

Оптимизация процесса получения метанола из продуктов газификации влажного биотоплива

А. З. Жук и П. П. Иванов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 30 мая 2021 г.

Аннотация. Рассмотрена энерготехнологическая установка синтеза метанола из продуктов газификации водоросли *Chlorella vulgaris*, состоящая из блока газификации с внутрицикловой сушикой, двухступенчатого реактора синтеза и газотурбинного утилизационного блока. В качестве альтернативы газификации с воздушным дутьем рассмотрен способ интенсификации процесса с помощью кислорода. В предпочтительном варианте с воздушным дутьем синтезированный метанол содержит одну треть теплотворной способности исходного топлива, остальное тепло преобразуется в электричество в газотурбинном цикле с к.п.д. 50%. <https://doi.org/10.33849/2021103>

1. ВВЕДЕНИЕ

Когда-то биотопливо было единственным видом топлива, в основном это были дрова. А в настоящее время интерес к биотопливу поддерживается и растет в рамках острого интереса к возобновляемым источникам энергии в противопоставлении ископаемым видам топлива с учетом возможности их исчерпания, их стоимости и их вовлеченности в политику. Немаловажным преимуществом биотоплива является тот факт, что процесс его производства сопровождается поглощением углекислого газа, и это является важным аргументом в борьбе против глобального потепления.

Прямое использование биомассы как топлива для энергетики практически невозможно, даже если речь идет о котельном агрегате паротурбинной установки, а не о газовой турбине или о топливном элементе. Как правило, биомасса подается в энергетическую установку через предварительный этап газификации [1–3]. Полученный в результате газификации биомассы синтез-газ, состоящий преимущественно из монооксида углерода и водорода, является уже не только универсальным топливом для производства электроэнергии, но и сырьем для химической технологии, в том числе для производства синтетического жидкого топлива. Жидкое топливо может быть получено из биомассы с помощью других, низкотемпературных процессов, например, гидротермального ожижения (hydrothermal liquefaction)[4] или ферментации [5], но двухступенчатая высокотемпературная технология через газификацию и процесс типа Фишера–Тропша продолжает оставаться самой популярной [6].

В настоящей работе рассматривается синтез метанола из продуктов газификации микроводоросли *Chlorella vulgaris*. В качестве основного варианта процесса газификации рассмотрен автотермический процесс с воздушным дутьем. В поисках оптимума рассмотрено также кислородное дутье. При многих положительных характеристиках хлореллы надо иметь в виду, что изначально она имеет большую влажность, и во избежание неприемлемого ухудшения эффективности в схеме газификации был использован элемент внутрицикловой сушики [1]. Отработавший в реакторе синтеза метанола синтез-газ может обладать значительной теплотворной способностью, и блок утилизации этого потенциала (здесь газовая турбина) должен присутство-

вать обязательно. Таким образом, установка для получения метанола из хлореллы превращается в энерготехнологическую установку, включающую в себя сушику и газификацию топлива, и вырабатывающую метанол и электроэнергию.

2. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

Модель синтеза метанола представляет собой одномерную систему уравнений течения газообразной смеси реагентов через пористый катализатор. Фазовыми координатами системы являются мольные расходы реагентов:

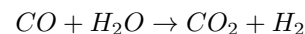
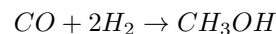
$$y_i \quad i = \{H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_3OH\} \quad (1)$$

Парциальные давления, определяющие скорости реакций:

$$p_i = \frac{p^0 y_i}{\sum y_i + y^0}, \quad (2)$$

где p^0 — давление в реакторе (здесь 50 атм), y^0 — число молей нейтральных компонент (не входящих в список y_i).

