



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



Evaluarea impactului asupra mediului a proceselor industriale energo-intensive folosind metoda ciclului de viață

Student doctorand: Ing. Ștefan Cristian Galusnyak
Conducător: Prof. Dr. Ing. Călin-Cristian Cormoș



Cuprinsul rezumatului

Cuprinsul rezumatului.....	I
Cuprins lucrare teză de doctorat.....	II
Cuvinte cheie	III
1. Introducere	4
1.1. Motivarea alegerii temei și contextul actual	4
1.2. Scopuri și obiective.....	8
1.3. Tehnologii de captare, stocare și utilizare a dioxidului de carbon.....	10
2. Metodologia de evaluare.....	13
2.1. Modelarea și simularea proceselor.....	13
2.2. Integrarea termică	13
2.3. Evaluarea tehnică	14
2.4. Evaluarea impactului de mediu prin metoda ciclului de viață	15
3. Studii de caz.....	18
3.1. Investigarea sectorului de producție a cimentului.....	18
3.2. Investigarea proceselor de obținere a biocombustibililor	25
3.3. Investigarea sectorului de producție a chimicalelor de mare valoare	34
3.4. Investigarea sectorului de producere a fertilizatorilor	42
4. Concluzii finale.....	50
Referințe bibliografice	51

Cuprins lucrare teză de doctorat

Summary	I
Rezumat	IV
List of publications and conferences.....	VII
Acknowledgements.....	XI
Table of contents.....	XII
Nomenclature.....	XIV
List of figures.....	XVII
List of tables.....	XX
1. Introduction.....	1
1.1. Motivation and background	1
1.2. Goals and objectives	15
1.3. Carbon capture, utilization and storage technologies	17
1.3.1. Reactive gas-liquid absorption system using amine-based solvents.....	17
1.3.2. Reactive gas-solid adsorption system using calcium looping technology	19
1.3.3. Membrane separation processes.....	21
2. Assessment methodology	26
2.1. Process modelling and simulation.....	26
2.2. Thermal integration.....	29
2.3. Technical evaluation	32
2.4. Life Cycle Assessment.....	33
2.4.1. Goal and scope definition	34
2.4.2. Life cycle inventory	41
2.4.3. Life cycle impact assessment.....	42
2.4.4. Interpretation.....	43
3. Case studies.....	45
3.1. Investigation of cement production industry.....	45
3.1.1. Plant configurations	47
3.1.2. Process modelling and simulation and main design assumptions.....	50
3.1.3. Environmental evaluation using life cycle assessment methodology	55
3.1.4. Conclusions.....	70
3.2. Investigation of biofuels production	71
3.2.1. Plant configuration for bio-methanol production.....	75
3.2.2. Plant configuration for biodiesel production.....	77



3.2.3.	Process modelling and simulation and main design assumptions for biodiesel production	81
3.2.4.	Environmental evaluation of bio-methanol production using life cycle assessment methodology	85
3.2.5.	Environmental evaluation of biodiesel production using life cycle assessment methodology	106
3.2.6.	Conclusions	122
3.3.	Investigation of high value chemicals production	125
3.3.1.	Plant configurations	127
3.3.2.	Process modelling and simulation and main design assumptions	131
3.3.3.	Environmental evaluation using life cycle assessment methodology	135
3.3.4.	Conclusions	151
3.4.	Investigation of fertilizer production	153
3.4.1.	Plant configuration for urea and ammonium nitrate production	155
3.4.2.	Process modelling and simulation and main design assumptions	161
3.4.3.	Environmental evaluation using life cycle assessment methodology	165
3.4.4.	Conclusions	179
4.	Concluding remarks and original contributions	180
	References.....	188

Cuvinte cheie

Captarea, stocarea și utilizarea dioxidului de carbon; Producția de ciment; Producția de bio-metanol; Producția de biodiesel; Producția de chimicale de mare valoare; Producția de fertilizatori; Evaluarea ciclului de viață; Modelarea și simularea proceselor chimice.

1. Introducere

1.1. Motivarea alegerii temei și contextul actual

Activitățile desfășurate de om afectează mediul înconjurător de mii de ani, însă aceste efecte au fost în mare parte locale. Totul s-a schimbat cu mai bine de două secole în urmă, când Revoluția Industrială a început odată cu apariția motorului cu aburi, creat de James Watt [1]. Cu toate acestea, toate progresele aduse de Revoluția Industrială au avut ca efect degajarea unor cantități uriașe de dioxid de carbon (CO_2), precum și a altor gaze cu efect de seră (GHG) emise în atmosferă prin arderea combustibililor fosili [2]. Chiar dacă GHG sunt esențiale pentru existența vieții pe Pământ, deoarece efectul de seră contribuie la menținerea unei temperaturi adecvate [3], creșterea nivelului de concentrație are ca rezultat reținerea unei cantități suplimentare de căldură, ceea ce duce, în cele din urmă, la încălzirea globală și la schimbări climatice [4].

Fiecare dintre gazele cu efect de seră are un efect specific asupra încălzirii Pământului. Principala distincție prin care efectul gazelor cu efect de seră diferă unul de celălalt constă în capacitatea lor de a absorbi energie, denumită eficiență radiativă, precum și în perioada petrecută în atmosferă, sau așa-numita durată de viață. Potențialul de încălzire globală (GWP) servește drept parametru de măsurare ce permite compararea diferitelor gaze cu efect de seră din punctul de vedere al efectelor pe care acestea le au asupra încălzirii globale. Pentru a se alinia cu reglementările stabilite de către Grupul Interguvernamental privind Schimbările Climatice (IPCC), CO_2 a fost stabilit ca gaz de referință, astfel că scorul său privind GWP are valoarea 1 indiferent de perioada de timp.

Tabelul 1.1-1 prezintă o serie de date ce fac referire la principalele gaze cu efect de seră. Dioxidul de carbon este de departe cel mai important gaz cu efect de seră de origine antropogenă, nivelul emisiilor atingând un reper istoric de 410 părți per milion (ppm) în 2019, față de cele 280 ppm înregistrate în secolul al XIX-lea. Mai mult, dioxidul de carbon reprezintă aproximativ 73% din totalul emisiilor provocate ca urmare a activității umane. În 2019, emisiile de CH_4 și N_2O au fost de 1866 și, respectiv, 332 de părți per miliard (ppb). De asemenea, pe baza datelor disponibile la momentul actual, în 2021 au fost înregistrate concentrații chiar mai mari ale gazelor cu efect de seră menționate mai sus (de exemplu, 415 ppm CO_2 , 1896 ppb CH_4 și 335 ppb N_2O). În cazul în care nu vor fi adoptate inițiative semnificative la nivel mondial pentru a diminua emisiile de CO_2 , IPCC prevede o creștere a temperaturii globale de suprafață de $1,5^\circ\text{C}$ până la 4°C în decursul secolului următor. Cele mai multe emisii de CO_2 sunt cauzate de arderea combustibililor fosili și de activitățile industriale.

Tabelul 1.1-1. Principalele gaze cu efect de seră [5]

GHG	Lifetime in the atmosphere	GWP – 100 years' time frame	Share of total anthropogenic emissions
CO ₂	From 200 years up to tens of thousands of years	1	73.11
CH ₄ fossil origin	11.8 years	29.8	17.74
CH ₄ non fossil origin		27.2	
N ₂ O	109 years	273	6.58
Fluorinated compounds	From months up to tens of thousands of years	CF ₄ : 7380 SF ₆ : 25200	2.57

Conform Agenției Internaționale de Energie (IEA), deși generarea de energie electrică a emis cu 1,3% mai puține emisii de CO₂ în 2019, aceasta continuă să rămână principalul contributor, reprezentând 41% din emisiile globale de CO₂, sursa cea mai frecvent utilizată fiind cărbunele (29%), urmat de gazele naturale (9%) și petrolul (2%) [6]. Pe lângă emisiile de gaze cu efect de seră rezultate din generarea de energie termică și electrică, cantități semnificative de CO₂ sunt de asemenea eliberate de sectorul industrial. Conform rapoartelor IEA, sectorul industrial este responsabil pentru aproximativ 37% din consumul total de energie în 2022. Creșterea susținută a producției în cazul marilor consumatori de energie din procesele industriale (de exemplu, fier și oțel, ciment, celuloză și hârtie, etc.) a fost un factor cheie în creșterea consumului energetic din ultimii 10 ani [7]. Majoritatea gazelor cu efect de seră sunt asociate în mod direct cu arderea combustibililor fosili necesari pentru generarea de energie. Cu toate acestea, emisii adiționale de CO₂ rezultă fie ca produs secundar al procesului principal de producție, fie ca urmare a transformărilor chimice care pot avea loc și care nu pot fi combătute (de exemplu, descompunerea mineralelor, procesele metalurgice, etc.) [8].

În decursul ultimilor 5 ani, intensitatea emisiilor de CO₂ din sectorul siderurgic a fost relativ constantă, variind între 1,43 și 1,41 t CO₂ per t de oțel. Cu toate acestea, pentru a atinge obiectivele stabilite în scenariul NZE (Net-Zero Emissions) pentru 2050, intensitatea emisiilor trebuie să scadă la 0,7 t CO₂ per t de oțel. În ceea ce privește sectorul cimentului, principala problemă o reprezintă reducerea emisiilor de GHG, acoperind în același timp cererea pe plan mondial [7]. Asemenea sectorului siderurgic, intensitatea emisiilor directe de CO₂ ale fabricării cimentului a rămas practic constantă în ultimii cinci ani, 0,58 t CO₂ per t de ciment, și se preconizează că va crește cu 1% în 2022. Pentru a atinge obiectivele din scenariul NZE pentru 2050, intensitatea emisiilor de CO₂ trebuie să scadă cu 4% anual până în 2030, prin urmare este esențial să se crească eficiența energetică și materială, să se adopte surse de energie regenerabilă (RESs), să se

înlocuiescă clincherul cu alte materiale și să se dezvolte noi metode de fabricare a cimentului cu emisii aproape nule [7]. Se are în vedere, de asemenea, integrarea sistemelor de captare și stocare a dioxidului de carbon (CCS) în cadrul fabricilor de ciment, această strategie fiind considerată cea mai bună alternativă pe termen mediu pentru diminuarea emisiilor de gaze cu efect de seră [9].

În perioada 1990-2022, rata medie anuală de creștere a emisiilor din sectorul transporturilor a fost de 1,7%, mai mare decât cea a oricărui alt sector, cu excepția industriei, care a crescut, de asemenea, cu o rată de 1,7%. Potrivit IEA, în 2022, emisiile de GHG generate de sectorul transporturilor au crescut cu 3% (cu peste 250 Mt de CO₂) față de cele din 2021, ca urmare a redresării activităților de transport de pasageri și marfă ulterior pandemiei COVID-19. În pofida unei creșteri preconizate a cererii, emisiile din sectorul transporturilor ar trebui să scadă cu aproape 25%, ajungând la 6 Gt în 2030, pentru a se atinge obiectivele scenariului NZE [7].

În consecință, pentru a preveni înregistrarea unor noi maxime ale emisiilor de CO₂ și pentru a stopa emisiile de GHG aflate în continuă creștere, este esențial să decarbonizăm sectoarele industriei și transporturilor, precum și sectorul generării de energie termică și electrică [10]. Pentru ca sectorul industrial să reducă emisiile de GHG și să se încadreze în scenariul NZE, sunt necesare o serie de măsuri, precum creșterea eficienței energetice și a eficienței resurselor, trecerea mult mai rapidă la surse de energie regenerabilă, precum și accelerarea integrării tehnologiilor de captare, utilizare și stocare a carbonului (CCUS) în procesul de producție [7]. În cadrul CCUS, dioxidul de carbon este de obicei captat din surse staționare mari, cum ar fi, de exemplu, centralele electrice sau procesele industriale. CCS presupune transportul CO₂ către o locație de stocare unde urmează să fie infiltrat în structuri geologice pentru a fi conservat pe termen lung, în timp ce captarea și utilizarea carbonului (CCU) se referă la utilizarea CO₂ captat ca materie primă pentru producerea de substanțe chimice sau combustibili valoroși.

În funcție fie de caracteristicile centralei electrice, fie de cele ale procesului, IPCC [11] definește trei strategii de integrare a sistemelor CCS (Figura 1.1-1):

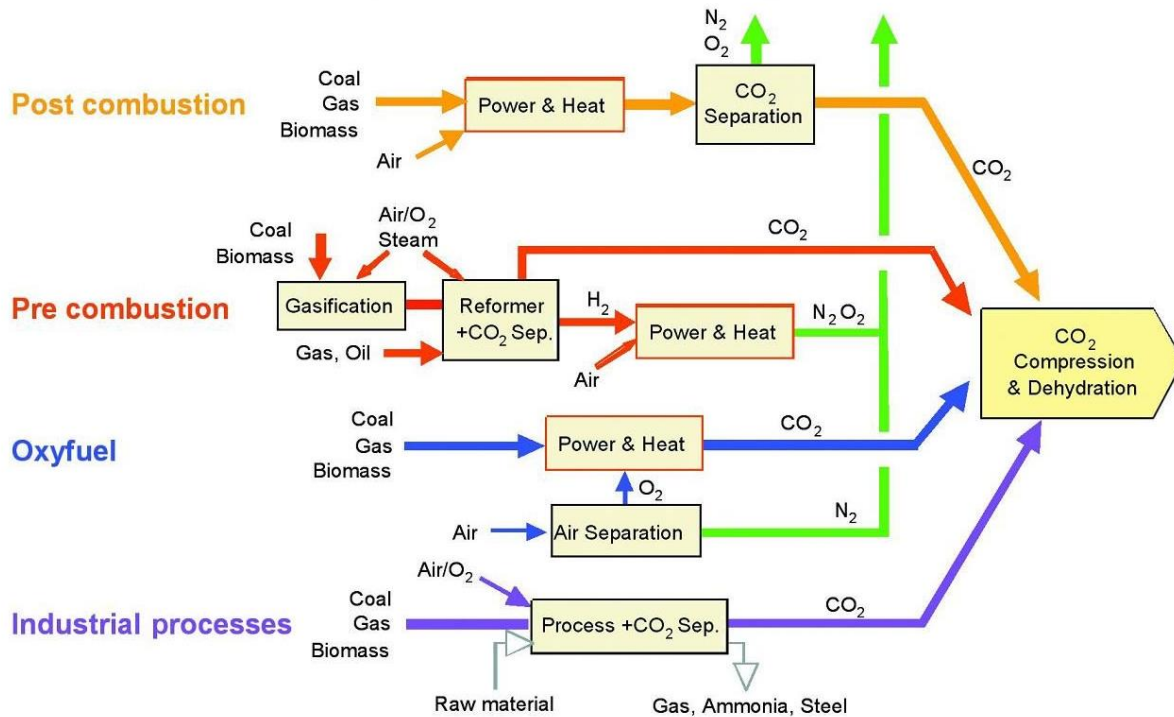


Figura 1.1-1. Prezentarea generală a celor trei configurații CCS [11]

- Sistemele pentru captarea CO₂ de tip post-combustie au ca scop separarea CO₂ din fluxul de gaze generat în urma arderii combustibililor fosili în aer. Înainte de a fi eliberate în mediul înconjurător, gazele de ardere sunt prelucrate printr-o tehnologie specifică de îndepărtare a CO₂. Acest tip de tehnologie poate fi utilizat indiferent de tipul de combustibil, însă monitorizarea impurităților este esențială pentru obținerea unei instalații eficiente din punct de vedere al costurilor [12].
- Sistemele de captare a CO₂ pre-combustie permit separarea CO₂ din combustibil înainte de arderea acestuia. Conform acestei strategii, combustibilul primar reacționează fie cu abur (Ecuția (1.1-1)) fie cu aer/O₂ (Ecuția (1.1-2)) în scopul generării gazului de sinteză. Prima metodă presupune ca aburul să fie reacționat cu combustibilul principal, rezultând astfel procesul denumit reformarea metanului cu vapori de apă (SMR). A doua metodă presupune ca O₂ să fie adăugat combustibilului, rezultând astfel un proces descris drept oxidare parțială sau gazeificare, atunci când este vorba despre combustibili lichizi, respectiv, solizi. Ulterior, se recurge la procesul WGS (Water Gas Shift) pentru transformarea gazului de sinteză într-un amestec de CO₂ și H₂.





- Captarea CO₂ prin oxo-combustie se referă la utilizarea unui flux de O₂ pur în loc de aer atunci când se realizează arderea combustibilului. Fluxul de gaze reziduale din acest scenariu constă în principal în concentrații mari de CO₂ și vapori de apă care, prin urmare, pot fi eliminate prin condensarea vaporilor de apă. În funcție de tipul de combustibil utilizat, se obține un flux format din 80% până la 98% CO₂ [13].

Metoda de captare post-combustie este considerată a fi cea mai eficientă strategie pentru procesele industriale de mari dimensiuni, dar industria energetică poate adopta oricare dintre cele trei tehnologii de captare a CO₂. Pentru fiecare dintre tehnologiile de îndepărtare a carbonului menționate anterior se folosesc fie metode chimice, fie metode fizice.

1.2. Scopuri și obiective

Scopul principal al acestei teze îl constituie evaluarea și compararea performanțelor diferitor configurații (integrarea unui sistem de captare a carbonului; evaluarea oportunităților de integrare a proceselor; sau investigarea diferitelor scenarii energetice) a proceselor industriale energo-intensive cu un nivel ridicat de poluanți, în scopul identificării posibilităților de creștere a eficienței globale, reducând totodată impactul asupra mediului. În cele ce urmează este prezentată o imagine de ansamblu a obiectivelor stabilite în vederea atingerii scopurilor propuse:

1. O analiză completă a literaturii de specialitate pentru a evidenția scopul și situația actuală a activității de cercetare în domeniu;
2. Modelarea și simularea proceselor pentru diferite configurații și abordări ale unor procese industriale mari consumatoare de energie pentru a obține o performanță tehnică mai bună, precum și pentru a colecta date din bilanțul de masă și energie în vederea efectuării ulterioare a evaluării impactului asupra mediului;
3. Integrarea termică cu ajutorul metodei Pinch pentru a obține o integrare eficientă a energiei și a resurselor materiale, reducând totodată nivelul emisiilor și generarea de deșeuri;
4. Evaluarea tehnică a proceselor industriale cu consum ridicat de energie și cu un grad ridicat de poluare identificate și compararea acestora cu diferite configurații care vizează, pe de o parte, reducerea cantității de energie termică și electrică, precum și a materiilor prime utilizate și, pe de altă parte, creșterea performanței de mediu;
5. Evaluarea impactului asupra mediului prin utilizarea metodei de evaluare a ciclului de viață (Life Cycle Assessment – LCA) a unor procese industriale selectate și realizarea unei

comparații cu diverse configurații alternative care includ fie un sistem de eliminare a CO₂, fie evaluează diferite scenarii energetice.

