



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



Rezumat

**Aplicații de modelare matematică
pentru sistemele termo-chimice
gaz-solid de conversie a energiei cu
captarea dioxidului de carbon**

Student doctorand: Ing. Sandu Vlad-Cristian
Conducător: Prof. Dr. Ing. Cormoș Călin-Cristian

Cluj-Napoca, 2021



Cuprins rezumat

| | |
|---|----|
| Cuprins rezumat | 1 |
| Cuprins teză | 2 |
| Cuvinte cheie | 3 |
| 1. Introducere | 4 |
| 1.1. Motivație și context..... | 4 |
| 1.2. Tehnologiile WGS și SEWGS | 7 |
| 1.3. Tehnologii de tip ciclu chimic | 10 |
| 1.4. Scopul și obiectivele | 16 |
| 2. Metodologia utilizată | 19 |
| 2.1. Modelarea și simularea reactoarelor gaz-solid..... | 19 |
| 2.2. Proiectarea și simularea fluxurilor tehnologice..... | 21 |
| 2.3. Evaluare tehnică..... | 21 |
| 2.4. Integrare termică | 23 |
| 3. Investigarea proceselor WGS și SEWGS | 25 |
| 3.1. Evaluarea SEWGS cu ajutorul modelării CFD..... | 25 |
| 3.2. Diferite configurații WGS pentru o centrală IGCC cu captare de CO ₂ | 30 |
| 4. Investigarea tehnologiilor de tip ciclu chimic..... | 33 |
| 4.1. Modelarea dinamică a CLC a metanului și a gazului de sinteză în reactoare cu strat fix | 33 |
| 4.2. Modelarea CFD a CLC a gazului de sinteză în reactoare cu pat fix | 35 |
| 4.3. Sisteme CL bazate pe gazeificare pentru cogenerare de energie electrică și hidrogen | 38 |
| 5. Concluziile tezei..... | 42 |
| Referințe..... | 46 |



Cuprins teză

| | |
|---|------|
| Summary | I |
| Rezumat | IV |
| List of publications and conferences..... | VII |
| Acknowledgements..... | X |
| Table of contents..... | XI |
| Nomenclature..... | XIII |
| List of figures..... | XX |
| List of tables..... | XXVI |
| 1. Introduction..... | 1 |
| 1.1. Motivation and background | 1 |
| 1.2. Goal and objectives..... | 24 |
| 1.3. WGS and SEWGS technologies | 28 |
| 1.3.1. Water-gas shift reaction | 28 |
| 1.3.2. Sorption-enhanced water-gas shift process | 32 |
| 1.4. Chemical looping technologies..... | 36 |
| 2. Assessment methodology..... | 49 |
| 2.1. Gas-solid reactor modelling and simulation | 49 |
| 2.1.1. MATLAB/Simulink..... | 49 |
| 2.1.2. COMSOL Multiphysics | 52 |
| 2.2. Process flow modelling..... | 63 |
| 2.2.1. CHEMCAD..... | 63 |
| 2.3. Technical evaluation | 70 |
| 2.4. Thermal integration..... | 72 |
| 3. Investigation of WGS and SEWGS processes | 75 |
| 3.1. Evaluation of SEWGS with CFD modelling | 75 |
| 3.1.1. Breakthrough measurements and adsorption isotherm | 78 |
| 3.1.2. WGS reaction kinetics | 82 |
| 3.1.3. Modelling of a rectangular channel monolith reactor (2D modelling) | 83 |
| 3.1.4. Axial dispersion study..... | 104 |
| 3.1.5. Investigation of 2D vs. 3D modelling of CO ₂ adsorption | 106 |



| | | |
|--------|--|-----|
| 3.1.6. | Assessment of CO ₂ capture efficiency in packed beds vs. 3D-printed monolith reactors (3D modelling)..... | 115 |
| 3.2. | Various WGS configurations for IGCC power plant with CO ₂ capture | 137 |
| 3.2.1. | Plant configurations and main design assumptions..... | 138 |
| 3.2.2. | Results and discussion | 141 |
| 3.2.3. | Conclusions..... | 145 |
| 3.3. | Chapter conclusions | 146 |
| 4. | Investigation of chemical looping technologies..... | 148 |
| 4.1. | Dynamic modelling of CLC in packed bed reactors..... | 150 |
| 4.1.1. | Modelling of CLC of methane in packed bed reactors | 150 |
| 4.1.2. | Modelling of CLC of syngas in packed bed reactors..... | 156 |
| 4.2. | Syngas-based CLC in packed bed reactors with CFD modelling..... | 166 |
| 4.2.1. | Materials and methods | 167 |
| 4.2.2. | Results and discussion | 175 |
| 4.2.3. | Conclusions..... | 187 |
| 4.3. | Gasification-based CL systems for hydrogen and power-cogeneration..... | 188 |
| 4.3.1. | Plant configurations and main design assumptions..... | 189 |
| 4.3.2. | Mass and energy integration aspects..... | 194 |
| 4.3.3. | Conclusions..... | 199 |
| 4.4. | Chapter conclusions | 201 |
| 5. | Concluding remarks | 202 |
| | References..... | 207 |

Cuvinte cheie

captarea și stocarea dioxidului de carbon; ciclul chimic; combustie în ciclul chimic; modelarea pentru calculul dinamicii fluidelor; producerea hidrogenului; proiectarea și simularea fluxurilor tehnologice; reacția de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă îmbunătățită prin adsorbție.

1. Introducere

1.1. Motivație și context

Prezența gazelor cu efect de seră (GES) în atmosferă este esențială pentru viața pe Pământ, deoarece contribuie la încălzirea naturală a suprafeței prin captarea căldurii solare care, altfel, ar fi eliberată în spațiu. Cu toate acestea, concentrațiile mai mari de GES în atmosferă duc la captarea unei cantități suplimentare de căldură, ceea ce contribuie la creșterea nivelului temperaturii globale [1].

Principalul GES antropogen este CO₂, reprezentând 76% din totalul emisiilor în 2010 [2]. Cele mai multe emisii de CO₂ provin din arderea combustibililor fosili și din procesele industriale, precum este ilustrat în Figura 1.

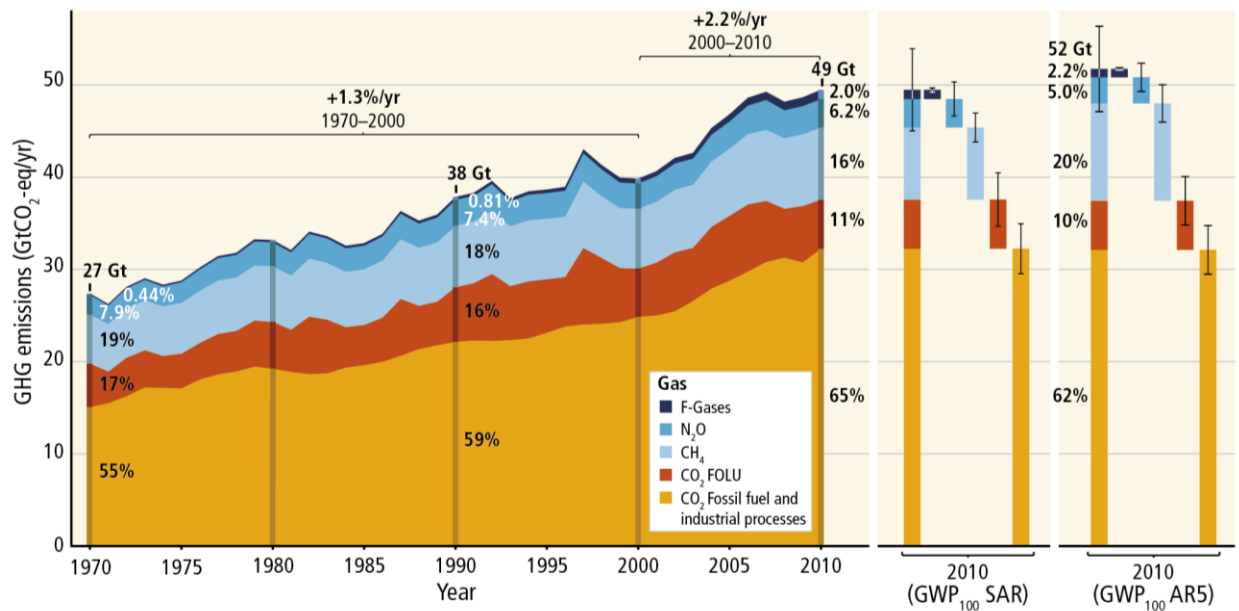


Figura 1. Emisiile antropice anuale totale de GES, pe gaze, 1970-2010 [2]

În afară de emisiile de CO₂ rezultate ca urmare a producției de energie electrică și termică, sectorul industrial este, de asemenea, un contribuitor principal la emisiile globale [3]. Emisiile de CO₂ legate de industrie se datorează în principal arderii combustibililor fosili la fața locului pentru producerea de energie necesară instalațiilor [4,5].

Numai producția de fier și oțel, fiind 22% din consumul total de energie din sectorul industrial, și alte minerale nemetalice, în principal ciment, cu un consum de energie de 7%, au reprezentat 55% din totalul emisiilor de CO₂ din industrie în 2014, conform Agenției Internaționale pentru Energie (IEA) [6,7]. Cei mai mari consumatori de energie au fost cei din industria chimică și petrochimică, care au reprezentat 28%

din totalul consumului industrial de energie, fiind pe locul al treilea în ceea ce privește emisiile de CO₂, cu 13%, în urma proceselor de producție a oțelului și cimentului [8]. Producția de aluminiu a reprezentat doar 4% din consumul industrial de energie, cu un necesar ridicat de electricitate, emisiile indirecte fiind peste 80% din totalul emisiilor de CO₂ dacă se consideră întreg procesul de producție a aluminiului [9]. În cele din urmă, producția de celuloză și hârtie a fost responsabilă pentru 4% din consumul de energie din sectorul industrial, utilizarea combustibilului și a energiei fiind surse primare de CO₂ în toate etapele de producție (de exemplu, silvicultură, prelucrare și fabricare) [6].

Se preconizează că emisiile legate de industrie, care reprezentau aproximativ 24% din emisiile de GES la nivel mondial în 2016 [3], vor crește, deoarece redresarea economică globală va duce la o cerere mai mare de energie, depășind nivelurile de dinainte de Covid-19 [10]. Pe lângă producerea de energie termică și electrică, este necesar să se decarbonizeze și sectorul industrial pentru a evita noi maxime ale emisiilor de CO₂ și pentru a limita o revenire a emisiilor.

Reducerea emisiilor asociate sectorului energetic poate fi obținută prin decarbonizare și îmbunătățirea eficienței energetice. În mod ideal, trecerea de la producția de energie pe bază de combustibili fosili la producția de energie din surse nefosile și din alte surse regenerabile ar rezulta în emisii net-zero de CO₂, dar cererea de energie electrică datorată creșterii economice continue nu poate fi asigurată în prezent doar prin utilizarea surselor de energie regenerabile, din cauza naturii fluctuante a acestora. În plus, țările în curs de dezvoltare depind de producția de energie pe bază de combustibili fosili cu costuri reduse și nu pot justifica resursele necesare pentru înlocuirea centralelor electrice existente [11]. În timpul acestei perioade inevitabile de tranziție către sursele de energie regenerabilă, combustibilii fosili vor continua să fie sursa de energie dominantă la nivel mondial [12]. În consecință, măsurile de îmbunătățire a sectorului energetic și de reducere a emisiilor de gaze cu efect de seră au fost evaluate de Grupul Interguvernamental privind Schimbările Climatice (IPCC) [4].

O soluție care permite continuarea utilizării combustibililor fosili, reducând în același timp emisiile de CO₂, este captarea și stocarea carbonului (CCS). CCS este procesul prin care CO₂ este captat la sursele mari de emisii, cum ar fi centralele electrice sau procesele industriale. Dioxidul de carbon separat este apoi transportat la o zonă de stocare și injectat în formațiuni stâncoase pentru stocare permanentă sau în rezervoare epuizate de petrol/gaze pentru a spori recuperarea petrolului (EOR). Alternativa la depozitarea CO₂ este utilizarea acestuia ca materie primă pentru a produce metanol, uree sau combustibil sintetic [13].

IPCC [14] prezintă trei abordări principale pentru aplicarea tehnologiilor CCS, prezentate în Figura 2, în funcție de centrala electrică sau de procesul în cauză:

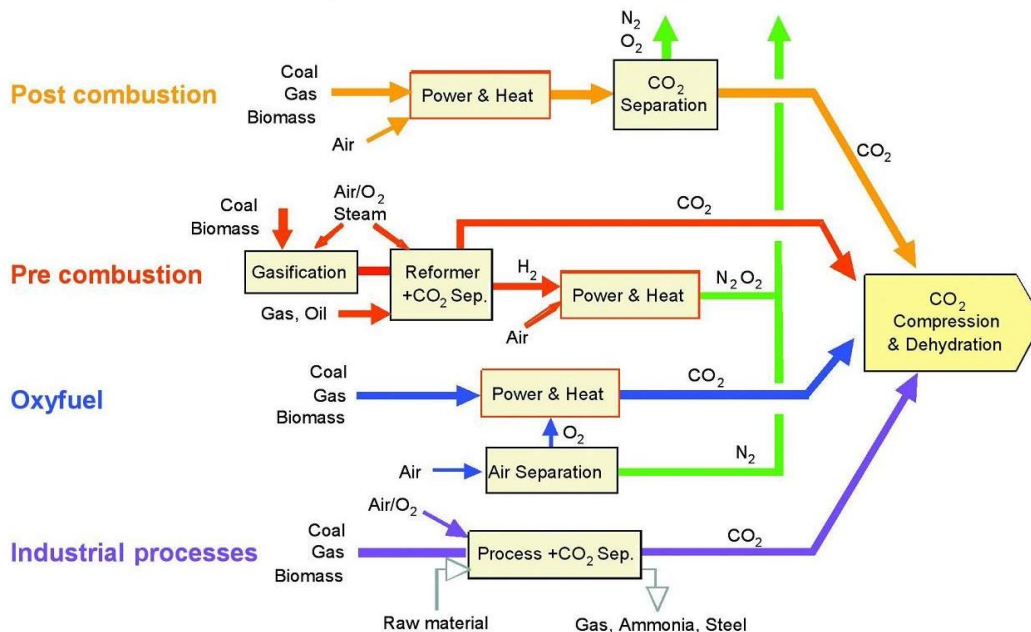
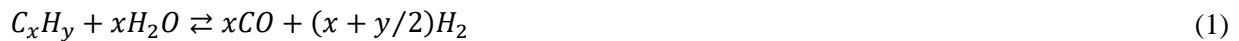


Figura 2. Prezentare generală a proceselor și sistemelor de captare a CO₂ [14]

- Sistemele de post-combustie captează CO₂ din gazele produse în urma arderii combustibililor fosili în aer. Gazele de ardere, în loc să fie eliberate direct în atmosferă, sunt trecute prin echipamente care realizează separarea CO₂. Sistemele de post-combustie pot fi aplicate oricărui tip de combustibil, dar este esențial să fie luate în considerare impuritățile din combustibil pentru a obține o proiectare rentabilă a instalației finale [15]. Cea mai frecvent întâlnită metodă de captare post-combustie este absorbția cu solvenți lichizi pentru a separa fracțiunea mică de CO₂ și azot din fluxul gazelor de ardere. Procesul de absorbție bazat pe solvenți chimici este preferat datorită nivelului ridicat de eficiență și selectivitate a captării CO₂. În cazul centralelor electrice moderne cu cărbune pulverizat (PC) sau cu ciclul combinat cu gaze naturale (NGCC), monoetanolamina (MEA) este cel mai utilizat solvent organic în sistemele de captare post-combustie. Tehnologia de captare a CO₂ pe bază de MEA este considerată un punct de referință în ceea ce privește performanța altor aplicații de captare a carbonului [16].
- Sistemele de pre-combustie captează CO₂ înainte de arderea combustibilului. Combustibilul primar este prelucrat într-un reactor cu abur și aer/oxigen pentru a produce gaz de sinteză, un amestec de monoxid de carbon și hidrogen. Există două metode principale pentru a genera gaz de sinteză; prima abordare constă în adăugarea de abur combustibilului primar (Ecuația (1)), care duce la un proces numit reformare cu abur, în timp ce a doua metodă constă în adăugarea de oxigen

combustibilului (Ecuția (2)), cunoscută sub numele de oxidare parțială atunci când se aplică la combustibilii lichizi și gazificare atunci când se aplică la combustibilii solizi.



Un al doilea reactor este utilizat pentru a transforma monoxidul de carbon din gazul de sinteză și abur în hidrogen și dioxid de carbon suplimentar prin reacția de conversie a CO cu vapori de apă (WGS). Astfel, se pot obține fluxuri separate de hidrogen și dioxid de carbon. Sistemele de pre-combustie sunt cele mai potrivite pentru centralele electrice cu tehnologie de gazeificare în ciclu combinat gaze-abur (IGCC).

- Sistemele cu oxi-combustie utilizează oxigen pur în loc de aer la arderea combustibilului. Ca urmare, gazele de ardere sunt formate în principal din concentrații ridicate de CO₂ și vapori de apă. CO₂ poate fi separat cu ușurință prin condensarea vaporilor de apă din fluxul de gaze, rezultând un flux de 80% - 98% CO₂, în funcție de tipul de combustibil folosit, cu impurități precum NO_x, SO_x, HCl și Hg. Un dezavantaj major al sistemelor de ardere cu oxi-combustie este cerința suplimentară de energie a unei unități de separare a aerului (ASU), necesară pentru a obține oxigen pur, ceea ce aduce penalități energetice de aproximativ 7% - 10% [17].

Deși nu toate sistemele de centrale termice sunt compatibile cu fiecare metodă de captare (de exemplu, doar pre-combustia poate fi utilizată în IGCC, post-combustia și oxi-combustia pot fi utilizate în PC, iar toate cele trei metode pot fi aplicate la NGCC), costurile legate de instalațiile de captare a CO₂ pentru producerea de energie electrică, indiferent de tehnologia aplicată, pot fi estimate prin utilizarea diferiților parametri economici, cum ar fi costul de capital, costul energiei electrice, costul de evitare a emisiilor CO₂ și costul captării CO₂.

