# СИНТЕТИКАЛЫҚ ТАБИҒИ ГАЗ КӨЗДЕРІ: КӨМІР, ҚҰРҒАҚ БИОМАССА ЖӘНЕ ЭНЕРГИЯНЫ ГАЗҒА ТҮРЛЕНДІРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

# SYNTHETIC NATURAL GAS FROM COAL, DRY BIOMASS, AND POWER-TO-GAS APPLICATIONS

Edited by

**TILMAN J. SCHILDHAUER SERGE M.A. BIOLLAZ** *Paul Scherrer Institut, Villigen/Switzerland* 

WILEY

Барлық құқықтар сақталған. Бұл аударма бірінші баспагер «John Wiley & Sons, Inc.» лицензиясының талаптарына сәйкес жарияланған.

# СИНТЕТИКАЛЫҚ ТАБИҒИ ГАЗ КӨЗДЕРІ: КӨМІР, ҚҰРҒАҚ БИОМАССА ЖӘНЕ ЭНЕРГИЯНЫ ГАЗҒА ТҮРЛЕНДІРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

#### ТИЛЬМАН ДЖ. ШИЛЬДАУЭР ЖӘНЕ СЕРЖ М.А. БИОЛЛАЗ

редакциялауымен

Пол Шеррер институты, Виллиген / Швейцария





Нұр-Сұлтан 2020 Copyright © 2016 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved

Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey Published simultaneously in Canada

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, scanning, or otherwise, except as permitted under Section 107 or 108 of the 1976 United States Copyright Act, without either the prior written permission of the Publisher, or authorization through payment of the appropriate per-copy fee to the Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, (978) 750-8400, fax (978) 750-4470, or on the web at www.copyright.com. Requests to the Publisher for permission should be addressed to the Permissions Department, John Wiley & Sons, Inc., 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, (201) 748-6011, fax (201) 748-6008, or online at http://www.wiley.com/go/permissions.

Limit of Liability/Disclaimer of Warranty: While the publisher and author have used their best efforts in preparing this book, they make no representations or warranties with respect to the accuracy or completeness of the contents of this book and specifically disclaim any implied warranties of merchantability or fitness for a particular purpose. No warranty may be created or extended by sales representatives or written sales materials. The advice and strategies contained herein may not be suitable for your situation. You should consult with a professional where appropriate. Neither the publisher nor author shall be liable for any loss of profit or any other commercial damages, including but not limited to special, incidental, consequential, or other damages.

For general information on our other products and services or for technical support, please contact our Customer Care Department within the United States at (800) 762-2974, outside the United States at (317) 572-3993 or fax (317) 572-4002.

Wiley also publishes its books in a variety of electronic formats. Some content that appears in print may not be available in electronic formats. For more information about Wiley products, visit our web site at www.wiley.com.

#### Library of Congress Cataloging-in-Publication Data:

Names: Schildhauer, Tilman J., editor. | Biollaz, Serge M.A., editor.
Title: Synthetic natural gas from coal, dry biomass, and power-to-gas applications / [edited by] Tilman J. Schildhauer, Serge M.A. Biollaz.
Description: Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2016. | Includes bibliographical references and index.
Identifiers: LCCN 2016006837 (print) | LCCN 2016014453 (ebook) | ISBN 9781118541814 (cloth) | ISBN 9781119191254 (pdf) | ISBN 9781119191360 (epub)
Subjects: LCSH: Synthesis gas. | Coal gasification. | Biomass conversion. | Gas manufacture and works.
Classification: LCC TP360 .S96 2016 (print) | LCC TP360 (ebook) | DDC 660/.2844–dc23 LC record available at http://lccn.loc.gov/2016006837

Set in 10/12pt Times by SPi Global, Pondicherry, India

Printed in the United States of America

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

#### ӘОЖ 662 КБЖ 35.514 C 41

Авторлық құқықтар © 2016 « John Wiley & Sons, Inc.». Барлық құқықтар қорғалған.

«John Wiley & Sons, Inc.», Хобокен, Нью-Джерси жарияланды. Канадада бір уақытта жарияланды.

Бұл жарияланымның ешқандай бөлігі 1976 жылғы Келісімнің 107 немесе 108-баптарына сәйкес рұқсат етілген жағдайларды қоспағанда, іздестіру жүйесінде қайта шығаруға, сақтауға немесе кез келген нысанда немесе кез келген тәсілмен, электрондық, механикалық, фотокөшірме жасауға, жазуға, сканерлеуге немесе өзге де тәсілмен беруге болмайды. Құрама Штаттардың авторлық құқығы туралы заң, баспагердің алдын ала жазбаша рұқсатынсыз немесе авторлық құқықтарды тексеру орталығына, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, (978) 750-8400, факс (978) 750-4470 көшіргені үшін тиісті баж төлеу жолымен немесе Интернет арқылы мына мекенжай бойынша www.copyright.com ескерту. Шығарушының рұқсат сұрауларын рұқсат бөліміне жіберу керек, « John Wiley & Sons, Inc.», 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, (201) 748-6011, факс (201) 748-6008 немесе Интернет арқылы www.wiley.com/go/permissions ескерту қажет.

Жауапкершілік шегі/Кепілдіктен бас тарту: Баспагер мен автор осы кітапты дайындау үшін барлық күшжігерін жұмсаса да, олар осы кітаптың мазмұнының дәлдігі мен толықтығына қатысты ешқандай растамалар немесе кепілдіктер бермейді, атап айтқанда, коммерциялық құндылықтың немесе белгілі бір мақсатқа жарамдылықтың кез келген тұспа-тұс келетін кепілдіктерінен бас тартады. Сауда өкілдері немесе жазбаша сату материалдары ешкандай кепілдіктерді құра алмайды немесе ұзарта алмайды. Мұнда қамтылған ұсыныстар мен стратегиялар сіздің жағдайыңызға сәйкес келмеуі мүмкін. Сіз кеңес қажет болған жағдайда кәсіпқой маманнан кеңес алуыңыз қажет. Баспагер де, автор да жіберілген пайда немесе басқа да коммерциялық шығындар үшін, басқалармен қатар, ерекше, кездейсоқ, жанама немесе басқа да шығындар үшін жауапты болмайды.

#### ISBN 978-601-333-916-0

Біздің басқа өнімдеріміз мен қызметтеріміз туралы жалпы ақпарат алу үшін немесе техникалық қолдау көрсету ушін Құрама Штаттардағы клиенттерге қызмет көрсету бөлімімен (800) 762-2974 телефоны бойынша, АҚШтан тыс (317) 572-3993 телефоны немесе (317) 572-4002 факсы бойынша хабарласыңыз.

«Wiley» түрлі электрондық форматтарда өз кітаптарын жариялайды. Басып шығарылған кейбір мазмұн электрондық пішімде болмауы мүмкін. Wiley өнімдері туралы қосымша ақпарат алу үшін біздің www.wiley. сот веб-сайтына кіріңіз.

> ӘОЖ 662 КБЖ 35.514

#### Конгресс кітапханасын жариялау алдында осы каталогтау:

Есімдер: Тильман Дж. Шильдауэр, редактор. | Серж М.А. Биоллаз, редактор. Атауы: Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы / [ред] Тильман Дж. Шильдауэр, Серж М. А. Биоллаз. Сипаттама: Хобокен, Нью-Джерси: John Wiley & Sons, 2016. |

Библиографиялық сілтемелер мен сілтемелерді қамтиды.

Идентификаторлар: LCN 2016006837 (басып шығару) | LCCN 2016014453 (электрондық кітап) | ISBN 9781118541814 (жұмсақ мұқаба) / ISBN 9781119191254 (pdf) |

ISBN 978111919191360 (epub)

ISBN 978-601-333-916-0

© John Wiley & Sons, Inc.

© «Delta Consulting Group» ЖШС Қазақ тіліне аударылған, 2020

Заттар: LCSH: синтез-газ. | Көмірді газдандыру. | Биомассаның конверсиясы. | Газ өндірісі және жұмыстар. Жіктеу: CLP 360 .S96 2016 (басып шығару) / CLP 360 (электрондық кітап) / DC 660/.2844-dc23 LC жазба қол жетімді http://lccn.loc.gov/2016006837

# МАЗМҰНЫ

Авторлар тізімі	12
1 Кіріспе Тильман Лж Шильдауэр	14
1 Here culter the reference $2$ of the $2$	14
1.2 Жалпы сипаттамасы	14
2 СТГ (синтетикалық табиғи газ) өндіру үшін көмір мен биомассаны газдандыру Стефан Хейн, Мартин Симанн және Тильман Дж. Шильдауэр	18
2.1 Кіріспе – стг өндірісі шеңберінде газдандыруға арналған негізгі талаптар	18
2.2 Газдандыру термодинамикасы	19
2.2.1 Газдандыру реакциялары	19
2.2.2 Газдандырудың жалпы процесі – тепе-теңдікке негізделген ерекшеліктер	19
2.2.3 Газдандыру – тепе-теңдіктен ауытқитын көп кезеңді процесс	24
2.2.4 Газдандыру процесін жылумен басқару	25
2.2.5 Технологияны таңдау үшін термодинамикалық мәндердің мәні	28
2.3 Газдандыру технологиялары	29
	29
2.3.2 Тіконой жанган сайнаган, кабат	30
2.3.5 Тиклей жалған сұйытылған қабат	31
2.3.4 жалан корппен казаттагы жанама газдандыру	41
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	44
3 Газ тазалау	48
Урс Райнер	10
3.1 Кіріспе	48
3.2 Қоспалар	49
3.2.1 Қатты бөлшектер	49
3.2.2 Қарамай	49
3.2.3 Күкірт қосылыстары	49
3.2.4 Галоидті қосылыстар	50
3.2.7 Басқа қосылыстар	50
3.3 Суық, жылы және ыстық газбен тазалау	51
3.3.1 В – IGFC газды тазартудың технологиялық тізбегінің мысалы	51
3.4 1 аз тазалау технологиялары	53
3.4.1 Қатты оөлшектер	53 57
3.4.2 Kapaman	57
3.4.4 Гипролесиль фурмина	62
345 Хлор (галогенилтер)	63
3.4.6 Сілті	63
3.4.7 Курамында азот бар косылыстар	64
3.5. Реактивті ыстық газ сүзгісі	65
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	67

#### 4 Синтетикалық табиғи газ өндіру үшін метандау – химиялық реакцияның инженерлік аспектілері 76 Тильман Дж. Шильдауэр 76 4.1 Метандау – синтетикалық табиғи газ өндірісін-дегі синтез кезеңі 4.1.1 Метандау реакторларына арналған бастапқы газ қоспалары 77 4.1.2 Термодинамикалық тепе-теңдік 80 4.1.3 Метандау катализаторлары: кинетика және реакция механизмдері 84 4.1.4 Катализаторды дезактивациялау 91 4.2 Метандау реакторларының түрлері 99 4.2.1 Жылжымайтын қабаты бар адиабатикалық реакторлар 100 4.2.2 Салқындатылатын реакторлар 106 4.2.3 Метандау реакторының концепцияларын салыстыру 116 4.3. Метанизация реакторларын модельдеу және жасау 118 4.3.1 Кинетиканы қалай өлшеуге болады? 119 121 4.3.2 Қозғалмайтын қабаты бар реакторларды модельдеу 4.3.3 Жалған жағылған қабатты изотермиялық реакторларды моделдеу 124 4.4 Қорытынды және ашық зерттеу сұрақтары 129 4.5 Символдар тізімі 131 Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 132 140 5 Апгрейдинг - мұнай сапасын арттыру Ренато Бачиокки, Джулия Коста и Лидия Ломбард 140 5.1 Кіріспе 5.2 Стг апгрейдинг үшін бөлу процестері 141 5.2.1 СО<sub>2</sub>/СН<sub>4</sub> көлемді сепарациясы 141 5.2.2 Басқа қосылыстар мен қоспаларды жою 145 5.3 Айырудың іріктелген нұсқаларын техникалық экономикалық салыстыру 149 150 Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 6 Суректен өндірілген СТГ – «GoBiGas» жобасы 154 Йорген Хельд 6.1 Швециядағы биометан 154 6.2 Гетенбургте «GoBiGas» жобасын құрудың шарттары мен алғышарттары 156 6.3 Техникалық сипаттамасы 157 6.4 Техникалық сұрақтар және алынған сабақтар 159 6.5 Мәртебесі 159 6.6 Тиімлілігі 159 6.7 Рентабельлілік 159 6.8 Перспективалар 159 Алғыс 160 Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 160 7 Энергияны газға түрлендіру процесі: СО, / Н, қозғалмайтын қабатын метандау арқылы табиғи газ желісінде жаңартылатын энергияны сақтау 162 Михаэль Шпехт, Йохен Бреллохс, Фолькмар Фрик, Бернд Штюрмер и Ульрих Цубербюлер 7.1 Өзектілігі 162 7.1.1 «ZSW жаңартылатын отын жолдары» тарихы 162 7.1.2 «Energiewende» мақсаты 162 7.1.4 «Р2G» максаты 163 163 7.1.5 «Метандау» мақсаты 7.2 Отын тұжырымдамасы үшін энергия: көміртекті және сутекті бірлесіп пайдалану 163

7.3 Р2G <sup>®</sup> технологиясы	165
7.3.1 Со, негізіндегі синтез-газға арналған метандау сипаттамалары	166
7.3.2 Қуаты 25 квт, 250 квт эл және 6000 квт эл қондырғыларға арналған Р2G <sup>®</sup> орнату сызбасы	169
7.4 Эксперимент нәтижелері	172
7.4.1 Метандау катализаторлары: скрининг, циклдерге төзімділік, күкірт компоненттерімен ластану	173
7.4.2 Қуаты 25 квт Р2G <sup>®</sup> орнату нәтижелері	175
7.4.3 Қуаты 250квт эл Р2G <sup>®</sup> орнату нәтижелері	176
7.4.4 Газдың мембраналық апгрейдингімен бірге қуаты 250 квт Р2G <sup>®</sup> қондырғысымен нәтижелер	178
7.5 Р2G <sup>®</sup> процесінің тиімділігі	179
7.6 Қорытындылар мен перспективалар	182
Алғыс	183
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	183
8 СТГ өндіруге арналған жалған жағылған қабатта метандау – пол шеррер	
институтында үдерісті әзірлеу	186
Тильман Дж. Шильдауэр және Серж М.А. Биоллаз	
8 1 Trouecti minute kinicue	186
8.2 Cuperten Metan anu – psi uponeciu ozipnev	180
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	192
9 MILENA ЖАНАМА ГАЗДАНДЫРУ, OLGA ҚАРАМАЙЫН ЖОЮ	
ЖӘНЕ МЕТАНДАУ ҮШІН НЭЗО ПРОЦЕСІ	194
Люк П.Л.М. Рабу, Брам Ван дер Дрифт, Эрик Х.А.Дж. Ван Дейк, Кристиан М. Ван дер Мейден	
и Беренд Дж. Вреугденхил	
9.1 Кіріспе	194
9.2 Процестің негізгі қадамдары	195
9.2.1 Milena жанама газдандыру	195
9.2.3. Гидродесульфурация (ГДС) және терең S тәрізді жою	198
9.2.4 Реформер	199
9.2.5 CO <sub>2</sub> жою	199
9.2.6 Метандау және апгрейдинг	200
9.3 Процестің тиімділігі мен үнемділігі	200
9.4 Нәтижелер және мәртебе	201
9.4.1 Milena	201
9.4.2 Olga	202
9.4.3 ГДС, реформа және метандау	203
9.5 Перспектива	204
9.5.1 Қысым	204
9.5.2 Бірлескен өндіріс	204
9.5.3 Көміртекті ұстау және сақтау	205
9.5.4 Энергияны газға түрлендіру	205
Алғыс	205
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	205
10 ЫЛҒА ПЛЫ БИОМАССАЛАН СТГ ГИЛРОТЕРМА ПЛЫ ӨНЛІРУ	208
Фледеник Фогель	200
10.1 Кіріспе	208
10.2. Тарихи дамуы	200
10.3 Физика-химиялык негізлері	211
10.3.1 Катализ	211
10.3.2 Фазалык мінез-кулык және тузларлың сепарациясы	212
10.3.3 Катты биомассаны карамай мен коксты суйыту	219
10.4 Каталитикалык процесс рубойынша СТГ	221
ron ranamina hpolooo por combinina e rr	

10.4.1 Процестің сипаттамасы мен сызбасы	221
10.4.2 Массаның балансы	222
10.4.3 Энергия балансы	223
10.4.4 РСІ үдерістерді әзірлеу мәртебесі	223
10.4.5 Басқа стг процестерімен салыстыру	224
10.5 Ашық сұрақтар мен перспективалар	226
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	227
11 Agnion компаниясының шағын масштабтағы СТГ	
гұжырымдамасы	230
Кристиан Ф.Дж. Кениг, Мартен Нахтегааль және	
Тильман Дж. Шильдауэр	
	220
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	239
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары Томас Кинбергер және Кристиан Цубер	239 242
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары Томас Кинбергер және Кристиан Цубер 12.1 Кіріспе	239 242 242
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі <b>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары</b> <i>Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</i> 12.1 Кіріспе 12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары	239 242 242 243
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі <b>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары</b> <i>Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</i> 12.1 Кіріспе 12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары 12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау	239 242 242 243 243
<ul> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> <li>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары <i>Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</i></li> <li>12.1 Кіріспе</li> <li>12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары</li> <li>12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау</li> <li>12.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау</li> </ul>	239 242 243 243 243 245
<ul> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> <li>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</li> <li>12.1 Кіріспе</li> <li>12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары</li> <li>12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау</li> <li>12.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау</li> <li>12.2.3 Тұжырымдамаларды талқылау</li> </ul>	239 242 243 243 243 245 247
<ul> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> <li>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</li> <li>12.1 Кіріспе</li> <li>12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары</li> <li>12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау</li> <li>12.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау</li> <li>12.2.3 Тұжырымдамаларды талқылау</li> <li>12.3 Қажетті болашақ зерттеулер</li> </ul>	239 242 243 243 243 245 247 247
<ul> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> <li>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары <i>Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</i></li> <li>12.1 Кіріспе</li> <li>12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары</li> <li>12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау</li> <li>12.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау</li> <li>12.2.3 Тұжырымдамаларды талқылау</li> <li>12.3 Қажетті болашақ зерттеулер</li> <li>12.3.1 Күкіртке төзімді метандау</li> </ul>	239 242 243 243 243 245 247 247 247
<ul> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> <li>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары <i>Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</i></li> <li>12.1 Кіріспе</li> <li>12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары</li> <li>12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау</li> <li>12.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау</li> <li>12.3.3 Қажетті болашақ зерттеулер</li> <li>12.3.1 Күкіртке төзімді метандау</li> <li>12.3.2 Мерзімді регенерация</li> </ul>	239 242 243 243 243 245 247 247 247 247 248
<ul> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> <li>12 СТГ өндіруге арналған десульфуризация мен метанацияның кешенді тұжырымдамалары <i>Томас Кинбергер және Кристиан Цубер</i></li> <li>12.1 Кіріспе <ol> <li>2.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары</li> <li>2.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау</li> <li>2.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау</li> <li>2.3 Тұжырымдамаларды талқылау</li> <li>2.3 Қажетті болашақ зерттеулер</li> <li>12.3.1 Күкіртке төзімді метандау</li> <li>12.3.2 Мерзімді регенерация</li> <li>Пайдаланылған әдебиеттер тізімі</li> </ol> </li> </ul>	239 242 243 243 243 245 247 247 247 247 248 248

### АВТОРЛАР ТІЗІМІ

Ренато Бачиокки, Тор Вергата Рим университеті, Рим, Италия Серж М.А. Биоллаз, Пол Шеррер институты, Виллиген, Швейцария **Йохен Бреллок**, Кун энергиясы мен сутегін зерттеу орталығы (ZSW), Штутгарт, Германия Джулия Коста, Тор Вергата Рим университеті, Рим, Италия Волькмар Фрик, Кун энергиясы мен сутегін зерттеу орталығы (ZSW), Штутгарт, Германия Йорген Хельд, «Renewable Energy Technology International AB», Лунд, Швеция Стефан Хейн Чалмерс, Техникалық университет, Гетеборг, Швеция Томас Кинбергер, Леобен университеті, Леобен, Австрия Кристиан Ф.Дж., Кениг Пол Шеррер институты, Виллиген, Швейцария Лидия Ломбарди, Никколо Кузано университеті, Рим, Италия Мартен Нактигал, Пол Шеррер институты, Виллиген, Швейцария Люк П.Л.М. Рабу, Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы, Петтен, Нидерланды Урс Райнер, «AGRO» энергиямен жабдықтау компаниясы», Швиц, Швейцария Тильман Дж. Шильдауэр, Пол Шеррер институты, Виллиген, Швейцария Мартин Симан, Чалмерс технологиялық университеті, Гетеборг, Швеция Майкл Шпехт, Күн энергиясы мен сутегін зерттеу орталығы (ZSW), Штутгарт, Германия Бернд Штюрмер, Күн энергиясы мен сутегін зерттеу орталығы (ZSW), Штутгарт, Германия Эрик Х.А.Дж. ван Дийк, Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы, Петтен, Нидерланды Брам Ван дер Дрифт, Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы, Петтен, Нидерланды Кристиан М. Ван дер Мейден, Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы, Петтен, Нидерланды Фредерик Фогель, Пол Шеррер институты, Виллиген, Швейцария Беренд Дж. Вреугденхил, Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы, Петтен, Нидерланды Кристиан Цубер, «Agnion Highterm Research GesmbH», Грац, Австрия Ульрих Цубербюлер, Күн энергиясы мен сутегін зерттеу орталығы (ZSW), Штутгарт, Германия

# 1

## КІРІСПЕ

Тильман Дж. Шильдауэр

#### 1.1 НЕГЕ СИНТЕТИКАЛЫҚ ТАБИҒИ ГАЗ ӨНДІРЕДІ?

Бұл сұраққа жауап [синтетикалық табиғи газ өндіру туралы кітапты неге оқу керек екенін түсіндіре алады] уақыт өте келе өзгереді.

1950 жылдан бастап 1980 жылдардың басына дейінгі кезеңде СТГ өндірісі негізінен Құрама Штаттарда, сондай-ақ Ұлыбритания мен Германияда маңызды тақырып болды. Қызығушылық бірнеше себептерге байланысты болды. Бұл елдерде көмірдің салыстырмалы молдығы және табиғи газдың күтілетін жетіспеуі мемлекеттік органдар ішінара қаржыландыратын бірнеше өнеркәсіптік бастамалардың көмірден СТГ өндіру процестерін әзірлеуіне алып келді. Екінші себеп - ол 1970 жылдардағы мұнай дағдарысының болуы отандық мұнайдың қолданылуының маңызын тудырды. Үшінші себеп ішкі (төмен сапалы) энергия қорын энергия тасымалдаушы ретінде орталықсыздандырылған қол жетімді ету мүмкіндігі болып табылады, ол үшін тарату инфрақұрылымы бар және ол экологиялық таза пайдалануды да, тиімді пайдалануды да көздейді.

Осы шекара жағдайлары 1984 жылы Ұлы жазықтарда 1,5 ГВт-да СТГ өндіру жөніндегі зауыттың іске қосылуына экелді. Зауыт Dakota Gasification Company басшылығымен орналасқан және лигнитті СТГ-ға және басқа да көптеген өнімдерге айналдыруға маманданған. Бұл зауыт 30 жыл бойы СТГ жалғыз коммерциялық өндірушісі болып қалды, себебі 1980-ші жылдардың ортасында мұнай бағасының құлдырауы, Солтүстік теңіздегі табиғи газды барлау және Ресей мен Еуропа арасындағы газ құбырлары, көмірден СТГ өндіруге қызығушылық жоғалып кетті.

Қызығушылық жаңа мыңжылдықтың тоғысында, әсіресе Құрама Штаттарда мұнай бағасының қайта өсуімен және Мұнай өндірісінің артуы (МӨА) арттыру үшін СО<sub>2</sub> тұрақты пайдалануымен (СТГ зауыттары үшін көмірдің ажырамас жанама өнімі болып табылады) туындаған. Сол кезде көмірден МӨА қоса алғанда, көмірге көшу бойынша ондаған жобалар іске қосылды. Енді, сланец газының тез өсіп келе жатқанына байланысты және СО<sub>2</sub> шығарындыларын едәуір қысқарту мүмкіндігімен байланысты, Құрама Штаттардағы барлық жобалар тоқтатылды.

Дегенмен, СТГ өндірісі үшін барлық аталған себептер, яғни ішкі табиғи газдың жетіспеушілігі, тығыз қоныстанған аудандардан алыс орналасқан көмірдің ішкі қорларын пайдалану және таза және тиімді жағу мүмкіндігі Қытайда әлі де өзекті. Сондықтан Қытай қазіргі уақытта көмірден СТГ өндіру үшін ең маңызды нарық болып табылады. Үш ірі зауыт жұмысын бастады, ал одан кейінгі зауыттар жоспарлау сатысында немесе салынуда.

Еуропада, шамамен 15 жыл бұрын, ТМД өндірісін қайта қарау бірнеше аспектілер тудырды. СО<sub>2</sub> шығарындысының неғұрлым таза жануы және төмен шығарындысының арқасында тасымалдау кезінде табиғи газды пайдалану (мысалы, КТГ-да (Компримирленген табиғи газ) жұмыс істейтін автомобильдер үшін (СТГ – сығылған табиғи газ) көптеген елдерде сақталады, сондай-ақ табиғи газ газға бағаның төмендігінен соңғы бірнеше жылда экономикалық тиімді болды. Еуропалық комиссия мақсатында отынды еуропалық тұтынудың 20%-ына дейін биоотынмен алмастыру, табиғи газды биометанға ішінара ауыстыру қажет болады. Қазіргі уақытқа дейін биометан негізінен анаэробты қайта өңдеу нәтижесінде биогазды жетілдіру жолымен жүргізілді. Алайда, субстраттың шектеулі санына байланысты бұл әдіс әлдеқайда көп дәрежеде қолданылуы мүмкін емес және басқа да био метан көздерін іздеу қажет.

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым.

Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

Сонымен қатар, көптеген еуропалық елдер СО<sub>2</sub> шығарындылары мен энергия импортын азайту үшін энергия өндіру үшін өзінің ішкі биомасс ресурстарын пайдаланғысы келеді. Биомассаның көп бөлігі лигноцеллюлоза (негізінен сүрек) болып табылады және негізінен жылыту үшін, мысалы, сүрек түйіршіктерін қыздыру кезінде пайдаланылады. Жылу қажеттілігі, әдетте, ғимараттардың жақсы жылу оқшаулағышына байланысты азаятындықтан, сүректі жоғары құнды энергия түрлеріне қайта өңдеу, яғни электр және отын, үлкен қызығушылық тудырады. Көмір жағдайында да отынға айналдыру газдандыруды бірінші қадам ретінде (әзірге) талап етеді. Технологиялық процесті моделдеу және алғашқы демонстрациялық қондырғылар көрсеткендей, СТГ-да сүректі қайта өңдеу сұйық отынға түрлендіруге қарағанда анағұрлым жоғары тиімділікке жетуі мүмкін.

Жақында үшінші аспект, әсіресе Орталық Еуропада үлкен мәнге ие болды. Электр энергиясын өндіру саласында, фотоэлектрлік және жел энергия көздері сияқты стохастикалық жаңартылатын көздердің өсіп келе жатқан ықпалдасуына байланысты, электр энергиясының ұсынысын теңгеруге сұраныс және кеңістіктік және уақыттық қашықтықтарға сұраныс ұлғаюда. Болашақта электр энергиясын маусымдық сақтау қажет болуы мүмкін. Мұнда СТГ өндірісі маңызды рөл атқара алады. Қатты шикізатты газдандыру көп немесе аз үздіксіз процесс болса да, одан әрі электр энергиясына немесе СТГ-ға түрлендіру полигонерация сызбалары деп аталатын шеңберінде электр желісін теңгеру қажеттіліктеріне сәйкес оңай құрылуы мүмкін.

Сонымен қатар, жаңартылатын энергия көздерінен электр энергиясын өндіру электр желісіндегі нақты сұраныстан асып кеткен кезде (бүгінгі күні Орталық Еуропада Кей кезде байқалатын және болашақта неғұрлым кең таралған жағдай), СТГ өндірісі фотоэлектрлік құрылғылар мен жел турбиналарын қысқартудың орнына артық электр энергиясын пайдалана алады. Энергияны газға айналдыру бойынша технологиялар деп аталатын сутегі артық электрден су электролизі арқылы пайда болады, содан кейін көміртегі оксидтерін метандау кезінде СТГ-ға айналады. Көміртегі оксидтерінің көзі ретінде биогазды, газдандырудан генераторлық газды (биомассаны), өнеркәсіптік түтін газдарын немесе атмосферадан СО<sub>2</sub>-ді ол қолданыстағы газ инфрақұрылымы шеңберінде сақтауға немесе алыс қашықтыққа тасымалдауға болатын қатты шикізатсыз СТГ өндірісі үшін жолды аша отырып қарауға болады.

#### 1.2 ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

Бұл кітап СТГ өндірісінің әр түрлі жолдарына сәйкес шолуға бағытталған (1.1-сурет).

Бірінші төрт тарау көмірді және құрғақ биомассаны газдандыру, газды тазалау, метандау және газды жаңғырту кезінде процестің негізгі кезеңдерін қамтиды. Технологияның негізгі нұсқалары және келесі процестердің барлық тізбектері үшін технологияны таңдаудың әсері жарықтандырылады. Осы тарауларда, әсіресе метандаушы реакторларға арналған тарауда көмірді СТГ-ға түрлендіру процестерінің қазіргі жай-күйі егжей-тегжейлі қарастырылады.

Келесі тарауларда процесс кезеңдерінің нақты комбинациясы бар СТГ өндірісі үшін бірқатар жаңа процестер, сондай-ақ тиісті процесс әзірленген шекаралық жағдайлар сипатталған. Бұл процестерге қазірдің өзінде жұмыс істеп жатқан (мысалы, Гетеборг, Швеция, 20 мВт био-СТГ өндірісі немесе Верльте, Германия, 6 мВт қуаты бар газға энергия газын түрлендіру станциялары) және әзірлеу сатысында тұрған процестер кіреді.



1.1-сурет. СТГ өндірісінің әртүрлі жолдары.

*Газдандыру* бойынша бөлім газдандырудың термодинамикасын қамтиды және көмір мен биомассаны газдандыру технологиясын ұсынады.

*Газтазалауға* арналған тарауда газдандырудан кейін газдағы қоспалар қарастырылады, сондай-ақ газды тазартудың қазіргі заманғы технологияларының жай-күйі түсіндіріледі, ыстық тазалау үшін әзірленген газды тазартудың инновациялық кезеңдеріне басты назар аударылады.

*Метандау реакторлары* туралы тарауда реакторлардың ішінде өтетін химиялық реакциялар, олардың термодинамикалық шектеулері және олардың реакцияларының механизмдері көрсетілген. Бұдан басқа, көмірді СТГ-ға, биомассаны СТГ-ға және энергияны газға түрлендіру процестерін қамтитын артықшылықтары мен проблемалары бар реакторлардың әртүрлі түрлеріне шолу беріледі. Бұл тараудың соңғы бөлімі метандау реакторларын үлгілеуге және симуляциялауға, оның ішінде реакция кинетикасын анықтау үшін және модельді тексеру үшін деректерді генерациялау үшін қажетті эксперименттер арналған.

Газды жаңғырту тарауында газды кептіру, адсорбция, абсорбция және мембраналар негізінде CO<sub>2</sub> мен сутегін жою технологиялары қарастырылады, сондай-ақ техникалық-экономикалық салыстыру келтіріледі.

GoBiGas ("Гетеборг биогаз») жобасына арналған тарауда 2014 жылы пайдалануға берілген Швеция, Гетеборгтегі қуаты 20 мВт СТГ сүрек өңдеу зауытында қолданылатын шекаралық шарттар мен технологиялар ұсынылған.

Келесі тарауда Zentrum für solare Wasserstofferzeugung (неміс тілінен ауд. Күн сутегі өндірісінің орталығы) немесе ZSW зауытында, сонымен қатар Германия, Верльте қалаларындағы қуаты 6 мВт зауытта энергияны газға түрлендіру процесінің дамуы түсіндіріледі.

Жалғансұйылған қабатта метандауға арналған тарауда Пол Шеррер институтында үдерістің дамуы СТГ-ға тиімді түрлендіру үшін икемді технологияны құруға және энергияны газға қайта өңдеу процесінде сутегін түрлендіру үшін сипатталады.

Келесі тарауда Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығында (НЭЗО) сүректен СТГ тиімді өндіру үшін әзірленген технологиялар, негізінен, олардың аллотермиялық газдандыру технологиясы (MILENA) және олардың газтазалаудың әртүрлі тәжірибесі ұсынылған.

Гидротермалды газдандыру туралы тарау аса сыни жағдайларда ылғалды биомассаны бір мезгілде каталитикалық газдандыруға және метандауға мүмкіндік беретін бірегей технологияға арналған.

*Аз ауқымды agnion – СТГ қондырғылары* туралы тарау: процесті едәуір жеңілдететін екі жаңа технологияға арналған, әсіресе СТГ өндірісі бойынша шағын зауыттарда: қысым астындағы жылу құбырларын реформалау және политроптық жылжымайтын қабатта метандау.

Соңғы тарауда СТГ неғұрлым жеңілдетілген процестеріне зерттеу, яғни біріктірілген десульфурация мен метандау мүмкіндік беретін метандау кезеңдеріне шолу бар.

Осы жолдардың авторы, әсіресе осы кітаптың авторлары мен баспаның қызметкерлеріне, сондай-ақ әріптестеріне, ғылыми қызметкерлерге, серіктестеріне, достары мен ғалымдарына көптеген жемісті және қызықты пікірталастар үшін өз ризашылығын білдіргісі келеді. Сіздер барлығыңыз біздің зерттеу саласын ілгерілеттіңіздер және бұл кітапты ықтимал еттіңіздер.

2

## СТГ ӨНДІРУ ҮШІН КӨМІР МЕН БИОМАССАНЫ ГАЗДАНДЫРУ

Стефан Хейн, Мартин Симанн және Тильман Дж. Шильдауэр

#### 2.1 КІРІСПЕ – СТГ ӨНДІРІСІ ШЕҢБЕРІНДЕ ГАЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН НЕГІЗГІ ТАЛАПТАР

Синтетикалық табиғи газды өндіру кезінде – негізінен көмір немесе биомасса сияқты қатты шикізаттан метан өндіруде, түрлендірудің негізгі кезеңі газдандыру болып табылады, онда тұрақты және конденсацияланатын газдардың қоспасы, сондай-ақ қатты қалдықтар (мысалы, көмір, күл) бар газ пайда болады. Газдандыру кезеңі әртүрлі атмосфераларда және әртүрлі реакциялық агенттерді пайдалана отырып жүргізілуі мүмкін. 2.1-суретте негізгі элементтерді, көміртекті, сутегіні және оттегіні есепке ала отырып, қатты отыннан метанға дейінгі негізгі жол көрсетілген. Сутегі құрамының артуы барлық көрсетілген шикізат үшін қажет. Сонымен қатар, оттегінің құрамын, атап айтқанда, оттегіге толы биогенді шикізат үшін азайту қажет.

Сонымен қатар, газдандыру кезінде бастапқы шикізатты метанға айналдыру үшін 2.1-суретте көрсетілгендей әртүрлі стратегиялар немесе жолдар бар. Газдандыру агенті ретінде буды қосу стехиометриялық әсерге байланысты ғана емес, сонымен қатар көмірді газдандыруды күшейту және реактор ішіндегі температураны баяулату үшін әдеттегі практика болып табылады. Н<sub>2</sub> қосу гидрогаздандыру кезінде қолданылады және бұл газ тәрізді өнімдегі метанның бастапқы құрамына әкеледі [3, 4].



**2.1-СУРЕТ.** Көмір мен биомассаға арналған СНО диаграммасы. Негізінде шикізат құрамы [1, 2]. 2008 Хигнэм деректері [1]; Phyllis2, биомасса және қалдықтар бойынша деректер базасы, https://www.ecn.nl/ phyllis2 Нидерландының энергетикалық зерттеулер орталығы.

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым.

Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

 $<sup>{\</sup>ensuremath{\mathbb C}}$  2016 жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

СО<sub>2</sub> шығару СТГ өндіру процесінің ажырамас бөлігі болып табылады; адсорбциялық қабат материалын пайдалана отырып газдандырудың кейбір тұжырымдамалары газдандыру реакторында СО<sub>2</sub> тікелей жою үшін пайдаланылады [5]. Оттегіні қосу (тікелей газдандырудың барлық технологиялары үшін жалпы қабылданған практика) іс жүзінде реактордан кейін СО<sub>2</sub>-ді жою қажеттілігінің артуына алып келеді. 2.1-суретте жылу беру үшін жеке камерада газдалмаған көмір жағылған кезде, құрам жол бойынша метан жағына қарай өзгереді. Тарифтеу сияқты алдын ала өңдеу технологиялары энергияға қажеттілікті арттыру есебінен шикізаттағы оттегінің құрамын төмендетеді.

#### 2.2 ГАЗДАНДЫРУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Газдандырудың барлық процесі үшін газдандырудың рөлін терең түсіну үшін газдандырудың негізгі термодинамикалық аспектілері төменде қарастырылады. Газдандыру процесі гомогенді және гетерогенді реакцияларды қамтитын әртүрлі түрлендірулер сериясын білдіреді. Қатты отыннан газ тәрізді өнімге ауысудың негізгі кезеңдері кептіру, пиролиз немесе ұшатын заттарды алып тастау және газдандыру болып табылады. Отынның физикалық мөлшеріне байланысты бұл әр түрлі кезеңдер ұсақ бөлшектерде жүйелі түрде жүреді немесе ірі бөлшектерде ішінара сәйкес келеді. Барлық процестің егжей-тегжейлі сипаттамасы күрделі міндет болып табылады, сондықтан төменде баяндалған пайымдаулар процестің нақты бөліктерінде және газдандырудың кейбір стехиометриялық аспектілерінен бастап жалпы түрлендіру үшін олардың салдарларына шоғырланған.

#### 2.2.1 Газдандыру реакциялары

Газдандыру кезеңінде болатын, әдетте релевантты деп саналатын негізгі реакциялар:

 $C(s) + 0.5O_2$ (грамм)  $\leftrightarrow CO(грамм) - 111$  кДж /моль (Жартылай тотығу) (2.1)

 $CO(rpaмm) + 0.5O_2(rpamm) \leftrightarrow CO_2(rpamm) - 283 кДж /моль (Көміртегі тотығын жағу) (2.2)$ 

 $C(s) + O_2(грамм) \leftrightarrow CO_2(грамм) - 394 кДж /моль (Көміртекті жағу) (2.3)$ 

 $C(s) + CO_2(грамм) \leftrightarrow 2CO(грамм) + 172 кДж /моль (Будуардың кері реакциясы) (2.4)$ 

 $C(s) + H_2O(\text{грамм}) \leftrightarrow CO(\text{грамм}) + H_2(\text{грамм}) + 131 \text{ кДж /моль (Су газының реакциясы)}$  (2.5)

 $CO(rpaмm) + H_2O(rpamm) \leftrightarrow H_2(rpamm) + CO_2(rpamm) - 41 кДж /моль (Су газының конверсия реакциясы) (2.6)$ 

 $CH_4(\text{грамм}) + H_2O(\text{грамм}) \leftrightarrow 3H_2(\text{грамм}) + CO(\text{грамм}) + 206 \text{ кДж /моль (Бу риформингі)}$  (2.7)

Көміртекті газ тәріздес отынға түрлендіретін кокс қалдығын газдандыру реакциялары [(2.4) және (2.5) теңдеулері], бір реакторда отынның бір бөлігін жағу жолымен (тікелей немесе автотермиялық газдандыру) не сыртқы жанудан немесе жылу көзінен жылуды жанама беру жолымен (жанама немесе аллотермиялық газдандыру) жүзеге асырылатын жылу беруді талап ететін эндотермиялық реакциялар болып табылады.

#### 2.2.2 Газдандырудың жалпы процесі – тепе-теңдікке негізделген ерекшеліктер

Бумен газдандыру мысалында көмірден немесе биомассадан метанға дейінгі жалпы түрлендіру процесін қарастыра отырып, реакция стехиометриясы былайша көрсетілуі мүмкін:

$$C_{x}H_{y}O_{z} + aH_{2}O \rightarrow bCH_{4} + cCO_{2}$$
(2.8)

мұндағы  $a = x - \frac{y}{4} - \frac{z}{2}$   $b = \frac{x}{2} + \frac{y}{8} - \frac{z}{4}$   $c = \frac{x}{2} - \frac{y}{8} + \frac{z}{4}$ 

Көмір мен биомассаның әр түрлі шикізат материалдары үшін будың метанға дейін [(2.8) теңдеуі] газдандыру коэффициенттері келтірілген, бұл реакция жылуын есептеуге (бастапқы шикізат пен метанның, 25°С кезінде барлық реагенттер мен өнімдердің HHV негізінде), сондай-ақ шикізаттың килограмына метанның стехиометриялық шығуын есептеуге мүмкіндік береді. Барлық реакция үшін реакция жылуы барлық бастапқы материалдар үшін 10%-дан айтарлықтай төмен көрсеткішке сәйкес келеді. Құрамында оттегі аз көмір негізіндегі шикізат үшін реакция эндотермиялық болып табылады, ал қоңыр көмір мен биомасса шикізаты үшін экзотермиялық болып табылады. Метанның бір килограмм шикізатқа шығуы оттегінің жоғары болуына байланысты биомассасы негізіндегі шикізат үшін айтарлықтай төмен. Метанның шығуын арттыру нұсқаларының бірі ретінде гидрогаздандыру кезінде сутегі қосымша берілуі мүмкін.

Метанның шығуы	[кг СН₄/кг Шығ. шикізат СБМ]	0.489	0.509	0.654	0.693	0.350	0.333	0.350	0.335	0.338	0.335
$\Delta H_{\rm r}$	[МДж/кг СБМ Шығ. шикізат]	-0.19	0.6	1.21	1.46	-0.45	-0.71	-1.58	-1.17	-0.84	-0.23
Тендеуге арналған реакция коэффициенттері (2.8)	a b c	0.632 0.537 0.463	0.697 0.529 0.471	0.792 0.567 0.433	0.873 0.553 0.447	0.310 0.520 0.480	0.286 0.511 0.489	0.313 0.520 0.480	0.304 0.508 0.492	0.297 0.512 0.488	0.303 0.508 0.492
	ЖЖЖ [МДж/ кг CБМ] <sup>c</sup>	27.3	27.7	35.1	37.0	19.9	19.2	21.0	19.7	19.6	18.8
	ЖТЖ [МДж/ кг CБМ]	26.2	26.7	34	36.2	18.5	17.9	19.6	18.4	18.3	17.5
	Мольдік Кұрам	$CH_{0.88}O_{0.29}$	${\rm CH_{0.72}~O_{0.25}}$	K CH <sub>0.68</sub> O <sub>0.08</sub>	$\mathrm{CH}_{0.47}\mathrm{O}_{0.02}$	$^{\rm H}~{\rm CH}_{1.46}{\rm O}_{0.65}$	$CH_{1,47} O_{0,69}$	$CH_{1,45} O_{0,65}$	$CH_{1,42} O_{0,68}$	$CH_{1.46}^{1.24}O_{0.68}^{0.00}$	CH <sub>1.43</sub> O
	Бастапқы шикізат	Қоңыр көмір – Рейн, Германия	Лигнит – С. Дакота, <u>А</u> ҚШ	ьитуминозды көмір, Оңтүсті Африка	Антрацит – Рур, Германия	Талдан жасалған сүрек–қатты сvрек	Шамшат сүрегі – қатты ағ.	Самырсын – жұмсақ сүрек	Шырша – жұмсақ сүрек	Бидай сабаны	Күріш сабақтары
		Kemip <sup>a</sup>			Биомасса <sup>ь</sup>						

2.1 КЕСТЕ. Әртүрлі бастанқы материалдар үшін бу газдандырудың құрамы мен деректері.

<sup>а</sup> Хигман және Ван Дер Бургттан алынды [1].
 <sup>b</sup> Филлистен алынды [2] - материалдар тобы бойынша орташа деректер.
 <sup>c</sup> ЖЖК [МДж/кг CBM] = ЖТЖ [МДж/кг CBM] + 2.44 · 8.94 · H [салмакт. % CBM]/100.

(2.8) теңдеуіндегі реакцияға сәйкес көміртекті шикізатты тікелей метанға және көміртекті диоксидке айырбастауға қабілетті жалғыз техникалық қайта құру процесі – бұл гидротермалды газдандыру [6-8]. Бұл технология шикізатты өңдеуге қабілетті, бірақ өнеркәсіптік ауқымда әлі қол жетімді емесф және осы тарауда қарастырылмайды. Газдандырудың әдеттегі технологиясы бастапқы шикізатты СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, жеңіл және жоғары көмірсутектер мен микроэлементтердің қоспасы болып табылатын газ тәрізді кейіннен газды тазарту және метан синтезі өніміне түрлендіреді.

Газдандыру үшін негізгі жұмыс параметрлері қысым мен температура болып табылады. Бумен газдандыру үшін тепе-теңдік есебі (бастапқы шикізаттың 0,5 кг H<sub>2</sub>O/кг) жалпы биомассасы үшін алынатын газдың құрамы және қысым мен температураның өзгеруі кезінде жылу қажеттілігі үшін негізгі үрдістерді бейнелеу үшін пайдаланылады. Барлық шикізат газ тәрізді өнімге айналады деп болжануда. 2.2-суретте көрсетілгендей, метанның пайда болуы төмен температура мен жоғары қысымға әсер етеді. Сутегі мен көміртегі тотығының пайда болуы температураның жоғарылауымен, бүкіл реакцияның эндотермиялығымен де артады. (2.8)] 25°С кезінде CH<sub>4</sub> және CO<sub>2</sub>-ге теориялық экзотермиялық реакция [(2.8) теңдеуіне ұқсас] жоғары температурада жылу беруді талап ететін эндотермиялық реакцияға айналады.

Жеңіл көмірсутектер (С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> ұсынылған) және қарамай (С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub> ұсынылған) тепе-теңдік есептеріне сәйкес шағын дәрежеде ғана түзіледі. Газдандыру үшін қосылатын будың мөлшері негізінен су газының конверсия реакциясы арқылы Н<sub>2</sub>/СО арақатынасына әсер етеді, (2.6) теңдеуі. Іс жүзінде тепе-тең жағдайға әдетте көрсетілген температура аралығында қол жеткізілмейді, бірақ газдандыру нәтижесінде алынатын газ тәрізді өнімнің нақты құрамына келесі бөлімдерде талқыланатын басқа да бірқатар параметрлер әсер етеді. Газдандыру қысымының жоғарылауы тепе-теңдік есебімен қарастырылған метанның түзілуіне ықпал етеді; 800 °С кезінде метанның молярлық үлесі 0-ден 15,5%-ға дейін 1-ден 30 барға дейін артады. Тағы да, тепе-теңдік тіпті өте жоғары қысымда жеңіл көмірсутектер мен қарамайдың аз пайда болуын болжайды. Жоғары қысымдар мен орташа температураларда (2.8) теңдеуінде көрсетілетін СН<sub>4</sub>, СО<sub>2</sub> және Н<sub>2</sub>О негізінен қоспасы алынуы мүмкін. Осы жағдайда жұмыс істейтін гидротермалды газдандыру процесінің мысалы болып табылады, бірақ әлі де әзірлену жағдайында болады [6-8]. Жоғарыда аталған барлық үрдістер шикізатты газ тәрізді өнімге толық түрлендіруді болжайды. Бірақ газдандырудың көптеген тұжырымдамаларында көмірдің едәуір мөлшері айырбасталмайтын болып қалады және күлдің көмегімен шығарылады немесе тікелей емес газдандыру кезінде газдандырудың жылуын беру үшін жеке жану камерасына айналады. Демек, газдандыру кезінде газ фазасында алынатын көміртегі шикізаты көміртегінің толық емес конверсиясы кезінде күрт өзгерістерге ұшырайды. Мысалы, биомассаның көмірінде әлі де оттегі мен сутегі бар. Бұл, өз кезегінде, газ фазасындағы тепе-теңдік шарттарына эсер етеді, өйткені көміртегі қоры газ фазасындағы азаюда. Негізгі әсер ететін реакциялар – Будуар, су газының реакциялары және су газының конверсиясының реакциясы, (2.4) - (2.6) теңдеулері. Көміртектің толық конверсиясы газ тәрізді өнімде СО концентрациясының азаюына, сондай-ақ толық конверсия кезінде тепе-теңдікпен салыстырғанда Н, азаюына әкеледі.



**2.2-СУРЕТ.** Газдың негізгі түрлерінің молярлық концентрациясының қысым мен температурадан тәуелділігі, сондай-ақ көміртекті толық конверсиялау шартында ASPEN PLUS есептеріне сәйкес жалпы биомассадан (С-50 масс. %, H-6 мас. %, O-44 мас.% : CH<sub>1,43</sub>O<sub>0.66</sub>) бу газдандыру реакциясының жылуы (S/B = 0,5 кг H<sub>2</sub>O /кг CБМ).



**2.3-СУРЕТ.** Жалпы биомассаның (С - 50 мас.%, Н - 6 мас.%, О - 44 мас.%: CH<sub>1,43</sub> O<sub>0.66</sub>) Бумен газдандыру үшін тепе-тең есептеулердің көмегімен жинақталған көміртектің конверсиясы (S/B = 0,5 кг H<sub>2</sub>O /кг CБМ)

#### 2.2.3 Газдандыру – тепе-теңдіктен ауытқитын көп кезеңді процесс

Тепе-теңдік есептеулері, пайдалану жағдайларының өзгеруімен үрдістерді анықтау үшін пайдалы болса да, бірақ техникалық жабдықтың өнімділігін толық көлемде болжай алмайды. Олар жақындауға болатын, бірақ ешқашан да қол жеткізбейтін шекаралық мәнді білдіреді. Табиғи деңгейде газдандыру процесі кейіннен пиролизбен және газдандырумен/жағумен бастапқы шикізатты кептіруден басталатын көп сатылы процесс болып табылады. Көптеген ағатын гомогенді және гетерогенді реакциялардың кинетикасы, сондай-ақ реактордың болу уақыты мен орнатылуы ақыр соңында газдандыру нәтижесінде алынатын газдың құрамын анықтайды. 2.4-суретте жеңілдетілген реакциялық желісі түрлендіру үшін алынған отын газ тәріздес өнім. Кептірудің және бастапқы пиролиздің (сондай-ақ ұшатын заттарды жою деп аталатын) сатылары газдандырудың барлық технологиялары үшін бірдей болып табылады, ал газдандырудың өтетін реакцияларының дәрежесі, сондай-ақ тепе-теңдікке жақындау газдандырудың және реакторды орнатудың маңызды функциясы болып табылады. Пиролиз кезінде әртүрлі түрлендіру жолдарына ұшырайтын 1-5 сақиналы хош иісті көмірсутектердің күрделі қоспасы пайда болады. Мысалы, 800°С кезінде биомассаны бумен газдандыру 33 г қарамай/нм<sup>3</sup>-тен астам әкелуі мүмкін, бұл төмен жылу шығару қабілеті негізінде өнімдегі газдың жалпы энергетикалық құрамының шамамен 8%-на сәйкес келеді [10].



**2.4-КЕСТЕ.** Газдандыру кезінде отын бөлшектерінің конверсиялау процесі (Невэс және басқа авторлардың еңбектерінен алынған ақпарат [9]).

Бастапқы пиролиз газының құрамы газдандыру реакциялары үшін бастапқы нүкте болып табылады. Невес және т.б. [9] пиролиздегі эксперименттер бойынша деректерге кең әдеби шолу жасап, газ бөлшектерінің шығуын, сондай-ақ газ бен көміртектің шығуларын және пиролиздің ең жоғары температурасына байланысты элементтік құрамды бағалау үшін эмпирикалық модель шығарды. 2.5-сурет пиролиздік газдың құрамын және Невес моделінің негізінде жартылай кокс пен газдың жалпы шығуын бейнелейді. Сонымен қатар, электр энергиясын өндіру үшін 2.2-суретте көрсетілген газдандыру үшін тепе-теңдік есептеріне қарағанда модель пиролиз нәтижесінде пайда болатын дененің едәуір мөлшерін, сондай-ақ күйенің едәуір мөлшерін болжайды. Тіпті жеңіл көмірсутектер пиролиз газында бар. Жалпы алғанда, пиролизден өнімді бөлу 2.5-суретте көрсетілген түрленудің қорытынды кезеңі кезінде тепе-тең жағдайға түрленуге жатады.

Тепе-тең күйге айналу дәрежесі қысым мен температура, реактордың конструкциясы және газ бен қатты заттардың тиісті болу уақыты, сондай-ақ газдар мен қатты бөлшектердің қоспасы және каталитикалық белсенді материалдардың болуы, сондай-ақ белгілі бір реакциялардың жылжуы сияқты параметрлердің көп санының функциясы болып табылады.



**2.5-КЕСТЕ.** Температураның функциясы ретінде (Невес негізінде [9]) жалпы биомассаға (С - 50 мас.%, Н - 6 мас.%, О - 44 мас. %: CH<sub>143</sub>O<sub>0.66</sub>) пиролиздік газдың молярлық құрамы (а) және жалпы массаның шығыстары (b).

#### 2.2.4 Газдандыру процесін жылумен басқару

Температура газдандырудың әртурлі реакцияларының кинетикасына әсер ететін негізгі параметр болғандықтан, газдандыру реакторын термиялық басқару ерекше маңызға ие. Қатты отынды газ тәрізді өнімге айналдыру кезеңдері, 2.4-суретте көрсетілгендей, температураның әр түрлі деңгейлерінде болады. Уақыт өте келе отын бөлшектеріне арналған температура өрісін сапалы көрсету 2.6 А-суретте көрсетілген. Бөлшектер қызғаннан кейін ылғал буланады. Құрғақ отын бөлшектері пиролиздік газдарды бөліп, қосымша қызады және газ тәріздес бөлшектер газдандырылады. Газдандыру үшін жылу қоршаған ыстық ортамен жеткізілуі тиіс. Нүктелі сызықпен белгіленген бөлшектердің жануы жану реакцияларының экзотермиялық сипатына байланысты бөлшектердің қоршаған ортадан жоғары температурасы кезінде жүреді. 2.6 в-суретте әр түрлі үдерістердегі конверсия үшін, ол бастапқы ылғал мөлшері 20 мас. % болатын биомассадан отынды толық конверсиялау ушін жылу сұранысының бөлінуі көрсетілген. Газдандыру үшін жылуландыру қажеттілігі басты аспектілердің бірі болып табылады, бірақ тіпті пиролиз және кептіру қайта құру үшін жылулыққа үлестік қажеттіліктің елеулі үлесін құрайды. Сонымен қатар, газдандыру және пиролиз есептеу үшін қолданылатын белгіленген температураларда емес, белгілі бір температуралық диапазонда жүргізіледі (пиролиз үшін Невес моделі және газдандыруға арналған тепе-тең есептеулер). Бұдан басқа, процестер қатаң тізбекті болып табылмайды, ал ішінара газдандыру реакторында параллель болады. Дегенмен, газдандыру үшін жылу қажеттілігі ең ірі болып табылады және ең алдымен температураның ең жоғары деңгейін талап етеді.



**2.6-СУРЕТ** (а) Газдандыру кезінде отын бөлшектерінің температурасының өзгеруін сапалы ұсыну. Тепе-теңдікте (400°С бу беру кезіндегі S/B = 0,5 қатынасы, биомассаның бастапқы ылғалдылығының 20 мас. %) (b) Жалпы биомассаны толық конверсиялау үшін бумен газдандыру кезінде жылуға қажеттілік бейіні (С - 50 мас.%, Н - 6 мас.%, О - 44 мас.%: CH<sub>143</sub>O<sub>0.6</sub>).

Газдандыру блогындағы түрлендіру процесі үшін барлық жылу жоғары температура кезінде отынның бір бөлігін немесе қосымша сыртқы отынды жағу жолымен жеткізілуге тиіс. Биомассадағы ылғалдың бастапқы құрамының өзгеруі жылу құрғату қажеттілігінің төмендеуіне және, демек, конверсия тиімділігін арттыруға әкеледі [2.6 b-суретте]. Сыртқы кептіру, сондай-ақ эксергия тұрғысынан конверсия процесін жақсарта отырып, төмен температурада жылу көзін пайдалануға мүмкіндік береді. Тіпті пиролиз процесін жеке жылу көзі бар жеке реакторда жүргізуге болады. Газдандыру процесін термиялық басқаруға қатысты осы пайымдауларға байланысты температуралық-жылу жүктемесінің графиктері газдандыру процесінің энергия тиімділігіне катысты жақсартуларды анықтау үшін пайдалы құрал болуы мүмкін. 2.7-суретте мұндай кесте тепе-теңдік пиролизін және газдандыруды қолдану арқылы жобаланған тікелей емес газдандыру процесінің мысалы ретінде көрсетілген. Жанып кеткен көмірдің мөлшері жылыту, кептіру, пиролиз және отынды газдандыру үшін жылуға деген қажеттілікті жабатындай етіп белгіленеді деп болжанады. Газдандыру үшін бу беру (400°С) және жану үшін ыстық ауа (400°С) - бұл жылытуға арналған қосымша қажеттілік. 2.7-суреттегі қалың қисық жылу барлық жоғарыда аталған қажеттіліктердің жиынтығын білдіреді, ал нүктелі қисық барлық жылу көздерін көрсетеді, атап айтқанда: жартылай коксты жағу және ыстық газтәріздес өнім мен түтін газдарын қоршаған ортаның температурасына дейін салқындатуды білдіреді. Жылу беру үшін процесс көп мөлшерде артық жылуға ие, бұл жылуды тиімді пайдалану және жартылай кокс жануын азайту есебінен алынатын газға конверсияны қосымша арттыруға мүмкіндік береді. Қатты отынның көп мөлшерін газ тәрізді өнімге айналдыру жылу қажеттілігін арттырады, сонымен қатар жылу беру азаяды, өйткені көмірден аз жағылады. Газдандыру кезеңінің басынан бастап апстрим және мұнайды қайта өндеу операцияларын қоса алғанда, жұтқыштар мен көздердің жылу интеграциясын тұтас талдау үшін де СТГ барлық процесін назарға ала отырып, осы қисықтар пайдаланылуы мүмкін. Метандау реакциясынан жылу, мысалы, биомассаны кептіру үшін немесе мұнайды қайта өндеу процесінде СО, жою үшін пайдаланылатын амин ерітіндісін регенерациялау үшін пайдаланылуы мүмкін.



**2.7-СУРЕТ.** Жалпы биомассаны тікелей емес бу газдандыруға арналған температуралық жылу жүктемесінің қисығы (С - 50 мас.%, Н - 6 мас.%, О - 44 мас.%: CH<sub>1.43</sub>O<sub>0.66</sub>). S/B = 0,5 қатынасы, 25°C кезінде ауа мен бу беру және 400°C-қа дейін қыздыру, биомассаның бастапқы ылғалдылығының 20 мас %.

Пиролизге және газдандыруға арналған жылулыққа қисық қажеттіліктердің көлбеуі әр түрлі процестер кезінде іс жүзінде алынатын газдың құрамына байланысты. Газдандыру үшін тепе-тең шарттардан ауытқу конверсиялық жылуға қажеттіліктің айтарлықтай өзгеруіне әкеледі. Әдетте термиялық конверсия процестерінде қолданылатын екі параметр газдандыру процесінің энергетикалық сипаттамаларына әртүрлі параметрлердің әсерін иллюстрациялау үшін пайдаланылады. Бірінші параметр – стехиометрияға сәйкес толық жану үшін қажетті мөлшерге қатысты реакцияға нақты берілетін ауаның (оттегінің) мөлшерін анықтайтын ауаның  $\lambda$  отынға қатынасы болып табылады:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{Aya(O_2),Hakta}}{\dot{n}_{Aya(O_2),Crexhowerphismak}}$$
(2.7)

Газдандыру кезінде әдетте қолданылатын екінші параметр-алынған газдың химиялық энергетикалық мазмұнын отынның химиялық энергиясымен байланыстыратын  $\eta_{ch}$  химиялық тиімділігі.  $\eta_{ch}$  төмен және жоғары жылу шығару қабілеті негізінде анықталуы мүмкін, бірақ ылғалдың құрамына қатысты шатасуды болдырмау үшін мұнда жоғары жылу шығару қабілеті қолданылады:

$$\eta_{ch, \text{XCNOK}} = \frac{\sum_{i} \dot{n}_{i, \text{PG}}, \text{XCNOK}_{i}}{\dot{n}_{O_{\text{TEHH}}}, \text{XCNOK}_{O_{\text{TEHH}}}}$$
(2.8)

2.8-суретте, 2.7-суретте көрсетілгендей, базалық жағдай үшін  $\lambda$  және  $\eta_{ch}$ , ЖЖЖ көрсетілген, сонымен қатар эр түрлі жұмыс параметрлерінің өзгеруінің әсері көрсетілген. Сонымен қатар, газдандыру үшін бу беру температурасының жоғарылауы (2.8-суреттегі 1-нүкте), жануға арналған ауа үшін (2.8-суреттегі 3-нүкте) химиялық тиімділікті арттырады және  $\lambda$  азайтады, өйткені жартылай коксты жағуды аз талап етеді. Биомассадағы кіріс ылғалдың құрамын 20-дан 10 мас.%-ға дейін төмендету (2.8-суреттегі 4-нүкте) ауа мен отынның қажетті арақатынасын азайта отырып, айтарлықтай әсерге әкеледі және химиялық тиімділіктің салыстырмалы түрде 3,2%-ға ұлғаюын береді. Екінші жағынан, жоғары жылу шығару қабілеті негізінде 2% жылу қуатына сәйкес келетін газдандыру блогынан (2.8-суреттегі 6-нүкте) жылу шығындарына жол беру ауаның отынға қатынасын едәуір арттырады және химиялық тиімділіктің 3%-ға салыстырмалы төмендеуіне әкеледі. 5, 7 және 8 нүктелерді қоспағанда, барлық өзгерістер энергетикалық теңгерім негізінде жану мен газдандыру арасындағы тепетеңдікті өзгертетін термиялық жақсартуларды білдіреді. Бұл газ құрамын және соның салдарынан газдандыру үшін жылуға үлестік қажеттілікті шамалы ғана өзгертеді. Сондықтан нүктелер  $\lambda$  мен  $\eta_{ch}$ , ЖЖЖ арасындағы сызықтық тәуелділіктен тұрады. Тіпті будың биомассаға қатынасындағы өзгерістер (7 және 8-нүктелер) осы сызықтың бойында орналасқан. Теориялық тұрғыдан, су газының конверсия реакциясына осы параметр әсер етуі тиіс, бірақ S/B қатынасы барлық жағдайлар үшін стехиометриялық минимумнан едәуір жоғары (биомассаның осы шикізаты үшін 2.8 теңдеуіне сәйкес 0,23 кг H<sub>2</sub>O/кг СБМ отын). Зерттелген жағдайларда будың қосылуын өзгерту тек жылу балансына әсер етеді. Алайда газдандыру нәтижесінде алынатын газ құрамының өзгеруі туралы жол беру кезінде 2.8-суреттегі 5-нүкте үшін жасалғандай, газдандыру процесінің реакция энтальпиясы өзгереді және  $\lambda$  және  $\eta_{ch}$  әр түрлі әсер етеді. Газдандыру сатысына арналған газ құрамы газдандырудың нақты температурасынан 200°С температурада тепе-теңдік үшін есептелген, бұл метан түзілуінің ұлғаюына және конверсия процесінің эндотермиялығының төмендеуіне әкелді (2.2-сурет).