Sectorul industrial este responsabil pentru aproximativ 37% din consumul total de energie în 2022, emițând circa 9,0 Gt de CO₂ (un sfert din totalul emisiilor). Din ponderea totală, segmentul producției de ciment este responsabil pentru aproximativ 2,5 Gt de CO₂, cu o intensitate a emisiilor relativ stabilă de 0,6 t CO₂ per t de ciment. De asemenea, se estimează că energia termică medie de producere a clincherului a scăzut cu 0,2 % pe an între 2010 și 2020, înainte de a se stabiliza în final la 3,6 GJ per t de clincher. Cu toate acestea, scăderea a fost însoțită de o creștere a intensității energiei electrice a sectorului, ajungând la 100 kWh per t de ciment în 2022. Sectorul chimic se situează pe primul loc în ceea ce privește consumul de energie în rândul celorlalte sectoare industriale, dar se află pe locul trei în ceea ce privește emisiile directe de CO₂. Principalele produse generate de sectorul chimic și petrochimic sunt amoniacul, metanolul și produsele chimice valoroase, cum ar fi, de exemplu, etilena, propilena, benzenul etc. Din cauza unei încetiniri a producției, emisiile directe de CO₂ ale industriei chimice primare au rămas relativ stabile în jurul valorii de 935 Mt în 2022. Cel mai mare contribuabil la emisiile din producția chimică este amoniacul, cu 45% din totalul emisiilor. Metanolul (28%) și produsele chimice cu valoare ridicată (27%) ocupă locul al doilea și, respectiv, al treilea [7]. Amoniacul aduce o contribuție substanțială sectorului agricol, fiind principala componentă a tuturor îngrășămintelor cu conținut de azot mineral (70% din producția totală utilizată în producția de îngrășăminte). În prezent, producția de amoniac reprezintă până la 2% din consumul final de energie la nivel mondial. Aproximativ 40% din consumul de energie este utilizat ca materie primă și contribuie la H₂ din produsul final, în timp ce restul de 60% este utilizat în mare parte pentru producerea de căldură [14]. Conform datelor prezentate de IEA, emisiile directe asociate producției de amoniac sunt estimate la aproximativ 450 Mt CO₂, foarte asemănător cu emisiile totale de CO₂ ale sistemului energetic din Africa de Sud. În plus, amoniacul produce în jurul a 2,4 t CO₂ per t de produs, de aproximativ patru ori mai mult decât cimentul [14]. Nu în ultimul rând, emisiile de CO₂ provenite din sectorul transporturilor au continuat să crească și în 2022, înregistrând o majorare de peste 250 Mt CO₂, atingând aproximativ 8 Gt CO₂, cu 3% peste cantitatea înregistrată în 2021, aproape egalând nivelul din 2019.

Nevoia tot mai mare de energie termică și electrică, precum și creșterea consumurilor ca urmare a creșterii populației au dus la atingerea unor niveluri fără precedent de CO₂ în atmosferă și la fenomene climatice extreme. De aceea, au fost studiate următoarele procese industriale mari consumatoare de energie:

1. Producția de ciment;
2. Producția de biocombustibili;
3. Producția de chimicale de mare valoare;
4. Producția de fertilizatori.

1.3. Tehnologii de captare, stocare și utilizare a dioxidului de carbon

1.3.1. Sistem de absorbție reactivă gaz-lichid folosind solvenți pe bază de amine

Sistemul funcționează pe baza unui ciclu de absorbție-desorbție în timpul căruia soluția de amină reacționează chimic cu CO_2 într-o coloană de absorbție, urmată apoi de regenerarea solventului într-o unitate de desorbție, eliberând astfel CO_2 absorbit [15,16]. Sistemul de absorbție gaz-lichid este prezentat în Figura 1.3-1. Solventul intră în contact, în contracurent, cu gazele de ardere care se încălzesc progresiv în timp ce absorb CO_2 , având ca rezultat un flux bogat în CO_2 . Mai departe, fluxul bogat în CO_2 este încălzit cu ajutorul unui schimbător de căldură folosind fluxul de solvent regenerat rezultat din coloana de desorbție. În unitatea de desorbție, CO_2 este separat de fluxul de solvent prin creșterea temperaturii acestuia la aproximativ 120°C - 140°C . De asemenea, un al doilea schimbător de căldură este utilizat pentru a reduce și mai mult temperatura soluției de amine înainte ca aceasta să fie recirculată în unitatea de absorbție. Alcanolaminele sunt printre cei mai frecvent utilizați solvenți de captare a CO_2 . Acestea pot fi împărțite după cum urmează: primare (monoetanol-amina - MEA), secundare (DEA), terțiare (metil-Di-etanol-amina - MDEA), precum și amine ciclice, de exemplu piperazina.

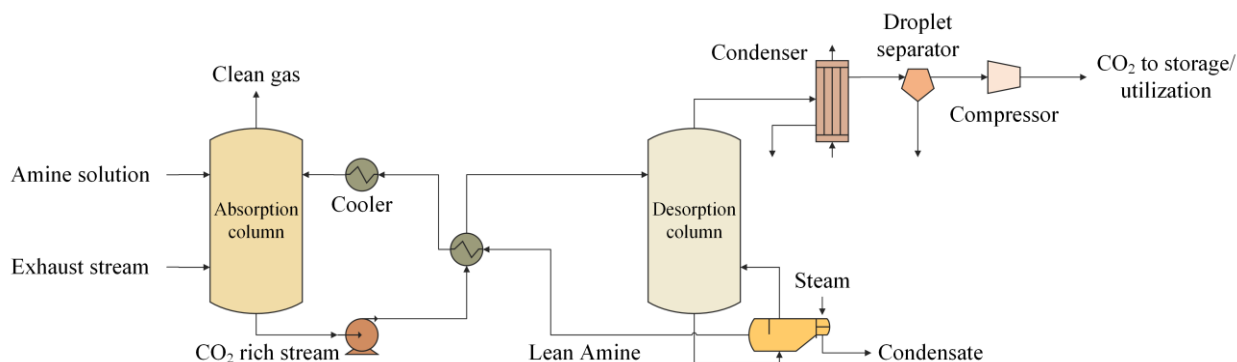


Figura 1.3-1. Reprezentare schematică a procesului de absorbție folosind soluții de amine

1.3.2. Sistem de adsorbție reactivă gaz-solid folosind tehnologia "calcium looping"

Metodele în ciclu chimic utilizează purtători de O_2 sau sorbenți de CO_2 ca intermediari chimici pentru a îndepărta în mod natural CO_2 folosind cea mai mică cantitate de energie [17]. Pentru a elibera O_2 necesar arderii combustibilului, purtătorii de O_2 sunt, de obicei, oxizi metalici solizi concepuți pentru a efectua cicluri repetate de oxidare-reducere [18]. Acest tip de tehnologie de tip ciclu chimic este denumit de către comunitatea științifică "calcium looping" (CaL). În acest caz, sorbenții, adesea sub formă de oxid de calciu (CaO), reacționează cu CO_2 pentru a genera carbonat de calciu (CaCO_3), care este apoi descompus într-o

unitate complet separată pentru a elibera un flux aproape pur de CO₂. De obicei, CaL este utilizat în aplicațiile de captare a CO₂ post-combustie, întrucât se bazează pe o reacție reversibilă de carbonatare pentru eliminarea CO₂ din gazele de ardere în cadrul primei unități (carbonatorul) și regenerarea sorbentului în cadrul unei a doua unități (calcinatorul). Un flux aproape pur de CO₂ este produs de către calcinator fără a se utiliza alte metode de separare.

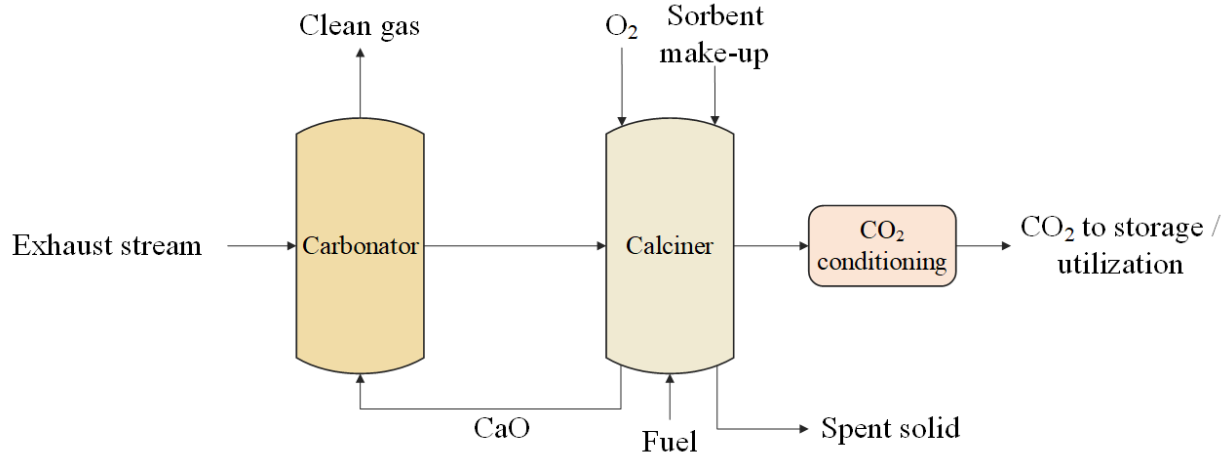


Figura 1.3-2. Reprezentare schematică a tehnologiei de tip CaL

Figura 1.3-2 prezintă grafic metoda CaL pentru captarea CO₂. Așa cum se arată, pentru realizarea procesului se utilizează două reactoare interconectate. În primul reactor, CO₂ este eliminat prin reacția de carbonatare (reacția directă), Ecuația (1.3-1), în timp ce sorbentul este regenerat în cea de-a doua unitate, eliberând CO₂-ul capturat, Ecuația (1.3-2).



Având în vedere că procesul de regenerare a sorbentului este un proces endotermic, este necesar să se ardă combustibil suplimentar împreună cu O₂ pentru a evita diluarea CO₂. Prin urmare, trebuie utilizată o unitate ASU ceea ce determină o scădere a eficienței energetice. Datorită faptului că în cadrul acestui proces se utilizează temperaturi ridicate (peste 600°C în carbonator și aproximativ 950°C în calcinator), există posibilitatea de a recupera o cantitate semnificativă de energie. O parte din pierderea energetică principal cauzată de ASU ar putea fi compensată prin generarea de abur și expandarea acestuia cu ajutorul turbinei.

Cu excepția faptului că au capacități puternice de adsorbție a CO₂ și mai puțin o capacitate mare de transport a O₂, sorbenții utilizați pentru eliminarea CO₂ ar trebui să aibă caracteristici similare cu cele ale purtătorilor de O₂. Minereurile naturale ce prezintă capacități de adsorbție ridicate și nu conduc la probleme de sănătate sau de securitate sunt cele mai intens cercetate, de exemplu calcarul sau dolomita [19,20].

Principalul dezavantaj în ceea ce privește sorbenții constă în diminuarea capacității lor de adsorbție după efectuarea mai multor cicluri [20,21], ceea ce duce la cantități mari de make-up al sorbentului. Cu toate acestea, acest aspect are un impact redus asupra fezabilității procesului la scară largă, datorită costurilor scăzute și a posibilității de reutilizare a materialului eliminat în cadrul unui alt proces. Din acest motiv, materialele naturale pe bază de calciu (de exemplu, calcarul) sunt utilizate ca sorbenți pentru captarea CO₂ prin intermediul tehnologiei CaL.

1.3.3. Procese de separare cu membrane

În prezent, sistemele de separare cu membrană sunt considerate una dintre cele mai eficiente metode datorită numeroaselor avantaje pe care le oferă, printre care se numără consumul redus de energie, costurile de operare scăzute, ușurința de operare, precum și compatibilitatea cu alte tehnologii [22]. Membranele pot fi utilizate într-o gamă largă de aplicații, cum ar fi de exemplu înlocuirea procesului de distilare cu osmoza inversă [23], purificarea gazului natural utilizând tehnologia membranară în locul tehnologiei de spălare cu amine [24], sau pentru a capta CO₂ [25].

Tehnologia de separare cu membrane nu necesită schimbări de fază sau solvenți chimici, dar o membrană trebuie să aibă un nivel ridicat de selectivitate, o permeabilitate ridicată, o grosime redusă și, de asemenea, trebuie să fie stabilă din punct de vedere fizic, chimic, mecanic, dar și termic în vederea utilizării industriale, cu scopul obținerii unor randamente ridicate de separare a CO₂.

Pe baza acestor considerente, Figura 1.3-3 prezintă conceptul unui sistem de separare cu membrană în 3 etape aplicat pentru captarea CO₂ din sectorul industrial al cimentului.

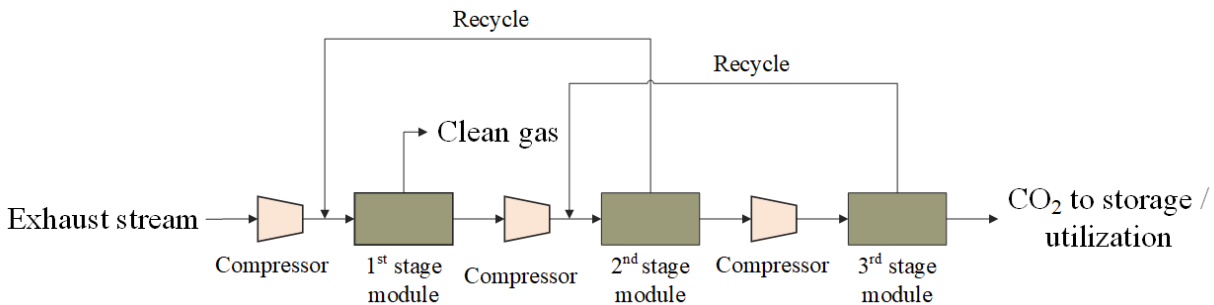


Figura 1.3-3. Sistem de separare cu membrană aplicat pentru captarea post-combustie a CO₂

2. Metodologia de evaluare

2.1. Modelarea și simularea proceselor

Modelarea și simularea proceselor propuse s-a realizat cu ajutorul software-ului de simulare a proceselor CHEMCAD dezvoltat de Chemstations. CHEMCAD permite accesul la o bază de date extinsă a componentelor chimice, la o bibliotecă largă de date termodinamice, precum și la o colecție a celor mai cunoscute operații unitare. Datorită numeroaselor beneficii pe care le oferă, software-ul este utilizat pe scară largă pentru proiectare, operare și optimizare în numeroase industrii, de exemplu producția și rafinarea petrolului și a gazelor, industria farmaceutică, combustibili alternativi, dimensionarea echipamentelor etc. În plus, CHEMCAD are capacitatea de a simula atât sisteme în regim staționar, cât și sisteme dinamice și poate efectua simulări de procese discontinue, semicontinue sau continue [26].

2.2. Integrarea termică

Integrarea termică se dovedește a fi esențială în vederea creșterii eficienței energetice și a reducerii costurilor de exploatare în industriile de proces, de exemplu integrarea sistemului de captare a carbonului în sectorul producției de ciment. Totodată, prin punerea în aplicare a măsurilor de eficiență energetică pot fi reduse emisiile de CO₂ [27]. Având în vedere că energia termică are un impact semnificativ asupra costurilor de proces, integrarea termică a fost frecvent utilizată în scopul reducerii consumului de utilități calde și reci. Prin urmare, implementarea tehnologiei de recuperare a căldurii reziduale va rămâne o alternativă atractivă la utilizarea excesului de energie în scopuri de încălzire [28].

Analiza Pinch (PA) este prima metodă pe deplin viabilă în proiectarea rețelelor de schimbătoare de căldură. În această abordare, reducerea consumului de energie este tratată dintr-o perspectivă termodinamică și se bazează pe diagrama de flux a procesului, precum și pe datele de bilanț de masă și energie ale acestuia [29].

Pentru început se calculează variația fluxului de entalpie conform Ecuației (2.2-1) [30], care ia în considerare temperaturile fluxului de intrare și a fluxului de ieșire (mai exact valoarea inițială a temperaturii fluxului și valoarea temperaturii fluxului după efectuarea integrării termice).

$$\Delta H = m \times C_p \times \Delta T = m \times c_p \times (T_{in} - T_{out}) \quad (2.2-1)$$

unde m reprezintă debitul masic, C_p este căldura specifică, T_{in} și T_{out} sunt temperatura fluxurilor la intrare și, respectiv, la ieșire

De asemenea, alături de variațiile de căldură sensibilă, condensarea sau evaporarea contribuie semnificativ la variația de entalpie, iar aceasta poate fi calculată cu ajutorul Ecuației (2.2-2):

$$\Delta H = m \times \lambda \quad (2.2-2)$$

unde m și λ sunt debitul masic și căldura latentă a fluxului de condensare sau de vaporizare.

Curbele compozite (CC) sunt un instrument utilizat în scopul stabilirii obiectivelor energetice și pentru identificarea fluxurilor ce trebuie încălzite sau răcite [31]. Curba compozită caldă (HCC) și curba compozită rece (CCC) exprimă sursa totală de căldură și, respectiv, cererea totală de căldură a unui proces și sunt obținute prin îmbinarea fluxurilor calde și reci. Căldura latentă de condensare sau de vaporizare este reprezentată de liniile orizontale atât în curba compozită caldă, cât și în curba compozită rece.

2.3. Evaluarea tehnică

Evaluarea tehnică este esențială în vederea determinării eficienței și potențialului unui proces sau al unui sistem cât și pentru a stabili dacă obiectivele pentru care a fost conceput sunt atinse. Indicatorii cheie de performanță (KPI) servesc drept instrument de măsurare a performanței și fac posibilă compararea cu ușurință a proceselor conexe sau a diferitelor configurații de proces. Următorii indicatori cheie de performanță pot fi utilizați pentru a verifica performanța proceselor propuse:

- **Rata de captare a carbonului** – cuantifică cantitatea de CO₂ captată de către sistemul de captare a carbonului din fluxul molar total de carbon din materia primă.

$$CCR = \frac{F_{CO_2, captured}}{F_{feedstock carbon}} \times 100\% \quad (2.3-1)$$

- **Eficiența energetică netă** – măsoară eficiența energetică totală a sistemului și este calculată ca fiind raportul dintre puterea netă produsă și energia termică totală introdusă.

$$\eta_{net} = \frac{P_{net}}{m_f \times LHV} \times 100\% \quad (2.3-2)$$

unde P_{net} este energia electrică netă produsă, iar m_f și LHV sunt debitul masic și, respectiv, puterea calorifică a combustibilului;

- **Randament energetic total** – poate fi calculat prin raportarea puterii electrice globale la puterea termică totală.

$$\eta_{gross} = \frac{P_{gross}}{m_f \times LHV} \times 100\% \quad (2.3-3)$$

unde P_{gross} reprezintă puterea electrică totală;

- **Rata emisiilor specifice de CO₂** – nivelul total al emisiilor specifice de CO₂ este direct legat de importul sau exportul de energie electrică, precum și de un factor mediu de emisii.

$$SE_{CO_2} = \frac{on - site CO_2 \pm electricity import/export \times emission factor}{product unit (e.g., MW, kg)} \times 100\% \quad (2.3-4)$$

2.4. Evaluarea impactului de mediu prin metoda ciclului de viață

Metoda evaluării ciclului de viață (LCA) a fost dezvoltată cu scopul de a promova cele mai sustenabile metode prin cuantificarea sarcinii de mediu a fiecărui sistem în parte, făcând astfel din LCA un instrument valoros ce poate să fie utilizat în luarea deciziilor [32]. Mai mult, informațiile pe care le aduce prin identificarea și cuantificarea intrărilor și a ieșirilor unui sistem ajută la prioritizarea aspectelor ce pot fi îmbunătățite, ceea ce face ca LCA să fie o completare a dezvoltărilor tehnice [33].

LCA calculează efectul asupra mediului și a sănătății umane al unui anumit produs sau sistem prin prisma unei anumite funcții și ținând cont de toate etapele ciclului de viață. Conform Organizației Internaționale de Standardizare (ISO) în cadrul ISO 14040:2006 (Principii și cadru) [34] și ISO 14044:2006 (cerințe și recomandări) [35], o analiză de tip LCA constă în definirea scopului și a domeniului de aplicare, inventarierea intrărilor și a ieșirilor (LCI), evaluarea impactului de mediu (LCIA) și interpretarea rezultatelor.

