O reprezentare schematică a procesului CaL este ilustrată în Figura 3. Tehnologia de CaL se bazează pe reacția reversibilă de carbonatare pentru a capta CO₂ într-un reactor, numit carbonator, și de regenerare a substanței adsorbante într-un alt reactor, numit calcinator, conform reacției R1. Din calcinator se obține un flux de CO₂ pur, nemaifiind necesară aplicarea altor tehnologii suplimentare de separare.



Reacția directă este exotermă, în timp ce reacția inversă (adică descompunerea CaCO₃) este endotermă și necesită un surplus de energie. În majoritatea cazurilor, energia necesară descompunerii carbonatului de calciu este furnizată prin arderea unui combustibil solid sau gazos într-o atmosferă de oxigen pentru a evita diluarea fluxului de CO₂ cu N₂. Oxigenul este obținut dintr-o ASU, care aduce penalități energetice nedorite; cu toate acestea, dimensiunea ASU este de aproximativ o treime din cea utilizată în procesele de captare de tip ox-combustie [12]. Datorită temperaturilor ridicate utilizate (adică 650°C în carbonator și 950°C în calcinator), există un potențial ridicat de recuperare al energiei prin generarea de abur și expandarea acestuia într-o turbină de abur; astfel o parte din penalitatea energetică adusă de ASU poate fi compensată.

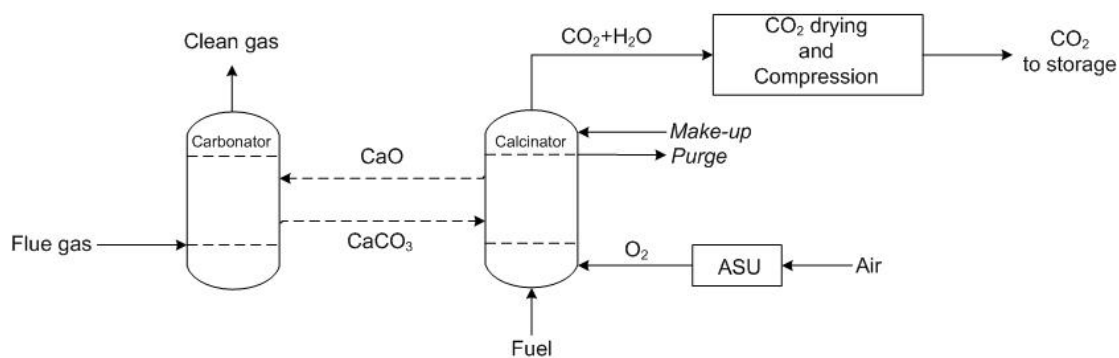


Figura 3. Reprezentare schematică a procesului CaL

Tehnologiile de tip ciclu chimic se pretează și pentru generarea de hidrogen cu separarea in-situ a CO₂, în diferite configurații care pot fi clasificate în două grupe: ciclu chimic de reformare (*engleză: Chmical Looping Reforming* - CLR) și ciclu chimic de hidrogen (*engleză: Chemical Looping Hydrogen production* - CLH). Tehnologiile CLR pot urma diferite abordări, cum ar fi furnizarea de energie termică tehnologiilor

convenționale de reformare, ajustarea condițiilor de operare împreună cu utilizarea unor transportatori de oxigen adecvați pentru a oxida parțial combustibilul și a obține hidrogen, sau combinarea procesului de reformare clasică cu separarea CO₂ cunoscut sub numele de reformare cu adsorbția dioxidului de carbon (*Sorption Enhanced Reforming – SER*). Acesta din urmă fiind luată în considerare pentru evaluare în prezentul studiu.

SER este un sistem integrat care combină într-o singură unitate atât producerea hidrogenului, cât și îndepărtarea CO₂, reducând numărul de etape de proces, precum și temperatura de operare datorită noului echilibru chimic rezultat prin îndepărtarea CO₂. Procesul poate avea loc utilizând două reactoare interconectate în strat fluidizat, după cum se vede în Figura4. În primul reactor (carbonator) H₂ este produs cu separarea in-situ a CO₂, după cum este descris de reacțiile R2 - R4. Deoarece reformarea metanului cu vapori de apă este un proces endoterm, iar atât reacția de carbonatare cât și reacția de conversie a CO cu vapori de apă (*Water-Gas-Shift - WGS*) sunt procese exoterme, cuplarea lor duce la o operare aproape autotermă a carbonatorului.



În al doilea reactor (calcinator), substanța adsorbantă este regenerată eliberând un flux pur de CO₂ (a se vedea reacția R5), care poate fi ulterior comprimat și stocat, la fel ca în procesul CaL original.

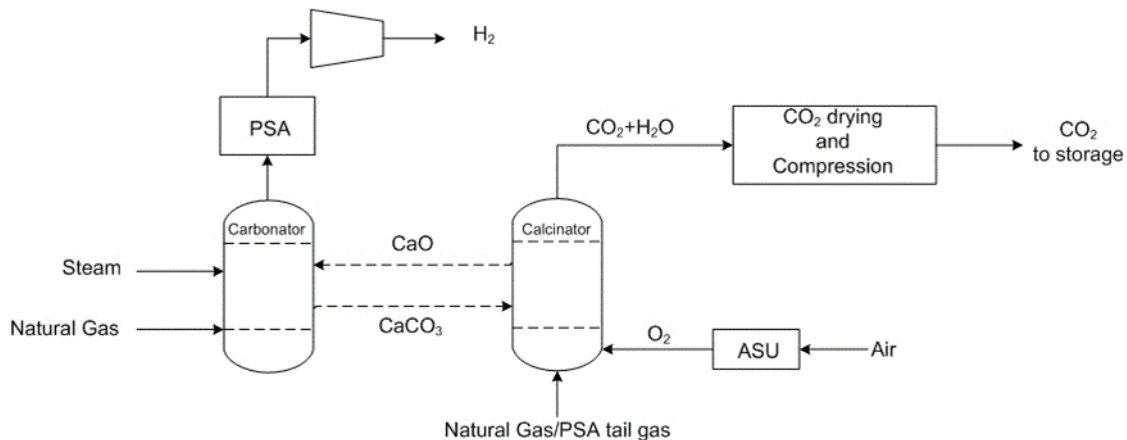


Figura4. Reprezentare schematică a procesului SER folosind adsorbanți pe bază de Ca

Pentru a evita penalitatea energetică cauzată de utilizarea unității de separare a aerului, o soluție ar fi să se combine procesul SER cu un alt proces de tip ciclu chimic (*Sorption Enhanced Chemical Looping Reforming – SECLR*), și de a utiliza căldura generată în urma reacției exoterme de reducere a unui oxid metalic (de exemplu CuO) pentru furnizarea căldurii necesare descompunerii carbonatului de calciu. În acest caz,

configurația de două reactoare, utilizată în tehnologia SER, devine o configurație de trei reactoare, după cum se vede în Figura5. Reacțiile care au loc în carbonator rămân aceleași ca cele descrise de reacțiile R2 - R4. Un nou reactor (numit reactor de aer) este necesar pentru a oxida Cu metallic la CuO potrivit reacției R6. Deoarece această etapă precedă separarea CO₂, aerul poate fi utilizat ca agent oxidant fără riscul diluării cu N₂. Cu toate acestea, deoarece oxidarea cuprului este un proces foarte exoterm, este nevoie de o gestionare atentă a căldurii în reactorul de aer pentru a limita descompunerea CaCO₃, și implicit reducerea ratei de captare a CO₂. Din acest motiv, o parte din fluxul gazos rezultat din reactorul de aer este recirculat, în timp ce restul este expandat generând energie electrică așa cum este prezentat în Figura5.

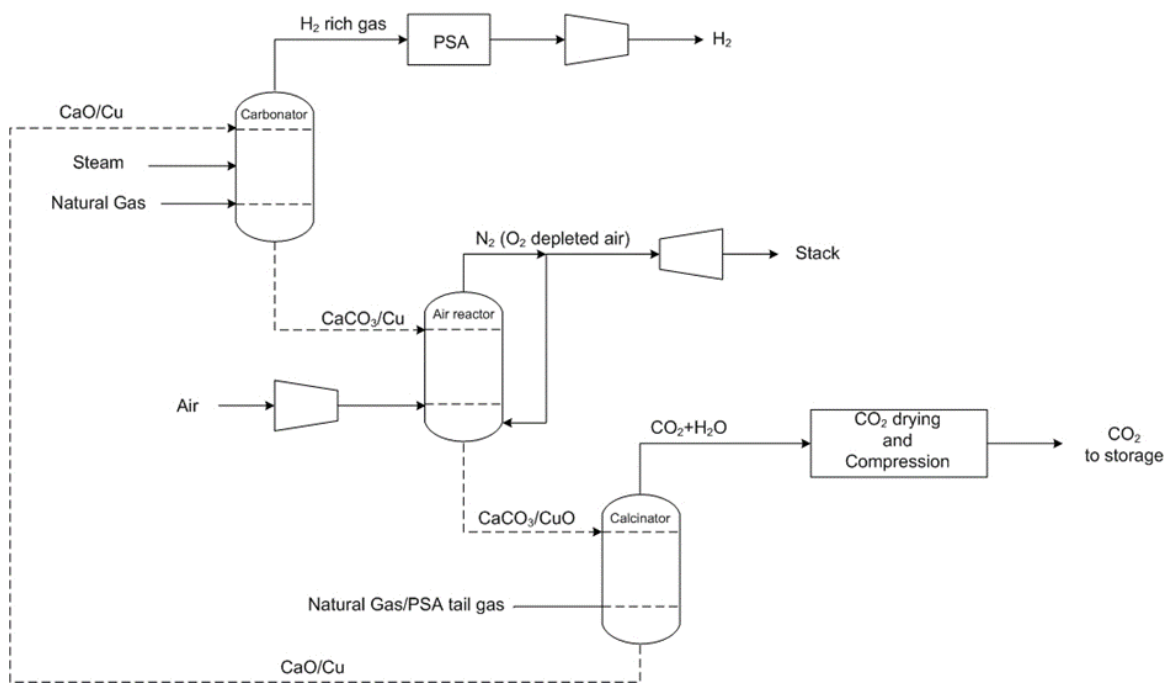
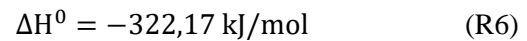
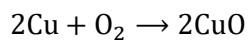


Figura5. Reprezentare schematică a procesului SECLR folosind sistemul Ca-Cu

În cazul SECLR, căldura necesară descompunerii carbonatului de calciu (reacția R5) poate fi furnizată in-situ prin reducerea oxidului metalic pe bază de cupru cu un gaz reductor (de exemplu: gaz natural, gaz de sinteză, gaz provenit de la unitatea de purificare a hidrogenului - PSA). Prin urmare, următoarele reacții au loc în calcinator pe lângă descompunerea CaCO₃:



CLH se bazează de potențialul transportatorilor de oxigen pe bază de fier de a fi oxidați de abur producând hidrogen. Procesul utilizează o configurație cu trei reactoare [14] așa cum este reprezentat schematic în Figura6. Hidrogen de foarte înaltă puritate, potrivit pentru aplicații în celule de combustie, poate fi obținut fără utilizarea reactoarelor WGS sau unități de purificare a gazelor (PSA), integrând în același proces și captarea CO₂ [15]. În primul reactor (numit reactor de combustie), oxidul de fier este redus de la hematit (Fe₂O₃) la magnetit (Fe₃O₄) la wustit (FeO) sau chiar la fier metalic (Fe) [16], potrivit reacțiilor R10 - R12, rezultând un flux pur de CO₂ după condensarea H₂O.



În cel de al doilea reactor (numit reactor de abur) are loc producerea de hidrogen prin oxidarea parțială a transportatorului de oxigen cu abur potrivit reacțiilor R13 și R14.



Oxidarea completă este limitată din punct de vedere termodinamic, fiind necesar un al treilea reactor (numit reactor de aer) pentru a oxida complet Fe₃O₄ la Fe₂O₃ potrivit reacției R15, precum și pentru a închide bilanțul termic rezultând per ansamblu un sistem autoterm.

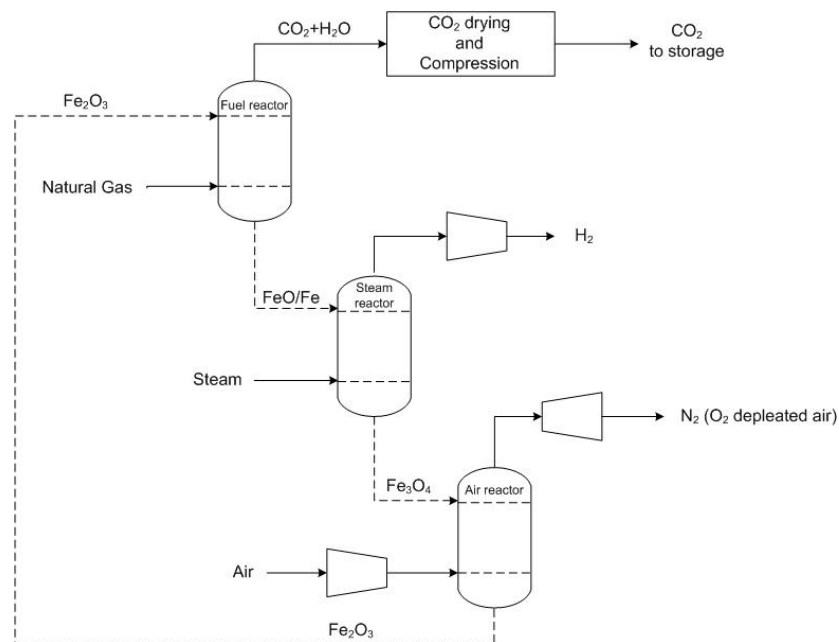


Figura6. Reprezentare schematică a procesului CLH folosind ilmenitul ca transportator de oxigen

Scopul și obiectivele tezei

Scopul prezentei teze este de a evalua performanța tehnologiilor de tip ciclu chimic integrate în procese industriale mari poluatoare și consumatoare de energie, pentru a reduce emisiile de dioxid de carbon, a îmbunătăți eficiența energetică și a reduce costurile asociate captării dioxidului de carbon. Obiectivele urmărite în vederea atingerii scopului propus sunt enumerate mai jos:

1. Studiu extensiv de literatură pentru a evidenția motivația și stadiul actual al cercetării în domeniu;
2. Modelarea și simularea diferitelor procese de tip ciclu chimic aplicate pentru decarbonizarea principalelor procese industriale în vederea obținerii bilanțurilor de materiale și energie, utilizate în calculele specifice evaluărilor economice și de mediu;
3. Integrarea termică utilizând metodologia pinch, în vederea stabilirii cerințelor minime de utilitate rece/caldă ale sistemelor studiate;
4. Evaluarea tehnico-economică a proceselor industriale selectate, integrate cu tehnologii de tip ciclu chimic și compararea acestora cu procesele tehnologice utilizate actual în industrie, cu și fără captarea dioxidului de carbon. Obiectivele propuse pentru indicatorii de performanță sunt o rată de captare a dioxidului de carbon de cel puțin 90% și o îmbunătățire a eficienței energetice de cel puțin 4-6% comparativ cu tehnologiile actuale;
5. Evaluarea impactului asupra mediului al integrării tehnologiilor de captare a CO₂ în procesele industriale selectate și compararea acestora cu procesele actuale de producție.