**2.8-СУРЕТ.** Газдандыру үшін әр түрлі параметрлердің химиялық тиімділікке және ауа мен отынның салыстырмалы арақатынасына әсері.

Газдандыру температурасының өзгеруі нәтижесінде өнімділікке екі есе әсер етеді; олардың біреуі негізінен температура деңгейлерімен және жылыжайдағы қажеттіліктермен байланысты жылу табиғатына ие, ал екіншісі химиялық конверсиямен, кинетикамен және тепе-теңдікке жақындаумен байланысты. Төмен температура жылу шығындарының азаюына, метан құрамының артуына, сондай-ақ пиролиз нәтижесінде қарамайдың неғұрлым жоғары пайда болуына және газдандыру реакцияларының баяу кинетикасына әкеледі, бұл тіпті соңғы өнімде қарамайдың жоғары құрамына әкеледі. Жоғары температураларда жылу ысыраптары неғұрлым айқын көрінеді; алынатын газдың құрамы реакцияның эндотермиялық сипатын және соның салдарынан метанның мөлшерін төмендетіп, жылуға деген қажеттілікті арттыра отырып, Со және Н<sub>2</sub> жағына ығысады. Екінші жағынан, қарамай әдетте жоғары температуралы газдандыру кезінде де болмайды, бұл жабдықты жаңғыртуға қажеттілікті (шығындарды) төмендетеді.

#### 2.2.5 Технологияны таңдау үшін термодинамикалық мәндердің мәні

Жоғарыда аталған термодинамикалық мәндер газдандыру реакторларының техникалық жобасының негізін кұрайды. СТГ өндірісі шеңберінде газдандыру метанның жоғары концентрациясы бар газ өнімінің жоғары шығуына бағытталған, өйткені бұл процесті конверсиялаудың жалпы тиімділігіне ықпал етеді. Бұған қол жеткізу үшін әртүрлі қарама-қайшы мақсаттарды оңтайландыру қажет. Төмен температура ықпал ететін метанның жоғары шығуымен қарама-қайшы мақсаттарды оңтайландыру қажет. Төмен температура ықпал ететін метанның жоғары шығуы жоғары көмірсутектер мен қарамайдың жоғары шығуымен қатар жүреді, бұл мұнайды қайта өндеу кезеңінде газды тазарту қажеттілігін арттырады. Сонымен қатар, төмен температура көміртегінің конверсиясына теріс әсер етеді, өйткені газдандыру реакциясының жылдамдығы төмен. Бұл өз кезегінде өнімнің шығуын нашарлатады. Қысымдағы жұмыс метанның пайда болуына ықпал етеді және кейде үлкен көлемді өткізу қабілетінің ұлғаюына байланысты үлкен ауқымды өндіріс үшін қолайлы (осы жылу беруге арналған жабдықтың аз мөлшері). Осылайша, метандау алдында газ тәрізді өнімнің мұнайды қайта өндеу кезеңінде қайта өндеу кезеңінде байланысты үлкен ауқымды өндіріс үшін қолайлы (осы жылу беруге арналған жабдықтың аз мөлшері). Осылайша, метандау алдында газ тәрізді өнімнің мұнайды қайта өндеу кезеңінде қысудан құтылуға болады. Екінші жағынан, қысым астындағы ыдыстарға қатты отынды беру жиі пайдалану проблемаларымен байланысты және беру жүйесінде инерциялық газға қажеттілігін арттырады. Қысым астында биомассаны жанама атмосфералық және тікелей газдандыру арасындағы эсергетикалық салыстыру

газдандыру үшін сыйымдылықтағы қысымды арттырудың айқын артықшылығы жоқ екенін көрсетеді, өйткені тиімділік өсімі СТГ өндіру кезінде газ сапасын арттыру үшін энергияға қажеттіліктің ұлғаюымен өтеледі, бұл жанама атмосфералық де, сондай-ақ СТГ процесінің жалпы термодинамикалық перспективасы тұрғысынан қысыммен тікелей газдандыру үшін де бірдей жарамдылықты қамтамасыз етеді [11]. Нәтижесінде газдандыру технологиясын таңдау СТГ процесінің жалпы құрылымы шеңберінде бағалануы және оңтайландырылуы тиіс. Келесі бөлімдерде газдандырудың әртүрлі технологиялары ұсынылады және СТГ өндірісімен байланысты нақты аспектілер бөлінеді.

#### 2.3 ГАЗДАНДЫРУ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ

Технологиялық тұрғыдан қарағанда, негізінен газдандыру реакторларының үш түрлі түрі бар, олар үлкен масштабтарда: қозғалмайтын (немесе жылжымалы) қабаты бар реакторлар, ағынмен жапсырылған реакторлар және жалған жағылған қабаты бар реакторларда пайдаланылады. 2.9-суретте негізгі технологиялар мен бастапқы материалдар және тиісті технологияларға байланысты қолданылатын газдандыру агенттері көрсетілген. Көмір негізінен ағынмен газдандыруда немесе қозғалмайтын қабаты бар қондырғыларда пайдаланылады, ал биомассаны газдандыру негізінен жалған сұйытылған қабатты реакторларда жүзеге асырылады. Айырмашылық айқын емес, дегенмен жұқа сұр жебелер арқылы көрсетіогендей. Мысалы, импульсті процестен шығарылатын қара сұйықтық, бұл ағынды газдандыру артықшылықты технология болып табылады. Газдандыру агенттеріне келетін болсақ, бу барлық газдандыру артықшылықты долданылады. Жылу сыртқы жылу көзінен жылу берілетіндіктен, оттегіні газдандыру агенті ретінде пайдаланылмайтын газдандырудың жалғыз технологиясы болып табылады. Гидрогаздандыру үшін сутегін қосу негізінен ағынмен бірге қондырғыларда көмірді газдандыру көзінде қосы технологиямен шектелмейді.



**2.9-СУРЕТ.** Ең көп таралған шикізат және газдандырушы агенттердің негізінде газдандырудың әртүрлі технологияларын жіктеу.

Келесі бөлімдерде бастапқы шикізатқа, жылуды басқаруға және алынған газдың шығуына қатысты оңтайландыру әлеуетіне, көмірді түрлендіруге, метанның құрамына және қолдану бойынша қарамайдың генерациясына қойылатын талаптарды ескере отырып қаралатын СТГ өндірісі үшін газдандырудың әртүрлі тұжырымдамалары ұсынылатын болады. СТГ өндірісі шеңберінде әрбір технологияға тән нақты мәселелер, сондай-ақ ұсынылған немесе іске асырылған пилоттық және өнеркәсіптік жобалар талқыланатын болады.

#### 2.3.1 Қозғалмалы ағын

Ауысатын ағыны бар газификаторларда шикізат газдандырушы агентпен бір мезгілде беріледі және өндірілетін газбен бірге реактор арқылы тасымалдау (немесе тиеу) кезінде газдандырылады. Бұл өте қысқа уақытқа (ең көп дегенде 5 с, бірақ әдетте тіпті аз) әкеледі, демек, 1300°С жоғары реакция температурасын талап етеді [1]. Мұндай жоғары температуралар қарамай мен көмірсутектер өндірісін толығымен жоққа шығарады; демек, генераторлық газ негізінен көміртегі тотығынан, сутегі мен будан тұрады. Көп жағдайда газдандырушы агент

ауа бөлу қондырғысынан (АБҚ) берілетін таза оттегі болып табылады. Азотты болдырмау СТГ өндірісі үшін қажет және ағынның көлемді жылдамдығын төмендетуге, демек, жабдықтың құнын азайтуға мүмкіндік береді; дегенмен, АБҚ бұл процесстегі шығындар мен ішкі тұтыну қателігіне байланысты. Ауа ағысы бар газификаторлар жоғары қысымда жұмыс істей алады (бірнеше ондаған бар) және ұнтақ тәрізді шикізатпен (<0,1 мм) немесе суспензиямен қоректенуі мүмкін, бұл үлкен икемділікті қамтамасыз етеді. Өзінің табиғаты бойынша күлдің балқу температурасынан жоғары жұмыс температурасының жоғары болуына байланысты реактордың бұл түрі күлдің пайда болуын жеңуі тиіс. Газификатордың кейбір түрлері (мысалы, Shell, PRENFLOTM немесе Siemens) оны мембрананың қабырғасынан ағып жатқан қождың қорғаныш қабатын қалыптастыру арқылы қолданады. Бұл, дегенмен, бастапқы шикізатты таңдау күлдің ең аз мөлшері мен қасиеттерінің ауқымын шектейді. Күлдің құрамына және басқа қасиеттерге қатысты төтенше икемділікке мүмкіндік беретін, бірақ қыш коррозияға қарсы проблемалар пайда болуы мүмкін, олардың қабырғаларын отқа төзімді қаптамамен жылуға қарсы қорғайды. Кез келген жағдайда күлі аз көмір қолайлы.

Қозғалатын ағыны бар газдандырғыштар кейбір жеткізушілердің коммерциялық қолданулары үшін үлкен ауқымда салынған; одан әрі даму, әсіресе Қытайда (мысалы, Шығыс Қытай ғылым мен техника университеті [13] және қытай нарығы үшін) қарқынды жүріп жатыр. Қозғалатын ағыны бар газдандырғыштардың көпшілігі аралас циклді зауыттарда (IGCC) және метанол өндірісінде көмірді конверсиялау үшін қолданылады. Биомассаны газдандыру саласында қозғалатын ағынымен газдандырғыштар Францияда BioTFuel жобасы (Фишер-Тропш синтезі бар Uhde компаниясының PRENFLOTM газдандыруы [14] шеңберінде биодизель және биокеросин өндіру үшін және Германияда Bioliq® процесі шеңберінде диметил эфирін өндіру үшін (биошикізат алу үшін орталықтандырылмаған сабан пиролизі және одан кейін метанол / ДМЕ синтезі жүретін жоғары қысымды газ ағынындағы газификатордағы орталық газдандыру) [15].

Реакция температурасына байланысты генераторлық газда метанның түзілуі қозғалатын ағыны бар газификаторлардың көпшілігінде басылады. Бұл суық газдың төмен тиімділігіне алып келетін шығудағы жоғары температуралар көмірден СТГ-ға дейінгі технологиялық тізбектің жалпы тиімділігін шектейді және қозғалатын ағыны бар газдандырғыштарды қолдануды қиындатады. Тек Кореядағы РОЅСО жобасы шеңберінде ғана е-GasTM технологиясы көмір мен мұнай коксінен СТГ өндіру үшін Lurgi-Rectisol® тазартумен және қозғалмайтын қабатпен Haldor Topsoe (TREMP®) метандаумен біріктіру үшін таңдалды. Газдандырудың осы процесін таңдаудың себебі газдандырудың екінші сатысы болып табылады, оған екінші реттік көмір беріледі және ол бірінші жоғары температуралы сатысы бар генератормен әрекет етеді, 2.10-суретті қараңыз. Бұл эндотермиялық реакция химиялық суыту деп аталады, ол шығудағы төмен температураға (900-1000°С) және, демек, суық газдың жоғары тиімділігіне және метанның қолайлы пайда болуына әкеледі [16].

#### 2.3.2 Жылжымайтын қабат



**2.10-СУРЕТ.** Phillips Conoco (E - Gas TM) компаниясымен көмірді газдандырудың екі сатылы процесі. Cliff Keeler TL бейімделген. Табиғи газды ауыстыру бойынша POSCO Gwangyang жобасы (СТГ) 2010.

Сонымен қатар, газдандырудың агенті ретінде ауа қолданылады, осылайша, олар электр энергиясын өндіру үшін тез қолданылады, олар әлі күнге дейін СТГ зауыттарында көмір отынымен жұмыс істейді (біреуі АҚШта, үшеуі Қытайда) және қозғалмайтын қабаты бар және ағынға қарсы ағысы бар көмірді газдандыруды қолданады. Негізгі себеп генераторлық газдағы метанның салыстырмалы жоғары мөлшері болып табылады, бұл технологиялық тізбектің жалпы тиімділігі үшін өте қолайлы. Көмірдің бөлшектері (1 см-ден бірнеше сантиметрге дейін) бункерді блоктау жүйесі арқылы қысым астында газдандырғышқа (әдетте 20-24 бар) беріледі, онда олар баяу төмен қозғалатын қабат түзеді. Оттегі мен бу төменнен шашырап, сол арқылы ыстық жану аймағын жасай отырып, реактордың төменгі бөлігіне жартылай коксты айналдырады. Ыстық түтін газы көмір бөлшектерінің қабаты арқылы жоғары қозғалады. Төмен қозғалатын көмір бөлшектері температураның жоғары деңгейіне және біртіндеп кептіруге, пиролиз қабатында пайда болған жартылай коксты газдандыруға ұшырайды. Демек, генераторлық газ құрамында бу (газсыздандырмаған бу, сондай-ақ шикізатты кептіруден де), пиролизден қарамайды, сондай-ақ газдандыру және жану өнімдері, оның ішінде 5-10% метан бар. Бастапқы дизайн 1930 жылдан 1950 жылға дейін Lurgi әзірленді және ұзақ уақыт лигнит пен битуминозды көмірді газдандырудың жалғыз тексерілген технологиясы болды. Lurgi құрғақ түбінің газдандырғышында (Dakota Gas Company компаниясы Ұлы жазықтарда, АҚШ-та, сондай-ақ Оңтүстік Африкадағы SASOL зауыттарында қолданылатын) көмір қабаты айналмалы тормен, оттегімен және будың көп мөлшерімен ұсталады, оттегі төменнен беріледі. Бу жану температурасын шектейді және күлдің балқуын болдырмайды, демек, тор арқылы құрғақ түрде жойылуы мүмкін. Жоғары бу қоспасының кемшіліктері жылу тиімділігін жоғалту, СО салыстырмалы түрде жоғары мөлшерінің пайда болуы, төменгі ағымдық жабдықтардың пайда болуы және еріген органикалық қоспалармен байытылған (мысалы, фенолдар сияқты) конденсирленген сулардың көп болуы, бұл сарқынды суларды тиісті деңгейде тазартуды қажет етеді.

Будың оттегіне ара қатынасын тоғыздан бір және екі арасындағы мәнге дейін айтарлықтай төмендету үшін Lurgi және British Gas Company (BGC) компаниясы әзірледі [17]. Будың аз мөлшері нәтижесінде жану аймағындағы температура жоғарылайды және күл қожға айналады. Төменгі бөлігінің дизайны өзгерді, сондықтан балқытылған қож газдану камерасының астындағы саңылау арқылы ағып кетеді, ал бу мен оттегі түбіне бірнеше түтіктер («фурма») арқылы түседі. Төменгі бөлігі, 2.11 суретін қараңыз [17]. Бұл құбырлар арқылы, сондай-ақ ұсақ көмір және/немесе конденсацияланған қарамай беруге болады, бұл жүйеде көміртектің конверсиясын жақсартуға мүмкіндік береді. Будың едәуір төмен берілуіне байланысты, өнімділігі жоғары, CO<sub>2</sub> құрамы төмен, шығу температурасы төмен және, демек, термиялық тиімділікке қол жеткізуге болады (62%-ның орнына 80-ге жуық). British Gas/Lurgi (BGI) қож газдандырғышы Ұлыбританиядағы және Құрама Штаттардағы СТГ жобалары үшін таңдалды.



#### 2.3.3 Тікелей жалған сұйытылған қабат

**2.11-СУРЕТ.** British Gas/Lurgi қож газификаторы [17]. Ақпарат көзi: Шарман Р. Б., Лейси Дж.А., Скотт Дж. Е. British Gas/ Lurgi қож газдандырғышы: синтетикалық отынның бастапқы нүктесi: British Газ; 1981.

Тікелей сұйылтылған тұрақты газдандыру кезінде газдандыру үшін жылу осы қондырғыда шикізаттың ішінара жануымен қамтамасыз етіледі. Негіздің материалы - қаталитикалық белсенді немесе инертті - реактор ішіндегі температураның біркелкі таралуын және жақсартылған отынды араластыруды қамтамасыз ету үшін пайдаланылуы мүмкін, бірақ көмірді газдандырудың бірқатар процестері іс жүзінде негіздің материалынсыз жұмыс істейді, инертті күл сұйықтықтың бөлшектерін түгендеу үшін жеткілікті негіз болады. Реактордың конструкциясы барботажды жалғанкижентті қабатпен немесе циркуляциялаушы жалғанкижентті қабатпен болуы мүмкін, бұл ретте соңғысы реактордың ішінде газдың үлкен беттік жылдамдығы болады, бұл циклон арқылы бөлінетін бөлшектердің тозуына алып келеді және қайтарымды тармақ арқылы жалғанкижентті қабатқа қайтарылады. Бұл жағдайда оны қоршаған орта температурасынан жоғары қысым кезінде жұмыс істеу үшін неғұрлым күрделі жалған қабатпен жанама газдандырудан ажыратады. Процесстің масштабтары мегаваттың бірнеше жүздеген диапазонында берілетін жылуға байланысты болады және жалған жағылған қабаттағы жанама газдандыру мен ағынның арасындағы аралық болып табылады. Бұдан әрі өнеркәсіптік масштабтағы технологиялар мен тікелей газдандыру үшін демонстрациялық қондырғылар ұсынылатын болады. Көмір технологиялары СТГ өндіру үшін талқыланды. Көмір негізіндегі жалған жағылған қабатқа тікелей газдандырудың кең ауқымды шолуы үшін, біз оқырмандарға Хигманға жүгінуге кеңес береміз [1], одан төменде берілген көмір негізіндегі жалған жағылған қабатқа газдандыру туралы ақпараттың көп бөлігі алынған.

#### 2.3.3.1 Винклердің газдандыруы

- 30 бар диапазонында қысыммен жұмыс істеу
- Технология гидрогаздандыру процесі үшін қолданылды.

Винклер эзірлеген және 1922 жылы патенттелген атмосфералық жалған жағылған қабаты бар процесс оттегіні жалған төмендету және тотығу үшін орта ретінде бірінші болып пайдаланылды. Ол көп мөлшерде отынмен жұмыс істей алады, коммерциялық зауыттар қоңыр көмірден битум көміріне дейін көмір маркаларының кең спектрін пайдаланады. Көмір бөлшектеріне қосымша қабаттың қосымша материалы, сондай-ақ, күкіртті бақылау үшін әктас сияқты пайдаланылмайды. Газ генераторы көмір күлінің балқу температурасынан төмен жұмыс істеуі тиіс. Қабаттың үстіндегі оттегіні /ауаны екінші рет беру ұсақ бөлшектердің конверсиясын жақсартады. Көміртегі берілісінің 20%-ын құрауы мүмкін шығарылмайтын көмір - көмекші қазандықта жағу үшін түбінде жиналады. Бүгінде Винклердің атмосфералық процесі пайдаланылмайды. Бұл процесс 1970-ші жылдары 30 барға дейінгі қысыммен жұмыс істеу үшін одан әрі дамыды және осы уақытқа дейін ThyssenKrupp uhde Винклердің жоғары температуралы процесі (HTW) ретінде лицензияланады, онда бірқатар коммерциялық қондырғылар пайдаланылады [18]. ThyssenKrupp Uhde мәліметтері бойынша, жұмыс температураларының диапазоны көміртегінің 95% астам конверсиясымен 700-950°С құрайды. 2.12-суретте Винклердің бастапқы газ генераторының негізгі технологиялық сұлбасы, сонымен қатар HTW газдандырудың процесі көрсетілген.

HTW газдандыру процесі 1970-ші жылдардың соңында Рейнбраун зерттеген гидрогаздандыру процесінің тұжырымдамасының бір бөлігі болды. Бұл процесс, сондай-ақ, 1980 жылдары Германиядағы демонстрациялық қондырғыда метанол синтезі үшін жарамды синтез-газ алу үшін қолданылған. Қазіргі уақытта ол Швециядағы биомасса және метанол бойынша жоба үшін қарастырылады [20].



**2.12-СУРЕТ.** Газдандырғыштың (а) және жоғары гидравликалық газдандырғыштың (HTW) (б) атмосфералық газдандырғышының сұлбалары ([1]). Ақпарат көзі: Хигмэн, 2008 [1]. Эльзивиэр басылымының рұқсатымен шығарылды.

#### 2.3.3.2 Келлог-Руст-Вестингауз (КRW) газдануы

- Күлді агломерациялау процесі.
- Қысыммен жұмыс.

2.13-суретте көрсетілген Келлог-Руста-Вестингауз (KRW) газдандыруының процесі көмір шикізатының күл жалған сұйытылған қабаттың төменгі бөлігінде балқыту нүктесіне дейін немесе одан жоғары қыздырылатын агломерациялық процесс болып табылады. Бұл газ генераторының төменгі бөлігінде жойылуы мүмкін ірі күл агломераттарының пайда болуына әкеледі.



**2.13-СУРЕТ.** КRW газификаторының сызбалық бейнесі ([3] ақпарат көзінен алынды). Ақпарат көзі: Вудкок, 1987 [3]. Эльзивиэр басылымының рұқсатымен шығарылды.

Агломерат бөлшектері аздап бумен және/немесе газ рециркуляциясымен салқындатылады. Бұл тұжырымдаманың мақсаты көміртегінің конверсиясын арттыру болып табылады. Көмірдің жалпы конверсиясы әдетте 90-95%-ды құрайды. Мұндай процестің басқа әлеуетті артықшылығы кейінгі газ процестеріндегі шайылатын күлмен байланысты проблемаларды азайту болып табылады. КRW-да 16 бар қысымға және 1000°С температураға есептелген процесті әзірлеу блогы қолданылады [3].

#### 2.3.3.3 Фостер Уилер (Foster Wheeler)

- 20 бар диапазонында қысыммен жұмыс.
- Қуаты 12 МВт газ генераторы үшін оттегіні беру арқылы қысыммен газдандыру 9000 сағаттан астам жұмыс.

Вернамода, Швеция, газдандырғышымен тікелей жалған жағылған қабаты бар газдандырғышта демонстрациялық бағдарлама аясында биомассадан түрлі отын түрінде 18 барға жұмыс істеді [21]. Фостер Уилер Sydkraft (қазір Е.On) бірге газдандыру технологиясының жеткізушісі болды. Қондырғы газдандыру агенті ретінде ауамен IGCC режимінде шамамен 3600 сағат бойы және газ турбинасында алынған газды қолдану арқылы сәтті пайдаланылды. Тұтынылатын биомассаның 18 МВт-дан 6 МВт-қа жуық электр энергиясы мен 9 МВт аудандық жылу алуға болады. Ыстық газдың керамикалық және металл сүзгілері зауытта сыналды, екеуі де жақсы сүзу нәтижелерін көрсетті, бірақ керамикалық сүзгіштер қондырғының тоқтауын тудыратын механикалық зақымға ұшырады. Отынды оттегі арқылы жанармаймен синтездеу әдісімен қайта құру жоспарлары негізінен сутегі өндірісіне бағытталған, бірақ бұл жоспарлар ешқашан орындалмады. Қазіргі таңда зауыт жұмыс істемейді [22].

NSE biofuels – Neste Oil және Stora Enso бірлескен кәсіпорны – VTT және Foster Wheeler фин зерттеу институтымен бірлесіп Финляндиядағы Varkaus целлюлоза зауытында биомассаны сұйықтыққа қайта өңдеу жобасын жүзеге асырды. 12 МВт қысымдағы газ генераторы 2011 жылы 96% қол жетімділікпен 2009 жылдан бастап 9000 сағаттан астам жұмыс жинады. Тіпті ыстық газбен тазалау 93% және 5500 сағат жұмыс істей отырып сәтті өтті [23]. VTT-да техникалық дамуды қолдау үшін VTT ультра таза газ (УТГ) жобасы аясында 0,5 МВт қуаттылықтағы қондырғы қатар жұмыс істеді. NSE Biofuels Еуропалық Одақтың NER300 бағдарламасы тарапынан қаржылай қолдаудан бас тартқаннан кейін 2012 жылы жобадан бас тартуға шешім қабылдады.

#### 2.3.3.4 AndritzCarbona/ГТИ

- > 50 Мвт үшін қолжетімді коммерциялық бірліктер.
- ГТИ газдандыру және каталитикалық қара май реформингіне арналған сынақ қондырғысы.
- Ауа үрлеумен жұмыс істеу үшін қарамайдың каталитикалық риформинг көрсетілді.

Andritz тобына кіретін Carbona газ технологиясы институты (ГТИ) әзірлеген U-Gas және Renugas тұжырымдамаларына негізделген тікелей газдандыру технологиясын ұсынады. Скивте, Дания, ауада жұмыс істейтін қысым астындағы газ генераторы, қуаты 20 МВтт және 0.5–2.0 бар қысымда, 6 МВт электр энергиясы және 12 МВт жылу орталықтары тұрақты когенерациялық қозғалтқыштарда газды пайдалана отырып өндіріледі. Каталитикалық реформа арқылы ыстық газды тазалау Skive-де сәтті көрсетілді. Зауыт 80-85% қолжетімділікке ие. ГТИ-да Чикагода, АҚШ-та оттегіде жұмыс істейтін қысыммен газдандырумен тәжірибелік қондырғы биоотынды синтездеу үдерістерінің тізбегін, атап айтқанда Btl және СТГ үдерістерін тестілеу және көрсету үшін жұмыс істейді [24]. Carbona газдандыру технологиясы Швецияда қуаты 200 МЖЖЖТГ биологиялық СТГ ірі өндірістік қондырғысын салу мақсатында Е.ON энергия сервистік компаниясы жүзеге асыратын Bio2G жобасының өзегі болып табылады. Пайдаланудың мақсатты басталуы – 2018 жыл, бірақ компания Швеция Үкіметінің жаңартылатын көлік отынына арналған субсидияға арналған болашақ жоспарлары туралы шешімін күтуде [25].

#### 2.3.4 Жалған көрінген қабаттағы жанама газдандыру

Жанама газдандыру кезінде қатты отыннан өнімнің газына айналу үшін жылу қажеттілігі сыртқы жылу көзімен, әдетте, жану блогымен - кейбір жылу тасымалдағыштың көмегімен қамтамасыз етіледі. Ірі масштабта (> 50 МВт кіріс) жанама газдандырудың бірыңғай технологиясы - бұл жанатын және газдандыру учаскесінің арасындағы жылу тасымалдағышы болып табылатын, бірақ кішігірімнен орташа масштабта (1–10 МВт) технологиялар болып табылатын төсек материалы бар сұйық төсек. мысалы, сұйық металмен толтырылған, толығымен бөлінген екі реакциялық камераның арасындағы жылу тасымалдағыш ретінде қолданылған бар құбырлар. Соңғы технология үшін маңызды айырмашылық - екі реакциялық камераға отынның кіруін тәуелсіз басқару. Айналымдағы сұйылтылған төсек газдандыру жүйелерінде газдандыру мен жану камералары арасында үлкен өзара тәуелділік бар; бұл жүйе теорияда автоматты түрде тұрақтандырылады, өйткені газдандыру температурасының төмендеуі зарядтың төмендеуіне алып келеді, нәтижесінде жану камерасына көбірек заряд түседі. Бұл өз кезегінде жану камерасында жылудың жоғарылауына әкеледі, ал жылу газдандыру камерасына түседі, бұл температураның көтерілуіне әкеледі. Нақты практикада газдандыру температурасын қосымша жанармай жеткізілімімен немесе жану камерасына өнімнің қайта өңделуімен басқаруға болады. Толығымен бөлінген газдандыру және жану камералары бар газдандыру үшін екі кемеге отын беруді тәуелсіз түрде басқаруға болады.

Жанама газдандырудың негізгі идеясы оттегі беру қажеттілігінсіз азотпен араластырылмаған орта және жоғары жылу шығару қабілеті бар газ тәрізді өнімді қамтамасыз ету болып табылады. Ауа бөлу блогы ағынмен немесе тікелей газдандырумен байланысты газдандыру жүйесінің инвестициялық және пайдалану шығыстарының едәуір бөлігі болып табылады. Жанама газдандыру, әдетте, арттыру үшін мүмкіндіктің кейбір дәрежесіне дейін шектей отырып, атмосфералық қысым кезінде ғана жұмыс істейді деп есептеледі. Жеткізу тізбегіндегі логистикалық шектеулерге байланысты ауқымы бойынша бастапқыда шектелген биомассаны газдандыру, жанама газдандыру техникалық мүмкін болатын ауқымнан асып кетпейді. Сондықтан төменде ұсынылған жанама газдандырудан СТГ өндірісінің техникалық нұсқаларының көпшілігі биомассаға негізделген.

#### 2.3.4.1 Ішкі айналымы бар жалған жағылған қабатты тез газдандыру

- Стандартты жұмыс үшін газдандыру температурасының диапазоны 800-850°С.
- Атмосфералық газдандыру
- 1 МВт СТГ өндірісін көрсетті
- Оливин стандартты қабаттың материалы ретінде, кейбір дәрежеде жақсы механикалық тұрақтылық кезінде шайырдың құрамын төмендетеді.
- Стандартты ерітінді ретінде рапс метил эфирін (РМЭ) пайдалана отырып газды тазарту (қарамай)

Биомассаны газдандырудың маңызды технологиясы Вена техникалық университетінде 2001 жылы іске қосылған, Гюссингтегі 8 МВт қуаты бар бірінші пилоттық қондырғысы бар, ішкі айналмалы жалған жағылған қабаты (FICFB) бар жылдам газдандырғыш болып табылады [26]. FICFB газдандырудың бастапқы концепциясы Австрия мен Германияда жұмыс істейтін 10 МВт диапазондағы биомассада бірнеше ЖЭС бар тұрақты газ қозғалтқыштарында жылу мен энергияны тиімді когенерациялаудан тұрады [27]. Бірақ Гюссингтегі қондырғы газтәріздес өнімнің бүйірлік ағынын пайдалана отырып, қуаттылығы 1 МВт биологиялық СТГ өндірістік кондырғысын демонстрациялау үшін қолданылған [28]. Биомассадан биологиялық СТГ өндірістік қондырғысын демонстрациялау үшін қолданылған [28]. Биомассадан биологиялық СТГ өндірістік қондырғысын демонстрациялау үшін бо% диапазонында орналасқан [29], анағұрлым ірі өлшем бірліктері 68% жетеді [28]. FICFB газдандырудың жалпы сызбасы, сонымен қатар биологиялық СТГ интеграцияланған демонстрациялық қондырғының блок-сызбасы 2.14-суретте көрсетілген. FICFB газдандыруына байланысты әзірленген газсыздандыруды тазарту технологиясы газ генераторының жану аймағында жағылатын өңделген жуу майымен май негізінде жуудан тұрады. Шайырды тазалау үшін рапс метил эфирін тұтыну – отын және процесс энергиясының шығынына маңызды үлес. FICFB газдандыруда әдетте қыздырылған зәйтүн, магний және темір силикаты қабаттың материалы ретінде қолданылады.

Repotec [31] лицензиясы бар FICFB газдандыру технологиясы Швециядағы GoBiGas жобасының өзегі болып табылады, 2013 жылдың аяғында басталған 32 мегаваттық орман қалдықтарынан 20 МВт био-СТГ өндіруге бағытталған [32, 33]]. GoBiGas зауытын тазартудың алғашқы қадамы Гюссинг зауытындағыдай RME майды тазарту болып табылады, бірақ Bio - СТГ процесінің қалған бөлігі Гюссингтегі Bio - СТГ демонстрациясының технологиясымен ерекшеленеді және Халдор Топсой жеткізеді.

FICFB газдандыру технологиясын пайдалана отырып, сүрек шикізатынан биологиялық СТГ өндіруге бағытталған басқа жоба Францияда 0,6 МВт<sub>т</sub> жылу шикізатын енгізумен Gaya жобасы болып табылады. Жоба өнеркәсіптік масштабтағы биологиялық СТГ процестеріне дейін масштабтау үшін үдерістің қолайлы нұсқаларын және жағдайларды анықтау мақсатында 5 жылдық тестілеу кезеңі ішінде іске қосылуы тиіс әзірлеу және тестілеу үшін платформа ретінде ойластырылған [34, 35].

#### 2.3.4.2 Риформингі жоғары адсорбциялық газдандыру

- FICFB технологиясын пайдалану арқылы көрсетілді
- Газдандыру температурасының төменгі диапазоны-600-700°С.
- Жер асты карбонизациялау жолымен газдандыру кезінде СО, жою үшін СаО қабаты бар материал.
- Стандартты газдандырумен салыстырғанда газсыздандырудың төмен мөлшері
- Қабат материалының жоғары уатылуы арқасында жоғары тозаңдану.



**2.14-СУРЕТ.** Екі қабатты жалған көрінетін бумен газогенератор концепциясы. (а) Ішкі айналмалы жалған сұйытылған қабатпен (FICFB) жылдам газдандырғышты (8 МВтт; [30]). Ақпарат көзі: Пфейфер 2009 [30]. Эльзевира басылымының рұқсатымен шығарылды. (b) Гюссинг ЖЭС-да интеграцияланған биологиялық СТГ процесінің тұжырымдамасы ([28]-дан шығарылған). Ақпарат көзі: Био-СТГ. Био-СТГ – қатты биоотыннан жасалған синтетикалық табиғи газды (СТГ) өндіру мен пайдалануды көрсету. BioSNG жобасы, 2009 TREN/05/ FP6EN/S07.56632/019895.

FICFB тұжырымдамасына негізделген газдандырудың тағы бір технологиясы – бұл 2007/2008 жылы Гюссинг зауытында сәтті сыналған жоғары адсорбциялық риформингпен (AER) газдандырудың технологиясы. AER тұжырымдамасы CaO бар қабат материалын пайдаланады және (600-700°C) қайнаған қабатта газдандыру үшін төмен температура диапазонында жұмыс істейді. Бұл CaCO<sub>3</sub> түзетін қабат материалының орнында карбонизацияны жүргізуге мүмкіндік береді және осылайша, CO<sub>2</sub> келесі реакцияға сәйкес газдандыру реакторындағы газ тәрізді өнімнен шығарылады:

$$\operatorname{CaO}(s) + \operatorname{CO}_{2}(g) \leftrightarrow \operatorname{CaCO}_{3}(s) - 179 \,\text{kJ} \,/ \,\text{mol}$$
 (2.9)

Реакция өте экзотермиялық болғандықтан, газдандыру реакторына жылу беру күшейтіледі. Карбонизация қанағаттанарлық дәрежеде өту үшін стандартты газдандыру процесімен салыстырғанда төмен температура да, газдандырғышта ұзақ уақыт болу қажет. Газификатордағы температураның төмендігі жоғары күл және жоғары температура кезінде қабат агломерациясының жоғары қаупі бар отынның күрделі түрлері үшін технологияны ерекше қызықты етеді. Төмен температура, сондай-ақ тепе-теңдік қатынастарына сәйкес метанның пайда болуына ықпал етеді. Сонымен қатар, СО<sub>2</sub> жою орнында су газының конверсия реакциясын [(2.6) теңдеуі] оң жаққа итереді, бұл сутектің шығуының ұлғаюына әкеледі. Жану жағында карбонизация реакциясы СаО түзіп, қарама-қарсы өзгереді, ал СО<sub>2</sub> түтін газдарымен бірге бөлінеді. Бұл жану қондырғысында жылу қажеттілігін арттырады, себебі кері реакция [(2.9) теңдеуі] эндотермиялық болып табылады. Қарапайым газдандыруды салыстыру және эксперименттік қондырғыда құрғақ газ тәрізді өнімде АЕR H<sub>2</sub> концентрациясының 37,7-ден 73,9 мол. % дейін айтарлықтай ұлғаюын көрсетеді және H<sub>2</sub>/CO арақатынасының 1,3-тен 12-ге дейін өзгеруін көрсетеді. Сонымен қатар, газдан алынатын құрамында СаО бар кальцит, шайыр реформингіне қатысты жоғары

белсенділікке ие, бұл оның алынған газдағы қабаттың материалы ретінде оливинмен салыстырғанда (3,5-тен 1,4 г / нм<sup>3</sup>-ге дейін төмендеуі) айтарлықтай төмен болуына алып келеді. Осы жылу отыны үшін газдандырғыштан химиялық энергияның шығуын ескере отырып, газ тәрізді өнімнің химиялық энергиясы FICFB стандартты газдандырумен салыстырғанда AER газдандыруы үшін 37%-ға азаяды. Бұл жартылай кокстың көп мөлшерін жағуды талап ететін жану аймағындағы [(2.9) теңдеуі], қабат материалын регенерациялау үшін энергияның коғары қажеттілігімен байланысты. Газдандыру колоннасында тікелей CO<sub>2</sub> жою, әрине, синтездің кейінгі қолдануымен салыстырғанда газ құрамына жақсы әсер етеді. Бірақ CO<sub>2</sub> жою үшін энергияға қажеттілік теңдеу үшін амин [(2.9) теңңдеуі үшін 179 қДж/моль CO<sub>2</sub> негізіндегі абсорбциялық қондырғыға шығуда әдеттегі CO<sub>2</sub> жою қажеттілігіне қарағанда ұқсас немесе жоғары, шамамен 3 МДж/кг CO<sub>2</sub> (132 қДж/моль) CO<sub>2</sub>]. Бұдан басқа, жылу жоғары жану температурасында, шамамен 900°С, 140°С диапазонында аминді регенерациялау үшін температура деңгейіне қарағанда берілуі тиіс. Алайда мұнайды қайта өндеу процесінде жабдыққа деген қажеттіліктің азаюына (ауысудың қажеті жоқ), сондай-ақ алынған газдың аз көлемді ағынының салдарынан жабдықтың мөлшері сияқты қолайлы әсерлер бұрынғысынша осы тұжырымдаманы биоотын синтезін қолдану үшін ерекше қызықты етеді.

Гюссингтегі [5] демонстрациялық зауытта табысты сынақтарға негізделе отырып, Германияда жылу мен электр энергиясын құрамдастырылған өндіру үшін AER газдандыру негізінде қуаты 10 МВт электр станциясын салу жоспарланған. Зауыт биоотын өндірісі бойынша зерттеулер мен әзірлемелерге арналған платформа ретінде, атап айтқанда Гюссингтегі [36] зауытқа ұқсас H<sub>2</sub> және СТГ қызмет етуі тиіс. Сүрек отынына бағаның күрт өсуіне байланысты жоба экономикалық себептер бойынша шығарылды [37].

#### 2.3.4.3 MILENA газдануы

- Газдандыру және жағу бір колоннада біріктірілген
- Газдан су конденсациясы температурасынан жоғары майды тазалау шайырды кетіру әдеттегі технологиясы ретінде
- Био СТГ технологиялық тізбегі пилоттық ауқымда көрсетілді.
- Қысымды арттыру біртіндеп арттыру үшін қарастырылады.

Нидерланды Энергетикалық зерттеулер орталығы (НЭЗО) пилоттық масштабта MIIENA жанама газдандыру технологиясы негізінде Био-СТГ өндірісін көрсетті (кіру 0,8 МВтт). FICFB газ генераторымен салыстырғанда негізгі айырмашылық – жағу және газдандыру бір колоннада біріктірілген. Биомасса пиролизге ұшырайды және жартылай ішкі сақиналы кеңістікте жалған көрінген қабатта бумен газдандырылады. Көмірді қажетті жылу беру үшін газдандыру реакторын қоршаған колоннаның төменгі бөлігіндегі ауамен жағады. НЭЗО HCV тобымен бірлесе отырып, Алкмарда MILENA технологиясы негізінде Био-СТГ өндіруге арналған сүрек қалдықтарын газдандыру бойынша қуаты 12 МВт зауыт салуды жоспарлап отыр. Зауыт бу циклына қосылған қазандықты пайдалана отырып, экологиялық таза электр энергиясын өндіру үшін тазартылған газ тәрізді өнімнің негізгі бөлігін пайдаланатын болады, ал екінші дәрежелі газ тәрізді өнім ағыны Био-СТГ деңгейіне дейін артады. Зауыттарды іске қосу 2014 жылға жоспарланған. Технологиялық үрдісінің сұлбасы Био-СТГ негізделген технологиялар MILENA, 2.15- кестеде көрсетілген. Қолданылатын метандау технологиясы қозғалмайтын қабаты бар көп сатылы технология болып табылады. Бұл процесті кеңейту үшін НЭЗО бір бағананың конструкциясына байланысты газдандырылған реактордағы қысымның жоғарылауы мүмкін деп санайды [39].


**2.15-СУРЕТ**. BioSNG MILENA процесінің оңайлатылған сызбасы ([38] алынған). Ван дер Мейден С.М. және т.б. 2009 кітабынан бейімделген.

# 2.3.4.4 Batelle/Silvagas газдануы

- 40 МВт, кіру арқылы көрсетілді.
- Атмосфералық газдандыру.

Құрама Штаттарда әзірленген атмосфералық жағдайларда Rentech–Silvagas (бұрынғы FERCO Silvagas) жанама газдандыру процесі DFBG газдандыру тұжырымдамасы болып табылады. Бастапқыда ол 1970-ші жылдардың аяғында биомассаның энергетика бойынша АҚШ бағдарламасы аясында Batelle Columbus зертханасында әзірленген. Бұл процесс 2000-2002 жылдар ішінде Берлингтондағы ЖЭО-да 40 МВт<sub>т</sub>-ға жуық жобалық шкала кезінде сәтті көрсетілді, ол тіпті қазандықта бірлесіп жағу үшін өнімдік газды пайдалана отырып, неғұрлым төмен жылу шығару қабілеті кезінде 60 МВт<sub>т</sub>-ға жуық жылу қуатымен жұмыс істеді. Алайда, мұнайды қайта өндеу үдерісіндегі отын синтезі бойынша қызмет туралы хабарланбайды [40].

# 2.3.4.5 Чалмерстің жанама газдандырғышы

- Толық өтпелі қазандарды жаңғырту тұжырымдамасы
- Тек зерттеуге арналған газификатор.

Чалмерсті жанама газдандырғыштың тұжырымдамасын негіздеу циркуляциялық контурға газдандырылған реакторды қосу жолымен жалған жағылған қабаты бар қазіргі қазандықтарды жаңғырту болып табылады. Су құйылған төсек қазандықтары бүкіл әлемде кең таралғандықтан, бұл «жаңадан тұрғызылатын, оқшауланған газтандырғыштарға үнемді балама». Қосылатын газ генераторының мөлшеріне байланысты нәтиже жанама газ генераторына немесе жылу, энергия және газ ала отырып, полигенерация қондырғысына ұқсайды. Тұжырымдамасы көрсетілді, 2007 жылы қазандықтағы Чалмерс қуаттылығы 12 МВт, онда газификатор қуаты 2 МВт болатын кіріктірілген көмегімен екі контурлы тығыздау циркуляциясына материалдың ыстық қабатының (2.16-сурет) [41, 42]. Газификатор тек қана зерттеуге арналған және қазіргі уақытта отын өндіру жоспарланбайды; оның орнына тазартылмаған газ қазандыққа оралып, жағылады. Газификатор 15 000 сағаттан астам жұмыс істеді және қазандықтың жұмысқа қабілеттілігіне кері әсер ететіні туралы хабарланбайды.

# 2.3.4.6 Жылу құбырларын реформаторы

- Шағын және орта процестер (<10 МВт<sub>т</sub>).
- 4 барға дейінгі қысыммен жұмыс істеу дәлелденген.
- Жылу беруге арналған жылу құбырларындағы сұйық металл.

Газдандыру және жану камераларын толығымен бөлетін жанама газдандыру тұжырымдамасы – бұл Мюнхен техникалық университетінде әзірленген және Agnion Energy Inc лицензияланған жылу құбырларына

арналған реформер (HPR). [49]. Газдандыру үшін жылу газдандыру камерасына (реформер) сұйық металдармен (натриймен) толтырылған жылу түтіктері арқылы беріледі. Технология шағын және таратылған жүйелерге арналған. Газдандыру процесінің қысымын 4 бар арттыру мониторинг бағдарламасы барысында сәтті жүзеге асырылды. Технология қуаты 500 кВт пилоттық қондырғыда және 1,3 МВт масштабтағы биомассадағы коммерциялық ЖЭО-да көрсетілді. Жалпы алғанда, биоотынның орталықсыздандырылған синтезі және атап айтқанда, Био-СТГ жарияланған нысаналы процесс болып табылады. Био-СТГ өндіруге арналған тұжырымдамалық зерттеуде салқын газдың тиімділігі ηсh,IHV 68% 1,3 МВт, кіру шкаласы үшін анықталды. НРR базалық құрылымы және СТГ процесс тұжырымдамасы 2.17-суретте көрсетілген.



**2.16-СУРЕТ.** Газдандырғышпен қосымша жабдықталғаннан кейін СҒВ Чалмерс қазандығының сызбасы.

Wood roll деп аталатын НР ұқсас процесс тұжырымдамасы Corvus Energy лицензияланған. Технологияда пиролиздік газдың жанып жатқан бөлігіне берілетін кептіруге арналған жылумен – пиролизді кептіру және газдандыруды –газдандырудың барлық кезеңдері үшін жеке резервуар пайдаланылады. Пиролиздік газдың қалған бөлігі газдандыру камерасына тиелген бір контурлық рекуперативті жанарғыларда газдандыру үшін жылуды қамтамасыз ете отырып жағылады. Пиролизден қалған жартылай кокс бумен газдандырылады, синтезотын синтезіне жарамды азот жоқ газ. Әр түрлі ішкі процесстерді бөлу температураның тиісті деңгейлерінде жылуды бөлуге мүмкіндік береді, жоғары тиімділікпен процесске теориялық мүмкіндік береді (2.7-суретті қараңыз). Кепингте, Швеция, 2014 жылғы маусымда пайдаланудың шамамен басталуымен әкті күйдіру үшін пешке отын газын беру үшін қуаты 5 МВт қондырғы пайдалануға берілді [45].



**2.17-СУРЕТ.** Жылу құбырларының реформингіне негізделген Био-СТГ үрдісінің тұжырымдамасы ([43, 44] негізінде). Ақпарат көзі: Gallmetzer 2012 [43]. Спрингер баспасының рұқсатымен қайта басылды.

#### 2.3.5 Гидрогаздандыру және каталитикалық газдандыру

#### 2.3.5.1 Гидрогаздандыру

- Метандаудың келесі сатысындағы қажеттілік жоқ
- Сутегінің ішкі генерациясымен газдандырудың екі сатылы тұжырымдамасы.

Гидрогаздандыру кезінде көмірдің метанға стехиометриялық айналуы 2.1-суретке сәйкес жалпы реакция негізінде көміртегі шикізатының сутегімен метанға тікелей реакциясына бағытталған.

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \tag{2.10}$$

Rheinbrauun AG 2.18-суретке көрсетілгендей, BBT газдандырғышының негізінде көмірді гидрогаздандырулау процесі үшін техникалық жобаны әзірледі. Газдандыру процесі жалған жағылған қабаты бар екі реакторда жүргізіледі. Жоғары қабат көмірді газдандыру үшін жалғанжағылған агент ретінде сутегін пайдаланады, метанмен байытылған ағын өндіреді, ол СТГ сапасына дейін артады. Криогенді сепарация реакторға сутегін рециркуляциялау үшін қолданылады. Сутегі генерациясы гидрогаздандырудан қалған көмірді, сондай-ақ бу мен оттегінің қоспасын пайдалана отырып, төменгі жалған қабаты бар реакторда жүзеге асырылады. Метан реформингі гидрогаздандыру реакторына түсетін газ ағынында сутегінің қалаулы шоғырлануына қол жеткізу үшін пайдаланылады. Осыған ұқсас тұжырымдамалар әзірленді және сыналды, мысалы, Hydrane немесе Hygas газификаторы, соңғысын газ технологиясы институты (қазір Gas Technology Institute; ГТИ) әзірледі. Гидранттың газ генераторы үшін көмір шикізатындағы көміртегінің 50%-ға жуығы сутегіні өндіру үшін қажет, ал газдандырудың бірінші реакторынан шығатын еңсерілмейтін көміртегінің 35%-ға жуығы гидрогаздандыру кезеңінде айырбасталады [46].



2.18-СУРЕТ. Газдандыру негізінде көмірден СТГ Rheinbraun АG гидрогаздандырулау процесі ([3] қайта суреттелген). Ақпарат көзі: Вудкок, 1987 [3]. Эльзивиэр Еххоп көмірін қаталитикалық газдандыру процесінің сұлбасы ([47]). Ақпарат көзі: Галлахер, 1980 [47]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды. басылымының рұқсатымен шығарылды.

42





# 2.3.5.2 Каталитикалық гидрогаздандыру

- Төмен температурада газдандыру (шамамен 700°С) метанның жоғары шығуына әкеледі.
- Келесі метанданудың қажеті жоқ.
- Әлсіз қышқыл калий тұздары көмірді газдандыру катализаторы ретінде дәлелдеді.

Көмірді каталитикалық газдандырудың ең жарқын мысалы катализатор ретінде сілтілі металдар тұздарын пайдалана отырып, жалған жағылған қабатқа көмірден СТГ өндіру бойынша Еххоп процесі болып табылады. 2.19-сурет процестің базалық сызбасын бейнелейді. Пилоттық масштабта өңдеу кезінде сәйкестендірілген қолайлы катализаторлар калий гидроксиді (K<sub>2</sub>S), калий карбонаты (K<sup>2</sup>CO<sub>3</sub>) және калий сульфиді (K<sub>2</sub>S) болды. Катализатордың негізгі әсері газ фазасының жылжуын және метандау реакцияларын ынталандыру болып табылады [46], сондай-ақ бу газдандырудың жылдамдығын арттыру болып табылады [47]. Көміртектің жұмыс режиміне айналуының салыстырмалы жылдамдығы 925°С стандартты газдандырғышта каталитикалық газдандыруды орнату үшін 700°С жұмыс температурасында алынуы мүмкін. Бұл тепе-теңдікке сәйкес метанның шығуына қолайлы (2.2-сурет). Метандау сатысы мұнайды қайта өндеу процесінде талап етілмейді, бірақ СТГ құбыржолының сапасын алу үшін көміртегі мен сутегінің моноксидін жою үшін газды жаңғырту (газификаторға рециркуляцияланады) және қышқыл газдарды (көміртегі диоксиді, күкіртті сутегі) жою үшін талап етіледі.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Higman C, van der Burgt MJ. Gasification, 2nd edn. Gulf Professional Publishing/ Elsevier, oxford, uK, 435 pp.; 2008.
- Phyllis database for biomass and waste: ECN; 2013 [2013-08-01]. Available from: http://www.ecn.nl/phyllis2/ (accessed 12 December 2015).
- [3] Woodcock KE, Hill VI. Coal gasification for SNG production. *Energy*. **12**(8/9):663–687; 1987.
- [4] Mozaffarian M, Zwart RWR. Production of Substitute Natural Gas by Biomass Hydrogasification. Proceedings of First World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. pp. 1601–1604; 2000.
- [5] Koppatz S, Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H, Marquard-Moellenstedt T, Specht M. H<sub>2</sub> rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO<sub>2</sub> absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology* **90**(7/8):914–921; 2009.
- [6] Gassner M, Vogel F, Heyen G, Maréchal F. Optimal process design for the polygeneration of SNG, power and heat by hydrothermal gasification of waste biomass: Process optimisation for selected substrates. *Energy and Environmental Science* **4**(5):1742–1758; 2011.
- [7] Waldner MH, Vogel F. Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44**(13):4543–4551; 2005.
- [8] Vogel F, Waldner MH, Rouff AA, Rabe S. Synthetic natural gas from biomass by catalytic conversion in supercritical water. *Green Chemistry* **9**(6):616–619; 2007.
- [9] Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho I, Gómez-Barea A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science* **37**(5):611–630; 2011.
- [10] Lind F, Israelsson M, Seemann M, Thunman H. Manganese oxide as catalyst for tar cleaning of biomassderived gas. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2**(2):133–140; 2012.
- [11] Heyne S, Thunman H, Harvey S. Exergy-based comparison of indirect and direct biomass gasification technologies within the framework of Bio-SNG production. *Biomass Conversion and Biorefinery* 3:36–42; 2013.
- [12] Harris DJ, Roberts DG. *Coal Gasification and Conversion*. In: Osborne D (ed.) The Coal Handbook: Towards Cleaner Production, 2. Woodhead Publishing, London, pp. 427–454; 2013.
- [13] Li C. Current Development Situation of Coal to SNG in China. IEA workshop, Peikin, China; 2014.
- [14] ThyssenKrupp. Uhdes PRENFLOTM-Verfahren wird für gemeinsames Forschungs- und Entwicklungsprojekt BioTfueL in Frankreich ausgewählt. Available from: http://www.thys- senkrupp.com/de/presse/art\_detail.html &eid=TKBase\_1267695470819\_934277290 (accessed 12 December 2015).
- [15] Bioliq. Home page. Available at: www.bioliq.de; 2012 (accessed 12 December 2015).
- [16] Cliff Keeler Tl. POSCO Gwangyang Project for Substitute Natural Gas (SNG). POSCO, Gwangyang; 2010.
- [17] Sharman RB, Lacey JA, Scott JE. The British Gas/lurgi Slagging Gasifier: A Springboard Into Synfuels. British

Gas, London; 1981.

- [18] Uhde T. Gasification Technologies. ThyssenKrupp Uhde, p. 24; 2012.
- [19] Lambertz J, Brungel N, Ruddeck W, Schrader L. Recent Operational Results of the High-Temperature Winkler and Hydrogasification Process. Conference on Coal Gasification Systems and synthetic Fuels for Power Generation, San Francisco, CA. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA; 1985.
- [20] VarmlandsMetanol AB. Uhde Gasification Selected for World's First Commercial Biomass-to-Methanol Plant for VarmlandsMetanol AB. VarmlandsMetanol AB, Hagfors, Sweden.; 2012.
- [21] Ståhl K. The Värnamo Demonstration Plant A Demonstration Plant for CHP Production, based on Pressurized Gasification of Biomass. Demonstration programme 1996–2000. European Commission, Swedish Energy Agency, Sydkraft AB, Stokholm; 2001.
- [22] Ståhl K, Waldheim I, Morris M, Johnsson u, Gårdmark I. Biomass IGCC at Värnamo, Sweden Past and Future. GCEP Energy Workshop. Stanford, uSA; 2004.
- [23] Hannula I, Kurkela E. Biomass Gasification IEA Task 33 Country Report Finland. IEA Task 33 Meeting. Istanbul, Turkey; 2012.
- [24] Patel J, Salo K, Horvath A, Jokela. ANDRITZ Carbona Biomass Gasification Process for Power and Bio Fuels. 21st European Biomass Conference and Exhibition, ETA–Florence renewable Energies, Copenhagen; 2013.
- [25] Fredriksson Möller B, Ståhl K, Molin A. Bio2G A Full-scale Reference Plant for Production of Bio-Sng (Biomethane) Based on Thermal Gasification of Biomass in Sweden. 21<sup>st</sup> European Biomass Conference and Exhibition. ETA-Florence renewable Energies, Copenhagen, Denmark; 2013.
- [26] Hofbauer H, Rauch R, Loeffler G, Kaiser S, Fercher E, Tremmel H. Six Years Experience with the FICFB-Gasification Process. 12<sup>th</sup> European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. ETA, Amsterdam, netherlands, pp. 982–985; 2002.
- [27] Rauch R. Biomass Steam Gasification A Platform for Synthesis Gas Applications. In: Agency IE (ed.). IEA Bioenergy Conference, Vienna. International Energy Agency, Vienna; 2012.
- [28] Bio- SNG. Bio- SNG Demonstration of the Production and Utilization of Synthetic Natural Gas (SNG) from Solid Biofuels. Bio-SNG Project TREN/05/FP6EN/S07.56632/019895, Bio-SNG, Malmo, Sweden; 2009.
- [29] Rehling B, Hofbauer H, Rauch R, Aichernig C. BioSNG process simulation and comparison with first results from a 1-MW demonstration plant. *Biomass Conversion and Biorefinery* 1(2):111–119; 2011.
- [30] Pfeifer C, Puchner B, Hofbauer H. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Science* **64**(23):5073–5083; 2009.
- [31] repotec *Renewable Power Technologies 2013.* Available from: http://www.repotec.at/ inde2.php/technology. html (accessed 14 december 2015).
- [32] GoBiGas. *GoBiGas Gothenburg Biomass Gasification*. Göteborg Energi AB; 2012. Available from: http://gobigas.goteborgenergi.se/En/Start (accessed 14 December 2015).
- [33] Gunnarsson I. *The GoBiGas Project*. International Seminar on Gasification Gas Quality, CHP and new Concepts. Swedish Gas Center, Malmö, Sweden; 2011.
- [34] Mambré V. *The GAYA Project*. International Seminar on Gasification Feedstock, Pretreatment and Bed Material. Swedish Gas Centre, Göteborg; 2010.
- [35] Perrin M. Biomass Gasification Technology as an Opportunity to Produce Green Gases the GDF SUEZ Vision. International Seminar on Gasification – Process and System Integration. Swedish Gas Technology Centre ltd, Stockholm; 2012.
- [36] Marquard-Möllenstedt T, Specht M, Brellochs J, et al. Lighthouse Project: 10 MWth Demonstration Plant for Biomass Conversion to SNG and Power via AER. 17th European Biomass Conference and Exhibition. ETA-Florence renewable Energies and WIP- renewable Energies, Hamburg; 2009.
- [37] Bomm M. The "Lighthouse" Tipped Over. Südwest Presse, dusseldorf, Germany; 2011.
- [38] Van der Meijden CM, Veringa HJ, Vreugdenhil BJ, Van Der Drift A, Zwart RWR, Smit R. Production of Bio-Methane from Woody Biomass. Energy research Centre of the Netherlands, report ECN-M-09-086, Contract ECN-M-09-086, Energy research Centre of the Netherlands, Petten, Netherlands; 2009.
- [39] van der Meijden CM, Könemann JW, Sierhuis W, van der drift A, Rietveld G. Wood to Bio-Methane Demonstration Project in the Netherlands. 21st European Biomass Conference and Exhibition. ETA-Florence renewable Energies, Copenhagen, Denmark; 2013.
- [40] Paisley MA, Ooverend RP, Welch MJ, Igoe BM. FERCO's Silvagas Biomass Gasification Process Commercialization Opportunities for Power, Fuels, and Chemicals. Second World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, ETA- Florence and WIP-Munich, Rome, Italy; 2004.
- [41] Larsson A, Seemann M, Neves d, Thunman H. Evaluation of performance of industrial-scale dual fluidized bed

gasifiers using the Chalmers 2–4-MWth gasifier. Energy and Fuels 27(11):6665–6680; 2013.

- [42] Thunman H, Seemann MC. *First Experiences with the New Chalmers Gasifier*. Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Tsinghua University Press, Beijing; 2009.
- [43] Gallmetzer G, Ackermann P, Schweiger A, et al. The agnion heatpipe-reformer operating experiences and evaluation of fuel conversion and syngas composition. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2**(3):207–215; 2012.
- [44] Gröbl T, Walter H, Haider M. Biomass steam gasification for production of SnG Process design and sensitivity analysis. *Applied Energy*. **97**:451–461; 1012.
- [45] Cortus Energy. *Home page*; 2013. Available from: http://www.cortus.se (accessed 16 August 2015).
- [46] Probstein RF, Hicks RE. *Hydrogasification and Catalytic Gasification. Synthetic Fuels.* McGraw-Hill. new York, pp. 189–201; 1982.
- [47] Gallagher Jr JE, Euker Jr CA. Catalytic Coal Gasification For SNG Manufacture. *International Journal of Energy Research* 4(2):137–147; 1980.
- [48] Neste Oil Corp. Neste Oil and Stora Enso to end their biodiesel project and continue cooperation on other bio products. Press release, Neste Oil Corporation; 2012. Available from: www.nesteoil.com (accessed 16 August 2015).
- [49] ENTRADE Group. Agnion Energy Inc. is currently subject to insolvency proceedings and the ENTRADE Group acquired all shares in May 2013. Press release, ENTRADE Group; 2013. Available from: http://biomassmagazine. com/articles/9051/the-entrade- group-to-acquire-agnion-energy/ (accessed 22 August 2013).

# **Л** ГАЗ ТАЗАЛАУ

# Урс Райнер

# 3.1 КІРІСПЕ

Биомассаның немесе көмірдің термохимиялық конверсиясы газдандыру жолымен негізінен H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> және C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> сияқты газдар, сондай-ақ көміртекке бай қатты бөлшектер шығарады. Қарамай, күкірт қосылыстары, сілтілер, галогенидтер, азот қосылыстары және микроэлементтер сияқты қоспалар да биомассадан алынған өнімді газдарда да болады. Қатты бөлшектер, қарамай және ластаушы заттар мұнайды қайта өндеу кезеңінде қолданылатын катализаторлар іштен жану қозғалтқыштары немесе газ турбиналары сияқты жабдықтардың өнімділігін төмендетеді. Газды тиімді және пәрменді тазарту қоспаларды нақты кейінгі қолданулармен берілген қолайлы деңгейге дейін төмендету үшін қажет.

Газдандыру технологиясына және пайдалану шарттарына байланысты генераторлық газда ластаушы заттар мен микроэлементтердің қосылыстары әртүрлі болады [1-3]. Қоспалардың жеті тобын таңдауға болады:

- 1. Қатты бөлшектер,
- 2. Қарамай,
- 3. Құрамында күкірт бар қосылыстар,
- 4. Галогенидтер,
- 5. Сілтілік,
- 6. Құрамында азот бар қосылыстар,
- 7. Басқалар.

Газдандыру жүйесіне түсетін қоспалардың саны шикізатқа байланысты. Көмір құрамында шөп немесе сүрекке қарағанда орташа күкірт (S) бар [4]. Күкірттің органикалық қосылыстарының жоғары мөлшері сүрек түйіршіктеріне (қабықсыз) қарағанда шөптен алынған генераторлық газға арналып анықталды [5]. Бұл сүректің қабығы оқпанның өзегіне қарағанда органикалық күкіртке аса бай [6]. Сілтілер, галогенидтер және азот сүрек немесе көмірге қарағанда шөпте кең таралған [4].

Газдандыру технологиясы мен пайдалану шарттары генераторлық газда табылуы мүмкін ластаушы заттардың сипаттамаларына әсер етеді. Газдандырғыштан шығатын температуралар ең жоғары болып табылатын газдандырғыш жүйелерінде шайырдың ең аз мөлшерін (0 г м-3 жуық) анықтауға болады. Қозғалмайтын қабаты бар және төмен температуралы модификацияланған газификаторлар шығыста төмен ағысы бар қозғалмайтын қабаты бар газификаторларға қарағанда (0,01–6,0 г м<sup>-3</sup>) көп мөлшерде қарамай (10–150 г м<sup>-3</sup>) өндіріледі, мұнда генераторлық газдар газификатордан шыққанға дейін жану аймағы өтеді. Ауаның отынға (лямбда-мән) қатынасы төмен болған кезде жоғары қатынаспен салыстырғанда қарамайдан көп өндіріледі [5, 8-12].