1.2. Tehnologiile WGS și SEWGS

1.2.1. Reacția de conversie a CO cu vapori de apă (WGS)

WGS este o reacție reversibilă (Ecuția (3)) prin care CO și H₂O sunt convertite pentru a produce H₂ și CO₂. Oxigenul din molecula de H₂O se va transfera la CO și se va transforma în CO₂, în timp ce H₂O va deveni sursa pentru a produce H₂:



WGS este o parte esențială a diferitelor reacții întâlnite în industrie (de exemplu, reformarea cu abur [18], oxidarea parțială [19], reformarea autotermă [20], gazeificarea [21], sinteza metanolului și a eterului dimetilic [22], procesul Fischer-Tropsch [23], fabricarea fierului în furnal [24], etc.).

Reacția reversibilă este moderat exotermă, de obicei determinată de prezența diverșilor catalizatori. Comportamentul reacției WGS este controlat de echilibru și depinde în mare măsură de temperatură. Echilibrul nu este afectat de presiune, deoarece numărul de moli nu se modifică atunci când are loc reacția WGS, dar presiunea totală crește viteza de reacție și influențează pozitiv conversia CO [25].

În teorie, prezența CO și H₂O într-un sistem ar trebui să declanșeze reacția WGS, însă reacția nu are loc la temperaturi scăzute din cauza barierei energetice WGS. Prin urmare, este necesar să se utilizeze catalizatori pentru a obține o reducere a energiei de activare și pentru a depăși bariera energetică WGS. În funcție de catalizatorul utilizat și de temperatura de reacție, reacția WGS poate fi clasificată ca fiind o reacție de deplasare la temperaturi înalte (HTS) la temperaturi cuprinse între 300°C și 500°C sau o reacție de deplasare la temperaturi joase (LTS) între 150°C și 250°C.

Legea lui Arrhenius afirmă că viteza de reacție este sporită odată cu creșterea temperaturii, în timp ce principiul lui Le Chatelier arată că temperaturile mai scăzute îmbunătățesc conversia CO (adică un randament mai mare de H₂), ceea ce înseamnă că HTS este condus de cinetica reacției, iar echilibrul termodinamic domină LTS [26]. O modalitate de a suprima limitările echilibrului WGS și de a obține o conversie mai mare a CO, este realizarea reacției WGS la scară industrială în etape separate, utilizând două reactoare adiabatică aranjate în serie. Inițial, are loc HTS cu scopul de a genera hidrogen, după care o reacție LTS maximizează conversia CO. În cele din urmă, separarea CO₂ și H₂ se realizează cu ajutorul unor procese energofage, cum ar fi absorbția cu solvent sau adsorbția cu regenerare prin variație de presiune (PSA) [27].

Prin cuplarea reacției WGS cu CCS, cea mai promițătoare tehnologie pentru captarea carbonului înainte și după combustie devine reacția de conversie a CO cu vapori de apă îmbunătățită prin adsorbție (SEWGS). În plus, tehnologia poate fi utilizată pentru a reduce carbonul din gazul de sinteză produs cu materii prime pe bază de cărbune, îmbunătățind concentrația de hidrogen din fluxul de produs [28]. Reacția WGS și separarea ulterioară a CO₂ sunt esențiale într-un proces IGCC pentru producerea de energie electrică cu captarea CO₂ [29].

1.2.2. Reacția de conversie a CO cu vapori de apă îmbunătățită prin adsorbție (SEWGS)

Separarea produșilor în cadrul WGS împinge echilibrul spre dreapta, conform principiului Le Chatelier, ceea ce duce la o performanță mai bună a reacției și la un flux de hidrogen de înaltă puritate. SEWGS este o tehnologie de pre-combustie cu mare potențial, care combină reacția WGS (Ecuația (3)) cu adsorbția în

situ a CO_2 (Ecuția (4)) la temperaturi ridicate între $300^\circ C$ - $500^\circ C$ și la presiuni înalte între 10 bar - 40 bar. Adsorbția cu abur (Ecuția (5)) este posibilă în funcție de condițiile de proces.



Tehnologia WGS convențională necesită două reactoare consecutive pentru a obține o conversie ridicată a CO, urmate de PSA pentru a separa CO_2 de H_2 pur, în timp ce în urma integrării SEWGS, cel de-al doilea reactor și PSA pot fi combinate într-o unitate SEWGS, ceea ce duce la mai puține etape de proces și echipamente necesare (Figura 3). În plus, în cazul unei unități de reformare a metanului cu vapori de apă fără captare a carbonului, CO_2 este eliberat în atmosferă, în timp ce SEWGS permite captarea CO_2 la o eficiență energetică mai mare și costuri mai mici în comparație cu tehnologiile mature [30].

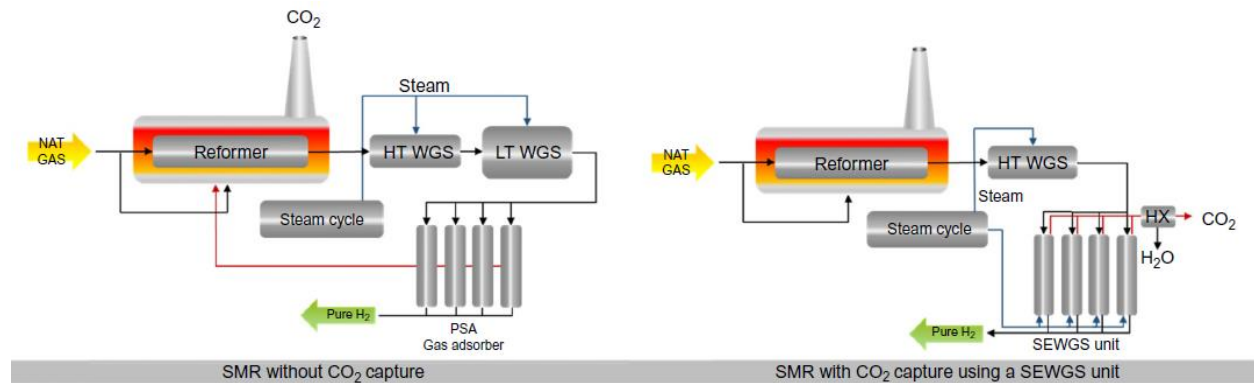


Figura 3. Procesul convențional de reformare catalitică a metanului cu vapori de apă (SMR) (stânga) și procesul cu integrarea SEWGS pentru captarea CO_2 (dreapta) [31]

S-au depus eforturi considerabile pentru testarea diferiților sorbenți cu scopul de a fi utilizați într-un proces SEWGS, însă majoritatea s-au dovedit a fi mai puțin avantajoși din diverse motive. Adsorbantii pe bază de hidrotalcit par să fie mai buni decât celelalte tipuri, deoarece demonstrează o stabilitate termică ridicată, o cinetică de adsorbție rapidă și o selectivitate ridicată a CO_2 [32,33]. Cel mai des întâlnit hidrotalcit este Mg-Al HTC.

Hidrotalcitul promovat cu potasiu (K-HTC) are două roluri cruciale, acționând ca și catalizator pentru reacția WGS, dar și ca sorbent pentru adsorbția reversibilă a CO_2 . După adsorbție, CO_2 care este eliberat în timpul regenerării K-HTC este suficient de pur pentru a fi stocat [34,35].

Procesul SEWGS (Figura 4) implică o serie de reactoare care funcționează în cicluri de presiune, permițând încărcarea și regenerarea periodică a sorbentului. Deoarece sunt utilizate mai multe reactoare, procesul se comportă similar unui proces continuu și conduce la o producție constantă de fluxuri separate de CO_2 și H_2 .

În prima etapă a ciclului, gazul de sinteză intră în coloana în care CO reacționează cu vaporii de apă pentru a obține CO₂ și H₂. CO₂ este adsorbit și se obține un flux bogat în H₂. Odată ce adsorbantul este saturat, are loc o clătire cu abur de presiune medie care împinge gazul de sinteză într-un alt reactor. După clătire, se efectuează o serie de egalizări de presiune. În cadrul acestei etape, gazul de clătire din reactorul de înaltă presiune se dilată și împinge gazul de sinteză rămas într-un reactor de presiune mai mică. Presiunea gazului este conservată, deoarece reactorul de înaltă presiune care a necesitat depresiurizare se va conecta la unul de presiune mai mică care trebuie presurizat. În etapa de purjare, presiunea din reactor este redusă rapid la 1 bar și o parte din CO₂ este eliberată din absorbant, ieșind din reactor împreună cu aburul și permițând regenerarea particulelor. Prin purjarea reactorului cu vapori de apă de presiune joasă, se eliberează CO₂ suplimentar și se îmbunătățește regenerarea sorbentului. În urma egalizării presiunii cu un reactor de înaltă presiune și a unei etape de represiurizare, reactorul va începe un nou ciclu al procesului SEWGS.

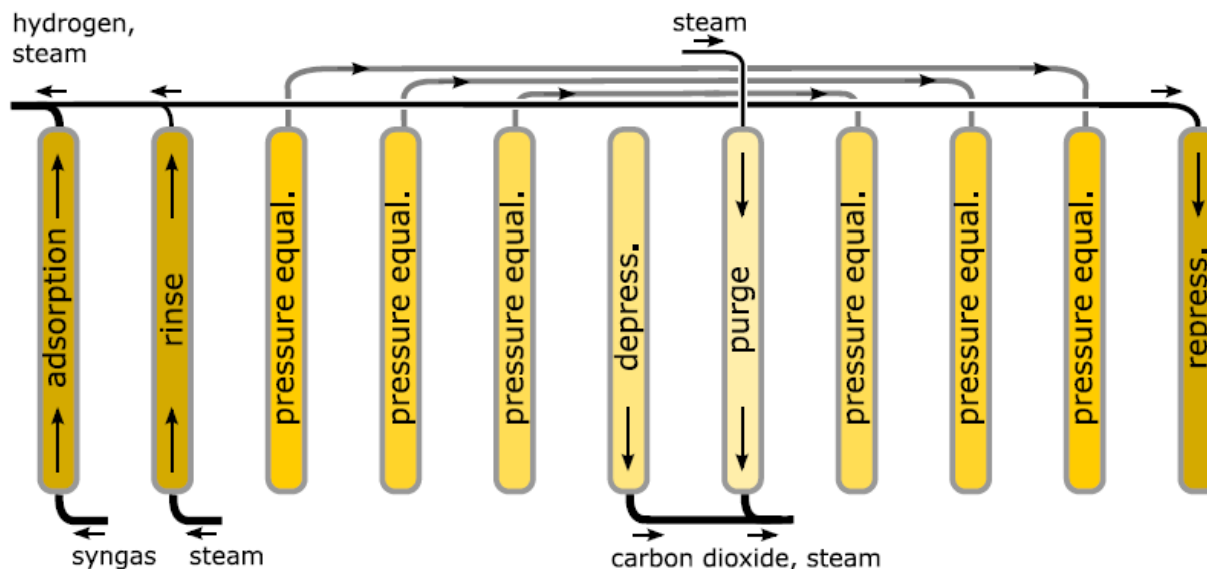


Figura 4. Ciclul SEWGS în unsprezece etape cu clătire simultană cu vapori de apă [36]

SEWGS este un proces atractiv atât pentru CCS în sistem pre-combustie, cât și pentru reducerea emisiilor de GES, deoarece transformă direct gazul de sinteză într-un flux fierbinte de H₂ la presiunea de alimentare și un flux separat de CO₂ la presiunea de regenerare [36–38].

1.3. Tehnologii de tip ciclu chimic

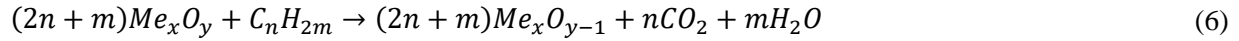
În tehnologiile de tip ciclu chimic (CL), nu este utilizat aerul în reacția de combustie, iar oxigenul este furnizat prin intermediul unui purtător de oxigen (OC) care trece printr-un ciclu redox continuu, prevenind

astfel diluarea gazelor de ardere cu azot. Un avantaj al CL față de oxi-combustia convențională este faptul că se evită necesitatea unui ASU pentru a furniza oxigen pentru combustie [39]. Tehnologia CL poate fi clasificată în subprocese, cum ar fi combustia în ciclu chimic (CLC), ciclu chimic de hidrogen (CLH), ciclu chimic cu gazeificare (CLG) și combustia asistată de OC (OCAC), din perspectiva sursei de oxigen (de exemplu, H₂O și/sau aer) și a rezultatului dorit al procesului (gaz de sinteză, H₂, CO₂).

CLC este o alternativă la combustia convențională, în care un purtător de oxigen solid, de obicei un oxid metalic, este integrat în reacția de combustie pentru a furniza oxigenul necesar pentru transformarea combustibilului. În cazul în care combustibilul este oxidat complet, fluxul rezultat va fi un amestec de vapori de apă și o concentrație mare de CO₂. CO₂ captat poate fi trimis spre depozitare sau utilizare în urma condensării H₂O. După epuizarea OC, regenerarea are loc prin furnizarea de aer sau de abur, în funcție de produsul dorit [40]. Aerul va fi utilizat pentru reoxidarea OC pentru producerea de căldură și energie într-un proces CLC, în timp ce aburul va fi utilizat pentru producerea de hidrogen în procesele de ciclu chimic de reformare (CLR) sau CLH [41]. Căldura eliberată ca urmare a etapelor de redox din cadrul CLC reprezintă aceeași cantitate de energie ca și în cazul combustiei obișnuite, conform legii lui Hess, adică modificarea entalpiei nete observată în reacția completă nu se schimbă, indiferent de numărul de etape necesare pentru a finaliza reacția [42].

Combustibilii utilizați în combustie pot fi fie gazoși, fie solizi. În cazul combustibililor gazoși, OC pe bază de metal reacționează cu combustibilii (de exemplu, gaz natural, gaz de rafinărie) pentru a obține un flux de CO₂ și H₂O. În timpul arderii, CO este redus, dar va fi supus regenerării în timpul etapei de oxidare. CO₂ poate fi separat prin condensarea apei, fără a fi nevoie de energie suplimentară pentru a produce CO₂ de puritate înaltă.

În mod convențional, CLC utilizează o configurație cu pat fluidizat circulant (CFB) în care OC este circulat între două reactoare separate, un reactor de combustibil și un reactor de aer (Figura 5), reacția de reducere (Ecuția (6)) având loc în reactorul de combustibil și reacția de reducere (Ecuția (7)) în reactorul de aer [43]. Conceptul de reactor a fost propus de Lyngfelt et al. [44] în 2001 și cuprinde un reactor de aer, un ciclon și un pat fluidizat. Aerul și combustibilul nu vor intra niciodată în contact, deoarece cele două reactoare sunt independente, ceea ce înseamnă că separarea CO₂ de N₂ este evitată în mod inerent. Selectarea unui OC adecvat cu proprietăți avantajoase (de exemplu, capacitate mare de transport al oxigenului, selectivitate ridicată CO₂, rezistență mecanică superioară, reactivitate ridicată) este esențială în dezvoltarea unui pat fluidizat interconectat. Avantajele care au permis CFB să devină principala configurație întâlnită în CLC sunt o amestecare decentă solid-gaz, căderea de presiune scăzută, temperatura omogenă și transferul de căldură eficient [45], precum și proprietatea intrinsecă de a fi aplicată la procese continue. Datorită vitezelor mari utilizate în configurațiile CFB, există posibilitatea de eroziune a echipamentului și atriție a solidelor [46].



unde Me_xO_y și Me_xO_{y-1} sunt formele oxidate și reduse ale OC, iar C_nH_{2m} este combustibilul.

Un concept de reactor în strat fix pentru CLC a fost publicat de Noorman et al. [47]. Reactorul conține particule de OC care sunt supuse alternativ etapelor de oxidare și reducere prin schimbarea compoziției gazului de alimentare între combustibil și aer. Configurația în strat fix permite operarea procesului la presiuni ridicate, un avantaj considerabil față de reactoarele CFB convenționale. Principalele dificultăți constau în furnizarea de temperaturi ridicate și în asigurarea unui sistem de control al gazelor pentru debite mari. Configurația reactorului cu pat fix utilizat într-un sistem CLC a gazului de sinteză este investigată în Capitolul 4, în urma unei comparații detaliate între configurațiile cu strat fix și configurațiile CFB.

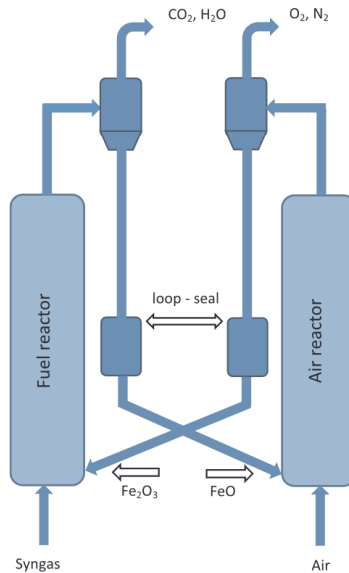
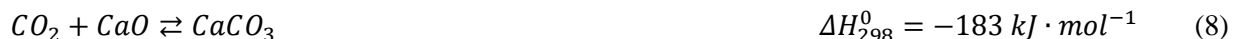


Figura 5. Diagramă de CLC a gazului de sinteză folosind o configurație cu pat fluidizat interconectat cu OC pe bază de fier [43]

Operarea cu succes a unui proces CL depinde de materialul OC utilizat. În mod ideal, OC ar trebui să fie eficient din punct de vedere al costurilor și foarte reactiv, cu un punct de topire ridicat, o capacitate mare de transfer de oxigen, o tendință scăzută de aglomerare și o uzură redusă a particulelor pentru a permite desfășurarea mai multor cicluri [48]. Deși mai puțin reactivi și cu o stabilitate termică și mecanică mai scăzută decât OC sintetici, OC pe bază de minerale naturale sunt deseori aleși datorită avantajelor economice.

Tehnologia de ciclu chimic de calciu (CaL) utilizează procesul reversibil de carbonatare-calcinare ca și o opțiune atât pentru captarea CO_2 înainte de ardere, cât și după ardere. În configurația post-combustie

(Figura 6), arderea combustibilului are loc cu aer, iar gazele de ardere rezultate intră în carbonator, unde are loc reacția directă prezentată în Ecuția (8). CO_2 este trimis la calcinator sub formă de CaCO_3 , iar gazele de ardere fără carbon părăsesc carbonatorul. În calcinator, are loc descompunerea endotermică a CaCO_3 înapoi în CaO și CO_2 , cu ajutorul energiei furnizate de un proces de oxidare-combustie. Astfel, se obține un flux de CO_2 pur, pregătit pentru stocare sau utilizare în alte procese [49].