Sunt evaluate trei procese industriale esențiale, și anume producerea fierului și oțelului, generarea de hidrogen și sinteza amoniacului. Toate aceste procese sunt indispensabile în dezvoltarea societății moderne, însă rutele actuale de producție nu sunt sustenabile.

După cum s-a prezentat anterior în Figura 1, sectorul chimic și petrochimic, împreună cu industria siderurgică, sunt principalii consumatori de energie, precum și principalele surse de emisii de CO₂ ale sectorului industrial. Aproximativ 70% din oțelul produs la nivel mondial se obține utilizând convertizorul cu oxigen (*Blast Furnace-Basic Oxygen Furnace* - BF – BOF), care se bazează foarte mult pe utilizarea combustibililor fosili, în special cărbune, atât ca materie primă, cât și ca și combustibil. Acest lucru rezultă în emisii de CO₂ între 1,6 și 2,2 tone pe tona de oțel produs. Substanțele chimice de larg consum (de exemplu: etilenă, propilenă, benzen, toluen, xilen), amoniacul și metanolul sunt principalele produse ale sectorului chimic și petrochimic, precum și principalii consumatori de energie al acestui sector, având o pondere de aproximativ 73% [4]. Anual, aproximativ 880 de milioane de tone de CO₂ rezultă din producerea substanțelor chimice, din care aproximativ 420 de milioane de tone de CO₂ sunt emise în timpul sintezei amoniacului [6,17]. Amoniacul este utilizat în principal pentru producerea îngrășămintelor, în special uree, reprezentând aproximativ 85% din producția totală de amoniac [18]. Actuala rută de producție a amoniacului se bazează în mod semnificativ pe combustibili fosili, atât ca sursă de energie, cât și ca materie primă, conducând la emisii

de aproximativ 2,5-3 tone de CO₂ pe tona de amoniac produs. Hidrogenul este o materie primă valoroasă utilizată în multe procese chimice, precum procesul de obținere al amoniacului, metanolului, petrochimie, biocombustibili și industria alimentară, având un rol semnificativ și în decarbonizarea sectorului transporturilor [19]. Hidrogenul este produs în principal din resurse fosile, fiind responsabil pentru aproximativ 830 de milioane de tone de CO₂ emise anual [20]. Considerând ruta actuală de producție, și anume reformarea metanului cu vapori de apă (*Steam Methane Reforming* – SMR), sunt emise în atmosferă între 9 și 11 kg CO₂ la producerea unui kg de hidrogen.

Fiecare dintre cele trei procese industriale mari poluatoare și consumatoare de energie propuse sunt evaluate atât din punct de vedere tehnic și economic, cât și din punct de vedere al impactului asupra mediului, pentru a obține o imagine de ansamblu completă asupra celei mai sustenabile alternative de producție.

Metodologia utilizată în cadrul tezei

Metodologia aplicată este prezentată pe scurt în următoarele paragrafe.

Modelare și simulare

Simulatoarele de proces, Aspen Plus și ChemCAD, au fost utilizate pentru a descrie procesele propuse și a obține bilanțurile de materiale și energie utilizate în calculele tehnico-economice și de mediu. Pentru a descrie fenomenele care au loc în procesele propuse, mai multe metode pot fi aplicate în descrierea proceselor chimice; aceste metode includ aspecte termodinamice și proprietățile de transport adecvate care pot fi definite la nivel global pentru întreaga schemă a fluxului tehnologic sau pentru diferite secțiuni ale acesteia, în funcție de tipul de proces descris. În consecință, pentru a modela și simula procesul dorit, diferitele operații unitare sunt conectate și parametrizate pentru a descrie cât mai exact posibil procesele care au loc în sistem.

Evaluare tehnico-economică

Deoarece toate procesele de tip ciclu chimic operează la temperaturi ridicate, recuperarea căldurii reziduale din fluxurile fierbinți ale procesului sau între fluxurile din proces, ori de câte ori este posibil și practic, este de preferat în locul utilizării utilităților calde sau reci, conducând la reducerea emisiilor și a costurilor de operare. Integrarea termică utilizând analiza pinch a fost aplicată pentru a determina necesarul de utilitate, care mai apoi este folosit în calcule economice și de mediu.

Principalii indicatori de performanță calculați pentru a evalua performanța tehnică și economică a studiilor de caz evaluate, sunt descriși în cele ce urmează:

Rata de captare a carbonului (CCR)	$CCR = \frac{[\text{CO} + \text{CO}_2]_{\text{mols in}} - [\text{CO} + \text{CO}_2]_{\text{mols out}}}{[\text{CO} + \text{CO}_2]_{\text{mols in}}}$	(1)
Eficiență energetică netă (η_{el})	$\eta_{el} = \frac{P}{\dot{m}_f \cdot \text{LHV}_f}$	(2)
Rata emisiilor specifice de CO₂	$\text{CO}_2 \text{ specific emission rate} = \frac{\dot{m}_{(\text{CO}_2)\text{out}}}{\text{unit of product (e.g. MW}_e, \text{ kg)}}$	(3)
CO₂ îndepărtat	$\text{CO}_2 \text{ avoided} = \left(1 - \frac{E}{E_{\text{ref}}}\right)$	(4)
Consumul specific de energie primară pentru îndepărtarea CO₂ (SPECCA)	$\text{SPECCA} = \frac{3600 \cdot \left(\frac{1}{\eta_{el}} - \frac{1}{\eta_{el \text{ ref}}}\right)}{E_{\text{ref}} - E}$	(5)
Costul specific al investiției de capital (SCI)	$\text{SCI} = \frac{\text{Total investment cost [MMeuro]}}{\text{Unit of finished product [e.g. kg, t, MW}_e]}$	(6)
Costul îndepărtării CO₂	$\text{CO}_2 \text{ avoidance cost} = \frac{\text{LPC}_{\text{Capture}} - \text{LPC}_{\text{No capture}}}{\text{CO}_2 \text{ emissions}_{\text{No capture}} - \text{CO}_2 \text{ emissions}_{\text{Capture}}}$	(7)
Costul de captare al CO₂	$\text{Cost of CO}_2 \text{ removal} = \frac{\text{LPC}^*_{\text{Capture}} - \text{LPC}^*_{\text{No capture}}}{\text{CO}_2 \text{ captured}}$	(8)

Unde:

P este puterea electrică netă în [MW_e];

\dot{m}_f este debitul masic al combustibilului în [kg/s];

LHV_f este puterea calorică netă a combustibilului în [MJ/kg_{combustibil}];

$\dot{m}_{(\text{CO}_2)\text{out}}$ este debitul masic al emisiilor de CO₂ în [kg/s];

E este rata specifică de emisii de CO₂ a instalației investigate;

E_{ref} este rata specifică de emisii de CO₂ a instalației de referință fără captarea dioxidului de carbon;

$\eta_{el \text{ ref}}$ este eficiența electrică netă a instalației de referință fără captarea dioxidului de carbon;

LPC este costul de producție [monedă/unitatea de produs valoros];

LPC* este costul de producție, excluzând costul asociat transportului și stocării CO₂ [monedă/unitatea de produs valoros];

CO₂ emission se referă la emisiile specifice de CO₂ ale instalației [t_{CO2}/unitate de produs valoros];

Indicii Capture/No capture se referă la instalația cu și fără captarea dioxidului de carbon.

Atunci când se analizează diferite procese, un indicator economic reprezentativ este prețul de vânzare al produsului valoros. Acest cost este influențat de mulți factori care sunt supuși variațiilor anuale (de exemplu, costul materiilor prime), drept urmare, în majoritatea evaluărilor economice, se calculează un cost de producție (*Levelized Production Cost* - LPC), reprezentând costul anual care produce aceeași valoare prezentă a investiției (*Net Present Value* - NPV) ca un flux de costuri variabile de la an la an pe o durată de viață determinată a instalației [21]. LPC este util în special atunci când se compară diferite tehnologii, precum și diferite costuri de investiții de capital și de operare [22]. Se obține utilizând funcția Goal Seek implementată în Microsoft Excel, în cazul în care NPV=0. NPV este un criteriu economic care măsoară profitul unui proiect luând în considerare valoarea banilor în funcție de timp (ceea ce înseamnă că banii câștigați mai devreme într-un proiect sunt mai valoroși decât cei obținuți ulterior, deoarece pot fi reinvestiți producând venituri) [23,24]. NPV poate fi estimată utilizând ecuația 9 [25], care exprimă suma fluxului de numerar anual cumulat acoperind întreaga durată de viață a proiectului.

$$NPV = \sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1+i)^n} \quad (9)$$

Unde:

- t este durata de viață a proiectului în ani;
- n reprezintă un anumit an din durata de viață a proiectului;
- CF_n este fluxul de numerar estimat în anul n;
- i reprezintă rata dobânzii.

Pentru studiile de caz care integrează CCS, se calculează și alți indicatori economici. Cel mai utilizat indicator economic, raportat în general în proiectele de CCS, este costul îndepărtării CO₂. Este o măsură a costului mediu de reducere a emisiilor atmosferice de CO₂ cu o unitate, furnizând în același timp aceeași cantitate de produs util ca o instalație de referință fără CCS [26]. Acesta trebuie să includă și costul asociat transportului și stocării CO₂, deoarece emisiile de CO₂ nu sunt considerate a fi îndepărtate din atmosferă, decât în cazul în care CO₂ separat este stocat [21]. Costul îndepărtării CO₂ poate fi evaluat folosind ecuația 7. Acesta coincide cu taxa pe carbon, exprimată ca și costul raportat la tona de CO₂ emis pentru care costul produsului valoros din instalația de referință fără CCS devine același cu cel cu CCS [21].

Un alt indicator economic pentru proiectele de CCS este costul captării CO₂, cuantificat prin aplicarea ecuației 8 [21]. Costul captării CO₂ evaluează fezabilitatea economică aplicării tehnologiilor de captare a CO₂ în comparație cu prețul de piață al CO₂, considerat un bun industrial [26]. Spre deosebire de costul îndepărtării CO₂, costurile asociate transportului și stocării CO₂ nu sunt incluse în evaluarea costului captării CO₂ [21].

Analiza ciclului de viață (LCA)

LCA evaluează impactul asupra mediului al unui produs, proces sau serviciu pe baza unei anumite funcții luând în considerare toate etapele ciclului de viață ale produsului/procesului. În conformitate cu definițiile furnizate de Organizația Internațională de Standardizare (ISO) [27,28], LCA constă din patru etape, definite în cele ce urmează:

- 1) Definierea obiectivului și a domeniului de aplicare – precizează în mod clar și neechivoc motivul pentru realizarea studiului și definește obiectivele și domeniul de aplicare al studiului. În această etapă se determină o serie de elemente esențiale, precum funcția sistemului, unitatea funcțională la care vor fi raportate rezultatele, frontierele sistemului, ipotezele și limitările studiului [27,28].
- 2) Analiza inventarului ciclului de viață (*Life Cycle Inventory - LCI*) – cuantifică schimbul de materiale (de exemplu: resurse și emisii) între sistemul inclus în frontierele considerate și mediu [29].
- 3) Evaluarea impactului de mediu pe ciclul de viață (*Life Cycle Impact Assessment - LCIA*) – evaluează impactul asupra mediului pe baza influenței materialelor inventariate asupra mediului. Indicatorii de impact asupra mediului, care corespund celor două metode de evaluare a impactului asupra mediului aplicate în studiul curent (și anume CML2001 și ReCIPe), sunt detaliați în Tabelul 1.
- 4) Interpretarea rezultatelor – oferă un set de concluzii, împreună cu limitările studiului și recomandări bazate pe problemele identificate [27]. Interpretarea rezultatelor ciclului de viață depinde în mod semnificativ de acuratețea, caracterul complet și coerența rezultatelor [30]. Diferite analize de sensibilitate pot fi aplicate pentru a identifica principalii contribuitori la fiecare indicator de impact asupra mediului.

Tabelul 1. Descrierea indicatorilor de impact asupra mediului pentru metodele CML2001 și ReCIPe

Indicator de impact asupra mediului	Caracterizarea	Date relevante privind LCI
Potențial de încălzire globală (GWP)	Creșterea concentrațiilor gazelor cu efect de seră în atmosferă, provocând creșterea temperaturii de la suprafața Pământului. Zonă globală de impact.	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, CFC, HCFC, HFC, CCl ₄
Potențial de acidifiere (AP)	Reducerea pH-ului în solurile naturale ca urmare a impactului poluanților acidifianti. Zonă geografică regională sau locală de impact.	SO _x , NO _x , HCl, HF, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ S, NH ₃
Potențial de eutrofizare (EP) / Potențial de eutrofizare a apei dulci (FEP)	Îmbogățirea excesivă a apei cu elemente nutritive pe bază de azot și fosfor. Zonă geografică regională sau local de impact.	Nutrienți ce conțin N și P
Potențialul de epuizare a stratului de ozon (ODP)	Creșterea radiațiilor UV care duce la subțierea stratului de ozon datorită substanțelor care distrug stratul de ozon. Arie geografică globală de impact.	CFC, HCFC, haloni, CCl ₄ , CH ₃ Br
Potențial de epuizare a resurselor fosile (ADP _{fossil} /FDP) / Potențial de epuizare al resurselor minerale (MDP)	Reducerea resurselor fosile/gradului minereurilor din cauza exploatării excesive; indisponibilitate pentru generațiile viitoare; Zonă geografică globală/regională/locală de impact.	Extracția resurselor fosile / Extracția resurselor minerale
Potențial de creare a ozonului fotochimic (PCOP) / Potențialul de formare a oxidanților fotochimici (POFP)	Se referă la formarea compușilor chimici reactivi, precum ozonul, prin acțiunea razelor solare asupra anumitor poluanți atmosferici primari. Zonă geografică regională sau locală de impact.	NO _x , VOC inclusiv CH ₄ , CO
Potențialul de toxicitate umană (HTP)	Se referă la impactul substanțelor toxice prezente în mediu asupra sănătății umane. Zonă geografică regională/locală de impact.	Substanțe toxice emise în mediu datorită activităților umane
Potențial de ecotoxicitate acvatic (FAETP/FETP) /Potențial de ecotoxicitate terestră (TEP/TETP)	Se referă la impactul substanțelor toxice asupra ecosistemelor acvatice/terestre. Zonă geografică regională/locală de impact.	(de exemplu metale grele, VOC, PM10, pesticide,
Potențial de ecotoxicitate acvatică marină (MAETP)	Impactul asupra mediului marin prin creșterea aportului de metale în oceane. Zonă geografică regională sau locală de impact.	nămoluri de epurare)

Studii de caz

Producerea fierului și oțelului

Industria siderurgică este unul dintre cele mai importante sectoare industriale, având un rol vital în dezvoltarea economică și satisfacerea nevoilor societății, oferind servicii în domenii vaste, precum construcții, industria automobilistică, producerea de echipamente mecanice și electrice, produse metalice și aparate casnice.