- a) **Definirea scopului și a domeniului de aplicare** – trebuie să identifice în mod clar obiectivele și scopul studiului, grupul țintă și dacă rezultatele vor fi utilizate în afirmații comparative destinate a fi făcute publice [32]. De asemenea trebuie definite elementele-cheie, printre care funcția sistemului, unitatea funcțională (FU), limitele sistemului, alocarea impactului între două sau mai multe produse, limitările studiului, etc. [35].
- b) **Inventarierea intrărilor și a ieșirilor** – presupune crearea unui inventar al fluxurilor de referință pentru un anumit proces sau produs. Include inventarierea tuturor fluxurilor de intrare și ieșire, cum ar fi cantitățile de materii prime, resursele, diferitele tipuri de energie și poluanții din aer, apă și sol.
- c) **Evaluarea impactului de mediu** – urmărește să stabilească o legătură între fluxurile primare ale sistemului și posibilul impact asupra mediului, astfel că realizează conversia fluxurilor de referință în categorii de impact asupra mediului, cele mai importante fiind prezentate în Tabelul 2.4-1.
- d) **Interpretarea rezultatelor** – prezintă un set de concluzii și recomandări bazate pe rezultatele obținute în urma inventarierii și, respectiv, a evaluării impactului. Constă în identificarea principalilor contributory, o evaluare atât a caracterului general, a sensibilității, cât și a nivelului de încredere a studiului, precum și formularea de concluzii, limitări și recomandări [36].

Tabelul 2.4-1. Prezentarea generală și descrierea indicatorilor categoriilor de mediu pentru metoda de evaluare a impactului ReCiPe

Impact indicator	Characterization	Main contributors
Global Warming Potential (GWP)	Anthropogenic emissions leading to an increase in surface temperature. Unit: kg of CO ₂ equivalents to air	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, NO ₂ , CFCs, HCFCs, HFCs
Terrestrial Acidification Potential (TAP)	Increased proton levels in the natural soils due to the impact of acidifying contaminants. Unit: kg of SO ₂ equivalents to air	SO _x , NO _x , HCl, HF, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ S
Freshwater Eutrophication Potential (FEP)	Excessive quantities of nutrients detected in the internal water ecosystem. Unit: kg of P equivalents to freshwater	Nitrogen and phosphorus chemicals
Marine Eutrophication Potential (MEP)	Increase in the concentration of dispersed nitrogen-containing nutrients in oceans. Unit: kg of N equivalents to freshwater	Nutrients containing nitrogen
Ozone Depletion Potential (ODP)	Anthropogenic emissions that are causing the stratospheric ozone layer to thin. Unit: kg of CFC-11 equivalents to air	CFCs, HCFCs, halons
Particulate Matter Formation Potential (PMFP)	The ingestion of contaminants in the form of particulate matter by individuals. Unit: kg of PM ₁₀ equivalents to air	NH ₃ , NO _x , SO ₂
Fossil Depletion Potential (FDP)	Excess energy used for the extraction of one MJ, kg or m ³ of fossil fuel. Unit: kg of oil equivalents (with a lower heating value of 42 MJ)	Extraction of fossil resources
Mineral Depletion Potential (MDP)	Excess energy used for future mineral or ore extraction due to reduced availability. Unit: kg of Fe equivalents	Extraction of mineral resources
Photochemical Oxidant Formation Potential (POFP)	Increase in ozone concentration at the troposphere level. Unit: kg of NMVOCs equivalents to air	Particulate matter, NMVOCs, NO _x
Ionising Radiation Potential (IRP)	Reflects the amount of radiation exposure experienced by the world's population. Unit: kg of Uranium 235 equivalents to air	Unstable isotopes, X- and Gamma-rays

Tabelul 2.4-1. continuare

Impact category	Characterization	Relevant LCI data
Human Toxicity Potential (HTP)	Possible damage of toxic chemicals to human health. Unit: kg of 1,4 DCB equivalents to air	Chemical substances toxic to human health
Water Depletion Potential (WDP)	Indicates the amount of freshwater consumption Unit: m ³ of water used	Use of freshwater
Freshwater Ecotoxicity Potential (FETP)	Relates to the possible harm of toxic compounds to the aquatic environment. Unit: kg of 1,4 DCB equivalents to freshwater	Toxic chemicals with a reported lethal concentration to
Marine Ecotoxicity Potential (METP)	Impact on the marine environment due to the increasing amounts of metals in the ocean. Unit: kg of 1,4 DCB equivalents to marine water	rodents and fish (e.g., Pb, Hg, Cd,
Terrestrial Ecotoxicity Potential (TETP)	Accounts for the potential impact of toxic substances on terrestrial ecosystems. Unit: kg of 1,4 DCB equivalents to industrial soil	halogenated organic compounds, pesticides or sewage sludge)
Natural Land Transformation Potential (NLTP)	Refers to the surface of natural land occupied and transformed over a specific timeframe. Unit: m ² natural land	Area of land used

3. Studii de caz

3.1. Investigarea sectorului de producție a cimentului

Decarbonizarea segmentului industrial al cimentului reprezintă o provocare majoră datorită consumului mare de energie și a cantităților mari de emisii antropogene de gaze cu efect de seră. IEA a declarat că industria cimentului este una dintre cele mai mari surse de emisii antropogene de CO₂, contribuind cu aproximativ 7% din totalul acestora, degajând circa 2,2 Gt de CO₂ pe an [9]. Aranda-Usón și coautorii au afirmat că producția de ciment a fost responsabilă pentru o pondere cuprinsă între 12% și 15% din consumul total de energie industrială [37], în timp ce un raport recent a afirmat că sectorul cimentului se situează pe locul al treilea, înregistrând aproximativ 7% din totalul consumului de energie [38]. Produse conexe cimentului se numără printre cele mai consumate bunuri [39], iar potrivit Asociației Europene a Cimentului (CEMBUREAU) [40], producția globală de ciment a fost de 3,6 miliarde de tone în 2012, ajungând la 4,1 miliarde de tone în 2017 [41]. Pacheco-Torgal și colaboratorii au arătat că cererea de ciment este strâns corelată atât cu dezvoltarea economică, cât și cu cea industrială [42], sugerând că cererea pentru ciment va crește în țările în curs de dezvoltare datorită expansiunii rapide a orașelor și a infrastructurii [43], rămânând relativ stabilă în cele deja dezvoltate. În ciuda puterii sale economice tot mai ridicate și a urbanizării extinse, China este clasificată ca țară în curs de dezvoltare, atingând cea mai mare producție de ciment începând cu 1990 [44].

Clinkerul, unul dintre principalii constituenți ai cimentului [45], este produs prin descompunerea carbonatului de calciu în oxid de calciu și cantități mari de CO₂, urmată de sinterizarea oxidului de calciu cu aluminosilicați și restul materiilor prime [46]. Potrivit lui Tregambi și a co-autorilor [47], calcinarea calcarului este responsabilă pentru aproximativ 95% din emisiile de GHG, consumând în același timp 80% din necesarul total de energie. Pe parcursul descompunerii calcarului, 50% din emisii se datorează procesului de calcinare, în timp ce 40% provin din arderea combustibililor fosili [48]. În fapt, 1,5 tone de materii prime sunt folosite pentru a produce o tonă de clincher [49], iar fiecare tonă de ciment generează aproape o tonă de CO₂ [50]. Pentru a reduce emisiile din sectorul cimentului au fost prezentate strategii precum: îmbunătățirea eficienței energetice, utilizarea de combustibili alternativi, substituenți ai clincherului sau integrarea tehnologiilor CCS [51].

Implementarea tehnologiilor CCS oferă o oportunitate bună de reducere a emisiilor de CO₂, întrucât fabricile de ciment sunt a doua cea mai mare sursă staționară de emisii de gaze cu efect de seră. Mai mult, se preconizează că sistemele CCS vor contribui cu peste 55% la reducerea totală a emisiilor de GHG [45]. Pentru captarea CO₂ sunt posibile trei abordări de captare diferite: post-combustie, pre-combustie și oxii-

combustie [52]. Deoarece în timpul calcinării calcarului se eliberează cantități mai mari de emisii de CO₂ comparativ cu arderea combustibilului, precombustia nu este considerată o abordare atractivă [45]. Conceptul de captare post-combustie, spre deosebire de oxi-combustie, ar putea fi aplicat în instalațiile deja existente de producere a clincherului fără a necesita ajustări semnificative [51].

Scopul acestui capitol este de a evalua și compara trei tehnologii de captare de tip post-combustie pentru a reduce emisiile de gaze cu efect de seră în cadrul unei fabrici de ciment convenționale. Tehnologiile de captare a carbonului analizate sunt: absorbție chimică cu soluții de amine (MDEA), adsorbția reactivă gaz-solid prin intermediul tehnologiei CaL și separarea cu membrană. Mai mulți indicatori cheie de performanță și categorii de impact de mediu sunt luate în considerare atunci când se compară scenariul de referință (fabrica de obținere a cimentului fără funcția de captare a carbonului) cu cele trei scenarii alternative.

Principalele aspecte noi aduse de studiul actual constau într-o evaluare tehnică și de mediu amănunțită, prin intermediul instrumentelor de modelare și simulare, al integrării termice și al metodologiei LCA, a trei dintre cele mai promițătoare sisteme de captare post-combustie a dioxidului de carbon, oferind astfel informații importante referitoare la sistemele de decarbonizare cu potențial de aplicare în sectorul producției de ciment.

3.1.1. Configurațiile cazurilor studiate

Sunt evaluate potențialele beneficii tehnice și de mediu aduse de integrarea diferitelor tehnologii de captare a carbonului post-combustie în cadrul producției de ciment. În ceea ce privește sistemele de captare de CO₂, au fost propuse sisteme de absorbție gaz-lichid pe bază de amine, de adsorbție reactivă gaz-solid prin intermediul tehnologiei CaL și de separare cu membrană. Următoarele scenarii sunt analizate:

Cazul 1. Instalație de producție a cimentului standard fără captare a carbonului;

Cazul 2. Captarea post-combustie prin absorbție chimică pe bază de amine cu ajutorul MDEA;

Cazul 3. Captarea post-combustie prin adsorbție reactivă gaz-solid cu ajutorul tehnologiei CaL;

Cazul 4. Captarea post-combustie utilizând tehnici de separare cu membrană.

Ca punct de referință, în Cazul 1 este evaluată o instalație tradițională de producere a cimentului fără captare a carbonului. Cazul 2 ia în considerare captarea post-combustie reactivă gaz-lichid prin utilizarea MDEA ca solvent chimic. Cel de-al treilea caz studiază integrarea tehnologiei CaL ca sistem reactiv gaz-solid într-o fabrică de producție de ciment convențională. O opțiune mai inovativă este explorată în Cazul 4, mai exact integrarea și utilizarea unei membrane de separare.

3.1.2. Modelarea și simularea proceselor investigate și prezentarea ipotezelor simplificatoare

Modelarea și simularea procesului și a scenariilor evaluate au fost realizate utilizând CHEMCAD, versiunea 7 [26]. Compoziția fluxului de ieșire din instalația de producere a cimentului a fost selectată conform descrierii din Programul de cercetare și dezvoltare în domeniul gazelor cu efect de seră al IEA (IEAGHG) [45]. De asemenea, toate scenariile analizate au avut o producție anuală de 1 Mt de ciment și un CCR de 90%.

Integrarea termică este un demers important, întrucât îmbunătățește semnificativ utilizarea energiei per ansamblu, reducând totodată atât emisiile, cât și generarea de deșeuri. Integrarea căldurii prin intermediul PA, considerând o variație minimă a temperaturii de 10°C, a fost realizată pentru scenariile 2 și 3.

În Tabelul 3.1-1 este prezentată o comparație tehnică a celor trei metode de captare post-combustie.

Tabelul 3.1-1. Principalii indicatori de performanță tehnică ai scenariilor investigate

Parameter	Units	Case 2	Case 3	Case 4
Coal flowrate (to heat and power unit)	t/h	33.47	22.00	0
Thermal energy	MW _{th}	234.10	153.80	0
Steam generation output	MW _e	54.42	58.01	0
Total power consumption	MW _e	34.14	42.19	41.34
Net power output	MW _e	20.28	15.82	0
Net power efficiency	%	8.66	10.28	0
Gross power efficiency	%	23.25	37.71	0
Carbon capture rate	%	90.00	90.00	90.00
CO ₂ specific emissions (on-site)	kg/t	135.78	120.74	70.63
CO ₂ emissions (power import/export)	kg/t	-79.94	-62.36	162.96
CO ₂ specific emissions (total)	kg/t	55.83	58.37	233.59
CO ₂ captured	kg/t	1,214.15	962.20	635.43

Așa cum se poate observa, cantitatea de energie electrică produsă atât în Cazul 2, cât și în Cazul 3 prin intermediul unității CHP și, respectiv, al generatorului de abur, este mai mare decât energia necesară în procesul corespunzător de captare a carbonului, astfel că un mic surplus poate fi utilizat în alte secțiuni sau poate fi exportat (20,28 MWe vs. 15,82 MWe). Spre deosebire de scenariile anterioare, întrucât nu există nicio unitate care să satisfacă cererea de energie, în Cazul 4 (41,34 MWe) energia este importată din rețeaua electrică. Având în vedere cantitatea suplimentară de cărbune furnizată unității de încălzire și producere a

energiei electrice, este nevoie de aproximativ 34% mai puțin cărbune în scenariul CaL față de separarea reactivă gaz-lichid (33,47 t/h în Cazul 2 vs. 22,00 t/h în Cazul 3). În cazul separării cu membrană, nu este necesar cărbune suplimentar, deoarece nu se utilizează nicio unitate de producere a energiei termice și electrice, iar întreaga energie este importată din rețea. Observații similare pot fi făcute atunci când se ia în considerare consumul energetic în procesele de captare a carbonului (235 MWe în Cazul 2 vs. 160 MWe în Cazul 3).

În ceea ce privește performanța energetică, configurația CaL oferă o eficiență energetică mai mare decât în Cazul 2 (de aproximativ 1,6 ori) și Cazul 4. Analizând emisiile specifice totale de CO₂, se obțin rezultate similare atunci când se compară Cazul 2 și Cazul 3 (55,83 kg CO₂/t_{cement} în Cazul 2 vs. 58,37 kg CO₂/t_{cement} în Cazul 3), în timp ce Cazul 4 are un scor mult mai mare (233,59 kg CO₂/t_{cement}), chiar dacă emisiile specifice la nivel de site sunt cele mai reduse. Rezultatele pot fi explicate prin prezența unității CHP în Cazul 2 și a turbinei cu abur în Cazul 3, ce permit exportul de energie datorită excesului de abur.

3.1.3. Evaluarea impactului de mediu prin utilizarea metodei evaluării ciclului de viață

Scopul prezentului studiu este evaluarea impactului asupra mediului al unei fabrici de ciment convenționale și analiza potențialelor beneficii oferite prin integrarea tehnologiilor CCS. Funcția sistemului este producerea a 1 Mt de ciment pe an, în timp ce o tonă de ciment a fost aleasă ca FU.

Studiul actual reprezintă o investigație LCA de tip "cradle-to-gate", prin urmare sunt luate în considerare următoarele procese: i) procese principale: producția de ciment cu și fără captarea CO₂, ii) procese în amonte: lanțul de aprovizionare cu calcar, lanțul de producție și aprovizionare cu MDEA, lanțul de producție și aprovizionare cu membrane, unitatea ASU pentru generarea de O₂, unitatea CHP pentru a furniza aburul și energia necesară, iii) procese în aval: degradarea MDEA, eliminarea deșeurilor și comprimarea, transportul și stocarea CO₂. Figura 3.1-1 oferă o mai bună reprezentare a delimitării sistemului analizat. Cercetarea de față a fost realizată cu ajutorul software-ului GaBi [53], în timp ce ReCiPe a fost aleasă ca metodă de evaluare a impactului de mediu.

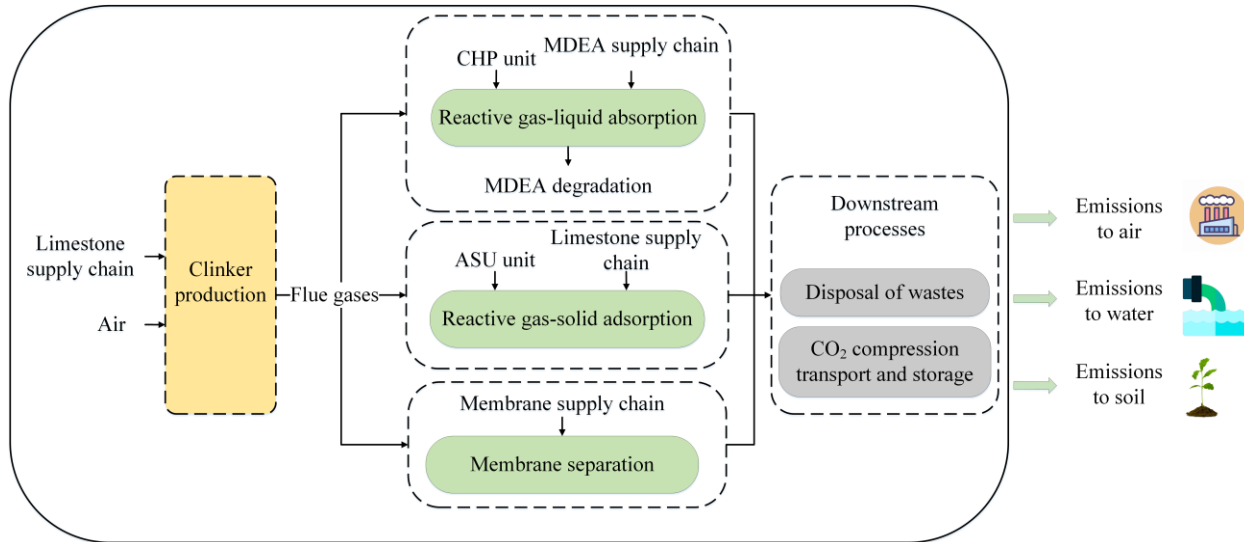


Figura 3.1-1. Limitele sistemului investigat prin metoda ciclului de viață

Ipotezele făcute în timpul unei investigații LCA pot influența semnificativ rezultatele, de aceea a fost efectuat un studiu de sensibilitate în ceea ce privește sursa de energie din Cazul 4. Inițial, energia este importată din rețeaua de energie electrică, iar energia eoliană și fotovoltaică au fost investigate ulterior ca o abordare orientată mai mult spre surse regenerabile.

Rezultatele evaluării de mediu, ținând cont de ipotezele simplificatoare prezentate în teză, sunt redată în Tabelul 3.1-2. Așa cum se poate observa, scenariul de bază (Cazul 1) prezintă cel mai mare impact pentru indicatorii de mediu GWP, POFP și ODP. Implementarea sistemelor de captare a carbonului are o influență pozitivă asupra categoriei GWP, sistemul reactiv gaz-lichid (Cazul 2) obținând o reducere de 73,63% față de valoarea de referință. Utilizarea designului CaL duce la performanțe și mai bune, cu o reducere de 76,74%. Cazul 4 conduce la un scor GWP mai mare comparativ cu celelalte metode de captare a carbonului, dar reușește să atingă o reducere de 69,91% față de valoarea de referință. Impactul GWP mai mare față de celelalte sisteme de captare poate fi explicat prin prisma faptului că energia este importată din mixul de rețea (Cazul 4a), prin urmare, o cantitate mare de emisii de CO₂ provine din producția de energie. Se efectuează o analiză de sensibilitate cu privire la sursa de energie, fiind evaluate alternative regenerabile, cum ar fi energia eoliană sau energia fotovoltaică (Cazul 4b și, respectiv, Cazul 4c). Valorile GWP arată o scădere de aproximativ 34% în cazul energiei eoliene (Cazul 4b) și o reducere de aproximativ 28% în cazul utilizării energiei fotovoltaice (Cazul 4c) față de importul de energie din mixul de rețea (Cazul 4a).