Procesul CaL se realizează, în general, folosind un sistem cu pat fluidizat dublu pentru a promova contactul dintre sorbent și fluxurile de gaz. Următoarele reacții au loc într-un sistem CaL cu o unitate SEWGS pentru producerea de hidrogen:

- reactor de carbonare și SEWGS,



- reactor de calcinare,

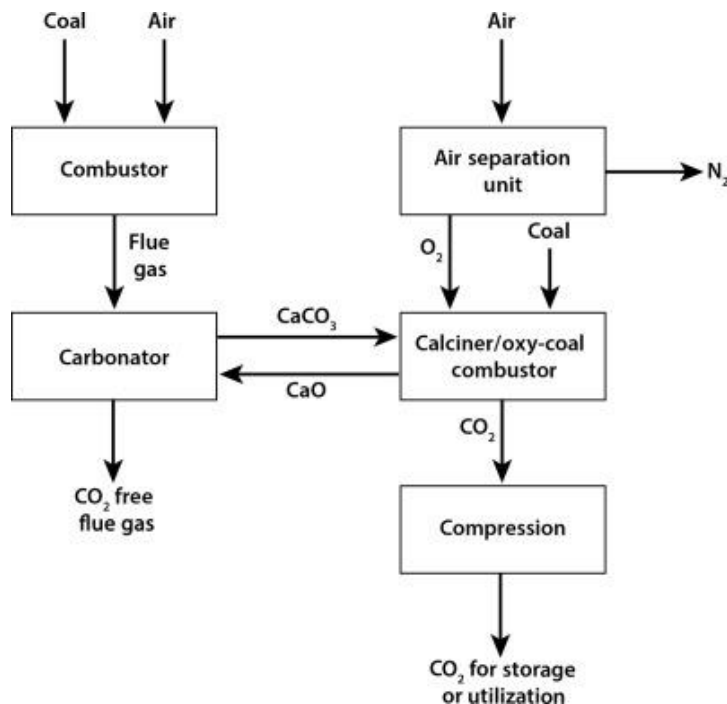


Figura 6. Reprezentarea schematică a unui proces CaL în configurație post-combustie [49]

Raționamentul din spatele utilizării oxidării-combustiei pentru a furniza energie pentru descompunerea CaCO_3 (Ecuția (10)) este evitarea N_2 în fluxul de CO_2 . ASU utilizat pentru a furniza oxigenul adaugă penalizări energetice procesului, dar o parte din penalizări pot fi compensate prin recuperarea energiei din

cadrul procesului, folosind temperaturile ridicate observate în reactoare (adică 650°C și 950°C în carbonator și, respectiv, calcinator) [50].

În afară de producția de energie, tehnologiile CL demonstrează un mare potențial și în ceea ce privește producția de hidrogen cu îndepărtare intrinsecă a CO₂.

Procesul de reformare cu adsorbția dioxidului de carbon (SER) adaptează reformarea convențională a metanului cu vapori de apă (SMR) prin adăugarea unei reacții de carbonatare la reacțiile de reformare și WGS întâlnite în procesul standard de reformare. În acest fel, secțiunea de purificare a H₂ este simplificată prin combinarea producției de hidrogen și a captării CO₂ într-o singură unitate, reactorul de conversie și catalizatorii sunt îndepărtați, se reduc condițiile de operare, ceea ce duce la posibilitatea utilizării unor materiale mai puțin costisitoare, depunerea carbonului este redusă în reactorul de reformare, necesarul total de energie este redus și se obține un flux CO₂ de înaltă puritate, pregătit pentru stocare sau utilizare în alte aplicații [51].

Figura 7 prezintă cele două reactoare CFB interconectate utilizate în cadrul SER. Reactorul de reformare (și anume carbonatorul) este responsabil cu producerea de H₂ cu separare intrinsecă a CO₂ (Ecuatiile (11) - (13)).



După cum se poate observa din Ecuția (11), reacția SMR este endotermică, în timp ce reacțiile WGS (Ecuția (12)) și de carbonatare (Ecuția (13)) sunt exotermice. Cuplarea acestor trei reacții în cadrul reactorului de reformare determină operarea carbonatorului la un regim aproape autotermic. Reactorul de regenerare (și anume calcinatorul) permite regenerarea sorbentului și produce un flux de CO₂ de concentrație ridicată (Ecuția (14)).



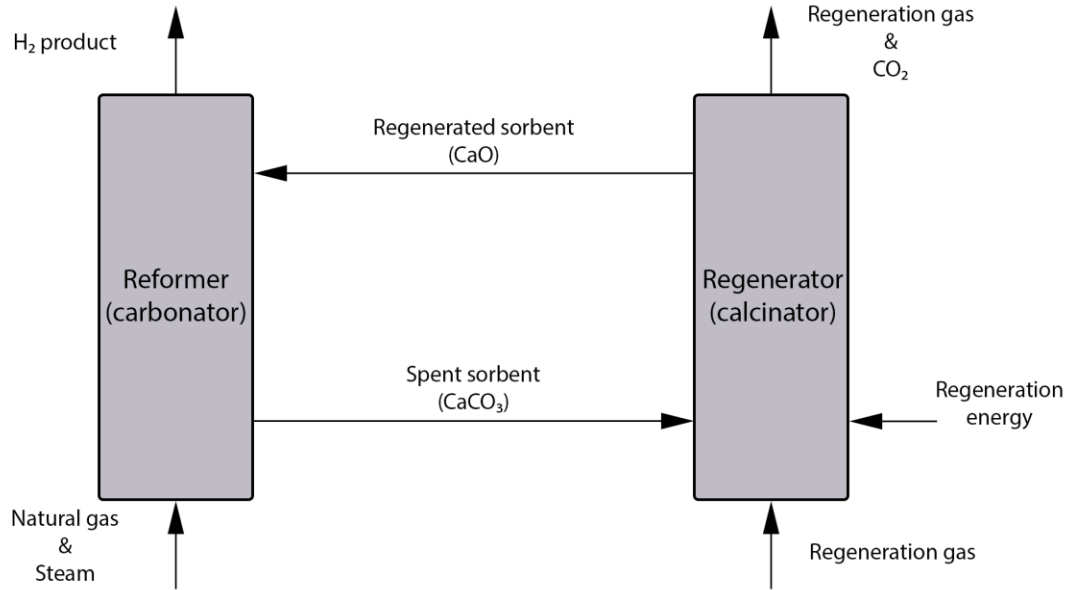
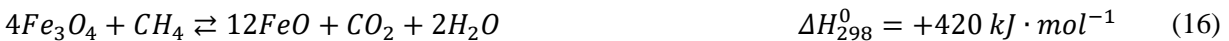


Figura 7. Reprezentarea schematică a procesului SER cu sorbent pe bază de Ca

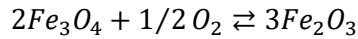
Procesul CLH [52], care utilizează configurația cu trei reactoare prezentată în Figura 8, se bazează pe capacitatea OC pe bază de Fe de a fi supus oxidării cu vapori de apă și de a genera hidrogen. Rezultatul este H₂ de puritate foarte ridicată și captarea intrinsecă a CO₂ fără a utiliza reactoare WGS sau unități PSA pentru purificarea gazelor [52]. Ecuațiile (15) - (17) descriu reacțiile care au loc în interiorul reactorului de combustibil, prima etapă a procesului, în care OC pe bază de Fe reacționează cu combustibilul (adică metanul) pentru a rezulta un flux de CO₂ și H₂O, care poate fi condensat pentru a obține CO₂ pur.



În a doua etapă, generarea de hidrogen are loc în reactorul cu abur prin adăugarea vaporilor de apă în exces pentru a determina oxidarea parțială a OC pe bază de Fe (Ecuațiile (18) și (19)).



Datorită constrângerilor termodinamice, este necesar un reactor cu aer pentru a realiza oxidarea completă a Fe₃O₄ în Fe₂O₃ folosind aer (Ecuația (20)) în a treia etapă a procesului. În plus, reactorul cu aer contribuie la echilibrul termic, rezultând un proces autotermic global.



$$\Delta H_{298}^0 = -258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (20)$$

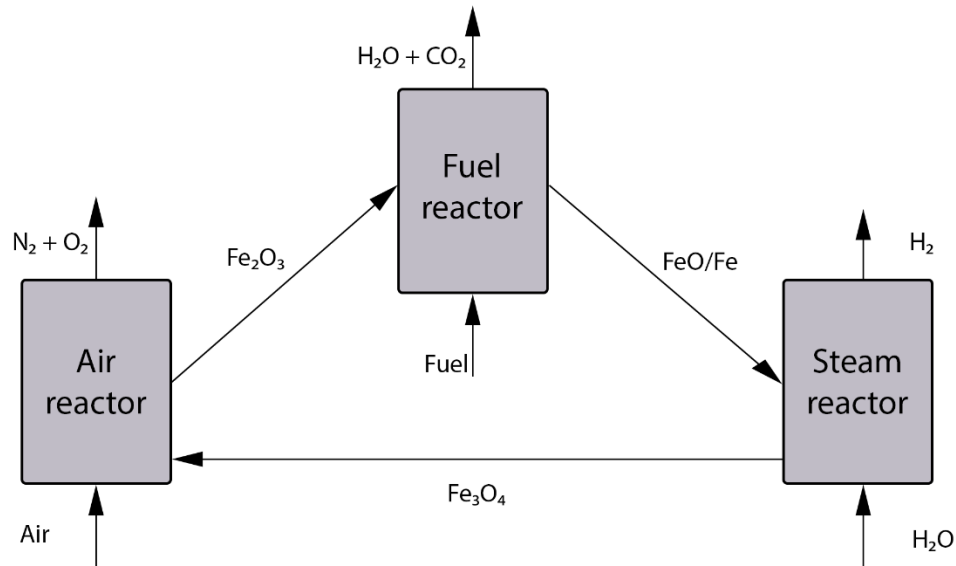


Figura 8. Reprezentarea schematică a procesului CLH cu OC pe bază de Fe

Capitolul 4 studiază tehnologiile de tip ciclu chimic implementate la scară mică (de exemplu, reactor și particule OC), precum și diverse configurații CL aplicate la o instalație la scară industrială.

1.4. Scopul și obiectivele

Scopul tezei este de a investiga diferite procese gaz-solide aplicate la sistemele de conversie a energiei cu captarea carbonului. Tehnologiile de captare a carbonului combinate cu unitățile de producere a hidrogenului pe bază de combustibili fosili ar putea reprezenta un pas important spre reducerea emisiilor de CO₂, precum și pentru creșterea eficienței energetice și obținerea unei flexibilități mai mari a producției.

În ultimii ani, hidrogenul a devenit una dintre cele mai interesante direcții în domeniul energiei la nivel mondial [53]. Hidrogenul este un vector energetic de viitor, considerat unul dintre cei mai promițători combustibili curați pentru a înlocui combustibilii fosili, datorită faptului că nu produce emisii de GES atunci când este utilizat într-o celulă de combustie pentru a genera electricitate, ci doar vapori de apă, fiind, de asemenea, durabil, netoxic și ecologic [54]. La fel ca și în cazul energiei electrice, producția de hidrogen poate fi realizată prin utilizarea surselor de energie primară, atât regenerabile (de exemplu, eoliană, solară, biomasă, geotermală și apă curgătoare), cât și neregenerabilă (de exemplu, petrol, gaze naturale, cărbune și surse nucleare), sau surse de energie secundară [55]. În plus, hidrogenul poate fi utilizat direct în diferite procese industriale sau poate fi stocat ca și combustibil, ceea ce face ca transformarea energiei în gaz (adică hidrogen) să fie extrem de atractivă în perioadele de producție excedentară de energie electrică [56].

Se anticipează că hidrogenul va contribui în mod semnificativ la decarbonizarea căldurii industriale de înaltă temperatură, prin înlocuirea consumului mare de combustibil fosil în urma modificării sistemelor de ardere pentru a face față caracteristicilor specifice de combustie ale hidrogenului.

Până în 2021, combustibilul pe bază de hidrogen cu emisii scăzute a avut aplicații limitate, dar are un potential considerabil de a înlocui combustibilii pe bază de hidrocarburi în vehiculele de transport rutier greu și pe distanțe lungi (de exemplu, autobuze, camioane) și în nave. În cele din urmă, hidrogenul poate oferi flexibilitate sistemelor energetice, devenind un mediu de stocare pentru producerea de energie electrică [57].

Cea mai mare parte a hidrogenului produs în 2020 (a se vedea Figura 9 pentru surse), 70 Mt de hidrogen pur și 120 Mt de hidrogen total (incluzând gazele de sinteză), a fost utilizată în rafinăriile de petrol și în industria chimică. Ponderea hidrogenului produs în prezent în 2020 din cărbune, prin gazeificare, și din gaz natural, prin SMR, este de 98%, ambele procese emițând cantități considerabile de CO₂ în situația în care nu sunt captate [58]. În afară de producția de hidrogen din combustibili fosili cu CCS, cealaltă cale de producere a hidrogenului cu emisii reduse de dioxid de carbon este electroliza apei alimentată de surse regenerabile, care reprezintă în prezent 0,3%.

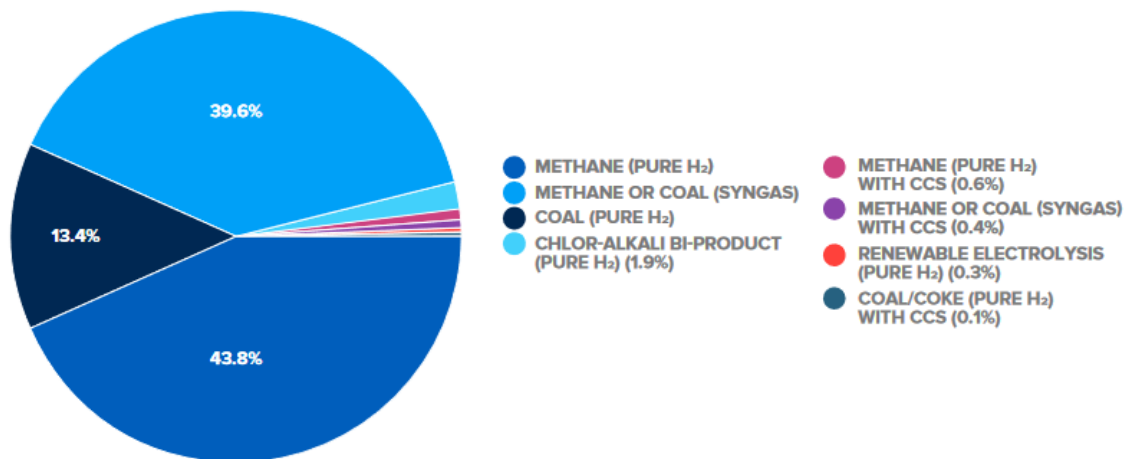


Figura 9. Procentul de producție globală de hidrogen din diferite surse [13]

În prezent, cea mai mare parte a producției de hidrogen se realizează prin intermediul cărbunelui și al gazului în sisteme fără captare CO₂, care emit aproximativ 830 Mtpa de CO₂, după cum a raportat IEA în 2019 [57]. Aproximativ 0,7% din producția totală de hidrogen provine din surse regenerabile prin electroliză și instalații de combustibili fosili echipate cu CCS [59]. Prin urmare, atingerea obiectivului de emisii net-zero de CO₂ până în 2050 va necesita eforturi considerabile pentru retehnologizarea unităților existente pentru captarea CO₂, precum și pentru implementarea de noi instalații CCS.

Alternativele de producere a hidrogenului prin gazeificarea cărbunelui și SMR cu CCS indică un cost semnificativ mai mic decât divizarea apei (adică electroliza) din surse regenerabile. IRENA [54] a raportat

că, până în 2050, producția de hidrogen din surse regenerabile ar trebui să devină competitivă din punct de vedere al costurilor față de producția prin gazeificarea cărbunelui și SMR cu CCS.

SMR este considerată o tehnologie matură și este principala metodă prin care se produce hidrogen, utilizând reacția dintre metan și vapori de apă la temperaturi ridicate. Ulterior, un reactor de conversie permite transformarea monoxidului de carbon rezultat în mai mult hidrogen prin reacția cu vapori de apă prin intermediul reacției WGS.

În plus, combinarea reacției WGS cu procesul de adsorbție a CO₂ duce la o tehnologie de pre-combustie cunoscută sub numele de SEWGS. În prezent, SEWGS este o tehnologie în curs de dezvoltare cu un potențial foarte ridicat de reducere a emisiilor industriale de CO₂, după cum au demonstrat Manzolini et al. [60] care au raportat că, în contextul integrării într-o uzină siderurgică pentru producerea de energie electrică, SEWGS a depășit performanțele procesului de absorbție chimică a CO₂ pe bază de amine, considerat etalonul tehnologiei de captare a carbonului.

O altă soluție promițătoare pentru atingerea neutralității emisiilor de dioxid de carbon până în 2050 este CLC, care permite utilizarea în continuare a combustibililor fosili prin generarea de energie cu emisii scăzute de GES. CLC, care este încă în curs de dezvoltare, este promițătoare atât pentru centralele electrice, cât și pentru operațiunile industriale, deoarece permite arderea combustibililor fosili cu captarea inerentă a CO₂, ceea ce duce la o reducere directă a penalizărilor energetice impuse de integrarea tehnologiei de captare CO₂, care sunt de obicei întâlnite în alte tehnologii de captare [61].

În acest scop, cele trei procese evaluate în această lucrare sunt WGS, SEWGS și tehnologiile de tip ciclu chimic.

În urma unei analize aprofundate a literaturii de specialitate pentru a înțelege stadiul cercetărilor privind procesele menționate mai sus, s-a efectuat o investigație amănunțită prin intermediul proiectării de flux tehnologic, modelării și simulării, precum și a aspectelor de integrare tehnice și termice, în scopul intensificării procesului, al îmbunătățirii performanțelor procesului sau al extragerii de date utile pentru a fi utilizate în trecerea la o scară mai mare a procesului.

2. Metodologia utilizată

2.1. Modelarea și simularea reactoarelor gaz-solid

Programele software utilizate în această lucrare pentru dezvoltarea modelelor matematice complexe ale reactoarelor pentru conversia energiei au fost MATLAB/Simulink și COMSOL Multiphysics.

2.1.1. MATLAB/Simulink

MATLAB și Simulink sunt utilizate în mod obișnuit împreună pentru a combina programarea textuală și grafică în proiectarea sistemului dorit, permițând încorporarea în modele a algoritmilor scriși în MATLAB și exportul rezultatelor simulării în MATLAB pentru analize ulterioare. Codul de programare poate fi scris în MATLAB și adăugat într-un bloc Simulink pentru a fi utilizat în mediul de simulare alături de blocurile de bază disponibile în biblioteca digitală Simulink [62].