La nivel global, oțelul este produs utilizând două rute tehnologice diferite. În prima rută, utilizând convertizorul cu oxigen, oțelul este produs prin reducerea minereului de fier într-un furnal (*Blast Furnace* - BF) urmat de prelucrarea primară a oțelului (*Basic Oxygen Furnace* - BOF), denumită și "oțelărie integrată". În cea de-a doua rută, producerea oțelului are loc prin topirea de fier vechi sau a altor înlocuitori de fier, cum ar fi minereu de fier pre-redus (*Direct Reduced Iron* - DRI) sau fonta brută, într-un convertizor cu arc electric (*Electric Arc Furnace* - EAF) [31] cunoscută și sub numele de "minioțelării" [32]. Această rută de fabricare a oțelului este utilizată în principal în țările cu resurse abundente de gaze naturale, nefiind atât de aplicată în Europa [33]. Literatura de specialitate raportează emisii între 1,6 și 2,2 $t_{CO_2}/t_{oțel}$ utilizând ruta BF-BOF, în timp ce ruta EAF emite între 0,6 și 0,9 $t_{CO_2}/t_{oțel}$ utilizând fier vechi și între 1,4 și 2 $t_{CO_2}/t_{oțel}$ atunci când DRI este utilizat [34]. Deși ruta EAF prezintă emisii de CO_2 mai reduse în comparație cu ruta BF-BOF, trebuie evidențiat faptul că cele două rute de producție nu sunt comparabile din cauza materiilor prime diferite folosite, a calității oțelului și a produselor obținute. Ruta BF-BOF este ruta predominantă de fabricare a oțelului, reprezentând aproximativ 70% din producția mondială de oțel [35].

Producerea oțelului într-o oțelărie integrată, sub formă de rolă laminată la cald (*Hot Rolled Coil* - HRC), se obține printr-o succesiune de procese. Aproximativ 95% din totalul emisiilor directe de CO_2 provenite din fabricarea oțelului prin ruta BF-BOF provin de la centrala electrică (46,98%), cuptoarele de încălzire a aerului (20,80%), sinterizarea minereului de fier (13,97%), instalația de cocsificare (9,28%) și cuptorul de var (3,42%) [31].

Reducerea emisiilor de CO_2 poate fi realizată prin creșterea eficienței energetice și/sau adoptarea tehnologiilor de CCS. Îmbunătățirea eficienței energetice și aplicarea tehnologiilor cu consum redus sau recuperarea de energie (de exemplu: stingerea uscată a cocsului și turbina de recuperare la presiune ridicată) pot fi considerate drept soluții pe termen scurt. O reducere de 60% a consumului de energie pe tona de oțel a fost deja obținută în ultimii 50 de ani, prin aplicarea tehnologiilor disponibile, ceea ce face dificilă îmbunătățirea ulterioară [5]. Potențiale noi tehnologii de fabricare a oțelului, cu o amprentă redusă de carbon, au fost deja propuse în literatura de specialitate, inclusiv prin reutilizarea CO_2 . În Europa, tehnologia de topire Hlsarna, dezvoltată în cadrul proiectului *Ultra-Low CO_2 Steelmaking* (ULCOS), a fost testată cu succes la nivel pilot [36]. În Japonia, proiectul de cercetare și dezvoltare COURSE50 se îndreaptă spre testarea la nivel pilot [37]. Cu toate acestea, pentru a reduce în mod semnificativ emisiile de CO_2 din industria siderurgică, în vederea

îndeplinirii obiectivelor propuse până în 2050 (de limitare a creșterii temperaturii medii globale sub 2°C), trebuie adoptate soluții eficiente pe termen lung, cum ar fi creșterea utilizării energiei provenite din surse regenerabile în procesele de fabricare a oțelului, dezvoltarea și integrarea tehnologiilor de CCS.

Literatura de specialitate propune integrarea tehnologiilor de captare a CO₂ în configurație post-combustie ca fiind alegerea cea mai potrivită pentru decarbonizarea industriei siderurgice. Sunt evaluate diferite tehnologii de captare a CO₂, absorbția chimică pe bază de amine fiind opțiunea cea mai investigată, din moment ce este cea mai matură tehnologie de captare a CO₂ aplicată la nivel industrial [31].

În prezent, nu există date în literatura de specialitate privind analiza ciclului de viață a unei oțelării care să ia în considerare și impactul asociat aplicării CCS, evaluând contribuția unității de captare a CO₂ și a etapei de transport și stocare a CO₂. Au fost efectuate diverse studii de caz privind evaluarea impactului asupra mediului al producerii oțelului în diferite regiuni ale lumii, precum Polonia [38] și Turcia [39], printre cele mai recente, concentrându-se doar pe contribuția proceselor de producție a oțelului. Un studiu mai cuprinzător a fost efectuată de *World Steel Association* (WSA) [40] care ia în considerare și procesele din amonte, precum procurarea materiilor prime.

Scopul studiului efectuat în acest capitol este de a evalua din punct de vedere tehnico-economic și de mediu, aplicarea a două tehnologii diferite de captare a CO₂ în vederea decarbonizării unei oțelării integrate specifice Europei de Vest, având o capacitate de producție anuală de 4 milioane de tone de HRC. O astfel de oțelărie este descrisă în detaliu într-un raport pregătit de IEAGHG [31] care este utilizat drept referință pentru bilanțurile de materiale și energie ale oțelăriei. Tehnologia CaL este tehnologia de tip ciclu chimic selectată pentru evaluare. Performanța oțelăriei cuplate cu tehnologia de captare de tip CaL va fi comparată cu cele ale oțelăriei fără captare de CO₂ (reprezentând cazul de referință fără captare), precum și cu oțelăria cuplată cu tehnologia de captare a CO₂ bazată pe absorbția în amine (reprezentând cazul de referință cu captare). Principalele rezultate ale acestui studiu de caz pot contribui la alegerea tehnologiei potrivite pentru decarbonizarea industriei siderurgice prin evaluarea compromisului dintre reducerea emisiilor și costuri.

Sunt investigate două scenarii de captare a CO₂, rezultând în următoarele cazuri:

Cazul 1. Oțelărie integrată fără CCS (caz de referință fără captare);

Cazul 2. Oțelărie integrată cu captarea CO₂ (din două surse) aplicând MEA (monoetanol amină);

Cazul 3. Oțelărie integrată cu captarea CO₂ (din patru surse) aplicând MEA (monoetanol amină);

Cazul 4. Oțelărie integrată cu captarea CO₂ (din două surse) aplicând CaL;

Cazul 5. Oțelărie integrată cu captarea CO₂ (din patru surse) aplicând CaL.

Scenariul 1: CO₂ este captat din două surse: cuptoarele de încălzire a aerului și unitatea de producere a aburului pentru cazurile cu absorbție chimică în MEA (Cazul 2 și Cazul 3) și cuptoarele de încălzire a aerului și centrală electrică pentru cazurile CaL (Cazul 4 și Cazul 5);

Scenariul 2: CO₂ este captat din patru surse: pe lângă sursele luate în considerare în Scenariul 1, CO₂ este captat și din emisiile provenite de la instalația de cocsificare și cuptorul cu var.

Un raport pregătit și publicat de IEAGHG [31] a fost utilizat ca punct de pornire pentru acest studiu. Din raportul specificat au fost luate valorile specifice bilanțurilor de materiale și energie care descriu instalația siderurgică fără CCS, precum și în cazul captării CO₂ utilizând absorbția chimică pe bază de amine. În ceea ce privește scenariile de caz aplicând tehnologia CaL, bilanțurile de materiale și energie au fost obținute în urma modelării și simulării procesului.

Integrarea sistemului de captare în configurație post-combustie pe bază de amine (și anume Cazul 2 și Cazul 3) în oțelăria de referință fără captare, aduce anumite modificări centralei electrice. Datorită consumului crescut de abur necesar regenerării solventului, este nevoie de o turbină de abur pentru a satisface necesarul de abur. Gazele provenite de la oțelărie, utilizate pentru generare de electricitate în cazul de referință fără captare, sunt utilizate în acest caz pentru a genera abur în unitatea de generare a aburului. O centrală electrică de tip ciclu combinat pe bază de gaz natural (*Natural Gas Combined Cycle - NGCC*), bazată pe o turbină cu gaz clasa E, este utilizată în acest caz pentru a satisface necesarul de energie electrică al oțelăriei [31].

Toate celelalte procese relevante pentru producerea de HRC nu suferă modificări în comparație cu oțelăria de referință fără CCS. Același lucru este valabil și pentru Cazul 4 și Cazul 5 în care CaL este utilizat ca tehnologie de captare a CO₂. În aceste cazuri, pentru generarea de energie electrică se folosește un ciclu combinat (*Gas Turbine Combined Cycle - GTCC*) utilizând gazele provenite de la oțelărie drept combustibil, reprezentând o configurație îmbunătățită a centralei electrice, față de cea folosită în oțelăria de referință fără CCS, având o eficiență energetică mai ridicată [31]. În comparație cu cazurile de referință de captare cu amine, unitatea de producere a aburului nu este necesară, însă, este nevoie de o unitate de separare a aerului pentru generarea oxigenului utilizat în calcinator, fiind necesar un aport suplimentar de energie. Cu toate acestea, datorită potențialului ridicat de recuperare a energiei, acest consum suplimentar de energie este acoperit în totalitate după cum arată și rezultatele din Tabelul Tabelul 2. Mai mult, se obține un surplus de energie electrică, care se consideră a fi exportat în scenariile analizate. Acest lucru a condus la rezultate favorabile atât din punctele de vedere economic, cât și de impact asupra mediului.

Îndreptându-ne atenția asupra consumului de gaze naturale (vezi Tabelul 3), în comparație cu cazurile de captare pe bază de amine, se observă o reducere de 20,5% pentru sistemul CaL în Scenariul 1 și o diferență neglijabilă de 0,03% în Scenariul 2.

Tabelul 2. Principalii indicatori tehnici obținuți pentru cazurile de captare cu CaL evaluate

Indicatori	Unități de măsură	Cazul 4	Cazul 5
Gaz natural în calcinator	kg/h	38300,00	63320,21
LHV	MJ/kg	46,49	
Energia termică a gazului natural (A)	MW _{th}	494,63	817,76
Producția brută de energie electrică (B)	MW _e	219,17	277,82
Consumul total de energie auxiliară (C)	MW _e	111,41	151,63
ASU	MW _e	29,34	48,34
Pompe	MW _e	4,33	5,12
Uscarea și comprimarea CO ₂	MW _e	77,74	98,18
Putere netă (D=B-C)	MW _e	107,76	126,19
CCR	%	95,00	95,00

Puterea calorică netă – LHV

Tabelul 3. Consumul de gaze naturale în unități auxiliare, cu excepția unităților de producție a oțelului

Consumul de gaze naturale	Unități de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4	Cazul 5
Centrală electrică	GJ/t _{HRC}	0,85	3,62	3,93	-	-
Unitate de generare a aburului	GJ/t _{HRC}	-	0,57	1,59	-	-
CaL	GJ/t _{HRC}	-	-	-	3,34	5,52

Analizând rezultatele analizei economice, în ambele scenarii de captare evaluate, s-a observat o reducere a costului specific al investiției de capital pentru cazurile tehnologiei CaL, de 6,45%, respectiv 9,51% comparativ cu sistemul de captare a CO₂ de referință (a se vedea Figura 7). Pe de altă parte, în cazul costurilor de operare și mentenanță (O&M), doar în Scenariul 1 se obține o reducere (1,49 %), în timp ce în Scenariul 2 s-a observat o creștere neglijabilă mai mică de 0,1%.

Analiza de profitabilitate raportată în Tabelul 4 prezintă un cost de producție al oțelului (LCOS) mai mare în ambele scenarii de captare comparativ cu prețul de producție al oțelului obținut în cazul fără captare. Acest lucru era de așteptat, din moment ce integrarea CCS aduce un consum suplimentar de energie și materiale. Cea mai mică creștere a LCOS, de aproximativ 22%, a fost observată în cazul aplicării tehnologiei CaL în Scenariul 1 (captarea CO₂ din 2 surse). În ambele scenarii de captare, LCOS a arătat o valoare redusă în cazul tehnologiei CaL, cu 4,5% în Scenariul 1, respectiv 3,8% în Scenariul 2, îndepărtând în același timp cu aproximativ 15% mai mult CO₂. O observație interesantă este faptul că s-au obținut costuri similare de producție al oțelului pentru cazurile de captare a CO₂ pe bază de amine în Scenariul 1 (544,06 €/t_{HRC}), respectiv CaL în Scenariul 2 (545,29 €/t_{HRC}), dar cu o diferență semnificativă în rata de îndepărtare a CO₂ de 50% față de 75%. Un indicator economic important, atunci când vorbim despre CCS, este costul de îndepărtare al CO₂. În ambele scenarii de

captare, s-a observat o reducere a costului de îndepărtare al CO₂ pentru sistemul CaL de 37,3%, respectiv 33,0%. Evaluarea tuturor indicatorilor de performanță economici, conduce la concluzia că aplicarea tehnologiei CaL pentru decarbonizarea industriei siderurgice, este mai atractivă din punct de vedere economic decât tehnologia de captare de referință bazată pe amine.