Мұнайды қайта өндеу қондырғылары өндірілетін газдың белгілі бір сапасын талап етеді. Сүзгілерді қоспағанда, газдандырғыштан кейін орналасқан кез келген жабдық бітеусіз немесе бітелуден өнімділіктің жоғалуынсыз қатты бөлшектердің белгілі бір дәрежесіне ғана төтеп бере алады. Әсіресе кеуекті қабаттар, бөлшектер (микроннан субмикронға дейін), сонымен қатар газ турбиналары қатты бөлшектермен зақымдалған. Ішкі жану қозғалтқыштары мен газ турбиналары күкірт сияқты каталитикалық жәшіктерге анағұрлым төзімді, бірақ натриймен (Na) немесе калиймен (K) үйлесуі турбинаның қатты коррозиясына әкелуі мүмкін [4]. Метандау, сұйық отын синтезі және отын элементтері катализаторларында пайдаланылатын Никель (Ni), мыс (Cu), кобальт (Co) немесе темір (Fe) күкіртпен улануға бейім.

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым.

Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

# 3.2 ҚОСПАЛАР

## 3.2.1 Қатты бөлшектер

Қатты бөлшектер газдандыру процесінің салдарынан алынған газда әрдайым бар. Олар жабдықтың ластануын, эрозиясын және коррозиясын тудыруы мүмкін. Бөлшектерге әсер етпейтін биомассаны (жартылай кокс, күйе) және органикалық емес қосылыстарды (күлді) қосады, бірақ егер олар газ генераторының қабатында қолданылса, қабат материалын немесе каталитикалық белсенді материалды (тұтас бөлшектер немесе үйкеліс өнімдері) қамтуы мүмкін. Газдандырудың тиімді технологиялары алынған газда жартылай кокстың аз мөлшерін қалдырып, көміртекті 99%-ға дейін конверсиялау тиімділігіне қол жеткізеді. Өңделмеген сүрек құрамында 2 мас. % дейін бар. Ал ауыл шаруашылығы қалдықтары 20 мас. % дейін болуы мүмкін. Биомассадан шыққан күл негізінен K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Cl және P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> тұздарынан тұрады. Жұмыс температурасы қатты бөлшектердің саны мен құрамына әсер етеді. Қосылыстың температурасына байланысты газ тәрізді, сұйық немесе қатты түрде (мысалы, сілті) болуы мүмкін. Бөлшектер өлшемдері микроннан (мкм) субмикронға дейін өзгереді. Қатты бөлшектердің шығарындылары белгілі бір өлшем мен деңгейдің көмегімен реттеледі (мысалы, РМ10 аэродинамикалық диаметрі 10 мкм кем бөлшектерге жатады).

Келесі технологиялар ең жоғары жұмыс температурасы бойынша реттелген бөлшектерді жою үшін қолданылады: дымқыл скрубберлер, электр сүзгілері, циклондар, тосқауыл сүзгілері. 99,999%-ға дейін сүзгілеу тиімділігі барьерлік сүзгілердің (мысалы, керамикалық сүзгіш элементтердің) көмегімен жетеді.

# 3.2.2 Қарамай

Қарамай конденсацияға, күйенің пайда болуына немесе каталитикалық белсенді орталықтарды немесе сорбциялық материалдарды тежеуге байланысты жабдыққа зақым келтіруі мүмкін. Генераторлық газдағы газдардың мөлшері газдандыру технологиясына, жұмыс температурасына, бу мен көміртегінің арақатынасына және газ генератордағы катализаторларды қолдануға байланысты. Қарамайдың мазмұны бір ретке дейін өзгеруі мүмкін [7]. Электр энергиясын түрлендіру жүйесіне байланысты гудрондарды отын ретінде қарастыруға болады (мысалы, қатты тотықты отын элементі; SOFC) [14].

Газификаторлар үшін сынамаларды іріктеудің қатаң шарттары өндірілетін газдың тиісті сипаттамаларымен жиі сәйкес келмейді. Бөлшектер сүзгілері және газ салқындату жиі қажет, бұрын суыту немесе шайыр түрлерін өлшеуге болады. Газды тазалауға арналған құрылғылар сынама алу нүктесінің алдында генераторлық газдағы қарамайдың құрамына қатысты әдеби деректерді салыстыру кезінде мұқият қаралуы тиіс. «Қарамай хаттамасы» деп аталатын қарамай қосылыстарын іріктеу мен талдаудың стандартталған әдісін білдіреді [15-17]. Үздіксіз онлайн-өлшеулер үшін іріктеудің балама әдісін Пол Шеррер институты әзірледі [18,19].

Қарамайдың көптеген анықтамалары бар және биомасса газификаторларында кездесетін гран қосылыстарының түрлері көп. Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы (НЭЗО) 50-ден астам жалпы қарамай қосылыстары туралы ақпараты бар ауқымды деректер базасын, сондай-ақ конденсация температурасын бағалау үшін есептеу рәсімдерін әзірледі [20]. «Қарамай хаттамасы» қарамайды «барлық көмірсутектер бензолға қарағанда молекулалық салмағы үлкен» ретінде анықтайды [16]. Деви және т.б. [21] қарамайдың бес түрлі кластарын анықтайды: 1-класс: Анықталмайтын GC, 2-класс: гетероциклді хош иісті қосылыстар, 3-класс: жеңіл хош иісті заттар (1 сақина), 4-класс: жеңіл ПАУ (2 немесе 3 сақина), 5-класс: ауыр ПАУ қосылыстары (4-7 сақиналар). Молекулалардың күрделілігін негізге ала отырып, Милне және т.б. қарамайды алғашқы, қайталама, алкильные үшінші және конденсацияланған үшінші шайыр ретінде топтастырады [8].

Биомассаның газдандырғыштарының жоғары жұмыс температурасы кезінде қарамай термодинамикалық тепе-теңдік есептеріне сәйкес іс жүзінде жоқ [22]. Шектеулі өмір сүру уақыты және баяу конверсия қарамайдың болу себептерінің бірі болуы мүмкін.

Генераторлық газдағы қарамайдың мөлшерін жою немесе азайтудың үш әдісі бар: физикалық жою, каталитикалық емес ыдырау және каталитикалық ыдырау.

#### 3.2.3 Күкірт қосылыстары

Күкірттің қосылыстары металл беттерін ажыратады [23], ал жағу кезінде тотығу нәтижесінде күкірт диоксиді (SO<sub>2</sub>), реттелетін ластаушы түзіледі. Күкірттің аздаған концентрацияларында да құрамында Ni, Cu, Co немесе

Fe бар катализаторлар үшін у ретінде белгілі. Ең көп тараған байланыс – H<sub>2</sub>S, содан кейін COS қажет. Күкірті бар көмірсутектерді жиі елемейді, бірақ олардың сомасы күкірттің жалпы концентрациясының елеулі үлесін құрауы мүмкін. Өнімді газдарда табылған күкіртті гудрондар болып осы болып меркаптандар, тиоэфирлер, дисульфидтер, тиофендер, бензотиофендер және дибензотиофендер табылады [5].

H<sub>2</sub>S массалық десульфурациясы дымқыл скрубберлермен немесе сорбциялық материалдармен орындалуы мүмкін. Осы уақытқа дейін сорбциялық материалдарды алынатын газдан H<sub>2</sub>S-ны млн<sup>-1</sup> деңгейіне дейін жою үшін ғана пайдалануға болады, бірақ күкірт гудроны сияқты күкірттің басқа қосылыстары үшін емес. Демек, H<sub>2</sub>S басқа күкірттің басқа түрлері алынған газдың десульфурациясын қамтамасыз ету үшін H<sub>2</sub>S түрлендіру керек.

## 3.2.4 Галоидті қосылыстар

Галогенидтер негізінен биомассаның газ тәрізді өнімдеріндегі хлорлы сутегімен (HCl) және аз ғана дәрежеде - фторлы сутегімен (HF) және бромды сутегімен (HBr) ұсынылған. Галогенидтер жоғары температуралы коррозияны және катализатордың улануын туындататыны белгілі. Басқа қоспалармен HCl аммоний хлоридімен (NH<sub>4</sub>Cl) және натрий хлоридімен (NaCl) әсер ете алады, олар неғұрлым төмен температурада конденсацияланады, жабдықтардың ластануын туындатады. Галогенидтер генераторлық газдан ылғалды тазартумен немесе материалдарды сорбциялаумен жойылуы мүмкін.

## 3.2.5 Сілтілік қосылыстар

Биомассаның бастапқы шикізатында негізінен калий (К) және аз дәрежеде натрий (Na) бар. Генераторлық газдағы сілтілік қосылыстар хлоридтер (KCl, NaCl), гидроксидтер (KOH, NaOH) және сульфиттер (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) түрінде болады. Сілтілі металдардың қосылыстары қазандықтарда жентектелуін, турбина қалақтарының немесе жылу алмастырғыштардың коррозиясын және катализаторлардың зақымдануын тудырады.

Сілтілі тұздар 800°С-ден жоғары температурада буланады және 600°С-ден төмен температурада сүзу жолымен жойылуы мүмкін.

## 3.2.6 Азотты қосылыстар

Биомассадан алынған газдағы құрамында азот бар қосындылармен құрамында негізінен аммиак (NH<sub>3</sub>) және аз таралған цианды сутегі (HCN) бар, бірақ сондай-ақ, мысалы, пиридин (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) сияқты органикалық косылыстарды ескеру қажет. Термодинамикалық тепе-теңдік газдандыру температурасы кезінде N<sub>2</sub> қолайлы. Газ қозғалтқыштары мен турбиналарда болатын жоғары температураларда пайдаланылған газдардан алып тастауды қажет ететін азот оксидтері (NO<sub>x</sub>) пайда болуы мүмкін. Пайдаланылған газдардағы азот оксидтерін жоюдың қатаң құқықтық шектеулері мен қиындықтары жанғанға дейін жоюды қалаулы шешім етеді. Аммиак катализатор белсенділігін төмендетіп, катализатордың белсенді учаскелерінде адсорбциялануы мүмкін, сонымен қатар жоғары температуралы қатты тотықты отын элементі – ҚТОЭ отын ретінде қарастырылуы мүмкін.

Егер аммиакты алынған газдан алып тастау қажет болса, оның суда жақсы ерігіштігі дымқыл скрубберлерді төмен температураларда тиімді шешім етеді. Жоғары температураларда доломиттер, никель және темір негізіндегі катализаторлар сияқты шайырды ыдырату үшін пайдаланылатын ұқсас катализаторлары бар каталитикалық ыдырау ғана мүмкін.

#### 3.2.7 Басқа қосылыстар

Микроэлементтер сияқты басқа қоспалар биомассадан алынған газдан табылуы мүмкін. Микроэлементтер бастапқы шикізатта, сондай-ақ түрлі технологиялық блоктардың компоненттерінде пайда болады. Микроэлементтер саны жиі м.д. және кіші м. д. деңгейімен шектеледі [24, 25]. Магний (Mg), кальций (Са), қорғасын (Pb) және ванадий (V) сияқты кейбір қоспалар газ турбиналарының шөгінділерін және коррозиясын туындататыны белгілі. Мышьяк (As) және фосфор (P) сияқты микроэлементтер ҚТОЭ елеулі зақым келтіреді; кадмий (Cd) айтарлықтай шығынға алып келеді және өнімділігін, мырыш (Zn), сынап (Hg), сурьма (Sb) аз

дәрежеде жасуша тығыздығының қуатын нашарлатады [26-30]. Микроэлементтер басқа катализаторларға теріс ұзақ мерзімді әсер етеді деп күтілуде. Сорбциялық материал кейбір микроэлементтерді жою үшін пайдаланылуы мүмкін, бірақ одан әрі зерттеулер қажет.

# 3.3 СУЫҚ, ЖЫЛЫ ЖӘНЕ ЫСТЫҚ ГАЗБЕН ТАЗАЛАУ

Газды тазартудың әртүрлі технологиялары -60°С-ден қоршаған ортаның температурасына дейін және 1000°С-ге дейін қолданылады. Басқа анықтамаларға ұқсас [31], біз қоршаған орта температурасында немесе төмен температураларда жұмыс істейтін процестер үшін «суық газбен тазартуды», 100-ден 400°С-қа дейінгі температурада жұмыс істейтін процестер үшін «жылы газбен тазартуды» және 400°С-ден жоғары температурада жұмыс істейтін процестер үшін «жылы газбен тазартуды» және 400°С-ден жоғары температурада жұмыс істейтін процестер үшін «жылы газбен тазартуды» және 400°С-ден жоғары температурада жұмыс істейтін процестер үшін «ыстық газбен тазартуды» ұсынамыз.

Биомассаны газдандырудан алынатын газды ыстық газбен тазарту (ЫГТ) биомассадан электрге, синтетикалық табиғи газға (СТГ) немесе сұйық отынға айналдыру процесінің тиімділігіне айтарлықтай ұтысты қамтамасыз ететін жеткілікті перспективалы технология болып табылады. Процесті үлгілеумен ЫГТ генераторлық газды салқындату мен қыздырудан аулақ тиімділігін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді [32, 33].

# 3.3.1 В – IGFC газды тазартудың технологиялық тізбегінің мысалы

3.1-суретте биомассаны интеграцияланған газдандырумен (B-IGFC) отын ұяшығы бар процестер үшін температураның әртүрлі деңгейлерінде газды тазарту процестерінің үш түрлі жағдайы көрсетілген. Генераторлық газды отын элементінің көмегімен электр энергиясына электрохимиялық түрлендіру (мысалы, ҚТОЭ) мысал ретінде көрсетілген, бірақ газды тазарту процесі сондай-ақ сұйық отынды метандау немесе синтездеу сияқты катализаторлардың қатысуымен конверсиялаудың басқа процестеріне қолайлы.

**3.3.1.1 Суық газбен тазарту.** Суық газбен тазарту – газ тазартудың қазіргі заманғы деңгейі. Төмен температуралы газды тазалау үшін сүзу жүйесінің температуралық шектеулеріне сәйкес болу үшін генераторлық газды 400°С төмен температураға дейін салқындату қажет. Қарамай, бу және сілтілі аэрозольдердің сүзгіш блогынан кейін 10°С дейінгі температурада жұмыс істейтін шыңдау бағаналарында (сулы скруббер) конденсацияланады. Күкірт және оның басқа да түрлері суық абсорберлерде, мысалы, сулы скрубберлер (мысалы, Selexol, Rectisol) немесе қозғалмайтын қабаттарда (белсендірілген көмір, металл оксиді) жиналады. Қозғалмайтын қабаттарда (H<sub>2</sub>S) десульфурация үшін пайдаланылатын материалға байланысты температура ұлғайтылуы тиіс. Буды тұзсыздандырғаннан кейін конверсия бірлігі ретінде отын элементтері жағдайында қайтадан қосылуы тиіс және температура ҚТОЭ газының кірісінде талап етілетін температураға дейін қайтадан ұлғайтылуы тиіс.

**3.3.1.2 Жылы газбен тазарту.** Жылы газды тазалау мысалында B-IGFC технологиялық тізбегі көрсетілген. Сондықтан, генераторлық газды сүзу блогының алдында салқындату қажет емес. Фильтрлеу блогынан кейін генераторлық газ реформинг катализаторының талап етілетін температурасына қол жеткізу үшін ішінара каталитикалық тотығумен (СРО) қыздырылады. Реформинг катализаторы шайырлар мен күкіртті көмірсутектерді төмен молекулалы көмірсутектерге, СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O және H<sub>2</sub>S айналдыру үшін қолданылады. Тұзсыздандыру H<sub>2</sub>S сорбциялық материалды жою арқылы жүзеге асырылады. Егер сорбциялық материал ретінде мырыш оксиді (ZnO) пайдаланылса, температура 600°С төмен болуы тиіс. Катализатордың құрамында күкірт бар көмірсутектерді ыдырату қабілеті H<sub>2</sub>S жою үшін металл оксиді қабатымен бірге МГК пайдаланатын ұсынылатын технологиялық тізбек үшін алдын ала жасалатын шарт болып табылады. Құрамында күкірт жоқ қарамайдың конверсиясы екінші басымдыққа ие.



3.1-СУРЕТ. В-IGFC жүйелеріне немесе сұйық отынды метандау немесе синтездеу сияқты басқа да түрлендіру процестеріне арналған суық, жылы және ыстық газбен тазарту тізбектері. **3.3.1.3 Ыстық газбен тазарту.** Ыстық газбен тазарту (ЫГТ) - бұл әрі қарай зерттеуді талап ететін процестер тізбегі. Барлық технологиялық тізбек газ генератордың шығысындағы температурада жұмыс істейді. Генераторлық газды салқындату немесе жылыту қажет емес. Ыстық газ сүзгісі (ЫГС) 850°С дейінгі температурада жұмыс істейді. Риформинг катализаторының интеграциясы жұмыс құрылғылары арасындағы байланыстың арқасында жылудың жоғалуын болдырмауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, H<sub>2</sub>S және HCl сияқты ластануды жою үшін ЫГС жоғары температуралы сорбциялық материалдар қолданылуы мүмкін. ЫГС және риформинг катализаторы алдында сорбциялық материалдарды қосу реактивті ыстық газ сүзгісі деп аталады.

# 3.4 ГАЗ ТАЗАЛАУ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ

Газды тазарту технологиялары 3.2-бөлімде ұсынылған қоспалардың жеті тобының әрқайсысына ұсынылған.

# 3.4.1 Қатты бөлшектер

Газ тәрізді өнімнен бөлшектерді алып тастау келесі технологиялық қондырғыларды ластанудан қорғау үшін қажет. Биомассаны газдандырудан түсетін жоғары шаң жүктемесі және күлдің жабысқақ бөлшектері бөлшектерді жою технологиясына арналған күрделі шарттар болып табылады. Генераторлық газдағы бөлшектер саны, қолайлы жұмыс температурасы және сүзу тиімділігі бөлудің қолайлы технологиясын анықтайды.

Бөлшектерді жоюдың негізгі технологиялары осы тарауда ұсынылған. Көптеген технологиялардың негіздері жақсы белгілі және көптеген өнеркәсіптік процестер үшін қолданылады. Тосқауыл сүзгілері сүзгіш қабаттарды, қапты сүзгілерді және қатты сүзгілерді қамтиды. Олар қатты бөлшектер ағынын бөгейді, алынған газға ұсақ тесіктерден өтуге мүмкіндік береді. Кедергілік сүзгілерге қатысты қатты сүзгіш жүйелердің егжей-тегжейлі сипаттамасы беріледі, өйткені бұл – биомассаны түрлендіру үдерістерінің тиімділігіне айтарлықтай ұтысты қамтамасыз ететін көп перспективалы технология.

Бөліктерді жою технологияларының сипаттамаларына шолуды 3.1 кестеден табуға болады.

4			1				
		Сулы скруббер	Сепаратор	Электр сүзгіштер	Сүзгішті қабаттар	Қаптық сүзгіштер	Қатты сүзгіштер
Жұмыс температурасы [°C]		<100	<1000	<500	<870	<370	<1150
Қысымның өзгеруі [Ша]		100 - 1000	500-3000	30-400	1000-6000	600-2300	1000 - 10000
Тазартылмаған газдағы шаңның шоғырлануы [г м <sup>-3</sup> ]		<10	<1000	<50	<100	<100	<100
Тазартылған газдағы шаңның концентрациясы [	MT M <sup>-3</sup> ]	>10	>100	>25	<10	1-10	$\overline{\vee}$
Сүзгілеу дәрежесі		PM1	РМ5 (тиімд. РМ1)	PM5	PM3	PM1	PM0.5

_
7
3
5
õ
•
1
(°)
e construction de la constructio
<u> </u>
P
d
3
5
13
Ë
E
12
I
5
-
A.
Ĩ
2
2
5
Ĕ
9
2
9
X
•=
el
Ē
Y
Ie
5
-
ы
5
×.
Ť
ë

**3.4.1.1 Бөлшектерді жою үшін ылғалды скрубберлер.** Ылғалды скрубберлер алынатын газдағы қоспалардың әртүрлі түрлерін азайту үшін пайдаланылады. Басқа қоспалардың арасында олар алынған газды қатты бөлшектерден тазарту үшін пайдаланылуы мүмкін. Диаметрі 1 мкм кем бөлшектер жуу сұйықтығының тамшылары арқылы жойылуы мүмкін. Су – ылғалды скрубберлер үшін қолданылатын әдеттегі сұйықтық. Басқа сұйықтықтар келесі бөлімдерде сипатталған. Ылғалды скрубберлер – бұл қоршаған орта температурасында әдетте жұмыс істейтін сенімді және белгілі технологиялар. Жуу сұйықтығының суспензиясындағы бөлшектер бітелу қаупін арттырады. Әдетте пайдаланылатын Вентури скруббері қысымның 3000-20000 Па-ға төмендеуін тудырады. Пайдаланылған жуу сұйықтығын жою қымбат. Ылғалды скрубберлермен ластануды толық жою үлкен және, демек, қымбат бағандарды қажет етеді.

**3.4.1.2 Сепараторлар.** Сепараторларда генераторлық газдан қатты бөлшектерді бөлу үшін ортадан тепкіш күш қолданылады. Бұл – жасау және пайдалану үшін қарапайым, сенімді және арзан технология. Сепараторлар ірі бөлшектердің үлкен мөлшерін алып тастай алады және демек, бөлшектерді бөлу үшін бастапқы құрылғы ретінде және генераторлық газдан қабаттың материалын жою үшін жалғанжағылған қабаты бар газдандыру реакторларының көпшілігінің ажырамас бөлігі ретінде пайдаланылады. Жұмыс температурасы тек конструкциялық материалмен шектелген және 1000°С дейін жетуі мүмкін [38]. Бірнеше сепараторлар жинау тиімділігін арттыру үшін жүйелі түрде қосылуы мүмкін. 5 мкм артық өлшемдегі 90% артық бөлшектер 1000 Па қысымның ең аз ауытқуы кезінде сепараторлармен жойылуы мүмкін [39]. Тіпті жоғары өнімді сепараторлар жартылай кокс бөлшектері сияқты субмикрондық бөлшектерді биомассаны газдандырудан алып тастау үшін тиімсіз, бұл осы технологияның негізгі кемшілігі болып табылады [40].

**3.4.1.3 Электростатикалық сүзгілер.** Электростатикалық сүзгілер (ESP) күшті электр өрісін қолдана отырып, қатты бөлшектерді бөледі. Бөлшектер разрядты электрод пен потенциалдардың өте үлкен айырмасы бар коллекторлық электродтың арасында зарядталады. Иондалған бөлшектер коллекторлық электродқа қоныс аударады және жер бетінде шөгеді. Бөлшектер электрод коллекторынан кезеңді механикалық үрлеу (құрғақ ESP) немесе сұйықтықты бүрку (ылғалды ESP, әдетте су) жолымен жойылады. Ең көп таралған құрғақ ESP болып табылады, ол 500°С [41, 42] дейінгі температурада және 1000°С дейінгі зерттеу жобаларында жұмыс істей алады [43]. Бұл жағдайда, жұмыс істеу уақыты, жұмыс уақытының ұзақтығы және т.б. анықталады. Разрядтық электродтар әдетте қатты қаңқалы сымдар немесе пластиналар түрінде, ал коллекторлық электродтар - түтікшелер немесе пластиналар түрінде құрастырылады. ESP өнімділігі құрылғы геометриясы, қоса берілген кернеу, газ бен бөлшектердің меншікті электр кедергісі, сондай-ақ бөлшектердің өлшемі мен пішіні сияқты әртүрлі факторларға байланысты. Жоғары жұмыс температуралары тығыздыққа, тұтқырлыққа және меншікті кедергіге және ESP жұмысына әсер етеді. Жоғары жұмыс қысымы температуралық ауытқуларға қарсы тұра алады.

**3.4.1.4 Сүзгіш қабаттар.** Сүзгіш қабаттар саптама немесе түйіршікті сүзгілер деп аталады. Бұл – түйіршіктелген материалдарда қатты бөлшектерді ұстап тұратын терең сүзгілер. Каталитикалық белсенді материал немесе сорбциялық материал түйіршіктелген қабат материалына қосылуы мүмкін, бұл жоғары жұмыс температуралары мен жабысқақ және құрамында шайыр шаңды сүзу қабілеттілігінен басқа артықшылықтардың бірі болып табылады. Сүзгіш қабаттар қозғалмайтын немесе қозғалатын сүзгіш қабаттар ретінде жұмыс істейді. Соңғы қозғалмайтын қабаты бар қарапайым сүзгішпен салыстырғанда үлкен қиындық тудырады, бірақ үздіксіз жұмыс ұсынады. Қозғалмайтын қабаты бар сүзгілер қысымның белгілі бір құлауына жеткен кезде қайтадан тазартылады немесе жойылады. Сүзгіні регенерациялау, онымен жұмыс істеу және кәдеге жарату сүзгіш қабаттардың кемшіліктері болып табылады.

**3.4.1.5 Қап сүзгілері.** Қапты сүзгілерде талшықтан жасалған тоқыма мата сияқты икемді сүзгіш материалдар қолданылады. Сым қаңқалары мен тарату сақиналары тоқыма сүзгіш материалының төменгі механикалық беріктігінен тірек ретінде қажет. Егер сүзгілеу ортасынан қысымның белгілі бір ауытқуына кері қысым импульстерімен де, механикалық қозғалысымен де қол жеткізілсе, регенерацияға қол жеткізіледі. Синтетикалық талшықтар (полиэстер, полипропилен, полипептид) химиялық, термиялық және механикалық қасиеттерінің арқасында табиғи талшықтарды (жүн, мақта) алмастырды. Жұмыс температурасы полимерлі талшықтардың балқу температурасымен шектеледі. Органикалық емес талшықтар (керамика, шыны) олардың жоғары бағасына байланысты сирек қолданылады, бірақ 300°С жоғары температураларда жұмыс істеуге мүмкіндік береді [45]. Мысалы, 3М Nextel<sup>тм</sup> материалдардың химиялық және кремний оксиді ол 370°С дейін температураға төтеп бере алады [46]. Маталық материалдардың химиялық және физикалық қасиеттеріні шолуды басқа жерлерде табуға

болады [37, 47]. Икемді сүзгіш материалдар төмен температураларда қолдану үшін өнеркәсіпте қолданылатын ең көп таралған барьерлік сүзгіштер болып табылады.

**3.4.1.6 Қатты сүзгілер.** Үстіңгі жақтағы қатты бөлшектерді бұғаттайтын қатты сүзгілер кеуекті металл немесе керамикалық материалдардан жасалған, ал бұл уақытта генераторлық газ тесік арқылы өтуі мүмкін. Дәнді керамикалық сүзгіш шамдар кремний карбидінен (SiC), глиноземнен (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) немесе кордиериттен (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) дайындалады [48]. Фибро-керамикалық сүзгі шамдары негізінен алюмосиликатты талшықтардан (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) дайындалады. Сүзгіш шамдардың бетінде қосымша мембраналар (мысалы, муллит) сүзгілеуді және тазартуды жақсарту үшін қолданылуы мүмкін. Сілтілі газ фазасының керамикалық сүзгіш шамдары бар реакциялары сүзгінің қызмет ету мерзімін қысқартуы мүмкін. Дәндік керамикалық сүзгіш шамдары бар реакциялары дәнекерленген металл ұнтақтардан, дәнекерленген металл талшықтардан (мата емес) немесе металл маталардан жасалады. Термиялық және химиялық тұрақтылық болаттың қандай маркалары мен металл қорытпалары тұрақты металл сүзгіш шамдарды дайындау үшін пайдаланылуы тиіс екенін анықтайды. Тотығу және тотығу салдарынан металл сүзгіш шамдарды дайындау үшін пайдаланылуы таза металға қарағанда реакция өнімдерінің жоғары көлеміне байланысты болады.

Сүзгі шырақтары түріндегі қатты сүзгіш элементтер өнеркәсіпте қолданылады. Қатты бөлшектер сүзгіш шамның сыртқы жағында жиналып, сүзгіште тұнба пайда болады. Сүзгі білтесінің ішінен қарсы басу импульстері сүзу қабығын бетінен бөлу үшін пайдаланылады. Шам геометриясы ластану қаупін барынша азайту арқылы сенімді жұмысты қамтамасыз етеді. Шам сүзгіші диаметрі 6-дан 15 см дейінгі ұзындығы 3 м дейін болуы мүмкін. Сүзгілеу аймағының жоғары тығыздығы бар басқа геометриялар бар, мысалы, ұялы монолитті құрылым немесе көлденең ағыны бар сүзгі, бірақ олар өнеркәсіптік қолдану үшін қолданылмайды. Сондай-ақ сүзгіш түтіктің ішкі жағынан шаң жинайтын құрылымдар бар [43, 50, 51].

Сүзгіш элементтер тазартылмаған газ жағында сүзгіштің жабық шеті бар тік күйде қатты сүзгіштердің кәдімгі конструкцияларында орнатылады. Сүзгіш элементтер тазартылмаған газ және таза газ секторын бөлетін бөлгіш пластинада бір жағынан бекітілген. Механикалық беріктігі (сүзгіштің бұзылуы) бір жағынан бекітілген және жоғары температурада жұмыс істейтін қатты сүзгіш шамдар үшін кедергі болуы мүмкін. Сүзгілердің көлденең конструкцияларында қолданылатын сүзгіш элементтер тік конструкцияларға қарағанда қысқа. Сүзгі білтелері ашық, таза газ секторы мен қосымша тазалау секторын құру арқылы тазартылмаған газ секторының екі жағынан бекітілген. Керамикалық сүзгіш шамдарды екі жағынан бекіту механикалық тұрақтылықты арттырады және сүзгіні бұзу кедергі тудырмайды.

Күл мен күл бөлшектерінің жоғары құрамы сүзгіш элементтерді үнемі тазалауды талап етеді. Сүзгіш элементтер сүзгіш шөгіндісінен қарсы басу импульстерімен тазартылады. Сүзгі жұбы мен сүзгі бетін қарсы басу импульстерімен тазарты сүзгі жұбы мен сүзгі бетін қарсы басу импульстерімен тазалау тұрақты жұмысқа кепілдік беруі тиіс. Тұрақты сүзгі жұмысы ЫГС орнатуда тұрақты қысым ауытқуын білдіреді. Дегенмен, тазалау импульстері қысым импульстерінен кейін орналасқан жабдықты қорғау және энергия мен қосалқы ортаға шығындарды үнемдеу үшін барынша аз және қысымның аз болуы мүмкін ауытқуы кезінде болуы тиіс.

ЫГС тұрақты жұмысын қамтамасыз ету үшін, мысалы, қайта ағу қысымы, қайта сіңу газының көлемі, тазарту импульстерінің арасындағы уақыт аралығы және сүзу жылдамдығы сияқты әр түрлі параметрлерді оңтайландыру қажет. Сүзу жылдамдығы (м с–1) сүзгінің жалпы ауданына (м<sup>2</sup>) бөлінген тазартылмаған газдың шығынына (м<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>) тең. Бұл жағдайда сүзгіні қайта тазалауға жататын сүзгі секторындағы максималды қысым және кері қысым импульсі кезінде қысымды арттыру градиенті сүзгілеуші элементті тазартудың тиімділігін қамтамасыз ететін ең маңызды параметрлер болып табылады [52, 53]. Қысымның жоғарылау жылдамдығы (қысымның градиенті) тазалау жүйесінің, Сүзгіш элементтердің, сүзу жылдамдығының, сүзгі конструкциясының және тазарту қарқындылығының функциясы болып табылады. Тазалау қарқындылығы тазартылмаған газ секторы ішінде сүзгі білтесінің қысымының ауытқуына тең.

Сүзгіні үнемдеу және өнімділігі тұрғысынан сүзу және қайта тазалау механизмдерін барынша егжейтегжейлі түсіну өте маңызды [54]. Динамикалық қысымды өлшеу сүзгінің істен шығуын ерте анықтауға көмектеседі. Сүзгіштің келесі істен шығуы: ағу, бітеу, сүзгіш шамның бұзылуы, клапанның ақаулығы, сүзгі ауданының азаюы (дақты тазалау) және сүзгіш пораларының мөлшерін азайту (терең сүзу) сүзгіштің өнімділігін төмендетеді және пайдалану шығындарын арттырады. Сүзгіштің істен шығуының негізгі себептері сүзгі блогының конструкциясы, сүзгіш материалдың типі, сүзгі қабырғасының қалыңдығы мен беріктігі, пештің жылу кернеуі мен қалдық шөгуі болып табылады [51]. Сүзгіштің дұрыс жұмыс параметрлері, мысалы, жуу резервуарының қысымы, қақпақшаның ашылу уақыты және қайта тазалау интервалы сияқты сүзгі ауданының жедел азаюын және тесіктер мөлшерінің азаюын болдырмауы мүмкін. Сүзгі материалының кедергісін, күл мен бөлшектердің қасиеттерін, шаң жүктемесін, сүзу жылдамдығын және сүзгі құрылымын білу дұрыс жұмыс параметрлерін табуға мүмкіндік береді.

Биомассаны және IGCC процестерін газдандыру үшін қолданылатын қатты сүзгілердің көптеген мысалдары бар. Керамикалық сүзгілер туралы металл сүзгілер туралы көп ақпарат бар.

**3.4.1.7 Ыстық газды сүзу.** Ыстық газды сүзу (ЫГС) температурасы газ бен су конденсациясының температурасынан жоғары болып қалады. Бұның бірнеше артықшылықтары бар. Газсыздандыруды оның конденсация температурасынан жоғары өңдеу газсыздандырудың конденсациясына байланысты жабдықтың ластануын болдырмайды. Газдандыру процесіне байланысты ыстық газбен тазарту (ЫГТ) жолымен шыңдау колонналарындағы конденсациялардан құтылуға болады, генераторлық газға буды қайта қосу қажеттілігі жоқ. Будың құрамы су буымен реформалау үшін немесе каталитикалық процесс қондырғыларында күйенің түзілуін болдырмау үшін (мысалы, отын элементтерінде) сүзгіш блоктан кейін қажет. Бұдан басқа, шыңдау колонналарында сұйықтықтың ластануын болдырмауға болады, бұл энергия тиімділігін арттырады және қоршаған ортаға және шығындарға әсерін төмендетеді.

Ыстық газды сүзу (ЫГС) бөлшектермен жүктелген генераторлық газдың жылу алмастырғыштарына әсерін болдырмайды, себебі ыстық газды газдандырғыштардың шығу температурасы кезінде сүзуге болады. Газдандырғыштардың шығысындағы жоғары температуралар генераторлық газдағы күкірт пен сілтінің құрамын төмендету үшін ыстық газ сүзгісінің ішіндегі жоғары температуралы сорбциялық материалдарды қолдануға мүмкіндік береді [55]. Жоғары температуралар, мысалы, құрамында күкірт бар көмірсутектердің (күкірт гудрондары) және күкіртсіз гудрондардың төмен молекулалық көмірсутектерге және H<sub>2</sub>S каталитикалық түрленуі үшін қажет. Күкірт сутегі генераторлық газдың десульфурациясын аяқтайтын металл оксидтерінің тіркелген қабатымен адсорбциялануы мүмкін. Катализаторлар қатты бөлшектерден қорғалған ыстық газ сүзгісінен кейін пайдаланылуы мүмкін. Шаңсыз ортада каталитикалық құрылымдар, мысалы, монолитті арналар аз болуы мүмкін, бұл ықшам технологиялық қондырғыларды құруға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытқа дейін қарапайым жоғары температуралы сүзгіш қондырғылардың көпшілігі 450°С жоғары температура кезінде биомассаны конверсиялаудан шаңмен ұзақ мерзімді тұрақты жұмысты қамтамасыз ете алмады. Соңғы әзірленген байланысқан қысым импульсін (БҚИ) тазалау жүйесі осы шектеулерді жеңеді. БҚИ қайта байыту жүйесі әдеттегі импульс жүйелерімен салыстырғанда төмен қысым кезінде байытудың жоғары қарқындылығын қамтамасыз етеді [56, 57].

Ағынды-импульстік технологияда сүзгіш шамдардың «шоғырына» бағытталған жоғары қысымды жоғары жылдамдықты газ ағыны қолданылады. Әртүрлі құбырлар мен Вентури сорғыларының конструкциялары ағындағы газ ағынын оңтайландыру үшін қолданылады. Ағынның кинетикалық энергиясы сүзгіш шамның бойында статикалық қысымға түрлендірілуі тиіс. Ағыс баяулағаннан кейін статикалық қысым қалпына келтіріледі және кері қысымның қайталанған импульсі генерацияланады. Қайта өлшеудің неғұрлым төмен қарқындылығы ағынды импульстер технологиясын қолдана отырып, сүзгі-шамға кіре берісте өлшенеді. Барлық кәдеге жарату секторы БҚИ технологиясымен салыстырғанда қысымға бірдей ұшырамайды.

БҚИ технологиясында артық қысыммен барлық ректификациялық секторды белгілейтін газдың үлкен көлемі қолданылады. Газ ағыны жоқ және газ жылдамдығы дыбыс жылдамдығынан (М <1) төмен қалады. Қайта байытудың кері қысымының импульсі рециркуляциялық бөлікке тікелей байланысты. Шаю багының көлемі, жоғары жылдамдықты клапандардың диаметрі және рециркуляциялық сектормен қосылу барлық рециркуляциялық секторда қысымның тез артуын қамтамасыз ету үшін жеткілікті үлкен болуы тиіс. Жуу резервуарындағы қысым тазартылмаған газ секторындағы қысымнан 20000-100000 Па жоғары орнатылуы мүмкін, бұл ағынды импульспен салыстырғанда қайта толтырудың жоғары қарқындылығына жету үшін жеткілікті.

ЫГС және БҚИ комбинациясы биомассаны түрлендірудің бірнеше процестеріне арналған пилоттық қондырғылардың түрлі ауқымдарында сәтті орнатылды [58–60].

## 3.4.2 Қарамай

Генераторлық газдан қарамайды жою жабдықтың қарамайдың конденсациясымен ластануын және күйенің пайда болуын болдырмау үшін қажет. Қарамайдың төмен молекулалық көмірсутектерге айналуы, егер энергияның едәуір мөлшері алынған газда қарамай түрінде болса, қолайлы болып табылады. Энергия түрлендірудің соңғы жүйесінің түріне байланысты, қарамай отын ретінде қарастырылуы мүмкін.

Газсыздықты физикалық жою әдістері – бұл суық немесе жылы газбен тазалауға арналған нұсқалар. Олар 450 °С төмен температурада басталатын газ конденсациясына негізделген. Ыстық газбен тазалау нұсқалары

қарамай газ фазасында сақталатын каталитикалық және паталитикалық емес конверсия нұсқаларын қамтиды, бұл қарамай конденсациясын болдырмауға мүмкіндік береді.

**3.4.2.1 Қарамайды физикалық жою.** 450 °С-ден төмен температурада қарамай қоюлана бастайды және аэрозоль түзеді. Ылғалды скрубберлер, сепараторлар, 450 °С төмен температурада жұмыс істейтін электростатикалық және тосқауыл сүзгілері сияқты бөлшектерді жоюға арналған құрылғылар алынған газдан қарамай аэрозольдерін жоюға қабілетті. Ылғалды скрубберлерді қоспағанда, мәселе сепаратор қабырғасынан, коллекторлық электродтар мен сүзгілердің бетінен шайырлы пленкаларды қалай жоюдан тұрады.

Ылғалды скрубберлер қарамай аэрозольдері мен қарамайдың еритін қосылыстарын жинайды. Ылғалды скруббердің жұмыс температурасы төмен болған сайын, қарамай қосылыстарының конденсаты соғұрлым көп. Май негізіндегі скрубберлердегі қарамайдың ерігіштігі су негізіндегі скрубберларға қарағанда жоғары. Ылғалды скрубберлердегі қарамайды жоюдың ең аз тиімділігі қарапайым бүріккіштер үшін өлшенген. Жоғары тиімділік Вентури және Вертекс скрубберлері арасында табылған. Ылғалды скрубберлерден шайырды кетіру тиімділігі жиі жеткіліксіз қатаң емес, ал ластанған сұйықтықты өңдеу қымбат.

Нидерландының Энергетикалық зерттеулер орталығы (НЭЗО) OLGA деп аталатын скрубберден қарамайды көп сатылы жою тұжырымдамасын әзірледі [62-64]. Ауыр қарамай май негізінде тазалау үшін бірінші сұйықтықпен конденсациялау жолымен жойылады. Жеңіл қарамай майлы негізде тазалау үшін екінші рет өндірілген мұнай жұтумен жойылады. Екі скруббер де су конденсациясының температурасынан жоғары жұмыс істейді. Ауыр және жеңіл гудрондар тазартушы сұйықтықтардан алынуы және энергия тиімділігін арттыруға ықпал ететін газ генераторына қайтарылуы мүмкін.

Электростатикалық сүзгілер шайыр тамшыларымен және қатты бөлшектермен жұмыс істейді. Сымдар мен түтікшелердің конструкциялары шайырды жинау үшін қолайлы. Коллектордың беттерін қарамай шөгінділерін жою үшін су немесе май негізінде жуу сұйықтықтарымен (ылғалды ESP) үздіксіз жуады. Ылғалды ESP жұмыс температурасы төмен болса, қарамайды жою тиімдірек.

**3.4.2.2 Қарамайды каталитикалық емес жою.** Термиялық крекинг жоғары температураларда қарамайдың жеңіл көмірсутектерге ыдырауын білдіреді. Жұмыс температурасы 900-ден 1300°С-ге дейін екендігі белгілі [65-68]. Мысалы, нафталин 1150°С кезінде шамамен 1 сек ішінде 80%-дан астам қалпына келді, және бұл 1075°С кезінде 5 сек-тен астам болды [65, 69]. 0.5 сек болу уақыты 1250°С кезінде белгілі [66]. Егер газ генератордың шығысындағы температура термиялық крекинг үшін жеткіліксіз болса, генераторлық газдың температурасын жылу алмастырғыштардың немесе генераторлық газдың ішінара тотығуының көмегімен арттыруға болады. Паталитикалық емес жартылай тотығу шайырлардың температураны арттыру арқылы, ауаны немесе таза оттегіні өндірілетін газға қосу арқылы жарылуын білдіреді [67, 68].

Бұл технологияның артықшылығы оның қарапайымдылығында, бірақ көптеген кемшіліктер бар. Жоғары температураға төзімді қымбат қорытпалар термиялық крекинг үшін пайдаланылуы тиіс. Генераторлық газдың жылу өндіру қабілеттілігі айтарлықтай жартылай тотықтыру кезінде төмендейді және СО деңгейлері тиімділігін өзгерту есебінен көбеюі мүмкін [70]. Егер генераторлық газдың температурасын арттыру үшін жылу алмастырғыштар қажет болса, процестің тиімділігі төмендейді. Термиялық крекинг нәтижесінде және пайдалану шарттарына сәйкес күйік және полиароматикалық көмірсутектер (ПКС) пайда болуы мүмкін [65, 71-73].

Плазма – еркін радикалдардың, иондардың және басқа да қозған молекулалардың реактивті атмосферасы. Қарамайдың ыдырауы плазманың реактивті түрлерімен бастамашылық етуі мүмкін [74]. Плазма генерациясы үшін электр зарядтау реакторларының бірнеше түрі бар. Ол шайыр температурасын шамамен 400°С дейін төмендететін импульсті коронды плазма болып табылады [75,76]. Басқа плазмалық технологиялар диэлектрлік кедергілік разряд, тұрақты токтың түпкілікті разрядтары, радиожиілік плазмасы немесе микротолқынды плазма болып табылады [70, 74-76]. Шығындар, энергияға қажеттілік, қызмет ету мерзімі және пайдалану күрделілігі оларды өнеркәсіптік ауқымда пайдалануға мүмкіндік бермейді [77]. Плазма өнімділігіне басқа ластаушы заттардың әсері белгісіз [3].

**3.4.2.3 Қарамайды каталитикалық жою.** Жоғары температура кезінде қарамайды жою нұсқалары каталитикалық емес және каталитикалық ерітінділерді қамтиды. Каталитикалық қарамайды жою термиялық крекингтен гөрі төмен температурада жүреді. Шайырды каталитикалық жою орнында немесе газдандырудан кейін қолданылуы мүмкін. Каталитикалық материал қабаттың материалы ретінде немесе қабаттың материалына қосымша жергілікті қолданылады. Газ генератордан кейін каталитикалық материал нақты реакторлар болып табылады. Қозғалмайтын қабаттар мен монолиттер реакторлардың ең көп таралған конструкциялары

болып табылады, бірақ химиялық циклдік реформерлер (ХЦР) [78] немесе қарамайдың кері каталитикалық түрлендіргіштері (RFTC) [79] сияқты аса күрделі конструкциялары бар.

Қарамайды жою үшін катализаторлардың көптеген түрлі жіктелуі бар [8, 21, 71, 80-85]. Абу Эль Руб және т.б. катализаторлардың пайда болуына негізделген ең қарапайым жіктеуді ұсынады [85, 86]. Катализаторлар табиғи және синтетикалық ретінде жіктеледі. Табиғи катализаторлар доломит, зәйтүн, сазды минералдар және қара металл оксиді сияқты табиғи минералдарды қамтиды. Синтетикалық катализаторларға жартылай кокс, сұйық каталитикалық крекинг катализаторлары (FCC), сілтілі металдар карбонаттары, белсендірілген алюминий оксиді және өтпелі металдар кіреді.

Табиғи минералдар арзан катализаторлар болып табылады және жиі жергілікті қолданылады. Доломиттер, әктас немесе магний карбонаты сияқты кальцийленген жыныстар қолданылады. Шайырдың 95%-ға дейінгі түрленуі доломитпен өлшенген. Қарапайым дезактивация және СО<sub>2</sub> жоғары парциалды қысымның қажеттілігі белсенді күйді сақтау үшін қыздырылған минералдардың кемшіліктері болып табылады.

Оливин – темір мен магний бар силикатты минерал. Оливиннің белсенділігі төмен, бірақ доломиттен жоғары.

Балшық минералдары кремнезем мен сазбалшық құрамының арқасында каталитикалық белсенділік танытады. Олардың белсенділігі доломит белсенділігінен төмен. Газдандырудың әдеттегі температурасы кезінде термиялық кедергі кеуекті құрылымнан шектеулі.

Қара металдардың оксидтері, мысалы, темір кені, доломиттен аз белсенділік танытады және кокстеуге бейім. Темірге бай минералды қосылыстар 35-70% темір оксидінен тұрады. Металл пішіні оксидті, карбонатты, силикатты немесе сульфидті қалыптарға қарағанда жоғары белсенділік танытады [85, 88]. Қосымша ақпаратты әдебиеттен табуға болады [81, 86, 88, 89].

Полукокс әдетте биомассаның термохимиялық конверсиясының жанама өнімі болып табылады. Сондықтан полукокс арзан және көп мөлшерде өндіріледі. Жартылай кокстың физикалық және химиялық қасиеттері нақты анықталмайды, өйткені бастапқы шикізат пен биомассаны өңдеу процесі жартылай кокстың сипаттамасына әсер етуі мүмкін [90-94]. Шайырдың едәуір түрленуі катализатор ретінде жартылай коксты пайдалана отырып өлшенуі мүмкін [86, 95, 96]. Сонымен қатар, сілті және күкірт ластануының сорбциясы байқалды [96]. Жартылай кокстың кейбір саны үнемі бумен және СО<sub>2</sub> газдандыру реакцияларында қолданылады. Керамикалық сүзгіш шам сияқты барьерлік сүзгілер бетінде көмір мен күлден тұратын сүзгіш қабықтарды құрайды. Бұл сүзгіде тұнба жоғары температураларда жұмыс істеу кезінде каталитикалық белсенділікті ғана емес, сорбциялық қасиеттерін да көрсетеді [26, 97].

Белсенді глинозем (алюминий оксиді) доломитке ұқсас жоғары белсенділікті көрсетеді. Глинозем гидроксильді топтарды (-OH) боксит және алюминий оксиді сияқты минералдардан қыздыру жолымен алып тастау салдарынан белсендіріледі. Жоғары механикалық және термиялық тұрақтылық белсенді глиноземдің артықшылықтары болып табылады [85, 98]. Белсендірілген алюминий оксидінің сипаттамаларын жақсарту үшін белсенділікке, кокстеуге және улануға қатысты басқа да металл оксидтері қолданылуы мүмкін (мысалы, CoO, CuO, Cr,O<sub>3</sub>, Fe,O<sub>3</sub>, Mn,O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO, V,O<sub>5</sub> [99]).

Флюид-каталитикалық крекинг катализаторлары (FCC) әдетте ауыр мазутты жеңіл компоненттерге түрлендіру үшін мұнай өнеркәсібінде қолданылатын алюмосиликатты цеолиттер болып табылады. Күкіртке ішінара төзімділік, төмен баға және алюминий оксиді негізіндегі әдеттегі катализаторлармен салыстырғанда үлкен тұрақтылық цеолиттерді шайырды алудың перспективалы катализаторларымен жасайды [85, 100]. Қарамайдың орташа ден төменге дейінгі конверсиясы жергілікті немесе құмды қабатта пайдаланылатын FCC катализаторлары үшін өлшенген [95, 101]. Цеолиттердің суға және газға айналуының параллель реакциялары шайырдың газдандыру ортасына айналу дәрежесін төмендетеді. Цеолиттер никельмен (Ni) үйлескенде таза цеолиттермен салыстырғанда жоғары белсенділік танытты [100, 102].

Сілтілі металдар карбонаты натрий карбонаты (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) және калий карбонаты (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ретінде көрсетілген. Биомассаға арналған бастапқы шикізат табиғи сілтіден тұрады, бірақ қарамайды конверсиялау сілтілі минералдарды (трон, бура) немесе күлді қосу арқылы немесе сілтілі металдар карбонаттарымен ылғалды сіңдіру арқылы ұлғайтылуы мүмкін [71, 72, 89, 103-107]. Биомассаға сілтіні қосу күлдің мөлшерін арттырады.

Кобальт (Со), мыс (Сu), темір (Fe), никель (Ni), платина (Pt), родий (Rh), рутений (Ru) және цирконий (Zr) сияқты өтпелі металдар катализатор тасымалдаушысымен бірге және материалдарды жылжыту үшін пайдаланылады. Шайырдың айналуына қатысты белсенділік келесі тәртіпте төмендейді: Rh> Pd> Pt> Ni, Ru [70].

Бірнеше зерттеулер биомассаның отын газдарындағы қарамайдың каталитикалық конверсиясының сипаттамаларына арналды [108-120]. Никель негізіндегі катализаторлар жоғары белсенділік танытады, бірақ 900°С төмен температурада күкіртпен улануға бейім. Төмен жұмыс температурасы биомассаның газификаторларының шығу температурасына жақсы. Генераторлық газдың 900°С температураға дейін

қосымша қызуын болдырмауға болады.

Асыл металдар негізіндегі катализаторлар кокстеуге жоғары төзімділіктің және күкіртке төзімділіктің арқасында перспективалы нәтижелерді көрсетеді. Ni [77, 121] негізіндегі типтік катализатормен салыстырғанда, қарамайдың каталитикалық ішінара тотығу (КІТ) үшін пайдаланылатын Rh/CeO<sub>2</sub> /SiO<sub>2</sub> катализаторы үшін шайырдың едәуір жоғары түрленуі өлшенуі мүмкін. Райнер және т.б. 400 срѕі үшін гудрондардың (толуол, нафталин, фенантрен, пирен) және күкірт құрамды көмірсутектердің (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен) айналуына қатысты асыл металл оксиді негізіндегі катализатор (сағасы жабық кезде шегендеу бағанасындағы қысым) жоғары белсенділік көрсетті. [34, 35, 122, 123].

Ренкеннен және т.б. зерттеушілер ZrO<sub>2</sub> негізіндегі катализаторларды 600-900°С температуралар аралығында зерттеді және газдағы O<sub>2</sub> жоғары концентрациясы мен 900°С температурасында нафталиннің конверсия дәрежесі туралы қорытындыға келді, бұл нафталиннің ыдырауы кезіндегі негізгі реакциялар ZrO<sub>2</sub> және тотығу негізінде болатынын дәлелдейді [124]. Соңғы зерттеулерде нафталиннің, толуол мен аммиактың ыдырауына қатысты цирконий диоксидінен (*m*-ZrO<sub>2</sub>) түрлендірілген коммерциялық тасымалдағыштағы Rh, Ru, Pt және Pd арактеристикасын H<sub>2</sub>S қатысуымен Ni/*m*-ZrO<sub>2</sub> эталондық катализаторымен салыстырылды. Rh/*m*-ZrO<sub>2</sub> ең перспективалы катализатор болып табылатыны анықталды.

Токио университетінің маманы Фурусава биомасса газдандыруы барысында шайырдың модельдік қосылыстары ретінде нафталиннің бу реформингі үшін Co/MgO және Ni/MgO катализаторларын салыстырды [125]. Каталитикалық сипаттамалар Co/MgO катализаторы осы зерттеуде сыналған кез келген түрдегі Ni/MgO катализаторына қарағанда жоғары белсенділік (айналу дәрежесі: 23%) болғанын көрсетті, конверсия дәрежесі өте төмен. Соңғы зерттеулерде Фурурсава және т.б. биомассаны газдандырудың модельді қарамай қосылыстары ретінде нафталин мен бензолдың бу конверсиясы үшін Pt және Ni негізіндегі катализаторлардың каталитикалық қасиеттеріне қолдау әсерін зерттеді. Олар Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 800°C кезінде сыналған келді [126].

Сюи және т.б. газдардың тұрақты түрлерін, қарамай қосылыстарын, күкірт және аммиак қосылыстарын қарастырды (1 кг ч<sup>-1</sup>). Ni негізіндегі екі коммерциялық катализатор және ZnO бiр коммерциялық сорбент газдандыру реакторының кiре берісінде және шығуында ластағыштарды сандық анықтау жолымен әртүрлі жағдайларда бағаланды.

Каталитикалық белсенді сүзгілеу элементтерімен жұмыс істейтін бірнеше топ бар. Ni каталитикалық белсендірілген кремний карбидінің негізіндегі сүзгіш элементтермен жұмыс істеді [111, 112, 128]. 66% дейін нафталин конверсиясы 100 сағ /млн H<sub>2</sub>S ортасында тіркелген. Рапанья және т.б. жалған қабаттары бар газдандырудың зертханалық реакторының тақтасында белсенді сүзгілік элементтерді қолданды [113, 129, 130]. 840°С температурада қарамай конверсиясы 58%-ды құрады. Симеоне және т.б. [59, 60] муллитті мембраналық жабыны бар ыстық газға арналған керамикалық сүзгіш элементтерді және құрамында модельдік газ жоқ Ni негізіндегі кірістірілген катализаторды сынақтан өткізді. 99,4% нафталиннің конверсиясы 850°С және 30 об % нафталинің H<sub>2</sub>O с 2,5 г / м<sup>3</sup> кезінде өлшенді. Будың жоғары құрамы бар эксперименттер конверсияның жоғары көрсеткіштерін көрсетті.

Мадридтегі Комплутенсе университетінің профессоры Хосе Кореллдің тобы биомассаны жалған жағылған қабатқа газдандыру кезінде монолитті ыстық газбен жоғары шаңды каталитикалық тазалау туралы төрт мақала жариялады: (а) қарамайды жою үшін олардың тиімділігі туралы [131], (б) монолитті реакторды модельдеу [132], (с) олардың аммиакты элиминациялау үшін тиімділігі туралы [133], және (d) екінші буынды жетілдірілген екі қабатты монолитті реактордың өнімділігі [134]. Төртінші мақала соңында Толедо және т.б. никель негізіндегі катализаторлар осы мәселеге түпкілікті жауап болып табылмайды және одан да төмен температурада жұмыс істейтін никель негізіндегі монолиттер құпталады деп жазды.

Чалмер университетінде химиялық циклдік риформинг (ХЦР) концепциясы (FeTiO<sub>3</sub>), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және NiO каталитикалық материалдар ретiнде сынақтан өттi [78, 135-140]. ХЦР каталитикалық шайырды көмiртегi шөгiндiлерiнен катализаторды бiр мезгiлде регенерациялаумен тазалауға мүмкiндiк бередi. Алынған газ бiр реакторда (отын реакторы) катализатормен тазартылады, ал катализатор басқа реакторда (ауа реакторы) үздiксiз регенерацияланады. 35 және 44% конверсия тарифтерi тiркелдi.

Бу, қарамай және күкірт түрлері реалистік генераторлық газды имитациялау үшін қарастырылуы тиіс. H<sub>2</sub>S түріндегі күкірт бұрын айтылған зерттеулерде жиі қаралды, себебі құрамында күкірт жоқ генераторлық газдар болуы екіталай. Газдандыру агенті ретінде буды пайдаланатын газификаторлар құрамында 50 об. %-ға дейін бу бар генераторлық газдарды құрады. [10]. Көптеген зерттеулерде модельдік қосылыстар ретінде толуол мен нафталинді ғана пайдаланған.

Катализатордың дезактивациясы және оның құны, әсіресе синтетикалық катализаторлар үшін Шайырды каталитикалық жою кемшілігі болып саналады. Атап айтқанда, Ir, Rh, Ru, Re және Pd сияқты асыл металдар Mo, W, Ni және Co-ғa қарағанда әлдеқайда қымбатырақ. Катализатордың ажыратылуы катализатор компоненттерінің ластануына (күйе және кокстың пайда болуына), улануына, бірігуіне, булануына және ұнтақталуына байланысты туындады. Катализатордың улануы катализатордың белсенді учаскелерінде күкірт, аммиак және микроэлементтер сияқты ластаушы заттардың күшті хемосорбциясын білдіреді. Катализаторды тежеу катализаторды уландырудың жұмсақ түрі болып табылады, бұл қоспалар мен қосылыстардың кері адсорбциясын білдіреді.

## 3.4.3 Күкірт қосылыстары

Алынған газдағы күкірттің қосылыстары – бұл негізінен күкіртті сутегі (H<sub>2</sub>S), карбонилсульфид (COS), күкіртті көміртегі (CS<sub>2</sub>) және құрамында күкірт бар көмірсутектер. Күкірт жанғаннан кейін реттелетін ластаушы болып табылатын күкірт диоксиді (SO<sub>2</sub>) түрінде болады. Күкірттің қосылыстары газ тазарту және конверсиялау процестері үшін пайдаланылатын төмен тұрған катализаторларды қорғау үшін алынатын газдан жойылуы тиіс. Негізінен алынатын газдан күкіртті алудың үш нұсқасы бар: ылғалды тазарту, гидродесульфурация (ГДС) және сорбциялық материалдар [39, 141, 142]. ГДС катализаторлары күкіртті көмірсутектерді ылғалды тазалау немесе сорбция арқылы жоюға болатын H<sub>2</sub>S-ке айналдырады. Ылғалды тазалау - суық газбен тазалау әдісі, ал ГДС – ыстық газбен тазалау әдісі. Ыстық газға арналған сүзгілеу құрылғысының алдында көлемді күкіртті жою үшін сорбциялық материалдар қосылуы мүмкін [2, 34, 55]. Қозғалмайтын қабаты бар реакторлар ГДС реакторынан кейін пайдаланылады.

Құрамында күкірт бар көмірсутектер көп жағдайда биомасса газын газбен тазарту жұмыстарында қолданылмайды. Тиісті аналитикалық жабдықтар мен әдістердің болмауы күкірт қарамайын елемеу себептерінің бірі болуы мүмкін. Биомассаның газификаторында табылған күкірті бар көмірсутектердің алуан түрлілігі, мысалы, Речульск және Сюи және т.б. жұмыстарда көрсетілген. Қарамайдың 41 түрлі күкірт қосылыстарын табуға болады. Ең көп тараған тиофендер болды, оларға бензотиофендер мен дибензотиофендер жүрді. Биомассадан алынған газдардағы күкірті бар көмірсутектер саны каталитикалық процестің рұқсат етілген деңгейінен жоғары болуы мүмкін.

**3.4.3.1 Күкіртті жою үшін ылғалды скруббер.** Сұйық еріткіштер физикалық немесе химиялық сорбция жолымен генераторлық газдан H<sub>2</sub>S жою үшін пайдаланылады. Процесс қышқыл газдарды жою деп аталады. Еріткішке байланысты, COS, CO<sub>2</sub> және көмірсутектер H<sub>2</sub>S қосымша сіңеді. Регенерация процестері (мысалы, стриппер) үздіксіз жұмысты қамтамасыз ету үшін біріктірілген. Қарапайым күкіртті шығару процестері да біріктірілуі мүмкін (мысалы, Клаус процесі). -60 және +20°С диапазонындағы жұмыс температурасының ықпалынан энергия жұмсайтын салқындататын құрал-жабдықтар талап етіледі. Күкіртті жою үшін дымқыл скрубберлер тиімді, бірақ пайдалану және жабдықтау қымбат.

Амин негізіндегі еріткіштер амин компоненті мен H<sub>2</sub>S немесе CO<sub>2</sub> арасында әлсіз химиялық байланыс жасайды. Бастапқы, екінші немесе үшінші аминдер әдетте абсорбция процестері үшін қолданылады. Моноэтаноламин (MEA), диэтаноламин (ARTUR) және метилдиэтаноламин (MDEA) кеңінен пайдаланылатын аминдар болып табылады. COS тиімді амин скрубберлері жойылмайды және тіпті еріткішті ыдыратуы мүмкін. Демек, H<sub>2</sub>S дейін COS гидраттануы қажет. Үдерісте үздіксіз амин жоғалады және үнемі жаңа еріткішті қосу қажет.

H<sub>2</sub>S физикалық сіңіру үшін пайдаланылатын еріткіштер жиі химиялық еріткіштермен салыстырғанда қолайлы. Артықшылығы – ең аз еріткіштің жоғалуы, жоғары жүктеме және жылу қосылмаған қысымды төмендету есебінен қоспаларды жоюында. Жалпы еріткіштерді таңдауды 3.2-кестеден табуға болады.

Сұйық тотығу – қалпына келтіру процестері H<sub>2</sub>S тікелей жою үшін, сондай-ақ күкіртті алу үшін қолданылады. Ерітілген ванадий катализаторы (Стретфорд, Сульфинол, Унисульф процестері) немесе хелатирленген темір суспензиясы (10-САТ процесі) тотығу-қалпына келтіру процестері үшін қолданылады. Ауырлық дәрежесі төмен процесс тотығу-қалпына келтіру процесінің үшінші түрі болып табылады, ол кезде H<sub>2</sub>S полярлық еріткішке сіңеді және гидрохинон мен элементарлық күкірт түзіледі [143].

Күкірт қосылыстарын алып тастауға қабілетті бактериялар бар [144], бірақ реакция жағдайы тірі бактериялардың жайлылық аймағымен шектелген. Күкіртті биологиялық алудың жекелеген процестері үшін (Триопак, Биопурик, Bio-SR) жұмыс жағдайлары бактериялар үшін оңтайландырылуы мүмкін [145]. Пайдалану шығындарын азайту (энергияны үнемдеу) химия-биологиялық процестер үшін уәждеме болып табылады.

3.4.3.2 Күкіртті жоюға арналған сорбциялық материалдар. Қатты сорбциялық материалдар негізінен генератор газынан сағ/млн. төмен деңгейге дейін H<sub>2</sub>S жою үшін пайдаланылуы мүмкін. Сорбцияның

қайтымды немесе қайтымсыз реакцияларына байланысты сорбциялық материалдар қалпына келтірілуі және қайта пайдаланылуы мүмкін. Арзан сорбциялық материалдар, әдетте табиғи минералдар қайтымсыз сорбция болатын процестерде бір рет пайдаланылады. Аса қымбат сорбциялық материалдар (синтетикалық материалдар) бірнеше кері сорбциялық циклдер үшін регенерациялануы және пайдаланылуы мүмкін.