В упрощенной кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда [7] рассматриваются 3 реакции:



Этим реакциям соответствуют скорости: R_{CO} , R_{CO_2} и R_{RWGS} и дифференциальные уравнения относительно фазовых координат:

$$\frac{dy_i}{G_0 dt} = f_i(R_{CO}, R_{CO_2}, R_{RWGS}), \quad (4)$$

где G_0 — масса катализатора в реакторе (кг), f_i — правые части дифференциальных уравнений (моль $kg^{-1} c^{-1}$):

$$f_0 = -2R_{CO} - 3R_{CO_2} + R_{RWGS} \quad (5)$$

$$f_1 = -R_{CO} - R_{RWGS} \quad (6)$$

$$f_2 = R_{CO_2} - R_{RWGS} \quad (7)$$

$$f_3 = -R_{CO_2} + R_{RWGS} \quad (8)$$

$$f_4 = R_{CO} + R_{CO_2} \quad (9)$$

Если в левой части уравнения (4) сделать подстановки $dt = dx/u$ и $G_0 = m_x L$, где u — скорость протекания синтез-газа через пористый катализатор, L — толщина слоя катализатора, m_x — масса катализатора на единицу длины реактора, то уравнение (4) преобразуется к виду:

$$\frac{u}{L} \frac{dy_i}{m_x dx} = \frac{u}{L} \frac{dy_i}{dG} = f_i(R_{CO}, R_{CO_2}, R_{RWGS}) \quad (10)$$

Скорости реакций R_{CO} , R_{CO_2} и R_{RWGS} приведены в [8]. Они удовлетворительно описывают эксперимент [9] со следующими параметрами: диаметр и длина реактора — 0.016 и 0.15 м, масса катализатора — 0.0348 кг, диаметр частиц катализатора — 0.0005 м, пористость насыпки — 0.5, расход синтез-газа — 2.8×10^{-5} кг/с, температура — 493.2 К, давление — 50 бар.

Предположим, что моделируемый процесс будет подобен процессу в эксперименте, если использовать те же параметры катализатора (S_V — удельная поверхность насыпки ($\text{м}^2/\text{м}^3$) и ρ_S — поверхностная плотность катализатора ($\text{кг}/\text{м}^2$)) и изменять сечение реактора F пропорционально расходу синтез-газа (для сохранения значений скорости). По приведенным выше параметрам эксперимента удельные параметры катализатора равны: $S_V = 6000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и $\rho_S = 0.0483 \text{ кг}/\text{м}^2$. Масса катализатора на единицу длины реактора, использованная в формуле (10), равна $m_x = FS_V\rho_S$.

3. РАСЧЕТНЫЕ СХЕМЫ

Схема энерготехнологической установки по производству метанола и электроэнергии представлена рисунками 1 (синтез метанола и утилизация оставшегося в синтез-газе потенциала в газотурбинной установке) и 2 (газификация влажной биомассы с внутрицикловой сушкой). Параметры рабочих тел в меченых точках схемы приведены в таблице 1. Они соответствуют лучшему из вариантов, рассмотренных ниже в процессе поиска оптимума.

В части синтеза метанола (рисунок 1) на схеме нарисована двухступенчатая схема (в качестве альтернативы в поиске оптимума может быть рассмотрена и одноступенчатая). Синтез-газ поступает в реактор (позиция 11). Синтезированный метанол после первой ступени вымораживается (позиция 14), оставшийся газ подогревается до температуры реакции и подается во вторую ступень реактора. После второй ступени метанол вымораживается (позиция 19), оставшийся газ (позиция 1) направляется в камеру сгорания утилизационного газотурбинного блока.

Верхнее давление газотурбинного цикла (5.065 МПа) определяется давлением в реакторе синтеза. Для газотурбинного цикла это большое давле-

ние, поэтому предусмотрено двухступенчатое сжатие с промежуточным охлаждением. С точки зрения теплового баланса в этом цикле источниками тепла являются горячий воздух на ветви 9–8 и выхлопные газы на ветви 3–2, а стоком тепла — нагреваемый воздух на ветвях 7–6 и 7–10. Температура воздуха, уходящего в газификатор (позиция 10), принята равной 1000 К. Эта цифра не является результатом оптимизации, это — допустимый предел для рекуперативных теплообменников. Температура подогрева воздуха, идущего в камеру сгорания (позиция 6), определяется в результате приведения минимального температурного напора между TQ-диаграммами для источников и стоков тепла к величине 35 К в рамках утилизационного блока.