Tabelul 4. Analiza de profitabilitate a cazurilor de producere al oțelului

	Unități de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4	Cazul 5
LCOS	€/t _{HRC}	424,96	544,06	566,81	519,58	545,29
CO ₂ îndepărtat	%	-	50,00	60,00	63,00	75,00
Costul îndepărtării CO ₂	€/t _{CO2}	-	115,47	114,13	72,41	76,47
LCOS*	€/t _{HRC}	424,96	428,34	501,05	456,98	475,01
Costul captării CO ₂	€/t _{CO2}	-	55,64	61,22	24,51	31,81

*fără costuri de transport și stocare a CO₂

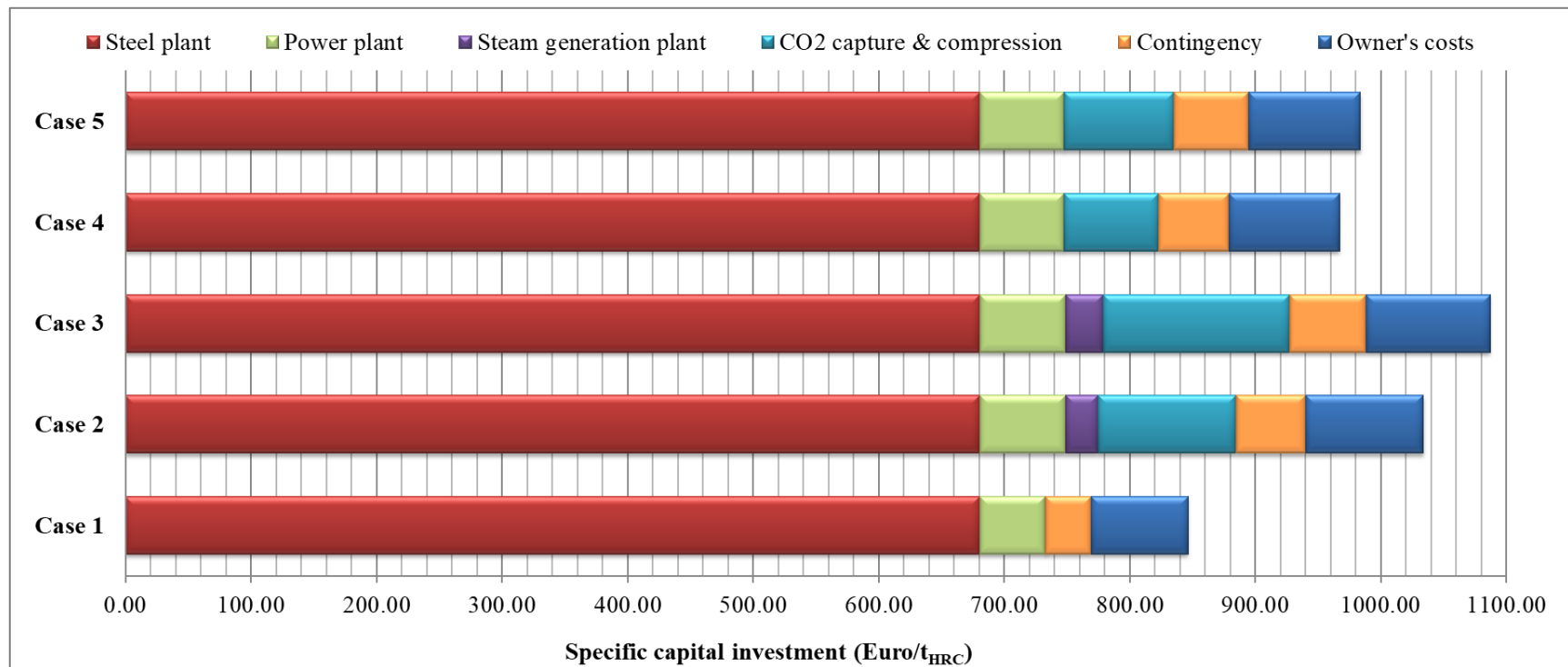


Figura7. Costul specific al investiției de capital al unei oțelării integrată fără și cu CCS

Scopul prezentului studiu LCA este cuantificarea și evaluarea impactului asupra mediului al producerii oțelului fără/cu captarea CO₂. Funcția sistemului evaluat este producția a 4 milioane de tone de HRC pe an; astfel, unitatea funcțională propusă este de o tonă de HRC. Se urmărește efectuarea unui studiu LCA care să acopere toate etapele de producție, de la extracția materiilor prime din pământ la obținerea produsului finit (HRC) gata de expediție de la oțelărie, după cum este ilustrat în Figura8.

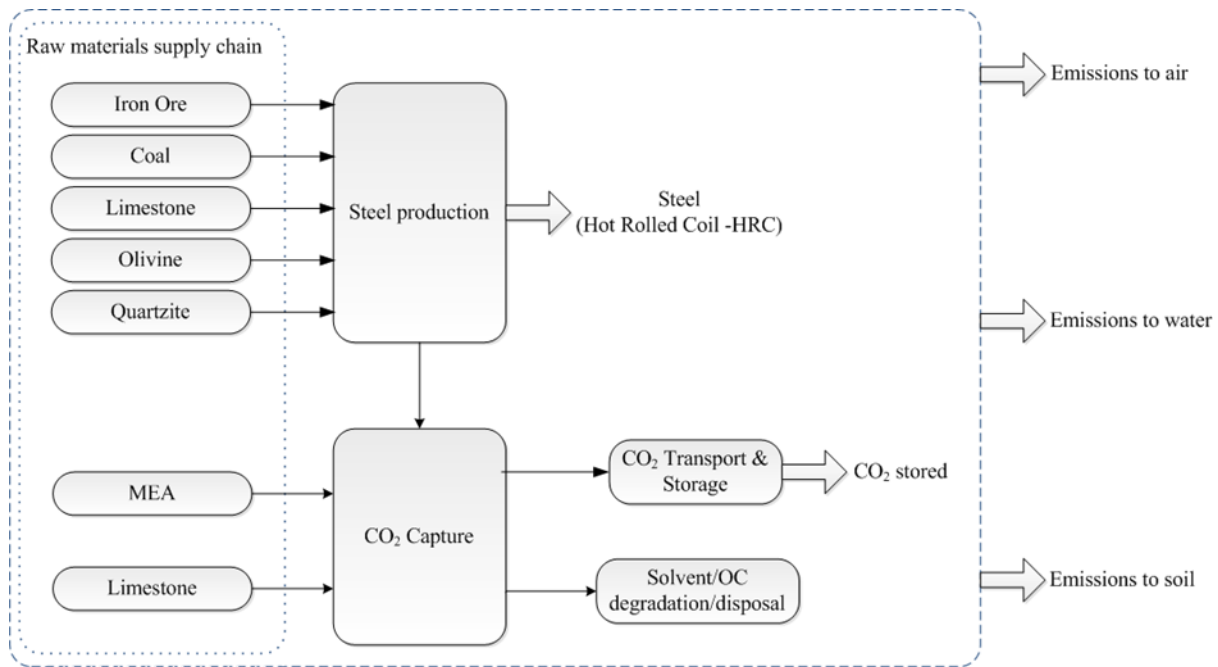


Figura8. Frontierele sistemului

Metoda CML2001, implementată în software-ul GaBi [41], a fost aplicată pentru evaluarea impactului asupra mediului în prezentul studiu LCA. Rezultatele evaluărilor de mediu pentru toate cazurile evaluate sunt rezumate în Tabelul 5 [42].

Din punct de vedere al impactului asupra mediului, integrarea tehnologiilor CCS duce la o reducere semnificativă a indicatorului GWP de 48,0%-57,8% pentru sistemul de captare pe bază de amine și de 64,5%-75,7% în cazul tehnologiei CaL în cele două scenarii de captare evaluate. Pe de altă parte, analizând restul indicatorilor de impact asupra mediului, s-a observat o creștere mai mult sau mai puțin semnificativă în comparație cu scenariul de referință fără captare. Această creștere a fost cauzată de procese care nu sunt prezente în oțelăria fără captare, precum centrala electrică de tip NGCC în cazurile de captare de referință, consumul suplimentar de gaze naturale și energie electrică pentru secțiunile de captare și transport a CO₂.

S-a constatat că influența lanțului de aprovizionare cu solvenți/adsorbanți și degradarea/depozitarea acestora are un impact redus asupra rezultatelor de mediu, cu excepția unor indicatori de impact asupra mediului în cazul absorbției cu amine. Figura9 ilustrează diferența relativă dintre valorile prezentate în Tabelul

5 și valorile ce includ și procesele corespunzătoare producerii și degradării/depozitării solventului/substanței adsorbente.

Tabelul 5. Rezultatele analizei LCA conform metodei CML2001

Indicatori	Unități de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4	Cazul 5
GWP	kg CO ₂ eq./t _{HRC}	2127,72	1106,86	897,83	754,34	516,20
AP*10 ²	kg SO ₂ eq./t _{HRC}	16,00	24,40	25,20	18,30	19,60
EP*10 ²	kg PO ₄ ³⁻ eq./t _{HRC}	4,08	5,80	5,96	4,40	4,55
ODP*10 ¹⁰	kg R11 eq./t _{HRC}	12,88	13,03	13,05	13,03	13,08
ADP _{fossil}	MJ/t _{HRC}	5332,39	9269,82	9615,70	7664,03	9633,70
FAETP*10 ²	kg 1,4 DCB eq./t _{HRC}	28,80	34,30	34,90	30,60	31,60
HTP	kg 1,4 DCB eq./t _{HRC}	4,43	7,71	8,01	4,77	4,90
PCOP*10 ²	kg etilenă eq./t _{HRC}	1,00	2,66	2,80	1,36	1,61
TEP*10 ¹	kg 1,4 DCB eq./t _{HRC}	1,27	1,38	1,40	1,34	1,37
MAETP	kg 1,4 DCB eq./t _{HRC}	4744,96	5559,04	5690,17	5577,64	5840,75

În cazul tehnologiei de captare bazate pe amine, indicatorii HTP, EP, AP și, într-o măsură mai mică, PCOP sunt puternic influențați de producerea și degradare solventului utilizat. Pe de altă parte, posibilitatea de a recicla substanța adsorbantă uzată, rezultat din tehnologia de captare CaL, în producerea cimentului, duce la reducerea emisiilor, în special în cazul indicatorilor de impact asupra mediului ADP, GWP, HTP și PCOP; în același timp, extracția suplimentară de calcar are un impact negativ asupra indicatorilor MAETP, TEP și într-o mică măsură ODP, în special energia electrică utilizată pentru extracție.

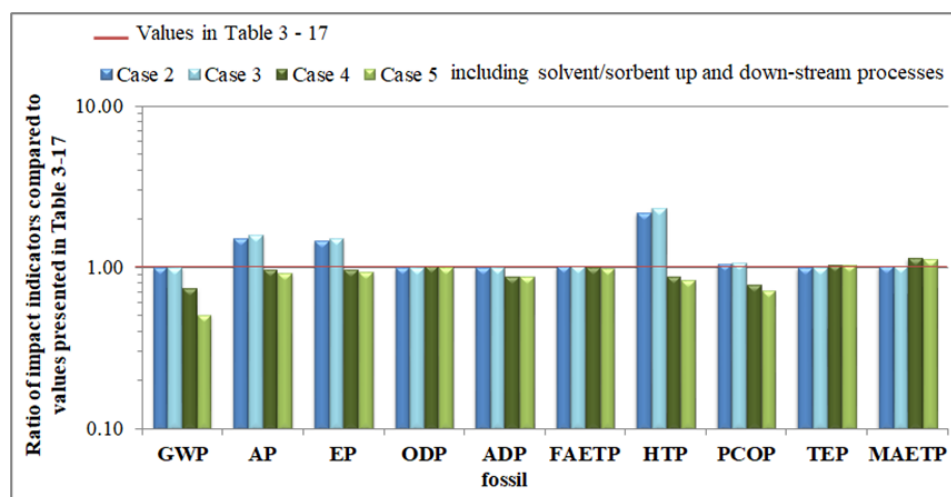


Figura9. Influența lanțului de aprovizionare cu solvenți/adsorbanți și a proceselor de degradare/depozitare în comparație cu valorile prezentate în Tabelul 5 (Table 3- 17 in teză)

Considerând influența tuturor proceselor incluse în frontierele sistemului în compararea celor două tehnologii de captare, s-a observat că dintr-un număr total de zece indicatori de impact asupra mediului, șapte dintre ei prezintă valori mai mici în cazul în care tehnologia CaL este utilizată pentru captarea CO₂, în intervalul de 11,7%-74,9% pentru Scenariul 1, respectiv, 12,3%-78,1% pentru Scenariul 2. În consecință, se poate concluziona că adoptarea tehnologiei CaL pentru decarbonizarea industriei siderurgice, reprezintă o ruta tehnologică mai ecologică. Comparând tehnologia CaL în cele două scenarii de captare cu tehnologia de captare de referință, s-a observat că în Scenariul 1 se obțin variații mai mici ale indicatorilor de impact asupra mediului evaluați, chiar dacă în ceea ce privește indicatorul GWP, în Scenariul 2 se obțin valori mai reduse din moment ce mai mult CO₂ este îndepărtat (63% față de 75%).

Generarea hidrogenului

Principalul consumator de hidrogen este reprezentat de sectorul industrial, fiind o materie primă valoroasă în multe procese chimice, precum producerea amoniacului, metanolului, petrochimie, biocombustibili și industria alimentară [19]. În contextul economiei hidrogenului, acesta are potențialul de a juca un rol semnificativ în decarbonizarea sectorului transporturilor odată cu dezvoltarea celulelor de combustie. În plus, hidrogenul poate fi utilizat și ca sursă de energie, emițând doar vapori de apă în timpul arderii sale (la punctul de utilizare), precum și o opțiune promițătoare de stocare a energiei provenite din surse regenerabile [43]. Așadar, pentru ca economia hidrogenului să prospere, hidrogenul trebuie obținut prin procese eficiente din punct de vedere energetic, cu emisii scăzute de dioxid de carbon și sustenabile [44]. În plus, costul de producție al hidrogenului trebuie să fie competitiv cu tehnologiile actuale pentru a înlocui combustibilii fosili [45].