Күкіртті жаппай жою үшін сорбциялық материалдар тікелей газификаторда немесе бөлшектерді жою блогының алдында генераторлық газға қосылуы мүмкін. Қозғалмайтын қабаттар H<sub>2</sub>S жою үшін бөлшектер жойылғаннан кейін орнатылған. Реакциялар сорбциялық бөлшектер сүзгілеуші элементке жеткен кезде газ генераторда, бөлшектерді жою блогының бағытында бөлшектің ұшуы кезінде және сүзгіштегі шөгіндіде болуы мүмкін. Генераторлық газ ағынына сорбциялық материалдарды қосу генераторлық газ температурасының төмендеуіне, қатты бөлшектер санының артуына және сүзгіш қабықтың сипаттамаларының өзгеруіне әкеледі. Сорбциялық материалдар H<sub>2</sub>S ғана емес, сілтілерді, галогенидтер мен микроэлементтерді жою үшін пайдаланылуы мүмкін. Оңтайландыру қоспалардың болмауына байланысты шығындарға, жою тиімділігіне және жабдықтың қызмет ету мерзімінен төменге қатысты қажет. Шығындар сорбциялық материалдар мен беру жүйесін, жылуды азайтуды және сүзу қарқындылығын арттыруды қамтиды.

## 3.2 КЕСТЕ. Ылғалды скрубберлердің көмегімен күкіртті кетіруге арналған еріткіштер.

Қосылым	Аббреви- атура	Өнім	Жеткізуші	Жұмыс темпе- ратурасы (° С)
Диметил эфирі	DEPG	Selexol	DOW <uop< td=""><td>&gt;-18</td></uop<>	>-18
полиэтиленгликоль				
Полиэтиленгликольдің		Genosorb	Clariant	
диалкил эфирлері				
Метанол	MeOH	Rectisol	Lurgi	-60 до -40
N-метил-2-пирролидон	NMP	Purisol	Lurgi	-15

H<sub>2</sub>S жаппай жою, мысалы, кальций немесе троян негізіндегі сорбенттер арқылы орындалуы мүмкін. Кальций негізіндегі сорбенттер табиғи доломит пен әктасты, сондай-ақ кальций ацетатын немесе кальций-магний ацетатын қамтиды [(3.1) және (3.2) теңдеулер]. Тронаны H<sub>2</sub>S және HCl жою үшін пайдалануға болады. H<sub>2</sub>S қармау 600 және 800°C кезінде зерттелді, соның нәтижесінде 100 және 200 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> шикі синтез газында [147, 148] сәйкес H<sub>2</sub>S сәйкес келетін 1,8 және 1,0 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> алынды.

$$CaCO_3 + H_2S \rightarrow CaS + H_2O + CO_2$$
(3.1)

$$CaO + H_2S \rightarrow CaS + H_2O \tag{3.2}$$

 $H_2S$  млн<sup>-1</sup> төмен деңгейге дейін алып тастау үшін қозғалмайтын қабаты бар сорбциялық материалдарда әдетте металл оксидтері қолданылады [(3.3) теңдеуі]. ZnO – бұл  $H_2S$  жою үшін өте жақсы сорбциялық материал, өйткені ол сульфидтердің ең қолайлы термодинамикасын көрсетеді. Алайда, 600°С жоғары температурада қарапайым мырыштың булануы кемшілік болып табылады. Осы себепті мырыш ферриті (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) және мырыш титанаты (ZnTiO<sub>3</sub>) 900°С дейінгі температурада алып тастаудың ең жақсы тиімділігін көрсететін балама ретінде қарастырылады [(3.4) теңдеуі] [3]. Мыс, темір, марганец және  $H_2S$  жою үшін церий негізіндегі мырыш титанаты сорбциялық материалдар да бар. Кальций негізіндегі сорбенттерден басқа, мырыш титанаты ең жоғары жұмыс температурасын көрсетеді.  $H_2S$  жою үшін сорбциялық материалдарды шолу Менг еңбегінен және т.б. табуға болады. [2].

$$\operatorname{Me}_{x}\operatorname{O}_{y} + x\operatorname{H}_{2}\operatorname{S} + (y - x)\operatorname{H}_{2} \to x\operatorname{MeS} + y\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$(3.3)$$

$$Zn_2TiO_4 + 2H_2S \rightarrow 2ZnS + TiO_2 + 2H_2O$$
(3.4)

## 3.4.4 Гидродесульфурация

Күкірті бар көмірсутектерді H<sub>2</sub>S-ге түрлендіру үшін гидродесульфурацияның (ГДС) катализаторы қажет. H<sub>2</sub>S сорбциялық материалдармен млн<sup>-1</sup>-ден төмен деңгейге дейін тиімді ұсталуы мүмкін, ал меркаптан, дисульфид және тиофен сияқты күкірт қарамайы мүмкін емес. ГДС катализаторлары дәстүрлі түрде мұнай өңдеу және көмір өндіру өнеркәсібінде гидротазалау қондырғыларында қолданылады. Әдетте никель немесе кобальт

(CoMoS, NiMoS, CoWS немесе NiWS) бар Молибден немесе вольфрам сульфид негізіндегі катализаторлар гидротазалау қондырғыларында пайдаланылады. Өтпелі металдармен салыстырғанда олардың жоғары белсенділігі мен төмен құны оларды кеңінен қолданудың себептері болып табылады. СоMoS және NiMoS көмірсутектерді гидраттауға, метандауға және ығысудың сулы-газ реакцияларына ықпал етуі мүмкін [151]. Ауыспалы металдардың сульфидтері бар катализаторлар (мысалы, MO немесе W сульфидтері), карбидтер (мысалы, Mo<sub>2</sub>C, NbC) және фосфидтер (мысалы, MoP, NiP<sub>2</sub>) ГДС катализаторлары ретінде пайдаланылады [149, 151-155]. Фуримский [149] мұнай өңдеу зауытының шикізаттарын гидродесульфурациялауға арналған катализаторларды таңдау бойынша шолу жариялады. Өтпелі металдар сульфидтерінің белсенділігі бірнеше зерттеулерде көрсетілгендей, олардың кезеңдік кестедегі орнымен байланысты болуы мүмкін [156-173]. Rh, Re және Ru Co (Ni) Mo негізіндегі коммерциялық катализаторларға қарағанда ГДС үшін ең жоғары белсенділікке ие.

ГДС катализаторлары негізінен мұнай өнеркәсібінде пайдаланылғандықтан, биомассаны газдандыру жағдайында олардың тиімділігін бірнеше ғана зерттеу қолжетімді. Ауа температурасы, қысымы және газ құрамы мұнай өңдеу зауытының дәстүрлі қолдануымен және биомассаны газдандыруды кеш қолдану арасында ерекшеленеді [5].

Речульски биомассадан алынатын газ жағдайында гидрогенолиз мүмкіндіктеріне қатысты төрт түрлі катализаторлардың (CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I тип және RuS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II тип) жұмысын тексерді. Күкірттің қатысуымен каталитикалық гидрогенолиз реакторы: (а) құрамында күкірт бар қосылыстарды  $H_2S$  дейін гидратталуы, (Б) гидрогенизациялауы немесе қарамай бу реформасына ұшырауы, (в) метандалуға ықпал етуі және (г) су газының конверсиясына ықпал етуі тиіс. Катализаторлардың ешқайсысы күкіртті қосылыстарға төзімділікпен метандауға ықпал еткен жоқ. 500 және 600°С жұмыс температурасында байқалатын барлық реакциялар үшін ең жоғары белсенділік II типті  $RuS_2/Al_2O_3$  катализаторлардың көрсетті. Алайда, Ru негізіндегі катализаторлардың белсенділігі асыл металдың бағасын ақтай алмайды, ол Мо бағасынан шамамен екі рет жоғары. 400°С кезінде жұмыс істейтін Мо негізіндегі коммерциялық гидрогенолиз реакторы Ru негізіндегі қолдан жасалған катализаторларға қарағанда экономикалық жағынан тиімді деп болжануда.

Райнер және т.б. Смола мен күкіртті гидро көмірсутектерін конверсиялауды бу, күкірт сутегі және этена қатысында сынап көру үшін 400 срѕі асыл металл катализаторын қолданды [34, 35, 122]. Биомассаны газдандыру кезінде өндіруші газды үлгілеу үшін сингастарға жоғары молекулалық көмірсутектер (толуол, нафтален, фенантрен, пирен) және күкірт бар көмірсутектер (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен) қосылды. Катализатор 620-ден 750 ° С-қа дейінгі температурада жұмыс істеді. Құрамында күкірт бар көмірсутектердің конверсиясы (41–99,6%), күкіртсіз ыдыстардың конверсиясынан (0–47%) қарағанда орташа жоғары болды. Жоғары температура, төмен ГГСВ, төмен бу және күкірт мөлшері ыдыстар мен күкірт ыдыстарының жоғары конверсиясын қолдады. Катализатор шынымен ағашты газдандыру қондырғысына жақын жұмыс жағдайында күкірт ыдыстарын ыдырата алғандықтан, оны отын жасушалары, сұйық отын синтезі немесе метанизация сияқты күкіртке сезімтал катализаторларды қамтитын кез келген процесте ыстық газды тазарту үшін пайдалануға болады. процестер. Мұндай процестерде күкірт тараларынан түзілетін катализатор шығарған H2S реформатордың төменгі ағысында ZnO сияқты металл оксиді қабатында орналасуы мүмкін.

# 3.4.5 Хлор (галогенидтер)

Галогенидтер негізінен биомассаны өндіруші газдағы хлорлы сутегімен (HCl) ұсынылған. Хлор генераторлық газда HCl түрінде бар және аммиакпен (NH<sub>3</sub>), сондай-ақ 300°С төмен температурада генераторлық газда болатын, аммоний хлоридінің (NH<sub>4</sub>Cl) пайда болуымен әрекет етеді. Дымқыл скрубберлер суық газды және сорбциялық материалдарды ыстық газбен тазалау процестеріне қолданылады. Ылғалды скрубберлер хлорлы тұздарды жинау үшін немесе HCl буларын адсорбциялау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Кальцийленген эктас және доломиттер көмір электр станцияларынан түтін газдарында HCl ұстау үшін жиі қолданылатын сорбциялық материалдар болып табылады. СаО және MgO HCl-мен CaCl<sub>2</sub> және MgCl<sub>2</sub> тудыра отырып 774 бақыту теспературасында және 695°С-та жеңіл ықпалдасады [174, 175]. Натрий мен калий қосылыстары де HCL концентрациясын төмендетуге қабілетті, (3.5) теңдеуін қараңыз. Нахколит HCl жоюдың тағы бір табиғи нұсқасы болып табылады, (3.6) теңдеуін қараңыз. Нахколит – арзан табиғи минерал, оның құны шамамен 50 t<sup>-1</sup> доллар. АҚШ доллары және сорбентті регенерациялау қажет емес. Бұл галогенидтерді жою әдісі Siemens эксперименталдық масштабта көрсетілді [97]. Тронды H<sub>2</sub>S және HCl жою үшін пайдалануға болады. Тронның сорбенттері жағдайында HCl құрамы 40 млрд<sup>-1</sup> деңгейіне дейін төмендеді. 600°С кезінде бастапқыда 20 млн<sup>-1</sup>. [147, 148].

$$2\text{NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 2\text{HCl}$$
(3.5)

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$
(3.6)

## 3.4.6 Сілті

Сілтіні генераторлық газдан материалдарды конденсациялау немесе сорбциялау арқылы жоюға болады. Сондықтан, сілті ылғалды скрубберлерде, сүзгіш қабықта және 600°С төмен температурада ұсынылатын кез келген басқа бетте ұсталуы мүмкін. Сілтіні жою кезінде сорбент әдетте «сілтілі геттер» деп аталады. Сорбциялық материалдар ретінде диатомды жер (кремний диоксиді), саз немесе каолинит сияқты табиғи минералдар, сондай-ақ бокситті минералдардан жасалған алюминийдің белсендірілген оксиді сияқты синтетикалық материалдар пайдаланылады [43, 176, 177].

Доу және т.б. [1, 174] екінші сұрыпты сазбалшықтан сілтілі металды, бокситті, каолинді, қышқыл ақ балшықты және газ тәрізді көмірді 840°С кезінде қозғалмайтын қабаты бар реакторда белсендірілген сазбалшықты жою мүмкіндігін тексерді. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> адсорбцияның ең жоғары тиімділігін көрсетті. Трэн қозғалмайтын қабаты бар реакторда каолинмен сынау жүргізді және KCl жоюдың жақсы тиімділігі туралы хабарлады [178]. Терн және т.б. жақсы физикалық адсорбция және Na және K бокситпен Cl әсері жоқ хемосорбция туралы есеп берді [179].

Сондай-ақ, шаймалау жолымен термохимиялық айналуға дейін биомассада сілтінің құрамын жою процестері бар, бірақ бұл қалдықтарды жуу, кептіру, өңдеу және механикалық процестер шығындарын білдіреді [180–182].

#### 3.4.7 Құрамында азот бар қосылыстар

Биомассадан алынған газдағы азотты қосылыстар негізінен аммиак (NH<sub>3</sub>) және аз таралған цианды сутегі (HCN), сондай-ақ, мысалы пиридин (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) сияқты органикалық қосылыстар болып табылады.

Егер NH<sub>3</sub> және HCN генераторлық газдан алып тастау қажет болса, оның суда жақсы ерігіштігі төмен температураларда ылғалды скрубберлерді тиімді шешім етеді. Генераторлық газдағы будан конденсацияланған судың да суытылған конденсатордағы немесе амин немесе май негізіндегі скрубберлердегі азот қосылыстарын айтарлықтай жою үшін жеткілікті болуы мүмкін [183-185].

Жоғары температураларда тек  $N_2$  және  $H_2$ -ге дейінгі каталитикалық ыдырауы немесе NOx-қа дейінгі селективті тотығуы мүмкін. Алайда, азот қосылыстарын  $CH_4$ , CO немесе  $H_2$  сияқты газдың басқа түрлеріне әсер етпей, оттегі молекулаларымен селективті тотықтыру қиын [77].  $N_2$  және  $H_2$ -ге ыдырау оңай көрінеді. Никель мен темір негізіндегі доломиттер немесе катализаторлар сияқты шайыр крекингінің немесе көмірсутекті реформингтің әдеттегі катализаторлары  $NH_3$  құрамының перспективалы азаюын көрсетті [39, 186]. Ru, W немесе басқа да бағалы металдар негізіндегі каталитикалық материалдар жолдан артық, бірақ олар қарамай мен аммиакты ыдырату үшін жақсы белсенділікті көрсетті [39, 77, 102]. Шайырды ыдырату үшін қолданылатын осы катализаторлардың белсенділігін зерттеу үшін, олардың аммиакты ыдырату қабілетіне қатысты одан әрі зерттеу қажет. Атап айтқанда, аммиактың ыдырауынан басқа, қызығушылық бу мен күкіртке төзімді.

Селективті каталитикалық қалпына келтіру (SCR) немесе селективті каталитикалық емес қалпына келтіру (SNCR) арқылы пайдаланылған газдардан NOx тазарту шығарындылардың деңгейін жеңу үшін өнеркәсіпте кеңінен қолданылады, бірақ мұнда бұл тақырып қарастырылмайды.

## 3.4.8 Басқа қосылыстар

Микроэлементтер эдетте сорбциялық материалдармен жойылады. Күкірттің, сілтінің және хлоридтердің қосылыстарын жою үшін пайдаланылатын әдеттегі сорбциялық материалдар микроэлементтер үшін сорбент ретінде де пайдаланылуы мүмкін. Әртүрлі микроэлементтердің сорбциялық қабілеті және ластаушы заттардың өзара әрекеттесуі туралы шектеулі ақпарат жиі бар. Ақпараттың басым бөлігі көмірді газдандырудан келіп түседі және биомассаны газдандырудағы сипаттамалар туралы аз біледі. Микроэлементтерді жою үшін сорбциялық материалдар ретінде кремнезем, боксит, каолинит, цеолит, әк, белсендірілген көмір, ұшпа күл, алюминий оксиді, металл оксиді және т.б. қолданылады.

As және Se жоғары жою жылдамдығы ұшатын күл, эктас және металл оксидтері үшін өлшенген. Ұшпа

күл, сондай-ақ Cd және Zn жою үшін тиімді [24]. Газдандыру процесінде пайда болатын өте ұсақ ұшпа күлден тұратын сүзгіш қабықтың сорбциялық қабілетін бағаламаған жөн, бұл беттің үлкен ауданы бар материалдың көп мөлшерін қамтамасыз етеді. Ол металлдар мен ластаушы заттардың булары конденсацияланып, одан кейін бөлшектерді ұстауға арналған құрылғылармен ұсталуы мүмкін. Сондай-ақ, Cd, Se, As, Pb және Zn ұшу күлінің сорбциясымен кейбір дәрежеде жойылуы мүмкін [24, 26].

Целат – түйіршіктелген, қызған, диатомды жер және жоғары тұрақтылықты және сорбциялық қабілеттілікті талап ететін әртүрлі қолдану үшін жиі қолданылатын қымбат емес жоғары температуралы сорбент. Бұл – алюмосиликатты материал және As, Se және Zn үшін өте тиімді жылтырататын сорбент. Белсендірілген көмірде CaO және CuO арсеникті (күшәнді) ұстауға арналған басқа сорбенттер болып табылады [26, 187].

Ең дұрысы, сорбциялық материалдар бірнеше түрлі қоспаларды ұстау үшін пайдаланылуы мүмкін. 3.3-кестеде сорбциялық материалдар тізімі, оның ішінде температура, қысым және ластаушы заттар келтірілген.

# 3.5. РЕАКТИВТІ ЫСТЫҚ ГАЗ СҮЗГІСІ

Ыстық газды сүзгілеудің (ЫГС) және риформинг катализаторының интеграцияланған тұжырымдамасы жұмыс блоктарын қысқарту, жұмыс блоктары, ықшам конструкциялары мен қарапайым технологиялық блоктар арасындағы температураның жоғалуын азайту есебінен шығындар мен энергияны үнемдеуге уәде береді.

Сорбент	Температура [°C]	Қысым [бар]	Сілтемелер	Шолу
CaO	650	1, 5	[26]	H <sub>2</sub> S, As
Кальций карбонаты (СаСО3)	600-800	1	[147, 188]	H <sub>2</sub> S, HCl
Целатом (SiO <sub>2</sub> )	650	1, 5	[26]	As, Se, Zn
Нахколит (NaHCO <sub>3</sub> )	430-600	1	[97]	H <sub>2</sub> S, HCl
Трона (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>	430–600	1	[55, 97,	H <sub>2</sub> S, HCl
			148, 188]	
2H <sub>2</sub> O)				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	450-500	1	[55]	H <sub>2</sub> S, HCl
Na <sub>2</sub> O	450-500	1	[55]	H <sub>2</sub> S, HCl
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	450-500	1	[55]	H <sub>2</sub> S, HCl
CuO/C	30–140	52	[55]	As
Доломит [CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	650-1050	1	[1,2]	H <sub>2</sub> S
Әктас (СаСО3)	500-1050	1-20	[2]	$H_2S$
Кальций ацетаты	600-1050	1	[2]	$H_2S$
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>				_
Магнийдің кальций	800-1000	1	[2]	H <sub>2</sub> S
ацетаты				
$Ca_{\chi}Mg_{\gamma}(CH_{3}COO)_{2(\chi+\gamma)}$				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	840	1	[174]	NaCl, KCl

#### 3.3 КЕСТЕ. Сорбциялық материалдарға шолу.

ЫГС жұмыс сипаттамалары мен реформинг катализаторы екі технологиялық блоктардың комбинациясын қамтамасыз ету үшін жақсы түсінікті болуы тиіс.

Осы уақытқа дейін шектеуші фактор сүзгіш элементтердің максималды температурасы (400°С) болды, сондықтан реформинг немесе каталитикалық ішінара тотығу (КІТ) қондырғысы жоғары шаң жүктемесі бар сүзгіш алдында пайдаланылды. Жасушалардың тығыздығы төмен монолиттер (cpsi) бөлшектер мен күйенің шөгуін төмендету үшін таңдалған. 850°С дейінгі температурада пайдалануға болатын ыстық газға және керамикалық сүзгіш элементтерге арналған сүзгілер конструкцияларын жақында әзірлеудің арқасында жоғары температура кезінде шаңның төмен деңгейі жағдайында реформинг / КІТ қондырғыларын енгізуге болады.

Еуропада өнеркәсіптік жылу электр станцияларында (ЖЭО) қарамайдың каталитикалық реформингін қолданудың екі мысалы бар: Финляндиядағы Кокемяки және Даниядағы Скиве. Екі реформатор да жоғары шаңды жүктемемен жұмыс істейді. Бұл қондырғыларды базалық жобалау кезінде (шамамен 2003 ж.) 400-800°С диапазонында ыстық газды сүзу технологиясы болған жоқ. Осы себепті реформаторлар бөлшектердің жоғары жүктемесін жеңу үшін үлкен ауқымда салынды. Реформаторлар газификаторлардың өздері сияқты үлкен болды. Бұл екі қондырғы 3.4-кестеде көрсетілгендей газдандыру және реформалау технологиясы бойынша

ерекшеленеді. ЫГС жұмыс сипаттамалары мен реформинг катализаторы екі технологиялық блоктардың комбинациясын қамтамасыз ету үшін жақсы түсінікті болуы тиіс.

Орналасқан жері	Газдандыру технологиясы	Түрлендіру технологиясы
Скиве (Дания)	Автотермиялық қайнаған қабат	Бу реформаторы
Кокемяки (Финляндия)	Көтерілетін ауа ағыны бар жылжымайтын қабат	Каталитикалық жартылай тотығу

3.4 КЕСТЕ. Скиве мен Кокемяктарды газдандыру және қайта құру технологиясы.

Осы екі зауыттың тәжірибесі туралы шағын ақпарат ғана жарияланды. Кёркила және бірлескен авторлар BIGPower жобасының қызметі туралы соңғы есеп жариялады. Рёнккёнен сол жобаға қатысты [124, 190, 191]. Саймақ зауыты туралы тек шеберханалардың презентациялары бар [192, 193]. Сілтемеде [192] бағалы металдардан жасалған реформинг-қондырғылар Ni негізіндегі катализаторлармен салыстырғанда өте көп перспективалы нәтижелерді көрсетеді, бұл ретте 850°С температурада шайырдың 93%-дан астам айналу дәрежесі жоғары. Ол сондай-ақ мұндай үдерістерге жалпы шығындар жеңілдету және жаңа инновациялар жолымен азайтылуы тиіс деп мәлімдеді [192]. Басқа хабарламада [193] 850-ден 930°С-ге дейінгі жұмыс температурасы кезінде монолитті шайырды 50-70%-ға жою мүмкіндігі қанағаттанарлық емес деп айтылған. Шаңмен тығыз жабылған көптеген каналдармен монолитті көрсететін фотосурет шаңның жоғары құрамы жағдайында шайыр реформингі мәселесін түсіндіреді [193].

Pall Filtersystems («Пол Филтерсистемс») компаниясы (М.Нэкен және С.Хайденрайх) көптеген жылдар бойы қарамайдың реформингі үшін каталитикалық керамикалық жергілікті сүзгілермен айналысады [111, 112, 128, 194].

Рапанья және т.б. зертханалық масштабтағы жалған сұйытылған қабаты бар газдандыру реакторының бос бортында орналасқан каталитикалық белсенді сүзгіш элементтерді қолданған [113, 129, 130]. Бұл зерттеулер Еуроодақтың - UNIQUE аяқталған жобасының бір бөлігі болып табылады [195], биомассаны бумен газдандыруды жалған жағылған қабатпен және газдандыру реакторының бір корпусындағы ыстық газды тазалау және баптау жүйесін біріктіруге бағытталған.

Chrisgas Eypooдақтың аяқталған жобасы аясында ыстық газға арналған керамикалық сүзгіш элементтер муллитті мембранадан жабылған және Ni негізіндегі катализатормен, Simeone әзірлеген шаңсыз модельдік газдың көмегімен сыналды [197, 198].

Райнер басқа ғалымдармен бірге биомассадан электрге, био-СТГ немесе сұйық отынға термохимиялық конверсия процестерінде ыстық газбен тазарту (ЫГТ) процесін іске асыру үшін ЫГС және каталитикалық түрлендіргіштен тұратын реактивті ЫГС жүйесін зерттеді. 1000 сағаттан астам тұрақты жұмыс байланысқан қысым импульстерінің (БҚИ) қайта қалқымалы жүйесімен ЫГС жүйесі үшін көрсетілуі мүмкін. Сүзгіш блок 450°С кезінде модификацияланған сүрегі бар газификатордан жасалған қатты бөлшектерді сүзе отырып жұмыс істеді. 600-850°С температурада көмірсутектерде байланысты күкірттен H<sub>2</sub>S түзуге қабілетті асыл металдан катализатор табылды.

Катализатордың құрамында күкірт бар көмірсутектерді ыдырату қабілеті H<sub>2</sub>S жою үшін металл тотығының қабатымен бірге ЫГТ қолданатын ұсынылатын технологиялық тізбек үшін алдын ала шарт болып табылады. H<sub>2</sub>S-ға конверсия қажетті шарт болып табылады, өйткені әлі күнге дейін сорбциялық материалдардың жоғары температуралы десульфурациясы H<sub>2</sub>S үшін ғана тиімді, бірақ күкірт гудрондары үшін емес тиімді болмайды. Құрамында гудрон күкірттері жоқ конверсияның екінші басымдығы бар. Су буының конверсиясы (СБК) реакциясына және метанның бу реформасына (МБР) қатысты катализатордың белсенділігі десульфурация сатысына қатысты болмашы мәнге ие. Генераторлық газдағы қарамай және метан қатты тотықты отын элементтері (ҚТОЭ) электр энергиясын өндіру үшін пайдаланылғанда біраз дәрежеде проблемалар тудырмайды. Қарамай отын ретінде қарастыруға болады, ал метан отын элементін ішкі салқындату үшін қолданылады [14].



**3.2-СУРЕТ.** В-GFC технологиялық тізбегіне арналған ыстық газдың реактивті сүзгісін қоса алғанда, 700-850°С кезінде ұсынылатын ЫГТ.

Риформингтің сыналған катализаторын үлгілеуге негізделген есептеулер, басқа мүмкіндіктерден басқа, ыстық газ сүзгісінің ыдысынан шығуда каталитикалық монолиттің интеграциясы мүмкін екенін көрсетті. Егер ұсынылған ыстық газ сүзгісінің құрылымы 850°С температурада жұмыс істейді деп болжасақ, онда 850°С температурада температуралы сорбциялық материал ретінде пайдалану үшін ұсынылады. Толық ЫГТ процесі жылтыратудың соңғы кезеңін қамтиды. З.2-суретте ұсынылған ЫГТ В-ІGFС үдерістер тізбегіне арналған ЫГС-мен қоса көрсетілген.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Dou B, Wang C, Chen H, Song Y, Xie B, Xu Y, et al. Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: A review. *Chemical Engineering Research and Design* **90**(11):1901–1917; 2012.
- [2] Meng X, de Jong W, Pal R, Verkooijen AHM. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. *Fuel Processing Technology* **91**(8): 964–981; 2010.
- [3] Aravind PV, de Jong W. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for solid oxide fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* **38**: 737–764; 2012.
- [4] Judex JW. Grass for Power Generation Extending the Fuel Flexibility for IGCC Power Plants. Report 18865, ETH Zürich, Zurich, p. 199; 2010.
- [5] Kaufman-Rechulski MD. *Catalysts for High Temperature Gas Cleaning in the Production of Synthetic Natural Gas from Biomass.* Report 5484, EPFI, Lausanne, p. 270; 2012.
- [6] Vassilev SV, Baxter D, Andersen IK, Vassileva CG, Morgan TJ. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* **94**: 1–33; 2012.
- [7] Nagel FP. Electricity from Wood Through the Combination of Gasification and Solid Oxide Fuel Cells, Systems Analysis and Proof-of-Concept. Report 17856, ETH Zürich, Zurich, p. 328; 2008.
- [8] Milne TA, Evans RJ, Abatzoglou N. *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion.* NREl Report 1998, National Renewable Energy laboratory, Colorado; 1998.
- [9] Berger B, Bacq A, Jeanmart H, Bourgois F. Experimental and Numerical Investigation of the Air Ratio on the Tar Content in the Syngas of a Two-Stage Gasifier. In: Florence ETA, 18th European Biomass Conference. ETA, Lyon; 2010.
- [10] Gallmetzer G, Ackermann P, Schweiger A, et al. The agnion heatpipe-reformer operating experiences and evaluation of fuel conversion and syngas composition. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2**(3): 207–215; 2012.
- [11] Kinoshita CM, Wang Y, Zhou J. Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **29**: 169–181; 1994.
- [12] Meng X, de Jong W, Fu N, Verkooijen AHM. Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation. *Biomass and Bioenergy* 35: 2910–2924; 2011.
- [13] Martin RA, Gardner B, Guan X, Hendrix H. *Power Systems Development Facility: High Temperature, High Pressure Filtration in Gasification Operation.* Fifth International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures. Morgantown, USA, pp. 1–14; 2002.
- [14] Nagel FP, Ghosh S, Pitta C, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Biomass integrated gasification fuel cell systems Concept development and experimental results. *Biomass and Bioenergy* 35: 354–362; 2011.
- [15] Good J, I V, Knoef H, Zielke U, Hansen P, van de Kamp W. Sampling and analysis of tar and particles in

biomass producer gases. European Communication EFTA 2005: 1-44; 2005.

- [16] CEN. Biomass Gasification Tar and Particles in Product Gases Sampling and Analysis. European Commission and the European Free Trade Association; 2005.
- [17] Maniatis K, Beenackers A. Tar protocols. IEA bioenergy gasification task. *Biomass and Bioenergy* 18(1): 1–4; 2000.
- [18] Kaufman-Rechulski MD, Schneebeli J, Geiger S, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, Ludwig C. Liquid-quench sampling system for the analysis of gas streams from biomass gasification processes. Part 1: Sampling noncondensable compounds. *Energy and Fuels* **26**: 7308–7315; 2012.
- [19] Kaufman-Rechulski MD, Schneebeli J, Geiger S, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, Ludwig C. Liquid-quench sampling system for the analysis of gas streams from biomass gasification processes. Part 2: Sampling condensable compounds. *Energy and Fuels* **26**: 6358–6365; 2012.
- [20] ECN. *Thersites The ECN Tar Dew Point Site*. Energy Research Center of the Netherlands (ECN), Rotterdam; 2009.
- [21] Devi l, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44**: 9096–9104; 2005.
- [22] Van Paasen S, Kiel J. *Tar Formation in a Fluidised-Bed Gasifier Impact of Fuel Properties and Operating Conditions*. Energy Research Center of the Netherlands, Rotterdam; 2004.
- [23] Lovell R, Dylewski S, Peterson C. *Control of Sulfur Emissions from Oil Shale Retorts*. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, p. 190; 1981.
- [24] Diaz-Somoano M, Lopez-Anton M, Martinez-Tarazona M. Solid sorbents for trace element removal at high temperatures in coal gasification. *Global NEST Journal* **8**(2): 137–145; 2006.
- [25] Salo K, Mojtahedi W. Fate of alkali and trace metals in biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **15**(3): 263–267; 1998.
- [26] Pigeaud A, Maru H, Wilemski G, Helble J. *Trace Element Emissions, Semi-Annual Report*. U.S. Department of Energy, Office of Fossile Energy, Morgantown, USA; 1995.
- [27] Bao J, Krishnan GN, Jayaweera P, Lau K-H, Sanjurjo A. Effect of various coal contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part II. ppm and sub-ppm level testing. *Journal of Power Sources* **193**: 617–624; 2009.
- [28] Bao J, Krishnan GN, Jayaweera P, Perez-Mariano J, Sanjurjo A. Effect of various coal contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part I. Accelerated testing. *Journal of Power Sources* **193**: 607–616; 2009.
- [29] Bao J, Krishnan GN, Jayaweera P, Sanjurjo A. Effect of various coal gas contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part III. Synergistic effects. *Journal of Power Sources* **195**: 1316–1324; 2010.
- [30] Marina OA, Pederson L, Gemmen R, Gerdes K, Finklea H, Celik I. Overview of SOFC Anode Interactions with Coal Gas Impurities. *ECS Transactions* **26**(1): 363–370; 2010.
- [31] Woolcock PJ, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* **52**: 54–84; 2013.
- [32] Nagel FP, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Biomass-integrated gasification fuel cell systems Part 1: Definition of systems and technical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**: 6809–6825; 2009.
- [33] Gassner M, Marechal F. Thermo-economic optimisation of the polygeneration of synthetic natural gas (SNG), power and heat from lignocellulosic biomass by gasification and methanation. *Energy and Environmental Science* **5**(2): 5768–5789; 2012.
- [34] Rhyner U. Reactive Hot Gas Filter for Biomass Gasification. Report 21102. ETH Zürich, Zurich, p. 160; 2013.
- [35] Rhyner U, Edinger P, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Applied kinetics for modeling of reactive hot gas filters. *Applied Energy* **113**: 766–780; 2014.
- [36] VDI. Filtering separators High temperature gas filtration. VDI 3677. *VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft* **6**: 3; 2010.
- [37] VDI. Filtering separators Surface Filters. VDI 3677. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft 6: 1; 2010.
- [38] Brouwers JJH. Phase separation in centrifugal fields with emphasis on the rotational particle separator. *Experimental Thermal and Fluid Science* **26**(2/4): 325–334; 2002.
- [39] Stevens DJ. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger-Scale Biomass Gasification Systems.* Pacific Northwest National laboratory for US DOE, NETI, Richland, Washington; 2001.
- [40] Cortés C, Gil A. Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators. *Progress in Energy and Combustion Science* **33**(5): 409–452; 2007.
- [41] Probstein R, Hicks R. Synthetic Fuels. Dover Pubn Inc.; 2006.
- [42] McDonald J, Dean A. *Electrostatic Precipitator Manual*. Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.; 1982.

- [43] Seville JPK. Gas Cleaning in Demanding Applications, 1st Edition. Blackie Academic and Professional, London; 1997.
- [44] EPA. *Electrostatic Precipitator Operation. APTI Virtual Classroom.* U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.; 1998.
- [45] Peukert W. High temperature filtration in the process industry. *Filtration and Separation* **35**(5): 461–464; 1998.
- [46] 3 M Deutschland GmbH. *Ceramic Textiles and Composites Europe*. 3 M Deutschland GmbH, Neuss, Germany; 2012. www.3m.com/market/industrial/ceramics/pdfs/3M Filter Bags.pdf (accessed 15 December 2015).
- [47] Löffler F, Dietrich H, Flatt W. *Staubabscheidung mit Schlauchfiltern und Taschenfiltern*. Vieweg, Braunschweig; 1991.
- [48] Pall Filtersystems GmbH. *Homepage*. Pall Filtersystems GmbH, Crailsheim, Germany; 2012. www.pall.com/ main/fuels-and-chemicals (accessed 15 December 2015).
- [49] TENMAT Ltd. *Homepage*. TENMAT Ltd, Manchester, England; 2012. www.tenmat. com/Content/ Hot20Gas20Filtration (accessed 15 December 2015).
- [50] Sharma SD, Dolan M, Ilyushechkin AY, Mclennan KG, Nguyen T, Chase D. Recent developments in dry hot syngas cleaning processes. *Fuel* **89**: 817–826; 2010.
- [51] Sharma SD, Dolan M, Park D, et al. A critical review of syngas cleaning technologies fundamental limitations and practical problems. *Powder Technology* **180**(1/2): 115–121; 2008.
- [52] Heidenreich S, Haag W, Mai R, leibold H, Seifert H. Untersuchungen zur Abreinigungsleistung verschiedener Rückpulssysteme für Oberflächenfilter aus starren Filtermedien. *Chemie Ingenieur Technik* **75**(9): 1280–1283; 2003.
- [53] Leubner H, Riebel U. Pulse jet cleaning of textile and rigid filter media characteristic parameters. *Chemical Engineering and Technology* **27**(6): 652–661; 2004.
- [54] Rhyner U, Mai R, leibold H, Biollaz SMA. Dynamic pressure measurements of a hot gas filter as a diagnostic tool to assess the time dependent performance. *Biomass and Bioenergy* **53**: 72–80; 2013.
- [55] Leibold H, Hornung A, Seifert H. HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis. *Powder Technology* 180: 265–270; 2008.
- [56] Mai R, Kreft D, leibold H, Seifert H. Coupled Pressure Pulse (CPP) Recleaning of Ceramic Filter Candles Components and System Performance. Fifth European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB). Porto, Portugal; 2000.
- [57] Mai R, Leibold H, Seifert H, Heidenreich S, Walch A. Coupled pressure pulse (CPP) recleaning system for ceramic hot-gas filters with an integrated safety filter. *Chemical Engineering and Technology* 26(5): 577–579; 2003.
- [58] Leibold H. Trockene HT Synthesegasreinigung. First Nürnberger Fach-Kolloquium, Methanisierung und Second Generation Fuels. Nürnberg, Germany; 2012.
- [59] Simeone E, Nacken M, Haag W, Heidenreich S, de Jong W. Filtration performance at high temperatures and analysis of ceramic filter elements during biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **35**: 87–104; 2011.
- [60] Simeone E, Siedlecki M, Nacken M, Heidenreich S, De Jong W. High temperature gas filtration with ceramic candles and ashes characterisation during steam – oxygen blown gasification of biomass. *Fuel* 108: 99–111; 2013.
- [61] Heidenreich S. Heissgasfiltration. Chemie Ingenieur *Technik* 84(6): 795–807; 2012.
- [62] Zwart R, Bos A, Kuipers J. *Principle of OLGA Tar Removal System*. Energy Research Centre of the Netherlands, Rotterdam, p. 2; 2010.
- [63] Zwart RWR, Van der Drift A, Bos A, Visser HJM, Cieplik MK, Könemann HWJ. Oil-based gas washing – Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 28(3): 324–335; 2009.
- [64] Boerrigter H, Bergman P. *Method and System for Gasifying Biomass*. Energy Research Centre of the Netherlands, Rotterdam; 2002.
- [65] Houben MP, de lange HC, van Steenhoven AA. Tar reduction through partial combustion of fuel gas. *Fuel* 84(7/8): 817–824; 2005.
- [66] Brandt P, Henriksen U. *Decomposition of Tar in Gas from Updraft Gasifier by Thermal Cracking*. First World Conference on Biomass for Energy and Industry. ETA Florence, Seville, Spain, pp. 1756–1758; 2000.
- [67] Jess A. Reaktionskinetische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Modellkohlenwasserstoffen. *Erdöl, Erdgas und Kohle* **111**(11): 479–483; 1995.
- [68] Jess A, Depner H. Thermische und katalytische Aufarbeitung von Rohgasen der Vergasung und Verkokung

fester Brennstoffe. Chemie Ingenieur Technik 69(7): 970-973; 1997.

- [69] Fjellerup J, Ahrenfeldt J, Henriksen U, Gobel B. *Formation, Decomposition, and Cracking of Biomass Tars in Gasification.* Technical University of Denmark, Copenhagen, p. 60; 2005.
- [70] Han J, Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/ pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12**(2): 397–416; 2008.
- [71] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* **73**(3): 155–173; 2001.
- [72] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Catalytic conditioning of organic volatile products produced by peat pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* **23**(3): 209–216; 2002.
- [73] Houben MP, Verschuur K, de lange R, Neeft J, Daey Ouwens C. An analysis and Experimental Investigation of the Cracking and Polymerisation of Tar. 12th European Conference on Biomass for Energy and Industry and Climate Protection. Amsterdam, Netherlands, pp. 581–584; 2002.
- [74] Pemen AJM, Nair SA, Yan K, van Heesch EJM, Ptasinski KJ, Drinkenburg AAH. Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas. *Plasmas and Polymers* **8**(3): 209–224; 2003.
- [75] Nair SA, Yan K, Safitri A, et al. Streamer corona plasma for fuel gas cleaning: comparison of energization techniques. *Journal of Electrostatics* **63**(12): 1105–1114; 2005.
- [76] Nair SA, Pemen AJM, Yan K, et al. Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges. *Fuel Processing Technology* **84**(1/3): 161–173; 2003.
- [77] Torres W, Pansare SS, Goodwin JG. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. *Catalysis Reviews* **49**(4): 407–456; 2007.
- [78] Lind F, Seemann M, Thunman H. Continuous catalytic tar reforming of biomass derived raw gas with simultaneous catalyst regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **50**(20): 11553–11562; 2011.
- [79] Beld L, Wagenaar BM, Prins W. Cleaning of Hot Producer Gas in a Catalytic Adiabatic Packed Bed Reactor with Periodic Flow Reversal. In: Bridgwater A. V., Boocock D. G. B. (eds) Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Springer, Dordrecht, pp. 907–920; 1997.
- [80] Li C, Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**: 594–604; 2009.
- [81] Mastellone Ml, Arena U. Olivine as a tar removal catalyst during fluidized bed gasification of plastic waste. *AIChE Journal* **54**(6): 1656–1667; 2008.
- [82] Dou B, Gao J, Sha X, Baek SW. Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas. *Applied Thermal Engineering* **23**(17): 2229–2239; 2003.
- [83] Yung MM, Jablonski WS, Magrini-Bair KA. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. *Energy and Fuels* **23**(4): 1874–1887; 2009.
- [84] Xu C, Donald J, Byambajav E, Ohtsuka Y. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH3 from biomass gasification. *Fuel* **89**(8): 1784–1795; 2010.
- [85] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43**(22): 6911–6919; 2004.
- [86] El-rub ZA. *Biomass Char as an In-situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems*. Dissertation, Twente University, Enschede, The Netherlands; 2008.
- [87] Simell PA, Hirvensalo EK, Smolander VT, Krause AOI. Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38**(4): 1250–1257; 1999.
- [88] Tamhankar SS, Tsuchiya K, Riggs JB. Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: catalyst activity and reaction mechanism. *Applied Catalysis* **16**(1): 103–121; 1985.
- [89] Dayton DC. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction Milestone Completion Report. Technical University of Denmark, Copenhagen; 2002.
- [90] Brandt P, Larsen E, Henriksen U. High tar reduction in a two-stage gasifier. *Energy and Fuels* **14**(4): 816–819; 2000.
- [91] Zanzi R, Sjöström K, Björnbom E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel* **75**(5): 545–550; 1996.
- [92] Chembukulam SK, Dandge AS, Rao NIK, Seshagiri K, Vaidyeswaran R. Smokeless fuel from carbonized sawdust. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **20**(4): 714–719; 1981.
- [93] Zhang T, Walawender WP, Fan IT, Fan M, Daugaard D, Brown RC. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO2 activation. *Chemical Engineering Journal* **105**(1/2): 53–59; 2004.
- [94] Brown RA, Kercher AK, Nguyen TH, Nagle DC, Ball WP. Production and characterization of synthetic wood

chars for use as surrogates for natural sorbents. Organic Geochemistry 37(3): 321-333; 2006.

- [95] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel* **87**(10/11): 2243–2252; 2008.
- [96] Hosokai S, Kumabe K, Ohshita M, Norinaga K, li C-Z, Hayashi J-i. Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity. *Fuel* **87**(13/14): 2914–2922; 2008.
- [97] Gerdes K, Grol E, Keairns D, Newby R. *Integrated Gasification Fuel Cell Performance and Cost Assessment*. National Energy Technology laboratory, U.S. Department of Energy; 2009.
- [98] Ma L, Baron GV. Mixed zirconia–alumina supports for Ni/MgO based catalytic filters for biomass fuel gas cleaning. *Powder Technology* **180**(1/2): 21–29; 2008.
- [99] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* **24**(2): 125–140; 2003.
- [100] Luengnaruemitchai A, Kaengsilalai A. Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal* **144**(1): 96–102; 2008.
- [101] Corella J, Toledo JM, Molina G. A review on dual fluidized-bed biomass gasifiers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**(21): 6831–6839; 2007.
- [102] Pansare SS, Goodwin JG, Gangwal S. Simultaneous ammonia and toluene decomposition on tungsten-based catalysts for hot gas cleanup. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**: 8602–8611; 2008.
- [103] Dayton DC, French RJ, Milne TA. Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification. 1. Application of molecular beam/mass spectrometry to switchgrass combustion. *Energy and Fuels* 9(5): 855–865; 1995.
- [104] Cui H, Turn SQ, Keffer V, Evans D, Tran T, Foley M. Study on the fate of metal elements from biomass in a bench-scale fluidized bed gasifier. *Fuel* 89: 74–81; 2011.
- [105] Turn SQ, Kinoshita CM, Ishimura DM, Zhou J. The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification. *Fuel* 77(3): 135–146; 1998.
- [106] Hauserman WB. High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* **19**(5): 413–419; 1994.
- [107] Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 74(12): 1812–1822; 1995.
- [108] Draelants DJ, Zhao H, Baron GV. Preparation of catalytic filters by the urea method and its application for benzene cracking in H2S-containing biomass gasification gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40: 3309–3316; 2001.
- [109] Engelen K, Zhang Y, Draelants DJ, Baron GV. A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H<sub>2</sub>S. *Chemical Engineering Science* 58: 665–670; 2003.
- [110] Ma L, Verelst H, Baron GV. Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter. *Catal Today* 2005;**105**: 729–734.
- [111] Nacken M, Ma I, Heidenreich S, Baron GV. Catalytic activity in naphthalene reform- ing of two types of catalytic filters for hot gas cleaning of biomass-derived syngas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49: 5536–5542; 2010.
- [112] Nacken M, Ma I, Heidenreich S, Verpoort F, Baron GV. Development of a catalytic ceramic foam for efficient tar reforming of a catalytic filter for hot gas cleaning of biomass-derived syngas. *Applied Catalysis B: Environmental* 125: 111–119; 2012.
- [113] Rapagnà S, Gallucci K, Di Marcello M, et al. First Al2O3 based catalytic filter candles operating in the fluidized bed gasifier freeboard. *Fuel* **97**: 718–724; 2012.
- [114] Rönkkönen H, Simell P, Niemelä M, Krause O. Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas part 2: Performance and sulfur tolerance of rhodium based catalysts. *Fuel Processing Technology* 92: 1881– 1889; 2011.
- [115] Rönkkönen H, Simell P, Reinikainen M, Krause O, Niemelä MV. Catalytic clean-up of gasification gas with precious metal catalysts A novel catalytic reformer development. *Fuel* **89**: 3272–3277; 2010.
- [116] Rönkkönen H, Simell P, Reinikainen M, Niemelä M, Krause O. Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas. Part 1: Monometallic catalysts and their impact on gasification gas composition. *Fuel Processing Technology* 92: 1457–1465; 2011.
- [117] Toledo JM, Corella J, Molina G. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 4. Performance of an advanced, second-generation, two-layers-based monolithic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45: 1389–1396; 2006.

- [118] Tomishige K, Miyazawa T, Asadullah M, Ito S-i, Kunimori K. Catalyst performance in reforming of tar derived from biomass over noble metal catalysts. *Green Chemistry* **5**: 399; 2003.
- [119] Zhao H, Draelants DJ, Baron GV. Performance of a nickel-activated candle filter for naphthalene cracking in synthetic biomass gasification gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **39**: 3195–3201; 2000.
- [120] Pfeifer C, Hofbauer H. Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier. *Powder Technology* **180**: 9–16; 2008.
- [121] Miyazawa T, Kimura T, Nishikawa J, Kunimori K, Tomishige K. Catalytic properties of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar. *Science and Technology of Advanced Materials* 6(6): 604–614; 2005.
- [122] Rhyner U, Edinger P, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Experimental study on high tem- perature catalytic conversion of tars and organic sulfur compounds. *Hydrogen Energy* **80**: 13–19; 2014.
- [123] Rhyner U, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Catalytic Conversion of Tars in a Monolith in the Presence of H<sub>2</sub>S at 750 °C. In: Florence ETA. 19th European Biomass Conference and Exhibition. Berlin, Germany; 2011.
- [124] Rönkkönen H, Rikkinen E, linnekoski J, Simell P, Reinikainen M, Krause O. Effect of gasification gas components on naphthalene decomposition over ZrO<sub>2</sub>. Catalysis Today 147: 230–236; 2009.
- [125] Furusawa T, Tsutsumi A. Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General* 278(2): 207–212; 2005.
- [126] Furusawa T, Saito K, Kori Y, Miura Y, Sato M, Suzuki N. Steam reforming of naphthalene/benzene with various types of Pt- and Ni-based catalysts for hydrogen production. *Fuel* **103**: 111–121; 2013.
- [127] Cui H, Turn SQ, Keffer V, Evans D, Tran T, Foley M. Contaminant estimates and removal in product gas from biomass steam gasification. *Energy and Fuels* 24: 1222–1233; 2010.
- [128] Nacken M, Ma L, Heidenreich S, Baron GV. Performance of a catalytically activated ceramic hot gas filter for catalytic tar removal from biomass gasification gas. *Applied Catalysis B: Environmental* **88**: 292–298; 2009.
- [129] Rapagna S, Gallucci K, Di Marcello M, Foscolo PU, Nacken M, Heidenreich S. In situ catalytic ceramic candle filtration for tar reforming and particulate abatement in a fluidized-bed biomass gasifier. *Energy and Fuels* 23(7): 3804–3809; 2009.
- [130] Rapagna S, Gallucci K, Di Marcello M, Matt M, Nacken M, Heidenreich S, et al. Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier. *Bioresource Technology* 101(18): 7134–7141; 2010.
- [131] Corella J, Toledo JM, Padilla R. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 1. Their effectiveness for tar elimination. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(10): 2433– 2445; 2004.
- [132] Corella J, Toledo JM, Padilla R. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 2. Modeling of the monolithic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(26): 8207– 8216; 2004.
- [133] Corella J, Toledo JM, Padilla R. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 3. Their effectiveness for ammonia elimination. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(7): 2036–2045; 2005.
- [134] Toledo JM, Corella J, Molina G. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 4. Performance of an advanced, second-generation, two-layers-based monolithic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(4): 1389–1396; 2006.
- [135] Lind F, Berguerand N, Seemann M, Henrik T. Comparing Three Materials for Secondary Catalytic Tar Reforming of Biomass Derived Gas. Fourth International Symposium on Hydrogen from Renewable Sources and Refinery Pennsylvania. American Chemical Society, New York; 2012.
- [136] Berguerand N, lind F, Israelsson M, Seemann M, Biollaz S, Thunman H. Use of Nickel Oxide as a Catalyst for Tar Elimination in a Chemical-looping Reforming Reactor Operated with Biomass Producer Gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51(51): 16610–16616; 2012.
- [137] Berguerand N, Lind F, Seemann M, Thunman H. Producer gas cleaning in a dual fluidized bed reformer a comparative study of performance with ilmenite and a manganese oxide as catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2(3): 245–252; 2012.
- [138] Berguerand N, lind F, Seemann M, Thunman H. Manganese oxide as catalyst for tar cleaning of biomassderived gas. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2**(2): 133–140; 2012.
- [139] König CFJ, Nachtegaal M, Seemann M, Clemens F, van Garderen N, Biollaz SMA, et al. Mechanistic studies of chemical looping desulfurization of Mn-based oxides using in situ X-ray absorption spectroscopy. *Applied*

Energy 113: 1895–1901; 2014.

- [140] Lind F, Berguerand N, Seemann M, Thunman H. Ilmenite and nickel as catalysts for upgrading of raw gas derived from biomass gasification. *Energy and Fuels* 27(2): 997–1007; 2013.
- [141] EPA. Flue Gas Desulfurization (Acid Gas Removal) Systems. APTI Virtual Classroom. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.; 1998.
- [142] Liu Y, Bisson TM, Yang H, Xu Z. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Processing Technology* **91**: 1175–1197; 2010.
- [143] Plummer MA. Sulfur and hydrogen from H2S. *Hydrocarbon Processing* **66**(4): 38–40; 1987.
- [144] Jensen AB, Webb C. Treatment of H2S-containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enzyme* and Microbial Technology **17**(1): 2–10; 1995.
- [145] Fortuny M, Baeza JA, Gamisans X, Casas C, Lafuente J, Deshusses MA, et al. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere* **71**(1): 10–17; 2008.
- [146] Babich IV, Moulijn JA. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* **82**(6): 607–631; 2003.
- [147] Leibold H. *Trockene Synthesegasreinigung bei hohen Temperaturen*. Kolloquium Sustainable BioEconomy. Forschungszentrum Karlsruhe, Germany; 2008.
- [148] Seifert H, Kolb T, Leibold H. Syngas aus Biomasse Flugstromvergasung und Gasreinigung. 41st Kraftwerkstechnisches Kolloquium. Dresden, Germany; 2009.
- [149] Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* **171**(2): 177–206; 1998.
- [150] Topsøe H, Clausen B, Massoth F. Hydrotreating Catalysis. In: Anderson JohnR, Boudart Michel (eds.) Catalysis. Springer, Heidelberg, pp. 1–269; 1996.
- [151] Twigg MV. Catalyst Handbook. 2nd Edn. Manson Publishing, London, UK; 1996.
- [152] Deutschmann O, Knözinger H, Kochloefl K, Turek T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 1. Fundamentals. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Heidelberg, pp. 16–25; 2000.
- [153] Burns AW, Gaudette AF, Bussell ME. Hydrodesulfurization properties of cobalt–nickel phosphide catalysts: Ni-rich materials are highly active. *Journal of Catalysis* **260**(2): 262–269; 2008.
- [154] Duan X, Teng Y, Wang A, Kogan VM, li X, Wang Y. Role of sulfur in hydrotreating catalysis over nickel phosphide. *Journal of Catalysis* **261**(2): 232–240; 2009.
- [155] Liu P, Rodriguez JA, Muckerman JT. Sulfur adsorption and sulfidation of transition metal carbides as hydrotreating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **239**(1/2): 116–124; 2005.
- [156] Pecoraro TA, Chianelli RR. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis* 67(2): 430–445; 1981.
- [157] Chianelli RR, Berhault G, Raybaud P, Kasztelan S, Hafner J, Toulhoat H. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* **227**(1/2): 83–96; 2002.
- [158] Topsøe H, Clausen BS, Topsøe NY, Nørskov JK, Ovesen CV, Jacobsen CJH. The Bond Energy Model for Hydrotreating Reactions: Theoretical and Experimental Aspects. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 104(4/5): 283–291; 1995.
- [159] Hermann N, Brorson M, Topsøe H. Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene. *Catalysis Letters* 65(4): 169–174; 2000.
- [160] Breysse M, Portefaix Jl, Vrinat M. Support effects on hydrotreating catalysts. Catalysis Today 10(4): 489–505; 1991.
- [161] Daudin A, lamic AF, Pérot G, Brunet S, Raybaud P, Bouchy C. Microkinetic interpretation of HDS/HYDO selectivity of the transformation of a model FCC gasoline over transition metal sulfides. *Catalysis Today* 130(1): 221–230; 2008.
- [162] Raje AP, Liaw S-J, Srinivasan R, Davis BH. Second row transition metal sulfides for the hydrotreatment of coal-derived naphtha I. Catalyst preparation, characterization and comparison of rate of simultaneous removal of total sulfur, nitrogen and oxygen. *Applied Catalysis A: General* 150(2): 297–318; 1997.
- [163] Kuo Y- J, Cocco RA, Tatarchuk BJ. Hydrogenation and hydrodesulfurization over sulfided ruthenium catalysts: II. Impact of surface phase behavior on activity and selectivity. *Journal of Catalysis* **112**(1): 250–266; 1988.
- [164] Hensen EJM, Brans HJA, Lardinois GMHJ, de Beer VHJ, van Veen JAR, van Santen RA. Periodic Trends in Hydrotreating Catalysis: Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported 4d Transition Metal Sulfides. *Journal of Catalysis* 192(1): 98–107; 2000.

- [165] Lacroix M, Boutarfa N, Guillard C, Vrinat M, Breysse M. Hydrogenating properties of unsupported transition metal sulphides. *Journal of Catalysis* 120(2): 473–477; 1989.
- [166] Dhar GM, Srinivas BN, Rana MS, Kumar M, Maity SK. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts – a review. Catalalysis Today 86(1/4): 45–60; 2003.
- [167] Breysse M, Djega-Mariadassou G, Pessayre S, et al. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. *Catalalysis Today* 84(3/4): 129–138; 2003.
- [168] Pérez-Martínez D, Giraldo SA, Centeno A. Effects of the H<sub>2</sub>S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. *Applied Catalysis A: General* **315**: 35–43; 2006.
- [169] Vít Z, Gulková D, Kaluža I, Zdražil M. Synergetic effects of Pt and Ru added to Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalyst in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexene. *Journal of Catalysis* 232(2): 447–455; 2005.
- [170] Pinzón MH, Meriño II, Centeno A, Giraldo SA. Performance of Noble Metal-Mo/γ- Al2O3 Catalysts: Effect of Preparation Parameters. In: B. Delmon G. F. Froment, Grange P. (eds.) Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, New York, pp. 97–104; 1999.
- [171] Meriño II, Centeno A, Giraldo SA. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM–Mo/ $\gamma$ -Al2O3 (NM = Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions. *Applied Catalysis A: General* **197**(1): 61–68; 2000.
- [172] Ishihara A, Dumeignil F, lee J, Mitsuhashi K, Qian EW, Kabe T. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 289(2): 163–173; 2005.
- [173] Wang J, Li WZ, Perot G, Lemberton JL, Yu CY, Thomas C, et al. Study on the Role of Platinum in PtMo/ Al2O3 for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. In: Can li, Qin Xin (eds.) Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, New York, pp. 171–178; 1997.
- [174] Dou B, Shen W, Gao J, Sha X. Adsorption of alkali metal vapor from high-temperature coal-derived gas by solid sorbents. *Fuel Processing Technology* **82**: 51–60; 2003.
- [175] Corella J, Toledo JM, Molina G. Performance of CaO and MgO for the hot gas clean up in gasification of a chlorine-containing (RDF) feedstock. *Bioresource Technology* 99(16): 7539–7544; 2008.
- [176] Dou B, Pan W, Ren J, Chen B, Hwang J, Yu T-U. Single and combined removal of hcl and alkali metal vapor from high-temperature gas by solid sorbents. *Energy and Fuels* **21**(2): 1019–1023; 2007.
- [177] Mulik PR, Alvin MA, Bachovchin DM. Simultaneous High-Temperature Removal of Alkali and Particulates in a Pressurized Gasification System. Final technical progress report, April 1981–July 1983. U.S. Department of Energy, National Energy Technology laboratory, Morgantown, USA. pp. 337; 1983.
- [178] Tran K-Q, Iisa K, Steenari B-M, lindqvist O. A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector. *Fuel* **84**(2/3): 169–175; 2005.
- [179] Turn SQ, Kinoshita CM, Ishimura DM, Hiraki TT, Zhou J, Masutani SM. An experimental investigation of alkali removal from biomass producer gas using a fixed bed of solid sorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **40**(8): 1960–1967; 2001.
- [180] Cummer KR, Brown RC. Ancillary equipment for biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 23(2): 113– 128; 2002.
- [181] Turn SQ, Kinoshita CM, Ishimura DM. Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching. *Biomass and Bioenergy* **12**(4): 241–252; 1997.
- [182] Davidsson KO, Korsgren JG, Pettersson JBC, Jäglid U. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass. *Fuel* **81**(2): 137–142; 2002.
- [183] Pröll T, Siefert IG, Friedl A, Hofbauer H. Removal of NH3 from biomass gasification producer gas by water condensing in an organic solvent scrubber. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(5): 1576–1584; 2005.
- [184] Pinto F, Lopes H, André RN, Dias M, Gulyurtlu I, Cabrita I. Effect of experimental conditions on gas quality and solids produced by sewage sludge cogasification. 1. Sewage sludge mixed with coal. *Energy and Fuels* 21(5): 2737–2745; 2007.
- [185] Koveal RJJ, Alexion DG. Gas conversion with rejuvenation ammonia removal. *Fuel Processing Technology* 49: 18–35; 1999.
- [186] Mojtahedi W, Ylitalo M, Maunula T, Abbasian J. Catalytic decomposition of ammonia in fuel gas produced in pilot-scale pressurized fluidized-bed gasifier. *Fuel Processing Technology* **45**(3): 221–236; 1995.
- [187] Air Products and Chemicals, Inc., Eastman Chemical Company. Removal of Trace Contaminants from Coal-
*Derived Synthesis Gas, Topical Report.* U.S. Department of Energy, National Energy Technology laboratory, Morgantown, USA; 2003.

- [188] Leibold H, Mai R, Linek A, Zimmerlin B, Seifert H. Dry High Temperature Sorption of HCl and H2S with Natural Carbonates. Seventh International Symposium and Exhibition, Gas Cleaning at High Temperatures (GCHT-7). Newcastle, Australia; 2008.
- [189] Kurkela E, Kurkela M. Advanced Biomass Gasification for High-Efficiency Power. Final Activity Report of BiGPower Project. VTT Research Notes 2511, VTT; 2009.
- [190] Rönkkönen H, Simell P, Reinikainen M, Krause O. The effect of sulfur on ZrO2-based biomass gasification gas clean-up catalysts. *Topics in Catalysis* **52**(8): 1070–1078; 2009.
- [191] Viinikainen T, Rönkkönen H, Bradshaw H, et al. Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts. *Applied Catalysis A: General* **362**: 169–177; 2009.
- [192] Leppin D, Basu A. Novel Bio-Syngas Cleanup Process. Presentation to ICPS09. Gas Technology Institute, Chicago, USA; 2009.
- [193] Horvath A. Operating Experience with Biomass Gasifiers, Needs to Improve Gasification Plant Operation. IEA Task 33 Workshop. Breda, Netherlands; 2009.
- [194] Heidenreich S, Nacken M, Hackel M, Schaub G. Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams. *Powder Technology* **180**: 86–90; 2008.
- [195] EC. UNIQUE Theme: Energy, Seventh Framework Program, EC, Brussels; 2010.
- [196] EC. CHRISGAS Fuels from Biomass, Sixth Framework Program, EC, Brussels; 2009.
- [197] Simeone E, Hölsken E, Nacken M, Heidenreich S, De Jong W. Study of the behaviour of a catalytic ceramic candle filter in a lab-scale unit at high temperatures. *International Journal of Chemical Reaction Engineering* 8: 16; 2010.
- [198] Simeone E, Pal R, Nacken M, Heidenreich S, Verkooijen AHM. Tar removal in a catalytic ceramic candle filter unit at high temperatures. *Florence ETA*. 18th European Biomass Conference and Exhibition. Lyon, France, pp. 1–20; 2010.