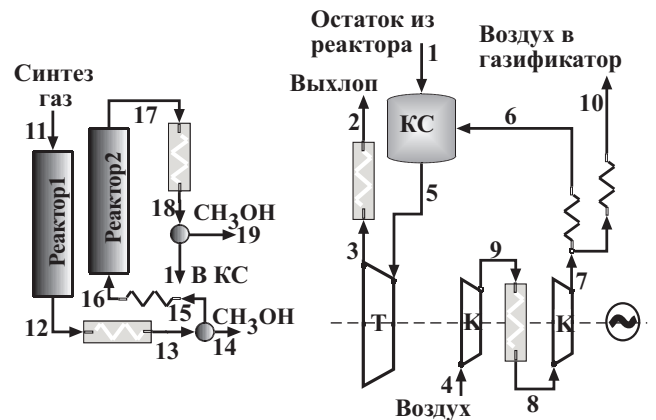


Рисунок 1. Схема производства метанола из синтез-газа с утилизацией тепла в газовой турбине. КС — камера сгорания, К — компрессор, Т — турбина.

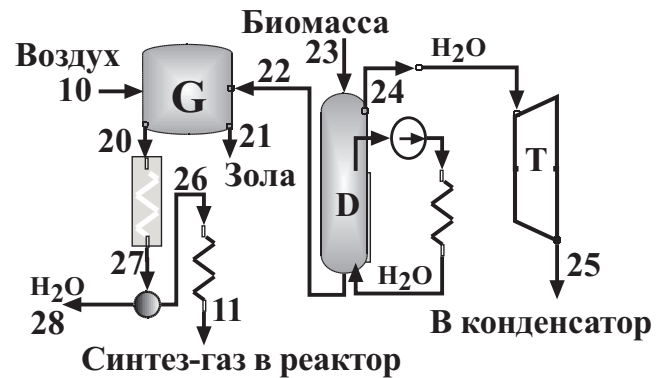


Рисунок 2. Схема автотермического процесса газификации влажной биомассы с внутрицикловой сушкой. G — газификатор, D — блок сушки, Т — турбина.

4. ПОИСКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Численное моделирование проводилось с помощью программы расчета равновесного состава и термодинамических свойств многокомпонентных гетерогенных систем с использованием свойств индивидуальных веществ, взятых из базы данных ИВТАНТЕРМО [10], а также данных по элементному составу [11] и высшей теплоте сгорания горючей массы *Chlorella vulgaris* (таблица 2).

Таблица 1. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунков 1 и 2.

Позиция на рисунке	P, МПа	T, К	h, кДж/кг	m, г/с
1	5.065	293	-2532	1.419
2	0.1013	493.2	-1257	6.102
3	0.1013	734.3	-972.8	6.102
4	0.1013	288.2	290.6	5.583
5	5.065	1600	98.05	6.102
6	5.065	860.1	894.9	4.683
7	5.065	576.8	586.9	5.583
8	0.7163	300	302.6	5.583
9	0.7163	554.7	563.7	5.583
10	5.065	1000	1054	0.9
11	5.065	493.2	-2286	1.62
12	5.065	493.2	-2591	1.62
13	5.065	293	-2835	1.62
14	5.065	293	-5583	0.1575
15	5.065	293	-2539	1.462
16	5.065	493.2	-2303	1.462
17	5.065	493.2	-2394	1.462
18	5.065	293	-2623	1.462
19	5.065	293	-5583	0.0436
20	5.065	1123	-2179	1.776
21	5.065	1123	0	0
22	5.065	566.7	-3217	0.8757
23	5.065	298.2	-5815	1
24	5.065	566.7	-12197	0.1243
25	0.01013	318.9	-13160	0.1243
26	5.065	300	-2543	1.62
27	5.065	300	-3648	1.776
28	5.065	300	-15147	0.1557

Таблица 2. Элементный состав (% масс.) и высшая теплота сгорания *Chlorella vulgaris* (МДж/кг).