În această lucrare, blocul de funcții S disponibil în Simulink a fost utilizat pentru a simula modele dinamice construite cu ajutorul MATLAB pentru a defini caracteristicile blocului de funcții S și ecuațiile diferențiale. Funcțiile S (adică funcțiile de sistem) reprezintă o metodă avansată prin care se pot extinde mediul Simulink și capacitățile sale. Mai exact, o funcție S reprezintă descrierea prin intermediul limbajului de programare a blocului Simulink scris în MATLAB. Modul în care funcționează funcțiile S constă în definirea modului în care blocul se comportă în timpul diferitelor etape ale simulării (adică inițializare, actualizare, derivate, ieșiri și terminare). Metodele sunt invocate de programul de simulare pentru a finaliza sarcini specifice în timpul fiecărei etape de simulare. Este necesară o înțelegere fundamentală a relațiilor matematice observate între intrările, ieșirile și stările blocului, precum și a modului în care Simulink simulează modelele (adică etapele de simulare) [63].

Blocul Simulink (așa cum se vede în Figura 10) este alcătuit din seturi de intrări, stări, parametri și ieșiri, reprezentate matematic în Ecuațiile (21) - (23). Ieșirile sunt funcții ale intrărilor, parametrilor, stărilor și timpului de simulare [64].

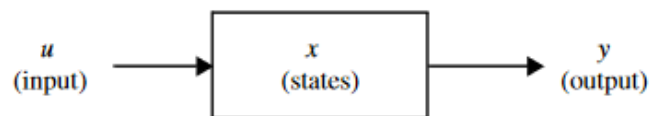


Figura 10. Reprezentarea de bază a unui bloc Simulink

$$y = f_0(t, x, u) \quad (\text{Output}) \quad (21)$$

$$x_c = f_d(t, x, u) \quad (\text{Derivative}) \quad (22)$$

$$x_{d_{k+1}} = f_u(t, x, u) \quad (\text{Update}) \quad (23)$$

unde x este suma dintre x_c și x_d .

2.1.2. COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics este un mediu de simulare utilizat pentru a construi și rezolva modele în toate domeniile de inginerie și cercetare științifică. Numeroase aplicații din lumea reală necesită cuplări simultane ale fenomenelor fizice, care pot fi reprezentate într-un sistem de ecuații cu derivate parțiale (PDE). PDE-urile sunt clasa de ecuații utilizate în mod obișnuit în știință și inginerie pentru a descrie toate fenomenele prezente în lumea fizică și reprezintă fundamentul pentru modelarea matematică complexă. Pentru majoritatea problemelor din lumea reală, nu se pot obține soluțiile ecuațiilor cu derivate parțiale sau sistemelor pe cale analitică. Prin urmare, este necesar să se discretizeze PDE continue cu sisteme de ecuații algebrice și să se utilizeze metode de rezolvare numerică pentru a aproxima soluțiile în puncte discrete din domeniu. COMSOL utilizează metoda elementelor finite (FEM) pentru a calcula aproximările [65].

În funcție de problema în cauză, se va utiliza o modalitate de rezolvare directă sau iterativă pentru a estima eficient soluția sistemului de ecuații, menținând un echilibru între performanță și robustețe. Tehnicile de rezolvare directă sunt utile pentru probleme mai mici, cu mai puține grade de libertate, în timp ce rezolvarea iterativă este mai eficientă pentru modelele mai mari.

COMSOL permite tranziția de la modelele obișnuite cu un singur fenomen fizic și le transformă cu ușurință în modele multifizice capabile să rezolve simultan mai multe fenomene cuplate folosind studii staționare sau dinamice, și liniare sau neliniare.

În timpul rezolvării modelului, software-ul assemblează și rezolvă setul de ecuații de bază care reprezintă întregul model, utilizând o varietate de instrumente numerice avansate care țin cont de controlul erorilor și de rafinarea adaptivă a rețelei de discretizare, dacă este activată. După ce modelul converge și rezultatele simulării sunt disponibile, COMSOL oferă instrumentele de postprocesare și vizualizare necesare pentru a evalua soluția și a prezenta rezultatele într-un mod clar [65].

Un studiu de convergență a rețelei de discretizare confirmă faptul că modelul FEM s-a îndreptat către o soluție precisă. Procesul implică reducerea dimensiunii elementelor și evaluarea efectelor asupra preciziei soluției. O metodă formală utilizată pentru a estima convergența rețelei de discretizare constă în reprezentarea grafică a unei variabile de importanță critică în funcție de densitatea rețelei. După cel puțin

trei simulări, curba rezultată poate fi utilizată pentru a stabili dacă s-a atins convergența rețelei de discretizare sau dacă este necesară o rafinare suplimentară a rețelei.

Procesul de rafinare a rețelei, necesar pentru a stabili convergența rețelei de discretizare, reprezintă etapa finală în modelarea FEM. Există mai multe tehnici de rafinare utilizate în mod obișnuit, în funcție de problema specifică, de geometria fizică și de experiența utilizatorului FEM.

În această lucrare, s-a utilizat COMSOL Multiphysics pentru a dezvolta mai multe modele pentru calculul dinamicii fluidelor (CFD) complexe în una, două și trei dimensiuni spațiale, luând în considerare transferul de masă, căldură și impuls, pentru a fi simulate în regim dinamic cu scopul de a investiga diverse sisteme gaz-solide la diferite ordine de mărime, cum ar fi la scară macro și micro.

2.2. Proiectarea și simularea fluxurilor tehnologice

2.2.1. CHEMCAD

Software-ul de simulare a procesului utilizat în această lucrare pentru proiectarea, dezvoltarea, analiza și optimizarea proceselor propuse a fost ChemCAD, un simulator comercial de procese chimice dezvoltat de Chemstations. Avantajul utilizării ChemCAD ca mediu de simulare a proceselor chimice constă în accesul la biblioteci digitale mari de date termodinamice și operații unitare frecvent întâlnite, permițând simularea fără probleme a proceselor chimice existente într-o mare varietate de industrii, de la producția și rafinarea petrolului și a gazelor naturale până la prelucrarea gazelor, produse farmaceutice, biocombustibili și fabricarea de echipamente de proces. În plus, software-ul prezintă adaptabilitate și flexibilitate, permițând personalizarea substanțelor chimice, a termodinamicii, a operațiilor unitare, a calculelor și a raportărilor. ChemCAD este capabil să modeleze toate tipurile de procese, cum ar fi cele discontinue, semicontinue și continue, și poate rula simulări ale sistemelor în regim staționar și dinamic [66].

Lucrarea actuală a utilizat ChemCAD pentru a proiecta fluxuri pentru sisteme complexe gaz-solid și pentru a rula simulări în regim staționar pentru a obține bilanțuri de masă și energie care să fie utilizate în evaluările tehnico-economice.

2.3. Evaluare tehnică

Analiza tehnică este esențială pentru a evalua performanța și potențialul unui proces. O modalitate de măsurare a performanței sunt indicatorii cheie de performanță (KPI). KPI permit o comparație directă a unor procese similare în ceea ce privește performanța. Bilanțurile de masă și energie sunt obținute din software-ul de modelare a fluxului de proces (și anume ChemCAD) și sunt utilizate pentru a calcula KPI.

Următorii KPI sunt utilizați pentru a stabili estimările de performanță în sistemele de conversie a energiei cu și fără captarea carbonului:

- Eficiențele energetice brută și netă sunt calculate prin împărțirea puterii de ieșire brute și, respectiv, nete, la puterea de intrare, astfel, pentru eficiența energetică brută,

$$\eta_{gross} = \frac{P_{gross}}{\dot{m}_f \cdot LHV_f} \cdot 100\% \quad (24)$$

unde P_{gross} este puterea electrică brută de ieșire, \dot{m}_f este debitul masic al combustibilului și LHV_f este puterea calorică netă a combustibilului, iar pentru eficiența energetică netă,

$$\eta_{net} = \frac{P_{net}}{\dot{m}_f \cdot LHV_f} \cdot 100\% \quad (25)$$

unde P_{net} este puterea electrică netă de ieșire;

- Rata de captare a carbonului (CCR) se calculează ca raport între fluxul molar de CO₂ captat și fluxul molar de carbon din materia primă (Ecuția (26)),

$$CCR = \frac{F_{CO_2,captured}}{F_{feedstock\ carbon}} \cdot 100\% \quad (26)$$

- Rata emisiilor specifice de CO₂ se calculează prin luarea în considerare a fluxului masic de CO₂ emis pentru fiecare MW de putere netă generată (Ecuția (27)),

$$CO_2\ specific\ emission\ rate = \frac{\dot{m}_{CO_2,emitted}}{P_{net}} \quad (27)$$

unde $\dot{m}_{CO_2,emitted}$ este debitul masic al emisiilor de CO₂;

- Consumul specific de energie primară pentru CO₂ evitat (SPECCA) este calculat prin luarea în considerare a eficienței energetice nete și a emisiilor de CO₂ pentru conceptele cu și fără CCS (Ecuția (28)),

$$SPECCA = \frac{3600 \left(\frac{1}{\eta_{net}} - \frac{1}{\eta_{net,ref}} \right)}{E_{CO_2,ref} - E_{CO_2}} \quad (28)$$

unde $\eta_{net,ref}$ este eficiența electrică netă a sistemului de referință fără CCS, $E_{CO_2,ref}$ este rata specifică de emisie de CO₂ a sistemului de referință fără CCS și E_{CO_2} este rata specifică de emisie de CO₂ a sistemului investigat.

Unele concepte iau în considerare producerea de vectori de energie pe lângă energia electrică, de exemplu hidrogenul. Estimarea eficienței producției de hidrogen se poate face în mod similar cu estimarea

eficienței energiei electrice, prezentată în Ecuația (24), înlocuind producția de energie electrică cu producția de hidrogen. Eficiența producției de hidrogen, utilizată pentru a estima KPI legați de cogenerare, a fost calculată cu ajutorul Ecuației (29). Pentru conceptele în care se generează atât energie electrică, cât și hidrogen, se poate determina o eficiență energetică cumulativă ca sumă a eficiențelor celor două ieșiri de energie (Ecuația (30)).

$$\eta_{H_2} = \frac{\text{Hydrogen thermal output } [MW_{th}]}{\text{Thermal energy of used fuel (coal) } [MW_{th}]} \cdot 100\% \quad (29)$$

$$\eta_{cumulative} = \eta_{net} + \eta_{H_2} \quad (30)$$

Consumul de energie auxiliară (APC) este un alt KPI util, deoarece o parte din energia generată în centrala electrică este consumată de diferite auxiliare (de exemplu, funcționarea diferitelor procese și echipamente) și este responsabilă pentru adăugarea unei penalizări de eficiență la centralele electrice echipate cu CCS, în principal din cauza proceselor energointensive din cadrul sistemului de captare a carbonului (de exemplu, în principal comprimarea CO₂). Astfel, se dorește o reducere a APC pentru a îmbunătăți eficiența generală a sistemului și a reduce costurile centralei electrice. APC este legat de producția netă de energie și de producția brută de energie prin Ecuația (31):

$$P_{net} = P_{gross} - APC \quad (31)$$

2.4. Integrare termică

Integrarea termică este esențială pentru îmbunătățirea eficienței energetice și pentru reducerea costurilor de operare în aplicațiile legate de energie, cum ar fi sistemele de conversie a energiei cu captarea carbonului. Integrarea căldurii se axează pe reducerea utilităților calde și reci, datorită faptului că energia termică contribuie în mod semnificativ la costurile de proces. Prin urmare, atunci când este fezabilă, aplicarea tehnologiilor de recuperare a căldurii reziduale se va dovedi întotdeauna o alternativă atractivă la de consumul de energie suplimentară pentru necesarul de încălzire [67].

Un instrument utilizat în proiectarea proceselor pentru a determina cerințele minime ale utilităților este analiza pinch (PA). Oportunitățile de recuperare a energiei pot fi identificate prin investigarea unităților de proces individuale sau a întregului sistem. Metodologia sistematică se bazează pe diagrama de flux a procesului, precum și pe bilanțurile materiale și termice ale procesului [68]. Pe scurt, sunt introduse schimbătoare de căldură pentru a cupla fluxurile care au nevoie de încălzire cu fluxurile care au nevoie de răcire. Identificarea fluxurilor de proces care au nevoie de încălzire sau răcire se realizează cu ajutorul curbelor compozite (CC).



Modificarea fluxului de entalpie este calculată cu ajutorul Ecuației (32) [69], pe baza temperaturilor de alimentare și cele dorite ale fluxurilor din cadrul procesului (adică temperaturile fluxurilor înainte și, respectiv, după integrarea energiei).

$$\Delta H = \dot{m} \cdot C_p \cdot (T_{in} - T_{out}) \quad (32)$$

unde \dot{m} este debitul masic al fluxului, C_p este capacitatea termică specifică, T_{in} este temperatura de intrare a fluxului și T_{out} este temperatura dorită a fluxului la ieșire.

În plus, pe lângă schimbările de căldură sensibilă, o contribuție semnificativă la schimbarea entalpiei provine din schimbările de fază (și anume condensare și evaporare), care poate fi calculată cu Ecuația (33):

$$\Delta H = \dot{m} \cdot \lambda \quad (33)$$

unde \dot{m} și λ sunt debitul masic și, respectiv, căldura latentă pentru fluxul care suferă condensare sau evaporare.

Curbele compozite (adică diagramele temperatură-entalpie) pot fi apoi construite separat pentru fluxurile calde și reci. Segmentele orizontale observate în curbele compozite calde și reci reprezintă căldura latentă de condensare și, respectiv, de vaporizare.

3. Investigarea proceselor WGS și SEWGS

3.1. Evaluarea SEWGS cu ajutorul modelării CFD

Acest capitol se referă la investigarea SEWGS, mai exact la etapa de adsorbție a procesului. Scopul cercetării a fost acela de a obține o creștere a productivității pentru SEWGS folosind reactoare cu pat structurat tipărite 3D, spre deosebire de reactoarele convenționale cu pat fix, profitând de reducerea limitărilor transferului de masă și a căderilor de presiune oferite de structurare.

Structurile monolit reprezintă punctul de început pentru această lucrare, deoarece oferă multe avantaje, după cum s-a explicat mai sus. Noutatea acestei lucrări constă în faptul că imprimarea 3D permite producerea unor structuri mai complexe, care nu pot fi obținute prin metodele de fabricație tradiționale, odată ce relațiile structură-productivitate sunt bine înțelese și pot fi modelate.

Acest capitol prezintă modelare numerică și simulare susținute de metode de validare experimentală și numerică, cu scopul de a investiga reactoarele cu pat fix și monolit utilizate în SEWGS în ceea ce privește performanța și de a oferi o perspectivă asupra eficienței sporite a transferului de masă oferite de reactorul cu pat structurat. În acest scop, au fost dezvoltate mai multe modele CFD cu ajutorul COMSOL Multiphysics.

Următoarele modele CFD au fost dezvoltate pentru a studia un reactor monolit cu canale dreptunghiulare:

- Modelul de reactor cu pat fix 1D a fost inițial necesar pentru validarea indirectă a modelului de reactor monolit cu canale drepte, deoarece nu erau disponibile date experimentale care să permită validarea modelului;
- Modelul de reactor cu pat structurat 2D cu canale drepte;
- Modele de reactor cu pat structurat 2D cu diferite configurații de canale pentru a evalua efectele transferului de masă legate de geometrie.

Pentru a evalua în mod corespunzător eficiența transferului de masă pentru fiecare geometrie specifică, fracția molară relativă de CO₂ a fost reprezentată grafic în funcție de timpul relativ (Figura 11). Geometria conică cu o intrare cu diametru redus a prezentat cea mai abruptă curbă de străpungere, ceea ce indică faptul că patul a fost utilizat mai eficient. Una dintre explicații ar fi că fluxul rece cu care este alimentat reactorul a scăzut temperatura sorbentului la care a avut loc inițial adsorbția, astfel crește capacitatea de adsorbție CO₂ a materialului. În cazul conului cu o intrare mai mică, porțiunea din apropierea intrării în canal avea cea mai mare cantitate de masă de adsorbant dintre toate geometriile studiate, ceea ce înseamnă că efectul transferului de căldură asupra capacității de adsorbție a fost cel mai semnificativ.