4

# СИНТЕТИКАЛЫҚ ТАБИҒИ ГАЗ ӨНДІРУ ҮШІН МЕТАНДАУ – ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯНЫҢ ИНЖЕНЕРЛІК АСПЕКТІЛЕРІ

Тильман Дж. Шильдауэр

## 4.1 МЕТАНДАУ – СИНТЕТИКАЛЫҚ ТАБИҒИ ГАЗ ӨНДІРІСІНДЕГІ СИНТЕЗ КЕЗЕҢІ

Химиялық энергия тасығыштарды түрлендіру көптеген жағдайларда эндотермиялық (мысалы, су буымен реформинг, газдандыру) немесе экзотермиялық (мысалы, жағу, сутектендіру) болып табылады. Атап айтқанда, бұл кезең гетерогенді катализацияланған кезде, бұл реактор конструкциясында жылуды басқаруды ескеру қажет болғандықтан, қатты катализаторы бар реактор үшін ерекше қиындықтар туғызады. Жылу беру, гидродинамикалық құбылыстардың (араластыру, болу уақытын бөлу, массатасымалдау сияқты) және қатысушы реакциялардың кинетикасының өзара іс-қимылын егжей-тегжейлі түсіну осындай реакторларды дұрыс жобалау және оңтайландыру үшін және масштабты зертханадан бастап коммерциялық масштабты қанатқышқа дейін ұлғайту кезінде тәуекелдерді шектеу үшін қажет. Бұл синтетикалық табиғи газ өндірісіндегі синтез сатысы болып табылатын метандау реакциясына да қатысты.

Синтез кезеңінің міндеті көміртекті молекулалардың табиғи газ желісіне оңай енгізілуі мүмкін бөлшектерге айналуын барынша арттыру болып табылады. Спецификацияға сәйкес (мысалы, [1]), бұл метанға (96%-дан астам) және аз дәрежеде этанға жатады. Сутегі, азот және көміртегі диоксиді сияқты қыздырудың төмен немесе тіпті көлемдік мәндері жоқ түрлер үшін шағын пайыз диапазонында жоғарғы шектер бар. Одан да қатаң ережелер көміртек тотығына қолданылады; оның уыттылығына байланысты әдетте 0,5% рұқсат етіледі [2].

Көміртегі оксиді, СО, көміртегі диоксиді, СО<sub>2</sub>, метан, СН<sub>4</sub> және этилен, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, этан, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>, ацетилен, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> сияқты С<sub>2</sub> түрлері қатты шикізатты газдандыру нәтижесінде генераторлық газдағы негізгі көміртекті қосылыстар болып табылады (осы кітаптың 2-тарауын қараңыз). Аз мөлшерде бензол, С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>, толуол, С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub>, нафталин, С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub> және тіпті үлкен полиароматикалық көмірсутектер [3] сияқты хош иісті қосылыстар табылды, бірақ олар негізінен бетондау алдында газды тазалау кезінде жойылады (осы кітаптың 3-тарауын қараңыз). Осы күрделі газ қоспасына байланысты атау беретін метандаудан басқа, СТГ өндірісінің синтезі сатысында да бірқатар басқа реакцияларды ескеру қажет.

Негізгі реакциялар - СО- және СО<sub>2</sub>-метандау, сондай-ақ Сабатье реакциясы ретінде белгілі [4]:

$$3H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + H_2O$$
  $\Delta H_R^{0} = -206.28 \,\mathrm{кДж \, Mons^{-1}}$  (4.1)

$$4H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$$
  $\Delta H_8^{-0} = -165.12$ кДж моль<sup>-1</sup> (4.2)

Бу, H<sub>2</sub>O (г), және сутегі, H<sub>2</sub>, газ тәрізді генераторлық газда әрқашан бар болғандықтан, метандау реакциясы су газының кері гомогенді реакциясымен жүреді:

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
  $\Delta H_R^{-0} = -41.16$  кДж моль<sup>-1</sup> (4.3)

Сонымен қатар, С2 түрлері метан алынғанға дейін сериялық немесе тіпті тікелей гидратталуға ұшырайды:

$$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4 \quad \Delta H_R^{-0} = -175.6 \text{ кДж моль}^{-1}$$
 (4.4)

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \quad \Delta H_R^{\ 0} = -136.9 \text{ кДж моль}^{-1}$$
 (4.5)

$$C_2H_x + (4 - x/2)H_2 \rightarrow 2CH_4$$
 (4.6)

Барлық көмірсутектер, әсіресе СО, катализатор бетінде көміртекті түзетіні белгілі; соңғысы Будуар реакциясы деп аталады:

$$2CO \leftrightarrow C(s) + CO_2 \quad \Delta H_R^{0} = -172.54$$
кДж моль<sup>-1</sup> (4.7)

Беттік көміртегі одан кейін катализаторды дезактивациялауы мүмкін көміртегі шөгінділерінің пайда болуымен қосымша полимерленуі мүмкін; бірақ ол гидрогаздандыру немесе су газының гетерогенді конверсиясы реакциясы процесінде қайтадан газ тәрізді қосылыстар пайда бола отырып H<sub>2</sub> немесе бумен де әрекет ете алады:

$$2H_2 + C(s) \rightarrow CH_4 \tag{4.8}$$

$$H_2O(g) + C(s) \rightarrow CO + H_2$$
(4.9)

Қандай реакциялар нақты газ қоспасына, таңдалған катализаторға, реактор түріне, дәлірек айтқанда оның конструкциясы мен қолданылған жағдайларына байланысты болады.

Сондықтан осы тараудың бірінші бөлігінің келесі бөлімдерінде бастапқы газдың аса маңызды құрамдары, термодинамикалық тепе-теңдікке, кинетикаға және негізгі реакциялардың механизмдеріне және катализаторды дезактивациялаудың маңызды аспектілеріне сәйкес түрлендіру процесінен кейін күтілетін құрамдар ұсынылған. Осы тараудың келесі бөлігінде метандау реакторларының түрлері және оларды пайдалану шарттары талқыланады. Бұл тараудың соңғы бөлігі метандаушы реакторларды модельдеуге және симуляциялауға арналған.

## 4.1.1 Метандау реакторларына арналған бастапқы газ қоспалары

Алдыңғы процестерге, мысалы, газдандыру процесін таңдау, оның жұмыс жағдайлары және газды тазарту мен баптаудың кейінгі кезеңдеріне байланысты бастапқы газдағы құрам айтарлықтай өзгергіштікті көрсетеді. Келесі параграфтарда типтік бастапқы газдар және метандау реакторының алдында тиісті технологиялық тізбектер берілген.

4.1.1.1 Стехиометриялық  $H_2/CO = 3.1$ . Сутектің үш молекуласының және көміртектің бір тотығының стехиометриялық қоспасы мүмкін газ композицияларының ең қарапайым болып табылады. Сутегі аздаған артық көміртектің шөгуін шектеу үшін де, метан үшін жоғары селективтілікке қол жеткізу үшін де қолданылады. Метандау реакторына бастапқы газдың бұл құрамы СТГ-да жұмыс істейтін көмір қондырғылары үшін қазіргі заманғы шешім болып табылады және метан мен реакцияда газсыздандырмаған сутегінің іздерінен басқа бу ғана түзілетін маңызды артықшылығы бар. Бу конденсациялау және кептіру арқылы бөлінуі мүмкін, бұл газ желісіне бүрку алдында газды жаңғыртуды жеңілдетеді.

Техника деңгейінен белгілі бастапқы газдың стехиометриялық құрамының кемшіліктерінің бірі – генераторлық газда болуы мүмкін этилен сияқты барлық жоғары көмірсутектер жойылуы немесе алдын ала түрлендірілуі тиіс. Бұл метандау реакторының алдында газды тазалау немесе баптау кезеңдерінің күрделілігін арттыруға және ақырында, химиялық тиімділіктің жоғалуына алып келеді.

Dakota Gas Company зауыты (ауд. «Дакота газдандыру жөніндегі компания») сияқты, қуаты 1,5 ГВт<sub>стг</sub> Ұлы жазықтарда, АҚШ (Lurgi компаниясы салған) сияқты көмір буда жұмыс істейтін газ-бу генераторында газдандырылады. Генераторлық газ алынып, содан кейін жартылай Молибден сульфидінің негізінде катализаторға беріледі, мұнда су газының конверсия реакциясы H<sub>2</sub>/CO шамамен 3,1 ара қатынасына қол жеткізу үшін күкірт сутегінің (H<sub>2</sub>S) қатысуымен катализацияланады. Бұл кезеңде барлық ластаушы заттар, сондай-ақ бу, CO<sub>2</sub> және этилен шығарылады, бұл тазартылған сәл стехиометриялық қоспаны H<sub>2</sub> және CO алуға әкеледі.

**4.1.1.2 Газдандырудан бастапқы газдың кедергіден тыс құрамдары.** Бастапқы газдардың стеөхиометриялық емес қоспалары су буының конверсия (СБК) кезеңі немесе СО<sub>2</sub> жою, сонымен қатар тазартылған генераторлық газда метан, С<sub>2</sub> бөлшектері, хош иісті қосылыстар немесе бу іздері болған кезде алынады.

Су газын конверсиялау кезеңін өткізу немесе  $CO_2$  жою. Генераторлық газдардың көпшілігінде сутегінің көміртегі оксидіне қатынасы метандау үшін стехиометриялық мәннен (үш) айтарлықтай төмен болғандықтан, апстрим кезеңінде су газының конверсиясын болдырмау өз мәні бойынша метандау реакторының ішінде су газының конверсиясын болдырмау өз мәні бойынша метандау реакторының ішінде су газының конверсиясын болдырмау өз мәні бойынша метандау реакторының ішінде су газының конверсиясының бір мезгілде реакциясын қамтамасыз ету үшін судың құрамы реттелуге тиіс (сайып келгенде, бу қосу жолымен) дегенді білдіреді. Метандау реакциясы нәтижесінде реактор ішінде бу түзіледі, жоғарыда қарастырылған СБК жағдайымен салыстырғанда будың жалпы тұтынуын төмендетуге мүмкіндік береді. Дегенмен, газ сапасын арттыру кезеңінде кейінгі  $CO_2$  жою қажет болады. Мұндай жағдайларда апстримдегі  $CO_2$  алып тасталуы мүмкін, сондай-ақ газ тәрізді генераторлық газдағы  $CO_2$  метандау реакторына берілуі мүмкін. Бұл реагенттерді сұйылтады, дегенмен,  $CO_2$  көміртегінің түзілуін бәсеңдетеді, температура жоғарылауын баяулатады және СБК тепе-теңдігіне әсер етеді, сондықтан бұл метан бойынша CO селективтілігін арттырады.

Газ генератор түрінің және газды тазалау кезеңдерінің әсері. Осы кітаптың 2-тарауында талқыланғандай, тікелей газдандырудың генераторлық газы аллотермиялық газдандырғыштарға қарағанда  $CO_2$ -ден әлдеқайда көп, себебі ол жағу процестерінің нәтижесінде пайда болатын  $CO_2$ -ден тұрады, бұл ретте ол аллотермиялық газдандырғыштар жағдайында түтін газымен бірге газ генератордан кетеді. Төмен температуралы газдандыру әдетте метан және  $C_2$  бөлшектерінің мөлшерінің ұлғаюына әкеледі, олардың концентрациясы және метандау реакторына берілетін газдағы судың мөлшері газды тазартуға байланысты. Бу реформингі қондырғылары  $C_2$  және метанның көміртегі оксидіне айналуына әкеледі. Мұндай Молибден сульфиді сияқты гидродесульфурация катализаторы этанға этиленді гидраттауы мүмкін [6]. Конденсация нүктесінен төмен температурада суық газбен тазартуды қолдану көміртектің шөгуін болдырмау үшін бу қосу қажет болатын құрғақ газ қоспаларының пайда болуына әкеледі. Екінші жағынан, НЭЗО әзірлеген «OLGA» майлы жуу сияқты жылы газбен тазарту будың 35%-ға дейін жоғары болуына әкеледі (осы кітапта 9-тарауды қараңыз). 4.1-кестеде генераторлық газдардың типтік құрамдары немесе метанациялық бастапқы газ құрамы үшін негізгі заттардың молярлық фракциялары (құрғақ газ) келтірілген.

**4.1.1.3 Энергияны газга түрлендіру технологияларында метандаушы реакторлар үшін айдайтын газдар.** Соңғы жылдары табиғи газ желісінде электр энергиясын сақтау үшін электрдің тұжырымдамасы әзірленді. Осы тұжырымдаманың шеңберінде, мысалы, сорғысы бар гидроаккумуляциялаушы электр станцияларында сақталатын жел немесе күн энергиясы сияқты стохастикалық көздерден артық электр электролиз жолымен сутегін өндіру үшін пайдаланылады. Сутегі бұдан әрі метандау қондырғыларында түрлендірілуі мүмкін, олар CO<sub>2</sub> метан, негізгі қосылыс табиғи газға түрлендіруге мүмкіндік береді. Осылайша, CO<sub>2</sub>-ді жағылған мұнай газы түрінде немесе генераторлық газды газдандыру нәтижесінде алынған биогаз түрінде (биомассаны ферментациялаудан CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> қоспалары) немесе жану процесінің түтін газынан бөлінген таза ағын түрінде түрлендіруге болады. Содан кейін СТГ қолдануға болады, мысалы, жағылған табиғи газы (СТГ) бар автомобильдерде мобильділік үшін, немесе электр энергиясын шектен тыс тұтыну кезінде электр энергиясына кері аралас циклде немесе жылу электр станцияларында (ЖЭО) түрлендіруге болады. Осы кітаптың 7-тарауында осы процестің бір мысалы ұсынылады.

рракциял	іары (құрғақ газ)					
%	Стехиомет-риялық H2/CO = 3.1	Аллотериялык газдандыру	< Тікелей газдандыру	Энергияның газға стехиометриялық түрленуі	Энергияны биомассасы бар газға түрлендіру	Энергияны генераторлык газбен газға түрлендіру
H2	75.6	30-40	25–30	80.4	62.1–67.2	70-75
CO	24.4	20–30	16-57	0	0	10-12
CO2	0	20	2–36	19.6	15.2–16.4	10-12
CH4	0	10	5-12	0	16.4–22.7	4-5
$C_2H_2$	0	01	0-0.5	0	0	0-0.5
C2H4	0	1-4	03	0	0	1.0 - 2.5
C2H6	0	0-1	0-0.5	0	0	0-0.5

4.1-кесте. Газдандырудың типтік генераторлық газдардың негізгі түрлерінің немесе метандауға арналған бастапқы газ құрамының молярлық фракциялары (құрғақ газ)

Бірінші пилоттық және демонстрациялық қондырғыда Верльте (Германия) СО<sub>2</sub> биогаздан электр энергиясын өндіру үшін сутегін метанға айналдыру үшін пайдаланылады. СО<sub>2</sub> биогаздан аминдермен жуу және сутегімен араластыру арқылы бөлінеді, бұл шамамен төрт арақатынасымен H<sub>2</sub> және CO<sub>2</sub> стехиометриялық қоспаға әкеледі. Сол сияқты түтін газдарынан, мысалы, жану процестерінен немесе цемент пештерінен CO<sub>2</sub>-ді алып тастай отырып, осындай газ қоспасын алуға болады. Егер CO<sub>2</sub> көзі ретінде биогаз қондырғысы қолданылса және метандау кезеңінде метанның құрамын қоспадағы (биогаздағы 50-60% CH<sub>4</sub>) өңдеуге болады, CO<sub>2</sub> бөлімінің кезеңін өткізіп, биогазды метанға және (жеңіл конденсацияланатын) буға толығымен түрлендіруге болады. Нәтижесінде метандау реакторларына арналған шикізат ағыны алынады, ол әрбір метан мен көмірқышқыл газының шамамен алтыншы бөлігінен тұрады, ал қалған үштен екісі сутегі құрайды, бұл H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 4,1 арақатынасын қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар, H<sub>2</sub>/CO қатынасын арттыру үшін газдандыру нәтижесінде генераторлық газға сутегіні қосуға болады. Осылайша, су газын бір мезгілде ауыстыру қажеттілігі азайтылуы мүмкін, және көміртегі монооксидінің орнына метанға айналады, бұл көміртектің жоғары тиімділігіне әкеледі (яғни CH<sub>4</sub>-ке түрлендірілген CO фракциясы). Сонымен қатар, генераторлық газдағы CO<sub>2</sub>, сондай-ақ H<sub>2</sub>-ге түрлендірілуі мүмкін. Көміртегі оксидтерін метан үшін көміртегі көздері ретінде толық пайдалану салдарынан, СТГ-ның сүрегінен СТГ-ны орнату үшін артық электрден сутегіні қосу жолымен екі еселенуі мүмкін. Су тұтынумен қатар, су булану және СБК СО<sub>2</sub> өндіру жылу жүктемесі азайтылуы мүмкін.

Осы техникалық артықшылықтардан басқа, екі үдерістің интеграциясы «энергиядан газға» тұжырымдамасының экономикалық мақсаттылығы үшін қосымша артықшылықтар береді. Біріншіден, метандау кезеңіндегі үлес тек электр энергиясы кезінде ғана емес, жыл бойы пайдаланылуы мүмкін. Бұдан басқа, СТГ (20-200 МВт) қондырғыларына арналған сүрек қуаты биогаз қондырғыларына қарағанда салыстырмалы түрде көп, бұл қолайлы қуатты электролиз қондырғыларымен интеграцияны жеңілдетеді. Көп немесе аз тұрақты газдандырудан генераторлық газға H<sub>2</sub> қосу реактор тұжырымдамаларында кейбір икемділікті талап етеді, себебі сутегін қосу кезінде ағынның жалпы жылдамдығы да ұлғаяды. Осыған байланысты салқындату жүйесі мен жылу алмастырғыштар желісі реакциялық жылудың көп мөлшерімен ғана емес (СО<sub>2</sub> қосымша метандалау салдарынан), сонымен қатар жоғары өткізу қабілеті мен желілік жылдамдықтармен де жұмыс істеуі тиіс. Сонымен қатар, қысқа уақыт ішінде қосымша сутегі ағындарының динамикалық интеграциясы сутегі аралық сақтау қажеттілігін болдырмау үшін қажет. 4.1-кестеде энергияны газға түрлендіру технологияларын қолданудың әр түрлі жағдайлары үшін метандау реакторларына кіруде күтілетін газ құрамдары келтірілген.

#### 4.1.2 Термодинамикалық тепе-теңдік

Алдыңғы бөлімде таңдалған шикізатқа, газдандыру технологиясына және газды тазарту сатысына байланысты метандау реакторына кіре берісте күтуге болатын түрлі газ қоспалары талқыланды. Метандаудың негізгі міндеті химиялық тиімділікті оңтайландыру үшін көміртектің ең жоғары ықтимал мөлшерін метанға түрлендіру болып табылатындықтан, термодинамикалық талдау көміртекке шоғырланатын болады. Бұдан әрі бірнеше газ қоспаларына және температура мен қысымның маңызды ауқымына (200-500°С, 1-10 бар) арналған термодинамикалық талдарының таралуы көрсетіледі.

Су газының метандау және конверсиялау реакциясы үшін тепе-теңдік константалары Ван-Хофф теңдеуі бойынша температура функциясы ретінде пайда болу жылуы (мысалы, Dippr Project 801 деректер базасынан алынған) сияқты термодинамикалық деректерден есептелуі мүмкін:

$$\frac{\partial \ln\left(K_{P}\right)}{\partial T} = \frac{\Delta H_{R}^{0}}{\Re \cdot T^{2}}$$
(4.10)

Реакция энтальпиясы температурамен өзгеретіндіктен, ол әрбір температура үшін жылу сыйымдылығын Өзгертуді интегралдау жолымен есептелуі тиіс (стандартты жағдайларда Т<sub>0</sub> эталондық температурасын пайдалана отырып 298,15 К):

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_0) + \int_{T_0}^T v_i \cdot c_{p,i} \cdot dT$$
(4.11)

Келесі бөлімдерде көрсетілген нәтижелер үшін HSC© бағдарламалық жиынтығы пайдаланылды [9].

4.1.2.1 СО және СО<sub>2</sub> метандауға арналған стехиометриялық қоспалар. 4.1-суретте көміртегі атомдары әртүрлі молекулаларда таралуы көрсетілген, ол термодинамикалық тепе-теңдікті болжайды. Бұл жағдайда сутегі мен көміртегі монооксидінің ( $H_2/CO = 3$ ) және сутегі мен көміртегі диоксидінің ( $H_2/CO_2 = 4$ ) стехиометриялық қоспалары үшін жағдай салыстырылады. Метандаудың экзотермиялық табиғаты төмен температураларда метанның жоғары шығуына ықпал ететінін байқауға болады, ал жоғары қысым реакциядағы көлемнің қысқаруына байланысты оң әсер етеді. Дегенмен, 1-ден 5 барға дейінгі кезең 5-тен 10 барға дейінгі кезеңге қарағанда айтарлықтай үлкен әсер етеді. Метан шығуының 95%-дан астам барлық қысымдар үшін СО<sub>2</sub> метандаланған жағдайда 350-ден 400°С-қа дейінгі температурада және СО<sub>2</sub> метандаланған жағдайда 300-ден 350°С-қа дейінгі температурада қол жеткізілуі мүмкін. Бұл СТГ табиғи газ желісіне айдалғанға дейін жаңғыртудың келесі кезеңдерін жеңілдетуге мүмкіндік береді: СО<sub>2</sub> бөлімшесі алынып тасталуы мүмкін.

Көміртектің конверсиясы жоғары болғанша (көміртектің монооксидіндегі көміртектің үлесі, демек, өте төмен), термодинамикаға сәйкес, су газын метандау және конверсиялау реакциясы үшін тепе-теңдік, әсіресе СО<sub>2</sub> метандау жағдайында, СО<sub>2</sub> аз пайызын болжайды. Себебі, СО<sub>2</sub> метандау процесі метанға екі су молекуласын өндіреді. Осыған байланысты су тепе-теңдігі 95% конверсияға жету үшін СО<sub>2</sub> метандау жағдайында төмен температураны талап етеді, және СО<sub>2</sub> метандау үшін қысым әсері СО метандау үшін күшті, бірақ әлі де қалыпты болып қалады.

4.1 с-суретте сутегі мен биогаз қоспасы жағдайында атомдық көміртектің таралуы көрсетілген, онда биогаз құрамы 50% метан және 50% көмірқышқыл газын құрайды, және CO<sub>2</sub>-ті CH<sub>4</sub>-ке айналдыру үшін сутектің жеткілікті мөлшері қосылады.



**4.1-СУРЕТ.** Әртүрлі молекулалардағы көміртегі атомдарын термодинамикалық тепе-теңдікке сәйкес (HSC © [9]) 200-ден 500°С дейінгі диапазонда және әртүрлі қысымда: 1 бар (пунктирлік желілер), 5 бар (штрихтік желілер) және 10 бар (толық желі) үлестіру.

(a) сутегі мен көміртегі оксиді стехиометриялық қоспасы ( $H_2/CO=3$ ). (ә) сутегі мен көміртегі диоксидінің стехиометриялық коспасы ( $H_2/CO_2=4$ ). (б) биогаз 50% метаннан және 50% көміркышқыл газынан тұратын сутегі мен биогаз қоспасы ( $H_2/CO_2=4$ ).



#### 4.1-СУРЕТ (Жалғасы)

Мұндай қоспа биогаз CH<sub>4</sub>-тен CO<sub>2</sub> бөлінісінсіз артық электрден сутегімен айналатын газға энергияны қолдануға жатады. 4.1с-суретте көрсетілгендей, су сияқты, термодинамикаға сәйкес, CH<sub>4</sub> қоспасы реактордан шығардағы метан құрамының 95%-ға жетуіне ықпал етеді; енді бұл шамамен 350-400°С температурада мүмкін болады; жағдай СО метандаудың стехиометриялық процесіне өте жақын.

Қалдық сутегі құрамын СО<sub>2</sub> құрамын төртке, ал СО құрамын үшке көбейтіп есептеуге болады. Демек, газдандыру кезінде Н<sub>2</sub> алып тастамай да метан құрамының 95%-ын алу үшін СО<sub>2</sub> құрамы 1%-дан төмен болуы тиіс, бұл 250°С температурада орын алады.

**4.1.2.2** Авто- және аллотермиялық газификаторлардан алынған тазартылған газ. Көмірді немесе биомассаны газдандырудан тазартылған генераторлық газда сутегі мен көміртегі монооксиді арасындағы арақатынас үш стехиометриялық мәнге қарағанда айтарлықтай төмен; сонымен қатар метан, көмірқышқыл газы, С<sub>2</sub> түрлері (ацетилен, этилен және этан сияқты), тіпті бензол табылды. Газ тазалаудың әр түрлі кезеңдеріне байланысты бу құрамын 40%-ға дейін күтуге болады (жылу газ конденсациясыз тазаланған жағдайда). Атап айтқанда, автоотермиялық газдандыру жағдайында СО<sub>2</sub> мен будың салыстырмалы жоғары шоғырлануы байқалуы мүмкін, өйткені жану өнімдері газ тәрізді өнімде болады, ал ал аллотермиялық газдандыру жағдайында олар түтін газымен газдандыру жүйесін тастап кетеді.

Нәтижесінде (4.2 А-суретін қараңыз) стехиометриялық қоспаларға қарағанда термодинамикаға сәйкес көмірқышқыл газының көп мөлшерін күтуге болады. Тепе-теңдікте көміртегі оксидінің мөлшері 400-450°С төмен температураларда болмашы болса да, көмірқышқыл газының құрамы метанның құрамына қарағанда біршама жоғары. Бұл бір жағынан, генераторлық газдағы көміртегі диоксидінен туындайды; екінші жағынан, сутегінің стехиометриялық мөлшері жеткіліксіз және судың жоғары мөлшері су газының конверсия реакциясына ықпал етеді. Стехиометриялық қоспалар үшін байқалғандай, жоғары қысымдар мен төмен температуралар үшін термодинамика метанның жоғары шығуын болжайды, нәтижесінде температураның әсері күшті.



**4.2-СУРЕТ.** Көміртегі атомдарын әртүрлі молекулаларда бөлу, бұл термодинамикалық тепе-теңдікпен (HSC © [9]) 200ден 500°С дейінгі диапазонда және әртүрлі қысымдарда әртүрлі газ қоспаларына арналған: 1 бар (пунктирлік желілер), 5 бар (штрихтік желілер) және 10 бар (толық желі).

(а) будың орташа құрамы кезінде аллотермиялық газдандырудың тазартылған газ түріндегі өнімі (40% H<sub>2</sub>, 25% CO, 22% CO<sub>2</sub>, 10% CH<sub>4</sub>, 3% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (ә) 40% будан тұратын аллотермиялық газдандырудың тазартылған газ түріндегі өнімі (ыстық газбен тазаланған жағдайда). (б) сутегінің стехиометриялық қосылуымен аллотермиялық газдандырудың тазартылған газ түріндегі өнімі (газ беруге арналған қуаты: 73,8% H<sub>2</sub>, 10,9% CO, 9,6% CO<sub>2</sub>, 4,4% CH<sub>4</sub>, 1,3% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), бу қосылмаған.

Термодинамикаға сәйкес метандау реакторынан шығарда жоғары көмірсутектерді күтуге болмайтындығы екінші тамаша бақылау болып табылады (С<sub>2</sub> түрлері, бензол). 4.2 b-суретте жылу газын тазартумен қатар, аллотермиялық газдандырудың генераторлық газын конверсиялау үшін тепе-теңдік болжамдары көрсетілген, нәтижесінде будың құрамы 40% құрайды. Төмен қысым кезінде будың жоғары мөлшері метанды CO<sub>2</sub>-ге ауыстырады, бірақ 10 бар кезінде бұл әсер салыстырмалы түрде аз.

Егер алынған газ сутегімен байытылған болса (мысалы, газ беру үшін энергияны қолдана отырып, құрғақ шикізатты газдандыру арқылы СТГ өндірісін біріктірген жағдайда), барлық тепе-теңдік метанның шығуы айтарлықтай жоғары болатындай етіп қайтадан жылжиды. Бұл тепе-теңдік болжамдары, күткендей, стехиометриялық өте ұқсас, себебі сонша сутегі мен бу қосылған жоқ және бүкіл көміртек CH<sub>4</sub>-ке түрлендірілуі мүмкін. Нәтижесінде көмірқышқыл газында көміртегі атомдарының аз ғана пайызы бар. Дегенмен, 325°С тең температура термодинамикаға сәйкес метанның 95% шығуына жету үшін және көміртегі диоксидінің келесі бөліну мүмкіндігін болдырмау үшін қажет. Қалдық сутегі құрамын СО<sub>2</sub> құрамын төртке көбейтіп есептеуге болады. Сондықтан газдандыру кезінде тіпті Н<sub>2</sub> алып тастамай да метанның 95%-дық құрамын алу үшін СО<sub>2</sub> құрамы 1%-дан төмен болуы тиіс, бұл 250°С температурада болуы мүмкін.

#### 4.1.3 Метандау катализаторлары: кинетика және реакция механизмдері

Сабатье мен Сэндеренс [4] 1902 жылы бірқатар металдар: родий, рутений, иридий, кобальт, темір және никель метандау реакциясын катализдейтіндігін анықтаған болатын. Өзінің жоғары белсенділігі мен салыстырмалы төмен бағасының салдарынан никель ең көп қолданылатын катализатор болып табылады. Газдарды тазалау кезінде төменгі температуралы және селективті метандау сияқты бірнеше арнайы қолданулар үшін қарастырылады. Осы тараудың екінші бөлігінде талқыланғандай, көп жағдайда СТГ алу үшін метандау реакторының өнімділігі катализатордың белсенділігімен, ал жылуды бұрумен, термодинамикалық тепетеңдікпен немесе массатасымалдаумен шектелмейді. Демек, никель катализаторларының белсенділігін одан әрі жақсарту үшін жедел зерттеудің қажеті жоқ.

Метандау реакциясы үшін әртүрлі тасымалдағыштарда, әсіресе алюминий оксиді және кремний диоксиді негізінде, түрлі жағдайлар үшін бірқатар сенімді өнеркәсіптік катализаторлар әзірленді: изотермиялық жұмыс үшін тасымалдаушы ретінде жоғары кеуекті γ-алюминий оксиді пайдалануға болады, алайда, метандаудың адиабатикалық жағдайларында тұрақты емес. Осы жоғары температуралы жағдайлар үшін тасымалдаушы ретінде алюминий α-оксиді жиі қолданылады, соңында тұрақтандыру үшін магний оксиді аздаған пайыз қосылған кезде [11]. Никельді катализатор тотыққан күйінде өнделетін болғандықтан, метандау катализаторлары да жеткілікті төмен температураларда (300-500°с) қалпына келтіруді қамтамасыз етуі тиіс. Сонымен қатар, олар жоғары механикалық және температуралық тұрақтылықты көрсетуге тиіс. Метандау катализаторларының толық шолуын Россом ұсынды. Катализаторлардың көптеген өндірушілері метандау катализаторларының толық шолуын Россом ұсынды. Катализаторлардың көптеген өндірушілері метандау катализаторларының толық шолуын ессом ұсынды. Катализаторлардың көптеген өндірушілері метандау катализаторларының толық шолуын ессом ұсынды. Катализаторлардың көптеген өндірушілері метандау катализаторларының толық шолуын ессом ұсынды. Катализаторлардың көптеген өндірушілері метандау катализаторларын жеткізе алады, олардың арасында BASF AG, Haldor-Topsoe A/S және Johnson-Matthey рlс ең танымал болып табылады. Осы тараудың екінші бөлігінде қалай талқыланатын болады, қол жетімді коммерциялық метандау катализаторлары өте белсенді және тұрақты. Осының салдарынан реактордың жұмыс сипаттамалары катализатордың белсенділігімен емес, массапереноспен немесе жылу берумен шектеледі, бұл өз кезегінде метандаудың жаңа катализаторларын әзірлеу қажеттілігін айтарлықтай төмендетеді.

**4.1.3.1 Негізгі реагенттердің кинетикасы және реакция механизмі.** Метандау реакциясы көптеген топтармен зерттелген болса да, реакцияның ұсынылатын әртүрлі механизмдері, беттік аралық өнімдер және жылдамдықты анықтайтын сатылар ұсынылған. Бұл ішінара катализаторлардың кең спектрімен, пайдалану шарттары мен кинетикалық параметрлерді анықтау және механизмдерді анықтау үшін қолданылатын тәжірибелік әдістермен түсіндіруге болады. Бұл тараудың 4.3.1-бөлімінде метандаудың жоғары экзотермиялық реакциясы үшін нақты катализаторлардың кинетикалық параметрлерді анықтау мәне механизмдерді анықтау е болады. Бұл тараудың 4.3.1-бөлімінде метандаудың жоғары экзотермиялық реакциясы үшін нақты катализаторлардың кинетикалық параметрлерін анықтау мәселелері егжей-тегжейлі талқыланады.

4.2-кестеде көрсетілгендей, әдебиетте қарапайым далалы заңнан бастап және Ленгмюр-Хиншелвуд (L-H) үлгісіндегі неғұрлым күрделі модельдермен аяқталатын әртүрлі кинетикалық тәсілдер ұсынылады. Далалық заңдар интерполяция үшін тек өлшенетін диапазон шегінде ғана қолайлы болса, L-H типті модельдер жылдамдықты анықтау қадамын есепке ала отырып, физикалық-химиялық аспектілерді неғұрлым егжейтегжейлі көрсетуге бағытталған. Сондықтан оларды жұмыс жағдайларының кең ауқымына болжамдарды экстраполяциялау үшін үлкен сеніммен пайдалануға болады.

Кинетикалық жылдамдықтың жарияланған теңдеулерінің көпшілігі ұсынылған реакция механизмдері үшін кезеңнің жылдамдығын анықтайтын ретінде негізгі екі үлгідегі қарапайым кезеңдердің бірін болжайды.

4.2-KECTE. 1	Никельді катал	изаторл	арда СО метан,	дауға кинетикалық тәсілдер [12]			
Реактор	Катализатор/d <sub>p</sub> [мм]	TeMIIE- pa-Typa [K]	Қысым [бар]	Кинетикалык модельдің ұсынылған теңдеуі	Е <sub>A</sub> , ΔН [кДЖ/моль]]	Комментарийлер	Сілтеме
Берти реакторы	18 macc.% Ni/ Al2O3 1.0 × 1.4	453-557	$P_{mpr}$ : 1-25 $P_{H2}^{mpr}$ : 1-25 $P_{co}$ : 0.001 – 0.6	$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{\left(1 + K_C \cdot P_{CO}^{0.5} + K_H \cdot P_{H_2}^{0.5}\right)^3}$	$\begin{array}{c} E_{A}: 106 \pm 1.7 \\ \Delta H_{H2}: -42 \pm 2.6 \\ \Delta H_{CO}: -16 \pm 3.3 \\ E_{A}: 103 \pm 1.7 \end{array}$	RDS: А4 немесе А5 диффузия жоқ пор	[13]
Берти реакторы	18 macc.% Ni/ Al2O3 1.0 × 1.4	453-557	$\begin{array}{c} P_{\rm kep}: 1\text{-}3 \\ P_{\rm H2}: 0.2\text{-}3 \\ P_{\rm co}: 0.005-0.5 \end{array}$	$r_{c_2H_4} = rac{k_{CH_2} \cdot K_C^2 \cdot p_{CO}}{\left(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0.5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0.5} ight)^2}$			[13]
Affih Ø 7–12 mm	5Macc. % Ni/ Si O <sub>2</sub> 0.3 × 0.6	463-843	$\begin{array}{c} P_{\rm kep}: 1 \\ P_{\rm H2}: 0.007\text{-}1.0 \\ P_{\rm co}: 0.001-0.87 \end{array}$	$r_{CH_4} = rac{Z_1 \cdot p_{CO}^{0.5}}{\left(1 + Z_2 \cdot p_{CO}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{-0.5} ight)^2}$		RDS: А5 ыкпалы жоқ СН <sub>4</sub> , Н <sub>2</sub> О T<350°С қатысп. СБК T > 450°С қатыс. СБК	[14]
Жалған көрін- ген қабат Ø 8 мм	12 macc. % Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 macc. % Ni/ Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3 × 0.5	443-573	$\begin{array}{c} P_{\rm exp}: 1{-}15\\ P_{\rm H2}: 1{-}15\\ P_{\rm co}: 0.0002 - 1.5 \end{array}$	$r_{CH_4} = rac{k_1 \cdot p_{CO}^{0.15}}{\left(1 + K_1 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{-1} ight)^{0.5}}$	Е <sub>A</sub> : 75-117 ΔНH2: -69.7	RDS: A1 H <sub>2</sub> + 2* → 2 H* ыкпалы жок CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub> диффузия жок пор	[15,16]
Ағынды реактор	Ni/ Si O2 3.2	573-623	$P_{\rm kep}: 1$ $P_{\rm H2}: 0.55-0.8$ $P_{\rm co}: 0.2-0.45$	$r_{CH_4} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{\left(A + B \cdot p_{CO} + C \cdot p_{CO_2} + D \cdot p_{CH_4}\right)^4}$		RDS:C*+ 2H* → диффузия жок пор	[17]
Afbih Ø 10 mm	G65; Ni/ Al2O3 0.25 × 0.42	443-483	$P_{H_2}^{Wop}: 1$ $P_{H_2}^{Wop}: 1 - P_{CO}$ $P_{D-2} < 0.02$	$r_{co} = \frac{k_1 \cdot p_{co}}{\sqrt{3}}$	E <sub>A</sub> : 42 ΔH <sub>CO</sub> :-53	RDS:(H2CO)* $+$ H <sub>2</sub> * $\rightarrow$ bikitajibi жоқ CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	[18]
Affih Ø 10 mm	0.35 × 0.42 G65; Ni/ Al2O3 0.35 × 0.42	443-483	$P_{mp}^{cor}: 1$ $P_{mp}^{rot}: 1 - p_{co}$ $P_{co}:<0.02$	$V_{co_2} = rac{(1+K_{co}\cdot p_{co})^2}{k_2 \cdot p_{co_3}}$	EA: 106	RDS: ықпалы жоқ $CH_4$ , $H_2O$ СО метандауды улайды СО	[18]
Дифф. реактор	2; 10 Macc. % Ni/SiO <sub>2</sub> 0.3 × 0.6	473-673	$P_{ m M0}^{ m Kop}$ : 1-3 $P_{ m H2}^{ m Kop}$ :0.2–3 $P_{ m C2}^{ m C2}$ :0.005-0.5	$r_{CH_4} = rac{k_1 \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}}{\left(1 + K - n - + K - n \right)^2}$	EA: 84-103	$RDS: B3$ $CO^* + 2H^* \rightarrow C^* + H_2O + *$	[19]
Түтікті реактор Ø 6 мм	Ņ	533-573	${ m P}_{ m kep}^{ m co}:1$ ${ m P}_{ m H2}^{ m co}:1-p_{ m co}$ ${ m P}_{ m co}:0.047-0.65$	$r_{co} = rac{k_1 \cdot p_{co}^{0.5} \cdot p_{H_2}}{k_1 \cdot p_{co}^{0.5} \cdot p_{H_2}}$	E <sub>A</sub> : 59 ΔH <sub>co</sub> : -25	RDS: А4С* + H <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> * адсорбция жок H <sub>2</sub> СБК жок	[20]
Түтікті реактор Ø 6 м	Ni	523-623	$P_{rep}: 1 \\ P_{H2}: 1-P_{CO} \\ P_{CO}: 0.03-0.62$	$egin{aligned} & egin{aligned} & egi$			[20]
Берти реакторы	33.8 macc. % Ni/CaO/SiO <sub>2</sub> 0.5 $\times$ 1.0	453-505	P <sub>wp</sub> : 1 P <sub>H2</sub> :0.22-0.96 P <sub>co</sub> :0.0008-0.14	$m{r}_{CH_4} = rac{m{k}_1 \cdot m{p}_{CO}^{0.5} \cdot m{p}_{H_2}}{m{(p}_{H_2}^{0.5} + m{K}_2 \cdot m{p}_{CO} + m{K}_3 \cdot m{p}_{CO}^{0.5} \cdot m{p}_{H_2}^{0.5}}$	Е : 81.1 АН <sub>2</sub> : -33 АН <sub>3</sub> : -23.4	RDS: CH* + H	[21]

[22]	[23]	[23]	[24]
RDS: Өзгерістер АІ к А4 H <sub>2</sub> O реакция жылдамдығын баяулатты әсер жоқ CH₄	жоғары жағу N <sub>2</sub> , конверсия CO <1%	Су газының конверсиясы	0.2–0.5 г катализатор жағу N <sub>2</sub> , диффузии жоқ пор
$\begin{array}{l} E_{\rm A2} : 143.7 \\ E_{\rm A2}^{\rm A1} : 70 \\ \Delta H_{\rm H2} : -92 \\ \Delta H_{\rm CO} : -68.5 \end{array}$			E : 78
$r_{CM_{i}} = \frac{k_{i} \cdot k_{2} \cdot p_{ij}}{k_{i} \cdot \left(1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{ij}^{0.5} \cdot p_{ij}^{0.5}\right)^{2} + k_{2} \cdot \left(1 + K_{CO} \cdot p_{CO}\right)^{2}}$	$r_{ch_{i}} = \frac{k_{i} \cdot p_{u_{i}}}{1 + K_{co} \cdot p_{co} + K_{u_{i}} \cdot p_{u_{i}} + K_{co_{i}} \cdot p_{co_{i}} + K_{cu_{i}} \cdot p_{cu_{i}}}$	$r_{CO_2} = \frac{k_2 \cdot p_{H_2O}}{\left(p_{CO} \cdot p_{H_2}\right)^{0.5}} - \frac{k_2 \cdot p_{CO_1}}{k_{eq} \cdot p_{CO}} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{CO}}\right)^{0.5}$	$r = k_1 \cdot p_{c0}^{-0.87} \cdot p_{H_2}^{1.27} \cdot p_{H_2,0}^{-0.13}$
473-623 $P_{me}: 6.9$ $P_{H2}: 0.12-0.3$ $P_{CO}: 0.005-0.12$	573 P <sub>rop</sub> : 1 H <sub>2</sub> /CO: 1.2-16	573 P <sub>wp</sub> : 1 H <sub>2</sub> /CO: 1.2-16	$\begin{array}{l} 533-573  P_{wp}: 1-5 \\ P_{H2}: 0.0.96-0.8 \\ P_{CO}: 0.032-0.16 \end{array}$
<b>4.2-КЕСТЕ</b> ( <i>жсалгасы</i> ) Берги реакторы 5 масс. % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.5 25.2 (Монолит)	Жылжымайтын 27 масс. % кабат Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.06	Жылжымайтын 27 масс. % кабат Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.06	Жылжымайтын 29 масс. % қабат Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2-0.4

*Ақпарат көзі:* Я.Кописцински. Сұйықталған негіз реакторында синтетикалық табиғи газды өндіру - гидродинамиканы түсіну. Гидродинамикалық, массатасымалдау және кинетикалық әсерлерді түсіну. ЕТН Цюрих Nr Диссертация. 18800, 2009.

4.3-КЕСТЕ. Әдебиетте ұсынылған	і жылдамдықты (RDS)	анықтайтын	сатылары бар А	механизмі у	үшін
реакция жолдары [12].					

H <sub>2</sub>	+	2*	$\leftrightarrow 2\mathrm{H}^{*}$				Диссоциативті адсорбция Н <sub>а</sub>	A 1
CO	+	*	$\leftrightarrow \mathrm{CO}^*$			RDS	Адсорбция CO	A 2
CO*	+	*	$\leftrightarrow \mathrm{C}^{*}$	+	0*	RDS	Диссоциация СО	A 3
C*	+	H*	$\leftrightarrow \mathrm{CH}^{\ast}$	+	*	RDS	Сутектендіру С	A 4
CH*	+	H*	$\leftrightarrow CH_2^*$	+	*	RDS	Сутектендіру СН	A 5
$CH_2^*$	+	H*	$\leftrightarrow CH_{3}^{*}$	+	*	RDS	Сутектендіру CH <sub>2</sub>	A 6
CH <sub>3</sub> *	+	H*	$\leftrightarrow CH_4^*$	+	*		Сутектендіру СН <sub>3</sub>	A 7
$CH_4^*$			$\leftrightarrow CH_4$	+	*		Десорбция CH <sub>4</sub>	A 8
CO*	+	O*	$\leftrightarrow CO_2$	+	*		Түзілу CO <sub>2</sub>	A 9
$CO_2^*$			$\leftrightarrow CO_2$	+	*		Десорбция CO <sub>2</sub>	A 10
O*	+	H*	$\leftrightarrow \mathrm{OH}^{\ast}$	+	*		Қалыптасу ОН	A 11
OH*	+	H*	$\leftrightarrow H_2O^*$	+	*		Қалыптасу H <sub>2</sub> O	A 12
H <sub>2</sub> O*			$\leftrightarrow H_2O$	+	*		Десорбция $H_2O$	A 13
CO*	+	OH*	$\leftrightarrow CO_2^*$	+	H*		ОН арқылы СО <sub>2</sub> қалыптасу	A 14
CO*	+	H <sub>2</sub> O*	$\leftrightarrow CO_2^*$	+	2H*		Н <sub>2</sub> О арқылы СО <sub>2</sub> қалыптасу	A 15

\* Бос белсенді учаске. С \* адсорбцияланған түрлері (мысалы, адсорбцияланған көміртегі).

Ақпарат көзі: Я.Кописцински. Жалған жағылған қабаты бар реакторда синтетикалық табиғи газ өндіру. Гидродинамикалық, массатасымалдау және кинетикалық әсерлерді түсіну. ЕТН Цюрих Nr Диссертация. 18800, 2009.

А механизмі (4.3-кестені қараңыз) метандау молекулалық адсорбция және кейінгі диссоциация СО арқылы өтеді деп болжайды. Бұл адсорбцияланған көміртекке (С<sub>алс</sub>) катализатордың бетінде аралық қосылыс ретінде әкеледі, ол метанға дейін сатылы гидрацияланады. В механизмі (4.4-кестені қараңыз) адсорбцияланған СО сутектендіруі көміртекті-оттекті байланыстың ыдырауын жеңілдету үшін қажет деп болжайды. Болжамды аралық қосылым-тотыққан қосылым, яғни СОНх кешенін білдіреді.

А механизмін (көміртегі атомымен адсорбцияланған катализатордың бетіндегі аралық буын болып табылады деген болжамды) 1976 жылы Араки мен Понц ұсынған [25]. Гипотеза изотопты таңбалау бойынша эксперименттермен расталды, онда <sup>13</sup>CO никель катализаторының үстінен  $H_2$  және <sup>13</sup>CO қосу арқылы берілді. <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> білім беру <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> және <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> пайда болғанға дейін болды, ал <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> табылған жоқ [26]. Содан кейін көміртегі мен оттегінің адсорбцияланған атомдары сутегімен әрекет етті. Оттегі мен сутегі су түзеді, метандау реакциясының екінші өнімі және ол бетіне OH\* адсорбциялады. Судың да, OH \* де адсорбцияланған CO \* реакциясы нәтижесінде CO<sub>2</sub> түзілуі мүмкін.

Көміртегі атомымен адсорбцияланған метанның пайда болуымен сатылы сутектендіруге ұшырайды. Галузска және бірлескен авторлар [27] 100°С барысындағы Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тағы \*CH<sub>x</sub> адсорбцияланған бөлшектерін инфрақызыл спектроскопияның көмегімен бақылады. Көптеген басқа авторлар [14, 28-34] никельден метанға дейін беттік көміртекті сатылы сутектендіруді қабылдады. Бірнеше авторлар эксперименталды кинетикалық деректерді бағалау үшін А механизміне негізделген L-H-типті модельдерді сынақтан өткізіп, өздерінің эксперименталды деректерін жылдамдықты анықтайтын түрлі қадамдарды қабылдай отырып түсіндіре алатынын анықтады [13, 14, 19, 20, 28, 31, 34-37].

В реакциясының механизмі соиссоциативті емес адсорбциясын болжайды, содан кейін \*СОНх интермедиаттары бар сутегінің адсорбцияланған атомдарымен реакцияға түседі. С-О [38] байланысын диссоциациялау үшін активтендіру кедергісінің төмен энергиясынан олар \*ОН немесе су молекуласын ажыратады, бұл бетінде \*С немесе \*CHx адсорбциялауға әкеледі. Олар А тетігіндегідей, метанға дейін кезең-кезеңмен әрі қарай сутектендіруге ұшыраса да, \*ол CO<sub>2</sub> немесе су түзумен қосымша жауап бере алады. Коэнен және бірлескен авторлар <sup>13</sup>с<sup>16</sup>о және <sup>12</sup>С<sup>18</sup>О эквимолярлы мөлшерде метандауды жүргізу кезінде изотоптық алмасуларды байқамады. Тағы да, әр түрлі авторлар жылдамдықты анықтаудың әртүрлі кезеңдерін және өз деректерін бағалау үшін әр түрлі аралық буындарды болжады [18, 21, 37–45].

4.4-КЕСТЕ. Әдебиетте ұсынылған жылдамдықты (RDS) анықтайтын сатылары бар В механизмі үшін реакция жолдары [12].

H <sub>2</sub>	+	2*	$\leftrightarrow 2H^*$				Диссоциативная адсорбция Н <sub>2</sub>	B 1
CO	+	*	$\leftrightarrow$ CO*			RDS	Адсорбция СО	B 2
CO*	+	H*	↔COH*	+	*	RDS	Қалыптасу СОН	B 3
COH*	+	*	$\leftrightarrow \mathrm{CH}^*$	+	0*	RDS	Диссоциация комплекса СОН	B 4
COH*	+	*	$\leftrightarrow C^*$	+	0H*	RDS	Диссоциация комплекса СОН	B 5
COH*	+	H*	$\leftrightarrow COH_2^*$	+	*	RDS	Қалыптасу СОН <sub>2</sub>	B 6
COH*	+	H*	$\leftrightarrow \mathrm{CH}^*$	+	0H*	RDS	Диссоциация СОН с Н	B 7
COH <sub>2</sub> *	+	H*	$\leftrightarrow \mathrm{CH}^*$	+	$H_{2}^{0*}$	RDS	Диссоциация СОН <sub>2</sub> с Н	B 8
COH <sub>2</sub> *	+	H*	$\leftrightarrow COH_3^*$	+	*	RDS	Қалыптасу СОН <sub>3</sub>	B 9
COH <sub>3</sub> *	+	H*	$\leftrightarrow {\rm CH}_2^*$	+	$H_{2}^{0*}$	RDS	Диссоциация СОН <sub>3</sub> с Н	B 10
CO*	+	0H*	$\leftrightarrow CO_2^* +$	Н*			Қалыптасу СО <sub>2</sub>	B 11
CO*	+	$H_{2}^{0*}$	$\leftrightarrow CO_2^* +$	2H*			Қалыптасу CO <sub>2</sub>	B 12
CO <sub>2</sub> *			$\leftrightarrow CO_2$	+	*		Қалыптасу е СО <sub>2</sub>	B 13
0*	+	H*	$\leftrightarrow 0 \mathrm{H}^*$	+	*		Қалыптасу ОН	B 14
0H*	+	H*	$\leftrightarrow H_20^*$	+	*		Қалыптасу Н <sub>2</sub> 0	B 15
$H_{2}0^{*}$			$\leftrightarrow H_2^0$	+	*		Десорбция H <sub>2</sub> O	B 16
С*	+	H*	$\leftrightarrow \mathrm{CH}^*$	+	*	RDS	Сутектендіру С	B 17
CH*	+	H*	$\leftrightarrow CH_2^*$	+	*	RDS	Сутектендіру СН	B 18
CH <sub>2</sub> *	+	H*	$\leftrightarrow CH_{3}^{*}$	+	*	RDS	Сутектендіру $\operatorname{CH}_2$	B 19
CH <sub>3</sub> *	+	H*	$\leftrightarrow \operatorname{CH}_4^*$	+	*		Сутектендіру СН <sub>3</sub>	B 20
$CH_4^*$			$\leftrightarrow \mathrm{CH}_4$	+	*		Десорбция $\mathrm{CH}_4$	B 21

\* Бос белсенді учаске. С \* адсорбцияланған түрлері (мысалы, адсорбцияланған көміртегі).

*Ақпарат көзі:* Я.Кописцински. Жалған жағылған қабаты бар реакторда синтетикалық табиғи газ өндіру. Гидродинамикалық, тасымалдау

Соңғы жұмыста температуралық-бағдарламаланатын десорбция және гидрогенизация, сондай-ақ, никель негізіндегі өнеркәсіптік катализатордағы масс-спектрометрия (MS) және инфрақызыл спектроскопия (диффузды шағылыстыратын инфрақызыл спектроскопия) қолданылды, нәтижесінде модуляция-айдау әдісі ИК-сигналда аздаған өзгерістерді бақылауға сезімталдықты арттыруға мүмкіндік береді [46]. Сызықты СО мостикалық СО-ға қарағанда никельмен аз тығыз байланысты, және, демек, СО метандалуға неғұрлым реакция қабілетті. Никельдің ақаулы бөліктеріне сызықтық адсорбцияланған болса да, ол аз реакциялық қабілетті және жақсы реттелген учаскелерде жинақталатынын білдіреді. Изотоптармен таңбалау (тұрақты <sup>13</sup>CO ағынына <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> тұрақты қосу және D<sub>2</sub> дейтерий) <sup>13</sup>CD<sub>4</sub> негізгі өнімнен басқа, <sup>12</sup>CH<sup>4</sup> қосу фазаларында да <sup>13</sup>CHD<sup>3</sup> және <sup>12</sup>CD<sup>4</sup> пайда болатынын көрсетті. Бұл CH<sub>4</sub> D<sub>2</sub> дейтерийінің артығымен жауап беретін бетінде атомдық көміртегінің пайда болуымен 300°С кезінде толық диссоциациялануы мүмкін екенін дәлелдейді. <sup>13</sup>CHD<sub>3</sub> түзілуін екінші жағынан, <sup>13</sup>CDX \* D<sub>2</sub> дейтерийімен <sup>13</sup>CO метандауда маңызды аралық өнім ретінде қарастыруға болады, өйткені ол <sup>12</sup>CH диссоциациялаудан Н\* атомдарымен әрекет ету үшін жеткілікті ұзақ катализатордың бетінде болады.

**4.1.3.2 Жанама реакциялардың (С2 бөлшектері) кинетикасы мен реакциясының механизмі.** Жоғарыда талқыланғандай, көміртекті шикізатты газдандыру кезінде СО, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>O сияқты синтез-газдың типтік компоненттерінен басқа метан, этен/этилен, этан, этин/ацетилен, пропен және хош иісті қосылыстар сияқты көмірсутектер түзіледі. Газдандыру кезінде метанның пайда болуы барлық технологиялық тізбектің суық газының тиімділігі үшін пайдалы, себебі СО аз мөлшері синтез кезеңінде экзотермиялық метандаумен қайта құрылуы тиіс. Өкінішке орай, газдандыру кезінде қажетті төмен температура басқа көмірсутектердің, әсіресе С, бөлшектерінің пайда болуына ықпал етеді.

Сүректі газдандырудың көптеген аллотермиялық процестерінің генераторлық газы, мысалы, Гюссингте (Австрия) қос жалған жағылған қабаты бар коммерциялық газификаторда 10%-ға жуық метан, бірақ 2%дан астам этен және 0,5%-ға жуық этан мен этин бар. Егер катализатор қозғалмайтын қабатпен жұмыс істеу кезінде пайдаланылса, этен мен этин никель катализаторында көміртектің шөгуінен және тіпті көміртекті талшықтардың немесе «мұртша» деп аталатын түзілуінен зиянды екенін атап өткен жөн. Демек, никель катализаторы қолданылатын қозғалмайтын қабаты бар метандау реакторларының алдында берілетін газдағы этилен жойылуы тиіс (мысалы, Rectisol<sup>®</sup> [48] жуу) немесе қайта құрылуы тиіс. Этеннің каталитикалық түрленуіне никель немесе асыл металдардың катализаторларында реформинг жолымен немесе молибден сульфидінің негізінде катализаторларда гидродесульфурация сатысында қол жеткізуге болады [6, 50]. Газды тазалауды жеңілдету үшін катализатор үшін зиянсыз метандау сатысында этен мен С<sub>2</sub> басқа түрлерін өңдеу орынды болар еді. Этенді алып тастау немесе айналдыру үшін әзірше қажетті газды тазарту кезеңдерін өткізуден басқа, бұл да этенді инъекцияға арналған газ тасығышта түрлендіруге мүмкіндік береді, осылайша процестің жалпы химиялық тиімділігін жақсартады.

Егер никельді катализатор жалған жағылған қабатпен жұмыс істеу жағдайында пайдаланылса, этилен метанға айналады [51], және 1000 сағатқа дейінгі ұзақ тұрақтылық Гюссингтегі (Австрия) сүрек негізіндегі коммерциялық газдандырғыштың бұрылатын ағынымен біріктірілген жалған сұйытылған қабаты бар зертханалық реакторда көрсетілуі мүмкін [48]. Микротыңайтылған қабаты бар реактордағы кейінгі зерттеулер төмен температура жағдайында, көп мөлшерде Этан болған кезде және жоғары температура кезінде, егер этен газды құрайтын синтетикалық газды генератормен никель негізіндегі метандау катализаторына берілетін жағдайда метаннан артық пайда болуы мүмкін екенін көрсетті (4.3-суретті қараңыз).

Никель негізіндегі катализаторлармен осы түрлердің реакциялары бойынша елеулі жұмыс жүргізілгенімен, реакция жолдары немесе әртүрлі С<sub>2</sub> түрлерінің механизмдері метандану жағдайында толық зерттелмеген.

Енгізуде айтылғандай, С<sub>2</sub> бөлшектерінің қаныққан этаны гидрогенолиз реакциясында метан құруы мүмкін. Дереккөздер [53, 54] этан никель бетінде адсорбцияланады деп болжайды, онда алдымен С-Н байланысы үзіледі, содан кейін С-С-әлсіз сутегінің молекуласымен байланысы кейіннен метан түзумен гидрогенизацияланады. Монокристаллдардың зерттеулері [55, 56] NI(100) және Ni(111) беттеріне этан гидрогенолизін активтендірудің әр түрлі энергиясы қажет екенін көрсетті, бірақ этан гидрогенолизі мен NI(100) бетінде метандау үшін бірдей мәндер қажет. Бұл NI(100) үшін екі реакция бірдей кезеңдерді қамтиды, яғни беткі көміртекті бөлшектерді сутектендіру. Изотоптарды таңбалау бойынша эксперименттер [57, 58, 59] никель катализаторының үстінен С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> және D<sub>2</sub> бергенде CD<sub>4</sub> түзілгенін көрсетті.



**4.3-СУРЕТ**. Метандау температурасының функциясы ретінде шығудағы құрғақ газдың өлшенген құрамы (орта есеппен 18 сағ тұрақты реакция үшін). Құрғақ газды беру: H<sub>2</sub> = 39 об.%, CO = 27 об.%, CO<sub>2</sub> = 19 об.%, CH<sub>4</sub> = 10 об.%, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 об.%, N<sub>2</sub> = 1 об.%. Символдар эксперименталды деректерді білдіреді, ал пунктирлік сызықтар тек танысу үшін берілген; [52] алынған. Ақпарат көзі: Кописцински 2013 [52]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

Метандау реакторларына тән жағдайларда этен этан [52, 60], жеңіл көміртегі [47, 61-63] және ішінара метан [52, 61-63] түзеді; осьтік бағытта орын ауыстыратын каталитикалық пластиналы реактордағы газдың сынама іріктегіші бар эксперимент нәтижелерін қараңыз (4.4-сурет).

Этенге ұқсас, этин жоғары температураларда никельді катализаторларда беттік көміртекті түзеді [64, 65], және бұл факт 600°С жоғары температурада никельді катализатордың үстінен этинді беру жолымен бірнеше қолдану үшін көміртекті нанотүбектер түзуі үшін пайдаланылады [66].

Шеппард пен бірлескен авторлар DRIFTS пайдаланып, этинді гидрациялауды қамтамасыз ету үшін сутектің алдын ала адсорбциялануы тиіс екенін көрсетті. Олай болмаған жағдайда сутектендіру баяулайды және беткі алкильді топтар сияқты көміртек бөлшектері сутектендіру және полимерлеу нәтижесінде пайда болады.

СО (миллионға бірнеше жүз бөліктер) қатысуымен алкиндерді селективті сутектендіру, жақсы зерттелген [68], олефиндерді PD және Ni негізіндегі катализаторлардың үстінен полимерлеу алдында тазалаудың маңызды сатысы болып табылады. Бұл қолдану жағдайында (100-200°С) сутегі алкендердің алканға толық айналуының (жағымсыз) рөлін атқаратын жер асты немесе көлемді гидридтерді құруы мүмкін. Хориути – Поланья механизмі бойынша этилен бетіне адсорбцияланады, б-беттермен байланыс жасайды. Атомдық сутегі басқа б-көміртектің екі атомының біреуімен байланыс жасай алады. Этильді топтың сутектендірілуі жылдамдықты анықтаудың кезеңі болып табылады [70], ал бірнеше зерттеулерде PD (\*C-CH<sub>3</sub>) беттерінде этилидин бөлшектерінің пайда болуы байқалады [71].



**4.4-СУРЕТ.** Құрғақ осьтік газдың өлшенген құрамы және газ беру:  $H_2 = 200 \text{ мл N мин-1}, N_2 = 150 \text{ мл N мин-1}, C_2H_4 = 10 мл N мин-1 және <math>H_2O = 40 \text{ мл N мин-1}$  ( $H_2/C_2H_4 = 20$ ). Нүктелі сызықтар катализатор аймағының қай жерде басталатынын және аяқталатынын көрсетеді (ұзындығы 75 мм, катализатор 70 мг); [52] алынған. *Ақпарат көзі:* Кописцински 2013 [52]. Эльзевир баспасының рұқсатымен.

Дәл сол сияқты этин бетінде адсорбцияланып, адсорбцияланған винилдік топтардың (\*HC = CH<sub>2</sub>) түзуімен атомдық сутегін біртіндеп қосып, содан кейін этилдендік топтар (\*HC-CH<sub>3</sub>) адсорбциялай алады. Соңғылары этилен құруы немесе этан құруы мүмкін (жағымсыз) этильді топтарға дейін одан әрі сутектендіруі мүмкін. CO-ның болуы бұл реакциялық желіні айтарлықтай өзгертеді, өйткені алкиндердің гидрдену белсенділігі төмендейді, бірақ қалаған алканға қатысты селективтілік артады, ал қалаусыз алканның түзілуі азаяды [72]. Бұл сутегі адсорбциясы және гидридтердің пайда болуы үшін орын санын төмендетеді. Сонымен қатар, адсорбция есебінен [68] немесе никель катализаторларына мырыш қосу [73] арқылы азайтуға болатын олигомерлердің пайда болуы анықталды [72].

Соңғы зерттеуде (этан, этен, этин) метандау реакцияларында коммерциялық никель катализаторында С<sub>2</sub> (этан, этен, этин) бөлшектерінің реакция жолдары қосымша зерттелді (яғни 200 және 300°С кезінде СО сутектендіру). Қозу модуляциясымен DRIFTS пайдалану микроэлементтер мен аралық түрлерге қатысты сезімталдықты жақсартты, ал изотоптардың таңбалануы кейбір қарапайым кезеңдерді егжей-тегжейлі түсінуге көмектесті. Бұл жүйелі эксперименттерде 300°С кезінде барлық үш түрі метанға дейін біртіндеп және сатылы сутектендірілетін немесе су газының конверсиясының тепе-теңдігіне сәйкес СО<sub>2</sub> құруы мүмкін атомдық беттік көміртекке дейін толығымен ыдырайды. Ыдырау жылдамдығының тәртібі этаннан этенге дейін артады, онда соңғысы катализатордың бетінде фракцияға қабілетсіз көміртекті шөгінділердің тез жиналуына әкеледі. Сонымен қатар, этан түзілуі СО сутектендіру кезінде этен қосылған кезде байқалды. Көміртекті тұндырудан және сутегі концентрациясының шамалы өзгеруінен басқа, ол су газының конверсиясы реакциясына қатысты тепе-теңдік жағдайына әсер етеді, С<sub>2</sub> бөлшектерін қосу метандау реакциясына әсер етпейді. 200°С кезінде ыдырау жылдамдығы анық төмендейді, бұл этеннің этенге және одан әрі этанға жүйелі сутектендіруіне ықпал етеді, ал соңғысы осындай төмен температураларда іс жүзінде жауап бермейді (4.5-суретті қараңыз).