A	C	H	O	N	S	HHV
0	50.39	6.01	22.78	14.77	6.05	22.19

4.1. Воздушное и кислородное дутье

В таблице 3 представлены выход и характеристики синтез-газа для двух вариантов дутья: 1 — воздушного и 2 — кислородного. Для обоих вариантов расход биомассы влажностью 40% принят равным 1 г/с. Воздушный вариант синтез-газа по сравнению с кислородным имеет меньшую теплотворную способность, но больший выход, и в результате характеризуется меньшей потерей первичной теплотворной способности биомассы. В нем больше соотношение углерода, содержащегося в CO и CO₂, к углероду в метане, нейтральном к процессу синтеза метанола. Мольное отношение H₂/CO больше в кислородном варианте.

Таблица 3. Выход и характеристики синтез-газа.

№ варианта	Низшая теплотворная способность, кДж/кг	Выход, г/с	(CO+CO ₂)/CH ₄	H ₂ /CO
1	7072	1.620	4.88	1.091
2	12266	0.928	3.83	1.142

4.2. Вопросы оптимизации процесса синтеза

Течение газа вдоль оси реактора сопровождается увеличением концентрации метанола, и интенсивность процесса снижается. Величина ϵ , показывающая насколько снизилась эта интенсивность, может служить условием конца интегрирования уравнения (4) по G . На рисунке 3 процессы синтеза представлены в виде кривых $\Delta Q = f(G)$, где ΔQ представляет собой долю теплотворной способности хлореллы, преобразованной в теплотворную способность метанола. Кривая 1 до излома демонстрирует процесс в первом реакторе, остановленный при $\epsilon = 0.001$. Видно, что из соображений экономии катализатора процесс можно было остановить намного раньше. После излома кривая 1 показывает продолжение процесса во втором реакторе. Логично принять критерий остановки ϵ одинаковым для обоих реакторов и построить кривую 2 по данным после второго реактора. Эту кривую грубо можно представить как состоящую из двух участков: с большой и малой производной, с границей между ними около $\epsilon = 0.1$. Не вдаваясь глубоко в экономический анализ, можно принять $\epsilon = 0.1$ в качестве условия для оптимума длины реактора.

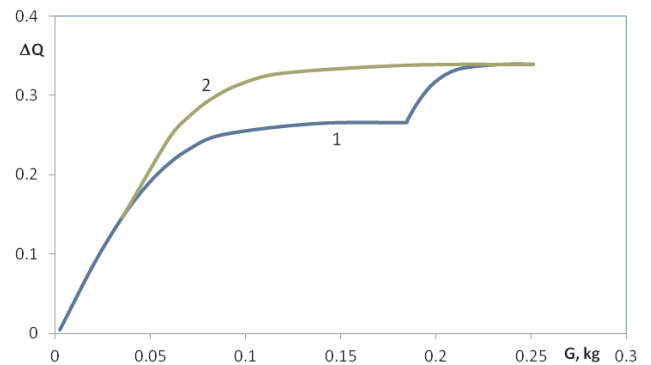


Рисунок 3. Зависимость доли теплотворной способности хлореллы, преобразованной в теплотворную способность метанола, от количества катализатора.