Integrarea tehnologiilor de captare a dioxidului de carbon, în special a sistemului de absorbție chimică pe bază de amine, nu conduce la o performanță de mediu general mai bună. În comparație cu fabrica de ciment standard fără captarea CO₂ (Cazul 1), integrarea sistemului de captare în Cazul 2 conduce la valori mai mari pentru șase dintre cei nouă indicatori de impact (FEP, FDP, FETP, HTP, MDP și TETP), în timp

ce celelalte trei categorii înregistrează rezultate mai bune (GWP, ODP și POFP). Cele mai mari diferențe între cazurile 1 și 2 sunt înregistrate în categoriile de impact FDP și FETP, cu o creștere de 11,40% și, respectiv, de aproximativ 7,70% pentru scenariul CCS în Cazul 2.

În schimb, atunci când se utilizează sistemul CaL pentru captarea CO₂

, Cazul 3 prezintă cele mai bune rezultate în ceea ce privește GWP, ODP, FDP, MDP, POFP și TETP, în timp ce pentru FEP, FETP și HTP se obțin valori similare cu cele înregistrate în Cazul 1. Diferențe semnificative se constată în ceea ce privește FDP și POFP, cu o valoare FDP de 2,2 ori mai mică și un scor de 3,2 ori mai mic în categoria de impact POFP pentru Cazul 3, în comparație cu fabrica de ciment convențională. Mai mult, comparând sistemul de separare a membranelor atunci când energia este importată de la rețea (Cazul 4a) cu cazul de referință, se poate observa că valorile GWP, ODP și POFP sunt mai scăzute, în timp ce indicatorul de impact FDP arată o creștere de 2,5 ori mai mare pentru Cazul 4 (14,03 kg oil eq. /t_{ciment} pentru Cazul 1 vs. 34,67 kg oil eq. /t_{ciment} în Cazul 4a).

Valoarea cea mai scăzută a indicatorului GWP, între toate cazurile studiate, este obținută atunci când energia electrică este generată din surse eoliene (157,95 kg CO₂ eq./t_{ciment} pentru cazul 4b). De asemenea, scorul obținut în categoriile ODP și POFP avantajează puternic sistemul de separare cu membrană comparativ cu cazul de referință.

În cazul în care se ia în considerare energia fotovoltaică (cazul 4c), analiza de mediu indică rezultate inferioare pentru GWP, ODP și POFP față de cazul de referință, înregistrând totodată o valoare mai mare pentru indicatorul de impact MDP.

Tabelul 3.1-2. Rezultatele evaluării impactului de mediu potrivit metodei ReCiPe

KPI	Units	Cases investigated					
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4a	Case 4b	Case 4c
GWP	kg CO ₂ eq./t _{cement}	792.40	208.90	184.30	238.40	157.95	170.94
FEP	kg P eq./t _{cement}	10.50×10 ⁻³	11.30×10 ⁻³	10.60×10 ⁻³	10.90×10 ⁻³	10.70×10 ⁻³	10.80×10 ⁻³
ODP	kg CFC-11 eq./t _{cement}	21.89×10 ⁻⁹	13.03×10 ⁻⁹	12.16×10 ⁻⁹	19.32×10 ⁻⁹	15.69×10 ⁻⁹	15.99×10 ⁻⁹
FDP	kg oil eq./t _{cement}	14.03	15.63	6.78	34.67	14.25	17.79
FETP	kg 1,4-DB eq./t _{cement}	1.19	1.28	1.20	1.24	1.21	1.22
HTP	kg 1,4-DB eq./t _{cement}	103.70	111.50	103.80	107.30	105.50	109.80
MDP	kg Fe eq./t _{cement}	2.15	2.19	1.99	2.77	4.24	9.00
POFP	kg NMVOC/t _{cement}	33.40×10 ⁻²	25.10×10 ⁻²	10.26×10 ⁻²	26.50×10 ⁻²	13.30×10 ⁻²	17.10×10 ⁻²
TETP	kg 1,4-DB eq./t _{cement}	2.11×10 ⁻²	2.28×10 ⁻²	2.07×10 ⁻²	2.27×10 ⁻²	2.14×10 ⁻²	4.54×10 ⁻²

Cazul 1 – Instalație de producție a cimentului standard fără captare a carbonului; Cazul 2 – Captarea post-combustie prin absorbție chimică pe bază de amine; Cazul 3 – Captarea post-combustie prin adsorbție reactivă gaz-solid; Cazul 4a – Separarea cu membrană folosind energie electrică din rețeaua de energie electrică; Cazul 4b – Separarea cu membrană folosind energie electrică obținută din surse eoliene; Cazul 4c – Separarea pe membrană cu energie electrică din surse fotovoltaice.

3.2. Investigarea proceselor de obținere a biocombustibililor

Datorită necesarului tot mai mare de energie în sectorul domestic și industrial [54], sursele de energie fosilă (gaze naturale, cărbune sau țiței) continuă să joace un rol semnificativ în asigurarea cererii globale de energie [55]. Ținând cont de tendințele actuale ale consumului energetic, se preconizează că sursele de combustibili fosili disponibile în număr limitat vor fi epuizate în următorii 50 de ani [56], ceea ce va avea un puternic impact asupra economiei din cauza creșterii prețurilor la energia din surse naturale [57]. Dioxidul de carbon figurează ca fiind cel mai important GHG eliberat, deoarece este factorul principal care contribuie la schimbările climatice și la încălzirea globală, având ca rezultat o creștere atât a temperaturii de suprafață, cât și a nivelului mării [58].

Sectorul transporturilor depinde într-o proporție foarte mare de benzină și motorină, reprezentând aproximativ 30% din totalul emisiilor de GHG, demonstrând astfel, fără nici un dubiu, rolul semnificativ al combustibililor fosili în consumul global de energie [59]. Pentru a atinge obiectivele ambițioase ale scenariului NZE, este esențial să înlocuim combustibilii fosili cu alternative sustenabile cu emisii reduse [60] pentru a diminua cantitățile de CO₂, CO și NO_x [61]. Au fost realizate numeroase studii pentru evaluarea potențialului de înlocuire a surselor de energie fosilă cu alternative verzi, cum ar fi energia eoliană, hidroelectrică, solară sau biomasa [62]. Deși toate sursele oferă multiple beneficii, biomasa este considerată cea mai bună alternativă, deoarece este disponibilă o varietate de biomasă, indiferent de locația geografică [63]. Mai mult, emisiile de CO₂ produse în timpul arderii biocombustibilului sunt captate în procesul de creștere a biomasei, putând astfel să se ajungă la emisii zero de carbon sau chiar emisii negative [64]. Biomasa reziduală poate fi furnizată sub diverse forme, de la deșeuri municipale, agricole sau industriale până la reziduuri forestiere [65].

În consecință, capitolul de față se adresează pentru început producției de bio-metanol pornind de la biomasa secundară prin intermediul unui proces inovativ care profită de tehnologii de ultimă generație cu scopul de a spori performanța de mediu față de tehnologia de vârf [66]. În al doilea rând, scopul acestui capitol este de a investiga din punct de vedere tehnic și de mediu intensificarea procesului de obținere a biodieselului în raport cu metodele convenționale. Abordarea inovativă constă în utilizarea distilării reactive (RD), o metodă de intensificare a procesului care integrează atât reacția, cât și separarea într-o singură operație unitară [67].

3.2.1. Configurațiile cazurilor studiate la obținerea de bio-metanol

Ca urmare a disponibilității biomasei reziduale, se preconizează că ponderea biocombustibililor produși din biomasă secundară va crește și va avea o contribuție semnificativă la atingerea obiectivelor NZE. Sistemul CONVERGE se bazează pe conceptul de dezvoltare și integrare de noi tehnologii, cum ar fi cracarea catalitică a gudronului (CCT) de la o instalație de gazeificare încălzită indirect, recuperarea produselor de rafinare, cum ar fi substanțele aromatice utilizate pentru a recupera fracția de benzen-toluen-xilenă (BTX), reformarea îmbunătățită prin sorbție (SER) pentru eliminarea excesului de carbon și producerea de H₂, comprimarea electrochimică a H₂ (EHC) cu eficiență ridicată, și un reactor pe bază de membrană pentru sinteza MeOH. În acest sens, în prezentul capitol sunt examinate următoarele scenarii ale tehnologiei CONVERGE:

Tabelul 3.2-1. Definirea scenariilor evaluate utilizând tehnologia CONVERGE

Case name	Description
Case 1	Bio-methanol production from wooden biomass baseline;
Case 2	Bio-methanol production from wooden biomass with enhanced CO ₂ resistance;
Case 3	Bio-methanol production from exhausted olive pomace with enhanced CO ₂ resistance.

3.2.2. Configurația cazurilor studiate la obținerea de biodiesel

Se estimează o contribuție substanțială a combustibililor și a tehnologiilor sustenabile la combaterea schimbărilor climatice, având în vedere că industria transporturilor generează 23% din totalul emisiilor de GHG. Astfel, prezentul capitol analizează în continuare următoarele scenarii de producție a biomotorinei:

Tabelul 3.2-2. Definirea scenariilor de obținere a biodieselului analizate

Case name	Raw material(s)	Electricity source	Intermediate product	Technology type
Case 1	CO ₂ and H ₂	Biomass	Methanol	Classic
Case 2	CO ₂ and H ₂	Natural gas	Methanol	Classic
Case 3	CO ₂ and H ₂	Biomass	Methanol	Innovative
Case 4	CO ₂ and H ₂	Natural gas	Methanol	Innovative
Case 5	Natural gas	-	Methanol	Classic
Case 6	Natural gas	-	Methanol	Innovative

Cazul 1 propune sinteza biodieselului conform metodei clasice, utilizând CO₂ și H₂ pentru producerea de MeOH și biomasa ca sursă de energie. Cazul 2 utilizează aceeași abordare ca și Cazul 1, diferența

constând în faptul că, pentru a asigura energia electrică necesară procesului de electroliză a apei, în locul biomasei, se utilizează gazul natural. Cazul 3 se referă la procedeul de producție de biodiesel folosind distilarea reactivă, și utilizând CO_2 și H_2 ca materie primă pentru sinteza MeOH. Cazul 4 utilizează aceeași abordare ca și în cazul al treilea, cu excepția faptului că gazul natural este utilizat pentru a furniza energia electrică necesară generării de H_2 electrolitic. Cazul 5 și Cazul 6 prezintă producția de biodiesel utilizând gazul natural ca materie primă și folosind metoda clasică respectiv metoda intensificată. Procesul de electroliză a apei este evaluat pentru producerea de H_2 , energia necesară fiind furnizată prin utilizarea biomasei sau a gazelor naturale. În ceea ce privește sursa de CO_2 , se consideră că necesarul de CO_2 este obținut din descompunerea calcarului, întrucât acesta generează și CaO utilizat în etapa de fabricare a biodieselului.

3.2.3. Modelarea și simularea proceselor investigate și prezentarea ipotezelor simplificatoare

Modelarea procesului și aspectele de simulare a scenariilor de obținere a biodieselului studiate s-au realizat cu ajutorul software-ului CHEMCAD versiunea 7 [26]. Toate cazurile evaluate presupun o producție orară de 13 333,33 kg/h, ceea ce corespunde unui total de 100 000 de tone de biodiesel pe an.

Tabelul 3.2-3 prezintă o comparație tehnică a cazurilor investigate în baza unor diverși indici de performanță. Aceasta arată că, în comparație cu necesarul de apă, este nevoie de mai puțin gaz natural pentru a produce aceeași cantitate de biodiesel. Analizând cantitatea de materii prime, se poate observa că metoda de intensificare necesită cantități mai mari atât de H_2 , cât și de CO_2 pentru a produce MeOH. Acest lucru se datorează cantității mai mari de MeOH proaspăt necesar în procesul de producere a biodieselului. În ceea ce privește consumul de MeOH, procedeul de intensificare descris în Cazurile 3, 4 și 6 necesită cantități mai mici comparativ cu metoda tradițională prezentată în Cazurile 1, 2 și 5. Aceeași concluzie poate fi trasă atunci când se analizează cantitatea de ulei și acid sulfuric utilizată în diferitele scenarii investigate. Chiar dacă puritatea produsului principal este de peste 99% pe ruta convențională, se poate observa un mic beneficiu atunci când se cercetează metoda de intensificare.

Glicerolul apare ca un produs secundar important din procesul de obținere a biodieselului, deoarece poate fi transformat în MeOH, care ar putea fi recirculat ca materie primă în procesul principal sau poate fi tratat [68]. Cea mai mare cantitate de glicerol este generată pe ruta intensificată, Cazurile 3 și 4.

Din punct de vedere al necesarului de energie electrică, un consum semnificativ mai mare poate fi observat în cazurile care presupun integrarea procesului de electroliză a apei pentru furnizarea de H_2 . În urma acestor cazuri, procesul de obținere a H_2 necesită peste 90% din energia totală, ceea ce duce la valori de peste zece ori mai mari.

Tabelul 3.2-3. Indicii de performanță tehnică a scenariilor de producție de biodiesel

Parameter	Unit	Cases investigated					
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
Natural gas flowrate	kg/h	-	-	-	-	837.92	1,043.75
Water flowrate	kg/h	3,106.75	3,106.75	3,869.77	3,869.77	-	-
Hydrogen flowrate	kg/h	345.20	345.20	430.00	430.00	-	-
Carbon dioxide flowrate	kg/h	2,525.79	2,525.79	3,146.00	3,146.00	-	-
Methanol fresh flowrate	kg/h	1,531.31	1,531.31	1,907.40	1,907.40	1,531.31	1,907.40
Methanol recycled flowrate	kg/h	37,331.21	37,331.21	36,947.11	36,947.11	37,331.21	34,737.08
Total methanol flowrate	kg/h	38,862.52	38,862.52	38,854.51	38,854.51	38,862.52	36,644.48
Oil flowrate	kg/h	21,428.00	21,428.00	20,990.20	20,990.20	21,428.00	20,990.20
Sulfuric acid flowrate	kg/h	3,072.57	3,072.57	3,009.79	3,009.79	3,072.57	3,009.79
Biodiesel flowrate	kg/h	13,333.33	13,333.33	13,333.33	13,333.33	13,333.33	13,333.33
Biodiesel purity	%	99.31	99.31	99.41	99.41	99.31	99.41
Glycerol flowrate	kg/h	18.25	18.25	35.17	35.17	18.25	41.62
Glycerol purity	%	99.77	99.77	99.37	99.37	99.77	99.43
Electricity consumption	kW _h /t _{biodiesel}	1.53	1.53	1.90	1.90	0.17	0.14

3.2.4. Evaluarea impactului de mediu a scenariilor de producție a bio-metanolului prin utilizarea metodei evaluării ciclului de viață

Scopul prezentului studiu este de a cuantifica, evalua și compara impactul asupra mediului a tehnologiei CONVERGE de producere a bio-metanolului cu tehnologiile de ultimă generație folosite la conversia biomasei în vederea producerii de bio-metanol.

Cercetarea actuală este un studiu LCA de tip "cradle-to-gate", întrucât acoperă etapele de la lanțul de aprovizionare cu materii prime (de exemplu, biomasa) până la produsul final (de exemplu, bio-metanol). Limitele sistemului sunt prezentate în Figura 3.2-1.

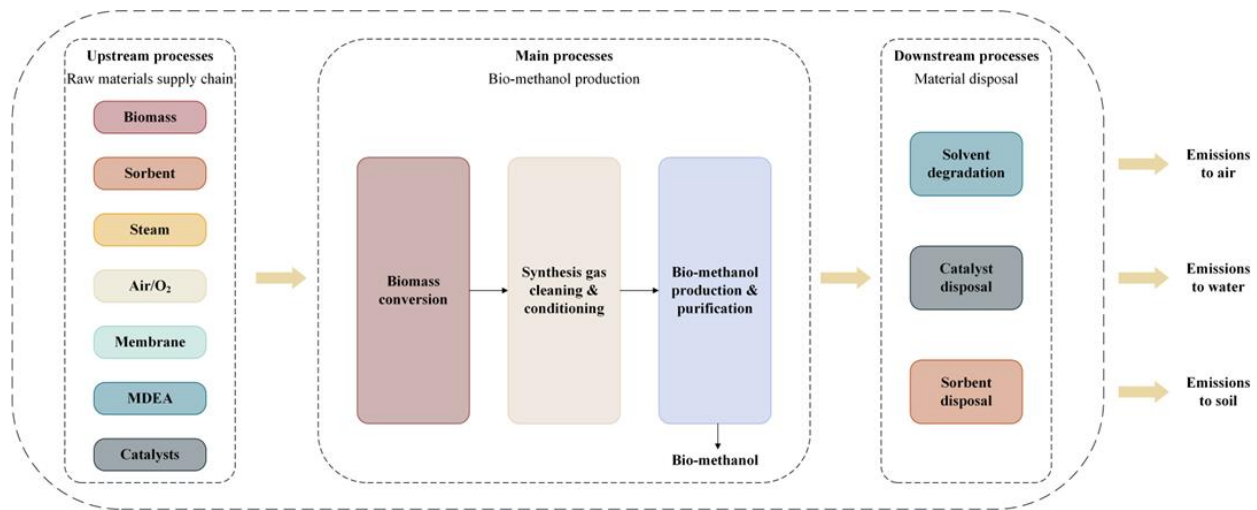


Figura 3.2-1. Limitele sistemului investigat folosind tehnologia CONVERGE

Referitor la constrângerile de ordin geografic, se consideră ca amplasamente ale instalațiilor pentru scenariile CONVERGE nordul Suediei și Italia, deoarece se evaluează atât biomasa lemnoasă, cât și reziduurile de măslină epuizate. Se presupune că durata de viață a instalației este de 20 de ani. În cadrul acestei investigații, o tonă de biometanol a fost stabilită ca unitate funcțională.

Rezultatele de mediu pentru cele trei scenarii de fabricare a bio-metanolului prin intermediul tehnologiei CONVERGE sunt prezentate în Tabelul 3.2-4. Rezultatele analizei LCA arată faptul că Scenariul 1 este cel mai sustenabil dintre toate cazurile evaluate. Cazul 1 prezintă cel mai mic impact în șase din totalul de nouă categorii de mediu (FEP, ODP, FDP, HTP, MDP și POFP). În plus, Cazul 1 se situează pe locul al doilea în ceea ce privește impactul GWP și TETP. La polul opus, Cazul 3 reprezintă scenariul cel mai defavorabil, deoarece înregistrează cele mai mari valori în șapte indicatori de impact. În Cazul 3, se presupune că fabrica este situată în Italia și că se utilizează ca sursă de biomasă turta de măslină epuizată. Prin urmare, cauza principală a scorului de impact ridicat este reprezentată de generarea de energie

electrică, având în vedere că mixul de energie electrică din Italia se bazează în cea mai mare parte pe resurse fosile. O altă cauză a creșterii impactului ar fi reprezentat de cantitatea de biomasa adițională necesară ca și combustibil în cadrul procesului.