## 4.1.4 Катализаторды дезактивациялау

Әдетте, катализаторды дезактивациялау бір немесе келесі құбылыстардың комбинациясы болуы мүмкін (Варфоломей дайындаған катализаторды дезактивациялаудың өте пайдалы шолуын қараңыз) [74]):

- Ластану / қоқыстану (яғни катализатордың бетіне реагенттердің физикалық қолжетімділігі берілмейді).
- Улану немесе қатты реакция (яғни катализатордың белсенді учаскелері өзгереді).
- Белсенді беттің жоғалуы (яғни никель кристаллдарын жентектеу).
- Белсенді фазаның жоғалуы (яғни белсенді фаза катализатордың негізгі бөлігінен физикалық немесе химиялық жағынан бөлінген және реактордан шығарылған).



**4.5-СУРЕТ.** Тербеліс модуляциясы - DRIFTS және 0,2 мол % қосылғаннан кейін масс-спектрометрия көмегімен байқалатын түрлердің дамуы. <sup>12</sup>С<sup>2</sup>-бөлшектер (ацетилен тек 0,05 мол.%) таңбаланған изотоппен метанизациялауға 2 мол.% <sup>13</sup>СО с 10 мол.% дейтерий кезде 300°С [58]. Беттік түрлері тікелей байқалмады, бірақ олар бар деп болжанады.

Өнеркәсіптік қолдануда осы процестердің ешқайсысы толығымен алынып тасталмауы мүмкін емес, сондықтан мақсаты катализатордың қызмет ету мерзімі қондырғының жоспарланбаған тоқтауын және өндірісті тоқтатуды болдырмау үшін кем дегенде бір жылды құрайтындай етіп оларды түсіну және бақылау болып табылады. Бұдан басқа, катализаторды дезактивациялаудың белгілі бір дәрежесіне жол беретін және катализаторды жиі ауыстырудың қолайлы әдісін қамтитын СТГ процесінің тұжырымдамасы болып табылады; осы кітаптың екінші бөлімін қараңыз. Бірақ катализатордың дезактивациясын бақылау экономикалық тиімді.

Газды тазалау секциясының дұрыс конструкциясы (осы кітапта 3-тарауды қараңыз) газдандыру нәтижесінде пайда болатын полиароматикалық көмірсутектердің конденсациясы және/немесе полимерленуі салдарынан катализатордың скрубберлерде немесе сүзгілерде кетіру немесе оларды каталитикалық реформаланған бөлімшелерге айналдыру жолымен ластануын болдырмауы тиіс.

Егер өнеркәсіптік катализаторлар өндірушілердің ерекшеліктеріне сәйкес пайдаланылса және, демек, кепілді қызмет ету мерзімі ішінде елеусіз рөл атқарса (4.2.1.2-бөлімде TREMP® процесін талқылауды қараңыз), тотықтырғыш-қалпына келтіру циклдерінің көмегімен никель катализаторы мен тасымалдаушыны термиялық жентектеу немесе жентектеу шектелуі тиіс. Осыған ұқсас, лақапсыз қабаты бар қолдануларда үйкеліс нәтижесінде катализатордың жоғалуын қолайлы катализаторды таңдау арқылы өте төмен деңгейге дейін бақылауға болады (COMFLUX процесін талқылауды 4.2.2.2-бөлімнен қараңыз).

Никель негізіндегі метандау катализаторлары үшін ажырамас проблема СО жоғары парциалды қысымдарында тетракарбонил никельдің түзілуі болып табылады. Ni(CO)<sub>4</sub>-уыттылығы жоғары және ұшпа зат

болып табылады және сондықтан химиялық жентектеуге (яғни ірі кристаллдардың пайда болуына никельдің ұсақ кристаллдардан тетракарбонил түріндегі газофазалық тасымалдануы салдарынан) немесе тіпті реактордан жоғалтуға әкеп соқтыруы мүмкін. Сонымен қатар, сутегі мен СО ара қатынасы жоғары температураны (СО парциалды қысымына байланысты 200-250°С-тан жоғары) таңдап, басқаша да шектеуге болады [11].

Келесі екі бөлімде метандау реакторына газ беруде қосылыстардан катализаторды дезактивациялауға әкелетін құбылыстар талқыланады (күкірт түрлері, көміртегі түрлері), ал үшінші бөлімде катализатордың іріктелген үлгілерінде көміртегі шөгінділерін анықтауға және сандық анықтауға арналған кейбір құралдар ұсынылған.

**4.1.4.1 Күкіртпен улану.** Осы кітаптың 3-тарауында егжей-тегжейлі талқыланғандай, көмір және биомасса сияқты газдандыру үшін бастапқы материалдар (көміртегіден, сутегіден және оттегіден басқа) гетеротомдар (күкірт және азот) және сонымен қатар фосфор, хлор және сілтілі металдар сияқты элементтерді қамтиды. Олардың көпшілігін жою әдетте қазіргі заманғы газ тазалау технологиясы арқылы жеткілікті дәрежеде қол жеткізілсе де, азот пен күкіртті жою проблема болып табылады. Азот негізінен аммиак, NH<sub>3</sub> және пиридин сияқты органикалық қосылыстарда кездеседі. Күкірт H<sub>2</sub>S күкіртті сутегін, COS карбонилсульфидін, CS<sub>2</sub> күкіртті көміртегін, меркаптандар (сондай-ақ метилмеркаптан CH<sub>3</sub>SH сияқты алкил топтары бар тиоалкогольдар және тиоэфир деп аталатын) және тиофен қосылыстарының (тиофен, бензотиофен және дибензотиофен және олардың туындылары) көп мөлшерін түзуі мүмкін, мысалы, [75] қараңыз.

Көмірді СТГ-да өңдеу бойынша ірі кәсіпорындарда бұл түрлер Rectisol® тазартумен сенімді түрде жойылады, бұл күкірттің жалпы құрамына миллиардқа 100 бөліктен төмен деңгейге алып келеді. Алайда биомассада және СТГ жұмыс істейтін шағын және орта кәсіпорындарда экономикалық көрсеткіштер мұндай құрылғыларды төмен температура мен жоғары қысым кезінде физикалық жуу үшін қолдануға мүмкіндік бермейді. Керісінше, аздап салқындатылған атмосфералық скрубберлер, химиялық конверсия немесе болашақта ыстық газбен тазалау қолданылады. Органикалық күкірт пен азот айтарлықтай дәрежеде салқындатылған скрубберде шығарылады немесе аммиак пен H<sub>2</sub>S-ге айналады, тиісінше, гидротазалау және реформинг қондырғыларында [6, 50]. H<sub>2</sub>S мырыш оксиді сияқты белсендірілген көмір немесе металл оксиді негізінде сорбенттермен адсорбцияланады. Дегенмен, күкірттің барлық түрлендірілмеген түрлерінің сомасы айтарлықтай болуы мүмкін; мысалы, тиофенді заттар метандау катализаторын дезактивациялайтынын көрсетті, ол сүректі газдандырудан алынған газ тәрізді өнімді айналдырады. Күкірт никель беттеріне адсорбцияланады және диссоциацияланады, бұл жоғары тұрақты және қиын қайтымды адсорбатқа әкеледі [74], ол уақыт өте келе күкірт іздерін үздіксіз қосу кезінде барлық бетті жабады. Күкірт СО және сутектің никель сайттарында адсорбциясын тежейді және өте селективті у ретінде карастырылуы тиіс, яғни күкірттің бір атомы никельдің беттік 10 атомын онай бұғаттай алады [74]. Дегенмен, никель катализаторына синтез-газ үшін шикізаттағы күкірттің рұқсат етілген деңгейі сутегінің құрамына, күкірттің парциалды қысымына және температураға байланысты. Твигттің жұмысы маңызды өнеркәсіптік тәжірибеге негізделген жақсы көрсеткіштерден тұрады (4.6-суретті қараңыз).

Оның күшті адсорбциясына байланысты никель катализаторынан күкіртті жою өте күрделі міндет болып табылады және оттегінің өте төмен парциалды қысымын және кейінгі қалпына келтіру арқылы тотығу-қалпына келтіру циклінің күрделі процедурасының көмегімен ғана қол жеткізуге болады. Қосымша ақпарат алу үшін осы кітаптың 12-тарауын қараңыз. Оттегінің тым жоғары парциалды қысымы дереу никель сульфатының пайда болуына әкеледі. Сульфатты 830°С жоғары температурада тотықтырғыш өңдеу арқылы жоюға болады [77]. Бұл әдіс катализаторды бұзса да, оны күкірттің жалпы құрамын тиісті гравиметриялық талдау немесе босаған күкірт оксидтерін өлшеу арқылы анықтау үшін пайдалануға болады. Алайда, гравиметриялық анализі бар температуралық-бағдарламаланатын тотығу үшін никельдің тотығуы кезінде массаның ұлғаюын, сондайақ көміртегі шөгінділерін жағу кезінде массаның жоғалуын ескеру қажет [77].

**4.1.4.2 Көміртекті және кокс түзілуін тұндыру.** Көміртек оксидінің конверсиясы өзінің табиғаты бойынша катализатор бетінде көміртек атомдарының болуымен байланысты, олар өз кезегінде бір-бірімен және никельмен әрекет ете алады. Осылайша, олар табиғатына байланысты катализаторды дезактивациялауы немесе бұзуы мүмкін химиялық әр түрлі бөлшектер қатарын құрайды. Никель негізіндегі катализаторлардың жұмысына арналған тақырыптың маңыздылығына байланысты бу реформингі мен метандауде көптеген зерттеулер жарияланды, әсіресе Бартоломея [79], Роструп-Нильсен [80], Тримм [81], Маккарти [82], Фигейредо [83] және олардың әріптестері және басқа да көптеген авторлар.



**4.6-СУРЕТ.** Көмірсутегі буының реформациясы кезінде никель негізіндегі катализатордың іс жүзінде улануына алып келетін күкірттің ең аз концентрациясы [78] дереккөзінен алынды.

Су буымен реформинг кезінде көмірсутектердің неғұрлым жоғары ыдырауынан кокстың неғұрлым үлкен пайда болуы да маңызды рөл атқарады, бұл бөлімде біз метандау реакторларында күтілетін түрлерге, яғни СО диссоциациясы салдарынан көміртегі шөгінділеріне, сондай-ақ негізінен С<sub>2</sub> (этен, этан, этин) түрлерінің болуына және аз дәрежеде жеңіл ароматикалық қосылыстар болуына байланысты шоғырланады. Көміртек (СО-дан шыққан) және кокс (көмірсутектерден туындаған) арасындағы айырмашылық көміртек шөгінділерінің кейбір шөгінділері СО-дан да, көмірсутектерден де туындауы мүмкін фактісіне назар аудармауы тиіс. Көміртектің әртүрлі шөгінділерінің пайда болу шарттары негізінен температураға, будың, сутектің, СО және көмірсутектердің парциалды қысымына, никель кристаллдарының және катализатор тасымалдаушысының мөлшеріне байланысты және кейбір жабындары болуы мүмкін. Графитті пайдалану арқылы термодинамикалық есептеулер көміртегі шөгуінің графитпен химиялық ұқсастығы бар жоғары температура кезінде бу реформингі жағдайында көміртегі шөгуінің көрінісі ретінде пайдалы екенін атап өткен жөн. Бірақ метандалудың типтік жағдайларында және олефиндер мен көмірсутектердің қатысуымен термодинамикадан айтарлықтай ауытқуларды қүту керек [79].

Алдыңғы бөлімде талқыланғандай, СО және  $C_2$  бөлшектері катализатор бетінде көміртектің жекелеген атомдарының пайда болуымен диссоциациялануы мүмкін. Бұл адсорбцияланған көміртегі атомдары, метанның пайда болуы үшін аралық қосылыстар, әдетте Са деп аталады, бірақ экспрессия үшін беттік карбид қолданылған. Жер бетінде көміртектің шөгуінің жылдамдығы адсорбцияланған бумен, сутегінің және/немесе оттегінің атомдарымен конверсиядан асып кеткен жағдайда, көміртегі атомдары әдетте С<sub>ү</sub> деп аталатын, *никельдің көлемді карбидін* қалыптастыра отырып, металл көлеміне диффундтала алады. Никельдің көлемді карбидің көлемді көлемді көлемді қараңыз), ол тек 350°С төмен температурада ғана тұрақты және оның катализаторды дезактивациялау әлеуеті аз деп есептеуге болады.

Сонымен қатар, 500°С дейінгі температура аралығында көміртегінің адсорбцияланған атомдары  $C_{\beta}$ -ң аморфты көміртекті пленкасын құрып, полимерленуі мүмкін, ол катализаторды дезактивациялауы мүмкін, белсенді орталықтарды жабады, кейде шайыр деп аталады. Бұл аморфты көміртегінің құрылымы әлі де тұрақты түрге дейін өзгереді. Жұмыста көрсетілгендей, sp<sup>3</sup>-гибридтелген көміртегінің елеулі үлесін көрсететін аморфты көміртегі уақыт өте келе негізінен тұрақты sp<sup>2</sup>-гибридтелген графитті құрылымға өзгереді. Ол Бартоломейде [79] С<sub>с</sub> графитті көміртекті ретінде айтылады. Сутегі түзілу жағдайы мен реакциялық қабілетіне сүйене отырып, бұл графитті көміртекті 300-ден 1000°С-қа дейінгі температурада көміртекті тұндыру үшін көздер ретінде этен мен этинді пайдалана отырып, өте кең жүйелі зерттеудегі МакКарти және бірлескен авторлармен табылған инкапсуляциялантын көміртекті С деп есептеуге болады [84]. С<sub>с</sub>/С<sub>8</sub> қабат, никель кристаллдарын және дезактивациялайтын катализаторды түзе алады. МакКарти мен бірлескен авторлар 500 және 800°С арасындағы жоғары температураларда никель катализаторларына этен мен этиннің қосылуын тапты. Нәтижесінде, Бартоломейдің анықтамасы С<sub>е</sub> үшін қабаттың жағдайы мен реакциялық қабілетіне қатысты МакКарти мен бірлескен авторлар анықтаған С<sub>8</sub> және С<sub>е</sub> қасиеттерін қамтиды [84].

Белгілі бір жағдайларда көміртек «мұртшалар» немесе көміртекті нан талшықтарын түзуі мүмкін, олар Бартоломей  $C_{\nu}$ көміртекті немесе МакКарти мен бірлескен авторларға сәйкес  $C_{A}$ талшықты көміртекті деп аталады [84]. Осы ерекше формада көміртекті никель кристаллдарының артқы ұшына қарай, олар никель сатысының орындарында тұндыратын және кристаллитті көтеретін көміртекті талшық түзетін бетіне диффундирлейді. Кристалды никель белсенді болғандықтан, катализатордың алдыңғы соңында көміртектің шөгуі метанға реакция қарағанда жылдам, бірақ капсулаланған үлдірдің пайда болуы үшін жеткіліксіз болғанша процесс жалғасуы мүмкін. Демек, сутегі жеткілікті, бірақ тым көп емес, су өсу жылдамдығын төмендетеді. Көміртекті тұндыру жылдамдығы, демек, талшықтардың өсу жылдамдығы алкандардан алкандарға дейін артады [87]. Бұл «мұрттар» қозғалмайтын қабат жағдайында этеннің қатысуымен қолданылатын метандау катализаторларында да байқалды [47]. Кристалды никель метандау және басқа реакциялар үшін белсенді болып қалса да, осы талшықтардың өсуі тесіктердің бітелуіне алып келеді және катализатор бөлшектерін механикалық түрде бұзуы мүмкін, сондықтан барлық реакторлық құбырдың бітелуі сағат немесе күн ішінде туындауы мүмкін. Хабарланғандай, ол іске қосылғаннан кейін талшықтың өсуі (мысалы, жергілікті ыстық нүктелерге немесе сутегі тапшылығына әкелетін жұмыстағы қателіктерге байланысты) сутегіне бай жағдайларды қалпына келтіргеннен кейін де жалғасады, сондықтан да одан аулақ болу керек [74].

Ақыр соңында, көмірсутектер де ыстық нүктелерде пайда болуы мүмкін (600°С жоғары), ол никель кристалиттерімен байланысты емес, бірақ блоктау салдарынан катализатордың дезактивациясын тудыруы мүмкін G [84] пиролитикалық немесе паталитикалық емес көміртек деп аталады. 4.7-суретте жылжымайтын қабатпен метандау және су буымен реформинг үшін никельді катализаторларда, сондай-ақ қабаттың нақты температураларында байқалатын көміртегі шөгінділерінің пайда болуы туралы мәліметтер көрсетілген.



**4.7-СУРЕТ.** Жылжымайтын қабаты бар метандау никель катализаторларында көміртегі шөгінділерінің және су буымен риформингтің пайда болуы (қабаттың нақты температурасын қоса алғанда); [79] және [84] негізінде.

4.8-суретте этен немесе этин никель катализаторына қосылған әр түрлі температураларда табылған көміртектің шөгінділері көрсетілген [84]. Инкапсуляциялаушы көміртек С<sub>8</sub>, «мұртшалар» С<sub>8</sub> және пластинкадан С<sub>8</sub> көміртек этинмен айтарлықтай төмен температураларда (этенге қарағанда шамамен 100К төмен) түзілетін фактіні ескере отырып, түзілу механизмі барлық көмірсутек байланыстары үшін бірдей емес және қабаттың температурасы әртүрлі никель катализаторлары үшін түрленуі мүмкін деп болжауға болады.

Талқыланғандай, төмен температура және сутегі мен будың көміртекке жоғары қатынасы көміртектің шөгуінің жылдамдығын төмендетуі мүмкін. Мысалы, С<sub>а</sub> пайда болуы оның сутегі конверсиясынан жоғары, ал С<sub>β</sub>-ға дейін полимерлеу оның газдандыруынан жоғары. Бұл терезеде жұмыс аморфты көміртегінің жиналуына әкеледі, сондықтан тұрақты жұмыс жоғары немесе төмен температураларда болуы тиіс. Көміртекті тұндыру шарттары әртүрлі никельді катализаторлар үшін әртүрлі болуы мүмкін болғандықтан, оңтайлы жұмыс жағдайлары (температура, сутегінің көміртекке қатынасы, будың көміртекке қатынасы және т.б.) көміртектің жиналуының осындай терезелерін болдырмау үшін әрбір жағдай үшін анықталуы тиіс.

Сонымен қатар, күкірт іздерінің болуы оң [88] немесе бір мәнді емес [89] рөл атқара алады. Күкірттің төменгі температурасы кезінде кейбір учаскелерді бұғаттап, полимерлеу үшін жер бетіндегі қажетті кеңістікті шектей отырып, көміртектің полимерленуін болдырмауға көмектеседі, ал күкірттің жоғары температурасы кезінде көміртектің шөгінділерін қайта газдандыру үшін қажет болатын сутектің адсорбциясына кедергі келтіреді [89].

**4.1.4.3 Көміртегі шөгінділерін сандық бағалау және сәйкестендіру әдістері.** Көміртекті тұндырудың маңызды аспектісі оның химиялық тұрақтылығы болып табылады, өйткені ол катализатордың регенерациясын, сондайақ катализатордың үлгілерінде оларды саралау, сәйкестендіру және сандық бағалау нұсқаларын анықтайды, бұл өз кезегінде катализатордың тұрақтылығына қатысты пайдалану шарттарын оңтайландыру үшін қажетті шарт болып табылады.



4.8-СУРЕТ. Этилен (сол) немесе этен (оң) никель катализаторына қосқан кезде әртүрлі температураларда түзілетін көміртегі шөгінділерін анықтау үшін температуралықбағдарламаланатын қалпына келтіру (ТРR) [84].

Өкінішке орай, қолданылатын әдістердің бірде-бірі өзіне барлық қажетті функцияларды үйлестіре алмайды. Мысалы, рентген сәулелерінің дифракциясы шектері өте үлкен кристалды фазаларды ғана анықтауға мүмкіндік береді. Жоғарыда аталған көміртегі шөгінділерінен бұл тек никельдің көлемді карбидіне қатысты; бұдан басқа, графит (кейде каталитикалық түйіршіктердегі байланыстырушы ретінде пайдаланылатын) табылуы мүмкін. Комбинациялық шашыраудың спектроскопиясы көміртегі шөгінділерінің графитті түрлерін анықтауға қабілетті, бірақ оны sp<sup>3</sup>-гибридизацияланған көміртекті табу үшін қолдану оңай емес және ол адсорбцияланған көміртекке жарамсыз. Сонымен қатар, пайдаланылатын лазерлерден энергия жеткізу қысқа уақыт ішінде үлгіні өзгерте немесе бүлдіре алады. Сол сияқты электрондық микроскопия (SEM және әсіресе HRTEM) «мұртшаларды» және ірі көміртекті құрылымдарды анықтау үшін өте ыңғайлы, бірақ адсорбцияланған көміртекке жарамсыз және катализатордың үлгісін тез өзгертеді. Барлық тәсілдерге арналған жалпы проблема белсенді никельді катализатор азаяды, сондықтан катализатордың үлгісі, сипаттамаларды анықтау тәсіліне өту кезінде ауамен жанасу кезінде кем дегенде беттік тотығады. Басқа әдіс: катализаторды реактордан үлгіні алып тастау алдында мұқият бәсеңдету қажет. Екі жағдайда да көміртектің өте белсенді түрлері, яғни көміртектің адсорбирленген атомдары туралы ақпарат оңай жоғалуы мүмкін.

Әдістің теңшеу қол жетімділігі мен сенімділігінің арқасында температура-бағдарламаланған реакция катализаторларда көміртегі шөгінділерін анықтау кезінде маңыздылыққа ие болды. Оттегі, сутегі және бу реактивті газ ретінде пайдаланылуы мүмкін. Температура-бағдарламаланған тотығу (ТБТ) Күкірт пен графиттің (қосқыш) құрамын, сондай-ақ пайдаланылған никель катализаторындағы көміртектің жалпы құрамын анықтау үшін пайдалы болуы мүмкін [77], бірақ ТРО көлемді никель карбидін, аморфты және графитті көміртектің дифференциациясы үшін шектелген. Себебі никель катализаторының көлемдік тотығуынан (шамамен 250-300°С бастап) және көміртектің тиісті шөгінділерінің тотығуынан туындаған температуралық шыңдар болып табылады, бұл жергілікті ыстық нүктелерге әкелуі және СО<sub>2</sub> бөлу шыңы дұрыс температураға дейін жабысуын жаңылыстыруға әкелуі мүмкін.

Көміртегі шөгінділерінің көпшілігін саралауға қабілетті болатын сутегімен температуралыбағдарламаланатын қалпына келтіру (ТРР) ең көп таралған әдіс болып табылады [79, 84]. 4.8-суретте этен немесе этинді никель катализаторына қосу кезінде әртүрлі температураларда түзілетін көміртекті шөгінділерді анықтау үшін ТРК нәтижелері көрсетілген [84]. Рұқсат, әсіресе өте реактивті көміртегі шөгінділері үшін өте жақсы, бірақ бұл үлгілердің TPR көмегімен жергілікті, яғни реактордан шықпастан және, демек, ауамен байланыссыз талданғанын ескеру керек. Егер үлгілер ірі реакторлардан алынса, ауамен жанасуды болдырмау қиын. Нәтижесінде белсенді никель мен көміртегі шөгінділерінің жай-күйі ғана емес, сондай-ақ тасушы да, мысалы, жоғары беті бар алюминийден жасалған төсемдерде гидроксильді топтардың пайда болуына байланысты өзгеруі мүмкін. Олар, өз кезегінде, TPR кезінде суды сорып алады, ол өз кезегінде катализатордың бетінде көміртегімен реакцияға әкеледі. Қалпына келтіру шарттары катализаторды қайта белсендіретіндіктен, көміртегі шөгінділерін гидрогаздандырулаудан басқа, сондай-ақ СО және СО, түзілуін күтуге болады, бұл деректерді талдау мен бағалауды қиындатады. ТРR-дің тағы бір кемшілігі-көміртектің өте тұрақты түрлерін айналдыру үшін қажетті жоғары температура, мысалы, анаталитикалық емес көміртек немесе графит сияқты, кейде қосқыш ретінде пайдаланылады. Термодинамикалық тепе-теңдік шектері осы көміртектің метанға айналуын аяқтайды.



**4.9-СУРЕТ.** Пайдаланылған метандау катализаторының (майлы сызық) және бірнеше бақылау үлгілерінің (никельдің көлемді карбиді, аморфты және графитті көміртекті, тромбоцитті және паталитикалық емес көміртекті, аморфты және графитті көміртекті) микрожалғантөмендетілген қабатындағы бумен (TPSt) реакцияның температурасына бағдарламаланған кезінде СО, дамуы [90].

Сондықтан суды жұмсақ тотығу құралы ретінде сәтті қолданған [84, 90], ол, егер метандау реакторларында көп мөлшерде болса, сутегімен үйлескен катализаторды ішінара регенерациялау үшін пайдалы болар еді. МакКарти мен бірлескен авторлар бу реформингінің катализаторында этен мен этиннен көміртекті жүйелі түрде тұндырады және сутегі (100%) мен буды (Не-де 3%) пайдаланып үлгілерге жергілікті талдау жасады. Соңғы зерттеуде [90] катализатор үлгілерін және аргонда 24% будан эталондық үлгілерді талдау үшін микрожидкосты қабат қолданылды (4.9-суретті қараңыз). Никельдің көлемді карбидінің эталондық үлгісі никель нанопорошкасын этиленге (33 мол. %) және сутегі (67 мол. %) 300°С кезінде рентгенография әдісімен сәйкестендірілді. Аморфты және графитті көміртекті никель нанопорошкасын этиленге (33 мол. %) және ЕЕLS көмегімен талдады. Тромбоциттер мен паталитикалық емес көміртекке арналған эталондық материал никель нанопорошкасын метанмен 875°С конверсиялау арқылы алынды және HRTEM-EDX көмегімен талданды.

4.5-кестеде тиісті көміртегі шығарындылары сутегімен немесе бумен жауап беретін температураға шолу ұсынылады. Әдетте, бу көміртекті-көміртекті байланыстардың ыдырауына қатысты неғұрлым реакциялық қабілетті болып табылатындығын байқауға болады, бұл төмен температурада полимерленген көміртекті тұндыруды жақсы шешуге мүмкіндік береді. Көміртектің жалғыз атомдарымен, адсорбцияланған көміртекпен және никельдің көлемді карбидімен реакциялар үшін TPR қолайлы болып табылады, өйткені ол катализаторды белсенді етеді және, демек, егер бұл бумен мүмкін болса қарағанда төмен температурада көміртектің атомдарын конвертациялайды.

Реакцияның ең orreri, ° C [90] жоғары жылдамдығы 10-400-500 350-400 450-550 нан% >730 Сутегімен реакцияның Реакцияның ең жоғары Реакцияның ең жоғатура бумен 24%, °С [90] кезіндегі Темперары жылдамдығы 300-350 >1100 450 550 750 900 жылдамдығы кезіндегі температура 3% жұп, °С [84] 520-570 320-350 320-380 320-380 625-650 >950 570 дығы кезіндегі темпеең жоғары жылдамдығы ең жоғары жылдамратура, °С [84] 275 - 310380 - 390 500-600 200 700 830 Сутегімен реакцияның кезіндегі температура, °C [79] 550-850 400-600 275 200 400 Адсорбцияланған көміртек Никельдің көлемді карбиді Белсенділігі жойылған Герметизациялық Графит (қосқыш) Пластинкалар "Мұртшалар» Анықтамасы көміртек **Tecikci3** Көміртегі түрі  $C_{V}, C_{\delta}$  $C\epsilon (C_{C})$ c, c<sub>o</sub> ğ СB Ś G

<sup>а</sup>Никель карбидінің кристалды / көлемді шегіне байланысты<sub>.</sub>

4.5-КЕСТЕ. Сутегімен немесе бумен көміртегінің тиісті шөгінділері реакциясының ең жоғары жылдамдықтарының температураларына шолу.

# 4.2 МЕТАНДАУ РЕАКТОРЛАРЫНЫҢ ТҮРЛЕРІ

4.1.2-бөлімде сипатталғандай, метандау реакторларына арналған газ қоспаларының кең спектрін ескеру қажет. Әр түрлі газ көздері (мысалы, газдандырудың әртүрлі сатысындағы генераторлық газ немесе энергия мен газбен қолдану үшін сутегімен байытылған қоспалар) және әр түрлі технологиялық тізбектер (мысалы, суық немесе ыстық газбен тазарту) әр түрлі газ құрамдарына алып келеді. Бұл реактор түрін таңдауға өте қатты әсер етеді. Бұдан басқа, қолжетімді шикізат саны және демек, қондырғының өнімділігі реакторды таңдауға әсер ететін болады. Бір жағынан, реактордың әрбір түрі күрделі шығындар (САРЕХ) мен пайдалану шығындары (ОРЕХ) арасындағы арақатынастың әр түрлі өлшемдік тәуелділігімен байланысты және екінші жағынан, түйіндес өнімдер немесе жанама өнімдер алудың түрлі нұсқаларын ұсынады. Мысалы, биомассаның негізінде СТГ шағын процестерінде алынатын жылудың пайдалылығы аз мәнге ие болуы мүмкін, көмірді газдандырудың ірі қондырғыларында энергия мен жылудың интеграциясы, демек, жалпы тиімділік басым рөл атқарады.

Метандау реакциясының қатты экзотермиялық сипатына және жоғары температураларда тепе-теңдіктің шектелуіне байланысты катализатор қабатының ішіндегі температураны реттеу маңызды проблема болып табылады, бірақ бірінші дәрежелі мәнге ие. Іс жүзінде, осы уақытқа дейін әзірленген метандау реакторларының түрлері жылуды бөлудің қолданылатын тұжырымдамаларына сәйкес саралануы мүмкін.

Көміртегі (моно-) оксиді концентрациясы жоғары болғанда, конверсия және демек, жергілікті жылу өндірісі жоғары болады және жылуды жергілікті бұрудан оңай асып түседі. Мұндай жағдайларда температура өседі, бұл реакцияның одан да жоғары жылдамдығына және жылуды шығаруға әкеледі (температураның бақыланбайтын өзгеруі). Бұл сурет 4.10 а-суретте көрсетілген, онда жылу өндірісі температураның өсуімен экспоненциалды ұлғаяды, ал салқындату тек сызықтық ұлғаяды. Бұл суыту және жылу өндіру тең екі стационарлық жұмыс нүктесіне әкеледі. Алайда, төменгі жұмыс нүктесі тұрақты, өйткені жүйе одан аз ауытқуларды жояды. Температураның бір мезгілде көтерілуі төмен температурада және керісінше жүйені тұрақты жұмыс нүктесіне кері әкелетін салқындатуға ықпал етеді. Алайда, жоғарғы жұмыс нүктесі тұрақсыз, өйткені температураның аздаған ауытқулары жүйенің төменгі жұмыс нүктесіне ауысуына немесе температураның бақыланбайтын өзгеруіне ауысуына алып келеді.

Егер катализатордың бірқалыпты жағу немесе өте жоғары конвективті жылу беру бар арнайы катализаторлық төсеніштер (қиылысатын тұйық құрылымдар деп аталатын) қолданылатын болса да, температураның бақыланбайтын өзгеруін болдырмау мүмкін емес ([92, 93] қараңыз). Температура мен конверсия содан кейін реактордың қысқа ұзындығында термодинамикалық тепе-теңдікті түрлендіруге қол жеткізгенге дейін ұлғайтылады. Сутегі мен көміртегі оксидінің стехиометриялық қоспалары үшін температураның 700°С-тан едәуір жоғары болады. Қозғалмайтын қабаты бар никель негізіндегі метандаудың типтік катализаторлары үшін мұндай жоғары температура катализатордың тұрақтылығына қауіп төндіреді және сондықтан оларды болдырмау керек. Әдетте бұл балласты газдың көмегімен (жиі реакция өнімдерінің рециркуляциясы арқылы) қол жеткізіледі, ол көп шығынның және жылу сыйымдылығының жоғары өніміне байланысты температураның ұлғаюын тежейді (4.10ә-суретті қараңыз).

Реактордың температурасын шектеудің тағы бір тұжырымдамасы пайдалы салқындатқыш беттің күрт ұлғаюы болып табылады. Жақын маңдағы реактор құбырларының диаметрін азайтудың ықтимал нұсқасы практикалық қолдану кезінде шектелген, өйткені тым кішкентай реакторлық құбырлар (және, демек, олардың көп саны) қысымның неғұрлым жоғары төмендеуіне, неғұрлым жоғары күрделі шығындарға және катализаторды ауыстыру кезінде тоқтаудың неғұрлым ұзақ уақытына әкеп соғуы мүмкін. Алайда, экзотермиялық реакция болатын жергілікті көлемнен тыс жылуды тарата отырып, жылу берудің салыстырмалы үлкен тиімді алаңына қол жеткізуге болады. Бұған реакторға жоғары өткізгіш бөліктерді (мысалы, металл монолиттерді) енгізу жолымен немесе реактор ішінде жылу берудің барлық қол жетімді ауданын пайдалану үшін бүкіл реактор бойынша ыстық катализатор бөлшектерін ауыстыру жолымен (мысалы, жалған қабатта немесе үш фазалы көпіршікті колонналарда) қол жеткізілуі мүмкін (4.10б-сурет).



**4.10-СУРЕТ.** Метандау реакторларында жылуды бөлу және жылуды бұру: (а) жылжымайтын қабаты бар реактор, (б) балласты газбен қозғалмайтын қабаты бар реактор, (в) жалған жағылған қабат, көпіршік бағанасы немесе металл монолиттер.

## 4.2.1 Жылжымайтын қабаты бар адиабатикалық реакторлар

Конструкцияға және басқаруға қатысты қозғалмайтын қабаты бар адиабаттық реакторлар. Бұл себеп, бұл тұжырымдама әлі күнге дейін барлық ірі көмір зауыттары үшін қабылданды. Жоғарыда айтылғандай, бұл реакторларда температура мен конверсия термодинамикалық тепе-теңдік түрлендіруге қол жеткізгенге дейін ұлғаяды. Тепе-теңдік шектеуін еңсеру үшін реактордан шығатын газ ағыны қайтадан конверсия және тепетеңдікке жеткенге дейін температураның көтерілуі орын алатын келесі реактор енгізілгенге дейін қайтадан салқындатылуы тиіс. 4.11-суретте көрсетілгендей, осылайша толық конверсияға үзік және рециркуляциялық салқындатқышы бар адиабаттық реакторлар сериясының көмегімен қол жеткізуге болады.



**4.11-СУРЕТ.** Жылжымайтын қабаты бар адиабатикалық реакторлар сериясындағы температуралық профильдер. Нүктелі желілер: өнімді рециркуляциясыз. Толық желілер: тауарлық газды рециркуляциямен. Штрих-нүкте сызығы: тепе-теңдікті шектеу. Бейімделді бірі [94]. Ақпарат көзі: Harms, 1980 [94]. Вайли баспасының рұқсатымен шығарылды.

Әсіресе ірі қондырғылар үшін реакторлар арасында салқындатуға түсетін газ ағынының жоғары температурасы екінші артықшылық болып табылады, өйткені будың өте жақсы параметрлеріне қол жеткізуге болады, бұл энергияның тиімді ықпалдасуына және электр энергиясын өндіруге ықпал етеді. Сонымен бірге, жылу инерциясынан жергілікті өтпелі температуралық шығарынды жүктеменің өзгеруі кезінде орын алуы мүмкін.

Көмірді қайта өңдеу бойынша ірі масштабты қондырғылар, әдетте, сол сызбаға сәйкес келеді (4.12-суретті қараңыз): көмір шахтаның сағасына жақын газдандырылады, содан кейін шаңнан тазартылады, салқындатылады және қосымша сығылады. Тазартылмаған газдың бір бөлігі (әлі бар күкіртті сутегі және басқа қоспалар) қышқыл газдың конверсия секциясына келіп түседі, онда молибден сульфидінің негізінде бу мен катализатор қосылады және көміртегі моноксидінің бір бөлігін көміртегі диоксидіне айналдырады, реакторда сутегі мен көміртегі моноксидінің ара қатынасын түзету үшін сутегі мен көміртегі моноксидінің ара қатынасын түзетү үшін реактордағы стехиометриялық ара қатынаста шамамен 3,0–3,1-ге жуық. Келесі кезеңде барлық газ физикалық жуу кезенінде тазартылады (мысалы, Rectisol®), мунда төмен температурада (-40 ° С) және жоғары қысымда (20-65 бар) метаннан, сутегіден және көміртегі диоксидінен басқа барлық түрлері еріткішпен жойылады (мысалы, rectisol®-да метанол, selexol®-да полиэтиленгликольдің диметилдік эфирлері). СО бір кезенде этилен, аммиак, күкіртті сутек, барлық жоғары көмірсутектер мен қалған ылғалдылықты газдандырғыштан және құрамында күкірті бар су газының конверсиясы секциясынан, олефинадан, содан кейін метандау реакторларының қатарына берілетін сутегі мен көміртегі монооксидінің стехиометриялық қоспасын қалдыра отырып, жойылады. Rectisol® скрубберінен кейінгі қоспалардың концентрациясы 180 сағ/млн С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, 750 ч/млн С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>, 10 сағ/млн С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> және 14 сағ/млн С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> көлемі бойынша, тиісінше, күкірттің жалпы мөлшері 0,08 мг м<sup>-3</sup>N кұрайды (бұған 0,04 мг м<sup>-3</sup>N бар H<sub>2</sub>S ықпал етеді).

Жұмыста көрсетілгендей [48] көмірді СТГ-ға түрлендіруден болатын процестер 1970 жылдары көптеген жерлерде әзірленген. Осы 12-ден астам түрлі әзірлемелердің үш тұжырымдамасы қазіргі уақытқа дейін коммерциялық ауқымда іске асырылды. 1980-ші жылдары «Lurgi «Америка Құрама Штаттарында СТГ үшін лигнит зауытын, «Davy Process Technology» және «Haldor Topsoe A/S» жақында Қытайда СТГ зауыттары үшін қазіргі уақытта дамып келе жатқан Жалғыз көмір нарығында қондырғылар орнатып, пайдалануға енгізді. Сонымен қатар, «Foster-Wheeler» және «Clariant « жақында көмірді СТГ-да қайта өңдеудің сәл модификацияланған процесін жасады. Ақыр соңында, «Haldor-Topsoe» СТГ кен орны үшін биомассада нақты жағдайлар үшін жылжымайтын қабаты бар өзінің адиабатикалық реакторының процесін бейімдеді. Бұдан әрі осы әзірлемелердің кейбір инженерлік реакцияларының негізгі аспектілері қысқаша талқыланады.



4.12-CУРЕТ. Лигнитті «Lurgi» СТГ-да түрлендіру процесінің блок-сызбасы, Солтүстік Дакота штаты, Ұлы жазықтарда салынған. Ақпарат көзі: Кописцински 2010 [48]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

4.2.1.1 Lurgi. 1960 және 1970 жылдары «Lurgi» компаниясы өзінің жылжымайтын қабаты бар көмірді сәтті газдандыру негізінде («Lurgi mark IV») СТГ-да көмірді қайта өндеу процесін әзірледі. Метандау блогы ішкі рециклі бар жылжымайтын қабаты бар екі адиабатикалық реакторды (және қажет болған жағдайда триммирлеудің соңғы сатысы) қамтиды. Бір пилоттық қондырғы «Fischer-Tropsch» зауытынан синтез-газдың бүйірлік ағынын пайдаланып Cacoлбургте (Оңтүстік Африка) «Lurgi» және «SASOL» жобаланып, орнатылды. Көмірді газдандырудың өнеркәсіптік қондырғысында синтез-газ алынды, Rectisol® скрубберімен тазартылды және су газын конверсиялау сатысында дайындалды. Екінші тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғы Швехатта (Австрия) «LURGI» және «EL Paso Natural Gas Corporation» компанияларымен салынды. Эксперименттік қондырғылар BASF әзірлеген G-185 метандау катализаторының тұрақтылығын 4000 сағат ішінде көрсете отырып, 1,5 жыл бойы жұмыс істеді. 4 адиабатикалық тепе-теңдік температурасы 450°С жаңа катализатор ушін катализатор қабатының 20%-ынан кейін және шамамен 4000 сағ уақыт ағымында катализатор қабатының 32%-ынан кейін жетті, 4.13-суретті қараңыз. Бұл аздаған дезактивация Н, хемосорбциясы шамамен 50%-ға азайды, ал никель кристаллдарының мөлшері 40-тан 75 А-ға дейін артты. Осы нәтижелер негізінде Солтүстік Дакота штаты, Ұлы жазықтарда СТГ үшін лигнит өндіру бойынша бірінші коммерциялық ірі масштабты зауыт салынды. Зауыт 30 жыл бойы «Dakota Gas Company» компаниясының басқаруында тұр және қатар Mark IV газификаторын қамтиды. 1999 жылдан бастап Rectisol® тазартудан бөлінген СО, Канадада мұнай өндіруді арттыру үшін мұнай кен орнына беріледі (МӨА) [99-101].

4.6-кестеде эксперимент шарттары және пилоттық қондырғыны типтік іске қосу үшін газ құрамы келтірілген. Жақында жарияланған жарияланымдар қазіргі уақытта «Air Liquide» инженерлік-құрылыс бөлімшесінің бөлігі болып табылатын «Lurgi» осы үдерісті одан әрі дамытуға бұрынғысынша немесе қайта белсенді түрде қатысады, әсіресе метандау энергияны газға түрлендіру технологиясында қолдану үшін және 102 биомассасын түрлендіру үшін пайдаланылатын жаңа міндеттерге қатысты].

**4.2.1.2 ТREMP (Haldor Topsoe A/S).** Никель негізіндегі метандау катализаторларының көпшілігі 600°С жоғары температурадан қатты зардап шегеді, ал «Haldor Topsoe A/S» айтарлықтай жоғары температуралық тұрақтылығы бар жаңа метандау катализаторын әзірлеу үшін никель негізіндегі катализаторларға өзінің кең білімі мен тәжірибесін инвестициялады (шамамен 700°С). Бұл катализатор төмен температураларда (метандау үшін жарамды, мысалы, реакторға кіре берісте 300°С) никель негізіндегі бу реформингінің катализаторларына қарағанда әлдеқайда белсенді. Сонымен қатар, ол төменгі температураларда, тіпті катализатор 700°С дейін жоғары температураны бастан кешкенде де осы белсенділікті сақтайды, бұл температура профилі катализатордың баяу дезактивациясына байланысты мұнайды қайта өндеу бойынша баяу қозғалады. Катализатор (MCR-2X) сол кезде никель кристаллдарының жентектелуін азайту үшін тұрақты микропоректі жүйесі бар алюминий тотығы ретінде сипатталған, никель бетінің үлкен ауданы бар және сілтісіз [103].



**4.13-СУРЕТ.** «Lurgi» процесі жылжымайтын қабатты метандау адиабатикалық реакторымен: жылжымайтын қабатты бірінші реакторға арналған температура профилі ([48] -ден қайта шығарылған, [99]-дан бейімделген). Ақпарат көзі: Кописцински 2010 [48]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

	т •	•				•	[0/]
46-KECTE	«I mroi»	процести пила	эттык конлыпа	<b>ГЫЛЯ ПЯИЛЯ ПЯНУ</b>	параметрие	л мен гяз куп	амы 1961.
IN RECIE	······································	процести пил	ларық қондыр	при папдалату	mapamerpric	mon rus n <del>t</del> p	

		Қозғалмайт	ын қабаты бар R1	Қозғалмайтын қабаты	
		реакторы		бар R2 реакт	торы
	Шикізат	беру	беру	беру	беру
	газы				
Темп., °С	270	300	450	260	315
Газ шығыны (ылғалды.), м3 / сағ	18.2	96.0	89.6	8.2	79
Құрғақ газдың құрамы, об.%					
H <sub>2</sub>	60.1	21.3	7.7	7.7	0.7
CO	15.5	4.3	0.4	0.4	0.05
CO <sub>2</sub>	13.0	19.3	21.5	21.5	21.3
CH <sub>4</sub>	10.3	53.3	68.4	68.4	75.9
C <sub>2</sub> +	0.2	0.1	0.05	0.05	0.05
N <sub>2</sub>	0.9	1.7	2.0	2.0	2.0

Ақпарат көзі: Миллер Ф. В., Рос. Х., Бритц Б. Метандау көмір газ үшін СТГ. Көмірсутектерді өңдеу. 1974; 69-74

Бұл термотөзімді катализатор реактордың басқа тұжырымдамалары-мен салыстырғанда рециркуляциялық газды салқындатуды айтарлықтай төмендетуге, яғни рециркуляциялық газ компрессоры үшін электр энергиясын қажетті тұтыну мүмкіндік берді. Бұл жағдайда будың жоғарғы параметрлеріне қол жеткізуі мүмкін, бұл энергия интеграциясы кезінде электр энергиясының жоғары шығуына әкеледі; 4.14-суретті қараңыз. Бұл процесс TREMP® («Topsoes рециркуляциялық пайдалану арқылы энерготиімді метандау процесі») бастапқыда Адам және Хауа жобасы үшін әзірленген [94, 104]. Бұл жобада ядролық реактордағы метанның эндотермиялық риформингі мен жоғары температуралы жылу электр энергиясын өндіру үшін қажет болған немесе пайдаланылуы мүмкін өнеркәсіптік алаңдағы экзотермиялық метандауды біріктіру жолымен ядролық реактордан жоғары температуралы жылуды үлкен қашықтыққа көшіру қарастырылды. Процестің бұл концепциясы 1980 жылдардың басында Юлиха мен Весселингте (Германия) эксперименттік және демонстрациялық қондырғылармен зерттелді және көмірді СТГ-ға түрлендіру қондырғылары үшін одан әрі дамыды.

«Haldor Topsoe A/S» температураның тұрақтылығына және катализатордың дезактивациясына қатысты зертханалық және пилоттық қондырғыларда өз катализаторын сынақтан өткізді. Шағын адиабатикалық реакторлардағы сынақ болжамдарының сенімді болуын қамтамасыз етуге ерекше назар аударылды [105]. Ауқымдағы пилоттық кампаниялар жұмысының типтік шарттары (ұзақтығы бірнеше 1000 сағат) H<sub>2</sub>/CO<sub>3</sub> ара қатынасы, реакторға кіре берістегі температура 300-330°С (никель тетракарбонилінің түзілуін қауіпсіз болдырмау үшін), қысым 30 бар және 15 000 сағат<sup>-1</sup> шамасында көлемді жылдамдық болып табылады. [106].



**4.14-СУРЕТ**. TREMP® процесс сызбасы (Топсті қайта өңдеу кезінде метандаудың энергетикалық тиімді процесі); [48] алынған. Ақпарат көзі: Кописцински 2010 [48]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

4.15-суретте 1980 жылғы пилоттық эксперименттер көрсетілген [106]. 350°С бастап, сутегі мен СО стехиометриялық қоспасы реактор ұзындығының 10 см бойы 700°С теңдікке жетеді деп тез әрекет етеді. Бұл сынақтар үшін термиялық жентектеу катализатордың баяу дезактивациясының негізгі себебі ретінде хабарланады, ол тасымалдаушы бетінің жоғалуына алып келді (ВЕТ бойынша өлшенген) 52–ден 30-35 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> мәндерінен. Сонымен қатар, сутегі хемосорбциясының ауданы шамамен 8–ден 2-3 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>-ге дейін азайды, ал никель кристалының диаметрі (рентгенографияның мәліметтері бойынша) шамамен 20-дан 35-55 нм-ге дейін ұлғайды. Бұл катализатордың (250°С өлшенген) белсенділігінің бір жыл ішінде шамамен 20 есе жоғалуына әкеледі. Сонымен бірге никельдің беті (Н<sub>2</sub> хемосорбциясымен анықталатын) үш-төрт есе азаятындықтан, бұл катализатордың меншікті беттік белсенділігі бес-алты есе азайғанын білдіреді, бұл метандау өте құрылымдық-сезімтал процесс болып табылады деген тұжырымды растайды [106].

Сонымен қатар, катализатор температуралық тұрақтылық пен көміртегі шөгіндісіне төзімділікті одан әрі арттыру үшін сәл модификацияланған болатын [107]. 4.15 ә-суретте [108] 2010 жылғы пилоттық эксперименттердің нәтижелері көрсетілген. Модификацияланған катализатор аз ғана дезактивациямен және көміртектің (аморфты көміртегі Сβ немесе шайыр) түзілу белгілерінсіз 1000 сағаттан астам уақыт бойы өз белсенділігін сақтайды. Катализатордың сипаттамасы 2000 сағат ішінде ВЕТ ауданы 45-тен 22 м² г<sup>-1</sup>-ге дейін азайды, ал никель кристаллдарының мөлшері (рентгенограмма бойынша анықталған) 15,5-тен 22 нм-ге дейін ұлғайды. Никельдің қалыпқа келтірілген беті (күкірттің адсорбциясы бойынша өлшенген) жаңа катализатор құнынан 29%-ға дейін төмендеді; осыған ұқсас қалыпқа келтірілген белсенділік 69%-ға төмендеді.

Термиялық жентектеу катализатордың дезактивациясына себеп болғаны туралы тағы да қорытынды жасалады, бірақ ол соншалықты баяу болды, өнеркәсіптік эксплуатация екі жылдан астам уақыт бойы мүмкін болар еді [108]. Себебі 4.15 ә-суретте көрініп тұр: белсенділіктің айтарлықтай жоғалуына қарамастан, температура профилі іс жүзінде өзгермейді, бұл реактордың өнімділігі таңдалған жұмыс жағдайларында катализатордың белсенділігіне емес, негізінен жылулық массатасымалдауына байланысты деп қорытынды жасауға мүмкіндік береді



**4.15-СУРЕТ**. TREMP® H/CO = 3 пилоттық эксперименттерден жасалған температуралық профильдер 28/30 бар таза. (а) 1980 жылғы деректер [106]. (б)2010 жылғы деректер [108]. Ақпарат көзі: Нгуен 2013 [108]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

Қытайда «таза» көмір технологияларының өсіп келе жатқанына байланысты соңғы бірнеше жылда КЖТ-да көмірді (немесе кокс газы) қайта өңдеу бойынша үш қондырғы Ухайда (Ішкі Монғолия), Цинхуа (Синьцзян өңірі) және Кешикетенге (Ішкі Монғолия) пайдалануға енгізілді. Аталған қондырғылардан алғашқы екеуі TREMP процесіне негізделген. Үшінші («Datang Kequi» жобасы) «Johnson Matthey plc» еншілес компаниясы «Davy Process Technology» компаниясымен тұрғызылады.

**4.2.1.3 VESTA.** «Lurgi» процессінде бірінші реактордағы температураны бақылау үшін рециркуляцияның салыстырмалы жоғары жылдамдығын пайдалануды ұйғарса, ал «Haldor Topsoe» температураға төзімді катализатордың көмегімен рециркуляция жылдамдығын төмендетті, «Foster Wheeler» және «Clariant» (катализаторды жеткізуші) өзінің «VESTA» процессіне рециркуляциясыз басқа концепцияны әзірледі [97]. Олар тек метандағаннан кейін CO<sub>2</sub> бөліп беруді ұсынады, сондықтан оны адиабатикалық метандаудың барлық сатыларында температураның көтерілуін тежейтін балласты газ ретінде пайдаланады. Сонымен қатар, бу жылу балласты газ түрінде қосылады, ол сондай-ақ кокс түзілуін басады. Тұжырымдама су газын конверсиялаудың жоғары температуралы реакторы және үзік салқындатқышпен, бірақ рециркуляциялық салқындатусыз жүйелі түрде қосылған үш реактор жүретін күкіртті жою кезеңін көздейді. Метандау реакторларының әрқайсысы үшін буды қосу шығудағы температура 550°С болатындай етіп жобаланған, бұл бір жағынан будың лайықты параметрлерін, бірақ оңайлатылған конструкцияны және екінші жағынан САРЕХ төмендеуін алуға мүмкіндік береді [97].

**4.2.1.4 GoBiGas.** «GoBiGas» жобасы осы кітапта ұсынылғанына қарамастан (6-тарауды қараңыз) СТГ жобасы үшін ең үлкен биомассасы ретінде қазіргі уақытта метандау секциясының құрылысы талқыланатын болады, себебі ол биомассаның ерекше шекаралық жағдайларына байланысты TREMP стандартты сзбыасынан ерекшеленеді. Станция әлі де пайдалануда екенін атап өткен жөн (толық пайдалану 2014 жылдың соңында тіркелген [110], бірақ егжей-тегжейі әлі белгісіз); сондықтан мұнда нақты нәтижелер емес, тек дизайн талқыланады.

TREMP бастапқы сызбасымен салыстырғанда қондырғы конструкциясының өзгеруінің негізгі себебі Rectisol® скрубберлері және ұқсас қондырғылар СТГ қондырғыларына арналған биомассаға қатысты коммерциялық тұрғыдан жансыз болып табылады, өйткені соңғылары өз табиғаты бойынша биомассасы шикізатының жеткілікті мөлшерін алуда логистикалық проблемалар салдарынан (шекарада 200 МВт-қа дейін ішкі бөлігінде 10-50 МВт) малдар (шекарада 200 МВт-қа дейін). Демек, қос жалған сұйытылған қабаты бар орнатылған аллотермиялық газификатордың генераторлық газында болатын тиофен мен этилен оларды түрлендірусіз оңай жойылуы мүмкін емес. «GoBiGas» қондырғысында Молибден сульфидінің негізінде каталитикалық реактор орнатылған (олефиндерді сутектендіру деп аталатын), одан кейін H<sub>2</sub>S жою үшін амин скруббері қажет. Осылайша, тиофен мен этилен бөліктері өзгереді, ал СО<sub>2</sub> жартысы және бүкіл H<sub>2</sub>S жойылады.

Процесс барысында жылжуы бар реакторда сутегі мен көміртегі оксидінің арақатынасы  $CO_2$  құрамын арттыра отырып, қайтадан реттеледі; осы кітаптың 6-тарауының 6.5-суретіне қараңыз, онда орнатудың блок-сызбасы көрсетілген.  $CO_2$  келесі пре-метанаторда температураның жоғарылауын басуға көмектеседі, мұнда CO негізгі бөлігі түрлендіріледі және тепе-теңдікке 455°C температурада жетеді [107]. CO2 келесі  $CO_2$  скрубберінде толығымен жойылады, қалған сутегі, метан және көміртегінің монооксиді үзік салқындатқышы бар қозғалмайтын қабаты бар үш адиабаттық реакторлардан серияға жіберіледі. Өндірілген су конденсацияланғаннан кейін триммингтің соңғы реакторы қалған  $CO_2$ -ді газ желісінің спецификациясына қол жеткізу үшін метанның қажетті жоғары мөлшерін қамтамасыз ету үшін метанға айналдырады. Алдын ала метанаторда балласты газ ретінде  $CO_2$  пайдалану жоғары температураларда көміртектің шөгуін шақырғанға дейін этиленнің қалдық құрамын гидраттауға ықпал ету үшін реакция температурасын шектеуге көмектеседі. Осылайша, будың әдеттегі жоғары параметрлері үзік салқындату секцияларында қол жеткізе алмайды, алайда, жылу регенерациясын қажет ететін бірнеше тазалау секциялары бар шағын қондырғыда маңызды болуы мүмкін.

# 4.2.2 Салқындатылатын реакторлар

Жоғарыда талқыланғандай, каталитикалық реакторларды салқындату іріктелгіштікке оң әсер ету және катализатордың дезактивациясын болдырмау немесе кем дегенде шектеу үшін термодинамикалық тепе-теңдік арқылы (су газының метандау және конверсиясы сияқты экзотермиялық реакциялар жағдайында) шектеулерді еңсеруге көмектесе алады. Қажетті температура деңгейіне байланысты әр түрлі салқындату ортасы таңдалуы

мүмкін. Реактор ішіндегі бу өндірісі әлеуетті жұмыс температураларының (қысымның деңгейімен байланысты) салыстырмалы кең ауқымына ие болса, термомайлы пайдалану максимум 350-400°С диапазонымен шектелген; соңғысы термомаселдің термиялық тозуына байланысты. Жоғары температураларда ерітілген тұз сияқты салқындатқыш ортаны ескеру керек. Газбен салқындату өте экзотермиялық реакторларда газдың көлемдік жылу сыйымдылығының төмендігінен және газ жағында жылу берудің төмен коэффициентінен туындаған ағынның қажетті жоғары көлемдік жылдамдықтарынан және жылу алмастырғыш облыстарынан, тиісінше қолданылмайды. Реакторлардың типтеріне келетін болсақ, қозғалмайтын қабаты бар салқындатылатын реакторларды және катализатордың қозғалатын бөлшектері бар көп фазалы реакторларды ажырату керек.

**4.2.2.1 Қозғалмайтын қабаты бар салқындатылатын реакторлар.** Қозғалмайтын қабаты бар метандау реакторларын салқындатуға: (I) катализатор бөлшектерінің кездейсоқ қабатына салқындатқыш катушкаларды немесе түтіктерді енгізу жолымен; (II) катализатор ішіндегі катализаторды және қабық жағында салқындатқыш ортаны ұстау арқылы; немесе (III) катализатор бетіне екінші жағынан салқындатылатын жабынды жағу арқылы қол жеткізіледі.

Мысалы, «Linde» изотермиялық реакторының концепциясы [111] (4.16-суретті қараңыз) немесе Штутгарт қ. «etogas GmbH» жаңа концепциясы қабықтың екінші жағындағы катализаторы бар реактор үлгілері болып табылады [112]. Электрқоректендіру және газбен жабдықтау жүйелерінде қолдану үшін ұсынылатын метандау реакторларында салқындатқыш ортаның ағыны бар қуыс құрылымдалған пластиналар қысымдағы ыдыстарға салынады, бұл күрделі шығындардың төмендеуіне экеледі. Реактордың бұл типіндегі міндет газ ағынын реактордың көлденең қимасы бойынша біркелкі бөлуді қалаулы жолдар құрылмайтындай және жылу берудің барлық ауданын тиімді пайдаланатындай етіп қамтамасыз ету болып табылады. Сондықтан реакторды катализатор бөлшектерімен әрбір толтыру кезінде катализатор бөлшектерінің оңтайлы орауын тексеру қажет. Жылу алмасу аймақтары арасындағы бірнеше сантиметрде қашықтық екі аймақ арасындағы катализатордың қабатындағы айтарлықтай ыстық нүктелерге әкелуі мүмкін болғандықтан, жылу алмасу катушкалары/ пластиналар арасындағы кеңістік салыстырмалы түрде тар болып табылады, бұл бөлшектердің тығыздалуына ықпал етпейді.

Салқындатылатын құбырлар ішіндегі катализатор. Бүгінгі күні қозғалмайтын салқындатылған қабаты бар реакторлардың ең көп таралған түрі көп құбыр реакторлары болып табылады, онда катализатор құбырларда толтырылады, ал салқындатқыш орта қабық жағында болады. Мұндай реакторлар ішінара тотығу реакцияларында (мысалы, малеинді немесе фталь ангидрид) немесе Фишер-Тропш процестерінде (мысалы, «Shell» компаниясының орташа дистиллятының синтезі) пайдаланылады және катализатор толтырылған бірнеше ондаған мың параллель құбырларды қамтуы мүмкін. Мұндай реакторлардағы катализаторды ауыстыру оңай емес, өйткені барлық құбырлардағы қысымның бірдей ауытқуын қамтамасыз ету қажет. Келесі артықшылықтар басым: масштабталу, жылу берудің үлкен аудандары және келесі жылу беру саласының қабатына дейін қабатқа көшірудің салыстырмалы қысқа қашықтықтары. Демек, модельдеу, қысым ауытқуын оңтайландыру және катализатордың кездейсоқ қабаттарын катализатордың құрылымдық тасымалдағыштарымен ауыстыратын катализатордың барлық жалпы формаларына арналған жылу беру корреляцияларын қамтитын көптеген ғылыми әдебиеттер бар [115–123].



**4.16-СУРЕТ.** «Linde» реакторының изотермиялық қозғалмайтын қабаты бар концепциясы [111]. Ақпарат көзі: Ломюллер, 1977 [111]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

СТГ үшін метандау процесінде реактордың бұл концепциясы әлі күнге дейін газ өндіру үшін «Werlte» пилоттық қондырғысында (осы кітапта 7-тарауды қараңыз) және политроптық жылжымайтын қабатта метандау кезінде ([88] және осы кітапта 11-тарауды қараңыз) «ZSW/etogas» қолданылды. Сонымен қатар, егер де жылу аз болса да, суыту қолданылса да, экзотермиялықтың салдарынан жылу азаюын болдырмау қиынға соғады. Бұл 4.17-суретте көрсетілген, онда қозғалмайтын қабаты бар метандау реакторына арналған бір өлшемді жалғангомогенді модельдің максималды температурасы суыту температурасы мен құбыр диаметрінің функциясы ретінде көрсетілген. Тұрақты жұмыс тек 300-350°С төмен (шығу жеткіліксіз) және 700°С жоғары (онда термодинамикалық тепе-теңдікке қол жеткізіледі) температурада ғана мүмкін екенін көруге болады.

Политропты қозғалмайтын қабатта метандау жағдайында бұл көмірсутектерді айырбастауға көмектесетін реакторға кіруде жоғары температуралы мән жасау үшін қолданылады. Онда температураның жоғарылауы аллотермиялық биомассаны газдандырудан берілетін генераторлық газдың бөлігі болып табылатын балласты газдармен (бумен, метанмен, көмірқышқыл газымен) шамамен 500°С-қа дейін шектеледі.



**4.17-СУРЕТ**. Салқындатылған қозғалмайтын қабатпен метандау үшін бір өлшемді жалғангомогенді модельдің көмегімен болжанған максималды температура. Ақпарат көзі: Шлерет 2014 [122]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды. Осылайша, катализаторды термиялық пісірумен дезактивациялау шектелген. Газ тазалау секцияларын жеңілдету үшін негізінен олефиндердің, гудрондардың және күкірт бөлшектерінің құрамына байланысты катализатордың баяу дезактивациясына жол беріледі.