La nivel industrial, hidrogenul este obținut în principal din resurse fosile (96%), și doar o mică parte (4%) este produs prin electroliza apei [46], fiind responsabil pentru aproximativ 830 de milioane de tone de CO₂ emise anual [20]. Reformarea metanului cu de vapori de apă (*Steam Methane Reforming* - SMR) este cea mai matură și aplicată cale de producere a hidrogenului, fiind, de asemenea, și cea mai convenabilă din punct de vedere economic comparativ cu alte rute de producție a hidrogenului din resurse fosile (de exemplu: gazificarea cărbunelui) sau regenerabile (de exemplu: electroliza apei) [47,48]. Cu toate acestea, SMR emite în jur de 9-11 kg CO₂ pentru fiecare kg de H₂ produs [49]. În consecință, producerea hidrogenului trebuie să fie însoțită de captarea dioxidului de carbon pentru reducerea emisiilor. Această opțiune este deja pusă în practică în diferite locații din întreaga lume, precum *Port Arthur Project* în SUA, *Quest Project* în Canada și *Tomakomai Project* în Japonia [50]. În prezent, producerea hidrogenului cu integrarea CCS este mai rentabilă decât obținerea hidrogenului din surse regenerabile prin electroliza apei [51]. Integrarea unei unități de captare a CO₂, în configurație post-combustie, este cea mai potrivită modalitate de captare a CO₂ din procesul de reformare, din moment ce fluxul gazos provenit de la reactoarele de WGS este bogat în CO₂. Cu toate acestea, tehnologiile comerciale de captare a CO₂ bazate pe absorbția chimică în amine sunt mari consumatoare de energie, crescând drastic costurile de operare și mentenanță, și scăzând eficiența energetică a instalației. În

plus, ruta actuală de producție a hidrogenului include procese endoterme care necesită un consum suplimentar cu energie, furnizat de obicei prin arderea unui combustibil (de exemplu: cărbune, gaze naturale). Așadar, pentru a reduce penalitatea energetică asociată unității de captare a CO₂, e nevoie de dezvoltarea și implementarea de noi tehnologii pentru a face CCS mai atractiv pentru viitoare aplicații. Tehnologiile de tip ciclu chimic sunt capabile să genereze hidrogen în diferite configurații, așa cum a fost descris într-o secțiune anterioară.

În literatura de specialitate, diferite tehnologii de tip ciclu chimic capabile să genereze hidrogen sunt evaluate și discutate, însă nu s-a găsit nicio comparație directă în ceea ce privește performanța lor. Prin urmare, acest capitol are ca scop evaluarea tehnico-economică și de mediu a trei tehnologii de tip ciclu chimic pentru generarea de hidrogen (și anume CLH, SER, SECLR) cu scopul determinării configurației cele mai potrivite pentru generarea hidrogenului. Performanța acestor tehnologii inovative va fi comparată cu ruta actuală de producție fără captarea CO₂, precum și cu captarea CO₂ aplicând tehnologia de referință pe bază de amine. Astfel cinci cazuri sunt propuse pentru evaluare:

Cazul 1a: Reformarea metanului cu vapori de apă fără captarea CO₂;

Cazul 1b: Reformarea metanului cu vapori de apă cu captarea CO₂ pe bază de MDEA (metil dietanol amină);

Cazul 2: Producerea hidrogenului aplicând tehnologia de tip ciclu chimic de hidrogen (CLH) folosind ilmenitul ca transportator de oxigen;

Cazul 3: Reformare cu adsorbția dioxidului de carbon (SER) folosind adsorbanti pe bază de Ca;

Cazul 4: Reformare cu adsorbția dioxidului de carbon combinat cu un ciclu chimic (SECLR) pe bază de Cu.

Analizând indicatorii tehnici de performanță prezentați în Tabelul 6, precum CCR, consumul specific de energie fosilă, eficiența de producere a hidrogenului și eficiența electrică, s-a constatat că tehnologia CLH prezintă cea mai mare eficiență electrică dintre toate cazurile evaluate, inclusiv cazul de referință fără captarea CO₂, înlăturând în același timp peste 99% CO₂. În mod contrar, tehnologia SER necesită un import de energie electrică pentru a-și satisface consumul intern (în special pentru ASU), ceea ce duce la un consum mai mare de energie electrică comparativ cu tehnologia de captare de referință, de aproximativ 3,6 puncte procentuale. Pe de altă parte, în ceea ce privește eficiența de producere a hidrogenului, SER prezintă cea mai mare valoare, cu 3,4 puncte procentuale peste cazurile de referință, datorită noului echilibru chimic rezultat din îndepărtarea CO₂. SECLR este considerat o îmbunătățire a tehnologiei SER, eliminând nevoia unei ASU și, implicit, evitând sancțiunile energetice corespunzătoare. În consecință, tehnologia SECLR prezintă o eficiență electrică similară cu cea a cazului de referință fără captare și cu aproximativ 1,8 puncte procentuale mai mare decât cazul cu captare pe bază de amine. Pe de altă parte, prin operarea la o presiune diferită, eficiența de producere a hidrogenului scade cu aproximativ 7 puncte procentuale față de SER și cu 3,6 puncte procentuale în comparație cu cazurile referință. În plus, în comparație cu SER, și CCR este redusă în cazul tehnologiei SECLR ca urmare

a descompunerii parțiale a CaCO_3 în reactorul de aer, din cauza exotermicității ridicate a reacției de oxidare a cuprului. Chiar și așa, SECLR îndepărtează aproximativ 20% mai mult CO_2 decât cazul cu captare pe bază de amine. De fapt, toate tehnologiile de tip ciclu chimic îndepărtează cu aproximativ 20%-30% mai mult CO_2 decât tehnologia de captare de referință. În ceea ce privește consumul specific de energie fosilă, SER conduce la o reducere de 4,5% în comparație cu cazurile referință, urmată de CLH cu 2,4%. SECLR, pe de altă parte, prezintă o creștere de 5%, datorită utilizării unei cantități suplimentare de gaz natural ca și reducător în reactorul de calcinare pentru reducerea transportatorului de oxigen pe bază de cupru și descompunerea CaCO_3 . În urma evaluării tehnice, s-a constatat că tehnologia CLH oferă cele mai bune rezultate, depășind în fiecare aspect cazurile de referință. De asemenea, în comparație cu celelalte tehnologii de tip ciclu chimic evaluate, aplicarea tehnologiei CLH rezultă în cea mai mică valoare a SPECCA, ceea ce înseamnă că necesită mai puțină energie pentru a îndepărta aceeași cantitate de CO_2 .

Din punct de vedere economic, analizând Figura 10 se observă că toate tehnologiile de tip ciclu chimic de generare de hidrogen necesită investiții de capital, între 6,4%-14,2% mai mari decât cazurile de referință.

În ceea ce privește costul de O&M, CLH prezintă cea mai mică variație, de aproximativ 1%, față de cazul de referință fără captarea CO_2 , urmat de sistemul bazat pe captarea cu amine cu 7,6% peste cazul fără captare. Procesele de reformare cu adsorbția CO_2 indică o creștere mult mai mare, de aproximativ 15,4% în cazul SER, respectiv 26,2% pentru SECLR, ca urmare a costurilor asociate consumului suplimentar de energie electrică, respectiv a costului transportatorului de oxigen pe bază de cupru.

Tabelul 6. Indicatorii tehnici ai sistemelor de producere a hidrogenului evaluate

Indicatori	Unități de măsură	Cazul 1a	Cazul 1b	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
Debitul gazului natural	kg/h	31371,59	31371,58	30632,79	29968,81	32986,66
Puterea calorică netă – LHV	MJ/kg			46,49		
Energia termică a materiei prime – LHV (A)	MW _{th}	405,16	405,16	395,61	387,04	426,01
Turbină de abur	MW _e	15,94	11,28	9,34	9,48	19,85
Expandor	MW _e	-	-	41,20	-	32,36
Energie electrică brută (B)	MW _e	15,94	11,28	50,54	9,48	52,21
Energia termică a hidrogenului obținut (C)	MW _{th}	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00
Comprimarea hidrogenului	MW _e	4,19	4,19	3,98	6,28	2,88
ASU	MW _e	-	-	-	7,16	-
Comprimarea aerului	MW _e	-	-	33,02	-	30,60
Comprimarea și uscarea CO ₂	MW _e	-	3,92	1,82	7,00	7,56
Consumul total de energie auxiliară (D)	MW _e	4,19	8,10	38,83	20,44	41,05
Energie electrică netă (E = B - D)	MW _e	11,76	3,18	11,71	-10,96	11,16
Eficiență electrică netă (E/A*100)	%	2,90	0,78	2,96	-2,83	2,62
Eficiența producerii hidrogenului (C/A*100)	%	74,05	74,05	75,83	77,51	70,42
Eficiență energetică cumulată	%	76,95	74,83	78,79	74,68	73,04
SPECCA	MJ/kgCO ₂	-	0,72	-0,41	0,56	1,04
CCR	%	-	70,00	99,19	94,13	90,17
Emisii specifice de CO ₂ (hidrogen și electricitate)	kg/MWh	266,54	82,28	1,93	14,20	25,24

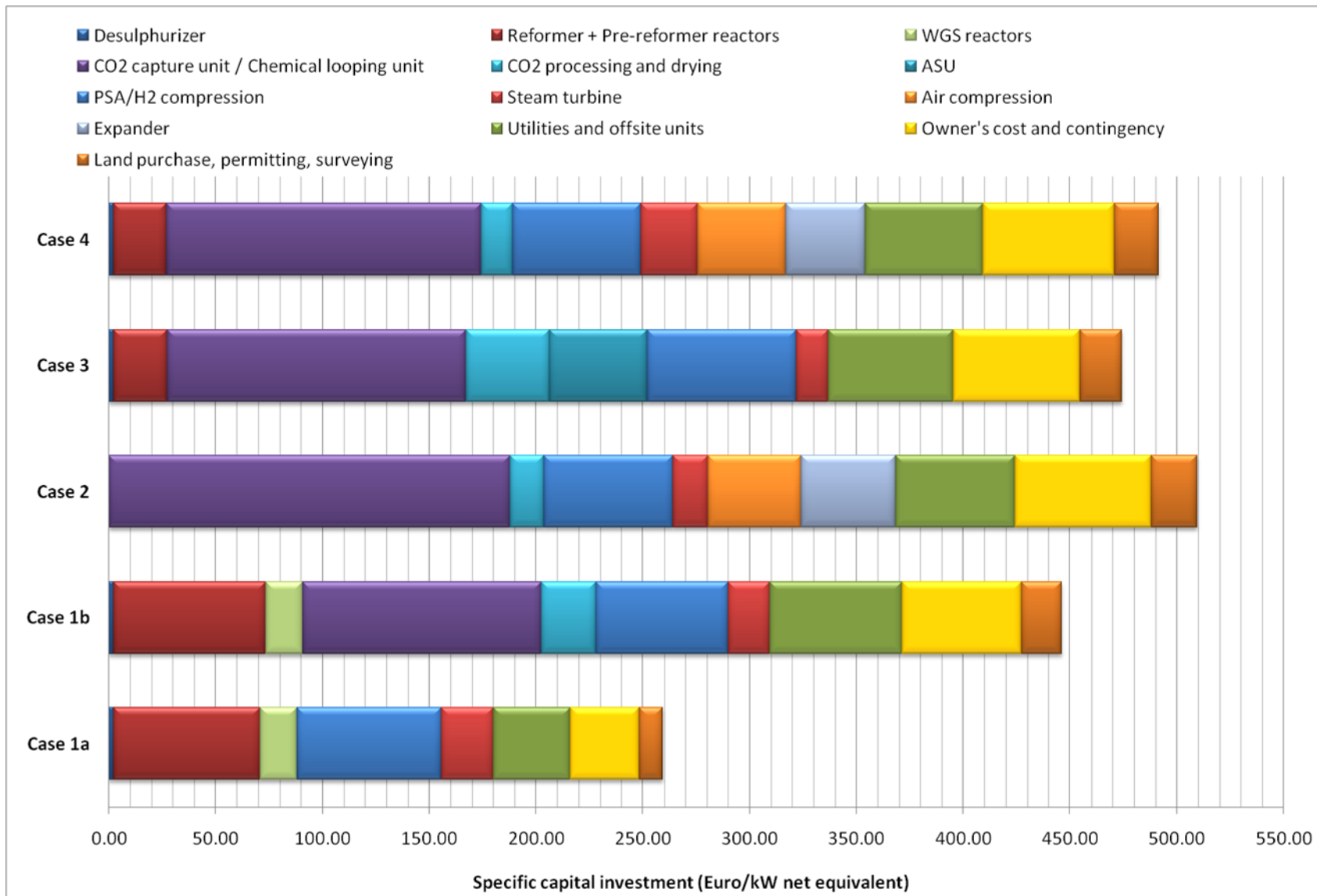


Figura10. Costul specific al investiției de capital pentru tehnologiile de producere a hidrogenului

În consecință, după cum se observă din Tabelul 7, tehnologia SECLR se arată a fi cea mai puțin favorabilă din punct de vedere economic, conducând la un cost de producție al hidrogenului (LCOH) cu 20% mai mare decât costul obținut în cazul de referință fără captare, respectiv, cu 14,3% mai mare decât în cazul de captare de referință. SER prezintă o ușoară creștere, de 1,3%, a LCOH în comparație cu cazul de referință cu captare, îndeplătând în același timp cu aproximativ 15% mai mult CO₂. Dintre tehnologiile de generare a hidrogenului de tip ciclu chimic evaluate, CLH este singura tehnologie care prezintă costuri de producție competitive cu cele obținute în cazurile de referință, cu un cost de îndeplătare al CO₂ similar cu taxa actuală pe carbon (adică 19,5 €/t_{CO2} vs 20 €/t_{CO2}). În ceea ce privește costul de îndeplătare al CO₂ obținut pentru celelalte tehnologii de tip ciclu chimic, se observă o reducere de 5,5% comparativ cu cazul de captare pe bază de amine pentru tehnologia SER, în timp ce SECLR prezintă o creștere de aproape două ori mai mare.

Tabelul 7. Analiza de profitabilitate a cazurilor de producere a hidrogenului

	Unități de măsură	Cazul 1a	Cazul 1b	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
LCOH	€/MWh	42,43	44,58	41,84	45,17	50,96
CO ₂ îndeplătat	%	-	69,13	99,28	94,67	90,53
Costul îndeplătării CO ₂	€/t _{CO2}	-	34,32	19,46	32,45	60,35

Scopul prezentului studiu LCA este de a compara impactul rutelor tehnologice de obținere al hidrogenului propuse pentru a determina configurația cu cel mai mic impact asupra mediului. Ca unitate funcțională, s-a ales 1 MWh (calculat pe baza LHV) de hidrogen produs. După cum se vede în Figura 11, frontierele sistemului includ i) procurarea materiilor prime – catalizatori, solvenți, adsorbanți, transportatori de oxigen, ii) procesul principal – producerea hidrogenului și captarea CO₂, iii) transportul și stocarea CO₂, degradarea și depozitarea solventului/materialului adsorbant/OC.