Tabelul 3.2-4. Rezultatele de impact de mediu pentru scenariile CONVERGE

KPI	Units	Case 1	Case 2	Case 3
GWP	kg CO ₂ eq./t _{MeOH}	1,436.19	1,288.04	2,511.22
FEP×10 ³	kg P eq./t _{MeOH}	4.15	7.69	8.73
ODP×10 ⁹	kg CFC-11 eq./t _{MeOH}	2.86	7.09	5.85
FDP	kg oil eq./t _{MeOH}	31.24	32.39	263.86
FETP	kg 1,4-DB eq./t _{MeOH}	0.28	0.26	0.07
HTP	kg 1,4-DB eq./t _{MeOH}	13.58	13.98	22.53
MDP	kg Fe eq./t _{MeOH}	4.95	5.05	10.08
POFP	kg NMVOC/t _{MeOH}	0.28	0.29	1.05
TETP×10 ³	kg 1,4-DB eq./t _{MeOH}	7.93	7.69	19.34

Cu toate acestea, se obțin emisii negative dacă se iau în considerare și se cuantifică toate sursele. Scorul total pentru GWP după ce s-au luat în considerare emisiile aferente creșterii biomasei, emisiile CO₂ eliberate din procesele principale, emisiile eliberate prin arderea biometanolului și diferite scenarii privind cantitatea de CO₂ separată din AGR (în cazul de bază) și din SER și/sau din etapele de comprimare a CO₂ (în procesul CONVERGE) este prezentat în Figura 3.2-2.

Cantitatea de CO₂ eliminată din secția de AGR, precum și din SER și din comprimarea CO₂ în scenariul de bază și, respectiv, în procesul CONVERGE, poate fi considerată ca fiind emisie negativă dacă se stochează. Așadar, o cantitate suplimentară de 1085,23 kg CO₂ eq./t_{MeOH} pentru cazul de bază și de 1661,48 kg CO₂ eq./t_{MeOH} în procesul CONVERGE ar putea rezulta ca emisii negative. Cantitatea de CO₂ eliberată în urma arderii unei tone de biometanol este de 1373,60 kg CO₂ eq./t_{MeOH}. Cantitatea totală de emisii de CO₂ va ajunge la 1040,39 kg CO₂ eq./t_{MeOH} și -3607,72 kg CO₂ eq./t_{MeOH} în cazul de bază și, respectiv, în cazul tehnologiei CONVERGE. Se poate observa că procesul CONVERGE prezintă o performanță de mediu mai bună față de scenariul de referință.

Pot fi luate în considerare încă două opțiuni în funcție de modul în care va fi eliminat CO₂ din secțiunea AGR, precum și din secțiunea SER și din comprimarea CO₂. Pe de o parte, dacă CO₂ captat este evacuat în atmosferă (vezi Figura 3.2-2,b), s-ar obține un total de 1130,08 kg CO₂/t_{MeOH} și -284,45 kg CO₂ eq./t_{MeOH} în cazul de bază și, respectiv, în cazul CONVERGE. Scorul negativ obținut în scenariul CONVERGE se datorează unei cantități mai mari de biomasă necesară în cadrul procesului. Pe de altă parte, emisiile de CO₂

captate ar putea fi considerate un produs secundar valoros și, prin urmare, pot fi vândute sau utilizate ca materie primă (vezi Figura 3.2-2,c). În consecință, emisiile eliberate de secțiunea AGR sau din secțiunea SER și comprimarea CO₂ pot fi considerate ca fiind aproape nule. Aceste ipoteze conduc la un total de aproximativ 44,85 kg CO₂ eq./t_{MeOH} și -1945,93 kg CO₂/t_{MeOH} în cazul de referință și, respectiv, în cazul CONVERGE.

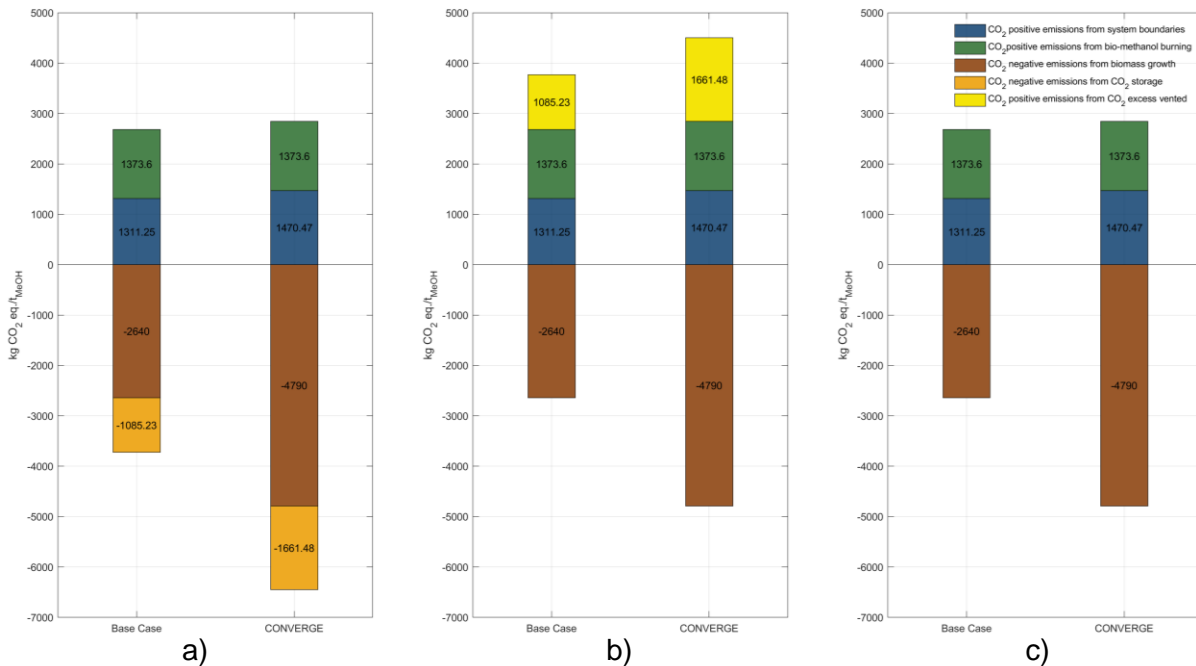


Figura 3.2-2. Indicator detaliat al impactului GWP având în vedere toate sursele de emisii:
a) excesul de CO₂ este trimis la stocare; b) excesul de CO₂ este eliberat în atmosferă; c) excesul de CO₂ este modelat ca o componentă intermediară, utilizată ca materie primă într-un alt proces.

În concluzie, sistemul CONVERGE oferă performanțe mai bune față de scenariul de bază în ceea ce privește performanța de mediu, fie că CO₂ captat este stocat, vandut sau eliberat în atmosferă.

3.2.5. Evaluarea impactului de mediu a scenariilor de producție a biodieselului prin utilizarea metodei evaluării ciclului de viață

Obiectivul acestui studiu este evaluarea impactului asupra mediului a mai multor scenarii de obținere a biodieselului prin metode tradiționale și inovatoare. Datele privind bilanțul de masă și de energie colectate în secțiunea de modelare și simulare sunt utilizate în etapa de LCI. Funcția sistemului constă în fabricarea a 13.333,33 kg/h de biodiesel, ceea ce reprezintă o producție anuală de 100.000 de tone. S-a ales o tonă de

biodiesel ca FU. În ceea ce privește metoda de evaluare a impactului de mediu, metoda ReCiPe în perspectiva ierarhică (H) a fost utilizată.

Cercetarea de față este un studiu LCA de tip "cradle-to-gate", întrucât analizează procesele pornind de la extracția și aprovizionarea cu materii prime (lanțul de aprovizionare cu calcar, lanțul de aprovizionare cu ulei etc.) până la fabricarea biodieselului. Limitele sistemului sunt prezentate în Figura 3.2-3.

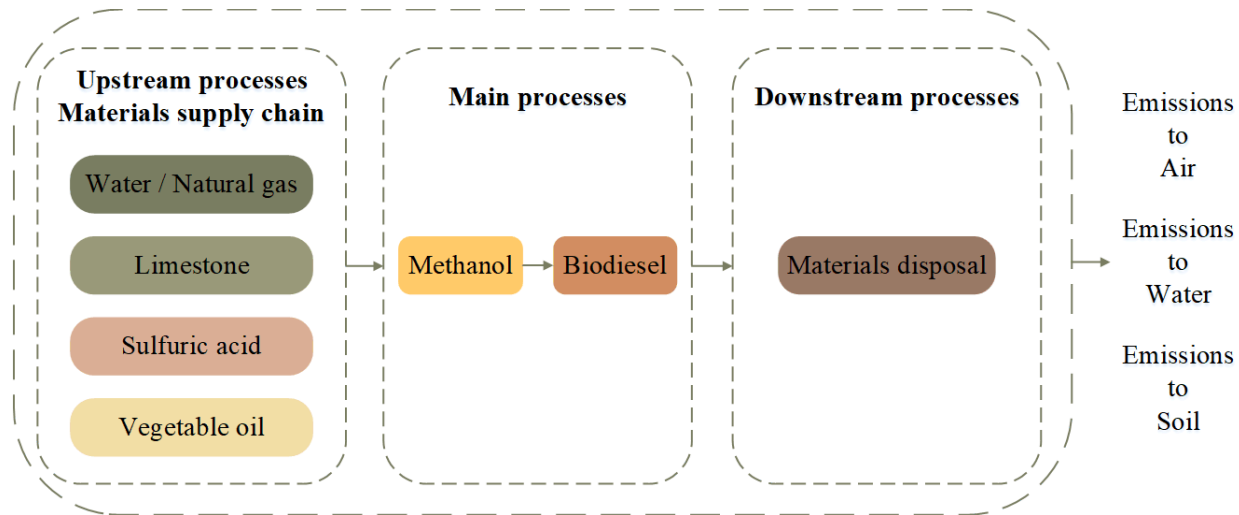


Figura 3.2-3. Limitele sistemului investigat prin metoda ciclului de viață

Întrucât ipotezele formulate la efectuarea unei investigații LCA au un impact direct asupra rezultatelor, se recomandă efectuarea unei analize de scenariu pentru a determina efectul acestora asupra performanței sistemului [32]. În cadrul studiului actual a fost efectuată o analiză de scenariu ce vizează sursa de energie electrică pentru procesul de electroliză a apei, prin urmare, analiza abordează Cazurile 1 - 4. În primul caz, energia electrică este generată din biomasă solidă fie într-o centrală de cogenerare, fie într-o centrală electrică specifică biomasei. În al doilea caz, principalul furnizor de energie electrică va fi gazul natural în cadrul unei centrale de cogenerare sau al unei centrale electrice specifice de gaz natural. Lanțul de aprovizionare, atât pentru biomasa solidă, cât și pentru gazele naturale, ia în considerare fabricarea combustibilului, precum și etapele de procesare și transportul acestuia către centrala electrică. Cantitatea de ulei necesară pentru producția de biodiesel este aceeași în toate cazurile prin metoda convențională, dar diferă de cantitatea necesară în cazul metodei inovative.

Rezultatele evaluării impactului asupra mediului sunt prezentate în Tabelul 3.2-5. Prin evaluarea metodei convenționale și a celei de intensificare pentru cazurile în care se utilizează CO₂ și H₂ ca materii prime în producția de biodiesel și biomasa ca sursă de energie electrică pentru procesul de electroliză a apei (Cazurile 1 și 3), se poate observa că abordarea inovativă (Cazul 3) conduce la scoruri mai mari în toate categoriile evaluate. La polul opus, atunci când se utilizează gazul natural ca materie primă (Cazul 5 și Cazul 6) șase din cele nouă categorii de impact (adică GWP, FEP, ODP, MDP, POFP și TETP) prezintă

valori mai mici în cazul metodei intensificate comparativ cu cea tradițională. Cu toate că diferența obținută nu este mare, există totuși o oarecare diferență în favoarea procesului ce utilizează distilarea reactivă.

Tabelul 3.2-5. Rezultatele de impact asupra mediului folosind metoda ReCiPe

KPI	Units	Cases investigated					
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
GWP	kg CO ₂ eq./t _{biodiesel}	360.40	942.17	390.10	1,114.70	370.55	370.43
FEP×10 ³	kg P eq./t _{biodiesel}	6.27	4.32	6.72	4.29	4.61	4.58
ODP×10 ⁹	kg CFC-11 eq./t _{biodiesel}	7.80	7.05	8.32	7.43	8.77	8.24
FDP	kg oil eq./t _{biodiesel}	374.04	610.50	374.10	668.62	439.46	447.61
FETP	kg 1,4-DB eq./t _{biodiesel}	0.23	0.20	0.24	0.21	0.24	0.24
HTP	kg 1,4-DB eq./t _{biodiesel}	129.75	23.58	156.03	23.79	26.14	26.20
MDP	kg Fe eq./t _{biodiesel}	2.25	1.88	2.47	2.01	1.98	1.92
POFP	kg NMVOC/t _{biodiesel}	3.18	1.51	3.70	1.61	1.10	1.04
TETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./t _{biodiesel}	4.11	0.90	4.91	0.91	0.97	0.95

De asemenea, atunci când se analizează ruta convențională (Cazul 1 și Cazul 5), se poate observa un ușor avantaj în favoarea utilizării gazului natural ca materie primă. În cazul 5 se poate observa un impact mai scăzut pentru categoriile FEP, HTP, MDP, POFP și TETP, cu o diferență mare în ceea ce privește indicatorul de impact HTP. Aceeași concluzie poate fi trasă atunci când se examinează scenariile inovative (Cazul 3 și Cazul 6). Șapte din totalul de nouă indicatori de impact (GWP, FEP, ODP, HTP, MDP, POFP și TETP) prezintă valori mai mici în Cazul 6. Cea mai mare diferență se înregistrează la categoria de impact HTP, întrucât utilizarea de CO₂ și H₂ conduce la un impact de aproximativ șase ori mai mare.

Conform celor menționate anterior, a fost investigată și utilizarea gazului natural ca sursă de energie în generarea electrolitică a H₂ (Cazul 2 și Cazul 4). Această abordare a avut ca rezultat cele mai mici scoruri de impact în cinci până la șase indicatori de mediu, dar a afectat în mod semnificativ categoriile GWP și FDP. De exemplu, Cazul 1 înregistrează un scor GWP de 2,6 ori mai mic comparativ cu Cazul 2. Diferența este mai mare atunci când se examinează Cazul 3 și Cazul 4. În ceea ce privește indicatorul FDP, Cazul 1 și Cazul 3 înregistrează cele mai mici valori, 374,04 kg oil eq. / t_{biodiesel} și 374,10 kg oil eq. / t_{biodiesel}, în timp ce Cazul 2 și Cazul 4 sunt scenariile cu cele mai mari scoruri, 610,5 kg oil eq. / t_{biodiesel} și, respectiv, 668,62 kg oil eq. / t_{biodiesel}.

În concluzie, cele mai importante subprocesse care prezintă cea mai mare influență asupra categoriei de impact HTP sunt lanțul de aprovizionare cu ulei, generarea de energie pentru electroliza apei și sinteza MeOH, precum și producția de acid sulfuric sau stațiile de epurare a apei uzate.

3.3. Investigarea sectorului de producție a chimicalelor de mare valoare

Comunitatea academică a analizat mai multe metode de diminuare a consecințelor asupra mediului provocate de consumul tot mai mare de energie [69]. Printre inițiativele propuse se numără îmbunătățirea eficienței energetice, utilizarea RESs sau integrarea sistemelor CCUS [70]. Strategiile menționate anterior pot contribui la atingerea obiectivelor stabilite prin Acordul de la Paris, care urmăresc menținerea creșterii temperaturii globale la suprafață sub 2°C comparativ cu nivelurile din perioada preindustrială [71]. Cu scopul de a reduce emisiile de gaze cu efect de seră cu 80-95% față de nivelurile din 1990 înainte de 2050, tehnologiile CCUS trebuie instalate în peste 50% din centralele pe bază de combustibili fosili [72]. Implementarea sistemelor CCUS este considerată una dintre cele mai eficiente soluții pe termen mediu pentru reducerea emisiilor de CO₂ [73], având în vedere nu numai că permite reducerea emisiilor, ci și valorificarea sursei de carbon [74].

Potrivit celor enunțate de Atsbha și colaboratori, CCS și CCU sunt principalele două abordări CCUS [75]. Pe de o parte, CCS se referă la captarea, comprimarea, transportul și stocarea CO₂ în scopul evitării eliberării emisiilor în atmosferă [76]. Pe de altă parte, conform lui Salehi și a colaboratorilor [77] confirmat ulterior de Müller și co-autorii [78], CCU permite utilizarea CO₂ captat pentru producerea de substanțe chimice de mare valoare. Emisiile de CO₂ indirecte sunt eliberate în timpul etapelor de transport și stocare, reducând eficiența sistemului și afectând costurile procesului, ceea ce determină în final dificultăți mai mari în punerea în aplicare a sistemelor CCS [79]. Într-o perspectivă generală, utilizarea metodei CCU încurajează atât atenuarea GHG, cât și utilizarea CO₂ [80], aducând în același timp contribuții valoroase la reducerea consumului de energie și de materii prime [81].

Principalele aspecte de noutate prezentate în acest capitol constau în comparația tehnologică și de mediu între patru produse valoroase derivate din MeOH (formalină, DME, MTBE și biodiesel) realizată prin modelare și simulare, precum și prin evaluarea de impact asupra mediului utilizând metodologia LCA. La compararea scenariilor evaluate se au în vedere indici de impact tehnic și de mediu, astfel încât scopul prezentei lucrări este de a evalua și de a compara diferite rute de utilizare a CO₂.

3.3.1. Configurațiile cazurilor investigate

În contextul necesității de a găsi alternative de combustibil verde și tehnologii sustenabile, vor fi analizate potențialele beneficii tehnologice și de mediu ale hidrogenării directe a CO₂ în vederea producerii de MeOH și transformarea ulterioară a acestuia în produse chimice de mare valoare. În ceea ce privește

produsele valoroase derivate din MeOH, în acest capitol sunt evaluate formalina, DME, MTBE și producția de biodiesel.

Cazul 1. Producerea de MeOH prin hidrogenarea directă a CO₂ cuplată cu producerea de formalină

Cazul 2. Producerea de MeOH prin hidrogenare directă a CO₂ cuplată cu producerea de DME

Cazul 3. Producerea de MeOH prin hidrogenare directă a CO₂ cuplată cu producerea de MTBE

Cazul 4. Producerea de MeOH prin hidrogenare directă a CO₂ cuplată cu producerea de biodiesel în cataliză bazică.

La producerea de metanol verde prin hidrogenarea directă a CO₂, pentru producerea de H₂ se utilizează procesul de electroliză a apei, în conformitate cu studiul realizat de Tijani și coautori [82]. Având în vedere stadiul de dezvoltare și disponibilitatea comercială a sistemului de absorbție chimică pe bază de amine [83], o unitate de captare a CO₂ ce utilizează MDEA ca solvent a fost integrată în cadrul unei fabrici de ciment pentru a furniza CO₂ necesar.

3.3.2. Modelarea și simularea proceselor investigate și prezentarea ipotezelor simplificatoare

Cazurile investigate au fost modelate și simulate cu ajutorul programului CHEMCAD versiunea 7 [26]. Principalii indici de performanță obținuți pentru realizarea evaluării tehnice sunt prezentați în Tabelul 3.3-1. Toate scenariile evaluate au luat în calcul o rată de captare a CO₂ de 90%, vizând în același timp o productivitate de 1000 kg/h de produs derivat din MeOH. Cazul 2 și Cazul 1 solicită cea mai mare cantitate de MeOH, 1401,55 kg/h și, respectiv, 1320,17 kg/h. Cazul 3 și Cazul 4 necesită de trei până la zece ori mai puțin MeOH comparativ cu primele două scenarii.