Шикізатты бірнеше рет беру. Энергияны газға түрлендіру үшін пайдаланылатын CO2 метандау үшін реакторларда (осы кітапта 7-тарауды қараңыз), кезең-кезеңмен салқындатудан басқа, сондай-ақ ыстық нүктедегі температураның жоғарылауын шектеу үшін шикізатты бірнеше рет бүрку қолданылады. Дегенмен, модельдеуді зерттеуде шикізатты бөлу мұқият оңтайландырылуы тиіс екенін көрсетті. Олар CO<sub>2</sub> стехиометриялық метандауге арналған реакторды модельдеді, онда сутегі кіре берісте беріледі, ал CO<sub>2</sub> берудің бірнеше нүктелері бойынша бөлінеді. CH<sub>4</sub> тым төмен болғанда CO<sub>2</sub> тым жоғары қосу температураның аяқталуын тудырды. Демек, CO<sub>2</sub> қосу кіруде алынған CH<sub>4</sub> мазмұны тиімді баллансты газға қызмет ету және температураның жоғарылауын ұстап тұру үшін жеткілікті жоғары болатындай етіп жүзеге асырылуы тиіс. Жұмыс барысында H<sub>2</sub> ағынына CO<sub>2</sub> үздіксіз қосылған мембраналық реактор үлгілендірілді және бұл ретте изотермиялық жағдайларға, егер жұмыс шарттары CO<sub>2</sub> жинақталуы (және демек экзотермиялық әлеует) реактордың басында бақылаудағы болса, қол жеткізілуі мүмкін екені анықталды.

Кұрылымдық катализаторларды қолдану. Шикізатты бірнеше рет беруден басқа, сондай-ақ катализатордың құрылымдалған тасымалдағыштарын қолдану арқылы метандау реакторларында жылудың радиалды тасымалдануын жақсарту зерттеледі (4.18-суретті қараңыз). Катализатордың тіректері ретінде суыту қабырғасына сұйықтық ағынын бағыттайды және жүйедегі жылу берілісінің негізгі кедергісі болып табылатын ламинарлы үлдірдің қалыңдығын азайтады. Бұл құрылымдар бір фазалы ағында катализатор бөлшектерінің қабатына қарағанда жылу берудің жоғары коэффициентін 30-55% және тіпті 60-100% газ сұйықтықты ағында да, демек, жүйенің басқа да экзотермиялық реакцияларындағы кеңістіктік-уақыттық жоғары шығуын көрсетеді (мысалы, Фишер – Тропш реакторын модельдеу [124]). Алайда, олар стехиометриялық метандаушы шикізат қоспаларын қолдану кезінде температураның секіруін болдырмауға мүмкіндік бермейді. Дегенмен, катализатор бөлшектерінің қозғалмайтын қабатымен салыстырғанда, салқындату температурасына қатысты жоғары икемділік байқалады. Катализаторды неғұрлым төмен ұстап тұру (қуыс 85%-ға жуық) және осы құрылымдардың ең жақсы жылу беру коэффициенті бірдей ең жоғары температура кезінде температураның жоғары жалпы деңгейіне (кіру және суыту температурасы) және демек, катализатордың массасына неғұрлым жоғары өнімділікке мүмкіндік береді. Үлкен қуыс қолданылатын конструкциялардың түрі мен санымен жақсы анықталатын қысымның едәуір аз түсуін тудырады. Бөлшектердің қозғалмайтын қабатымен салыстырғанда, эр құбырдағы қысымның тең ауытқуы катализаторды ауыстыру кезінде жеке қамтамасыз етілуі тиіс, белгілі бір құрылым санымен салыстырмалы түрде қарапайым алмасу ажырату уақытын қысқартуы мүмкін.



**4.18-СУРЕТ.** Көлденең ағыны бар жабық құрылымдар (сол жақта), металл илектен жасалған монолитті құрылымдар (оң жақта).

Катализатор тасығышы ретінде жоғары өткізгіш металл монолиттер. Көлденең ағындары бар құрылымдарды қолдану конвективті ағынның қабырғаға қозғалуына бағытталған, катализатордың төсегі ретінде металл монолиттерді пайдалану алюминийдің немесе Мыстың жоғары жылу өткізгіштігін пайдалануға бағытталған. Тұжырымдамалар Э.Тронкони тобымен әзірленген және эксперименталды түрде расталған [119, 125-127]. Проблемалар реактордағы металдың қажетті салыстырмалы жоғары құрамының, металл монолиттен жасалған катализаторды тасымалдаушы мен реактор құбырының ішкі қабырғасының арасындағы тығыз байланыстан және демек, катализатордың қажетті жоғары тұрақтылығынан тұрады. Бұл топ СО және СО<sub>2</sub> метандау үшін катализаторды тасымалдаушы ретінде осындай металл монолиттерді пайдалануды модельдеді [128]. Олар 0,25 тең металдың (алюминийдің) көлемдік үлесі кезінде, бұл 200 Вт м-1К жылу берудің радиалды коэффициентіне әкеледі, диаметрі 10 дюйм (25-см) түтікшедегі температураның 200 к-ден төмен өсуін шектеуге болады.

Симуляциялық зерттеуде [128] төртбұрышты каналдары бар металл монолиттер қолданылса, Энглер-Бунте зерттеуинституты Карлсруэтехнологиялық университетіндеірікөлемдіөндірістіоңайлатудан металдан жасалған (пайдаланылған газдарды тазалаудан белгілі) прокат монолиттерін пайдалануға ұмтылады. Модельдеуге және өзінің жеке эксперименттеріне негізделе отырып, олар қозғалмайтын қабаты бар салқындатылатын реакторда және металл монолитті реакторда шамамен төрт есе үлкен диаметрлі температураның бірдей жоғары мәніне қол жеткізгенін [129] айтады. Олар энергияны газға түрлендіру үшін орталықсыздандырылған қолдануға бағытталғандықтан (биогаз үшін де, газдандырудан алынған өндірілетін газ үшін де), бұл қажетті түтіктер санын азайтады, реактордың құрылымын жеңілдетеді және күрделі шығындарды қысқартады.

Пластиналы реактордың тұжырымдамасы. Ең жоғары мүмкін жылу алмасуға катализаторды артынан суытатын пластинаға салу арқылы қол жеткізуге болады. Осылайша, жылу берудің жалғыз механизмі салыстырмалы жұқа қабырғалар арқылы өткізгіштігі болып табылады және бірнеше мың Вт м<sup>2</sup>К мәні кезінде жылу берудің жалпы коэффициенттеріне қол жеткізуге болады [130]. Сонымен қатар, осьтік және/немесе көлденең бағытта төсеніш материалдардың жылу өткізгіштігі температуралық профильдерді теңестіруге көмектеседі. Бұл тұжырымдама автоотермиялық реформа үшін және Фишер-Тропш процесінде жақсы танымал және табысты қолданылады, мысалы, «Velocys Ltd.» [131], ол изотермиялық жүйені қолдауға және C5 +жоғары селективтілігін қолдауға көмектеседі. Ол тек бір рет метандау үшін және тек микрореактор ауқымында ғана қолданылды, сондықтан техникалық қолдану үшін ешқандай қорытынды жасауға болмайды [132]. Демек, изотермиялық реактордың басқа тұжырымдамаларымен салыстырғанда (мысалы, жалғанжағылған қабаты бар) осы концепцияның қандай артықшылықтары бар екені түсініксіз болып қалады, ал қымбат микроканалды құрылымдарда катализатордың тұрақты жабыны және катализатордың улануын болдырмау маңызды проблема болып табылады.

Салқындатылатын реакторлар тұжырымдамасының катализаторын дезактивациялауды басқару үшін мынадай артықшылығы бар: олар термиялық жентектеу жылдамдығын төмендететін тым жоғары температуралық шыңдарды («ыстық нүктелерді») болдырмауға мүмкіндік береді. Никель катализаторына ең маңызды қауіп, яғни күкірт бөлшектерімен улану метандау үшін қолайлы температуралық интервалдағы температураға байланысты емес; никель катализаторымен метандаудың кез келген процесі үшін күкірт бөлшектерінің концентрациясы кіре берістегі газды тазалау жолымен азайтылуы тиіс. Қозғалмайтын қабаты бар метандаудың барлық реакторларының, демек, қозғалмайтын қабаты бар салқындатылатын реакторлардың
маңызды кемшілігі катализатордың көміртегінің пайда болуына және кокс түзілуіне қанықпаған қосылыстармен, әсіресе олефиндермен осалдығы болып табылады. Соңғы зерттеулер этиннің (ацетилен, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) өте төмен мөлшері көміртектің күшті түзілуіне және катализатордың дезактивациясына 300°С әкеледі деп көрсетті [59]. Құрғақ газдағы этиннің концентрациясы 0,5 об. %-ға дейін болуы мүмкін. Екі қабатты жалған жағылған қабатты аллотермиялық газдандырудың газ-генераторындағы, салқындатылған қозғалмайтын қабаты бар реакторлар алдында газды тазарту осы қанықпаған заттарды түрлендіруі немесе алып тастауы тиіс немесе процесс тұжырымдамасы катализатор белсенділігін үздіксіз жоғалтудың белгілі бір деңгейін қабылдауы тиіс.

**4.2.2.2 Қозғалатын бөлшектері бар көп фазалы реакторлар.** Осы бөлімнің кіріспесінде айтылғандай, реактордың үлкен көлемі бойынша жылудың шашырауы, жылу беру алаңының едәуір ұлғайтылған көлемін пайдалануға болатындай, жылуды жеткілікті түрде бөлуге қол жеткізудің тағы бір нұсқасы болып табылады және изотермиялық операцияны ескереді. Жылу көзі – катализатор бөлшектерінің орнын ауыстыру үшін ең жақсы нұсқа. Бөліктердің қозғалысына байланысты бұл тұжырымдама жылудың өткізгіштігі сияқты басқа механизмдерден асып кетуі мүмкін. Сонымен қатар, сұйықтықтағы бөлшектердің қозғалысы салқындатқыш беттерге жылу беруді арттырады, өйткені осы беттердегі ламинарлық пленкалар қозғалатын бөлшектер мен сұйықтықтарды тиімді бұзады. Техникалық жағынан екі негізгі нысан әзірленді: (і) жалғанжағылған қабатпен метандаудың барботирлеуші реакторлары, онда катализатордың бөлшектері жоғары ағатын әсер ететін газда суспендирленген және (іі) бөлшектер мен газ өлшенген инертті сұйықтық жүйенің жылу инерциясын арттыру үшін және жылу тасымалын жақсарту үшін пайдаланылтын инертті сұйықтық.

«Bureau of Mines» әзірлеген жалған күйдірілген қабаты бар метандау реакторы (ауд. Шахталар бюросы). Салқындатылған жалғанжағылған қабаты бар метандау реакторының алғашқы өңделуі 1952 жылы басталды [133, 134]. Бұл салыстырмалы түрде кіші диаметрлі жұқа реактор (бір дюйм; 2,5 см), қабатының қалыңдығы >1 м болатын, ол сыртқы цилиндрде термомаслмен суытқан және Geldart A типті катализатордың бөлшектерімен толтырылған. Изотермиялық жағдайларға жету үшін екінші нұсқада үш шикізат берілді.

Өте кішкентай диаметрді назарға ала отырып, бөлшектердің осьтік тасымалдануы өте шектеулі болды деп болжауға болады, себебі көтерілетін көпіршіктер мен төмен түсетін аймақтың артынан бөлшектердің көтерілу аймағының (әдетте орталық) дамуын елестету қиын. Ең алдымен, реактордың мұндай жұқа түтігінде таңдалған пайдалану жағдайларында бітелудің пайда болуын күту керек; сондықтан бүкіл қабат бойынша жылуды жеткілікті осьтік тасымалдау мүмкін емес.

(Bi-Gas) жобасы. Жалған жағылған қабаты бар метандау реакторының келесі әзірлемесі «BI-Gas» жобасы аясында жүргізілді, оны 1963 жылы» Віtuminous Coal Research Inc» компаниясы бастады (BCR, АҚШ). Жылуалмастырғыштың диаметрі 150 мм, қабатының биіктігі шамамен 2 м және жылуалмастырғыштың тиелген екі бумасы бар реактор (жылуалмастырғыштың бетінің шамамен 3 м<sup>2</sup>) 1000 сағ бойы жұмыс істеді [135-140]. Ол бүрку нүктелерін қоректендіруі керек еді, біреуі – төменгі, ал екіншісі – бірінші және екінші будың арасындағы жылу алмастырғыш. Жұмыстың типтік шарттары 430-530°С температуралары, қысым 69-дан 87 бар және 23-ден 27 кг-ға дейінгі катализаторды жүктеу болды. Жалған көру саны (яғни нақты көлемдік шығын мен жалған көру режимін қосу үшін бөлшектерді көтеру үшін ең аз қатынасы) 8-ден 18-ге дейін таңдалып алынды, оны қатты қайнайтын қабат ретінде қарастыруға болады. СО (99,3%-ға дейін) жоғары конверсиясына қол жеткізілгеніне қарамастан, алынған катализатор (негізгі өнімнен басқа CH<sub>4</sub>) CO<sub>2</sub> мен этанның едәуір мөлшерін есепке алды, яғни ол сондай-ақ су газының конверсиясы реакциясы және этан түзілуі үшін белсенді болды.

*Comflux процессі.* Осы уақытқа дейін Германияда 1975 жылдан 1986 жылға дейін Comflux жобасы шеңберінде жалған жағылған қабаты бар метандаудың ең үлкен реакторлары салынды және пайдаланылды [141-147]. «Thyssengas GmbH» компаниясы көмірді СКГ-ға түрлендіру процесіне бағытталған, ол СКГ-ны қозғалмайтын қабатпен метандау тұжырымдамасына қарағанда 10%-ға арзан жеткізуге тиіс. Неғұрлым төмен шығындарға су газын құрамдастыра конверсиялау және метандау үшін тек бір реакторды қолдану жолымен қол жеткізілуге тиіс, бұл жабдыққа арналған шығындарды және күрделі шығындарды (-30%) айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді. Олар рециркуляциялық салқындатқышпен және бу көтерілген жылу алмастырғыштың тік түтікшелерімен салынған қайнаған қабатты таңдап алды (4.19-сурет).

Технологиялық өңдеу Карлсруэ технологиялық университетінде Энглер-Бунте зерттеу институтының кең зерттеу бағдарламасына негізделген, ол катализаторды дезактивациялау, кинетика, катализаторды уатуға және күкірт бөлшектерінің қатысуымен метандауға төзімділігі бойынша зертханалық зерттеулер жүргізді (мысалы,

## 4.20-суреттегі изотермиялық реактор) [144–147].

Үйкелуге төзімділікке сынау (ауа мен суық сияқты, сутегі мен жылуды) үйкеліс ағынның жылдамдығының ұлғаюымен ұлғаятынын көрсетті және реактордың төменгі бөлігіндегі газ тарату пластинасының функциясы болып табылады, онда ағыстың пайда болуына жол берілмеуі тиіс. Сонымен қатар, коммерциялық никель катализаторлары 0,04 мас. % артық емес уатумен қолжетімді екендігі анықталды. күніне, бұл 1 мас. % шегінен күніне әлдеқайда төмен, бұл экономикалық шегі болып саналады. Никель-молибден (NiMo) және никельвольфрам (NiW) негізіндегі катализаторлар бар 140 сағ/млн H<sub>2</sub>S-ке дейін қатысу арқылы метандау бойынша жұмыс, металл түрінде де, сульфид түрінде де, күкірт бөлшектерінің қатысуымен метандауға жол берілетінін көрсетті, бірақ тепе-тең айналуға қол жеткізу үшін жоғары қысым мен өте жоғары температура (600-750°С) қажет.

Зертханалық масштабтағы реактордағы көп перспективалы нәтижелер негізінде, 4.20-суретті қараңыз, пилоттық қондырғы (диаметрі 40 см) «Didier Engineering» (Эссен, Германия) жобаланып, 1977 жылдан 1981 жылға дейін пайдаланылды. Онда алынған нәтижелер инженерлік монтажға («Didier Engineering» тағы да) және Германия зерттеулер мен технологиялар министрлігінің қаржылық қолдауымен Оберхаузенде, «Ruhrchemie» қондырғысында қуаты 20 МВт<sub>стт</sub> (ішкі диаметрі 1 м) демонстрациялық қондырғыны сәтті пайдалануға әкелді. Коммерциялық қондырғы диаметрі шамамен 3 метр болады деп күтілуде. Кеңейту Германияның Эрланген университетінің суық ағынының кеңейтілген сынақтарымен расталды. 2125 сағатқа дейінгі ұзақ сынақтарды қоса алғанда, бірнеше сынақтардан кейін, 1980 жылдардың ортасында мұнай бағасы құлдыраған кезде жұмыстар тоқтатылды. Дегенмен, реактор концепциясы тіпті сутегі көміртегі оксидінің жеткіліксіз стехиометриялық қоспаларын бір іс жүзінде изотермиялық кезеңде өте кең жүктеме диапазоны (30-100%) бар және катализаторды маңызды дезактивациялаусыз құрамында метан жоғары болатын газдарға бу қосу жолымен немесе жоғары қысымды бағалы буды өндіру кезінде уаторлау проблемасын түрлендіруге мүмкіндік беретіндігін көрсетуге болады. 4.7-кестеде пилоттық және демонстрациялық блокта жүргізілген жүйелі эксперименттер үшін жұмыстың өлшемдері мен шарттары келтірілген.



**4.19-СУРЕТ.** [143]-тен бейімделген «Thyssengas» блок-сызбасы. Ақпарат көзі: Ломмерцгейм, 1978 [143]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.



**4.20-СУРЕТ.** [146]-дан бейімделген катализаторлы (үшбұрыштармен белгіленген) және катализаторсыз (дөңгелектермен белгіленген) (а) шкала бірлігі және (ә) осьтік температуралық профилі.

Пол Шеррер Институты. «Conflux» жобасының техникалық табысты дамуына негізделе отырып, Швейцариядағы Пол Шеррер институты (PSI) сүректі газдандырудан бастап СТГ-ға дейін технологиялық тізбекте метандау кезеңі ретінде қайнаған жалғанжағылған қабаты бар реактор түрін таңдады. Зерттеу барысында реактордың бұл түрі газдандыру нәтижесінде алынған газдың нақты газ құрамын түрлендіру үшін артықшылықтарға ие екендігі көрсетілді.

	Пилоттық қондырғы	Демонстрациялық қондырғы
Техникалық жобалау	Didier	Didier
Пайдалану жылдары	1977–1981	1982–1983
Диаметр [м]	0,4	1,0
Қабат биіктігі [м]	2–4	2–4
Катализатордың көлемі [кг]	200	1000-1800
Бөлшектер диаметрі [мкм]	50-250	10-400
Температура [°С]	300-500	420–550
Қысым [бар]	20-60	20, 30, 60
Газ қоспасы	$\mathrm{CO},\mathrm{H}_2,(\mathrm{H}_2\mathrm{O})$	$CO, H_2, (H_2O)$
СО-дің берілуі [м <sup>3</sup> /сағ]		1000, 1750, 2500
Н2/СО қатынасы	2–3	2,0, 2,5, 3,0
СТГ максималды ағыны [м <sup>3</sup> /сағ]	400	3000
Қайта өңдеу/беру арақатынасы	0–2	0, 0, 1, 0, 3
Бу қысымы [бар]		70, 90, 120
Будың максималды		475 °C
температурасы [°С]		
Сынақ ұзақтығы [сағ]	>1000	2125 дейін
Ерекшеліктері		Қысыммен жұмыс істеу кезінде катализаторды қосу және жою

4.7-КЕСТЕ. Thyssengas пилоттық қондырғысы және демонстрациялық қондырғы үшін эксперименттік шарттар. Әдебиет мәліметтері [141, 143].

Технологиялық тізбекте құрғақ биомассадан СТГ-ға дейін төмен температуралы газдандыруды қолдану тиімді болып табылады, өйткені газдандырудың төмен температуралары газдандыруда метанның пайда болуына ықпал етеді. Типтік аллотермиялық төмен температуралы газдандырудың өнімді газы метанның 10%ға жуығын (құрғақ затқа шаққанда) қамтиды. Газдандыру кезінде эндотермиялық бу реформингі жолымен көміртек оксидіне және сутегіне өзгермейтін Метан газдандыру кезеңінде қыздыру үшін шикізатты аз жағу қажет екенін білдіреді. Бұдан басқа, көміртегі оксидінің аз мөлшері метандау сатысында метандаудың экзотермиялық реакциясы арқылы өзгертілуі тиіс. Бұл, өз кезегінде, химиялық энергетикалық мазмұнның жоғалуын азайтады және, демек, химиялық немесе суық газдың жалпы тиімділігі, яғни газдандырылған жаппай сүрек ағыны LHV-ге СТГ алынған жаппай ағынының төмен жылу шығару қабілеті (LHV) арасындағы қарым-қатынас. Метанның аздаған түзілуімен жоғары температуралы газдандыру қолданылатын процесс тұжырымдамаларымен салыстырғанда суық газдың тиімділігі айтарлықтай жоғары және сүрек суы мен жылу берілуіне байланысты 60-70%-ға жетуі мүмкін.

Өкінішке орай, газогенераторлық газдағы метанның жоғары мөлшері әдетте этан, этен және этиннің елеулі концентрациясымен (аздаған пайыз) және хош иісті қосылыстардың іздерімен байланысты, олар метандау никель катализаторларында көміртектің қатты шөгуін тудыруы мүмкін. Осы кітаптың 4.1.3.2-бөлімінде және 8-тарауында егжей-тегжейлі талқыланғандай, жалғанжағылған қабаты бар реактор су газын айдауға және метандауға арналған бір реактордың болуын қамтамасыз етіп қана қоймай, яғни метан (CH<sub>4</sub>) және этан (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) айналдырудың бірегей қабілеті бар және көміртектің шөгуін шектеу үшін қанықпаған бөлшектерді қаныққан көмірсутектерге айналдыру қабіеттілігіне ие. Бұл, өз кезегінде, газды тазалауды айтарлықтай жеңілдетуге мүмкіндік береді, өйткені қажет емес қабатпен метандау реакторларына қарағанда, метандау алдында қанықпаған көмірсутектерді алып тастау немесе айналдыру қажет емес.

«Comflux» концепциясына қарағанда, рециркуляциялық компрессор орнатуды одан әрі жеңілдету үшін толығымен алынып тасталған. Газ тәрізді генераторлық газ әдетте  $H_2/CO$  стехиометриялық қоспасы болып табылмайды, бірақ температураның жоғарылауын тежейтін  $CO_2$  және  $CH_4$  едәуір мөлшерін қамтиды. Сонымен қатар,  $C_2$ -ге төмендетілген стехиометриялық қатынасы балласты газ ретінде қайтадан жұмыс істейтін буды қосуды талап етеді. Пайдалану шарттары  $C_2$  қосылыстарының жоғары үлесі бар генераторлық газды конверсиялаудың нақты міндеттеріне бейімделуі тиіс; 4.1.3.2-бөлімді қараңыз.

Тұжырымдама 4.20-суретте көрсетілген өлшемдегі зертханалық масштабтағы реакторда мұқият сыналды. Зертханалық жағдайларда жұмыс жағдайлары жүйелі түрде өзгеріп отырды, ал осьтік бағытта қозғалатын сынама алу түтігі химиялық реакциялар мен гидродинамиканың өзара әрекеттесуін жақсы түсіну және компьютерлік модельдерді тексеру үшін осьтік концентрация профильдерін жинауға мүмкіндік берді [148-150]. Сонымен қатар, дала сынақтары барысында Австрияның Гюссингтегі коммерциялық газификатор сүрек ағынына қосылған қысымның жоғары диапазоны бар, сол өлшемдерді толық автоматтандырылған орнату пайдаланылды. Газ тазалау, әсіресе күкірттің тиофенді бөлшектерін жою күрделі міндет болғанымен, метандау өте тұрақты және сенімді, сонымен қатар жүктеменің өзгеруіне қатысты икемді болып шықты [51]. Ақырында, күкіртті жоюдың бірнеше жақсартуларынан кейін 1000 сағаттан астам ұзақтықта тест сәтті өткізілді [48].

Келесі кезеңде Еуропалық Одақ қаржыландыратын «Bio-SNG» жобасы (2006-2009 жж.) шеңберінде және швейцариялық электр энергиясын өндірушілердің елеулі қолдауымен «CTU AG» компаниясы (Винтертур, Швейцария) «Repotec» (Вена, Австрия) қолдауымен газды толық тазартуды, метанация кезеңін және газды пайдалануға дайын СТГ-ға дейін жаңғыртуды қамтитын 1МВт<sub>СТГ</sub> қуаттылығының пилоттық қондырғысын жасап шығарды. Бұл қондырғы Гюссингтегі газ генераторы жанында, Австрияда салынған, және PSI және TU Vienna қолдауымен, әсіресе процесті талдау және диагностикалау мақсатында пайдалануға енгізілді. Қондырғы 30-дан 100%-ға дейінгі жүктеме диапазонында пайдаланылды және өзінің алатын газының 20%-ға дейін СТГ-ға (газ сапасы h, индексі Воббе = 14,0, HHV = 10,67 кВт сағ м<sup>-3</sup>N) түрлендірілді, ол CNG-автомобилімен [48] далалық сынақтар үшін табысты пайдаланылды. Эксперименталды сынаулардың ең маңызды нәтижелері жүктеме диапазонына және сутегінің рециркуляциясына қатысты икемділік, изотермиялық жұмыс, жылдам іске қосу уақыты (30 минуттан аз) және этиленнің негізгі бөліктерін генераторлық бастапқы газда бағалы этанға түрлендіру мүмкіндігі болып табылады.

Ағымдағы зерттеулер тәжірибені шоғырландыру және кеңейту кезінде тәуекелдерді қосымша азайту үшін осы үдерісте білім мен тәжірибені тереңдетуге және кеңейтуге бағытталған. Жұмыс Ішкі тік компоненттері бар барботажды жалғанжағылғанқабаттардың гидродинамикасына, катализаторды дезактивациялауға, жанама реакциялардың кинетикасына, газды тазалауға және модельдеуге арналған. Бұдан басқа, реактор тұжырымдамасының энергия мен газда жұмыс істейтін қосымшаларда CO<sub>2</sub>-ден метан сутегін түрлендіру қабілеті модельдеу және зертханалық эксперименттер көмегімен көрсетілді және (динамикалық) эксперименталдық сынақтарда сыналатын болады. Сонымен қатар, gaya Француз жобасы (20-80 1МВт<sub>стг</sub> масштабында лигноцеллюлозды биомассадан СТГ алуға бағытталған) екі қабатты аллотермалды газдандыруды және жалған жағылған қабатта метандауды технологиялардың көп перспективалы комбинациясы ретінде қарастырады [152, 153].

*Қытайдың соңғы жетістіктері.* 4.2.1.2-бөлімде көрсетілгендей, Қытай, сөзсіз, «таза» көмір технологияларын пайдалану қажеттілігіне байланысты СТГ өндірісі үшін ең ірі және тез өсетін нарық болып табылады. Адиабаттық қозғалмайтын қабатта қазіргі заманғы метандауге негізделген СТГ қондырғыларына арналған көмір өндіруден басқа (4.2.1-бөлімді қараңыз), Сондай-ақ эксперименталды және демонстрациялық қондырғыларды қоса алғанда, жылжымайтын қабатта да, жалған сұйытылған қабатта да метандау бойынша ішкі зерттеулер жүргізіледі [109]. Зертханалық масштабта (154, 155], сонымен қатар [109] келтірілген шолуда, әсіресе көміртектің шөгіндісіне және Кокс түзілуіне қатысты жалған жағылған қабатпен технологияның артықшылықтары айтылады.

*Көпіршік бағаналар.* Сұйық фазаны жалған жағылған қабаты бар метандау реакторына енгізу бірнеше артықшылыққа ие. Тығыздықтың жоғары болуына байланысты сұйық фаза күшті жылу балласты орта ретінде әрекет етеді, ол кез келген жергілікті жоғары температураның пайда болуын тиімді демпфирлейді және реакторды «тұтану» температурасынан жоғары ұстап тұру үшін жылу резервуары ретінде қызмет ете алады, жиі іске қосу және тоқтату қажет болғанда, мысалы, энергияны газға түрлендіру технологияларында. Бұдан басқа, сұйықтыққа көтерілетін газ көпіршіктері барлық реактор бойынша жоғары жылу дисперсиясын және жылу алмастырғыштың батырылған беттеріне жылуды беруді арттыратын қатты араластыру құрылымдарын тудырады. Бұдан басқа, катализатордың бөлшектері газ сұйықтығы қоспасында суспендирлеу үшін шағын болуы тиіс, бөлшек ішіндегі диффузияны шектеу елеусіз болуы мүмкін.

Екінші жағынан, реактордың бұл түрі әдетте бірнеше проблемалармен байланысты. Катализатордың кешігуі қозғалмайтын қабаты бар реакторда және оңай 40 об % жетуі мүмкін 50-60 об. % құрайды. Газ және қатты заттары бар барботаждық реакторда, көпіршікті колонналарда 40 об. % болса да, салыстырмалы төмен мәндер жиі кездесетіндігі техникалық тұрғыдан мүмкін болады. Қатты зат өте төмен болса, катализатордың қол жетімді салмағы және оның реакция жылдамдығы шектеулі; алайда, газ бен сұйықтық арасындағы массалық алмасудың аса жоғары қатты ұсталуы кезінде шектеулі болады (4.21-суретті қараңыз), өйткені катализатордың бөлшектері сұйықтықпен қоршалған және газ алдымен сұйықтықта еруі тиіс, содан кейін катализатордың бетіне диффундирленуі тиіс. Сонымен қатар, қатты заттың жоғары мөлшері көпіршіктердің коалесценциясын арттыруы мүмкін. Газдың ерігіштігін арттыру үшін әдетте жоғары қысым қолданылады.

Басқа мәселе қолайлы сұйық фазаны таңдау болып табылады, ол бу қысымы өте төмен, жоғары термотұрақтылық және химиялық ыдырау жылдамдығы төмен, реакциялық газдар үшін ерігіштігі жоғары және тиісті заттармен реакцияға түспеуі және катализаторды дезактивацияламауы тиіс. Жоғары тығыздығы, төмен тұтқырлығы және беттік керілуі бар сұйықтықтар қолайлы болып табылады, демек, массатасымалдаудың жоғары жылдамдығына және сәйкесінше олар аз көпіршіктерге жол береді [156]. Бұдан басқа, Фишер-Тропш реакторлары сияқты газ-сұйықтық типтік жүйелері үшін реагенттер мен өнімдердің ішкі рециркуляциясының сызбалары тән және соның салдарынан, неғұрлым төмен селективтілік.

«Сhem System Inc.» (АҚШ) 1970-ші жылдардың соңында көмірді газдандырғышта алынған синтезгазды конверсиялау үшін каталитикалық көпіршікті колоннасы бар реакторды (метандаудың сұйық фазалық реакторы; LPM) әзірледі [158, 159]. Алынған газ, негізінен метан және көміртегі диоксиді көміртек пен көміртегі оксидінің кейбір санымен сұйық фазаның сепараторынан бөлініп, талданды; сұйықтық ретінде минералды май қолданылды. 1981 жылға дейін зертханалық және пилоттық эксперименттер жүргізілді, 4.8-кестені қараңыз. Соңғы уақытта каталитикалық көпіршікті колонналарды қолдану газды қолдану үшін энергетикада СО<sub>2</sub> метандау үшін, ең алдымен жылуды тиімді басқару нұсқаларына байланысты қарастырылды, бұл динамикалық өзгеруде және ішінара жүктемемен жұмыс істегенде артықшылық болып табылады.



**4.21-СУРЕТ.** Катализатор концентрациясының газды сұйықтыққа және СО<sub>2</sub> (20 бар, 310-320°С, бөлшектердің диаметрі ≤ 100 мкм) метандау үшін қатты затқа түрлендіру реакторында түрлендіруге әсері [157]. Дереккөз: Гетц М. үшфазалы метанизациядағы соңғы оқиғалар. 2-Нюрнберг семинарындағы Презентация. Метандау және екінші буынды отын. Маусым 2014, Нюрнберг, Германия.

## 4.8-КЕСТЕ. Метандаудың сұйық фазалы реакторлары және жұмыс жағдайлары [158-161].

	Зертханалық қондырғы	PDU	Пилоттық қондырғы
Реактордың диаметрі, см	2,0	9,2	61,0
Реактордың биіктігі, м	1,2	2,1	4,5
Газдың бөлінуі, м <sub>3</sub> N/сағ	0,85	42,5	425-1534
Катализатор қабатының биіктігі, м	0,3–0,9	0,61–1,8	
Катализатордың салмағы, кг			390-1000
Қысым, бар	20,7-69,0		34–52
Температура, °С	260-380		315-360
H <sub>2</sub> /CO	1-10		2,2–9,5
Катализатор өлшемі, мм	0,79–4,76		

Қазіргі уақытқа дейін 5-20 бар қысымда және 230-нан 320°С-қа дейінгі температурада 25 және 55 мм реакторларымен зертханалық эксперименттер жүргізілді [156, 157].

## 4.2.3 Метандау реакторының концепцияларын салыстыру

4.9-кестеде метандау реакторының әртүрлі тұжырымдамалары химиялық реакцияларды құрастыруды, жылу мен шығындарды интеграциялауды/рекуперациялауды көрсететін бірқатар аспектілер бойынша салыстырылады. Салыстыру реактордың ең жақсы тұжырымдамасын анықтауға үміткер емес; бұл әрқашан шикізат, газдандырудың және газ тазартудың қолданылатын технологиялары, коммуналдық қызметтер мен тауарлардың болуы мен бағасы, жеткізушілердің тәжірибесі мен кестеде көрсетілген әр түрлі аспектілердің салмағына байланысты болады. Демек, әрдайым мұқият жобалау қажет болады, ол үшін салыстыру бастапқы нүкте болуы мүмкін.

*Реактордың қарапайымдылығы* реакторды дайындау күрделілігімен (яғни қажетті күрделі шығындармен) ғана емес, сондай-ақ реакторды кеңейту кезіндегі проблемалармен де байланысты.

*Қажетті блоктардың саны* (және, демек, реакторларға, компрессорларға және жылу алмастырғыштарға арналған күрделі шығындар) толық конверсияға бір реактормен қол жеткізуге болатын жағдайларда төмен болады және үзік салқындатқыш және оның рециркуляциясы бар реакторлар сериясы қолданылатын кезде жоғары болады.

Салқындату температурасының деңгейі метандау реакторынан алынуы тиіс реакция жылуының сапасын бағалау үшін маңызды параметр болып табылады. Будың параметрлері туралы шешім осыған байланысты, демек, станцияда қол жеткізуге болатын электр энергиясын өндіру туралы, демек, пайдалану шығындары мен табысы туралы шешім болмақ.

Реактор тұжырымдамасының икемділігі ішінара жүктеме кезіндегі икемділік, динамикалық іске қосу/ тоқтату және сутектің икемді және динамикалық қосылуы сияқты бірнеше аспектілерге жатады. Бұл аспектілердің барлығы жоғары өнімділігі бар СТГ үшін стационарлық көмір қондырғылары үшін маңызды емес, бірақ газға электр энергиясын беру қосымшаларында немесе газификаторлар тұрақты жұмыс істейтін полигенерация тұжырымдамаларында метанация қондырғылары үшін өте маңызды, бірақ олардың генераторлық газы электр энергиясы үшін де (сондай-ақ жылу бөлу үшін де) немесе СТГ өндірісі үшін де икемді пайдаланылуы мүмкін.

Метандау процесінің неме- се өнім берушінің/өнерта- пқыштың атауы	«Lurgi»	«TREMP» (HT A/S), DPT	«Vestas» (Foster Wheeler/Clariant)
Реактор түрі	Үзік және ре- циркуляциялық салқындатыла- тын адиабаттық қозғалмайтын қабаттардың сериясы	Үзік және рецирку- ляциялық салқында- тылатын адиабаттық қозғалмайтын қабат- тардың сериясы	Үзік және ре- циркуляциялық салқындатыла- тын адиабаттық қозғалмайтын қабаттардың се- риясы
Ерекшеліктері		Катализатордың жоға- ры тұрақтылығы, рециркуляция жылдам- пығы төмен	СО <sub>2</sub> балласты газ ретінде пайда- лану
Реактордың қарапайым- дылығы	+	дыгы төмсн +	+
Бірліктердің төмен саны Жоғары салқындату темпе- ратурасы	+	- ++	- +
Икемділік Олефиндерді қосу мүм- кіндігі	0 —	0	0 —
Жеткілікті массатасыалдау	+	+	+
Жақсы жылу беру Катализатор үшін төмен қиындық деңгейі	н.п. о	н.п. -	н.п. 0
Аяқталу (техникалық дай- ындық)	9	9	7-8
Коммерциялық зауыттар (TR9 деңгейі), пилоттық және демонстрациялық қондырғылар (TR 7-8 дең- гейі)	Ұлы жазықтар, АҚШ, 1984 (> 1 ГВт <sub>стг</sub> )	Қытайда бірнеше, 2013/2014 > 1 ГВт <sub>стг</sub> ), «GoBiGas», Швеция, 2014 (20 ГВт <sub>стг</sub> )	Нанкин, Қытай, 2013/2014

4.9-КЕСТЕ. Метандау реакторының түрлі концепцияларын салыстыру.

++ жеткілікті мөлшерде ұсынылған; + ұсынылған; o, aз мөлшерде ұсынылған; - ұсынылмаған – - жалпы ұсынылмаған; н. с., қолданылмайды.

Мұндай жағдайда *олефиндерді қосу мүмкіндігі* газдандырудан генераторлық газ құрамында олефиндер (этилен, ацетилен) бар, ал қондырғының өнімділігі мен экономикалық көрсеткіштер жоғары қысымда төмен температуралы скрубберлерді пайдалануға мүмкіндік бермесе қолайлы болып табылады. Мұндай жағдайларда метандау қондырғысы қанықпаған көмірсутектерді өңдей алатын газды тазалау және баптау кезеңдері айтарлықтай жеңілдетіледі.

Жеткілікті массатасымалдау және жақсы жылу беру қажетті массатасымалдаумен жылу беру алаңымен анықталатын реактордың мөлшері үшін көрсеткіштер болып табылады, ал катализатордың белсенділігі әдетте шектелмейді.

Реактор тұжырымдамасының аяқталу дәрежесі техникалық дайындық деңгейі (TRL) түрінде көрсетіледі. NASA әзірлеген бұл концепцияны АҚШ Энергетика министрлігі сияқты көптеген қаржыландыратын ұйымдар қолданады. TRL 1 процесс идея сатысында екенін білдіреді, ал, TRL 9 өнеркәсіптік масштабтағы зауыт салынған дегенді білдіреді. Зерттеуден бастап (TRL 1-ден TRL 4-ке дейін, модельдік заттармен зертханалық эксперименттер), әзірлеу зертханалық масштабтағы нақты шикізатпен (TRL 5), модельдік қосылыстары бар пилоттық қондырғылармен немесе нақты шикізатпен (TRL 6 немесе TRL 7 тиісінше) және демонстрациялық зауыттарда (TRL 8) ұзақ мерзімді сынақтармен жалғасады. Кестенің төменде коммерциялық қондырғылардың немесе тәжірибелік-көрсету қондырғыларының мысалдары және пайдалануға берілген жылы келтірілген.

Comflux, PSI	Etogas/ZSW	EBI	Agnion	EBI
Жалған	Бірнеше беру	Изотермиялық	Жартылай	Катализатор-
жағылған	нүктелері мен	көпіршікті ре-	салқындатыла-	дың өткізгіш
қабаты бар	салқындату	актор	тын политроп-	төсемі бар
изотермиялық	аймақтары бар		ты қозғалмай-	политропты
барботаждық	қозғалмайтын		тын қабат	қозғалмайтын
реактор	политропты			қабат
	қабат			
Уатылуға		Термиялық	Катализаторды	Салқындаты-
тұрақты ката-		/ химиялық	олефиндер-	латын құбыр-
лизатор қажет		тұрақты және	мен, сұр және	дағы катали-
		төмен бу қысы-	гудрондармен	затормен жа-
		мы бар сұйық	баяу дезакти-	оылған металл
		фаза қажет	вациялауға жол	монолит
			беріледі	
_	_	_	0	0
+	+	0	++	+
_	0	_	0	_
++	+	++	0	+
++	_	?	+	_
+	+	_	+	+
++	0	++	0	+
_	0	+	_	0
7, 8	8	4	5	4
Оберхаузен,	Верлите,			
Германия,	Германия,			
1982	2013/2014			
(20 ГВт <sub>стг</sub> )	(3,5 MBt <sub>ctt</sub> )			
Гюссинг,				
Австрия, 2009				
(1 MBt <sub>ctt</sub> )				

## 4.3. МЕТАНИЗАЦИЯ РЕАКТОРЛАРЫН МОДЕЛЬДЕУ ЖӘНЕ ЖАСАУ

Белгілі бір технологиялық тізбектер үшін химиялық реакторларды әзірлеу кезінде химиялық реакторды моделдеуді бірінші компонент - эксперименттік жұмысты толықтыратын маңызды және пайдалы екінші компонент ретінде қарастыруға болады. Тек шын мәнінде, яғни пилоттық масштабтағы (ұзақ) эксперименттік науқандарда ғана реактордың өнімділігін, сондай-ақ процестің техникалық және экономикалық жүзеге асырылуын дәлелдеуге және көрсетуге болады. Модельдеуді синергетикалық пайдалану эксперименталды жұмыспен бірге жақсарады, сол арқылы реактор мен процесті әзірлеуді жылдамдатады және масштабты ұлғайту кезінде тәуекелдерді шектейді. Модельде іске асырылатын егжей-тегжейлі деңгейі, осылайша, модельдеу нәтижелері арқылы қолдау болуы мүмкін тұжырымдар немесе болжамдарға байланысты.

Бастапқы зертханалық нәтижелер негізінде немесе қажет болған жағдайда, тіпті термодинамикалық тепе-теңдік туралы болжаммен де гидродинамика, масса мен жылуды тасымалдау үшін стандартты немесе

жеңілдетілген болжамдарды пайдаланатын реактордың базалық моделін әзірлеуге болады. Мұндай базалық модельдермен сезімталдыққа зерттеулер жүргізуге болады, олар пайдаланылған жол берулерден ауытқулар реактордың сипаттамаларын елеулі өзгертетінін түсінуге мүмкіндік береді. Бұл нәтижелердің одан әрі эксперименталды қажеттіліктер алынуы мүмкін және эксперименталды жұмыс аса сезімтал аспектілерге (мысалы, кинетика немесе жылумассатасымалдау) және неғұрлым күшті ауытқулары бар жұмыс параметрлерінің салаларына шоғырлануы мүмкін. Модельдеу сондай-ақ бірнеше түрлі физика-химиялық құбылыстар нәтижелерді түсіндіре алатын эксперименталды нәтижелерді түсіндіру үшін пайдалы. Мұндай жағдайларда барлық маңызды құбылыстар сандық түрде сипатталуы тиіс үлгілеу, қандай кіші процесс шектеуші екенін түсінуге көмектесе алады.

Осы эксперименттердің нәтижесінде алынған нәтижелермен және білімдермен реактордағы барлық маңызды қосалқы процестердің жылдамдығын тиісті түрде сипаттайтын жылдамдыққа негізделген жақсартылған модель әзірленуі тиіс (мысалы, химиялық реакциялардың кинетикасы, жылумассатасыалдау, гидродинамика, фазалардың пайда болуы және т.б.). Жылдамдыққа негізделген Модель пайдалану шарттарын оңтайландыру, пилоттық ауқымдағы қажетті құралдарды жобалау және пилоттық ауқымдағы сынақтар барысында тексерілетін жұмыс параметрлерінің ауқымын шектеу үшін пайдалы болады. Содан кейін пилоттық масштабтарда тексерілетін модельдің көмегімен, төмен тәуекелмен пилоттық масштабтардан тыс экстраполяция болуы мүмкін, себебі жылдамдыққа негізделген модель масштабтау кезінде ішкі процесті шектейтін немесе басым өзгерістерін болжай алады.

Сонымен қатар, әр түрлі технологиялық блоктардың өзара тәуелділіктері ұсынылған толық технологиялық тізбектерді термоэкономикалық оңтайландыру аясында, әр түрлі жұмыс шарттарын қоса алғанда, процестің түрлі конфигурацияларын үлгілеуге болады. Мұндай құралдардың көмегімен пайдалы әрекет коэффициенттері, жаппай баланстар мен шығындар, сондай-ақ Парето қисықтары деп аталатын, мысалы, шығындар мен тиімділіктің арақатынасы есептелуі мүмкін. Егер қажет болса, есептеу уақытын азайту үшін суррогатты модель ретінде термоэкономикалық талдау нәтижелерін және оңтайландыру бойынша күштерді айтарлықтай өзгерте алады.

Келесі бөлімде метандау сияқты қатты экзотермиялық және потенциалды көміртекті тұндыру реакциялары үшін проблема болып табылатын реакция кинетикасын дұрыс анықтаудың кейбір нұсқалары ұсынылады. Бұдан басқа, гидродинамиканы анықтау аспектілерін және үлгіні тексеру үшін эксперименттер жүргізуге қатысты қарауды қоса алғанда, метандау реакторларының екі негізгі түрін модельдеу жағдайы (жылжымайтын қабаты және жалғанжағылған қабаты бар) талқыланатын болады.

## 4.3.1 Кинетиканы қалай өлшеуге болады?

Химиялық кинетиканы эксперименттік анықтаудың ең маңызды аспектісі массатасымалдау және жылу беру сияқты физикалық шектеулердің болмауы болып табылады. Тек сонда ғана жылдамдыққа негізделген модель, егер реактордағы басым кіші процесс ұлғаю кезінде өзгерсе, дұрыс болжай алады. Нақты, экспериментатор өлшенген температура катализатор қабатының температурасы үшін репрезентативті болып табылатынына және реакция жылдамдығы бөлшектердің ішінде диффузияны шектеумен, пленканың диффузиясын шектеумен немесе келу уақытының кейбір әсерлерімен шектелмегеніне көз жеткізуі тиіс. Массатасымалдаудың әлеуетті шектеулері есептеу жолымен алынып тасталса да, мысалы, Тиль модулі немесе Дамкелердің екінші саны, DaII, катализаторды изотермиялық артық немесе аз ұстап тұру қатты экзотермиялық болып табылатын метандау жағдайында жеңіл болып табылмайды. Бұдан басқа, реакторлардың кейбір типтері көміртегі шөгіндісіне және белсенділікті жоғалтуға (мысалы, қанықпаған және хош иісті бөлшектердің болуына байланысты) басқаларына қарағанда үлес қосуға бейім. Сондықтан кинетиканы анықтау үшін типтік немесе әлеуетті реакторлардың буы толығырақ талқыланады.

Катализатор бөлшектерінің түтікті қозғалмайтын қабаттары. Осы тараудың екінші бөлігінде талқыланғандай, жылжымайтын қабаты бар адиабатикалық реакторларды пайдалану мәліметтерді дұрыс бағалауға іс жүзінде кедергі келтіруі мүмкін осьтік температураның бейіндерінің дамуына қауіп төндіреді. Сонымен қатар, егер де тек қана аз диаметрлі түтіктер мен катализатордың бөлшектері қолданылмаса ғана осьтік концентрацияның күшті профилімен тығыз байланысты. Осының салдарынан масса тасымалын шектеу және тығындар шығысынан ауытқу жергілікті пайда болуы мүмкін, бірақ катализатор қабаты бойынша жалпы конверсияны пайдалана отырып, тиісті критерийлерді (Тиле модулі, Дамкелер саны, Пекле саны) есептеу жолымен анықталуы мүмкін емес. Сонымен қатар, термодинамикалық тепе-теңдікке катализатордың

қабатында қол жеткізілетінін болдырмау керек. Бұдан басқа, егер қозғалмайтын қабаты бар реакторлар салқындатылса, осьтіден басқа, температураның және концентрацияның радиациялық бейіндері де дами алады. Сондықтан қозғалмайтын қабатты және температураның маңызды профилі бар зертханалық реакторлардағы эксперименттер тек катализаторларды скринингтеу үшін ғана пайдаланылуы мүмкін, бірақ кинетикалық деректерді анықтау үшін ұсынылмайды. Катализатор скринингі жағдайында, ең болмағанда әділ салыстыруды қамтамасыз ету үшін адиабатикалық реакторды пайдалану керек; бұдан басқа, кірердегі температура, қысым, катализатордың массасы және молярлық ағындар (яғни салмақтық сағаттық көлемді жылдамдық; WHSV) әрқашан тұрақты түрде ұстап тұруы тиіс. Шығудағы температура шығудағы екінші термобармен тіркелуі тиіс, себебі ол адиабатикалық жағдайларда экзотермиялық реакциялардағы катализатор белсенділігінің өлшемі болып табылады.

Берти типті реакторлар. Концентрация мен температураның градиенттерін болдырмаудың тамаша тәсілі катализатормен толтырылған себетті және газ фазасын толық араластыру үшін жұмыс дөңгелегін қамтитын Берти типті реакторды (газ рециркуляциясымен және онсыз) пайдалану болып табылады. Балама ретінде катализатордың қозғалмайтын қабаты арқылы жоғары рециркуляцияны қолдануға болады [102]. [167] жұмыста модельдік реакция ретінде метандауды пайдалана отырып Берти коммерциялық реакторының жұмыс параметрлері жүйелі түрде зерттелді. [39] сілтемеде Берти типті реакторларды пайдалана отырып, никель негізіндегі метандау катализаторларының кинетикалық зерттеулерінің маңызды саны келтіріледі, оларды стандартты қрал ретінде есептеуге болады. Дегенмен, жүйенің кейбір шектеулері бар. Жүйе дифференциалды реактор ретінде пайдаланылса, салыстырмалы төмен конверсия талап етіледі (жиі 10% төмен). Бұл қабаттың үстінде тым күшті температуралық градиенттерді болдырмау қажеттілігі катализатордың қабаттарын және/ немесе реагент-газдарды жағуды ынталандырады. Сонымен қатар, маңызды салыстырмалы қателіктерден зардап шегетін өте сезімтал талдау қажет.

Каталитикалық тұрғыдан пластинамен қапталған арналы реактор. Реакторлардың басқа түрлері үшін аталған кейбір шектеулерді еңсеру тәсілдерінің бірі дифференциалды және интегралды реакторларды бір құрылғыда біріктіруден тұрады. Бұл радиалды градиенттерді басқару кезінде осьтік концентрация профильдерін және температураны дұрыс таңдау арқылы қол жеткізіледі. Бұл катализаторды монолиттегі немесе көбік түзгіште бекіту және термобараның осі мен газ сынамасын алу түтігі арқылы монолиттегі немесе көбік түзгіште бұрғыланған арна арқылы жылжыту арқылы қол жеткізуге болады [168-172]. Катализатор қабырғаға салынған арналық реактор осы критерийлерді орындаудың тағы бір нұсқасы болып табылады. Бұдан басқа, қабырғаға салынған катализаторды изотермиялық жағдайларға жақыннан бағдарланып, сыртта қыздыруға және салқындатуға болады, бұл тәсіл кинетикалық деректерді анықтау үшін ерекше қолайлы етеді. Құбырлы геометрияда қалыптасқан температуралық профиль реактордың орталық желісінде бір жылжымалы немесе бірнеше тіркелген термопардың көмегімен өлшенуі мүмкін [173]. Катализаторды жұқа жабу кезінде бөлшектердің ішіндегі концентрация градиенттері және, демек, массатасымалдаудың шектелуі азайтылуы мүмкін. Сыртқы массатасымалдау, яғни реакторлық түтіктің ішіндегі ламинарлы қабаттар арқылы диффузия мұқият тексерілуі тиіс (яғни түтіктің ішкі диаметрі бірнеше миллиметр диапазонында болуы тиіс), бірақ өте қарапайым геометрияның арқасында оны есептеу оңай. Концентрация профилі орталық желіде жылжымалы сынама іріктеу тутігімен өлшенуі тиіс.

Реакция шарттарын тағы да жақсы бақылауға оптикалық қол жеткізу арқылы қол жеткізуге болады, ол ИК-термография көмегімен катализатор бетінің температурасын өлшеуге мүмкіндік береді. Бұл тұжырымдама жазық арна әзірленді [174, 175] және сулы газ метандалуы мен конверсиясының реакция жылдамдығын анықтау үшін қолданылған [37], 4.22-суретті қараңыз. 4.4-суретте реактордың осы түрімен өлшеуге болатын концентрация профилінің мысалы көрсетілген. Температураның градиентін азайту және мұқият бір өлшемді және екі өлшемді модельдеу арқылы массатасымалдау және осьтік шашыраудың шектеулерінің белгілі бір кинетикаға әсері осы қондырғы үшін алынып тасталуы мүмкін [37]. Әрбір деректер нүктесі үшін (яғни өлшеудің бір осьтік позициясынан келесі өлшемге түрлендіру) Вейц модулі мен Карберри санын (катализатордың тиімділік көзффициентіне көбейтілген Da<sub>II</sub> Дамкелерінің екінші саны) бөлшек және сыртқы диффузияны бақылау үшін тиісінше шектеуі сәйкес. Осы және температураны өлшеу арқылы ИК-камераның кемегімен кинетикалық параметрлерді анықтау үшін оларды пайдалану үшін массатасымалдаусыз изотермиялық деректер нүктелерін (дерлік) таңдауға болады. Каталитикалық жабын қабатының қалыңдығының профилі эксперименттен кейін анықталуы тиіс болса да, катализатор массасының ұзындығына сәл өзгеретін қатынасын ескеру үшін, реактордың бұл тұжырымдамасы экзотермиялық реакция үшін, метандау сияқты дифференциалды және интегралды реакторлардың артықшылықтарын біріктіруге қабілетті болды.



Ағынның түзеткіші Жабылмаған алаң

**4.22-СУРЕТ.** Метандау кинетикасын өлшеуге арналған эксперименталды қондырғы: ИК-камераның көмегімен температураны өлшеумен каталитикалық жабылған пластина кварц терезесі арқылы және концентрация профилін алу үшін осьтік бағытта жылжитын сынама іріктеу түтігі; [52] бейімделген. Ақпарат көзі: Кописцински 2013 [52]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

Жалған көрінген қабат ең аз жалған көрінуден сәл жоғары. 4.4-суретте көрсетілгендей, каталитикалық жабынды пластинасы бар арналық реактор этиленді сутектендіру кезінде реакциялық желіні зерттеу үшін қолданылған. Алайда, оны кинетиканы анықтау үшін қолдануға болмайды, себебі катализатор катализатордың баяу дезактивациясына ұшырайды, ол туралы 5 сағат ішінде 20 мм реакция фронтының осьтік қозғалысы (температуралық пик 3-4 К) куәландырады. Осы тараудың бірінші бөлігінде талқылаудан катализатордың баяу дезактивациясының себебі ретінде никель карбидінің және/немесе аморфты көміртегінің баяу түзілуін күтуге болады. Демек, этенмен кинетикалық эксперименттер үшін жарамды реактор катализатордың жеткілікті тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін қозғалмайтын қабат болмауы тиіс. Жалпы, жалған жағылған қабаттар катализаторды көміртекті тұндыру жолымен дезактивациялаудың шектеуін дәлелдеді (осы тараудың бірінші бөліктерін қараңыз), өйткені олар температураның жоғары бақылауын қамтамасыз етеді. Дегенмен, массатасымалдау мұқият ойластырылған болуы керек, себебі жалған көрінген қабатта, әсіресе В.Гельдарт бөлшектерінің жағдайында бос орын пайда болуы (жиі «көпіршіктер» деп аталады) масса тасымалының шектеулеріне әкелуі мүмкін.

Алдыңғы авторлар [176] жалған жағылған инертті бөлшектердің жоғары жылу берілісінен пайда алу үшін инертті материалдың жалғанжағылған ұсақ бөлшектерімен катализатордың үлкен бөлшектерінің қабатын біріктірді. Соңғы зерттеуде [177] кинетикалық эксперименттер үшін осьтік температураның профильдерін және концентрациясын өлшеуге арналған құралдардың көмегімен микрожалғанжағылған қабаты бар реакторлардың әлеуеті жүйелі түрде зерттелді. Барботажды жалған сұйытылған қабаттарда жоғары жылу беру кажеттілігі мен катализатор бөлшектерін араластыру (олардың екеуі де көпіршіктердің қарқынды қозғалысы есебінен жақсарады), бір жағынан, және реагенттің жарылуына жол бермеу үшін екінші жағынан қажеттілік, демек, «көпіршіктің» диаметрін сақтай отырып, шектелген массатасымалдау табылуы тиіс. Бұл жұмыста жалғанкөшіру саны (қолданылатын сызықтық газ жылдамдығының лақап азайту үшін қажетті ең аз газға қатынасы) ыстық нүктенің пайда болмауын табу үшін тұрақты көлемді жылдамдық кезінде және өте төмен сандарға жалғанкөшіру үшін масса алмасуын шектеу үшін түрленеді. Бұл массаалмастыруға кедергі жасау және реакция жылдамдығына әсер ету үшін жалғанжағылған қабаты бар реактордағы пайда болған көпіршіктердің мөлшері (қабаттың биіктігі бірнеше сантиметр) тым аз екенін білдіреді. Сондықтан, егер эксперимент абайлап жүргізілсе, ең аз жалған түсуден сәл асатын микрожүйелік қабат көміртектің шөгінділерінен зардап шегетін экзотермиялық реакциялардың кинетикасын анықтау үшін пайдалы тұжырымдама ретінде қарастырылуы мүмкін.

## 4.3.2 Қозғалмайтын қабаты бар реакторларды модельдеу

Реакция кинетикасы белгілі немесе бұрын анықталған кезде, келесі қадам жылу массатасымалдау сияқты гидродинамикалық аспектілерді тиісті түрде көрсететін жылдамдық негізінде реактор моделін құруға

мүмкіндік беретін шешімдер қабылдау болып табылады. Осы үшінші бөлімнің кіріспесінде аталғандай, модельдегі детализация деңгейі болжаудың қандай сапасы орындалуы тиіс және үлгілеу қандай мақсат үшін орындалатынына байланысты.

Әсіресе, конструкцияның әртүрлі нұсқалары мен пайдалану шарттары арасындағы салыстырмалы салыстыру үшін көбірек оңайлату қажет болуы мүмкін. Абсолюттік мәндер маңызды болған кезде (мысалы, реактордың өлшемдерін мұқият анықтау үшін (құнын бағалау үшін) және эксперименталды деректер көмегімен модельді тексеру үшін] көп бөлшектер және, демек, неғұрлым күрделі үлгілер қажет болады. Бірақ күрделі модельдер әдетте көп параметрлерден тұрады (мысалы, массалық тарату коэффициенттері), олар, егер бұл параметрлердің деректер базасы тиісті сапаға ие болмаса, неғұрлым күрделі модельдерді пайдалануды шектеуі мүмкін. Сондықтан, Тиле модулі және т.б. сияқты реакторды жобалау критерийлерін есептеу мен параметрлердің қолданылатын мәндерінің сезімталдығын талдау көмегімен модель болжамдарының сенімділігін зерттеу қажет.

Метандау реакторлары қозғалмайтын қабаты бар болған жағдайда бірнеше жеңілдетілген жорамалдар болуы мүмкін және ақылға қонымды; Левеншпиль, Фроман және Бишофф [179] немесе Бернс, Хоффманн және Ренкен сияқты авторлардың оқулықтарына сілтеме жасауға болады [180]. Егер реактордың ішкі диаметрі бөлшектер диаметрінен кем дегенде 10 есе артық болса, ал бөлшектер қабаты реактордың ішкі диаметрінен кем дегенде 10 есе артық болса, ал бөлшектер қабаты реактордың ішкі диаметрінен кем дегенде 10 есе артық болса, біркелкі емес бөлу елеусіз болуы тиіс және ағынның сынамалы режимінің жай-күйін болжауға болады.

Көмірді және СТГ-ны пайдалана отырып үдерістердегі қазіргі заманғы метандау реакторлары сияқты адиабаттық қозғалмайтын қабаттар жағдайында бір өлшемді үлгі толық жеткілікті болып табылады, өйткені қабырғалардың салқындауына байланысты концентрацияның радиалды градиенттерін немесе температураны күту керек емес. Қозғалмайтын қабаты бар салқындатылатын реакторлар сатылған газға энергияны түрлендіру технологиясы үшін (осы кітапта 7-тарауды қараңыз), жылу беруге барлық кедергі құбырдың ішкі қабырғасына және одан да күрделі екі өлшемді модельге жататынын болжайтын қарапайым бір өлшемді модельдер арасында таңдау жасау қажет, олар содан кейін қабаттың көрінетін радиалды жылу өткізгіштігін, сондай-ақ қабырғаның жылу беру коэффициентін де сипаттауы тиіс. Бұдан басқа, барлық жағдайларда сыртқы массатасымалдаумен (бөлшектердің тиімділік факторларына бірліктен төмен әкелетін) және бөлшек ішіндегі градиенттерді тиісті ұсыным немесе (ақталған) елемеу ескерілуі қажет.

[181] ақпарат көзінде кинетика негізінде, бірақ эксперименттер үшін пайдаланылатын коммерциялық катализаторлардың жұмыс сипаттамаларына түзетумен СТГ биомассаны газдандыру кезінде алынған газ түріндегі газды конверсиялау үшін жылжымайтын қабаты бар метандау адиабатикалық реакторын модельдеу үшін бір өлшемді үлгі қолданылды. Бұл модель термодинамикалық тепе-теңдікке жеткен кезде қол жеткізуге тиіс температура деңгейін дұрыс болжайды, бірақ «TREMP» реакторларында байқалғандай экзотермиялық метандау кезінде температура градиенттерін аздап жоғарылатады; 4.15-суретті қараңыз. Авторлар гетерогенді және жалғангомогенді модельдер арасында біраз ауытқуды тапты. Олардың гетерогенді моделінде метандаудың экзотермиялық реакциясы су газының эндотермиялық кері конверсиясына қарағанда, 1 см ұзындығына 150 К жуық жергілікті ыстық нүктеге әкеледі. Бірақ бұл ауытқу қаншалықты маңызды болып табылады, өйткені модель жылудың осьтік шашырауын (мысалы, қатты бөлшектер арқылы сәулеленуді және өткізгіштікті) немесе массаны ескермейді, ал мұндай реакторлардың температура профилі (4.15-сурет) жоғары көрсеткіштерді көрсетпейді. Нәтижесінде авторлар катализатордың тиімділігі факторларына және реакторға кіре берістегі СО,/ СО арақатынасына қатысты сезімталдықты әрі қарай талдау үшін жалғангомогенді модельді пайдаланды. Олар модельдің нәтижелеріне сәйкес СО, қосу тиімді екенін анықтады, өйткені ол температураның жоғарылауын тежейді және су газының конверсиясы нәтижесінде СО<sub>2</sub>-ге метандалудан бумен түрлендірілген СО мөлшерін азайталы.