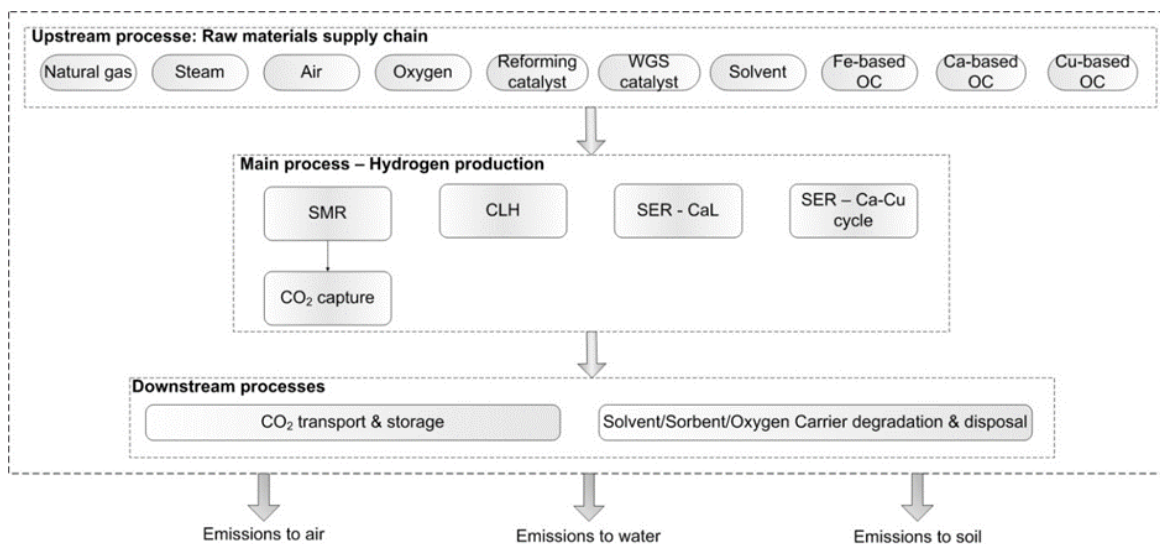


Figura 11. Frontierele sistemului

Metoda ReCIPE a fost aplicată pentru evaluarea impactului asupra mediului în prezentul studiu LCA. Rezultatele evaluărilor de mediu pentru toate cazurile evaluate sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 8. Rezultatele LCA conform metodei ReciPe

	Unități de măsură	Cazul 1a	Cazul 1b	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
GWP	kg CO ₂ eq./MWh H ₂	278,47	101,12	5,83	49,42	35,94
FEP*10 ⁵	kg P eq./MWh H ₂	39,32	40,27	57,19	48,29	65,89
ODP*10 ⁹	kg CFC-11 eq./MWh H ₂	-5,14	0,25	-4,62	8,51	-3,95
FDP	kg oil eq./MWh H ₂	108,02	112,54	104,89	111,90	113,17
FETP*10 ²	kg 1,4-DB eq./MWh H ₂	5,26	5,64	7,26	6,90	8,30
HTP	kg 1,4-DB eq./MWh H ₂	3,75	4,22	5,53	5,58	13,14
MDP	kg Fe eq./MWh H ₂	0,52	0,62	0,51	0,74	28,46
POFP*10 ³	kg NMVOC/MWh H ₂	11,40	48,27	13,84	100,86	39,09
TETP*10 ³	kg 1,4-DB eq./MWh H ₂	0,45	0,79	0,82	1,44	1,04

Evaluarea ciclului de viață a scenariilor evaluate a arătat că toate cazurile de CCS prezintă o reducere considerabilă a indicatorului GWP, în timp ce majoritatea celorlalți indicatori de impact asupra mediului prezintă o creștere mai mică sau mai mare. Pe baza variației indicatorilor de mediu comparativ cu valorile obținute în cazul de referință fără captare, se poate stabili care dintre scenariile de CCS evaluate are cel mai mic impact asupra mediului. Din opt indicatori de impact asupra mediului (cu excepția GWP), CLH prezintă valori mai mici pentru trei dintre indicatori (și anume ODP, FDP și MDP) din cauza consumului redus de gaze naturale și datorită energiei electrice exportate, și o creștere între 21,4%-82,8% a celorlalți cinci indicatori. În cazul SER, se observă o creștere de 3,6% până la 50% în cazul a cinci indicatori de impact asupra mediului, în timp ce restul de trei indicatori (și anume TETP, ODP, POFP) prezintă o creștere de peste două ori mai mare față de valorile observate în cazul de referință fără captare. Principalul proces responsabil pentru aceste creșteri este importul de energie electrică. Ca alternativă, s-a considerat cazul în care energia electrică suplimentară provine doar din surse regenerabile, conducând la o reducere de 0,9%-73,9% a opt din cei nouă indicatori de mediu evaluați, după cum se poate observa în Figura 12. SECLR prezintă cele mai mari variații ale indicatorilor de impact asupra mediului, cu patru dintre indicatori (și anume, HTP, MDP, POFP, TETP) având valori de peste două ori mai mari decât valorile observate în cazul de referință fără captare. Procesul responsabil pentru impactul asupra acestor indicatori este producerea transportatorului de oxigen pe bază de cupru. Comparativ cu cazul de captare de referință, CLH prezintă valori mai mici pentru cinci din cei nouă indicatori de impact asupra mediului evaluați. Pe de altă parte, celelalte două tehnologii de tip ciclu chimic prezintă valori cu 20% mai mari în majoritatea indicatorilor de mediu considerați. Analizând rezultatele per ansamblu, atât din punct de vedere tehnico-economic cât și de mediu, se observă că tehnologia CLH pare a fi o alternativă mai sustenabilă de generare a hidrogenului comparativ cu tehnologia de referință bazată pe captarea CO₂ cu amine. De asemenea, tehnologia SER are potențialul de a depăși performanțele tehnico-economice și de mediu observate

pentru tehnologia de captare de referință, prin utilizarea unei surse de energie electrică mai ieftine și mai ecologice. În cazul tehnologiei SECLR, anumite aspecte tehnice, precum și economice și de mediu necesită revizuite și îmbunătățite, pentru a deveni competitivă cu cazul de captare de referință bazat pe amine.

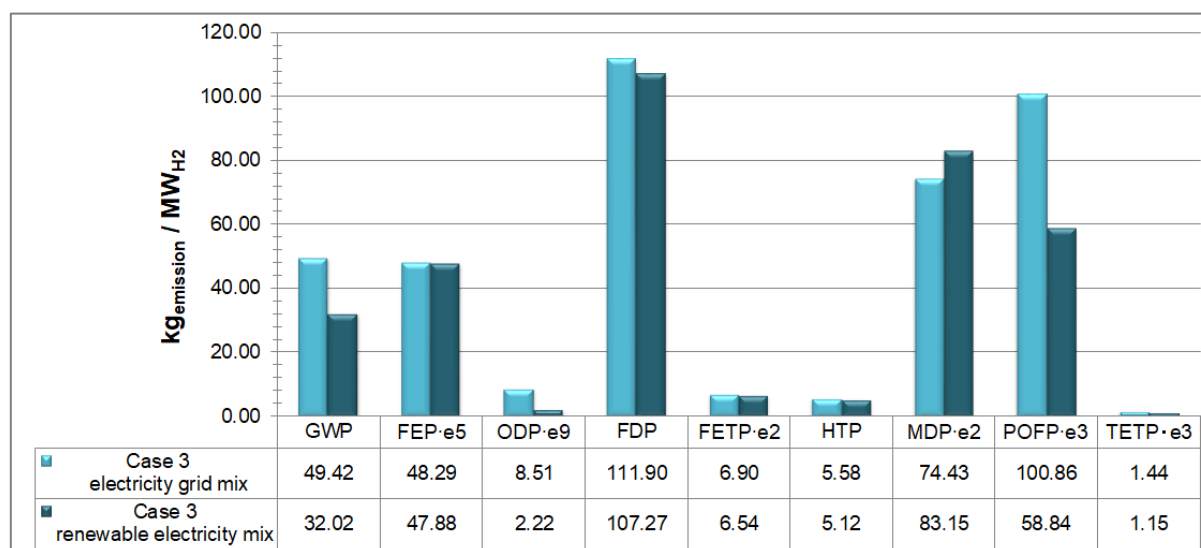


Figura12. Compararea influenței tipului de energie electrică importată asupra rezultatelor Cazului 3

Sinteza amoniacului

Amoniacul este unul dintre cele mai sintetizate substanțe chimice la nivel mondial, fiind utilizat pe scară largă în producerea de explozivi, produse farmaceutice, fibre, materiale plastice, hârtie și alte substanțe chimice. Aproximativ 85% din producția totală de amoniac este utilizată în producerea de îngrășăminte [18]. Alte utilizări ale amoniacului sunt în domeniul îndepărtării poluanților prezenți în gazele de ardere, precum NO_x și CO₂. Amoniacul este de asemenea folosit și ca agent refrigerant. Recent, amoniacul este văzut drept un promițător purtător de energie și de stocare a hidrogenului, datorită faptului că nu conduce la emisii de CO₂, are o densitate energetică ridicată, precum și datorită ușurinței transportului și stocării acestuia [52].

Odată cu creșterea populației globale și a interesului pentru aplicațiile amoniacului în sectorul energetic, se preconizează că producția globală de amoniac va crește în următoarele decenii. Cele mai aplicabile rute de producere a amoniacului la nivel global, sunt procesul Haber-Bosch și sinteza amoniacului în stare solidă (*Solid State Ammonia Synthesis - SSAS*) [53]. În prezent, aproximativ 90% din producția globală de amoniac se realizează prin procesul Haber-Bosch, care combină azotul și hidrogenul la presiuni și temperaturi ridicate în prezența unui catalizator pe bază de fier [54]. Azotul este obținut, de regulă din aer prin intermediul unei ASU; aceasta fiind cea mai matură și dezvoltată tehnologie în momentul de față. Hidrogenul, pe de altă parte, poate fi obținut din diverse materii prime (de exemplu: cărbune, gaze naturale, biomasă, păcură, gaz provenit de la instalația de cocsificare, gaz de rafinărie, apă) și tehnologii (de exemplu: reformare, piroliză, gazificare, electroliză, fotocataliză, fermentație biologică). Reformarea metanului cu vapori de apă este cea mai matură și aplicată tehnologie de producere a hidrogenului utilizată în sinteza amoniacului [53]. Chiar dacă producerea

hidrogenului pe cale electrochimică este o tehnologie matură și aplicată la nivel industrial, natura variabilă a surselor de energie regenerabilă și costul de producție mai mare, fac din producerea hidrogenului din resurse fosile ruta dominantă [55]. SSAS este un proces electrochimic, încă în curs de dezvoltare, care poate opera într-un interval larg de temperatură (100 - 400°C) la presiune atmosferică folosind celule de H⁺ în stare solidă. Hidrogenul și azotul sunt introduși în sistem, H₂ fiind convertit în protoni la anod și transferat electrochimic la catod unde reacționează cu N₂ pentru a obține NH₃ [56].

La nivel global, producerea amoniacului este responsabilă de peste 1% din totalul emisiilor de CO₂ asociate generării de energie, împreună cu aproximativ 420 de milioane de tone de CO₂ emise în atmosferă în timpul sintezei [17]. Pentru a limita impactul asupra mediului al rutelor actuale de producere al amoniacului, care se bazează în mod semnificativ pe resurse fosile, atât ca sursă de energie, cât și ca materie primă, noi căi de producere mai ecologice și sustenabile trebuie implementate.

În literatura de specialitate, majoritatea studiilor publicate prezintă aspectele tehnologice și economice ale producției de amoniac, în timp ce aspectele de mediu sunt investigate mai puțin. Potențialele îmbunătățiri din punct de vedere tehnico-economic și de mediu ale integrării tehnologiilor de tip ciclu chimic în producerea amoniacului nu au fost încă evaluate. De asemenea, evaluarea LCA a tehnologiilor de tip ciclu chimic pentru generarea hidrogenului este foarte puțin studiată. În literatura de specialitate, aspectele de mediu ale producției de amoniac acoperă în mare parte doar rutele de producție utilizând resurse regenerabile. Totuși, considerând criteriile economice, producerea amoniacului din resurse fosile va rămâne ruta predominantă de producție și în următoarele decenii. Astfel, scopul acestui capitol este evaluarea și compararea performanței unei fabrici de producere al amoniacului cu o capacitate de 2500 de tone pe zi, situată în Germania (deoarece cea mai mare parte a industriei chimice europene este concentrată aici). Dat fiind că secțiunea de producere a hidrogenului este principala sursă de emisii în ruta de obținere a amoniacului, scopul acestui studiu de caz este găsirea unei căi de producție a amoniacului cu emisii mai reduse, prin evaluarea diferitelor rute de producere al hidrogenului. Patru cazuri sunt supuse evaluării definite în Tabelul 9 pentru o mai bună înțelegere.

Tabelul 9. Definirea cazurilor evaluate pentru producerea amoniacului

	Producerea de N ₂	Producerea de H ₂	Separarea CO ₂	Producerea de NH ₃	Furnizarea energiei electrice
Cazul 1	ASU	SMR	Absorbția în MDEA	Haber-Bosch	Mix al rețelei electrice*
Cazul 2	ASU	SMR	Absorbția în amoniac refrigerat	Haber-Bosch	Mix al rețelei electrice*
Cazul 3	CLH	CLH	CLH	Haber-Bosch	Mix al rețelei electrice*
Cazul 4a	ASU	Electroliza apei	-	Haber-Bosch	Mix al rețelei electrice*
Cazul 4b	ASU	Electroliza apei	-	Haber-Bosch	Mix de energie electrică regenerabilă†

*Energia electrică este modelată în funcție de rețeaua electrică specifică Germaniei, luând ca an de referință 2019 [57]. Aceasta este formată din 23,59% energie eoliană, 20,05% lignit, 13,70% energie nucleară, 10,53% gaze naturale, 9,80% energie solară fotovoltaică, 9,47% cărbune, 8,62% biomasă, 3,82% hidroenergie, 0,29% petrol și restul deșeuri. †Mixul de energie electrică din surse regenerabile urmează aceeași distribuție ca și mixul inițial al rețelei electrice. Este compus din 8,34% hidroenergie, 18,81% biomasă, 51,46% energie eoliană și 21,39% energie solară fotovoltaică.

Din rezultatele evaluării tehnice prezentate în Tabelul 10, s-a observat că integrarea tehnologiei CLH în ruta de sinteză a amoniacului conduce la o reducere a consumului specific de energie fosilă și electrică cu 15%, respectiv 63% în comparație cu cazul de captare a CO₂ pe bază de amine. Reducerea consumului de energie electrică se datorează potențialului ridicat de recuperare a căldurii, precum și a eliminării ASU. Comparând consumul specific de energie fosilă (gaz natural utilizat ca materie primă), nu se observă diferențe semnificative între Cazul 1 și Cazul 2, din moment ce ambele utilizează aceeași tehnologie de producerea a H₂. Rezultate similare s-au obținut și în cazul consumului specific de energie electrică. Chiar dacă energia necesară regenerării solventului este redusă cu 27% în Cazul 2, comparativ cu Cazul 1, este necesară o energie suplimentară în Cazul 2 pentru a răci fluxul gazos și solventul la temperatura specifică procesului cu amoniac refrigerat (adică 5°C). Dintre cazurile evaluate, Cazul 4 prezintă cel mai mare consum specific de energie electrică, în principal datorită electrolizei (95,69%), producerea azotului având doar o mică pondere de sub 1%.