Tabelul 3.3-1. Indicatorii de performanță tehnică a cazurilor investigate

Parameter	Unit	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
CO ₂ capture rate	%	90	90	90	90
CO ₂ flowrate	kg/h	2176.36	2311.77	725.89	195.32
H ₂ flowrate	kg/h	297.44	315.95	99.21	26.70
O ₂ flowrate	kg/h	2379.51	2527.56	793.65	213.55
MeOH flowrate	kg/h	1320.17	1401.55	440.08	118.41
Waste water flowrate	kg/h	894.93	1348.74	311.37	99.14
Electricity consumption	MW _e /t	17.74	18.75	5.89	1.72
Product purity	wt.%	32.38	99.44	99.92	99.97
Product rate	kg/h	1000	1000	1000	1000

Pentru producerea sustenabilă a MeOH se utilizează procesul de hidrogenare directă a CO₂, ceea ce înseamnă că volumul de materii prime utilizate (CO₂ și H₂) este direct legat de cantitatea de MeOH produsă. După cum se poate observa, Cazul 2 și Cazul 1 necesită atât cea mai mare cantitate de CO₂, cât și cele mai mari cantități de H₂. Chiar dacă în Cazul 2 și Cazul 1 sunt necesare cele mai mari cantități de CO₂ și H₂, este de remarcat faptul că, pe lângă materiile prime menționate anterior, producția de MTBE (Cazul 3) și de biodiesel (Cazul 4) necesită, de asemenea, un mix de butene și o cantitate mare de ulei, ceea ce prezintă o mare influență asupra costului total de producție a biodieselului, contribuind cu peste 70% la ponderea totală [84].

Oxygenul este un produs secundar al procesului de electroliză a apei. Deoarece cantitatea de O₂ este în directă legătură cu necesarul de H₂, cele mai mari cantități sunt generate în Cazul 2 și Cazul 1, 2527,56 kg/h și, respectiv, 2379,51 kg/h. Pe de o parte, cele două cazuri ar putea beneficia de cantitatea de O₂ produsă prin utilizarea ulterioară a acestuia într-o altă secțiune sau într-un alt proces, în timp ce, pe de altă parte, trebuie utilizată o cantitate mult mai mare de energie pentru a atinge necesarul de H₂. Cazul 2 (producția de DME) necesită cel mai mare consum de energie, 18,75 MWe/t, urmat de Cazul 1 (producția de formalină) cu 17,74 MWe/t. Cazul 3 și Cazul 4 necesită de până la zece ori mai puțină energie electrică comparativ cu primele două scenarii evaluate. Necesarul de energie electrică aferent procesului de electroliză a apei are cel mai mare impact asupra consumului total de energie electrică, reprezentând cel puțin 85% din total (Cazul 4).

În ceea ce privește puritatea produsului principal, în toate scenariile investigate se obține o puritate de peste 99%, cu excepția soluției de formalină de 33%. De asemenea, glicerolul de înaltă puritate (peste 99%) este generat în urma procesului de obținere a biodieselului.

3.3.3. Evaluarea impactului de mediu prin utilizarea metodei evaluării ciclului de viață

Studiul de față își propune să evalueze impactul asupra mediului al producției de MeOH obținut prin procesul de hidrogenare directă a CO₂ și conversia ulterioară a acestuia în derivați valoroși (formalină, DME, MTBE și biodiesel). Drept FU a fost aleasă producția de o tonă de produs derivat de MeOH.

Cercetarea de față reprezintă o evaluare de impact asupra mediului "cradle-to-gate", întrucât include: lanțul de aprovizionare cu catalizatori, generarea și utilizarea energiei, intrările și ieșirile din principalele procese de producție și tratarea deșeurilor.. Figura 3.3-1 ilustrează mult mai bine procesele considerate în limitele sistemului.

Întrucât ipotezele formulate în timpul etapei de LCIA pot afecta în mod semnificativ rezultatele, este recomandat a se efectua fie o analiză de senzitivitate, fie o analiză de scenariu în vederea evaluării și

evidențierii impactului principalilor contribuiitori [85]. Sursa electrică a procesului de electroliză a apei joacă un rol primordial în producția de MeOH, astfel a fost efectuată o analiză de scenariu ce vizează sursa de energie pentru producția de H₂. Primul scenariu presupune că energia necesară provine de la rețeaua electrică, în timp ce, în baza literaturii științifice și cu scopul de a aborda un proces mai sustenabil, au fost luate în considerare atât energia eoliană, cât și cea hidroelectrică. De asemenea, a fost analizată și utilizarea surselor de energie regenerabilă pentru producția de H₂ și MeOH.

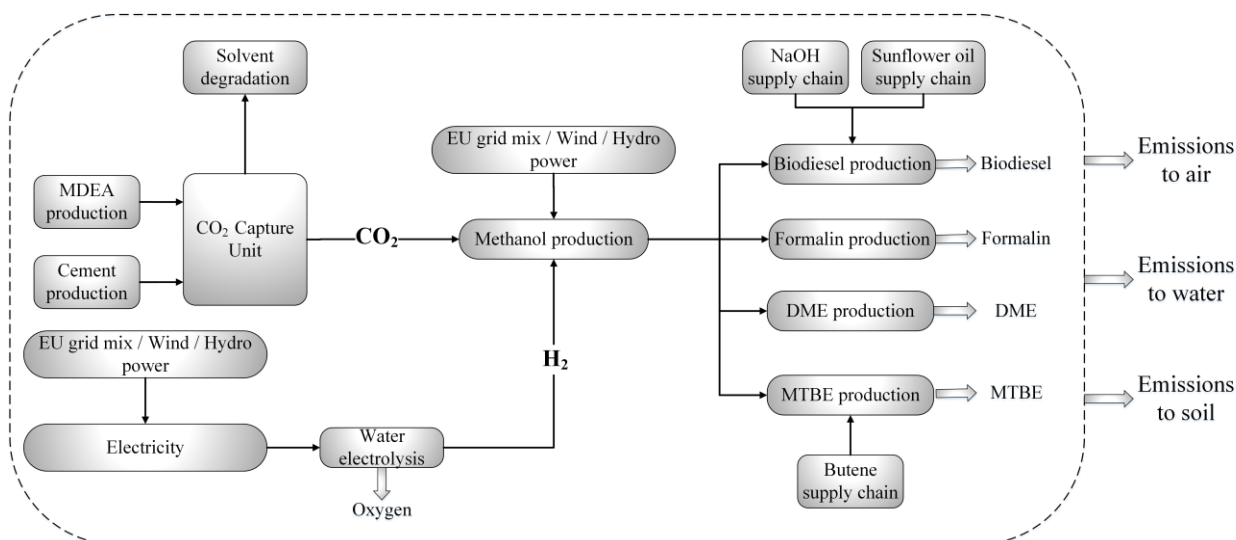


Figura 3.3-1. Limitele sistemului investigat prin metoda ciclului de viață

Rezultatele analizei de impact de mediu pentru scenariul ce ia în considerare importul de energie electrică din rețea atât pentru sinteza H₂, cât și pentru sinteza MeOH sunt prezentate în Tabelul 3.3-2.

Tabelul 3.3-2. Rezultatele LCA pentru importul de energie din rețea în producția de H₂ și MeOH

Parameter	Unit	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
GWP	kg CO ₂ eq./t	8,529.72	9,021.31	7,273.83	884.47
FEP×10 ²	kg P eq./t	2.04	2.21	1.60	0.45
ODP×10 ⁷	kg CFC-11 eq./t	3.51	3.72	1.18	0.34
FDP	kg oil eq./t	2,017.05	2,132.40	3,739.19	368.54
FETP	kg 1,4-DB eq./t	2.79	2.98	2.14	0.35
HTP	kg 1,4-DB eq./t	302.60	220.34	239.32	30.50
MDP	kg Fe eq./t	55.84	59.12	25.34	5.80
POFP	kg NMVOC/t	70.99	14.88	47.22	2.08
TETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./t	20.90	14.50	8.31	1.72

Cazul 2 (producția de DME) prezintă cel mai mare impact în cinci din cei nouă indicatori de impact (GWP, FEP, ODP, FETP și MDP). Cazul 1 (fabricarea formalinei) înregistrează cel mai mare scor în ceea ce privește HTP, POFP și TETP, în timp ce Cazul 3 (producția de MTBE) prezintă cel mai mare impact FDP. Din evaluarea tehnică (vezi Tabelul 3.3-1) și din rezultatele LCA raportate anterior (vezi Tabelul 3.3-2) se poate observa că valoarea GWP este direct legată de necesarul de H₂. Sinteza de DME necesită cea mai mare cantitate de MeOH, necesitând, de asemenea, cel mai mare consum de energie. Producția de formalină prezintă un necesar de energie similar cu cel al fabricării de DME, ceea ce justifică impactul crescut al GWP. Pentru producția de MTBE, chiar dacă necesarul energetic nu este la fel de ridicat ca în cazurile anterioare, lanțul de aprovizionare cu butenă este principalul contribuabil la scorul total al GWP (peste 60% din scorul total). Cazul 4 (producția de biodiesel) prezintă cel mai mic impact în toate cele nouă categorii de impact evaluate, înregistrând un scor de aproximativ zece ori mai mic în ceea ce privește GWP, FDP și HTP comparativ cu scenariul cel mai defavorabil. Atunci când se compară Cazul 1, Cazul 2 sau Cazul 3 cu Cazul 4, necesarul de energie pentru generarea H₂ precum și lanțul de aprovizionare cu butenă în Cazul 3 determină diferențele radicale de GWP, FDP și HTP obținute.

Energia regenerabilă înregistrează un grad de popularitate tot mai ridicat, prin urmare, în baza literaturii de specialitate [86–89], a fost investigată integrarea energiei eoliene în procesul de electroliză a apei. Rezultatele studiului LCA sunt prezentate pe scurt în Tabelul 3.3-3.

Tabelul 3.3-3. Rezultatele LCA pentru cazul utilizării energiei eoliene la obținerea de H₂

Parameter	Unit	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
GWP	kg CO ₂ eq./t	1,309.95	1,352.31	4,865.82	236.54
FEP×10 ³	kg P eq./t	2.79	3.37	10.10	2.91
ODP×10 ⁸	kg CFC-11 eq./t	2.48	2.51	0.91	0.51
FDP	kg oil eq./t	183.37	184.62	3,127.60	203.98
FETP	kg 1,4-DB eq./t	0.37	0.41	1.33	0.13
HTP	kg 1,4-DB eq./t	144.70	52.62	186.65	16.33
MDP	kg Fe eq./t	188.02	199.53	69.43	17.66
POFP	kg NMVOC/t	59.10	2.25	43.25	1.02
TETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./t	9.34	2.14	4.44	0.68

Toate cele patru cazuri evaluate ating o performanță de mediu semnificativ mai bună în cazul utilizării energiei eoliene pentru procesul de electroliză a apei. Cazul 1 și Cazul 2 înregistrează un scor GWP de peste șase ori mai mic (8529,72 kg CO₂ eq./t vs. 1309,95 kg CO₂ eq./t în Cazul 1 și Cazul 2).

9021,31 kg CO₂ eq./t vs. 1.352,31 kg CO₂ eq./t în Cazul 2), în timp ce Cazul 4 înregistrează un impact de trei ori mai mic (884,47 CO₂ eq. vs. 236,54 CO₂ eq.). În cazul producției de MTBE, lanțul de aprovizionare cu butenă contribuie semnificativ la scorul total al GWP, dar utilizarea surselor de energie eoliană a reușit să reducă scorul GWP de 1,5 ori. Cu excepția impactului GWP, se înregistrează reduceri semnificative (aproximativ un ordin de mărime) și în categoriile de impact FEP, ODP și FDP. De exemplu, în scenariul utilizării energiei din rețea, scorul FDP înregistrat fie în Cazul 1, fie în Cazul 2 este de aproximativ 2000 kg oil eq./t, în timp ce în scenariul bazat pe utilizarea energiei eoliene, scorul de impact scade la 184 kg oil eq./t. Impactul crescut în ceea ce privește categoria FDP în Cazul 3 se datorează lanțului de aprovizionare cu butenă, în timp ce lanțul de aprovizionare cu ulei, alături de necesarul de energie electrică, joacă un rol important în Cazul 4.

Având în vedere faptul că un număr mare de țări au ca obiectiv o reducere cu 40% până la 50% a amprentei de carbon [90], și că inițiativele politice actuale vizează o pondere de 48% a RES până în 2050 [72], a fost examinată și integrarea surselor de energie eoliană atât pentru fabricarea H₂, cât și pentru fabricarea MeOH (vezi Tabelul 3.3-4).

Tabelul 3.3-4. Rezultatele LCA pentru cazul utilizării energiei eoliene la obținerea de H₂ și MeOH

Parameter	Unit	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
GWP	kg CO ₂ eq./t	858.20	872.45	4715.15	195.98
FEP×10 ³	kg P eq./t	1.69	2.20	9.76	2.81
ODP×10 ⁹	kg CFC-11 eq./t	4.42	3.45	2.29	3.28
FDP	kg oil eq./t	68.63	62.75	3089.33	193.68
FETP	kg 1,4-DB eq./t	0.22	0.25	1.28	0.12
HTP	kg 1,4-DB eq./t	134.82	42.13	183.36	15.44
MDP	kg Fe eq./t	196.30	208.32	72.19	18.40
POFP	kg NMVOC/t	58.36	1.46	43.00	0.95
TETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./t	8.61	1.37	4.20	0.61

Rezultatul acestei analize de scenariu arată o scădere a scorului pentru toate categoriile de impact investigate în fiecare dintre cele patru cazuri evaluate. Cazul 4 (producția de biodiesel) oferă cele mai bune rezultate la șase din cei nouă indicatori de impact (GWP, FETP, HTP, MDP, POFP și TETP). Cazul 1 și Cazul 2 (producția de formalină și, respectiv, de DME) prezintă o reducere a indicatorului GWP de la peste 1300 kg CO₂ eq./t la aproximativ 860 kg CO₂ eq./t. În cel de-al treilea scenariu de caz (producția de MTBE), lanțul de aprovizionare cu butenă continuă să furnizeze cel mai mare impact în ceea ce privește fie categoria GWP, fie categoria FDP. Indicatorul ODP arată un impact de zece ori mai mic în oricare dintre cele patru

cazuri examinate. Cazul 3 prezintă cele mai bune rezultate și este urmat de Cazul 4 și, respectiv, Cazul 2. În comparație cu scenariile examinate anterior (și anume, importul de energie electrică din mixul de rețea și generarea de H₂ pe bază de energie eoliană), utilizarea surselor de energie eoliană atât pentru fabricarea de H₂, cât și pentru producerea de MeOH a dus la o creștere a scorului MDP în toate cazurile, ca urmare a instalării turbinelor eoliene (de exemplu, pentru cel mai bun scenariu, Cazul 4, 5,80 kg Fe eq./t vs. 17,66 kg Fe eq./t vs. 18,40 kg Fe eq./t).

Pe baza rezultatelor prezentate anterior, Cazul 1 are rezultate mai bune decât Cazul 2 în ceea ce privește GWP, FEP, ODP, FDP, FETP și MDP, în cazul în care sursele de energie eoliană sunt utilizate doar pentru producția de H₂. Situația se schimbă în cazul în care se utilizează surse de energie eoliană atât pentru producerea de H₂, cât și pentru producerea de MeOH. Cazul 2 (producția de DME) se situează pe locul al doilea în topul celor mai bune scenarii, cu performanțe mai bune decât cele ale Cazului 1 în ceea ce privește cinci din totalul de nouă indicatori de impact studiați (ODP, FDP, HTP, POFP și TETP). Diferențele mari din categoria POFP pot fi atribuite impactului formalinei (58,36 kg de NMVOC/t în Cazul 1 vs. 1,46 kg de NMVOC/t în Cazul 2).

Tipul de surse de energie regenerabilă ce poate fi utilizat în vederea atingerii unui nivel de neutralitate a carbonului și pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră depinde în mod semnificativ de contextul geografic. Pe baza unei investigații anterioare efectuate de autori [91], cercetarea actuală se adresează, de asemenea, utilizării energiei hidroelectrice pentru producția de H₂ și MeOH.

Tabelul 3.3-5. Rezultatele LCA pentru cazul utilizării energiei hidroelectrice la obținerea H₂

Parameter	Unit	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
GWP	kg CO ₂ eq./t	1267.37	1307.08	4851.62	232.72
FEP×10 ³	kg P eq./t	2.55	3.11	10.08	2.89
ODP×10 ⁸	kg CFC-11 eq./t	2.38	2.41	0.88	0.50
FDP	kg oil eq./t	151.77	151.06	3117.06	201.15
FETP	kg 1,4-DB eq./t	0.34	0.38	1.32	0.13
HTP	kg 1,4-DB eq./t	129.92	36.92	181.73	15.01
MDP	kg Fe eq./t	95.89	101.67	38.70	9.39
POFP	kg NMVOC/t	58.95	2.09	43.19	1.00
TETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./t	8.63	1.39	4.20	0.61

Rezultatele analizei de impact asupra mediului în cazul utilizării surselor de energie hidroelectrică în vederea furnizării necesarului de energie electrică pentru procesul de electroliză a apei sunt ușor superioare celor obținute în urma utilizării energiei eoliene. Cea mai mare scădere este observată în cazul indicatorului

MDP, cu un scor cu aproximativ 50% mai mic obținut în oricare dintre cele patru cazuri analizate. Cazul 4 are cele mai bune rezultate în șapte din cele nouă categorii de impact studiate (GWP, ODP, FETP, HTP, MDP, POFP și TETP). La polul opus, Cazul 3 este cel mai defavorabil scenariu conducând la cel mai mare scor în ceea ce privește GWP, FEP, FDP, FETP și HTP. Lanțul de aprovizionare cu butenă este principala cauză a scorului ridicat al GWP, FDP și HTP. Cazul 1 și Cazul 2 prezintă rezultate similare, însă, în Cazul 1 se obține o performanță ușor mai bună în ceea ce privește GWP, FEP, ODP, FETP și MDP.

Totodată, a fost analizat și scenariul de integrare a surselor de energie hidroelectrică atât la fabricarea H₂, cât și la obținerea MeOH. Rezultatele obținute în acest scenariu sunt prezentate în Tabelul 3.3-6.

Tabelul 3.3-6. Rezultatele LCA pentru cazul utilizării energiei hidroelectrice la obținerea H₂ și MeOH

Parameter	Unit	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
GWP	kg CO ₂ eq./t	812.96	824.40	4700.06	191.93
FEP×10 ³	kg P eq./t	1.43	1.92	9.68	2.79
ODP×10 ⁹	kg CFC-11 eq./t	3.34	2.30	1.93	3.18
FDP	kg oil eq./t	35.06	27.09	3078.13	190.67
FETP	kg 1,4-DB eq./t	0.19	0.22	1.27	0.12
HTP	kg 1,4-DB eq./t	119.12	25.45	178.12	14.04
MDP	kg Fe eq./t	98.40	104.33	39.54	9.62
POFP	kg NMVOC/t	58.20	1.29	42.95	0.94
TETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./t	7.86	0.57	3.95	0.55

Utilizarea energiei hidroelectrice atât la electroliza apei, cât și la obținerea de MeOH a condus la cea mai bună performanță din punctul de vedere al mediului în fiecare dintre cazurile examinate. Comparativ cu utilizarea energiei eoliene pentru sinteza H₂ și MeOH, scorul MDP este de aproximativ două ori mai mic atunci când se utilizează surse hidroelectrice. Așa cum s-a menționat mai sus, lanțul de aprovizionare cu butenă este principalul factor care contribuie la creșterea scorurilor de impact GWP, FDP și HTP în Cazul 3. Categoriile de impact HTP și POFP crescute în Cazul 1 se datorează în principal emisiilor de formalină.