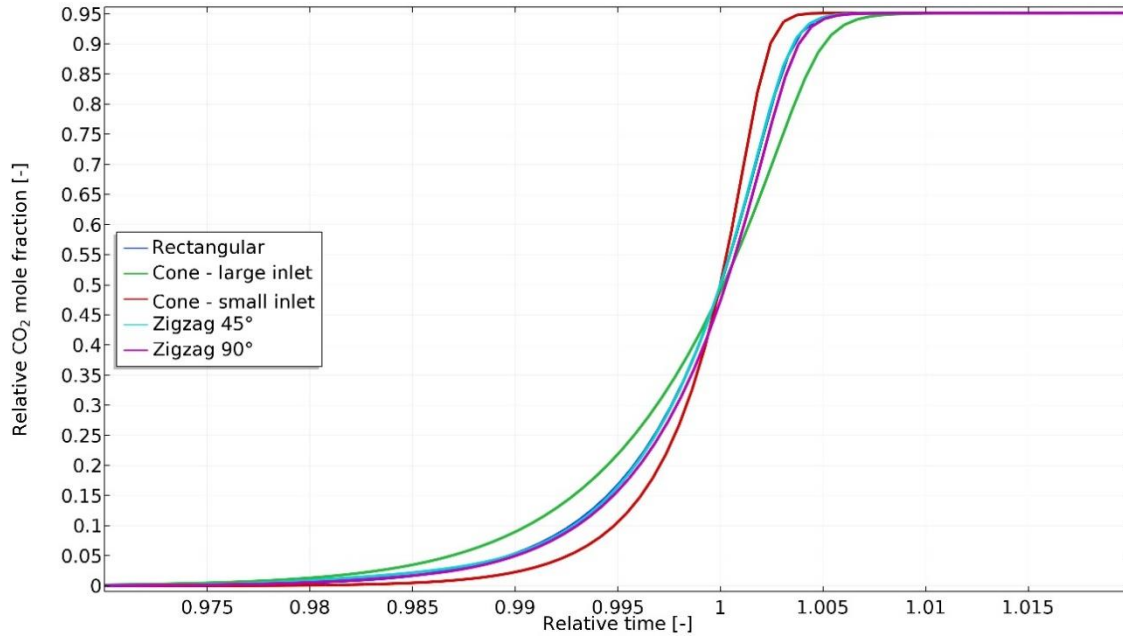


Figura 11. Frația molară CO₂ la ieșirea din reactor în raport cu fracția molară de alimentare în funcție de timpul relativ calculat de modelele CFD de reactor monolit pentru diferite geometrii

Analizând rezultatele simulării modelelor 2D dezvoltate pentru adsorbția în canale de geometrii diferite în ceea ce privește rezistența la transferul de masă, se pot constata următoarele:

- Prezența WGS a condus la o pătrundere mai rapidă datorită formării de CO₂, cu toate acestea, curbele de străpungere rezultate s-au suprapus complet, ceea ce înseamnă că transferul de masă în contextul adsorbției poate fi analizat folosind modele fără a lua în considerare reacția WGS;
- Deși comparația dintre geometrii a luat în considerare aceeași masă de adsorbant, valorile de încărcare și timpii de străpungere nu au fost identici pentru diferitele geometrii, în principal din cauza diferențelor de transfer de căldură induse de fiecare geometrie în parte;
- Profilurile curbelor de străpungere și zonele de transfer de masa au indicat că geometria în formă de con cu o secțiune de intrare mai mică a prezentat cea mai eficientă utilizare a adsorbantului, cele mai mari rate de transfer și cea mai mică rezistență la transferul de masă, urmată de geometriile în formă de dreptunghi și zigzag;
- S-a înregistrat o difuzie mai bună a CO₂ și H₂O indusă de curgerea locală, datorită traseului complex de curgere și amestecului mai mare al gazului în cazul configurațiilor zigzag, ceea ce a crescut concentrația acestor componente la interfața gaz-solid și, de asemenea, a îmbunătățit procesul de adsorbție. O abordare interesantă ar putea fi aceea de a avea o masă de adsorbant mai mare în apropierea intrării, utilizând în același timp o configurație în zigzag pentru restul geometriei;
- Căderea de presiune a fost mai mică pentru modelele cu pat structurat în comparație cu căderea de presiune estimată pentru patul fix;

- Raportul dintre dimensiunile canalelor și masa adsorbantului a fost semnificativ și ar putea fi o limitare importantă pentru capacitatea de adsorbție în reactorul monolit.

Pentru a evalua forma transversală a canalului monolit (de exemplu, circular, pătrat și hexagonal), precum și pentru a investiga ce dimensiuni spațiale (de exemplu, 2D, 3D) oferă rezultate mai precise în ceea ce privește timpii de străpungere calculați de model, au fost dezvoltate următoarele modele CFD:

- Comparație 2D vs. 3D a modelelor cu un singur canal pentru evaluarea geometriei.

Curbele de străpungere a CO_2 calculate de toate modelele 2D și 3D pot fi observate în Figura 12. Deoarece masa de material adsorbant a fost aceeași pentru modelele 3D, timpii de străpungere ar trebui să fie similari. Diferențele geometrice dintre modelele 2D au fost extrem de mici, deoarece geometriile 2D au fost reprezentate printr-o secțiune transversală a geometriilor 3D; prin urmare, timpii de străpungere ar trebui să fie, de asemenea, identici.

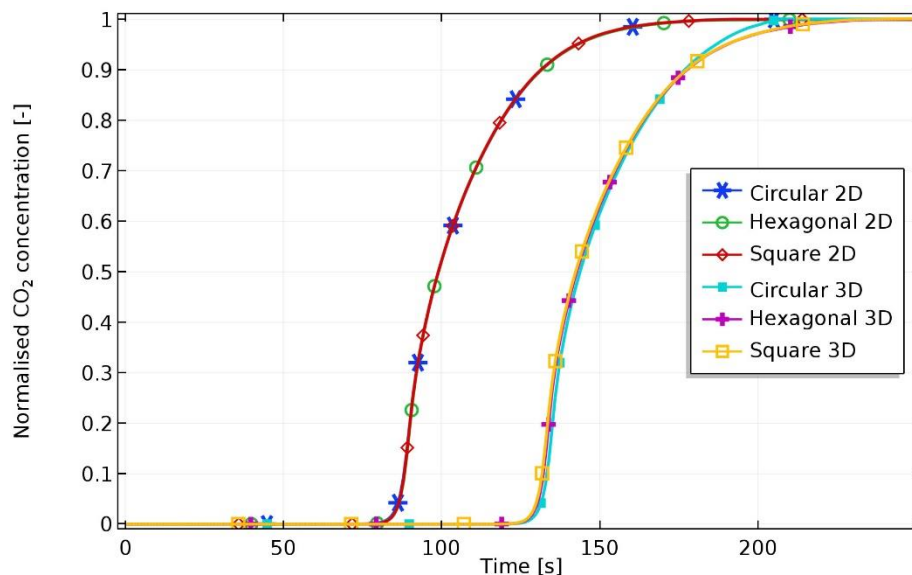


Figura 12. Curbele de străpungere a CO_2 calculate de modelele CFD

Rezultatele arată că diferențele dintre modelele 3D și modelele 2D simplificate sunt semnificative în ceea ce privește timpul de străpungere, dar și în ceea ce privește resursele de calcul necesare. Pentru modelele 3D, timpul de străpungere calculat este de aproximativ 140 s, iar pentru modelele cu geometrie simplificată este de aproximativ 100 s, datorită faptului că volumul/masa monolitului adsorbant în geometria 2D simplificată nu au putut fi corect definite și nu s-a luat în considerare forma reală a structurii, ceea ce a condus la valori caracteristice diferite ale fenomenelor luate în considerare (viteze de curgere, căderi de presiune, rate de dispersie și difuzie). Explicația adițională legată de diferențele dintre profilele de viteză simulate provine din lipsa vectorului de viteză în a treia axă de coordonate pentru modelele 2D.

Trecerea de la 2D la 3D în scopul unei precizii superioare, precum și posibilitatea de validare directă prin utilizarea structurilor tipărite 3D la scară de banc, au condus la dezvoltarea următoarelor modele CFD:

- Model de reactor 3D cu pat structurat la scară de banc, cu canale hexagonale drepte, validat cu ajutorul unor măsurători de străpungere experimentale folosind structuri tipărite 3D;
- Modele de reactor cu pat structurat 3D cu diferite configurații de canale în zigzag pentru a investiga efectele de transfer de masă legate de geometrie;
- Modelul multidimensional de reactor în strat fix, validat cu ajutorul datelor experimentale;
- Model de reactor cu pat structurat 3D la scară de laborator cu canale hexagonale drepte pentru a permite o comparație a ratei de transfer de masă cu configurația validată a reactorului în strat fix.

Figura 13 compară curbele de străpungere normalizate calculate de modelele de canal drept și de canal în zigzag la trei debite diferite. Configurația în zig-zag a prezentat o curbă de străpungere mai ascuțită pentru toate debitele luate în considerare, efectul asupra eficienței transferului de masă crescând la debite mai mari, ceea ce este de așteptat, deoarece se observă un grad mai mare de amestecare la valori Reynolds mai mari.

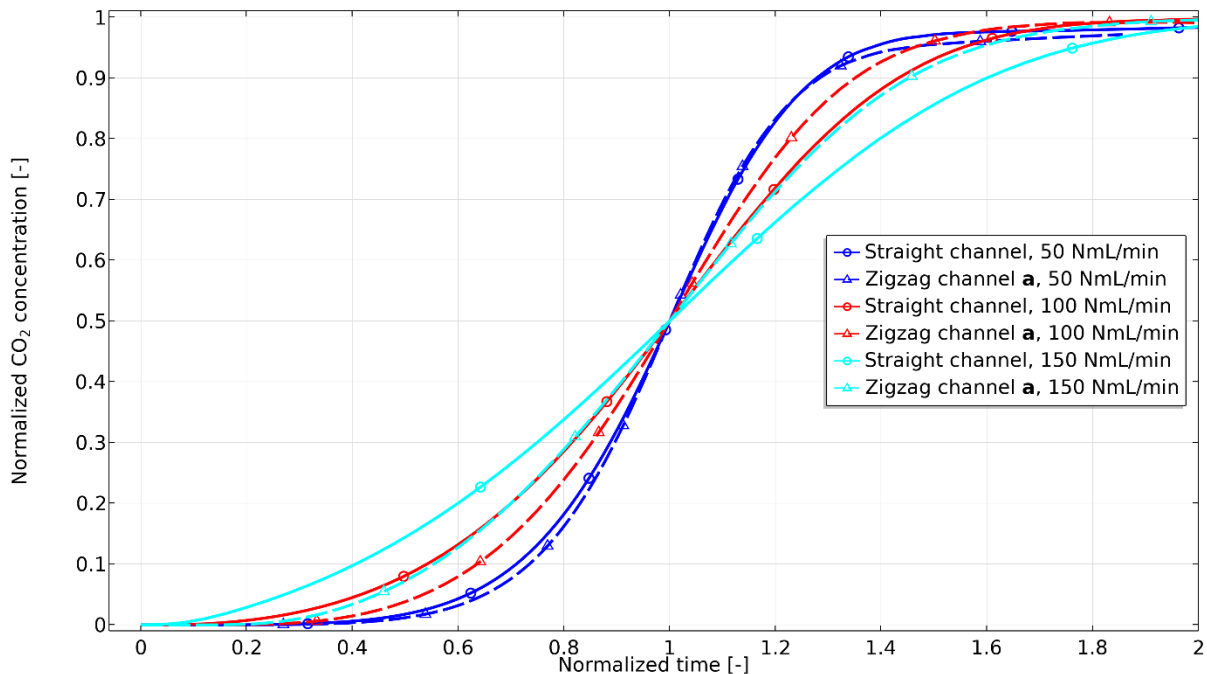


Figura 13. Curbe normalizate de străpungere a CO₂ pentru canalul în zig-zag (a) față de canalul drept, prevăzute de modelul monolit la scară de banc la diferite debite și presiune atmosferică.

În plus, cele trei configurații diferite ale canalelor în zigzag au fost evaluate în ceea ce privește utilizarea patului. Toate configurațiile de canale în zigzag au prezentat rate de transfer de masă mai mari în comparație cu reactorul cu pat structurat cu canale drepte. În urma unei tranziții a modelului la scară de banc către un model la scară de laborator, s-a realizat o comparație între reactoarele cu pat fix și monolit, urmărind în special eficiența transferului de masă.

Figura 14 prezintă curbele experimentale și cele calculate de străpungere pentru configurația cu pat fix, precum și curba de străpungere calculată de modelul monolit pentru un debit de $25 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$. Concentrația de CO_2 a fost reprezentată grafic în funcție de timp. În cazul seturilor de date pentru reactorul în strat fix, profilurile curbelor au fost asemănătoare, cu o străpungere care începe în aproximativ același moment în ambele cazuri. Un punct de străpungere a fost considerat la o concentrație relativă (adică fracția dintre concentrația de ieșire și cea de intrare) de 0,5, iar timpii de străpungere calculați în acest punct de modelele cu pat fix și monolit au fost în concordanță cu timpul experimental (a se vedea în adnotarea din Figura 14), ceea ce era de așteptat, deoarece masa absorbantului a fost identică în toate cazurile. Se poate observa că transferul de masă a fost mai lent în cazul configurației cu pat fix, deoarece curbele de străpungere nu au fost la fel de ascuțite ca și curba de străpungere calculată de modelul cu monolit. Sorbentul a fost utilizat în întregime în 28,4 minute, în cazul rezultatelor simulării modelului monolit, față de 35 de minute, valoare calculată de modelul de reactor în strat fix, ceea ce indică o creștere a performanței de 23,23% atunci când se ia în considerare SEWGS folosind o configurație cu pat structurat. În plus, zona de transfer de masă calculată de modelul monolit a fost mai scurtă în comparație cu zona de transfer de masă corespunzătoare modelului cu pat fix, ceea ce indică o utilizare mai eficientă a patului.

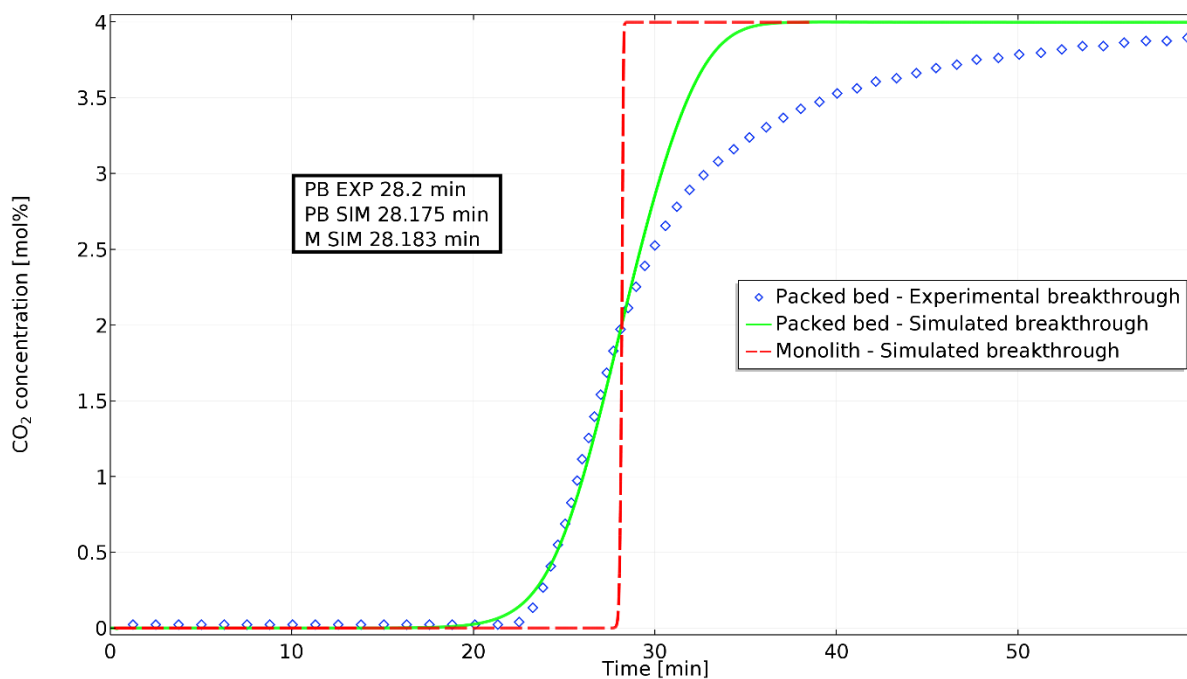


Figura 14. Curbele experimentale (albastru) și simulate (verde) de străpungere a CO_2 pentru cazul reactorului cu pat fix și curba simulată (roșu) de străpungere a CO_2 pentru reactorul monolit

3.2. Diferite configurații WGS pentru o centrală IGCC cu captare de CO₂

Acest capitol evaluează conversia WGS (Ecuția (3)) a gazului de sinteză prin diferite configurații [70,71]. Investigația este orientată spre evaluarea configurațiilor de proces pe baza principalilor indicatori de performanță ai instalației (de exemplu, eficiența energetică globală, consumurile de energie auxiliară, rata de captare a carbonului, emisiile specifice de CO₂) a diferitelor modele conceptuale WGS. Opțiunile de proces WGS evaluate sunt următoarele:

- conversia catalitică convențională utilizând 2-3 reactoare în serie;
- ciclul FeL care utilizează trei reactoare CFB interconectate;
- ciclul CaL care utilizează două reactoare CFB interconectate, în care se utilizează un absorbant pe bază de calciu pentru a deplasa echilibrul WGS spre dreapta, în funcție de reacțiile prezentate în Ecuțiile (9) și (10).

Tabelul 1 prezintă principalii indicatori de performanță ai modelelor IGCC cu captare a carbonului care au fost evaluate și care sunt utilizate exclusiv pentru producerea de energie electrică.

Tabelul 1. Indicatori de performanță globală a instalației – doar pentru producția de energie electrică

| Datele principale ale centralei | Unitate | Cazul 1 | Cazul 2 | Cazul 3 |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| Debitul de cărbune | t·h ⁻¹ | 165,00 | 162,00 | 225,00 |
| LHV cărbune | MJ·kg ⁻¹ | | 25,353 | |
| Energia termică a cărbunelui (A) | MW _{th} | 1162,00 | 1140,88 | 1584,56 |
| Puterea turbinei cu gaz (M701G2) | MW _e | 334,00 | 334,00 | 334,00 |
| Puterea turbinei cu abur | MW _e | 201,25 | 200,00 | 411,25 |
| Puterea expandorului | MW _e | 1,01 | 1,25 | 1,40 |
| Puterea electrică brută (B) | MW _e | 536,26 | 535,25 | 746,65 |
| Consumuri auxiliare (C) | MW _e | 110,67 | 95,75 | 152,82 |
| Puterea electrică netă (D = B - C) | MW _e | 425,59 | 439,50 | 593,83 |
| Eficiența brută (B / A × 100) | % | 46,15 | 46,91 | 47,12 |
| Eficiența netă (D / A × 100) | % | 36,62 | 38,52 | 37,47 |
| Rata de captare a carbonului | % | 90,00 | 99,00 | 96,00 |
| Emisiile specifice CO ₂ | kg·MWh _e ⁻¹ | 83,24 | 4,10 | 33,50 |

Cazurile de tip ciclu chimic (FeL și CaL) la temperaturi ridicate au o eficiență netă globală superioară (cu aproximativ 0,9 puncte - 1,9 puncte) și o rată de captare a carbonului ridicată (90% față de 96% - 99%) față de conversia catalitică WGS convențională cuplată cu absorbția reactivă gaz-lichid pentru captarea CO₂. Aceste rezultate arată potențialul bun al tehnologiei de tip ciclu chimic, capabilă să transforme energia gazului de sinteză într-un purtător de energie decarbonizat, hidrogenul, și să capteze carbonul din gazul de sinteză, pentru a înlocui în viitor tehnologiile convenționale, cum ar fi conversia catalitică WGS și absorbția gaz-lichid.

Consumul de energie auxiliară al unității de captare a carbonului este un factor de o importanță majoră în orice proiect de captare, utilizare și stocare a carbonului (CCUS). În această privință, sistemele reactive gaz-lichid prezintă un dezavantaj evident, așa cum este exemplificat aici de sistemul bazat pe MDEA, din cauza sarcinii termice semnificative necesare pentru regenerarea solventului de aproximativ 3 MJ·kg⁻¹ CO₂. Pentru a evalua consumul de energie auxiliară pentru captarea CO₂ utilizând o abordare holistică, SPECCA a fost calculat utilizând Ecuația (28) [72].