Faptul că tehnologia CLH (Cazul 3) este capabilă să producă atât hidrogen, cât și azot adecvat pentru sinteza amoniacului, eliminând utilizarea unei ASU, are efecte pozitive asupra indicatorilor de performanță economici. După cum este prezentat în Figura 13, o reducere de 24% a costului specific al investiției de capital se obține în această rută de producție. Înlocuirea unității de captare a CO₂ pe bază de amine cu tehnologia bazată pe amoniac refrigerat, conduce la o reducere a costului specific al investiției de capital de aproximativ 8%. Chiar dacă sunt necesare echipamente suplimentare, precum răcitoare, materialele utilizate în construcția

utilajelor sunt mai puțin costisitoare din cauza efectului coroziv mai redus al solventului. S-a constatat că ruta de producție a amoniacului integrând hidrogenul obținut din electroliza apei necesită cel mai mare cost specific al investiției de capital. În acest caz, celula de electroliză are cea mai semnificativă influență asupra costului de capital, conducând la o creștere de 54% față de cazul de referință (Cazul 1) și necesitând aproximativ dublul investiției de capital față de Cazul 3.

Tabelul 10. Indicatorii tehnici ai rutelor de producere al amoniacului propuse

Indicatori	Unități de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
NH ₃ produs	t/zi	2500,00	2500,00	2500,00	2500,00
Energia termică a gazului natural (NG)	MW _{th}	1017,43	1016,13	864,96	-
LHV _{NG}	MJ/kg		46,49		-
Producerea N₂ (ASU)	MW_e	-10,59	-10,57	-	-10,22
Producerea H₂	MW_e	27,50	23,73	16,06	-1098,28
Turbină de abur	MW _e	30,52	30,48	24,02	-
Expandor de N ₂	MW _e	-	-	36,71	-
Electroliza apei	MW _e	-	-	-	-1098,28
Auxiliare (pompe)	MW _e	-0,36	-0,36	-0,34	-
Captarea CO ₂	MW _e	-2,66	-6,40	-	-
Comprimarea aerului	MW _e	-	-	-44,33	-
Comprimare H₂ și N₂	MW_e	-37,97	-37,94	-35,17	-66,86
Sinteza NH₃	MW_e	7,46	7,45	16,31	17,41
Răcirea reactorului	MW _e	9,41	9,40	18,02	18,23
Comprimarea recirculării	MW _e	-1,96	-1,96	-1,72	-0,82
Transportul și stocarea CO₂	MW_e	-8,91	-6,92	-5,45	-
Comprimarea CO ₂	MW _e	-7,92	-5,93	-3,99	-
Re-comprimare	MW _e	-0,16	-0,16	-0,24	-
Injectare	MW _e	-0,82	-0,83	-1,22	-
Consumul net de energie electrică	MW_e	22,51	24,26	8,26	1157,95
Consumul specific de energie fosilă	MW _{th} /t _{NH₃}	9,77	9,75	8,30	-
Consum specific de energie electrică	MW _e /t _{NH₃}	0,22	0,23	0,08	11,12
CCR	%	99,88	99,88	100,00	-
CO ₂ separat/captat	t/h	118,40	118,11	174,00	-
O ₂ produs	t/h	25,80	25,80	-	183,12

*Se referă atât la cazul 4a, cât și la cazul 4b;

semnul "-" în fața unei valori înseamnă consum;

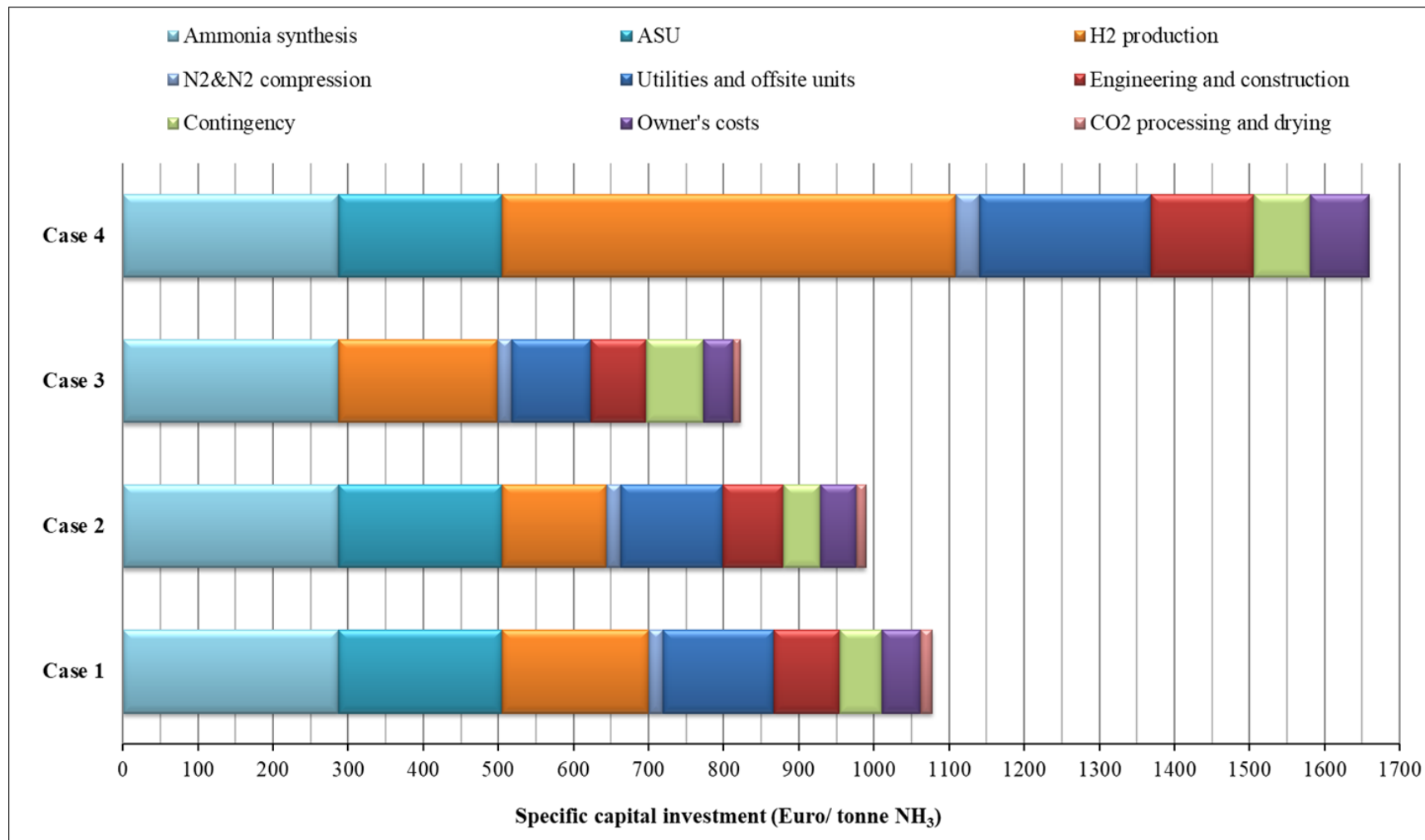


Figura13. Costul specific al investiției de capital pentru producerea amoniacului, având în vedere diferite căi de producere a hidrogenului

Similar costului specific al investiției de capital, Cazul 3 prezintă o reducere a costurilor de O&M de aproximativ 20% în comparație cu cazul de referință, ca urmare a consumului redus de gaz natural și energie electrică. Între Cazul 1 și Cazul 2, se observă o diferență mai mică de 2% în favoarea Cazului 2, datorită costului redus al solventului. În Cazul 4, consumul energiei electrice este principalul factor care contribuie la costul de O&M, reprezentând aproximativ 99% din costurile variabile de O&M.

Au fost evaluate două scenarii în ceea ce privește destinația CO₂ separat, și anume Scenariul 1 consideră CO₂ separat ca fiind stocat, în timp ce în Scenariul 2, CO₂ separat este vândut ca produs secundar. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 11. Comparând Cazul 1 și Cazul 2, se observă o reducere a costului de producție al amoniacului (LCOA) de aproximativ 4% pentru Cazul 2 în ambele scenarii. De asemenea, Cazul 3 prezintă costuri de producție mai mici cu 18% în Scenariul 1, respectiv 9% în Scenariul 2, față de Cazul 1. Comparativ, LCOA estimat pentru Cazul 4 prezintă cele mai mari valori, cu o creștere de 60%-77% față de cazurile specifice Scenariului 1 și de 84%-124% în comparație cu cazurile Scenariului 2.

Pentru calcularea costurilor de captare a CO₂ și de îndepărtare a CO₂, s-a estimat și costul de producție al amoniacului în cazul în care CO₂ separat este eliberat în atmosferă. Ca urmare, costurile asociate comprimării, transportul și stocării CO₂ sunt eliminate. Analizând rezultatele prezentate în Tabelul 11, se observă o valoare negativă a costului de îndepărtare a CO₂ în Cazul 3, ceea ce înseamnă că această rută de producție este profitabilă chiar și la o taxă pe carbon de până la 52 €/t_{CO2}.

Rezultatele analizei tehnico-economice au arătat că integrarea tehnologiei CLH în sinteza amoniacului, conduce la reduceri semnificative ale consumului de energie, respectiv a costurilor, rezultând într-o alternativă mai atractivă din punct de vedere economic.

Tabelul 11. Analiza de profitabilitate a cazurilor de producere al amoniacului

	Unități de măsură	Fără captare	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4
LCOA (S1)	€/t _{NH3}	342,08	368,09	354,23	333,24	588,86
CO ₂ îndepărtat	%	-	63,00	63,00	99,65	-
Costul îndepărtării CO ₂	€/t _{CO2}		22,88	10,68	-52,47	-
LCOA*	€/t _{NH3}	342,08	349,45	335,63	305,79	588,86
Costul captării CO ₂	€/t _{CO2}		6,48	-5,69	-26,14	-
LCOA* (S2)	€/t _{NH3}		320,55	306,80	263,32	588,86

*fără costuri de transport și stocare a CO₂; S1-Scenariul 1; S2-Scenariul 2

Scopul prezentei evaluări LCA este de a compara impactul asupra mediului a patru rute de producere a amoniacului, luând în considerare diferite tehnologii pentru producerea hidrogenului din gaz natural, pentru a găsi o cale de producție a amoniacului mai ecologică. Toți indicatorii de mediu sunt raportați la o tonă de amoniac produs, aceasta fiind unitatea funcțională aleasă. Un studiu LCA care acoperă toate etapele de

producție, de la extracția materiilor prime din pământ până la obținerea produsul finit (amoniacul) gata de expediere, este considerat după cum este ilustrat în Figura14.

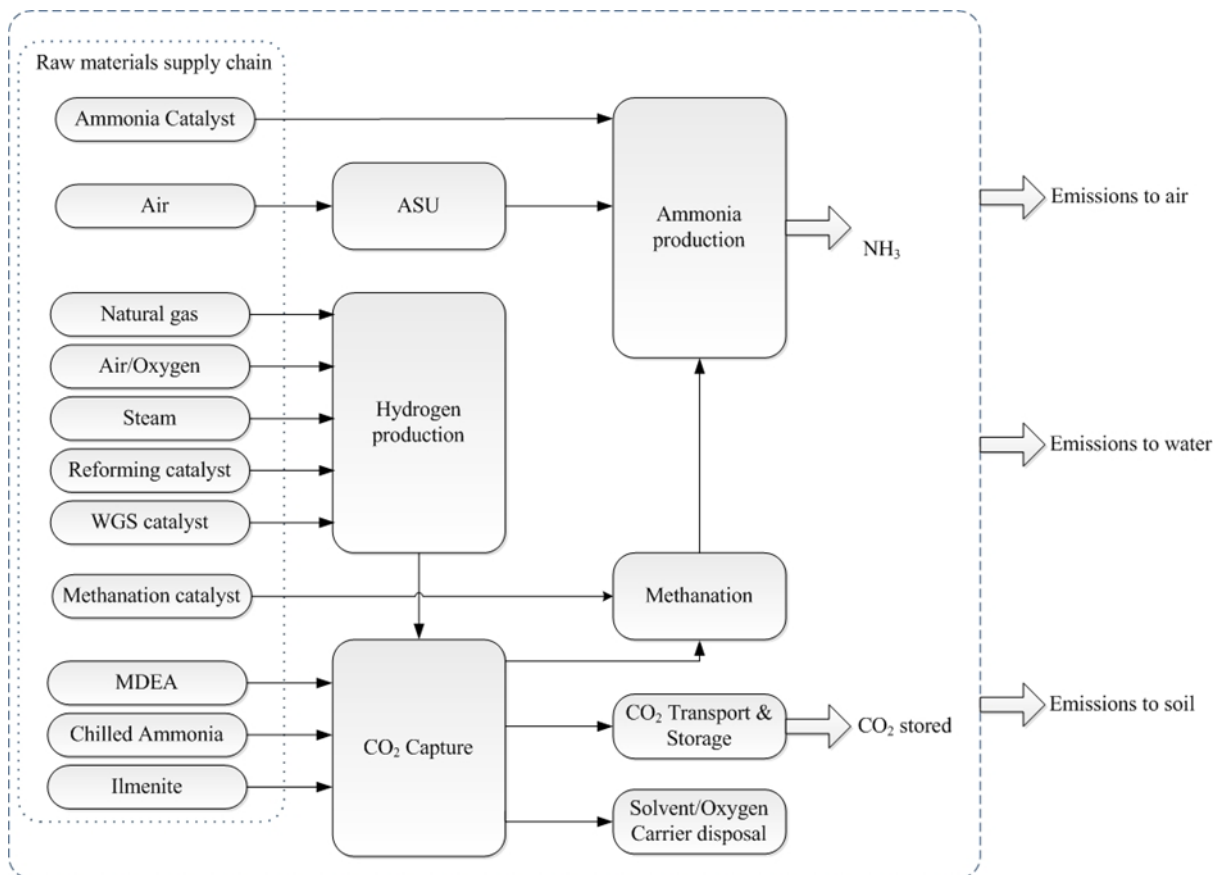


Figura14. Frontierele sistemului

Rezultatele evaluării impactului asupra mediului sunt prezentate în Tabelul 12. După cum se poate observa, ruta de producție ce integrează tehnologia CLH (Cazul 3) prezintă o reducere în patru din cei nouă indicatori de mediu evaluați între 17,0%-86,6%, și o creștere între 27,7%-57,8% în cazul celorlalți indicatori (adică FEP, ODP, FETP, HTP, TETP). Aceste emisii provin, în principal, din secțiunea de tratare a apelor uzate utilizate în sistem. Datorită potențialului ridicat de recuperare a energiei din fluxurile fierbinți ale procesului, o cantitate mai mare de apă este utilizată în procesul CLH. Ruta de sinteză a amoniacului integrată cu hidrogenul obținut din electroliza apei conduce la cel mai mic impact asupra indicatorului GWP doar în cazul în care energia electrică utilizată provine numai din surse regenerabile (Cazul 4b). În acest caz, cinci din nouă indicatori de impact asupra mediului înregistrează valori mai mici decât în cazul tehnologiei de tip ciclu chimic propusă în intervalul 7,5%-93,9%. Pe de altă parte, doi dintre indicatorii de mediu, și anume TETP și MDP, prezintă valori mai mari de 10, respectiv de 20 de ori decât în Cazul 3. Între cele două cazuri de captare a CO₂ prin absorbția chimică într-un solvent, nu s-a observat nicio diferență semnificativă în ceea ce privește impactul asupra mediului. Analizând rezultatele per ansamblu, se poate concluziona faptul că emisiile și consumul de materiale din sinteza amoniacului, pot fi reduse prin integrarea tehnologiei CLH atât pentru producerea hidrogenului, cât

și pentru producerea azotului, rezultând într-o rută de producție mai sustenabilă. Chiar dacă, din perspectiva impactului asupra mediului, hidrogenul obținut din electroliza apei utilizând surse regenerabile de energie, are un impact mai mic, evaluarea economică a arătat că această rută tehnologică nu este rentabilă, având cele mai mari costuri de producție.