La fel ca în scenariul evaluat anterior (integrarea energiei eoliene atât pentru sinteza H₂, cât și pentru sinteza MeOH), cea mai bună performanță de mediu este obținută în Cazul 4, în timp ce Cazul 3 se prezintă ca fiind cel mai dezavantajos scenariu, cu cel mai mare impact în ceea ce privește GWP, FEP, FDP, FETP și HTP. Cazul 1 și Cazul 2 prezintă performanțe de mediu similare, cu excepția scorului de impact TETP.

3.4. Investigarea sectorului de producere a fertilizatorilor

Amoniacul (NH_3) se numără printre cele mai răspândite substanțe chimice produse în întreaga lume [92], având o varietate de aplicații în diverse sectoare, cum ar fi producția de îngrășăminte, explozibili, materiale plastice și/sau produse farmaceutice [93]. În 2021, producția globală de NH_3 a ajuns la 168 de milioane de tone, cu o creștere anuală preconizată de 2% [94], datorată creșterii constante a populației la nivel mondial și a consumului de alimente, ceea ce va duce la creșterea cererii de îngrășăminte [95]. China este cel mai mare producător de amoniac, reprezentând 31,4% din totalul producției, urmată fiind de Rusia (10%), Statele Unite (8,9%) și India (7,8%) [96]. Amoniacul a atras recent un interes ca fiind un posibil purtător de energie sau mediu de stocare a H_2 , având în vedere că are o densitate energetică de trei ori mai mare decât H_2 [97], precum și caracteristici avantajoase de transport și stocare [98]. Cu toate acestea, principala utilizare a NH_3 (peste 80% din cantitatea totală produsă la nivel mondial) constă în fabricarea de îngrășăminte [99], în special în producerea de uree, nitrat de amoniu și fosfat de amoniu [100]. După cum au afirmat Walling și Vaneekhaute, ureea și nitratul de amoniu furnizează aproape 75% din îngrășămintele azotate consumate la nivel mondial [101].

În consecință, fabricarea îngrășămintelor este de o importanță capitală pentru societatea modernă și, odată cu adoptarea din ce în ce mai frecventă a resurselor regenerabile, are potențialul de a juca un rol crucial în diminuarea schimbărilor climatice. Studiul actual are ca scop evaluarea și determinarea potențialelor beneficii de mediu pe care le aduce utilizarea amoniacului verde cuplat la producția de uree și de nitrat de amoniu comparativ cu tehnologiile de proces convenționale. După cum s-a afirmat anterior, există studii limitate în ceea ce privește producția de îngrășăminte din perspectiva LCA. Aspectele de noutate aduse de prezentul studiu constau într-o comparație a performanțelor tehnice și de mediu între producția de amoniac verde și albastru, ambele căi fiind cuplate cu producția de uree și nitrat de amoniu.

3.4.1. Configurațiile cazurilor studiate

În încercarea de a susține creșterea cererii de produse alimentare la nivel mondial și de a contribui la atingerea scenariului "Net Zero Emissions" până în 2050, sunt analizate modalitățile de producție sustenabilă și durabilă a amoniacului pentru producerea de uree și de nitrat de amoniu. Sunt investigate următoarele scenarii de producție:

Cazul 1. Fabricarea tradițională a amoniacului cuplată cu producția de uree și cu producția de nitrat de amoniu;

Case 2. Generarea H_2 folosind energie eoliană pentru producția amoniacului verde, cuplată fie cu procese de producție a ureei, fie cu procese de producție a nitratului de amoniu;

Case 3. Generarea H_2 folosind surse de energie hidro pentru producția amoniacului verde, cuplată fie cu procese de producție a ureei, fie cu procese de producție a nitratului de amoniu;

Case 4. Generarea H_2 folosind surse fotovoltaice pentru producția amoniacului verde, cuplată fie cu procese de producție a ureei, fie cu procese de producție a nitratului de amoniu;

Case 5. Generarea H_2 folosind energie nucleară pentru producția amoniacului verde, cuplată fie cu procese de producție a ureei, fie cu procese de producție a nitratului de amoniu.

Având în vedere că procesul SMR cu utilizarea sistemului reactiv de captare a carbonului gaz-lichid este cea mai populară metodă de producere a H_2 în obținerea amoniacului prin intermediul procesului Haber-Bosch, Cazul 1 este considerat ca fiind de referință. În Cazurile 2 până la 5, amoniacul verde este produs prin electroliza apei cu ajutorul unei varietăți de surse de energie regenerabilă, printre care se numără energia eoliană (Cazul 2), energia hidroelectrică (Cazul 3), energia fotovoltaică (Cazul 4) și energia nucleară (Cazul 5). Toate scenariile iau în considerare un sistem ASU pentru producerea de N_2 , iar amoniacul obținut este utilizat ulterior în procesele de producție a ureei sau a nitratului de amoniu.

3.4.2. Modelarea și simularea proceselor investigate și prezentarea ipotezelor simplificatoare

Principalii indicatori de performanță tehnică la fabricarea ureei și a nitratului de amoniu în cadrul scenariilor evaluate sunt prezentați în Tabelul 3.4-1. În toate scenariile examinate de producție sustenabilă de uree se înregistrează un consum specific de materii prime mai mic decât în cazul abordării tradiționale care utilizează SMR pentru sinteza H_2 (adică de 1,71 ori mai puțină apă și de 5,43 ori mai puține cantități de aer). Trebuie remarcat faptul că, în Cazul 1, este nevoie de 517,76 kg de gaz natural suplimentar pentru a genera H_2 necesar sintezei amoniacului, în timp ce necesarul de materiale intermediare a rămas constant în toate scenariile. În ceea ce privește consumul de energie electrică în Cazul 1, 186,12 kW din puterea totală necesară de 436,85 kW este produsă în secțiunea de SMR, iar aproximativ 250 kW sunt importați din rețea. Pe de altă parte, fiecare dintre scenariile alternative de fabricare a ureei (Cazurile 2 - 5) necesită o cantitate mai mare de energie electrică față de calea tradițională, în principal din cauza procesului de electroliză a apei.

Pentru fabricarea nitratului de amoniu, aproximativ 93% din totalul gazelor naturale necesare în Cazul 1 este utilizat în cadrul procesului SMR, în timp ce restul este utilizat în procesul principal de fabricare a nitratului de amoniu. O cantitate mică de gaze naturale este, de asemenea, necesară în scenariile de fabricare sustenabilă a nitratului de amoniu. În ceea ce privește consumul specific de apă, Cazul 1 prezintă o cerere



de 2975,81 kg, dintre care jumătate este utilizată în cadrul procesului SMR, iar restul pentru producția de acid azotic. În schimb, Cazurile 2 - 5 necesită aproximativ 900 kg în cadrul procesului de electroliză a apei și o cantitate identică cu cea din Cazul 1 pentru producția de acid azotic. Necesarul de aer este de 1,43 ori mai mare în Cazul 1 față de scenariile verzi de producere a nitratului de amoniu. În ceea ce privește consumul specific de energie, aproximativ 126 kW din totalul necesar de 480 kW sunt alimentați intern în cadrul secțiunii SMR, în timp ce restul sunt importați din rețea. La fel ca în cazul sintezei de uree verde, peste 90% din energia electrică utilizată în cazurile alternative de producere a nitratului de amoniu este consumată pentru electroliza apei, ceea ce duce la un necesar de energie semnificativ mai mare decât cel al procedurii tradiționale.

Tabelul 3.4-1. Indicatorii de performanță tehnică a cazurilor investigate

Parameter	Unit of measure	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Product name		Urea				
Product quantity	kg	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Product purity	%	99.90	99.90	99.90	99.90	99.90
Raw materials						
Natural gas	kg	517.76	-	-	-	-
Water	kg	2,294.09	1,340.67	1,340.67	1,340.67	1,340.67
Air	kg	4,959.53	912.17	912.17	912.17	912.17
Intermediate materials						
N ₂	kg	689.27	689.27	689.27	689.27	689.27
H ₂	kg	148.90	148.90	148.90	148.90	148.90
NH ₃	kg	810.20	810.20	810.20	810.20	810.20
CO ₂	kg	1,127.78	1,127.78	1,127.78	1,127.78	1,127.78
Total electricity consumption	kW	436.84	8,421.59	8,421.59	8,421.59	8,421.59
Internal electric power	kW	186.12	-	-	-	-
External electric power	kW	250.72	8,421.59	8,421.59	8,421.59	8,421.59

Tabelul 3.4-1. continuare

Parameter	Unit of measure	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Product name		Ammonium nitrate				
Product quantity	kg	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Product purity	%	98.58	98.58	98.58	98.58	98.58
Raw materials						
Natural gas	kg	372.55	25.03	25.03	25.03	25.03
Water	kg	2,975.81	2,335.81	2,335.81	2,335.81	2,335.81
Air	kg	8,960.66	6,244.41	6,244.41	6,244.41	6,244.41
Steam	kg	50.43	50.43	50.43	50.43	50.43
Intermediate materials						
N ₂	kg	462.77	462.77	462.77	462.77	462.77
H ₂	kg	99.97	99.97	99.97	99.97	99.97
NH ₃	kg	543.97	543.97	543.97	543.97	543.97
CO ₂ captured	kg	644.24	644.24	644.24	644.24	644.24
Total Electricity consumption	kW	480.14	5,930.11	5,930.11	5,930.11	5,930.11
Internal electric power	kW	125.93	-	-	-	-
External electric power	kW	354.21	5,930.11	5,930.11	5,930.11	5,930.11

3.4.3. Evaluarea impactului de mediu prin utilizarea metodei evaluării ciclului de viață

Cercetarea actuală are ca scop evaluarea și compararea impactului asupra mediului a mai multor metode de producție verde a amoniacului, cuplate cu procese de producție a ureei verzi și a nitratului de amoniu, în raport cu tehnologiile tradiționale. Funcția sistemului constă într-o producție anuală de 450.000 de tone de uree și, respectiv, de nitrat de amoniu, reprezentând o producție orară de 57 de tone de produs. O tonă de uree și, respectiv, de nitrat de amoniu, este considerată ca fiind FU. Prezentul studiu reprezintă o analiză LCA de tip "cradle-to-gate", întrucât sunt luate în considerare următoarele procese: i) procese în amonte: aprovizionarea cu N₂ prin ASU, generarea de H₂ prin electroliza apei și procesul SMR, lanțul de aprovizionare cu energie electrică; ii) procesele principale: fabricarea amoniacului și utilizarea ulterioară pentru producerea ureei și, respectiv, a nitratului de amoniu; iii) procesele din aval: tratarea deșeurilor și tratarea apelor reziduale.

Rezultatele de impact asupra mediului obținute în urma studiului privind producția de uree sunt prezentate în Tabelul 3.4-2.

Tabelul 3.4-2. Rezultatele LCA pentru obținerea de uree conform metodei ReCiPe 2016

KPI	Units	Cases investigated				
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
GWP	kg CO ₂ eq./ t _{urea}	681.84	159.14	134.83	654.16	123.36
FEP×10 ³	kg P eq./ t _{urea}	3.20	1.20	1.09	1.96	1.37
ODP×10 ⁵	kg CFC-11 eq./ t _{urea}	5.45	4.37	3.15	15.04	3.77
FDP	kg oil eq./ t _{urea}	628.91	56.32	38.79	204.12	1,854.79
FETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./ t _{urea}	11.50	2.63	1.45	12.90	34.70
HTP _{cancer}	kg 1,4-DB eq./ t _{urea}	0.18	4.32	2.78	0.44	0.23
HTP _{non-cancer}	kg 1,4-DB eq./ t _{urea}	8.47	13.87	3.58	187.93	34.35
MDP	kg Cu eq./ t _{urea}	0.56	2.75	1.02	17.55	0.25
PCOF _{ecosystem}	kg NO _x eq./ t _{urea}	0.37	0.26	0.15	1.26	0.29
PCOF _{human health}	kg NO _x eq./ t _{urea}	0.37	0.26	0.15	1.21	0.28

Toate scenariile de producere sustenabilă a amoniacului cuplat cu producția de uree (Cazurile 2 - 5) prezintă un scor GWP mai mic comparativ cu scenariul de referință (Cazul 1), acesta din urmă înregistrând cel mai mare scor (681,84 kg CO₂ eq./t_{urea}). Prin integrarea procesului de electroliză a apei cu surse de energie regenerabilă, scenariul energiei eoliene (Cazul 2) are ca rezultat un impact GWP de 4,3 ori mai mic,

În timp ce utilizarea surselor hidroelectrice (Cazul 3) oferă o scădere a impactului de 5 ori. Utilizarea surselor de energie nucleară (Cazul 5) a condus la cel mai mic indicator GWP, cu o scădere de 5,5 ori față de procesul tradițional. Spre deosebire de celelalte scenarii referitoare la sursele regenerabile, utilizarea energiei fotovoltaice pentru generarea de energie nu conduce la o reducere substanțială a indicatorului GWP, datorită, în mare parte, cantității mari de energie electrică necesară pentru sinteza H₂ pe bază de electroliză. Prin urmare, indicatorul GWP pentru Cazul 4 a fost puțin mai mic decât cel înregistrat în scenariul de referință.

Per ansamblu, performanța de mediu a metodelor de fabricare a H₂ verde depinde în mare măsură de alegerea sursei de energie regenerabilă. Energia eoliană, hidroelectrică și nucleară au oferit performanțe considerabil mai bune comparativ cu cazul de referință. Integrarea energiei hidroelectrice ca sursă de energie pentru procesul de electroliză a apei se dovedește a fi cea mai favorabilă opțiune dintre toate variantele analizate, obținând cea mai bună performanță de mediu în șapte din totalul de zece categorii de impact. Cu toate acestea, utilizarea panourilor fotovoltaice pentru a furniza energia electrică necesară procesului de electroliză înregistrează cele mai slabe rezultate în ceea ce privește anumiți indicatori de impact, înregistrând cele mai mari valori în cinci din cele zece categorii de impact analizate.

Rezultatele studiului de impact asupra mediului pentru scenariile de fabricare a nitratului de amoniu sunt prezentate în Tabelul 3.4-3. Scenariul care presupune utilizarea energiei hidroelectrice pentru producerea de amoniac verde, împreună cu fabricarea nitratului de amoniu, prezintă cele mai mici scoruri de impact din toate scenariile în șase din cele zece categorii de impact.

Tabelul 3.4-3. Rezultatele LCA pentru obținerea de azotat de amoniu conform metodei ReCiPe 2016

KPI	Units	Cases investigated				
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
GWP	kg CO ₂ eq./ t _{ammonium nitrate}	636.13	285.29	268.98	617.52	261.28
FEP×10 ⁴	kg P eq./ t _{ammonium nitrate}	18.78	5.38	4.66	10.46	6.54
ODP×10 ⁵	kg CFC-11 eq./ t _{ammonium nitrate}	7.11	6.39	5.57	13.55	5.98
FDP	kg oil eq./ t _{ammonium nitrate}	467.19	82.87	71.11	182.07	1,289.89
FETP×10 ²	kg 1,4-DB eq./ t _{ammonium nitrate}	8.10	2.15	1.36	9.06	0.24
HTP _{cancer}	kg 1,4-DB eq./ t _{ammonium nitrate}	0.14	2.92	1.89	0.32	0.18
HTP _{non-cancer}	kg 1,4-DB eq./ t _{ammonium nitrate}	8.01	11.63	4.73	128.45	25.38
MDP	kg Cu eq./ t _{ammonium nitrate}	0.55	2.02	0.86	11.95	0.34
PCOF _{ecosystem}	kg NO _x eq./ t _{ammonium nitrate}	0.43	0.36	0.29	1.03	0.38
PCOF _{human health}	kg NO _x eq./ t _{ammonium nitrate}	0.43	0.36	0.28	0.99	0.37

Comparativ cu Cazul 1, utilizarea surselor de energie eoliană sau nucleară oferă performanțe de mediu considerabil mai bune, cu scoruri de impact mai mici în șapte categorii, ceea ce sugerează potențialul de aplicare a acestor surse regenerabile pentru generarea H_2 , acolo unde este posibil.

Cel mai mare impact GWP corespunde procesului tradițional de sinteză a amoniacului și a nitratului de amoniu, urmat îndeaproape de utilizarea panourilor fotovoltaice ca sursă de energie. Utilizarea surselor de energie eoliană sau hidroelectrică ca surse regenerabile de energie în cadrul procesului de electroliză a apei duce la o scădere semnificativă a scorului GWP, ajungând la valori de 2,3 ori mai mici decât cele din Cazul 1. Cel mai mic impact se obține în cazul integrării energiei nucleare ca sursă de energie pentru generarea de H_2 verde ($261,28 \text{ kg CO}_2 \text{ eq./t}_{\text{nitrat de amoniu}}$). În Cazurile 2, 3 și 5, se observă un scor GWP mai mare pentru producția de nitrat de amoniu verde comparativ cu valorile GWP aferente procesului sustenabil de sinteză a ureei. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că emisiile suplimentare provin din fabricarea acidului azotic.

Sursele de energie regenerabilă, cum ar fi energia eoliană și hidroelectrică, depind în mare măsură de localizarea geografică și nu toate zonele au acces la aceste opțiuni cu performanțe mai bune. Prin urmare, ca urmare a disponibilității limitate a acestor surse de energie regenerabilă, energia fotovoltaică este inclusă ca alternativă în această analiză. Evaluarea de mediu dovedește că utilizarea panourilor fotovoltaice conduce la cea mai slabă performanță în șase din cele zece categorii de impact.

4. Concluzii finale

În cadrul prezentei teze au fost examinate sectoare industriale cheie cu un consum ridicat de energie și emisii mari de gaze cu efect de seră. S-au efectuat studii pentru a stabili dacă asocierea tehnologiilor CCUS cu diferite surse de energie regenerabilă, care se bazează pe contextul geografic, poate reduce impactul asupra mediului și poate contribui la atingerea unui nivel net zero de emisii de CO₂. Cele patru industrii investigate sunt fabricarea cimentului, producția de biocombustibili (biometanol și biodiesel), fabricarea de produse chimice de mare valoare, precum și fabricarea de îngrășăminte.

Pentru a înțelege pe deplin potențialele efecte care pot rezulta din combinarea metodelor de captare și utilizare a dioxidului de carbon cu integrarea RES în vederea decuplării industriei de emisiile de CO₂, toate scenariile de caz au fost examinate atât din punct de vedere tehnic, cât și din punct de vedere al mediului. Totodată, aceste scenarii au fost comparate cu metodele actuale de producție.

Analiza cercetărilor științifice disponibile a arătat că există puține cercetări cu privire la acest subiect, în special cu privire la avantajele de mediu aduse de integrarea sistemelor de separare cu membrană în fabricarea cimentului, de utilizare a distilării reactive ca mijloc de intensificare a procesului de producție a biodieselului, precum și de utilizarea surselor de energie regenerabilă în fabricarea îngrășămintelor. Prin urmare, prezentul studiu s-a concentrat pe evaluarea performanțelor metodelor de captare a dioxidului de carbon asociate cu utilizarea surselor de energie verde, pe baza unor parametri de performanță tehnică și de mediu.