4.3. Влияние водяного пара на процесс синтеза метанола

На схеме рисунка 2 и в таблице 1 показано, что синтез-газ из газификатора (позиция 20) охлаждается с 1123 К до 300 К и после сепарации конденсированной воды нагревается до температуры реактора 493.2 К. Было бы проще остановиться при охлаждении на температуре 493.2 К. Но, оказывается, наличие водяного пара на входе в реактор синтеза сильно ухудшает его характеристики. На рисунке 4 приведены составы синтез-газа с удалением воды и без удаления. На рисунке 5 показаны зависимости доли теплотворной способности хлореллы, преобразованной в теплотворную способность метанола ΔQ , от количества катализатора G для этих двух случаев. Видно, что удаление воды из синтез-газа существенно повышает эффективность синтеза.

4.4. Сравнение воздушного и кислородного дутья с точки зрения процесса синтеза метанола

В этом разделе рассматриваются глобальные характеристики установки синтеза метанола из продуктов

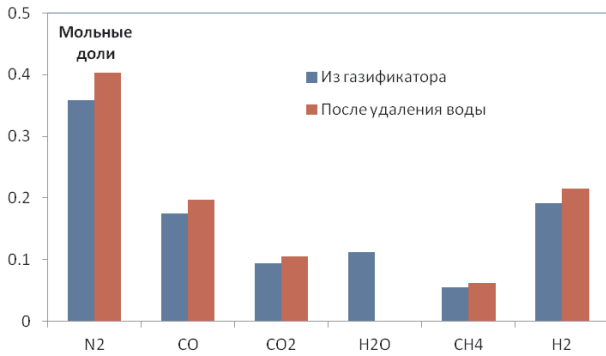


Рисунок 4. Состав синтез-газа после газификатора и после удаления воды.

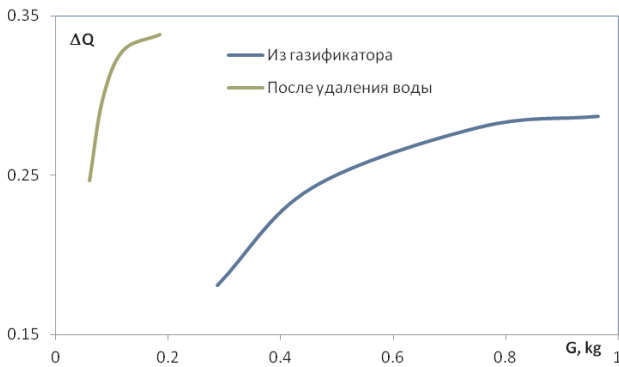


Рисунок 5. Кривые $\Delta Q = f(G)$, рассчитанные в интервале изменения $\varepsilon = 0.1-0.5$ для состава синтез-газа на выходе из газификатора и после удаления воды.

газификации хлореллы, рассчитанные для рассмотренных вариантов схемы газификации. Расчеты проведены с вымораживанием воды из синтез-газа перед реактором при ограничении процесса интегрирования условием $\varepsilon = 0.1$. Расчет теплообменников проводился с использованием TQ-диаграмм для источников и стоков тепла, минимальный температурный напор между ними выдерживался равным 35 К.

Характеристики установки сведены в таблицы 4 и 5. Данные, приведенные в первых колонках таблицы 4, от Q_0 до Q_3 , позволяют проследить передачу теплотворной способности исходного сырья продуктам его переработки (размерности в кВт получены при умножении теплотворной способности продукта в кДж/кг на расход продукта в кг/с). Величина Q_0 равна теплотворной способности хлореллы (влажность 40%). Величина Q_i равна теплотворной способности продукта ($i = 1$ — синтез-газ, 2 — метанол, 3 — газ, направляемый в КС газотурбинного блока). Величины η и N (таблица 5) представляют собой к.п.д. утилизации газа, направляемого в газотурбинный блок, и генерируемую электрическую мощность. Таким образом, отношение Q_2/Q_0 характеризует энергетическую эффективность рассмотренного процесса производства метанола из хлореллы. Количество катализатора G является мерой капиталовложений в установку.