Pentru cazul de referință al unei centrale electrice IGCC fără captare, au fost utilizate referințe bibliografice, cum ar fi rapoartele Agenției Internaționale pentru Energie - Programul de cercetare și dezvoltare în domeniul gazelor cu efect de seră (IEAGHG) și ale Laboratorului Național de Tehnologie Energetică (NETL) [73,74]. Au fost calculate valorile SPECCA pentru conceptele investigate (Cazurile 1-3), rezultând 2,75 MJ·kg⁻¹, 1,88 MJ·kg⁻¹ și, respectiv, 2,36 MJ·kg⁻¹. După cum a arătat și indicatorul SPECCA, sistemele reactive gaz-solid (ciclurile FeL și CaL) au consumuri energetice mai mici pentru captarea CO₂ decât sistemul reactiv gaz-lichid.

O caracteristică importantă a instalațiilor de gazeificare cuplate cu captarea CO₂ înainte de ardere, valabilă pentru toate conceptele investigate, este capacitatea de cogenerare a hidrogenului și a energiei electrice [75–77]. Aceste instalații pot genera, în funcție de cererea instantanee de energie din rețea, fie numai energie electrică în perioadele de vârf, fie hidrogen și energie în perioadele tranzitorii, fie numai hidrogen pentru stocarea energiei, atunci când necesarul de energie electrică este redus. Această flexibilitate operațională poate fi obținută printr-o procedură simplă de reducere treptată a turbinei cu gaz pentru a elibera un flux de hidrogen pentru purificare, urmată de stocarea energiei. Pentru a ilustra capacitatea de cogenerare a hidrogenului și a energiei electrice, Tabelul 2 prezintă variația indicatorilor de performanță în funcție de hidrogenul produs în intervalul 0 MW_{th} - 200 MW_{th} pentru Cazul 2.

Tabelul 2. Indicatori de performanță a instalației - cogenerare de hidrogen și energie electrică

| Datele principale ale centralei | Unitate | Putere | Putere și hidrogen |
|---------------------------------|---------------------|--------|--------------------|
| Debitul de cărbune | t·h ⁻¹ | | 162,00 |
| LHV cărbune | MJ·kg ⁻¹ | | 25,353 |



| | | | | |
|--|----------------------|--------|---------|--------|
| Energia termică a cărbunelui (A) | MW _{th} | | 1140,88 | |
| Puterea turbinei cu gaz (M701G2) | MW _e | 334,00 | 294,28 | 253,10 |
| Puterea turbinei cu abur | MW _e | 200,00 | 181,01 | 162,24 |
| Puterea expandorului | MW _e | 1,25 | 1,20 | 1,15 |
| Puterea electrică brută (B) | MW _e | 535,25 | 476,49 | 416,49 |
| Producția de hidrogen (C) | MW _{th} | 0,00 | 100,00 | 200,00 |
| Consumuri auxiliare (D) | MW _e | 95,75 | 94,33 | 92,84 |
| Puterea electrică netă (E = B - D) | MW _e | 439,50 | 382,16 | 323,65 |
| Eficiența netă (E / A × 100) | % | 38,52 | 33,49 | 28,36 |
| Eficiența H ₂ (C / A × 100) | % | 0,00 | 8,76 | 17,53 |
| Eficiența energetică cumulată | % | 38,52 | 42,25 | 45,89 |
| Rata de captare a carbonului | % | 99,00 | 99,00 | 99,00 |
| Emisiile specifice CO ₂ | kg·MWh ⁻¹ | 4,10 | 3,73 | 3,44 |

După cum se poate observa, cogenerarea de hidrogen și energie electrică are o influență pozitivă asupra eficienței energetice cumulative a centralei, indicatorul crescând odată cu producția de hidrogen cu aproximativ 3,7 puncte de eficiență cumulată netă pentru fiecare 100 MW_{th} de hidrogen produs. Pot fi observate și alte schimbări pozitive, cum ar fi o ușoară scădere a consumului de energie auxiliară, cu aproximativ 1,5 MW_e pentru fiecare 100 MW_{th} de hidrogen, și a emisiilor specifice de CO₂, atunci când se ia în considerare energia totală produsă de centrală. În plus față de indicatorii de performanță tehnică, indicatorii economici (de exemplu, investițiile de capital specifice, costurile de exploatare și întreținere, costurile de evitare a emisiilor de CO₂), se îmbunătățesc odată cu coproducția de hidrogen [77].

După cum arată rezultatele, tehnologiile de tip ciclu chimic au demonstrat avantaje semnificative în comparație cu conceptul convențional, și anume, o eficiență energetică globală mai mare a instalației cu aproximativ 0,9 puncte de eficiență netă - 1,9 puncte de eficiență netă, o rată mai mare de captare a carbonului de 96% - 99% vs. 90% și valori SPECCA mai mici cu aproximativ 0,4 MJ·kg⁻¹ - 0,9 MJ·kg⁻¹.

Cogenerarea de hidrogen și energie electrică bazată pe un sistem IGCC cu captarea carbonului a avut, de asemenea, avantaje operaționale semnificative: o flexibilitate mai bună a instalației, o eficiență globală (cumulativă) mai mare, cu 3,7 puncte de eficiență energetică netă pentru fiecare 100 MW_{th} de hidrogen, și indicatori tehnico-economici mai buni.

4. Investigarea tehnologiilor de tip ciclu chimic

Au fost elaborate modele matematice complexe pentru a investiga sistemele CLC într-o configurație cu pat fix, spre deosebire de aranjamentul cu pat fluidizat, care este întâlnit în mod convențional. OC luat în considerare pentru toate modelele a fost ilmenitul. În MATLAB/Simulink au fost dezvoltate modele dinamice, care iau în considerare transportul de masă și de căldură, pentru a simula toate cele trei etape alternative dintr-un proces CLC staționar (adică reducere, oxidare, purjare), combustibilul fiind metanul și, respectiv, gazul de sinteză.

În plus, modelarea CFD a fost utilizată pentru a simula etapele de reducere și oxidare cu gaz de sinteză într-un proces CLC staționar, prin dezvoltarea unui model multidimensional de reactor cu pat fix în COMSOL Multiphysics, luând în considerare transportul de masă, căldură și impuls. S-a observat o bună potrivire între datele experimentale și cele simulate, după cum o demonstrează coeficienții de corelație raportați. Ulterior, a fost dezvoltat un model 3D cu o singură particulă pentru a oferi o înțelegere suplimentară în ceea ce privește influența proceselor de transfer de masă și căldură asupra ratei de reducere a unui purtător de oxigen pe bază de fier cu gaz de sinteză.

În cele din urmă, capitolul evaluează aspectele esențiale de integrare a masei și a energiei pentru tehnologiile de tip ciclu chimic și de calciu utilizate pentru captarea CO₂ înainte de ardere într-o centrală IGCC. Elementele de integrare a masei și energiei evaluate au fost analizate ca metode esențiale pentru creșterea randamentului global de conversie a energiei. Modelarea și simularea au fost realizate cu ajutorul software-ului ChemCAD.

4.1. Modelarea dinamică a CLC a metanului și a gazului de sinteză în reactoare cu strat fix

Sistemele CLC convenționale sunt proiectate utilizând reactoarele cu pat fluidizat, în care OC este transportat într-o buclă între reactoarele de combustibil și de aer. Capitolul 4.1 prezintă modele matematice dinamice dezvoltate în MATLAB/Simulink pentru a evalua o configurație cu pat fix pentru un sistem CLC cu OC ilmenit staționar. Cele două modele iau în considerare toate etapele CLC (adică oxidare, reducere, purjare) și evaluează reducerea cu metan și, respectiv, cu gaz de sinteză.

În Figura 15 se vede o reprezentare grafică a reactorului CLC dinamic care ia în considerare arderea metanului. OC luat în considerare a fost ilmenitul activat, un oxid de fier/titan. În plus, în această lucrare s-a presupus doar OC pe bază de fier, cu reacțiile de oxidare și reducere simplificate. Componenta ferică a fost Fe₂O₃, în timp ce cea feroasă a fost reprezentată de FeO. Inițial, gazul metan este alimentat în reactorul

de combustibil, umplut cu particule de ilmenit, unde are loc reducerea OC. După ce oxigenul din purtător este epuizat, se oprește alimentarea metanului și are loc o etapă de purjare cu un flux de CO_2 pentru a elimina metanul care nu a reacționat. Ulterior, un flux de aer intră în reactorul de aer în timpul etapei de regenerare, în care are loc reacția de oxidare. În cele din urmă, după ce OC pe bază de fier este regenerat, este necesară o altă etapă de purjare cu CO_2 pentru a elimina oxigenul care nu a reacționat și pentru a asigura o mai bună utilizare a căldurii produse în timpul oxidării. OC suferă cicluri repetate de conversie până când se observă o inactivitate a solidului.

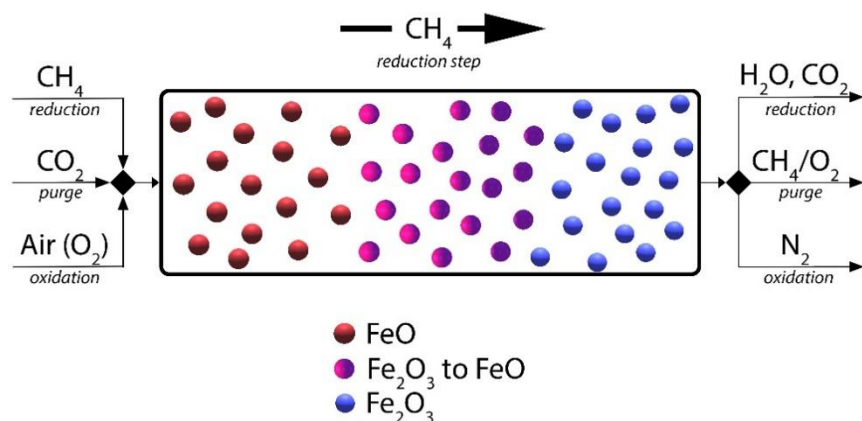


Figura 15. În timpul etapei de reducere, CH_4 reacționează cu Fe_2O_3 , lăsând în urmă FeO inactiv. Reactorul CLC parcurge patru etape: reducere, purjare, oxidare și încă o dată purjare, înainte de a începe un alt ciclu

Natura dinamică a reactorului CLC cu funcționarea alternativă a reactoarelor de combustibil și de aer este evidențiată în Figura 16, care prezintă operarea a trei cicluri complete.

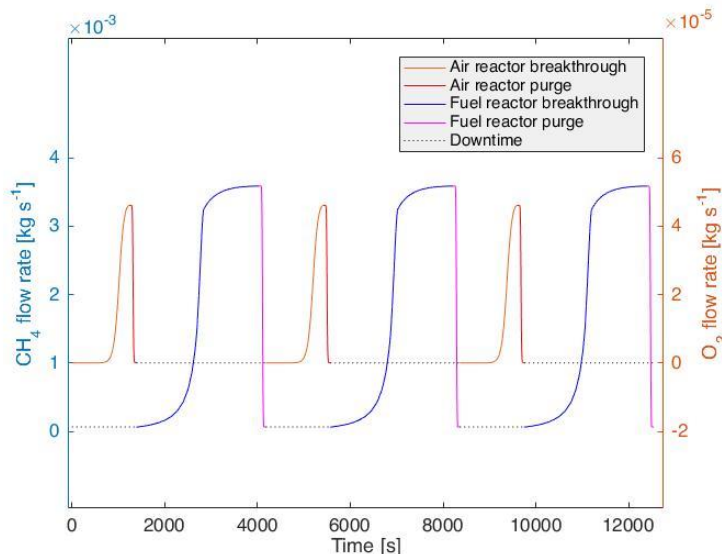


Figura 16. Debiturile de CH₄ și O₂ în funcție de timp în timpul a trei cicluri complete pentru reactorul CLC

Ambele modele au fost validate cu ajutorul datelor din literatura de specialitate, deoarece rezultatele în urma simulării modelelor au fost în concordanță cu măsurătorile experimentale publicate.

Pe baza rezultatelor calculate de modelul care simulează CLC a metanului, variația debitului de oxigen a avut un impact semnificativ asupra timpului total necesar pentru a atinge conversia completă a OC. Creșterea cu 20% a debitului de aer a indicat că sistemul a atins starea staționară în mai puțin timp, cu 200 s, în timp ce scăderea cu 20% a debitului de aer a arătat un timp mai lung necesar pentru a atinge regimul staționar, cu 300 s.

Trecerea modelului la o scară mai mare este posibilă și relativ simplă, deoarece ecuațiile modelului rămân aceleași. Schimbarea parametrilor modelului permite investigarea comportamentului dinamic al sistemului și a condițiilor optime de funcționare la nivel industrial.

4.2. Modelarea CFD a CLC a gazului de sinteză în reactoare cu pat fix

Acest capitol prezintă investigarea prin intermediul modelării CFD a CLC a gazului de sinteză cu ilmenit. A fost dezvoltat un model multidimensional în COMSOL Multiphysics pentru a descrie comportamentul reacțiilor de reducere și oxidare într-un sistem cu pat fix. În plus, a fost dezvoltat un model CFD 3D cu o singură particulă pentru a simula faza de reducere și pentru a analiza fenomenele care au loc în interiorul granulelor de ilmenit, urmărind în mod special efectele transferului de căldură.



Cercetarea se bazează pe modelare numerică și simulare susținute de validare experimentală cu scopul de a investiga dinamica procesului unui reactor în strat fix care este utilizat într-un sistem CLC a gazului de sinteză, ca și reactor de combustibil și de aer în alternanță.

Noutatea cercetării constă în activitatea de modelare și în rezultatele acesteia. A fost dezvoltat un model 1D la scară multiplă pentru a simula etapele de reducere și oxidare care au loc într-un proces CLC cu ilmenit, un oxid de titan și fier, ca purtător de oxigen și a fost validat folosind măsurătorile de străpungere publicate de Gallucci et al. [78]. Modelul ia în considerare interacțiunile la scară macro în stratul fix, reprezentată de lungimea patului, o dimensiune spațială 1D, precum și interacțiunile la scară micro în interiorul particulelor, reprezentată de raza particulelor și o dimensiune spațială 1D. Activitatea de modelare a fost simplificată prin luarea în considerare doar a componentei de fier din OC.

Ulterior, a fost efectuat un studiu al dinamicii sistemului pentru a examina efectele variației debitelor, precum și ale diferitelor dimensiuni ale particulelor. În plus, a fost dezvoltat un model CFD 3D pentru a studia comportamentul particulelor de ilmenit în timpul fazei de reducere a unui proces CLC și efectele transferului de căldură.

În urma validării modelelor care descriu reducerea OC pe bază de fier cu H_2 și CO , a fost dezvoltat un model care simulează reducerea ilmenitului cu gaz de sinteză.

Pentru a investiga eficiența transferului de masă, concentrația normalizată a fost reprezentată în Figura 17 în funcție de timpul normalizat. Concentrația normalizată pentru H_2 a fost calculată prin împărțirea concentrației la timpul de simulare la concentrația de intrare, în timp ce pentru CO a fost calculată prin împărțirea concentrației la concentrația obținută în regim staționar, după străpungere (datorată depunerii de carbon). Timpul normalizat a fost calculat prin împărțirea timpului de simulare cu timpul corespunzător unui punct de străpungere de 0,5.

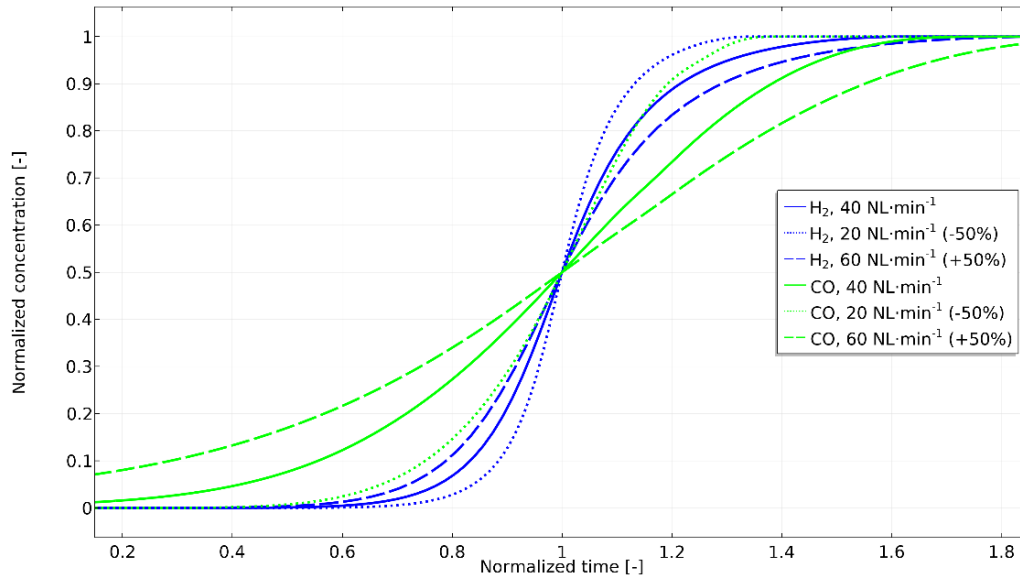


Figura 17. Efectele transferului de masă în urma unei analize de sensibilitate a debitului în timpul reducerii cu gaz de sinteză

Evaluarea formei curbelor de străpungere a arătat profiluri mai abrupte la toate debitele pentru H₂, în comparație cu rezultatele obținute pentru CO, ceea ce înseamnă o cinetică mai rapidă, o zonă de transfer de masă mai mică și o rată de reacție mai mare la reducerea OC pe bază de fier cu H₂, ceea ce corespunde cu constatările publicate de Ortiz et al. [79] privind cinetica redox în ceea ce privește granulele de ilmenit utilizate în CLC. De asemenea, odată cu creșterea debitului, profilurile de străpungere și-au pierdut verticalitatea, un comportament conform așteptărilor.