Tabelul 12. Rezultatele LCA conform metodei ReCIPE

	Unități de măsură	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4a	Cazul 4b
GWP	kg CO ₂ eq./t _{NH3}	2794,82	2804,69	373,54	6718,84	149,14
FEP*10 ³	kg P eq./t _{NH3}	3,00	3,00	4,67	4,75	4,13
ODP*10 ⁹	kg CFC-11 eq./t _{NH3}	3,47	3,48	5,38	10,64	2,62
FDP	kg oil eq./t _{NH3}	913,90	915,04	758,89	1570,74	36,06
FETP	kg 1,4-DB eq./t _{NH3}	0,35	0,35	0,55	0,97	0,19
HTP	kg 1,4-DB eq./t _{NH3}	29,77	29,86	46,97	117,80	31,61
MDP	kg Fe eq./t _{NH3}	3,29	3,18	2,64	38,79	36,75
POFP	kg NMVOC/t _{NH3}	1,55	1,56	0,69	6,68	0,48
TETP*10 ³	kg 1,4-DB eq./t _{NH3}	7,91	8,08	10,10	123,00	74,10

Concluzii

Ca parte a cercetării efectuate în cadrul acestei teze, au fost evaluate potențialele beneficii obținute în urma aplicării tehnologiilor de tip ciclu chimic în sectoare industriale esențiale. Au fost examinate trei procese industriale mari poluatoare și consumatoare de energie, precum producerea fieului și oțelului, generarea de hidrogen și sinteza amoniacului.

Toate studiile de caz au fost evaluate din punct de vedere tehnic, economic și de mediu pentru a obține o imagine de ansamblu completă a impactului integrării tehnologiilor de tip ciclu chimic pentru decarbonizarea acestor sectoare industriale importante. Performanța acestora a fost comparată cu tehnologiile actuale utilizate în studiile de caz evaluate fără și cu captarea CO₂ prin aplicarea tehnologiilor mature și aplicate la nivel industrial, cum ar fi absorbția chimică în amine.

Din analiza literaturii de specialitate, s-a observat că există studii limitate pe această temă, în special în ceea ce privește impactul asupra mediului al integrării tehnologiilor de tip ciclu chimic, precum și compararea directă a diferitelor tehnologii de tip ciclu chimic de producere de hidrogen. Drept urmare, acest studiu a vizat evaluarea performanței tehnologiilor de tip ciclu chimic analizând diverși indicatori de performanță tehnologică și de mediu.

Principalele concluzii ale studiilor de caz evaluate au arătat că, în fiecare sector industrial, există posibilitatea de a reduce emisiile și consumul de energie prin integrarea unei tehnologii adecvate de tip ciclu chimic. Drept urmare, reduceri de 2%-20% în consumului specific de energie fosilă, respectiv, reduceri de

peste 50% în consumului specific de energie electrică s-a obținut pentru tehnologiile de tip ciclu chimic evaluate. Acest lucru a condus și la reducerea costurilor în intervalul 3,8%-9,5% comparativ cu tehnologia de captare de referință pe bază de amine, înlăturând în același timp între 15%-30% mai mult CO₂. Din punct de vedere al impactului asupra mediului, emisiile de CO₂ ale sectoarelor industriale evaluate au fost reduse la 0,26-0,56 tone de CO₂ pe tona de oțel produs, la 0,19-1,65 kg CO₂ pe kg de hidrogen generat, respectiv la 0,37 tone de CO₂ pe tona de amoniac produs. În general, performanța tehnologiilor de tip ciclu chimic a fost superioară celei obținute în cazul aplicării tehnologiilor de captare bazate pe absorbția chimică în amine.

Referințe

- [1] IEA (International Energy Agency). Tracking Power 2020. Paris: 2020.
- [2] IEA (International Energy Agency). Key world energy statistics. Paris: 2019.
- [3] IEA (International Energy Agency). Tracking Industry 2020. Paris: 2020.
- [4] IEA (International Energy Agency). Energy Technology Perspectives 2017: Catalysing Energy Technology Transformations. Paris: 2017.
- [5] World Steel Association. Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies - worldsteel position paper. 2017.
- [6] IEA (International Energy Agency). Tracking Industry 2020: Chemicals. Paris: 2020.
- [7] IEA (International Energy Agency). Tracking Industry 2020: Aluminium. Paris: 2020.
- [8] Markewitz P, Bongartz R. Carbon Capture Technologies. In: Kuckshinrichs W, Jurgen-Friedrich H, editors. Carbon capture, storage use, Springer International; 2015.
- [9] Maroto-Valer MM. Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology. Volume 2, Carbon dioxide (CO₂) storage and utilisation. CRC Press; 2010.
- [10] Reddy PJ. Clean coal technologies for power generation. CRC Press; 2013.
- [11] Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. Chem Eng Res Des 2011;89:1609–24. doi:10.1016/J.CHERD.2010.11.005.
- [12] Fennell P. Chapter 1 – Calcium and chemical looping technology: An introduction. Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide Capture, 2015, p. 3–14. doi:10.1016/B978-0-85709-243-4.00001-X.
- [13] Abad A. Chapter 15 – Chemical looping for hydrogen production. Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide Capture, 2015, p. 327–74. doi:10.1016/B978-0-85709-243-4.00015-X.
- [14] Chiesa P, Lozza G, Malandrino A, Romano M, Piccolo V. Three-reactors chemical looping process for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2008;33:2233–45. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2008.02.032.

- [15] Bohn CD, Müller CR, Cleeton JP, Hayhurst AN, Davidson JF, Scott SA, et al. Production of Very Pure Hydrogen with Simultaneous Capture of Carbon Dioxide using the Redox Reactions of Iron Oxides in Packed Beds. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:7623–30. doi:10.1021/ie800335j.
- [16] Rydén M, Arjmand M. Continuous hydrogen production via the steam–iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:4843–54. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2011.12.037.
- [17] Philibert C. Producing ammonia and fertilizers: new opportunities from renewables. *Power to Ammon Conf 2017*. <https://www.ee.co.za/wp-content/uploads/2017/06/Producing-ammonia-and-fertilizers-new-opportunities-from-renewables.pdf> (accessed April 10, 2020).
- [18] Rossetti I. *Reactor Design, Modelling and Process Intensification for Ammonia Synthesis*. *Sustain. Ammon. Prod. Green Energy Technol.*, Springer, Cham; 2020. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-030-35106-9_2.
- [19] Dean CC, Blamey J, Florin NH, Al-Jeboori MJ, Fennell PS. The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chem Eng Res Des* 2011;89:836–55. doi:10.1016/J.CHERD.2010.10.013.
- [20] IEA (International Energy Agency). *The Future of Hydrogen*. Paris: 2019.
- [21] Rubin ES. Understanding the pitfalls of CCS cost estimates. *Int J Greenh Gas Control* 2012;10:181–90. doi:10.1016/J.IJGGC.2012.06.004.
- [22] Rubin ES, Booras G, Davison J, Ekstrom C, Matuszewski M, McCoy S, et al. Toward a common method of cost estimation for CO₂ capture and storage at fossil fuel power plants. *Glob CCS Inst* 2013.
- [23] Smith R. Chapter 2 - Process Economics. *Chem. Process Des. Integr.*, John Wiley & Sons; 2005, p. 17–34.
- [24] Sinnott RK. Chapter 6 - Costing and Project Evaluation. *Chem. Eng. Des. Vol. 6*. Forth Edit, Elsevier; 2005, p. 243–83.
- [25] Towler G, Sinnott RK. Chapter 9 - Economic Evaluation of Projects. *Chem. Eng. Des. - Princ. Pract. Econ. Plant Process Des. Second Edi*, Oxford, UK: Butterworth-Heinemann; 2013, p. 289–429.
- [26] IPCC. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge University Press; 2005.
- [27] ISO. *ISO14040 Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework*. International Organization for Standardization. Geneva: 2006.
- [28] ISO. *ISO14044 Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirments and Guidelines*. International Organization for Standardization. Geneva: 2006.
- [29] Hauschild MZ, Huijbregts MAJ, editors. *Introducing Life Cycle Impact Assessment. Life Cycle Impact Assessment. LCA Compend. - Complet. World Life Cycle Assess.*, Dordrecht: Springer; 2015. doi:https://doi.org/10.1007/978-94-017-9744-3_1.

- [30] Curran MA, editor. Goal and scope definition in life cycle assessment. LCA Compend. – Complet. World Life Cycle Assess., Dordrecht: Springer; 2017. doi:<https://doi.org/10.1007/978-94-024-0855-3>.
- [31] IEAGHG. Iron and Steel CCS Study (Techno-Economics Integrated Steel Mill), 2013/04. 2013.
- [32] Hasanbeigi A, Price LK, McKane AT. The State-of-the-Art Clean Technologies (SOACT) for Steelmaking Handbook 2010.
- [33] Pardo N, Moya JA, Vatopoulos K. Prospective scenarios on energy efficiency and CO₂ emissions in the EU Iron & Steel Industry. Publications Office of the European Union; 2012.
- [34] IEAGHG. Challenges and opportunities of CO₂ capture and storage for the iron and steel industry, 2011/17. 2011.
- [35] IEA (International Energy Agency). Tracking Clean Energy Progress 2017. International Energy Agency. Paris: 2017.
- [36] Abdul Quader M, Ahmed S, Dawal SZ, Nukman Y. Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO₂) Steelmaking (ULCOS) program. Renew Sustain Energy Rev 2016;55:537–49. doi:10.1016/J.RSER.2015.10.101.
- [37] Tonomura S. Outline of Course 50. Energy Procedia 2013;37:7160–7. doi:10.1016/J.EGYPRO.2013.06.653.
- [38] Burchart-Korol D. Life cycle assessment of steel production in Poland: a case study. J Clean Prod 2013;54:235–43. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2013.04.031.
- [39] Olmez GM, Dilek FB, Karanfil T, Yetis U. The environmental impacts of iron and steel industry: a life cycle assessment study. J Clean Prod 2016;130:195–201. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2015.09.139.
- [40] World Steel Association. Life Cycle Assessment Methodology Report. World Steel Association. 2011.
- [41] PE International. GaBi ts 2018.
- [42] Chisalita D-A, Petrescu L, Cobden P, van Dijk H, Cormos A-M, Cormos C-C. Assessing the environmental impact of an integrated steel mill with post-combustion CO₂ capture and storage using the LCA methodology. J Clean Prod 2019;211:1015–25. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2018.11.256.
- [43] IEA (International Energy Agency). Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells. Paris: 2015.
- [44] Luo M, Yi Y, Wang S, Wang Z, Du M, Pan J, et al. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. Renew Sustain Energy Rev 2018;81:3186–214. doi:10.1016/J.RSER.2017.07.007.
- [45] Dincer I, Acar C. Innovation in hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2017;42:14843–64. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.04.107.
- [46] Coutanceau C, Baranton S, Audichon T. Hydrogen Electrochemical Production. Hydrog. Electrochem. Prod., Elsevier; 2018, p. 1–6. doi:10.1016/B978-0-12-811250-2.00001-7.
- [47] Simbeck DR, Chang E. Hydrogen supply: Cost Estimate for Hydrogen Pathways - Scoping Analysis.

Bolden, Colorado: 2002.

- [48] Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt M, Peteves S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3797–810. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2007.05.027.
- [49] Khojasteh Salkuyeh Y, Saville BA, MacLean HL. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:18894–909. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.05.219.
- [50] IEAGHG. *Techno-Economic Evaluation of SMR Based Standalone (Merchant) Plant with CCS*. 2017.
- [51] Global CCS Institute. *The Global Status of CCS: 2018*. Australia: 2018.
- [52] Lan R, Irvine JTS, Tao S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1482–94. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>.
- [53] Bicer Y. Chapter 3.2: Ammonia Production. *Compr. Energy Syst.*, Oxford: Elsevier; 2018, p. 41–94. doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00305-9.
- [54] Dincer I, Bicer Y. Chapter 2.1: Ammonia. *Compr. Energy Syst.*, Oxford: Elsevier; 2018, p. 1–39. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00201-7>.
- [55] Abdin Z, Zafaranloo A, Rafiee A, Mérida W, Lipiński W, Khalilpour KR. Hydrogen as an energy vector. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;120:109620. doi:10.1016/J.RSER.2019.109620.
- [56] Garagounis I, Vourros A, Stoukides D, Dasopoulos D, Stoukides M. Electrochemical Synthesis of Ammonia: Recent Efforts and Future Outlook. *Membranes (Basel)* 2019;9:112. doi:10.3390/membranes9090112.
- [57] Fraunhofer-Gesellschaft. *ENERGY CHARTS 2019*. https://www.energy-charts.de/energy_pie.htm?year=2019 (accessed November 25, 2019).