Сравнение двух вариантов газификации по основному критерию — количеству синтезированного мета-

Таблица 4. Характеристики установки синтеза метанола из продуктов газификации хлореллы (продолжение в таблице 5)

№	Q_0 , кВт	Q_1 , кВт	Q_2 , кВт	Q_3 , кВт
1	12.52	11.51	4.106	6.756
2	12.52	11.43	3.694	7.158

Таблица 5. Характеристики установки синтеза метанола (продолжение)

№	η	N , кВт	ΔQ	G , кг
1	0.506	3.42	0.328	0.119
2	0.534	3.82	0.295	0.119

нола (колонка $\Delta Q = Q_2/Q_0$) — показывает преимущество воздушного дутья, в то время как по затратам на катализатор разницы между вариантами нет. Это значит, что применение кислородного дутья для газификации не повышает эффективности целевого процесса рассматриваемой установки — синтеза метанола. Возвращаясь к таблице 3, видим, что второй, кислородный вариант обеспечивает теплотворную способность в 1.75 раз выше по сравнению с воздушным вариантом. Но, по-видимому, преимущество воздушного варианта объясняется большей долей углерода в CO и CO₂ — в конструкторах метанола. Это видно из колонки $(CO+CO_2)/CH_4$ таблицы 3.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено математическое моделирование установки синтеза метанола из продуктов газификации водоросли *Chlorella vulgaris*. Установка состоит из блока газификации с внутрицикловой сушкой, двухступенчатого реактора синтеза и газотурбинного утилизационного блока.

Разработанная модель включает в себя термодинамически равновесное описание процессов сушки и газификации. Процесс синтеза метанола моделируется одномерной системой обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение молей H₂, H₂O, CO, CO₂ и метанола вдоль оси реактора. Замена пространственной координаты приращением массы катализатора наглядно демонстрирует зависимость выхода полезного продукта (метанола) от массы катализатора, необходимой для проведения процесса.

Показано, что вымораживание воды из синтез-газа перед подачей в реактор чрезвычайно благоприятно сказывается на скорости и глубине реакции синтеза.

Показано, что интенсификация газификации и повышение теплотворной способности синтез-газа с помощью кислорода не повышают выход метанола и не снижают количество необходимого катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батенин В М, Иванов П П и Ковбасюк В И 2017 *ТВТ* 55 70
2. Seitarides T, Athanasiou C and Zabaniotou A 2008 *Renewable Sustainable Energy Rev.* 12 1251
3. Newby R and Keairns D 2011 Analysis of integrated gasification fuel cell plant configurations *Report DOE/NETL-2011-1482*

4. Jazrawi C, Biller P, Ross A B, Montoya A, Maschmeyer T and Haynes B S 2013 *Algal Research* **2** 268–277
5. Kosaric N, Ng D C M, Russell I and Stewart G S 1980 *Advances in Applied Microbiology* **26** 147–227
6. Speight J G 2015 *Synthetic liquid fuel production from gasification, in Gasification for Synthetic Fuel Production, Fundamentals, Processes and Applications* (Woodhead Publishing Series in Energy)
7. Seidel C, Jörke A, Vollbrecht B, Seidel-Morgenstern A and Kienle A 2018 *Chemical Engineering Science* **175** 130–138
8. Seidel C, Jörke A, Vollbrecht B, Seidel-Morgenstern A and Kienle A 2020 *Chemical Engineering Science* **223** 115724
9. Bussche K M V and Froment G F 1996 *J. Catal.* **161** 1–10
10. Belov G V, Iorish V S and Yungman V S 2000 *High Temperature* **38** 191–196
11. Raheem A, Dupont V, Channa A Q, Zhao X, Vuppaladadiyam A K, Taufiq-Yap Y H, Zhao M and Harun R 2017 *Energy Fuels* **31** 2959–2969