Efectele dimensiunii particulelor asupra ratei de transfer de masă pot fi observate în Figura 18. Masa de ilmenit OC a fost identică în toate cazurile; astfel, timpii de străpungere au fost, de asemenea, identici. Pentru a investiga eficiența transferului de masă, concentrația normalizată la ieșire a fost reprezentată grafic în funcție de timpul normalizat. Profilul cel mai ascuțit atât pentru CO, cât și pentru H₂ a fost observat atunci când s-a luat în considerare cea mai mică dimensiune a particulelor, datorită lungimii mai mici a traseului de difuzie în interiorul particulei, ceea ce a dus la suprimarea limitărilor de difuzie și la maximizarea reacției de reducere în interiorul OC. Acest lucru indică faptul că eficiența transferului de masă a crescut odată cu scăderea dimensiunii particulelor.

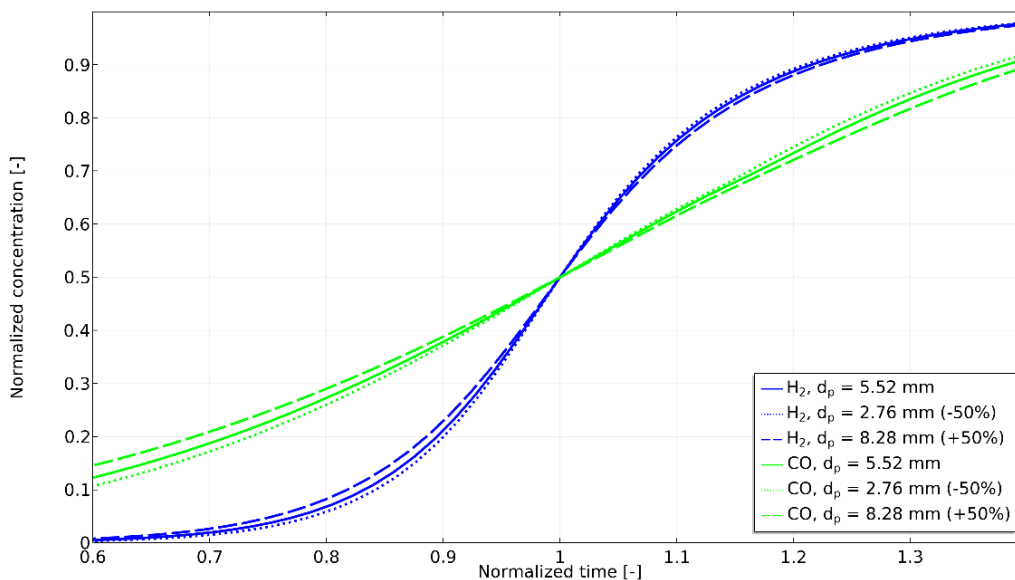


Figura 18. Efectele transferului de masă în urma unei analize de sensibilitate a dimensiunii particulelor în timpul reducerii cu gaz de sinteză

În plus, a fost dezvoltat un model CFD 3D al unei particule pentru a permite o investigație detaliată a etapei de reducere la nivel de scară micro. Modelul a descris reacția de reducere cu gazul de sinteză în interiorul unei particule de ilmenit, cu ecuații care țin cont de transferul de masă, căldură și impuls. Au fost studiate și discutate fenomenele individuale implicate, precum și interdependența dintre ele. Spre deosebire de modelul multidimensional care a luat în considerare o temperatură dinamică a reactorului, dar o temperatură constantă a particulelor, complexitatea modelului unei singure particule a condus la o descriere exactă a transferului de căldură la nivel micro. Cu toate acestea, compararea variațiilor de temperatură calculate de modele a indicat o mică diferență de doar 1 K în timpul reacției de reducere exotermică în condiții de funcționare identice.

4.3. Sisteme CL bazate pe gazeificare pentru cogenerare de energie electrică și hidrogen

Sistemele IGCC analizate cu tehnologii de tip cicluri chimice și de calciu au produs aproximativ 400 MW - 600 MW de energie netă cu o rată de captare a carbonului mai mare de 90%. O caracteristică specială a acestor concepte, și anume cogenerarea de hidrogen și energie, a fost evaluată pentru a investiga posibilitatea de a crește eficiența globală a conversiei energiei. Au fost analizate mai multe aspecte legate de integrarea masei și a energiei (de exemplu, integrarea termică a tehnologiei de tip ciclu chimic cu ciclul general de aburi al centralei, unitatea de separare a aerului - integrarea aerului din turbina cu gaz, evaluarea

diferitelor turbine cu gaz alimentate cu hidrogen etc.), cu scopul principal de a îmbunătăți eficiența energetică a centralei.

În cadrul acestei lucrări au fost evaluate următoarele concepte de centrale electrice IGCC bazate pe conceptul Shell, împreună cu sistemele de tip ciclu chimic și de calciu utilizate pentru captarea CO₂:

- Cazul 1: IGCC fără CCS;
- Cazul 2: IGCC cu sistem gaz-lichid pe bază de Selexol pentru captarea pre-combustie;
- Cazul 3: IGCC cu sistem de ciclu chimic pe bază de ilmenit pentru captarea înainte de ardere;
- Cazul 4: IGCC cu sistem de ciclu chimic pe bază de calciu pentru captarea pre-combustie.

Bilanțurile de masă și de energie obținute din modelarea și simulările diferitelor concepte de centrale au fost utilizate pentru a calcula principalii indicatori de performanță tehnică și de mediu ai centralei electrice IGCC evaluate, cu și fără captarea carbonului. Tabelul 3 prezintă principalii indicatori de performanță tehnică și de mediu pentru cazurile evaluate într-un scenariu de producere a energiei electrice.

Tabelul 3. Indicatori de performanță globală pentru Cazurile 1-4 (numai pentru producția de energie electrică)

| Datele principale ale centralei | Unitate | Cazul 1 | Cazul 2 | Cazul 3 | Cazul 4 |
|--|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Debitul de cărbune | t·h ⁻¹ | 152,50 | 165,70 | 162,33 | 226,71 |
| LHV cărbune | MJ·kg ⁻¹ | 25,353 | | | |
| Energia termică a cărbunelui (A) | MW _{th} | 1073,98 | 1166,97 | 1143,28 | 1596,64 |
| Puterea turbinei cu gaz (M701G2) | MW _e | 334,00 | 334,00 | 334,00 | 334,00 |
| Puterea turbinei cu abur | MW _e | 225,37 | 210,79 | 199,45 | 410,49 |
| Puterea expandorului | MW _e | 1,78 | 0,77 | 1,50 | 1,40 |
| Puterea electrică brută (B) | MW _e | 561,15 | 545,56 | 534,95 | 745,89 |
| Consumuri auxiliare (C) | MW _e | 73,89 | 109,70 | 96,06 | 154,74 |
| Puterea electrică netă (D = B - C) | MW _e | 487,26 | 435,86 | 438,89 | 591,15 |
| Eficiența brută (B / A × 100) | % | 52,25 | 46,74 | 46,79 | 46,71 |
| Eficiența netă (D / A × 100) | % | 45,37 | 37,35 | 38,38 | 37,02 |
| Rata de captare a carbonului | % | 0,00 | 90,00 | 99,55 | 95,94 |
| Emisiile specifice CO ₂ | kg·MWh ⁻¹ | 761,87 | 86,28 | 3,08 | 32,89 |
| SPECCA | MJ·kg ⁻¹ | - | 2,52 | 1,90 | 2,45 |

După cum se poate observa din Tabelul 3, introducerea tehnologiei de captare a carbonului implică o penalizare energetică (sub forma reducerii eficienței energetice globale a instalației). Cea mai mică penalizare energetică (aproximativ 7 puncte procentuale de eficiență netă) este înregistrată în Cazul 3 (ciclul chimic pe bază de ilmenit), împreună cu o rată de decarbonizare aproape totală (>99%) și cea mai mică valoare SPECCA (1,9 MJ/kg). Cazul 4 (ciclul chimic pe bază de calciu) are o eficiență netă globală a instalației de 37% (penalizarea energetică pentru captarea CO₂ este de aproximativ 8,35 puncte procentuale de eficiență netă), rata de captare a carbonului este puțin mai mică (~96%) și are o valoare SPECCA mai mare (comparabilă cu cazul de referință Selexol). Performanța semnificativ mai bună a Cazului 3 în comparație cu Cazul 4 se datorează în principal configurației cu ciclu integrat complet față de situația în care o parte din cărbune este introdusă în reactorul de calcinare pentru regenerarea sorbentului și capacitatea mai mare de captare a carbonului.

Tabelul 4 prezintă principalii indicatori de performanță tehnică și de mediu pentru scenariul de coproducție a hidrogenului și energiei electrice pentru Cazul 3 considerat ca exemplu ilustrativ.

Tabelul 4. Indicatori generali de performanță pentru Cazul 3 (cogenerare de hidrogen și energie electrică)

| Datele principale ale centralei | Unitate | Putere | Cogenerare putere și hidrogen | |
|--|---------------------|---------------|--------------------------------------|--------|
| Debitul de cărbune | t·h ⁻¹ | | 162,33 | |
| LHV cărbune | MJ·kg ⁻¹ | | 25,353 | |
| Energia termică a cărbunelui (A) | MW _{th} | | 1143,28 | |
| Puterea turbinei cu gaz (M701G2) | MW _e | 334,00 | 293,05 | 252,10 |
| Puterea turbinei cu abur | MW _e | 199,45 | 179,71 | 158,85 |
| Puterea expandorului | MW _e | 1,50 | 1,46 | 1,41 |
| Puterea electrică brută (B) | MW _e | 534,95 | 474,22 | 412,36 |
| Producția de hidrogen (C) | MW _{th} | 0,00 | 100,00 | 200,00 |
| Consumuri auxiliare (D) | MW _e | 96,06 | 94,52 | 93,01 |
| Puterea electrică netă (E = B - D) | MW _e | 438,89 | 379,70 | 319,35 |
| Eficiența netă (E / A × 100) | % | 38,38 | 33,21 | 27,93 |
| Eficiența H ₂ (C / A × 100) | % | 38,38 | 8,74 | 17,49 |
| Eficiența energetică cumulată | % | 38,38 | 41,95 | 45,42 |



| | | | | |
|------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| Rata de captare a carbonului | % | 99,55 | 99,55 | 99,55 |
| Emisiile specifice CO ₂ | kg·MWh ⁻¹ | 3,08 | 2,79 | 2,60 |

După cum se poate observa din Tabelul 4, capacitatea de cogenerare a hidrogenului și a energiei electrice are consecințe benefice în ceea ce privește creșterea eficienței energetice cumulative a instalației și reducerea emisiilor specifice de CO₂. În plus, așa cum au evaluat Cormos et al. [80], cogenerarea are și avantaje economice, cum ar fi costuri specifice mai mici ale investițiilor de capital, o mai bună utilizare a echipamentelor, o flexibilitate sporită a instalației și costuri de producție mai mici.

După cum au arătat evaluările, ciclul chimic pe bază de ilmenit a avut cea mai mare eficiență energetică (aproximativ 38,4%) și o rată de decarbonizare aproape totală (>99%). Ciclul chimic pe bază de calciu a avut o eficiență energetică (37%) și o rată de captare a carbonului (aproximativ 96%) ușor mai scăzute, dar ambele concepte de tip ciclu chimic au prezentat performanțe superioare față de cazul de referință (absorbția fizică gaz-lichid folosind Selexol).

Cogenerarea de hidrogen și energie electrică a demonstrat un potențial foarte promițător în ceea ce privește creșterea eficienței energetice cumulative (până la 45%, comparabilă cu eficiența cazului de referință fără captare a carbonului) și reducerea penalizării energetice a captării CO₂. Integrarea aerului ASU-GT a fost o altă opțiune pentru a crește în continuare eficiența netă globală cu aproximativ 1,25 puncte procentuale.

5. Concluziile tezei

Cercetările efectuate în cadrul acestei teze s-au axat pe evaluarea a trei procese gaz-solid, WGS, SEWGS și CL, utilizate în sistemele de conversie a energiei gaz-solid cu captarea carbonului. Procesele au fost studiate prin intermediul proiectării de diagrame de flux de proces, modelare și simulare, precum și prin aspecte tehnice și de integrare termică.

Capitolul 3.1 a studiat etapa de adsorbție a SEWGS luând în considerare noi configurații de reactoare cu pat structurat, în locul reactoarelor convenționale cu pat fix, prin modelare numerică CFD.

COMSOL Multiphysics a fost utilizat pentru a dezvolta un model CFD 1D de adsorbție pentru un reactor cu pat fix, pentru a verifica acuratețea modelului în raport cu studiile existente. Ulterior, au fost dezvoltate simulări CFD 2D pentru a descrie adsorbția în interiorul structurilor monolit, atât în regiunile libere, cât și în cele poroase. Izoterma de adsorbție multicomponentă utilizată în simulări a fost validată cu capacitățile de străpungere publicate pentru CO₂ și H₂O la diferite presiuni. Rezultatele modelului au fost în concordanță cu comportamentul așteptat, deoarece reactoarele monolit oferă un transfer de masă mai eficient. În plus, cinci configurații diferite de canale în direcția longitudinală au fost investigate în ceea ce privește rata de transfer de masă, rezultatele modelului indicând importanța ridicată a amestecului local de gaze, a distribuției sorbentului și a efectelor de transfer de căldură legate de adsorbție atunci când se ia în considerare proiectarea optimă a canalelor.

În al doilea rând, a fost efectuată o evaluare a preciziei cu care modelele CFD au calculat dispersia axială. Coeficientul de dispersie axială a fost estimat din RTD simulat prin metoda transportului de trasor. S-a constatat o concordanță acceptabilă între rezultatele modelului și estimările calculate analitic ale dispersiei axiale pentru diferite forme de canale. Ulterior, modelul de dispersie axială validat a fost utilizat în construirea unor modele CFD 2D și 3D de adsorbție pentru structuri monolit. Modelele 3D au fost dezvoltate luând în considerare trei forme diferite de canale în direcția radială: circular, pătrat și hexagonal. Rezultatele au arătat că diferențele dintre modelele 3D complete și modelele 2D simplificate au fost semnificative în ceea ce privește timpii de străpungere și profilele de curgere ale fluidului. Diferența a provenit din lipsa vectorului de viteză în a treia axă de coordonate pentru modelele 2D. Pentru obținerea unor rezultate precise, a fost necesar să se ia în considerare întreaga complexitate a unei geometrii 3D, ceea ce a necesitat resurse de calcul suplimentare. Cel mai eficient transfer de masă a fost obținut de modelul de canal hexagonal 3D, chiar dacă profilurile de străpungere au fost asemănătoare pentru toate formele de canal, datorită vitezelor de curgere reduse, regimului de curgere laminar și lungimilor mici de canal luate în considerare.

În cele din urmă, au fost dezvoltate modele multidimensionale de pat fix la și de pat structurat 3D pentru a evalua performanța transferului de masă în etapa de adsorbție a SEWGS. Modelul CFD multidimensional a reactorului în strat fix a fost validat cu ajutorul măsurătorilor experimentale de străpungere. Un model CFD de pat structurat la scară de banc a fost dezvoltat și validat pe baza măsurătorilor de străpungere efectuate de TNO folosind structuri de monolit K-HTC tipărite 3D. În plus, efectele geometriei asupra eficienței transferului de masă au fost investigate prin modelarea CFD pentru reactorul la scară de banc. O extindere a modelului monolit la scară pilot a permis o comparație adecvată cu tehnologia în strat fix. Rezultatele simulărilor au arătat că a existat o creștere considerabilă a ratei de transfer de masă în cazul reactorului monolit față de reactorul cu pat fix pentru etapa de adsorbție în SEWGS, precum și o creștere a performanței (estimată în funcție de timpul necesar pentru încărcarea completă a sorbentului) cu 23,23 % atunci când se ia în considerare o configurație cu pat structurat, demonstrând un potențial promițător pentru îmbunătățirea tehnologiei de captare a carbonului.

Capitolul 3.2 a evaluat trei configurații de proces WGS aplicate în procese de reformare catalitică și gazeificare, pornind de la concepte convenționale, cum ar fi reactoarele cu schimbare catalitică multiplă, până la sistemele reactive gaz-solid mai inovatoare (de exemplu, tehnologiile de tip ciclu chimic și de calciu) pentru conversia simultană a gazului de sinteză și captarea carbonului. Ca exemple ilustrative, a fost evaluată gazeificarea cărbunelui pentru hidrogen și cogenerarea de energie cu captarea carbonului. Pe baza evaluărilor, sistemele reactive gaz-solid au demonstrat rezultate superioare în ceea ce privește reducerea penalizării energetice pentru captarea CO₂ și creșterea eficienței energetice globale și a ratei de captare a carbonului. Tehnologiile de ciclu chimic au prezentat avantaje semnificative în comparație cu sistemul convențional, și anume o eficiență energetică globală mai mare a instalației cu aproximativ 0,9 puncte de eficiență netă - 1,9 puncte de eficiență netă, o rată de captare a carbonului mai mare de 96% - 99% față de 90% și valori SPECCA mai mici cu aproximativ 0,4 MJ·kg⁻¹ - 0,9 MJ·kg⁻¹.

Capitolul 4 a evaluat tehnologiile de tip ciclu chimic prin trei metode diferite de investigare.

În Capitolul 4.1, a fost dezvoltat un model matematic dinamic pentru a simula reactoarele cu pat fix utilizate într-un proces de combustie în ciclu chimic a metanului cu un purtător de oxigen pe bază de fier. Modelele reactoarelor de aer și de combustibil au fost interconectate cu modelele care descriu etapele de purjare ale procesului pentru a evidenția comportamentul dinamic al întregului proces. Modelul dezvoltat a fost utilizat pentru a calcula (în spațiu și timp): profilul fluxului de gaz, distribuția compoziției gazului, comportamentul purtătorului de oxigen și profilurile de temperatură în interiorul reactoarelor de aer și combustibil. Rezultatele simulării modelului 1D au fost comparate cu datele experimentale publicate în literatura de specialitate. Modelul dezvoltat a descris procesul cu o precizie ridicată pentru o gamă largă de debite de gaz. A fost realizat un studiu de sensibilitate în ceea ce privește debitul. Rezultatele modelului au

arătat că o creștere a debitului cu 20% din valoarea de bază a condus la un timp mai scurt în care procesul a ajuns în regim staționar cu aproximativ 300 s (pentru etapa de oxidare).