Rezultatele au arătat că, dacă se compară tehnologia CaL cu captarea gaz-lichid a CO₂ (care reprezintă în prezent cea mai avansată tehnologie, având în vedere maturitatea sa tehnologică) și cu separarea pe bază de membrane, deși se află în stadii mai incipiente de dezvoltare și nu este la fel de disponibilă pe plan comercial, CaL se demonstrează a fi o alternativă mai bună. De asemenea, integrarea RES în fabricarea de produse chimice de mare valoare a avut ca rezultat îmbunătățirea generală a performanței de mediu, în special atunci când sunt utilizate surse de energie hidroelectrică.

Având în vedere componentele tehnologice și de mediu ale fiecărui scenariu analizat, integrând tehnologiile de captare a dioxidului de carbon cu cele de energie regenerabilă, conduce la obținerea unui proces de producție mult mai curat și mai sustenabil.

Referințe bibliografice

- [1] Shakhashiri BZ, Bell JA. Climate change and our responsibilities as chemists. *Arab J Chem* 2014;7:5–9. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.004>.
- [2] Wilberforce T, Olabi AG, Sayed ET, Elsaid K, Abdelkareem MA. Progress in carbon capture technologies. *Sci Total Environ* 2021;761:143203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143203>.
- [3] Yoro KO, Daramola MO. CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. *Adv. Carbon Capture Methods, Technol. Appl.*, Woodhead Publishing; 2020, p. 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>.
- [4] Li J, Sun S, Sharma D, Ho MS, Liu H. Tracking the drivers of global greenhouse gas emissions with spillover effects in the post-financial crisis era. *Energy Policy* 2023;174:113464. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2023.113464>.
- [5] IPCC. *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva: 2023. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>.
- [6] IEA - International Energy Agency. *The role of CCUS in low-carbon power systems 2020*.
- [7] IEA - International Energy Agency. *Tracking Clean Energy Progress 2023* 2023.
- [8] 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.
- [9] IEA - International Energy Agency. *Direct CO₂ Intensity of Cement in the Sustainable Development Scenario, 2014-2030 - Charts - Data & Statistics 2020*.
- [10] IEA - International Energy Agency. *Global Energy Review 2021* 2021.
- [11] IPCC. *Carbon Dioxide Capture and Storage. Contribution of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2005.
- [12] 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*, Elsevier; 2016, p. 519–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00022-6>.
- [13] 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>.
- [14] IEA - International Energy Agency. *Ammonia Technology Roadmap – Analysis*. 2019.
- [15] Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chem Eng Res Des* 2011;89:1609–24. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2010.11.005>.

- [16] Petrescu L, Chisalita DA, Cormos C-C, Manzolini G, Cobden P, van Dijk HAJ. Life Cycle Assessment of SEWGS Technology Applied to Integrated Steel Plants. *Sustainability* 2019;11:1825. <https://doi.org/10.3390/SU11071825>.
- [17] Fennell P. Calcium and chemical looping technology: An introduction. *Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide Capture*, Woodhead Publishing; 2015, p. 3–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-243-4.00001-X>.
- [18] Abad A. Chemical looping for hydrogen production. *Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide Capture*, Woodhead Publishing; 2015, p. 327–74. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-243-4.00015-X>.
- [19] Ströhle J, Hilz J, Eppe B. Performance of the carbonator and calciner during long-term carbonate looping tests in a 1 MWth pilot plant. *J Environ Chem Eng* 2020;8:103578. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103578>.
- [20] Chou Y-C, Liu W-H, Hsu H-W. Calcium Looping Carbon Capture Process. *Handb. Chem. Looping Technol.*, John Wiley & Sons, Ltd; 2018, p. 397–433. <https://doi.org/10.1002/9783527809332.CH13>.
- [21] Broda M, Kierzkowska AM, Müller CR. Synthetic calcium oxide-based carbon dioxide sorbents for calcium looping processes. *Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide Capture*, Woodhead Publishing; 2015, p. 51–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-243-4.00004-5>.
- [22] Vakharia V, Salim W, Wu D, Han Y, Chen Y, Zhao L, et al. Scale-up of amine-containing thin-film composite membranes for CO₂ capture from flue gas. *J Memb Sci* 2018;555:379–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.074>.
- [23] Bruggen B Van Der. Desalination by distillation and by reverse osmosis — trends towards the future. *Membr Technol* 2003;2003:6–9. [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(03\)02018-4](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(03)02018-4).
- [24] Baker RW, Freeman B, Kniep J, Wei X, Merkel T. CO₂ capture from natural gas power plants using selective exhaust gas recycle membrane designs. *Int J Greenh Gas Control* 2017;66:35–47. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2017.08.016>.
- [25] Leung DY, Caramanna G, Maroto-Valer MM. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;39:426–43. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.07.093>.
- [26] Chemstations. CHEMCAD, Chemical Process Simulation Software 2022. <https://www.chemstations.com/>.
- [27] Marton S, Svensson E, Harvey S. Operability and Technical Implementation Issues Related to Heat Integration Measures — Interview Study at an Oil Refinery in Sweden. *Energies*

- 2020;13:3478.
- [28] Yu H, Vikse M, Anantharaman R, Gundersen T. Model reformulations for Work and Heat Exchange Network (WHEN) synthesis problems. *Comput Chem Eng* 2019;125:89–97. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.02.018>.
- [29] Roetzel W, Luo X, Chen D. Chapter 6 – Optimal design of heat exchanger networks. *Des. Oper. Heat Exch. their Networks*, Elsevier Inc.; 2020, p. 231–317. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817894-2.00006-6>.
- [30] Zoughaib A. 1– Energy Integration of Continuous Processes : From Pinch Analysis to Hybrid Exergy/Pinch Analysis. *From Pinch Methodol. to Pinch-Energy Integr. Flex. Syst.*, Elsevier Inc.; 2017, p. 1–53. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-194-9.50001-6>.
- [31] Thollander P, Karlsson M, Rohdin P, Wollin J, Rosenqvist J. 13 – Energy management. *Introd. to Ind. Energy Effic.*, Elsevier Inc.; 2020, p. 239–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817247-6.00013-4>.
- [32] Jolliet O, Saade-Sbeih M, Shaked S, Jolliet A, Crettaz P. *Environmental Life Cycle Assessment 2016*. <https://doi.org/10.1201/B19138>.
- [33] Schenck R, White P. *Environmental Life Cycle Assessment: Measuring the Environmental Performance of Products*. Washington, United States of America: American Center for Life Cycle Assessment; 2014.
- [34] ISO - ISO 14040:2006 - Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework 2006.
- [35] ISO - ISO 14044:2006 - Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines 2006.
- [36] Klöpffer W, Grahl B. *Life Cycle Assessment (LCA): A Guide to Best Practice*. Weinheim: Wiley-VCH; 2014. <https://doi.org/10.1002/9783527655625>.
- [37] Aranda-Usón A, Ferreira G, Sabirón AML, Sastresa EL, Guinoa AS De. Characterisation and Environmental Analysis of Sewage Sludge as Secondary Fuel for Cement Manufacturing. *Chem Eng Trans* 2012;29:457–62. <https://doi.org/10.3303/CET1229077>.
- [38] IEA - International Energy Agency. *World Energy Outlook 2014 – Analysis - IEA 2014*.
- [39] Alex J, Dhanalakshmi J, Ambedkar B. Experimental investigation on rice husk ash as cement replacement on concrete production. *Constr Build Mater* 2016;127:353–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.150>.
- [40] CEMBUREAU. *The Cement Sector: A Strategic Contributor to Europe’s Future*. 2013.
- [41] CEMBUREAU. *Built in concrete, Made with Cement*. 2019.
- [42] Pacheco-Torgal F, Cabeza LF, Labrincha J, de Magalhaes AG. Eco-efficient construction and

- building materials: life cycle assessment (LCA), eco-labelling and case studies. Woodhead Publishing; 2014.
- [43] Chen W, Hong J, Xu C. Pollutants generated by cement production in China, their impacts, and the potential for environmental improvement. *J Clean Prod* 2015;103:61–9.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.048>.
- [44] Zheng C, Zhang H, Cai X, Chen L, Liu M, Lin H, et al. Characteristics of CO₂ and atmospheric pollutant emissions from China's cement industry: A life-cycle perspective. *J Clean Prod* 2021;282:124533. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124533>.
- [45] IEA - International Energy Agency - Greenhouse Gas R&D Programme. CO₂ capture in the cement industry (Technical study No. 2008/3). 2008.
- [46] Galvez-Martos J-L, Schoenberger H. An analysis of the use of life cycle assessment for waste co-incineration in cement kilns. *Resour Conserv Recycl* 2014;86:118–31.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.02.009>.
- [47] Tregambi C, Solimene R, Montagnaro F, Salatino P, Marroccoli M, Ibris N, et al. Solar-driven production of lime for ordinary Portland cement formulation. *Sol Energy* 2018;173:759–68.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.018>.
- [48] Benhelal E, Zahedi G, Hashim H. A novel design for green and economical cement manufacturing. *J Clean Prod* 2012;22:60–6. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.019>.
- [49] Georgiopoulou M, Lyberatos G. Life cycle assessment of the use of alternative fuels in cement kilns: A case study. *J Environ Manage* 2018;216:224–34.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.017>.
- [50] Meyer C. The greening of the concrete industry. *Cem Concr Compos* 2009;31:601–5.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010>.
- [51] García-Gusano D, Garraín D, Herrera I, Cabal H, Lechón Y. Life Cycle Assessment of applying CO₂ post-combustion capture to the Spanish cement production. *J Clean Prod* 2015;104:328–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.056>.
- [52] Cormos A-M, Cormos C-C. Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO₂ capture: Techno-economic and environmental assessment of a CCS project in Romania. *Chem Eng Res Des* 2017;123:230–9. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.013>.
- [53] Sphera. GaBi Software 2021. <https://gabi.sphera.com/international/software/gabi-software/>.
- [54] Kumar R, Kumar A, Pal P. Synergy of biofuel production with waste remediation along with value-added co-products recovery through microalgae cultivation : A review of membrane-integrated green approach. *Sci Total Environ* 2020;698:134169.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134169>.

- [55] Gebremariam SN, Marchetti JM. Economics of biodiesel production : Review. *Energy Convers Manag* 2018;168:74–84. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>.
- [56] Zabed H, Sahu JN, Suely A, Boyce AN, Faruq G. Bioethanol production from renewable sources : Current perspectives and technological progress. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;71:475–501. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>.
- [57] Khan E, Ozaltin K, Spagnuolo D, Bernal-ballen A, Piskunov M V, Martino A Di. Biodiesel from Rapeseed and Sunflower Oil : Effect of the Transesterification Conditions and Oxidation Stability. *Energies* 2023;16:657.
- [58] Garba MD, Usman M, Khan S, Shehzad F, Galadima A, Fahad M, et al. CO₂ towards fuels : A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *J Environ Chem Eng* 2021;9:104756. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104756>.
- [59] Awad OI, Mamat R, Ibrahim TK, Hammid AT, Yusri IM, Hamidi MA, et al. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine : Environmental and performance. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;91:394–408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.107>.
- [60] Eggemann L, Escobar N, Peters R, Burauel P, Stolten D. Life cycle assessment of a small-scale methanol production system : A Power-to-Fuel strategy for biogas plants. *J Clean Prod* 2020;271:122476. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122476>.
- [61] Thakur AK, Kaviti AK, Mehra R, Mer KKS. Progress in performance analysis of ethanol-gasoline blends on SI engine. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:324–40. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.056>.
- [62] Gautam P, Upadhyay SN, Dubey SK. Bio-methanol as a renewable fuel from waste biomass : Current trends and future perspective. *Fuel* 2020;273:117783. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117783>.
- [63] Singh V, Zhao M, Fennell PS, Shah N, Anthony EJ. Progress in biofuel production from gasification. *Prog Energy Combust Sci* 2017;61:189–248. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.04.001>.
- [64] Zhang Z, Delcroix B, Rezazgui O, Mangin P. Simulation and techno-economic assessment of bio-methanol production from pine biomass, biochar and pyrolysis oil. *Sustain Energy Technol Assessments* 2021;44:101002. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101002>.
- [65] Zhou C, Wang Y. Recent progress in the conversion of biomass wastes into functional materials for value-added applications. *Sci Technol Adv Mater* 2020;21:787–804. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1848213>.
- [66] CONVERGE H2020 Project. CONVERGE H2020 Project n.d. <https://www.converge-h2020.eu/>.
- [67] Im-orb K, Arpornwichanop A, Simasatitkul L. Process intensification approach for design and

- optimization of biodiesel production from palm fatty acid distillate. *Biotechnol Reports* 2021;30:e00622. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2021.e00622>.
- [68] Elgharbawy AS, Sadik WA, Sadek OM, Kasaby MA. Glycerolysis treatment to enhance biodiesel production from low-quality feedstocks. *Fuel* 2021;284:118970. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118970>.
- [69] Jin Y, Scherer L, Sutanudjaja EH, Tukker A, Behrens P. Climate change and CCS increase the water vulnerability of China's thermoelectric power fleet. *Energy* 2022;245:123339. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123339>.
- [70] Bramstoft R, Pizarro-alonso A, Græsted I, Ravn H, Münster M. Modelling of renewable gas and renewable liquid fuels in future integrated energy systems. *Appl Energy* 2020;268:114869. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114869>.
- [71] Battaglia P, Buffo G, Ferrero D, Santarelli M, Lanzini A. Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. *J CO₂ Util* 2021;44:101407. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101407>.
- [72] Decker M, Vasakova L. Energy Roadmap 2050. Impact assessment and scenario analysis. Brussels: Commission staff working paper. European Commission (EC); 2011.
- [73] Chen X, Wu X, Lee KY. The mutual benefits of renewables and carbon capture: Achieved by an artificial intelligent scheduling strategy. *Energy Convers Manag* 2021;233:113856. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113856>.
- [74] Quarton CJ, Samsatli S. The value of hydrogen and carbon capture, storage and utilisation in decarbonising energy: Insights from integrated value chain optimisation. *Appl Energy* 2020;257:113936. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113936>.
- [75] Atspha AT, Yoon T, Seongho P, Lee C. A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. *J CO₂ Util* 2021;44:101413. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101413>.
- [76] Cormos C-C, Dinca C. Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector. *Energy* 2021;220:119734. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119734>.
- [77] Salehi MS, Askarishahi M, Gallucci F, Godini HR. Selective CO₂-Hydrogenation using a membrane reactor. *Chem Eng Process - Process Intensif* 2021;160:108264. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108264>.
- [78] Müller LJ, Kästelhön A, Bringezu S, McCoy S, Suh S, Edwards R, et al. The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂. *Energy Environ Sci* 2020;13:2979–92. <https://doi.org/10.1039/d0ee01530j>.

- [79] Dongliang W, Wenliang M, Huairong Z, Guixian L, Yong Y, Hongwei L. Green hydrogen coupling with CO₂ utilization of coal-to-methanol for high methanol productivity and low CO₂ emission. *Energy* 2021;231:120970. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120970>.
- [80] Ma Q, Chang Y, Yuan B, Song Z, Xue J, Jiang Q. Utilizing carbon dioxide from refinery flue gas for methanol production : System design and assessment. *Energy* 2022;249:123602. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123602>.
- [81] Chauvy R, Meunier N, Thomas D, Weireld G De. Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment. *Appl Energy* 2019;236:662–80. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.096>.
- [82] Tijani AS, Yusup NAB, Rahim AHA. Mathematical modelling and simulation analysis of advanced alkaline electrolyzer system for hydrogen production. *Procedia Technol* 2014;15:798–806. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.09.053>.
- [83] Cristea V-M, Burca MI, Ilea FM, Cormos A-M. Efficient decentralized control of the post combustion CO₂ capture plant for flexible operation against influent flue gas disturbances. *Energy* 2020;205:117960. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117960>.
- [84] Jamil F, Al-Muhtaseb A, Myint MTZ, Al-Hinai M, Al-Haj L, Baawain M, et al. Biodiesel production by valorizing waste Phoenix dactylifera L. Kernel oil in the presence of synthesized heterogeneous metallic oxide catalyst (Mn@MgO-ZrO₂). *Energy Convers Manag* 2018;155:128–37. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.064>.
- [85] Tomatis M, Parvez AM, Afzal MT, Mareta S, Wu T, He J, et al. Utilization of CO₂ in renewable DME fuel production : A life cycle analysis (LCA) - based case study in China. *Fuel* 2019;254:115627. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115627>.
- [86] Meunier N, Chauvy R, Mouhoubi S, Thomas D, De Weireld G. Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renew Energy* 2020;146:1192–203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>.
- [87] Ryoo SG, Jung HS, Kim M, Kang YT. Bridge to zero-emission : Life cycle assessment of CO₂-methanol conversion process and energy optimization. *Energy* 2021;229:120626. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120626>.
- [88] Al-Kalbani H, Xuan J, García S, Wang H. Comparative energetic assessment of methanol production from CO₂ : Chemical versus electrochemical process. *Appl Energy* 2016;165:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.027>.
- [89] Matzen M, Demirel Y. Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide : Alternative fuels production and life-cycle assessment. *J Clean Prod* 2016;139:1068–77. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.163>.

- [90] Liu W-Y, Chiang Y-H, Lin C-C. Adopting renewable energies to meet the carbon reduction target : Is forest carbon sequestration cheaper? *Energy* 2022;246:123328. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123328>.
- [91] Galusnyak SC, Petrescu L, Chisalita DA, Cormos CC. Life Cycle Assessment of Bio-methanol Derived from Various Raw-materials. *Chem Eng Trans* 2021;86:667–72. <https://doi.org/10.3303/CET2186112>.
- [92] Bicer Y, Dincer I. Life cycle assessment of ammonia utilization in city transportation and power generation. *J Clean Prod* 2018;170:1594–601. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.243>.
- [93] Khasani, Prasadha W, Widyatama A, Aziz M. Energy-saving and environmentally-benign integrated ammonia production system. *Energy* 2021;235:121400. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121400>.
- [94] Klaas L, Guban D, Roeb M, Sattler C. Recent progress towards solar energy integration into low-pressure green ammonia production technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:25121–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.063>.
- [95] Ghavam S, Taylor CM, Styring P. The life cycle environmental impacts of a novel sustainable ammonia production process from food waste and brown water. *J Clean Prod* 2021;320:128776. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128776>.
- [96] Zhang H, Wang L, Van herle J, Maréchal F, Desideri U. Techno-economic comparison of green ammonia production processes. *Appl Energy* 2020;259:114135. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114135>.
- [97] Pawar ND, Heinrichs HU, Winkler C, Heuser P-M, Ryberg SD, Robinius M, et al. Potential of green ammonia production in India. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:27247–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.203>.
- [98] Ghavam S, Vahdati M, Wilson IAG, Styring P. Sustainable Ammonia Production Processes. *Front Energy Res* 2021;9:1–19. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.580808>.
- [99] Lim J, Fernández CA, Lee SW, Hatzell MC. Ammonia and nitric acid demands for fertilizer use in 2050. *ACS Energy Lett* 2021;6:3676–85. <https://doi.org/10.1021/acsendergylett.1c01614>.
- [100] Khademi MH, Lotfi-Varnoosfaderani M. Sustainable ammonia production from steam reforming of biomass-derived glycerol in a heat-integrated intensified process : Modeling and feasibility study. *J Clean Prod* 2021;324:129241. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129241>.
- [101] Walling E, Vaneeckhaute C. Greenhouse gas emissions from inorganic and organic fertilizer production and use : A review of emission factors and their variability. *J Environ Manage* 2020;276:111211. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111211>.