Un al doilea model matematic dinamic a fost dezvoltat pentru a simula reactoarele în strat fix utilizate într-un proces CLC a gazului de sinteză și OC pe bază de fier. Utilizând MATLAB/Simulink, au fost implementate ecuațiile de bilanț de masă și energie pentru reactoarele cu pat fix, împreună cu ecuațiile care descriu cinetica reacțiilor de oxidare și reducere. Pentru etapa de oxidare a fost luată în considerare o singură compoziție de gaz, în timp ce pentru etapa de reducere au fost studiate două compoziții de gaz diferite. Modelele dezvoltate au rezolvat ecuațiile în spațiu și timp și au fost utilizate pentru a calcula profilurile de curgere ale gazelor, distribuția compoziției, comportamentul OC și profilurile de temperatură în timpul tuturor etapelor CLC. Modelele validate pot fi folosite pentru evaluarea comportamentului unei unități CLC dinamice, un pas esențial în proiectarea unui concept de centrală electrică flexibilă.

În Capitolul 4.2, a fost dezvoltat un model CFD multidimensional pentru a studia etapele de reducere și oxidare într-un sistem CLC a gazului de sinteză pe bază de OC de fier și a fost validat folosind date din literatura de specialitate ($R = 0,99$). Pentru a investiga efectele transferului de masă, au fost efectuate studii privind debitul și dimensiunea particulelor. S-au observat rate de transfer de masă mai ridicate la debite mai mici și la dimensiuni mai mici ale granulelor, datorită suprimării limitărilor de difuzie. În plus, a fost dezvoltat un model CFD 3D al unei singure particule pentru a investiga în profunzime reducerea în interiorul unei particule de ilmenit, urmărind în special efectele transferului de căldură. Au fost observate diferențe minore de 1 K atunci când s-au comparat modificările de temperatură calculate în urma simulărilor celor două modele în timpul reacției de reducere ușor exotermă cu gaz de sinteză. Rezultatele modelului 3D al particulei au contribuit la o cunoaștere mai profundă în ceea ce privește influența proceselor de transfer de masă și de căldură asupra vitezei de reducere cu gaz de sinteză a unui purtător de oxigen pe bază de fier.

În cele din urmă, în Capitolul 4.3 a fost efectuată o analiză a integrării energetice, în care au fost evaluate mai multe sisteme reactive gaz-solid inovatoare în instalații de captare a CO_2 înainte de ardere în contextul unei centrale electrice IGCC. Au fost evaluate cele mai importante probleme de integrare a masei și energiei pentru o centrală IGCC pe bază de cărbune cu sisteme inovatoare de ciclu chimic și de calciu. Instalațiile au produs aproximativ 400 MW - 600 MW de energie electrică netă cu o producție flexibilă de hidrogen și o rată de captare a carbonului mai mare de 90%. Obiectivul principal al lucrării a fost evaluarea aspectelor de integrare pentru a maximiza eficiența energetică globală. Optimizarea a inclus analiza integrării căldurii și a energiei electrice a principalelor subsisteme ale centralei, precum și efectuarea unei analize de sensibilitate. Concluzia generală a fost că tehnologia de gazeificare cuplată cu tehnologia de tip ciclu chimic pe bază de ilmenit și ciclu chimic de calciu s-au dovedit a fi promițătoare pentru a oferi o eficiență energetică ridicată, o flexibilitate operațională mai bună și, în același timp, emisii foarte scăzute de CO_2 . Tehnologia



de tip ciclu chimic pe bază de ilmenit a avut cea mai mare eficiență energetică (aproximativ 38,4%) și o rată de decarbonizare aproape totală (>99%), în timp ce ciclul chimic de calciu a prezentat o eficiență energetică (37%) și o rată de captare a carbonului (aproximativ 96%) ușor mai scăzute, dar ambele concepte de tip ciclu chimic au demonstrat performanțe superioare față de cazul de referință (absorbția fizică gaz-lichid folosind Selexol).

Tranziția inevitabilă către o nouă economie energetică bazată pe energie curată va fi determinată de măsurile politice, de durata de implementare a tehnologiilor destinate combaterii schimbărilor climatice și de competiția iminentă a tehnologiilor cu emisii reduse de dioxid de carbon, determinată de inovare și dezvoltare în toate sectoarele (de exemplu, energie, eficiență energetică, industrie și transporturi).

Aplicațiile de modelare prezentate în această teză contribuie la dezvoltarea cercetării în domeniul tehnologiilor cu emisii reduse de carbon (de exemplu, WGS, SEWGS și CL). Cu ajutorul modelelor CFD validate, este posibilă optimizarea și proiectarea reactoarelor complexe din material adsorbant pentru a fi construite prin imprimare 3D cu scopul creșterii performanțelor SEWGS prin îmbunătățirea ratei de adsorbție datorită efectelor de amestecare legate de geometrie, în timp ce rezultatele modelului 3D a unei singure particule contribuie la determinarea efectelor transportului de masă și de căldură asupra ratei de reducere a unui purtător de oxigen pe bază de fier în cadrul procesului CLC a gazului de sinteză. În cele din urmă, diferitele modele de proces prezentate pot fi folosite în determinarea celei mai performante tehnologii de captare CO₂ în anumite circumstanțe, la scară industrială, prin urmărirea atentă a indicatorilor de performanță specifici sistemelor de conversie a energiei cu și fără captare a carbonului.

Referințe

- [1] Le Treut H, Sommerville R, Cubasch U, Ding Y, Mauritzen C, Mokssit A, et al. Historical Overview of Climate Change Science. Cambridge, UK and New York, NY, USA, 95-122: In: Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press; 2007.
- [2] IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2014.
- [3] World Resources Institute. World Greenhouse Gas Emissions 2016 n.d.
<https://www.wri.org/data/world-greenhouse-gas-emissions-2016> (accessed October 3, 2021).
- [4] IPCC. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2014.
- [5] United States Environmental Protection Agency. Global Greenhouse Gas Emissions Data n.d.
<https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (accessed October 3, 2021).
- [6] IEA. Energy Technology Perspectives 2017: Catalysing Energy Technology Transformations. Paris: 2017.
- [7] World Steel Association. Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies - Worldsteel position paper. 2017.
- [8] IEA. Tracking Industry 2020: Chemicals. Paris: 2020.
- [9] IEA. Tracking Industry 2020: Aluminium. Paris: 2020.
- [10] IEA. Global Energy Review 2021. Paris: 2021.
- [11] Global CCS Institute. The Global Status of CCS Report 2018. Australia: 2018.
- [12] EIA. World Energy Outlook 2011. Washington, DC, USA: 2011.
- [13] Global CCS Institute. The Global Status of CCS Report 2020. 2020.
- [14] IPCC. Carbon Dioxide Capture and Storage Report. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, England: 2005.

- [15] Meuleman E, Cottrell A, Ghayur A. Treatment of flue-gas impurities for liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture processes. *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide* 2016;519–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00022-6>.
- [16] Mostafavi E, Ashrafi O, Navarri P. Assessment of process modifications for amine-based post-combustion carbon capture processes. *Clean Eng Technol* 2021;4:100249. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2021.100249>.
- [17] Espatolero S, Romeo LM. Optimization of Oxygen-based CFBC Technology with CO₂ Capture. *Energy Procedia* 2017;114:581–8. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2017.03.1200>.
- [18] Chein R, Chen YC, Chung JN. Numerical study of methanol–steam reforming and methanol–air catalytic combustion in annulus reactors for hydrogen production. *Appl Energy* 2013;102:1022–34. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2012.06.010>.
- [19] Chen WH, Shen CT, Lin BJ, Liu SC. Hydrogen production from methanol partial oxidation over Pt/Al₂O₃ catalyst with low Pt content. *Energy* 2015;88:399–407. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2015.05.055>.
- [20] Pasel J, Samsun RC, Tschauder A, Peters R, Stolten D. A novel reactor type for autothermal reforming of diesel fuel and kerosene. *Appl Energy* 2015;150:176–84. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2015.04.038>.
- [21] Lu X, Wang T. Water–gas shift modeling in coal gasification in an entrained-flow gasifier – Part 2: Gasification application. *Fuel* 2013;108:620–8. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.02.024>.
- [22] Wang L, Fang D, Huang X, Zhang S, Qi Y, Liu Z. Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process. *J Nat Gas Chem* 2006;15:38–44. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(06\)60005-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(06)60005-4).
- [23] Van Der Laan GP, Beenackers AACM. Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. *Appl Catal A Gen* 2000;193:39–53. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00412-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00412-3).
- [24] Chen WH, Lin MR, Yu AB, Du SW, Leu TS. Hydrogen production from steam reforming of coke oven gas and its utility for indirect reduction of iron oxides in blast furnace. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:11748–58. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.021>.
- [25] Reddy GK, Smirniotis PG. *Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications*. Elsevier; 2015.

- [26] Chen WH, Chiu TW, Hung CI. Hysteresis loops of methane catalytic partial oxidation for hydrogen production under the effects of varied Reynolds number and Damköhler number. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6291–302. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.03.133>.
- [27] Meng L, Tsuru T. Microporous Silica Membrane Reactors. *Curr Trends Futur Dev Membr Microporous Membr Membr React* 2019;127–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816350-4.00006-4>.
- [28] van Selow ER, Cobden PD, van den Brink RW, Hufton JR, Wright A. Performance of sorption-enhanced water-gas shift as a pre-combustion CO₂ capture technology. *Energy Procedia* 2009;1:689–96. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.01.091>.
- [29] Szima S, Arnaiz del Pozo C, Cloete S, Chiesa P, Jiménez Alvaro Á, Cormos AM, et al. Finding synergy between renewables and coal: Flexible power and hydrogen production from advanced IGCC plants with integrated CO₂ capture. *Energy Convers Manag* 2021;231:113866. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2021.113866>.
- [30] van Selow ER, Cobden PD, Wright AD, van den Brink RW, Jansen D. Improved sorbent for the sorption-enhanced water-gas shift process. *Energy Procedia* 2011;4:1090–5. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.159>.
- [31] Boon J, Coenen K, van Dijk E, Cobden P, Gallucci F, van Sint Annaland M. Sorption-Enhanced Water–Gas Shift. *Adv Chem Eng* 2017;51:1–96. <https://doi.org/10.1016/BS.ACHE.2017.07.004>.
- [32] Ebner AD, Reynolds SP, Ritter JA. Understanding the adsorption and desorption behavior of CO₂ on a K-promoted hydrotalcite-like compound (HTlc) through nonequilibrium dynamic isotherms. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:6387–92. <https://doi.org/10.1021/ie060389k>.
- [33] Walspurger S, Cobden PD, Safonova OV, Wu Y, Anthony EJ. High CO₂ storage capacity in alkali-promoted hydrotalcite-based material: In situ detection of reversible formation of magnesium carbonate. *Chem – A Eur J* 2010;16:12694–700. <https://doi.org/10.1002/chem.201000687>.
- [34] Yong Z, Rodrigues AE. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Convers Manag* 2002;43:1865–76. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00125-X).
- [35] Lee KB, Beaver MG, Caram HS, Sircar S. Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:8048–62. <https://doi.org/10.1021/ie800795y>.
- [36] Boon J, Cobden PD, van Dijk HAJ, van Sint Annaland M. High-temperature pressure swing

- adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift. *Chem Eng Sci* 2015;122:219–31. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2014.09.034>.
- [37] Van Selow ER, Cobden PD, Verbraeken PA, Hufton JR, Van Den Brink RW. Carbon capture by sorption-enhanced water-gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:4184–93. <https://doi.org/10.1021/ie801713a>.
- [38] Jansen D, Van Selow E, Cobden P, Manzoloni G, Macchi E, Gazzani M, et al. SEWGS Technology is Now Ready for Scale-up! *Energy Procedia* 2013;37:2265–73. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2013.06.107>.
- [39] Breeze P. Carbon Capture and Storage. *Coal-Fired Gener* 2015:73–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804006-5.00013-7>.
- [40] Voitic G, Pichler B, Basile A, Iulianelli A, Malli K, Bock S, et al. Hydrogen Production. *Fuel Cells Hydrog From Fundam to Appl Res* 2018:215–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00010-4>.
- [41] Vozniuk O, Tanchoux N, Millet JM, Albonetti S, Di Renzo F, Cavani F. Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application. *Stud Surf Sci Catal* 2019;178:281–302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00014-8>.
- [42] Fernández-Arévalo T, Lizarralde I, Grau P, Ayesa E. New systematic methodology for incorporating dynamic heat transfer modelling in multi-phase biochemical reactors. *Water Res* 2014;60:141–55. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.04.034>.
- [43] Chisalita DA, Cormos AM. Dynamic simulation of fluidized bed chemical looping combustion process with iron based oxygen carrier. *Fuel* 2018;214:436–45. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.025>.
- [44] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2001;56:3101–13. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0).
- [45] Pröll T. Fundamentals of chemical looping combustion and introduction to CLC reactor design. *Calcium Chem Looping Technol Power Gener Carbon Dioxide (CO* 2015:197–219. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-243-4.00010-0>.
- [46] Speight JG. Types of gasifier for synthetic liquid fuel production: design and technology. *Gasif Synth Fuel Prod Fundam Process Appl* 2015:29–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-802->

3.00002-3.

- [47] Noorman S, van Sint Annaland M, Kuipers H. Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion. *Ind Eng Chem Res* 2007;46:4212–20.
- [48] Mattisson T, Keller M, Linderholm C, Moldenhauer P, Rydén M, Leion H, et al. Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development. *Fuel Process Technol* 2018;172:1–12. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.11.016>.
- [49] Miller BG. Emerging Technologies for Reduced Carbon Footprint. *Clean Coal Eng Technol* 2017:669–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811365-3.00014-4>.
- [50] Fennel P. Calcium and chemical looping technology: an introduction. *Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide Capture*, London, UK: Woodhead Publishing; 2015.
- [51] Masoudi Soltani S, Lahiri A, Bahzad H, Clough P, Gorbounov M, Yan Y. Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review. *Carbon Capture Sci Technol* 2021;1:100003. <https://doi.org/10.1016/J.CCST.2021.100003>.
- [52] Bohn CD, Müller CR, Cleeton PJ, Hayhurst NA, Davidson FJ, Scott AS, 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.
- [53] Hydrogen Council. *Hydrogen scaling up: A sustainable pathway for the global energy transition*. 2017.
- [54] International Renewable Energy Agency (IRENA). *Hydrogen: A renewable energy perspective*. Abu Dhabi: 2019.
- [55] Frischmuth F, Härtel P. Hydrogen sourcing strategies and cross-sectoral flexibility trade-offs in net-neutral energy scenarios for Europe. *Energy* 2022;238:121598. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.121598>.
- [56] Colbertaldo P, Agustin SB, Campanari S, Brouwer J. Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: Towards 100% renewable electricity. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:9558–76. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.11.062>.
- [57] IEA. *The Future of Hydrogen*. Paris: 2019.
- [58] IEA. *Hydrogen*. 2020.

- [59] International Energy Agency. Transforming Industry through CCUS. 2019.
- [60] Manzolini G, Giuffrida A, Cobden PD, van Dijk HAJ, Ruggeri F, Consonni F. Techno-economic assessment of SEWGS technology when applied to integrated steel-plant for CO₂ emission mitigation. *Int J Greenh Gas Control* 2020;94:102935. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102935>.
- [61] Alalwan HA, Alminshid AH. CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique. *Sci Total Environ* 2021;788:147850. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147850>.
- [62] MathWorks. Simulink: User Guide. 2021.
- [63] MathWorks. S-function callback methods n.d. <https://www.mathworks.com/help/simulink/sfg/s-function-callback-methods.html> (accessed October 24, 2021).
- [64] Eshkabilov SL. Practical MATLAB Modeling with Simulink: Programming and Simulating Ordinary and Partial Differential Equations. 1st editio. New York, US: Apress; 2020.
- [65] COMSOL. COMSOL Multiphysics Documentation. 2021.
- [66] Chemstations. CHEMCAD: User Guide. 2021.
- [67] Yu H, Vikse M, Gundersen T. Comparison of reformulations of the Duran-Grossmann model for Work and Heat Exchange Network (WHEN) synthesis. *Comput Aided Chem Eng* 2018;43:489–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50087-5>.
- [68] Roetzel W, Luo X, Chen D. Optimal design of heat exchanger networks. *Des Oper Heat Exch Their Networks* 2020:231–317. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817894-2.00006-6>.
- [69] Zoughaib A. Energy Integration of Continuous Processes: From Pinch Analysis to Hybrid Exergy/Pinch Analysis. *From Pinch Methodol to Energy Integr Flex Syst* 2017:1–53. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78548-194-9.50001-6>.
- [70] Cormos CC, Cormos AM, Petrescu L. Assessment of chemical looping-based conceptual designs for high efficient hydrogen and power co-generation applied to gasification processes. *Chem Eng Res Des* 2014;92:741–51. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2013.08.023>.
- [71] Saeidi S, Fazlollahi F, Najari S, Iranshahi D, Klemeš JJ, Baxter LL. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review. *J Ind Eng Chem* 2017;49:1–25. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2016.12.003>.

- [72] Cormos AM, Dinca C, Petrescu L, Andreea Chisalita D, Szima S, Cormos CC. Carbon capture and utilisation technologies applied to energy conversion systems and other energy-intensive industrial applications. *Fuel* 2018;211:883–90. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.09.104>.
- [73] IEAGHG. Potential for improvement in gasification combined cycle power generation with CO₂ capture. 2003.
- [74] NETL. Cost and performance baseline for fossil energy plants - Volume 1: Bituminous coal and natural gas to electricity. 2010.
- [75] Zohrabian A, Mansouri Majoumerd M, Soltanieh M, Sattari S. Techno-economic evaluation of an integrated hydrogen and power co-generation system with CO₂ capture. *Int J Greenh Gas Control* 2016;44:94–103. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.11.004>.
- [76] van der Spek M, Roussanaly S, Rubin ES. Best practices and recent advances in CCS cost engineering and economic analysis. *Int J Greenh Gas Control* 2019;83:91–104. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2019.02.006>.
- [77] Cormos AM, Cormos CC. Techno-economic assessment of combined hydrogen & power co-generation with carbon capture: The case of coal gasification. *Appl Therm Eng* 2019;147:29–39. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.10.064>.
- [78] Gallucci F, Hamers HP, van Zanten M, van Sint Annaland M. Experimental demonstration of chemical-looping combustion of syngas in packed bed reactors with ilmenite. *Chem Eng J* 2015;274:156–68. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.081>.
- [79] Ortiz M, Gallucci F, Snijkers F, Van Noyen J, Louradour E, Tournigant D, et al. Development and testing of ilmenite granules for packed bed chemical-looping combustion. *Chem Eng J* 2014;245:228–40. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.02.030>.
- [80] Cormos AM, Dinca C, Cormos CC. Multi-fuel multi-product operation of IGCC power plants with carbon capture and storage (CCS). *Appl Therm Eng* 2015;74:20–7. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2013.12.080>.