Электр энергиясын газға беру кезінде CO<sub>2</sub> метандау үшін пайдаланылатын түтіктің салыстырмалы шағын диаметрімен (19 мм) қозғалмайтын қабаты бар салқындатылған көп құбырлы реакторлардың сезімталдығын талдау үшін сол модельді қайта көтерді. Бұл зерттеуде олар жоғары радиалды жылу беру қасиеттері бар катализатордың құрылымдалған тасымалдағыштарын қолданудың [93], шикізатты көп рет берудің немесе реактордағы температураның жоғарылауын бақылау үшін биогазды түрлендірудің әсерін қарастырды. Үлгі жылу беру терминімен кеңейтілді, бұл жылжымайтын қабаты бар реактор үшін салмақ пен энергияның келесі теңгерімдеріне әкелді:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = v_{ij}r_j \cdot A_{\kappa \Theta \pi \partial e H e \eta} \cdot \rho_{\kappa a m.}$$
(4.12)

$$G \cdot c_{p} \cdot \frac{dT}{dz} = \sum_{j} r_{j} \cdot \Delta H_{R,j} \cdot \rho_{\text{kam.}} + \frac{4 \cdot U}{d_{i}} \cdot \left(T_{\text{ka6.}} - T\right)$$
(4.13)

Мұндағы А<sub>көлденең</sub> - реактордың көлденең қимасының ауданы,  $\rho_{\text{кат.}}$  - көлем бірлігіне катализатордың массасы, G – көлденең қиманың ауданына массалық шығыс,  $c_p$  – жылу сыйымдылығы, U - жылу берудің жалпы коэффициенті, ал  $T_{\text{каб.}}$  - салқындату қабырғасының температурасы. Бастапқы шарттар қолданылады:  $X_{(z=0)} = 0,0, T_{(z=0)} = T_0$ . Әрбір кезеңде U жылу берудің жалпы коэффициенті катализатордың құрылымдалған тасымалдаушылары үшін анықталған корреляцияға сәйкес газдың нақты құрамының және бөлшектердің қабатының негізінде есептеледі[183].

4.23-суретте мұндай реакторларда жеңілдетілген жалғангомогенді бір өлшемді модель негізіндегі температураның күтілетін профилі мен концентрациясы көрсетілген. Мұндай реакторларда CO<sub>2</sub>-дің толық айналуы және егер реактор салқындату үшін жеткілікті ұзын болса, жо-ның болмашы құрамына қол жеткізу мүмкін екенін көруге болады. Бұл реакция термодинамикалық тепе-теңдікке және, демек, температура деңгейіне сәйкес келетіндіктен, реактордың өлшемі толығымен жылу беруге байланысты екенін көрсетеді. Бұдан басқа, авторлар сезімталдықты талдаудан қорытындыға келді, бұл CH<sub>4</sub> сияқты балласт газын қоспай (мысалы, биогазды конверсиялау арқылы) температура деңгейін шектеу немесе бірнеше салқындату аймағын қолдану қиын, себебі экзотермиялық метандаудің жергілікті өндірісі қозғалмайтын қабаты бар реакторлардың салқындату қабілеттілігінен оңай асып түседі (жергілікті шектейді).



**4.23-СУРЕТ.** Молярлық шығыстар (толық және штрихты желілер) және түтікше үшін реактордың температурасы (пунктир желісі) (диаметрі 25 мм) стехиометриялық (4,1-ден 1-ге дейін) H<sub>2</sub> және CO<sub>2</sub> қоспасынан сәл астам, кіруде 280°С температурамен және салқындату температурасы 340°С: кіруде 10% CO<sub>2</sub> қосу үшін нәтижелер 20 см келесі 25% және қалған 65% 70 см; [91].

[122] ақпарат көзі СО<sub>2</sub> метандау үшін қозғалмайтын қабаты бар салқындатылған көпқұбырлы реакторларды моделдеу бойынша құнды және мұқият зерттеуден тұрады, бір өлшемді және екі өлшемді модельдерді, сондайақ псевомогенді және гетерогенді модельдерді салыстырады. [182] бастапқы кинетикаға сүйене отырып олар реактор құбырларының әртүрлі диаметріне арналған салқындату температурасын арнайы зерттеді, бұл кезде салқындату соншалықты аз, нәтижесінде жылу шығару басталады; 4.17-суретті қараңыз. Екі өлшемді модель осы болжанатын «тұтану» температурасын шамамен 5-10 К-ға төмен салқындату температурасына дейін жылжытады, бұл оның радиалды градиенттеріне байланысты жоғары температураның ерте дамуынан туындады. 5 мм түйіршіктер мен поралар диаметрі 20 нм болуын болжайтын біртекті емес модель газ фазасы мен гранулалар арасындағы 20 К-ге дейінгі температурасының (20 К-ге ұлғайтылған) және демек термиялық шығару кезінде катализатор тиімділігінің төмен көзффициенттерінің болуын болжайды. Гетерогенді модельдегі поралардың диаметрі 50 нм тең деп болжанған кезде, модель жалғангомогенді модельге ұқсас нәтижелерді болжады. Осылайша, олар сезімталдықты талдау үшін жеңілдетілген жалғангомогенді бір өлшемді модельдерді пайдалану ақталғанын растады. Бұдан басқа, температуралық екпіннің басталуы және алынған ең жоғары температура туралы өлшем мен нақты білімдерді дұрыс анықтау үшін гетерогенді екі өлшемді үлгі қажет, бірақ оны нақты жүйелердегі масса параметрлері мен жылу беру параметрлерінің белгісіздігінен нақты деректермен растау қажет деген қорытынды жасауға болады.

*Үлгіні тексеру.* Әдебиетте ұсынылған зерттеулерден метандау реакторларында қозғалмайтын қабаты бар үш аймақ бар деген қорытынды жасауға болады:

- 1. Конверсия және жылу бөлу жылу бұруды бастау үшін температура жеткілікті жоғары болмайынша баяу жылжитын индукциялық аймақ.
- Реактордың қысқа ұзындығындағы термодинамикалық тепе-теңдікке жеткенге дейін жылу ағуы және температураның жоғарылауы орын алатын екінші аймақта масса алмасу шектеуші фактор болып табылады, ал салқындату (егер ол қолданылса) жергілікті суыту бетінің төмендігінен іс жүзінде әсер етпейді.
- 3. Температура шыңынан төмен үшінші аймақта реакция тепе-теңдікпен шектелген, ол өз кезегінде температура деңгейіне байланысты.

Осының салдарынан реактордың үшінші аймағы және, демек, қозғалмайтын қабаты бар осындай салқындатқыш реакторлардың ұзындығы жылу берумен толық шектелген.

Осы пайымдауларға сүйене отырып, реактордың өнімділігін, ең жоғары температураны (катализатордың тұрақтылығы үшін шекаралық жағдай ретінде) және реактордың қажетті конструкциясын болжау үшін пайдаланылатын жылдамдыққа негізделген егжей-тегжейлі үлгі жылу аяқталуының басталуын, осьтік жағдайын және температуралық шыңның деңгейін, шығудағы және конверсиядағы температураны дұрыс модельдеу жағдайында болуы тиіс. Екінші аймақтағы сияқты, тек массатасымалдау басым, ал үшінші аймақта - тек жылу алмасу (реакция тепе-теңдікпен шектелген); сондықтан эксперименталды қондырғыда реактордағы осьтік температураның профилін және шығу концентрациясын өлшеу жеткілікті. Бұл жағдайда конверсия мен жылу өндіру арасындағы ажырағысыз байланыс болғандықтан, бұл деректер осы модельдердің валидациясын жүргізуге мүмкіндік береді.

Бұл үшін мөлшерін анықтау (адиабатикалық) реакторлардың қозғалмайтын қабаты басым, қажетті қоры катализатор үшін өтемақы баяу дезактивациялау катализатордың саны емес, катализатор, қажетті қол жеткізу үшін тепе-тең конверсиялау; 4.15-суретті қараңыз. Демек, толық белсенді катализаторы және дезактивацияның елемейтін құбылысы бар реакторда қол жеткізілген тек нақты конверсияны ескеретін үлгі реактордың қажетті мөлшерін жете бағаламайды.

## 4.3.3 Жалған жағылған қабатты изотермиялық реакторларды моделдеу

Қозғалмайтын қабаты бар реакторлардан айырмашылығы жалған жағылған қабаты бар реакторлардағы температуралық профиль аз мәнге ие, өйткені қозғалмайтын қабатпен салыстырғанда, егер қабат жақтарының ара қатынасы, жылу беру ауданы және жалған төмендету дәрежесі тиісті түрде таңдалады; сондай-ақ 4.20-суретті қараңыз ([146], осы тараудың екінші бөлігі). 100-200 г өте белсенді катализатордың зертханалық ауқымындағы эксперименттер тарату тәрелкесіне жақын 100 К-ге дейін жоғары көрсеткіштерді көрсетті, бірақ осы эксперименттер мен бақылау эксперименттерін мұқият қайта бағалау байқалатын ыстық нүктелер қолданылған жылжымалы сынама іріктеу түтігінен туындаған артефакт болып табылатындығын көрсетеді, ол катализатордың бөлшектерін иммобилизациялады және сол арқылы жергілікті қозғалмайтын қабат құрады [165].



4.24-СУРЕТ. Жалған жағылған қабаты бар метандау реакторларын үлгілеуге арналған екі фазалы үлгі.

Жалған сұйытылған қабаттарды моделдеудегі негізгі проблема бөлшектерді суспендирлеу үшін қажетті газдың ең аз ағынынан асатын газ ағынынан туындаған қуыстардың (сондай-ақ «көпіршіктер» деп аталатын) пайда болуы болып табылады. Бұл қуыстар газға, катализатор бөлшектерінің ағуына қарамастан пайда болады, ол бөлшектермен бірге тығыз фаза деп аталады. Қуыстарда катализатор бөлшектерінің аз мөлшері жоқ немесе бар болғандықтан, қуыстарда бар газ молекулалары алдымен катализатор бөлшектерінің бетіне әсер ете алатындай бұрын тығыз фазаға ауыстырылуы тиіс. Бұл массатасымалдау массатасымалдаудың қайта бағалауын немесе реагенттің ұлғайтылған бірліктерде күтпеген жарылуын болдырмау үшін дұрыс сипаттауы қажет маңызды қарсылық болып табылады. Бұл екі фазалы модельге әкеледі [184, 185]. Бұл тәсіл жалған жағылған қабаты бар метандау реакторларына қолданылған [186, 187]. [37].

Модель (4.24-суретті қараңыз) бірқатар болжамдарға сүйенеді:

- «Көпіршіктер» құрамында қатты заттар жоқ (реакциясыз).
- «Көпіршіктер» және тығыз фаза тығында болады.
- «Көпіршіктер» диаметрлері және басқа гидродинамикалық корреляциялар (кідіріс, көпіршіктердің өсу жылдамдығы және KG массатасымалдаулар, і) әдеби деректерден алынды.
- Тығыз фаза флюидизацияның ең аз мәні бар және тұрақты көлемді ағындарды қамтиды
- Тығыз фазаға көпіршікті фазадан QVC қосымша массатасымалдаулар метандау реакциясы кезінде көлемді қысқартуды есепке алу үшін қосылған

• Метандау және су газын конверсиялау кинетикасы тәуелсіз эксперименттерден алынды.

Бұл баланстың келесі теңдеулеріне әкеледі [150]:

$$0 = -\frac{d\dot{n}_{b,i}}{dh} - K_{G,i} \cdot a \cdot A \cdot (c_{b,i} - c_{e,i}) - \dot{N}_{vc} \cdot x_{b,i}$$
(4.14)

$$0 = -\frac{d\dot{n}_{e,i}}{dh} + K_{G,i} \cdot a \cdot A \cdot \left(c_{b,i} - c_{e,i}\right) + \dot{N}_{vc} \cdot x_{b,i} + \left(1 - \varepsilon_{b}\right) \cdot \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \cdot \rho_{P} \cdot A \cdot R_{i}$$

$$\underbrace{\frac{MOJb}{M \cdot C}}_{KOHBEKIUMA} + \underbrace{\frac{M}{C} \cdot \frac{1}{M} \cdot M^{2} \cdot \frac{MOJb}{M_{Kafaam}^{3}} + \frac{MOJb}{M_{Kafaam}^{3}} + \underbrace{\frac{M_{Kafaam}^{3}}{M_{Kafaam}^{3}} \cdot \frac{M_{mble}^{3}}{M_{Kafaam}^{3}} \cdot \frac{K\varepsilon_{Kam}}{M_{mble}^{3}} \cdot M^{2} \cdot \frac{MOJb}{C \cdot K\varepsilon_{Kam}}}_{Peakiuma}$$

$$(4.15)$$

Бұл жерде а - массатасымалдаудың меншікті ауданы, А - реактордың көлденең қимасының ауданы,  $K_{G,i}$  - массаны беру коэффициенті,  $x_{b,i}$  - көпіршік фазасындағы мольдік үлес,  $\rho_p$  - бөлшектердің тығыздығы,  $(1 - \varepsilon_b)$ - тығыз фазаның көлемдік үлесі және  $(1 - \varepsilon_{mf})$  - бөлшектердің көлемдік үлесі.  $N_{vc}$  тығыз фазасындағы көпіршіктің жалпы көлемді ағыны (реакция көлемінің қысқаруын өтейтін) тығыз фазадағы реакция мен массатасымалдау нәтижесінде молярлық шығындардың қосындысы ретінде сипатталады [150].

$$\dot{N}_{vc} = \frac{\dot{n}_{vc}}{dh} = \sum_{i} K_{G,i} \cdot a \cdot A \cdot \left(c_{b,i} - c_{e,i}\right) + \left(1 - \varepsilon_{b}\right) \cdot \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \cdot \rho_{P} \cdot A \cdot \sum_{i} R_{i} \qquad (4.16)$$

*h*= 0 кезіндегі шекаралық шарттар (кіре берісте)

$$\dot{n}_{b,i}\Big|_{h=0} = \dot{n}_{b,i,\text{ under.}}$$
(4.17)

$$\dot{n}_{e,i}\Big|_{h=0} = \dot{n}_{e,i,\ uubiz.}$$
 (4.18)

Массатасымалдауды дұрыс сипаттау үшін (әдетте көпіршік пен тығыз фаза арасындағы концентрациялардың айырмашылығына қатысты сызықтық болып табылады) көпіршіктердің кідіруін, мөлшерін және өсу жылдамдығын білу қажет. Осы параметрлердің барлығы үшін және жалған сұйытылған қабаттарды масштабтау кезінде сақталуы тиіс ережелер үшін әдебиетте, әсіресе Грейс, Вертер, Хорио, Дартон, Роу, Мори және олардың әріптестерінің жұмыстарында көптеген гидродинамикалық корреляция бар. Осы корреляция үшін эксперименталды деректер негізінде алынған жалпы жорамалдар мыналардан тұрады: (і) жалған сұйытылған қабаттың белгілі бір биіктігі бар барлық көпіршіктер бірдей диаметрге ие, (іі) көпіршіктер радиалды коалесценция есебінен өседі, (ііі) үлкен көпіршіктер тезірек көтеріледі және (іv) барлық көпіршіктер сфералық формаға ие.

Жасанды қабатпен метандау реакторлары CFD әдістерін пайдалана отырып сәндеуі мүмкін болатындай, басқа вариант болуы мүмкін. Осы модельдің көмегімен авторлар сол диаметрдегі реакторда [149] өлшенген шығуда қабаттың биіктігі мен концентрациясын болжай алды, [149] реакторда өлшенген шығуда қабаттың биіктігін және концентрациясын болжай алды. Осы эксперименттердегі реактордың кіру аймағының болжамы кез келген жағдайда мүмкін емес, өйткені газ сынамасын алуға арналған түтіктің көмегімен газ фазасының аксиалдық концентрациясын өлшеу жоғарыда айтылғандай, төменгі жағдайларда және тарату панелінде газ сынамасын алуға арналған түтіктің көлетімен газ сынамасын алуға арналған түтіктің өзара әрекеттесуі кезінде ығыстырылды.

Ағын үлгілеріне қатысты CFD модельдерінің болжамдары томографиялық өлшеулердің және/немесе гидродинамикалық корреляциялардың көмегімен расталуы тиіс, макроскопиялық екі фазалы модель болжамдар мен гидродинамикалық корреляциялардың негізінде жатқан сапаға байланысты.

Өкінішке орай, кейбір аспектілер жалған жағылған қабатпен метандау реакторларын модельдеу үшін осы корреляцияларды қолдануды шектейді. Корреляциялардың көпшілігі еркін барботирлейтін жалған жағылған қабаттар үшін анықталса да, изотермиялық метандау реакторларында жылу алмастырғыштың тік құбырларының тығыз қаптамасы бар. Суық ағынымен модельдегі қысым флуктуациясын өлшеу [189] көрсетті, бұл тік құбырлардың арқасында көпіршіктердің өсуі азаяды және бірқалыпты жалғанкөшіру байқалуы мүмкін. Оптикалық зонд көмегімен өлшеулер шын мәнінде көпіршіктер хордының *орташа* ұзын ұзындығы және көтеру жылдамдығы қабат биіктігінің артуымен ұлғаятынын көрсетті, бірақ көпіршіктің диаметрімен де үлестіру бар; 4.25-суретті қараңыз. Сонымен қатар, екі суыту құбырларын қаптау геометриясына, яғни құбыр диаметріне және құбыр арасындағы қашықтыққа байланысты, бірақ (төртбұрышты немесе үшбұрышты) түтіктердің орналасуынан екіталай (189]. Реагенттің жарылуын (және, демек, реактордың өнімділігін) дұрыс болжау үшін орташа мәндер үшін гидродинамикалық корреляция жеткіліксіз болуы мүмкін екенін атап өткен жөн; сондықтан үлестіруді ескеру қажет, өйткені ең жылдам және/ немесе ең үлкен көпіршіктер (орташа көпіршіктер емес) реагенттің жарылу ықтималдығы жоғары.

Соңғы зерттеулерде рентгендік томографияны қолдана отырып, суық ағынның модельдерін және бейнені кейіннен қайта құру тік түтіктер арасындағы көпіршіктер сфералық болып табылмайды, бірақ айтарлықтай созылыңқы және, шамасы, тік қосылу есебінен өседі, себебі радиалды қозғалыс шектелген [190]; 4.26-суретті қараңыз. Сонымен қатар, тез кішкентай көпіршіктер мен баяу үлкен көпіршіктер барлық биіктіктерде өмір сүреді, бірақ *орташа сандар* классикалық болжамға негізделген, көпіршіктер биіктіктің ұлғаюымен жылдам өседі. Бұл қысымның қажетті диапазонында тік ішкі элементтері бар пилоттық қондырғыларда осы гидродинамикалық параметрлерді өлшеу қажеттілігін және екі фазалы модельге енгізілуі мүмкін осы деректерден репрезентативті корреляция алу үшін атап көрсетеді. Метандау кезінде көлемнің қысқаруының әсерін түсіну үшін, реактивті жұмыс шарттарына қарсы тұра алатын өлшеу құрылғыларын қажет ететін жалғасатын реакция кезінде де осындай гидродинамикалық өлшеулерді қайталау қызықты болар еді.



**4.25-СУРЕТ.** Оптикалық зондтармен өлшенген көпіршіктері бар хорда ұзындықтарының таралу тығыздығы ядрода тегістелген. Конфигурация шоғыры құбырлар алаңы/15/9 (жарлығы: құбыр диаметрі 15 мм, арақашықтық құбырлар дейін құбырлар 9 мм), алаңы/15/18 (кең арақашықтық құбырлар дейін құбырлар) және алаңы/20/9 (құбырдың диаметрі сәл артық), сондай-ақ ішкі элементтер. Оптикалық зонд биіктігі: (а) 0,243 м және (Б) 0,450 М. Барлық құқықтар Америкалық химиялық қоғамға тиесілі (2012). Ақпарат көзі: Счайлдхауэр 2012 [189]. Американдық химиялық қоғамның рұқсатымен шығарылды.



**4.26-СУРЕТ.** Диаметрі 15 см колонкадағы көпіршіктердің қалпына келтірілген бейнелері u/u<sub>MF</sub> = 3 [190] кезінде тік ішкі элементтерсіз (сол жақта) және (оң жақта).

Салалық масштабтау. Тік ішкі жағдайы бар барботажды жалған сұйытылған қабаттардың қызықты ерекшелігі, егер гидродинамикалық корреляция пилоттық масштабта анықталса, олар бір өлшемді модельдермен ұсынылуы мүмкін. Себебі, ішкі бөліктерсіз еркін барботирлейтін жалған сұйытылған қабаттарға қарағанда, құбырлардың бірнеше банкаларындағы тік ішкі форма реактордың жалпы диаметріне байланысты емес гидродинамикалық жағдайды анықтайтын жергілікті ортаны құрады. Бұл, мысалы, Гликсман бойынша масштабталудың классикалық критерийлерін (Рейнольдс саны, Фруда саны, газ тығыздығының қатты затқа қатынасы, қабат геометриясының арақатынасы, бөлшектер мен қабат диаметрі арасындағы арақатынас, бөлшектердің сфералығы және бөлшектердің көлемі бойынша таралуы) қолдануға мүмкіндік береді.

$$\frac{\mu_0 \rho_g D}{\eta}, \frac{\mu_0^2}{g D}, \frac{\rho_g}{\rho_p}, \frac{D}{H}, \frac{d_p}{D}, \phi, psd$$
(4.19)

Бұл Гюссингтегі эксперименталды қондырғыда қысымның ауытқуы туралы мәліметтерді салқын ағынмен эксперименттермен салыстыру жолымен көрсетілді [192]. Сонымен қатар, оптикалық зондтың көмегімен түрлі өлшемдегі жалған сұйытылған қабаттарда және тік ішкі мүшелердің әртүрлі мөлшерін өлшеу (бірақ түтікшелердің бірдей орналасуымен) сыртқы қабырғалардың әсерін елемеуге мүмкіндік беру және ұқсас гидродинамикалық қасиеттерге жету үшін түтікшелердің кем дегенде екі қатары өлшеу позициясын қоршауы тиіс екенін көрсетті. [193].

*Улгіні тексеру*. Өте жақсы жылу беру жалған жағылған қабаты бар реакторлардың негізгі артықшылығы болып табылады және изотермиялық жағдайларға әкеледі. Демек, температура профилі модельді тексеру үшін пайдаланылмайды. Дегенмен, температура профилібірнеше осьтік жағдайда өлшенуітиіс. Егертік салқындатқыш түтіктер біркелкі бөлінген болса, онда артықшылық жолдар құрылмайды, радиалды градиенттердің болмауы дұрыс болжам болып табылады. Алайда, салқындатылған термомайда салқындатқыш түтіктің бір тармағы төменге және басқа тармаққа жоғары қарай айдалуына байланысты осьтік бағытта изотермиялықтан шамалы ауытқуларды күтуге болады. Бұл катализатор бөлшектерінің жанында температураның аз осьтік градиенттері (бірнеше метр ұзындығында шамамен бірнеше ондаған градус) міндетті емес салқындатқыш орта бар дегенді білдіреді. Мұндай шарттар қабаттың температурасын нақты болжауды өте күрделі міндет етеді және жергілікті турбуленттілікті есепке алу үшін есептеу гидродинамика әдістерін пайдаланылуы мүмкін немесе орташа температураның шағын градиенттері модель үшін кіріс деректер ретінде пайдаланылуы мүмкін немесе орташа температура болжам ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Сондықтан шоғырлану мен ағындар модельді тексеру үшін пайдаланылатын негізгі ақпарат болып табылады. Шоғырланудың тиісті осьтік профильдері болған жөн. Алайда, көпіршіктердің екінші фазасының пайда болуынан кейбір белгісіздікті ескеру қажет. Ал су үсті бортында катализатор қабатының үстіндегі газ ағынының құрамында көпіршіктер ретіндегі газ да, сондай-ақ тығыз фазадан алынатын газ да бар, қабаттың ішінде қандай жағдайларда көпіршіктер таңдалатыны, ал қандай жағдайларда тығыз фазадан газ пайдаланылатындығы белгісіз. Бұл әсердің әсерін екі пайымдаумен бағалауға болады: біріншіден, модель қандай осьтік позицияға дейін көпіршікте және тығыз фазада концентрацияның айтарлықтай ерекшеленетінін көрсетуі тиіс; екіншіден, көпіршікті ұстап қалу тығыз фазаны емес, көпіршікті іріктеу ықтималдығы туралы белгілі бір түсінік береді. Дегенмен, көпіршіктердің үрдістеріне байланысты қабаттың ортасында көтерілу, көпіршіктің жергілікті ұстаудың радиалды таралуы талданатын газда көпіршік пен тығыз фаза арасындағы қатынасты бағалау үшін екінші тәсілді әлсіретеді.

Осылайша, сүзгіге кіруде бос платалардың шоғырлану моделін сенімді тексеру үшін модель дұрыс болжауы тиіс маңызды эксперименталдық деректер болып табылады. Оларды мысалы, инерциялық сүзгімен мұқият өлшеу керек. Қабаттың ішінде газдың өлшенген шоғырлануы көпіршіктің болжамды мәндері мен тығыз фазаның арасында болуы тиіс.

Түрлі осьтік жағдайларда өлшеу үшін сынама алу түтігін пайдалану катализатордың баяу дезактивациясын ерте анықтауға мүмкіндік беретін қосымша артықшылығы бар. Әдетте катализатордың кідіруі соншалықты үлкен, термодинамикалық тепе-теңдікке реактордан шыққанға дейін жетеді. Сондықтан қабаттағы өлшеу позициясы ол су үсті бортына көрінгенге дейін реакция фронтының баяу қозғалысын көреді. Соған қарамастан, сынама алу түтігінің ұшында (мысалы, сорудың изокинетикалық жылдамдығы емес, тым жоғары болғанда) немесе сынама алу түтігі мен тарату тәрелкесінің арасында катализатор бөлшектерінің иммобилизациясын болдырмау үшін сақ болу керек. Екі жағдайда да шағын бекітілген қабат құрылады, бұл жергілікті ыстық нүктелерге және концентрацияның репрезентативті емес өлшемдеріне әкеледі. Келесі өлшеуді бастамас бұрын сынама алу желісін жуу – жақсы тәжірибеге айналған.

Сонымен қатар, жұмыс істеу кезінде катализатордың үлгілерінің ауамен жанаспай-ақ іріктеу мүмкіндігі жалған сұйытылған қабаттардың тағы бір артықшылығы болып табылады [77]. Бұл көміртегі шөгіндісінің кідіруін немесе күкіртпен улану деңгейін болжайтын модельдерді тексеруге мүмкіндік береді.

## 4.4 ҚОРЫТЫНДЫ ЖӘНЕ АШЫҚ ЗЕРТТЕУ СҰРАҚТАРЫ

Көміртек оксидін метандауды қолдану техникалық процесс ретінде алғаш рет 1930-шы жылдары қарастырылғандықтан, тұрмыстық газды детоксикациялау үшін көміртек оксидтерінің синтетикалық табиғи газға конверсиясы бірнеше кезеңнен өтті. 1960 жылдары Еуропада табиғи газды енгізгенге дейін тұрмыстық газды детоксикациялау маңызды тақырып болды. Мақсаты өлімге әкелетін авариялар мен суицидтер үшін жауап беретін СО құрамының жоғары мөлшерін түрлендіру болды. Алайда метандаудың орнына проблема табиғи газды енгізгенге дейін үлкен масштабтағы су газының конверсия реакциясын қолдану жолымен шешілді.

Кейінірек табиғи газдың ықтимал жетіспеушілігі және көмірдің ішкі қорларын тиімді пайдалану, әсіресе 1970 жылдары алаңдаушылық тудырды, содан кейін мұнай дағдарысының нәтижесінде барлығы қиындады. Құрама Штаттарда, Біріккен Корольдікте және Германияда көмірді СТГ-ға түрлендірудің тиімді процесін әзірлеу үшін маңызды зерттеу жұмысы қабылданды. Осы уақытта метандау туралы өте кең білім алынды. Катализаторлардан, кинетиктерден, реакция механизмдерінен және дезактивация құбылыстарынан басқа, шығындар, жылуды реттеу, катализатордың тұрақтылығы және энергия тиімділігі арасындағы оңтайлы ымыраға жету үшін реакторлардың барлық ықтимал түрлері зерттелді: адиабатикалық қозғалмайтын қабаттар, изотермиялық көпіршікті колонналар және жалған жағылған қабаттар. Пилоттық және тіпті демонстрациялық ауқымға дейін әзірленген тұжырымдамалардың көпшілігі оң шешімнің бастапқы белгісіздігіне арналған шара болып табылады.

Жоғары қысымдағы буды көтеру мүмкіндігі (жоғары температуралы тұрақты катализаторлар жасалғаннан кейін) және осылайша маңызды экономикалық синергияны генерациялау СТГ қондырғыларында ірі ауқымды көмір үшін жылжымайтын қабатты адиабатикалық реакторларды қолдануға ықпал етті. Олардың қуаты 1 ГВт астам қымбат тұратын газды тазалау технологиясы, мысалы, Rectisol® осындай қондырғыларда тиімді қолданылуы мүмкін. Жылжымайтын қабатты бар метандау үшін адиабатикалық реакторлар сериясы СТГ үшін бірінші ірі масштабты көмір зауытында (Ұлы жазықтар, Солтүстік Дакота, еңбек 1984 жылғы) және XXI ғасырдың бірінші онжылдығында Құрама Штаттарда көмірді қайта өңдеу бойынша бірқатар жобаларға арналған (тақтатас газын пайдалану пайда болғанға дейін аз емес). Осылайша, реактордың бұл тұжырымдамасын қазіргі заманғы және толық коммерциялық өрістетілген технология ретінде қарастыруға болады және ол сондай-ақ Қытайда бірнеше жақын арадағы ірі зауыттарда қолданылады, онда көмірдің ішкі қорларын таза пайдалану қажеттілігі газдандыру арқылы неғұрлым таза энергия тасығыштар мен химикаттарға көшуге ықпал етеді.

Соңғы 15 жылда биомассаны тиімді пайдалану Еуропада жиі зерттеледі, өйткені биомасса ішкі және СО<sub>2</sub>бейтарап ресурс болып саналады. Бұл соңдай-ақ газдандыру және кейіннен метандау арқылы лигноцеллюлоза биомассасын СТГ-ға түрлендіру бойынша зерттеулерге әкелді. Биомассаның логистикасын шектеуге байланысты көмір станцияларына қарағанда СТГ қоңдырғылары үшін осындай сүрек қалдықтарының саны едәуір аз болғандықтан, газды тазартудың қазіргі заманғы технологиялары бұдан былай экономикалық тиімді болып табылмайды. Сонымен қатар, ең жоғары қысым деңгейінде бу генерациялаудың маңыздылығы энергия интеграциясының мүлдем әр түрлі нұсқаларына байланысты азаяды. Осының салдарынан газ тазалау және метанация кезеңдерінің жаңа комбинациялары әзірленеді (олар осы кітаптың келесі тарауларында ұсынылған). Кейбір командалар қозғалмайтын қабаты бар метандаудың қарапайым қазіргі заманғы реакторларын пайдалануға және қанықпаған көмірсутектерді түрлендіретін газды тазалаудың салыстырмалы күрделі технологияларын әзірлеуге шоғырланады. Басқалары шығындарды азайту және тиімділікті арттыру үшін газды тазарту кезеңдерін жеңілдетуге ұмтылады. Сондықтан олар метан реакторларының жаңа түрлерін сынақтан өткізеді, олар үлкен сенімділік пен икемділікті қамтамасыз ете алады.

Қазіргі уақытта динамикалық іске қосу/ажырату және ішінара жүктемемен жұмыс істеу тұрғысынан икемділік газ беруге арналған қосымшаларда метандаудың ең жаңа әлеуетті қолданылуы үшін маңызды. Сутегі түзілу жылдамдығына және сақтау тұжырымдамасына байланысты метандау реакторлары үшін жаңа маңызды проблемалар туындайды.

Ашық зерттеу сұрақтары өте аз болғанымен, компанияларда СТГ зауыттарында көмірді пайдалану саласында бай тәжірибе жинақталып, СТГ үшін биомассаны пайдалану және энергияны газға түрлендіру процестері жағдайында маңызды сұрақтарға толық жауаптар алынбаған және оларды пилоттық масштабта реактор мен эксперименталды науқандарды үлгілеу жолымен нақты зерттеулермен бастамашылық жасаған жөн.

Әзірге биомасса мен СТГ үшін газды тазарту технологияларының комбинацияларын пайдалану тәжірибесі тек қозғалмайтын қабаты бар метандаушы реакторлардың шектеулі санымен ғана шектеледі. Метандаудың осал катализаторының жеткілікті ұзақ қызмет ету мерзіміне кепілдік беру үшін биомассаны газдандырудан генераторлық газдағы қанықпаған көмірсутектерді (энергия шығындары мен шығыны тұрғысынан) тиімді түрлендіруге бола ма?

Дэл сондай-ақ сүректе СТГ процестерімен газ тазарту технологияларының таңдалған комбинацияларымен

нақты көпжылдық тәжірибе (бірнеше мың сағат) күкірттің органикалық қосылыстарын тиімді жоюға қатысты жоқ. Технологиялардың қандай түрлері ең жақсы нұсқа болып табылады? Суық скрубберлер немесе каталитикалық конверсия сатылары бар ыстық газбен тазарту ма немесе комбинация ма? Метандау реакторлары мен катализаторларды әзірлеудің ең жақсы нұсқасы болып табылады, олар күкіртпен улануға және көміртегінің шөгуіне қатысты неғұрлым сенімді болып табылады және демек, газды тазартуды айтарлықтай жеңілдетуге мүмкіндік береді?

Бөлшектердің қозғалмайтын қабаты бар адиабаттық реакторларды масштабтау және моделдеу әдетте шешіледі, қозғалмайтын қабаты бар салқындатылған реакторларда және өткізуші каталитикалық тіреуіштері бар метандау реакторларында жылудың тасымалдануын тиісті модельдеу, сондай-ақ эксперименталды деректері бар модельді тексеру (пилоттық масштабта) жоқ.

Барботаждық колонналар мен жалғанжағылған қабаты бар реакторларға да бірдей қатысты. Бұрын эксперименттік қондырғылар мен демонстрациялық қондырғылар реакторлардың осы типтерін масштабтау мүмкін екендігін, жылдамдық негізінде егжей-тегжейлі модельдеу және пилоттық масштабтағы деректермен модельді тексеру әлі де көрсетілуі тиіс екенін көрсетті. Гидродинамиканы дұрыс болжау үшін міндеттер ұлғаю қаупін төмендету үшін сенімді модельдеу құралдарын әзірлеуге болатындай шешілуі мүмкін бе?

Энергияны газға түрлендіру технологиялары үшін іске қосу мен сөндірудің жиі циклдары, сондай-ақ ішінара жүктеме кезіндегі тиімді жұмыс талап етілуі мүмкін. Сонымен қатар, сутекті сақтауға жарамды метанға айналдыру үшін көміртек оксидінің көптеген көздері талқыланады: атмосферадан және өнеркәсіптік түтін газдарынан тазартылған СО<sub>2</sub> конверсиясы, ферментация нәтижесінде биогазды тікелей метандау, сүректі газдандыру нәтижесінде генераторлық газға сутекті икемді қосу.

Реактордың қандай тұжырымдамалары стационарлы жағдайларда жылуды ең жақсы басқаруды қамтамасыз етеді және температураның жиі өзгеруіне байланысты көміртегі шөгіндісінің катализаторын дезактивациялауды немесе жентектеуді болдырмауға қатысты ең жақсы сипаттамаларға ие? Энергияны газға және биомассаға СТГ процестеріне түрлендіру арасындағы синергия іске асырылуы тиіс пе және реакторлардың кейбір тұжырымдамаларында бұл үшін белгілі бір артықшылықтар бар ма?

Метандау реакторларына қойылатын талаптардың кең түрлілігіне сүйене отырып, осы зерттеу мәселелерін шешкеннен кейін реактордың бірде-бір тұжырымдамасы барлық қолдану үшін басқасынан артық болмайды деп күтуге болады. Керісінше, кем дегенде адиабатикалық және салқындатылатын қозғалмайтын қабаттарды, сондай-ақ жалған жағылған қабаты бар метандау реакторларын қоса алғанда, бірқатар қолданбалы технологиялық шешімдер болады.

# 4.5 СИМВОЛДАР ТІЗІМІ

A	M <sup>2</sup>	реактордың көлденең қимасының ауданы
а	$M^2 \cdot M^{-3}$	Массатасымалдаудың меншікті алаңы
$C_{i}$	моль∙ м⁻³	I түрлердің шоғырлануы
$\dot{C}_{ni}$	кДж ∙ К⁻¹∙ моль⁻¹	меншікті жылу сыйымдылық
$D^{p,i}$	М	реактордың диаметрі
d.	М	реактордың ішкі құбыр диаметрі
ď	М	бөлшектер лиаметрі
$\overset{p}{G}$	кг• м <sup>-2</sup> • с <sup>-3</sup>	масса ағыны = $u0g$
g	м· с <sup>-2</sup>	ауырлык күшінің әсерінен желеллету (9.80665)
о h. H	M	газ бөлүлен биіктігі немесе кашықтығы
K	M: C <sup>-1</sup>	І турлердің массатасымалдау коэффициенті
і. Ņ	моль: с <sup>-1</sup> : м <sup>-1</sup>	тығыз фазаға көпіршіктен жалпы көлемлі ағын
n VC	MOILE C <sup>-1</sup>	I турцерінің молярдық ағыны
n n	бар немесе Па	
$P_i$ nsd	-	белшектер мөлшері бойынша бөлу
рзи Я	$\Pi_{W}$ , $M^{-1}$ , $K^{-1}$	rapid t type relation = 8.314
r		1.2 peaking with the matrix $(cy = 22)$ in Metal the wave
<i>'</i> <sub>j</sub>	MOJIB' KI <sub>kat</sub> ' C	конверсиялау)
$R_{i}$	моль кг <sub>кат</sub> · с · 1	I түрлерінің жоғалу немесе қалыптасу жылдамдығы
Т	К немесе °С	температура
$u_0$	моль· с <sup>-1</sup>	бос құбыр диаметріне байланысты газдың үстіңгі
		жылдамдығы
$U_{mf}$	моль· с <sup>-1</sup>	ең төменгі жылдамдық бос құбыр диаметріне байла-
		нысты жалған төмендететін газ
U	Вт∙ м <sup>-2</sup> • К <sup>-1</sup>	жылу берудің жалпы коэффициенті
$X_i$	_	I түрлерінің молярлық үлесі
$X_i$	-	I түрлерін түрлендіру
Ζ	М	реакторлық құбырдың ұзындығы
Грек	символдары	
$\Delta H_R$	кДж ∙ моль-1	жылу реакциясы
3	-	қуыс немесе кеуектілік
η	$\Pi a \cdot c$	газдың тұтқырлығы
$v_{ij}$	-	ј реакциясында I түрінің стехиометриялық факторы
ρ	кг · моль- <sup>3</sup>	ТЫҒЫЗДЫҒЫ
$\Phi$	_	катализатор бөлшектерінің сфералығы
Қойь	ілған қолдар жән	е жоғарғы индекстер
b		көпіршік фазасы
cat		катализатор
e		эмульсия немесе тығыз фаза
G		Газ
j		I түрлері
j		J реакциясы
mf		жалған көрінудің ең аз шарттары
р		бәрі де
ref		сілтеме
tot		жалпы сомасы

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs (DVGW). Arbeitsblatt G260 Gasbeschaffenheit, Bonn, Germany, 2013.
- [2] Schweizerischer Verein des Gas- und Wasserfachs (SVGW). Arbeitsblatt G13d, *Richtlinien für die Einspeisung von Biogas*, Zürich, Switzerland, 2008.
- [3] Dufour A, Masson E, Girods P, Rogaume Y, Zoulalian A. Evolution of Aromatic Tar Composition in Relation to Methane and Ethylene from Biomass Pyrolysis-Gasification. *Energy Fuels* **25**:4182–4189; 2011.
- [4] Sabatier P, Senderens JB. New methane synthesis. *Academy of Sciences* **314**:514–516; 1902.
- [5] Rönkkönen EH. *Catalytic clean-up of biomass derived gasification gas with zirconia based catalysts*. Dissertation, Aalto University, Finland, 2014.
- [6] Rabou LPLM, Bos L. High efficiency production of substitute natural gas from biomass. *Applied Catalysis B: Environmental* **111/112**:456–460; 2012.
- [7] Specht M, Baumgart F, Feigl B, Frick V, Stürmer B, Zuberbühler U, Sterner M, Waldstein
- G. Storing bioenergy and renewable electricity in the natural gas grid. FVEE AEE Topics 2009:12–19; 2009.
- [8] Anon. *DIPPR Project 801 database*. Design Institute for Physical Properties, 2012.
- [9] Outotec. HSC<sup>®</sup> 7.0, Outotec OyJ, Espoo, Finland, 2010.
- [10] Eckle S, Denkwitz Y, Behm RJ. Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermedi ates/reaction side products in the selective methanation of {CO} in reformate gases on supported Ru catalysts. *Journal of Catalysis* 269(2):255–268; 2010.
- [11] Ross JRH. *Metal catalysed methanation and steam reforming*. In: Bond GC, Webb G (eds) Catalysis, vol. 7. Royal Society of Chemistry. pp. 1–45; 1985.
- [12] Kopyscinski J. Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 18800, 2009.
- [13] Klose J. *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1982.
- [14] van Meerten RZC, Vollenbroek JG, de Croon MHJM, van Nisselrooy PFMT, Coenen JWE. The kinetics and mechanism of the methanation of carbon monoxide on a nickel- silica catalyst. *Applied Catalysis* 3(1):29–56; 1982.
- [15] Schoubye P. Methanation of CO on some Ni catalysts. *Journal of Catalysis* 14(3): 238–246; 1969.
- [16] Schoubye P. Methanation of CO on a Ni catalyst. Journal of Catalysis 18(2):118–119; 1970.
- [17] William WAkers, Robert R White. Kinetics of Methane Synthesis. Chemical Engineering Progress 44(7):553– 566; 1948.
- [18] Van Herwijnen T, Van Doesburg H, De Jong WA. Kinetics of the methanation of CO and CO2 on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis* **28**(3):391–402; 1973.
- [19] Ho SV, Harriott P. The kinetics of methanation on nickel catalysts. *Journal of Catalysis* 64(2):272–283; 1980.
- [20] Inoue H, Funakoshi M. Kinetics of Methanation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering Japan* 17(3):602–610; 1984.
- [21] Ibraeva ZA, Nekrasov NV, Yakerson VI, Gudkov BS, Golosman EZ, et al. Kinetics of methanation of carbon monoxide on a nickel catalyst. *Kinetics of Catalysis* **28**(2): 386; 1987.
- [22] Sughrue EL, Bartholomew CH. Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts. *Applied Catalysis* **2**(4/5):239–256; 1982.
- [23] Kai T, Furusaki S. Effect of volume change on conversions in fluidized catalyst beds. *Chemical Engineering Science* **39**(7/8):1317–1319; 1984.
- [24] Hayes RE, Thomas WJ, Hayes KE. A study of the nickel-catalyzed methanation reaction. *Journal of Catalysis* **92**(2):312–326; 1985.
- [25] Araki M, Ponec V. Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys. *Journal of Catalysis* **44**(3):439–448; 1976.
- [26] Ponec V. Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis. Catal Rev -Sci Eng. 18(1):151–171; 1978.
- [27] Galuszka J, Chang JR, Amenomiya Y. Disproportionation of carbon monoxide on supported nickel catalysts. *Journal of Catalysis* **68**(1):172–181; 1981.
- [28] Yadav R, Rinker RG. Step-response kinetics of methanation over a nickel/alumina catalyst. *Ind Eng Chem Res.* 31(2):502–508; 1992.
- [29] Marquez-Alvarez C, Martin GA, Mirodatos A. Mechanistic insights in the CO hydroge- nation reaction over

*Ni/SiO<sub>2</sub>*. In: Parmaliana A, Sanfilippo D, Frusteri F, Vaccari A, Arena F (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, pp. 155–160; 1998.

- [30] Otarod M, Ozawa S, Yin F, Chew M, Cheh HY, Happel J. Multiple isotope tracing of methanation over nickel catalyst: III. Completion of 13C and D tracing. *Journal of Catalysis* 84(1):156–169; 1983.
- [31] Wentreek PR, Wood BJ, Wise H. The role of surface carbon in catalytic methanation. *Journal of Catalysis* **43**(1/3):363–366; 1976.
- [32] Rabo JA, Risch AP, Poutsma ML. Reactions of carbon monoxide and hydrogen on Co, Ni, Ru, and Pd metals. *Journal of Catalysis* **53**(3):295–311; 1978.
- [33] Goodman DW, Kelley RD, Madey TE, Yates JJT. Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst. *Journal of Catalysis* **63**(1):226–234; 1980.
- [34] Alstrup I. On the kinetics of co methanation on nickel surfaces. Journal of Catalysis 151(1):216–225; 1995.
- [35] Inoue H, Funakoshi M. Carbon monoxide methanation in a tubewall reactor. *Int Chem Eng.* **21**(2):276–283; 1981.
- [36] Underwood RP, Bennett CO. The CO/H2 reaction over nickel-alumina studied by the transient method. *Journal of Catalysis* **86**(2):245–253; 1984.
- [37] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Vogel F, Biollaz SMA, Wokaun A. Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. *Journal of Catalysis* **271**(2):262–279; 2010.
- [38] Andersson MP, Abild Pedersen F, Remediakis IN, Bligaard T, Jones G, Engbaek J, et al. Structure sensitivity of the methanation reaction: H<sub>2</sub>-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis* 255(1):6–19; 2008.
- [39] Coenen JWE, van Nisselrooy PFMT, de Croon MHJM, van Dooren PFHA, van Meerten RZC. The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts. *Applied Catalysis* 25:1–8; 1986.
- [40] Vannice MA. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals. *Journal of Catalysis* 37(3):462–473; 1975.
- [41] Vlasenko VM, Yuzefovich GE. Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Oxides of Carbon to Methane. *Russ Chem Rev* **38**:728–739; 1969.
- [42] Huang CP, Richardson JT. Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation. *Journal of Catalysis* **51**(1):1–8; 1978.
- [43] Golodets GI. Mechanism and kinetics of CO hydrogenation on metals. *Theor Exp Chem* **21**(5):525–529; 1985.
- [44] Sanchez Escribano V, Larrubia Vargas MA, Finocchio E, Busca G. On the mechanisms and the selectivity determining steps in syngas conversion over supported metal catalysts: An IR study. *Applied Catalysis A* 316(1):68–74; 2007.
- [45] Yang CH, Soong Y, Biloen P. A comparison of nickel- and platinum-catalyzed methanation, utilizing transientkinetic methods. *Journal of Catalysis* **94**(1):306–309; 1985.
- [46] Zarfl J, Ferri D, Schildhauer TJ, Wambach J, Wokaun A. DRIFTS study of a commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CO methanation catalyst. *Applied Catalysis A* 324:8–14; 2015.
- [47] Czekaj I, Loviat F, Raimondi F, Wambach J, Biollaz S, Wokaun A. Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Appl Catal A* 329:68–78; 2007.
- [48] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. Fuel 89(8):1763–1783; 2010.
- [49] Rhyner U. Reactive Hot Gas Filter for Biomass Gasification. Dissertation, ETH Zürich, Nr. 21102, 2013.
- [50] Kaufman Rechulski MD. Catalysts for High Temperature Gas Cleaning in the Production of Synthetic Natural Gas from Biomass. Dissertation, EPF Lausanne, Nr. 5484, 2012
- [51] Seemann MC, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Fluidized bed methanation of wood-derived producer gas for the production of synthetic natural gas. *Ind Eng Chem Res* **49**(15):7034–7038; 2010.
- [52] Kopyscinski J, Seemann MC, Moergeli R, Biollaz SMA, Schildhauer TJ. Synthetic natural gas from wood: Reactions of ethylene in fluidised bed methanation. *Applied Catalysis A: General* **462**/**463**:150–156; 2013.
- [53] Sinfelt JH. Catalytic hydrogenolysis on metals. *Catalysis Letters* 9(3/4):159–171; 1991.
- [54] Ken-Ichi Tanaka KA, Takahiro M. Intermediates and carbonaceous deposits in the hydrogenolysis of ethane on a Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis* 81:328–334; 1983.
- [55] Goodman DW. Structure/reactivity relationships for alkane dissociation and Hydro genolysis using single crystal kinetics. *Catalysis Today* 12:189–199; 1992.
- [56] Goodman DW. Ethane hydrogenolysis over single crystals of nickel: Direct detection of structure sensitivity.

*Surface Science Letters* **123**(1):L679–L685; 1982.

- [57] Leach HF, Mirodatos C, Whan DA. The exchange of methane, ethane, and propane with deuterium on silicasupported nickel catalyst. *Journal of Catalysis* **63**(1):138–151; 1980.
- [58] Zarfl J, Schildhauer TJ, Wambach J, Wokaun A. Conversion of ethane/ethylene/acetylene under methanation conditions. Manuscript in preparation, 2016.
- [59] Zarfl J. Methanation of Biomass-Derived-Synthesis Gas In Situ DRIFTS Studies over an Alumina Supported Nickel Catalyst. Dissertation, ETH Zürich Nr. 22183, 2015.
- [60] Chuang SC, Pien SI. Infrared studies of reaction of ethylene with syngas on Ni/SiO<sub>2</sub>. Catalysis Letters 3(4):323– 329; 1989.
- [61] Zaera F, Hall RB. Low temperature decomposition of ethylene over Ni(100): Evidence for vinyl formation. *Surface Science* **180**(1):1–18; 1987.
- [62] Zhu XY, White JM. Interaction of ethylene and acetylene with Ni(111): A SSIMS study. *Surface Science* **214**:240–256; 1989.
- [63] Zuhr RA, Hudson JB. The adsorption and decomposition of ethylene on Ni(110). *Surface Science* **66**(2):405–422; 1977.
- [64] Zhu XY, Castro ME, Akhter S, White JM, Houston JE. C-H bond cleavage for ethylene and acetylene on Ni(100). *Surface Science* **207**(1):1–16; 1988.
- [65] Zaera F, Hall RB. High-resolution electron energy loss spectroscopy and thermal programmed desorption studies of the chemisorption and thermal decomposition of ethylene and acetylene on nickel (100) single-crystal surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **91**:4318–4323; 1987.
- [66] Mo YH, Kibria AKMF, Nahm KS. The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina. *Synthetic Metals* **122**(2):443–447; 2001.
- [67] Sheppard N, Ward JW. Infrared spectra of hydrocarbons chemisorbed on silica-supported metals: I. Experimental and interpretational methods; acetylene on nickel and platinum. *Journal of Catalysis* **15**(1):50–61; 1969.
- [68] Bridier B, Lopez N, Perez-Ramirez J. Partial hydrogenation of propyne over copper- based catalysts and comparison with nickel-based analogues. *Journal of Catalysis* **269**(1):80–92; 2010.
- [69] Horiuti I, Polanyi M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Transactions of the Faraday Society* **30**:1164–1172; 1934.
- [70] Wasylenko W, Frei H. Direct Observation of Surface Ethyl to Ethane Interconversion upon C2H4 Hydrogenation over Pt/Al2O3 Catalyst by Time-Resolved FT-IR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* 109(35):16873– 16878; 2005.
- [71] Cremer PS, Su X, Shen YR, Somorjai GA. Ethylene Hydrogenation on Pt (111) Monitored in Situ at High Pressures Using Sum Frequency Generation. *Journal of the American Chemical Society* 118(12):2942–2949; 1996.
- [72] Trimm DL, Liu IOY, Cant NW. The oligomerization of acetylene in hydrogen over Ni/ SiO<sub>2</sub> catalysts: Product distribution and pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **288**:63–74; 2008.
- [73] Spanjers CS, Held JT, Jones MJ, Stanley DD, Sim RS, Janik MJ, et al. Zinc inclusion to heterogeneous nickel catalysts reduces oligomerization during the semi-hydrogenation of acetylene. *Journal of Catalysis* 316:164– 173; 2014.
- [74] Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A 212(1/2): 17-60; 2001.
- [75] Rechulski MDK, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, Ludwig C. Sulfur containing organic compounds in the raw producer gas of wood and grass gasification. *Fuel* **128**:330–339; 2014.
- [76] Rhyner U, Edinger P, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Applied kinetics for modeling of reactive hot gas filters. *Applied Energy* **113**:766–780; 2014.
- [77] Struis RPWJ, Schildhauer TJ, Czekaj I, Janousch M, Ludwig C, Biollaz SMA. Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. *Applied Catalysis A* **362**(1/2):121–128; 2009.
- [78] Twigg MV (ed.) Catalyst Handbook. Wolfe, London, 1989.
- [79] Bartholomew CH. Carbon deposition in steam reforming and methanation. *Catalysis Review Science and Engineering* **24**(1):67–117; 1982.
- [80] Rostrup Nielsen JR. Industrial relevance of coking. *Catalysis Today* **37**(3):225–232; 1997.
- [81] Trimm DL. Catalyst design for reduced coking (review). *Applied Catalysis* 5(3): 263–290; 1983.
- [82] McCarty JG, Wise H. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. *Journal of Catalysis* 57(3):406–416; 1979.
- [83] Figueiredo JL, Bernardo CA. Filamentous Carbon Formation on Metals and Alloys. *Carbon Fibers Filaments and Composites, NATO ASI Series* 177:441–457; 1990.

- [84] McCarty JG, Sheridan DM, Wise H, Wood BJ. Hydrocarbon Reforming for Hydrogen Fuel Cells: A Study of Carbon Formation on Autothermal Reforming Catalysts. Final report prepared for U.S. Department of Energy, 1981.
- [85] Wiltner A. Untersuchungen zur Diffusion und Reaktion von Kohlenstoff auf Nickel- und Eisenoberflächen sowie von Beryllium auf Wolfram. Dissertation, Universität Bayreuth, 2004.
- [86] Helveg S, Sehested J, Rostrup-Nielsen JR. Whisker carbon in perspective. *Catalysis Today* **178**(1):42–46; 2011.
- [87] Otsuka K, Kobayashi S, Takenaka S. Catalytic decomposition of light alkanes, alkenes and acetylene over Ni/ SiO2. Applied Catalysis A: General 210:371–379; 2001.
- [88] Baumhakl C. *Direct Conversion of Higher Hydrocarbons During Methanation and Impact of Impurities.* Presentation at the Second Nuremberg Workshop Methanation and Second Generation Fuels, Nuremberg, 2014.
- [89] Gardner DC, Bartholomew CH. Kinetics of Carbon Deposition during Methanation of CO. Ind Eng Chem Prod Res Dev 20(1):80–87; 1981.
- [90] Schildhauer TJ, Struis RPWJ, Bachelin D, Seemann MC, Damsohn M, Ludwig C, Biollaz SMA, Abolhassani-Dadras S. Determination of carbon deposition on nickel catalysts by temperature programmed reaction with steam. Manuscript in preparation, 2016.
- [91] Schildhauer TJ, Settino J, Teske SL. Modelling study of fixed and fluidized bed reactors for CO2 methanation in Power-to-Gas applications. Manuscript in preparation, 2016.
- [92] Schildhauer TJ, Newson E, Wokaun A. Closed cross flow structures Improving the heat transfer in fixed bed reactors by enforcing radial convection. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48(1):321–328; 2009.
- [93] Schildhauer TJ, Pangarkar K, van Ommen JR, Nijenhuis J, Moulijn JA, Kapteijn F. Heat transport in structured packings with two-phase co-current downflow. *Chemical Engineering Journal* **185**/**186**:250–266; 2012.
- [94] Harms H, Höhlein B, Skov A. Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase beim Energie-Transport. *Chemie Ingenieur Technik* **52**(6):504–515; 1980.
- [95] Rönsch S, Matthischke S, Müller M, Eichler P. Dynamische Simulation von Reaktoren zur Festbettmethanisierung. *Chemie Ingenieur Technik* **86**(8):1198–1204; 2014.
- [96] Moeller FW, Ros H, Britz B. Methanation of coal gas for SNG. Hydrocarbon Processing 1974:69–74; 1974.
- [97] Eckle S. *SNG Technologies at Clariant*. Presentation at the 2nd Nuremberg Workshop Methanation and Second Generation Fuels,, Nuremberg, 2014.
- [98] Eisenlohr KH, Moeller FW, Dry M. Influence of certain reaction parameters on metha nation of coal gas to SNG. *ACS Fuels Division Preprints* **19**(3):1–9; 1974.
- [99] GPGP. Practical Experience Gained During the First Twenty Years of Operation of the Great Plains Gasification Plant and Implications for Future Projects. US Department of Energy, Office of Fossil Energy, Washington, DC, 2006.
- [100] Miller WR, Honea FI. Great Plains Coal Gasification Plant Start-Up and Modification Report. Fluor Technology Inc., Great Plains, 1986.
- [101] Perry M, Eliason D. CO<sub>2</sub> Recovery and Sequestration at Dakota Gasification Company. Gasification Technology Conference, p. 35; 2004.
- [102] Krier C, Hackel M, Hägele C, Urtel H, Querner C, Haas A. Improving the Methanation Process. Chemie Ingenieur Technik 85(4):523–528; 2013.
- [103] Pedersen K, Skov A, Rostrupnielsen J. Catalytic Aspects Of High-Temperature Methanation. Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society 179:60; 1980.
- [104] Hoehlein B, Menzer R, Range J. High temperature methanation in the long-distance nuclear energy transport system. *Applied Catalysis* 1:125–139; 1981.
- [105] Rostrup-Nielsen JR, Skov A, Christiansen LJ. Deactivation in pseudo-adiabatic reactors. Applied Catalysis 22(1):71–83; 1986.
- [106] Rostrup Nielsen JR, Pedersen K, Sehested J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis, A* **330**:134–138; 2007.
- [107] Nguyen TTM. Topsoe's Synthesis Technology for SNG with Focus on Methanation in General and Bio-SNG in Particular. Presentation at the First International Conference on Renewable Energy Gas Technology (REGATEC). Malmö, 2014.
- [108] Nguyen TTM, Wissing L, Skjoth-Rasmussen MS. High temperature methanation: Catalyst considerations. Catalysis Today 215:233–238; 2013.
- [109] Li C. Current Development Situation of Coal to SNG in China. Presentation at IEA- MOST Workshop: Advances

in deployment of fossil fuel technologies. Beijing, 2014.

- [110] Göteborg Energi. Press release, 18.12.2014. http://gobigas.goteborgenergi.se/En/News (accessed 15 December 2015).
- [111] Lohmüller R. Methansynthese mit kombinierten isothermen und adiabaten Reaktoren. *Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft* **41**:3–11; 1977.
- [112] etogas, Home page. www.etogas.de, 2012 (accessed 15 December 2015).
- [113] Dixon AG. An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **35**(5):323–331; 1996.
- [114] VDI. VDI-Wärmeatlas. 6th edn, VDI-Verlag, Dusseldorf; 2006.
- [115] Pangarkar K, Schildhauer TJ, van Ommen JR, Nijenhuis J, Moulijn JA, Kapteijn F. Heat transport in structured packings with co-current downflow of gas and liquid. *Chemical Engineering Science* **65**(1):420–426; 2010.
- [116] Cybulski A, Eigenberger G, Stankiewicz A. Operational and Structural Nonidealities in Modeling and Design of Multitubular Catalytic Reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **36**(8):3140–3148; 1997.
- [117] Bey O, Eigenberger G. Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. *International Journal of Thermal Sciences* **40**(2):152–164; 2001.
- [118] Tsotsas E. Transportvorgänge in Festbetten Geschichte, Stand und Perspektiven der Forschung. Chemie Ingenieur Technik 64(4):313-322; 1992.
- [119] Tronconi E, Groppi G. A study on the thermal behavior of structured plate-type cata lysts with metallic supports for gas/solid exothermic reactions. *Chemical Engineering Science* **55**(24):6021–6036; 2000.
- [120] Gunn DJ, Khalid M. Thermal dispersion and wall heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science* 30(2):261–267; 1975.
- [121] Eigenberger G, Kottke V, Daszkowski T, Gaiser G, Kern HJ. Regelmässige Katalysatorformkörper für technische Synthesen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15. *Umwelttechnik* **112**; 1993.
- [122] Schlereth D, Hinrichsen O. A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO<sub>2</sub>. Chemical Engineering Research and Design 92(4):702–712; 2014.
- [123] Schaaf T, Grünig J, Schuster M, Orth A. Speicherung von elektrischer Energie im Erdgasnetz Methanisierung von CO2-haltigen Gasen. *Chemie Ingenieur Technik* 86(4):476–485; 2014.
- [124] Pangarkar K, Schildhauer TJ, van Ommen JR, Nijenhuis J, Moulijn JA, Kapteijn F. Experimental and numerical comparison of structured packings with a randomly packed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 147(Supplement):S2–S9; 2009.
- [125] Groppi G, Tronconi E. Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange. *Chemical Engineering Science* **55**(12):2161–2171; 2000.
- [126] Montebelli A, Visconti CG, Groppi G, Tronconi E, Kohler S. Optimization of compact multitubular fixed-bed reactors for the methanol synthesis loaded with highly conductive structured catalysts. *Chemical Engineering Journal* 255:257–265; 2014.
- [127] Tronconi E, Groppi G, Boger T, Heibel A. Monolithic catalysts with 'high conductivity' honeycomb supports for gas/solid exothermic reactions: characterization of the heattransfer properties. *Chemical Engineering Science* 59:4941–4949; 2004.
- [128] Sudiro M, Bertucco A, Groppi G, Tronconi E. Simulation of a Structured Catalytic Reactor for Exothermic Methanation Reactions Producing Synthetic Natural Gas. In: Pierucci S, Ferraris GB (eds) Computer Aided Chemical Engineering. pp. 691–696, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [129] Bajohr S, Schollenberger D, Götz M. *Methanation with Honeycomb Catalysts*. Presentation at the 2nd Nuremberg Workshop Methanation and Second Generation Fuels. Nuremberg, 2014.
- [130] Schildhauer TJ, Geissler K. Reactor concept for improved heat integration in autother mal methanol reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**(12):1806–1810; 2007.
- [131] Velocys, Home page. www.velocys.com; 2012 (accessed 15 December 2015).
- [132] Liu Z, Chu B, Zhai X, Jin Y, Cheng Y. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel* 95:599–605; 2012
- [133] Greyson M, Demeter JJ, Schlesinger MD, Johnson GE, Jonakin J, Myers JW. *Synthesis of Methane*. Report of Investigation 5137, Department of the Interior, Bureau of Mines; 1955.
- [134] Schlesinger MD, Demeter JJ, Greyson M. Catalyst for Producing Methane from Hydrogen and Carbon Monoxide. *Industrial Engineering Chemistry* 48(1):68–70; 1956.
- [135] Streeter RC, Anderson DA, Cobb JJT. Status of the Bi-Gas program part II: evaluation of fluidized bed methanation catalysts. Proceedings of the Eigth Synthetic Pipeline Gas Symposium, p. 57; 1976.
- [136] Graboski MS, Diehl EK. Design and operation of the BCR fluidized bed methanation PEDU. Proceedings of the

Fifth Synthetic Pipeline Gas Symposium, p. 89; 1973.

- [137] Streeter RC. Recent developments in fluidized-bed methanation research. *Proceedings of Ninth Synthetic Pipeline Gas Symposium*, pp. 153–165; 1977.
- [138] Cobb JT Jr, Streeter RC. Evaluation of fluidized-bed methanation catalysts and reactor modeling. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 18(4):672–679; 1979.
- [139] Alcorn WR, Cullo LA. Nickel-Copper-Molybdenum Methanation Catalyst. United States Patent 3962140; 1976.
- [140] Graboski MS, Donath EE. Combined Shift and Methanation Reaction Process for the Gasification of Carbonaceous Materials. United States Patent 3904386; 1975.
- [141] Friedrichs G, Proplesch P, Wismann G, Lommerzheim W. Methanisierung von Kohlenvergasungsgasen im Wirbelbett Pilot Entwicklungsstufe, Technologische Forschung und Entwicklung – Nichtnukleare Energietechnik. Prepared for Bundesministerium fuer Forschung und Technologie, Thyssengas GmbH, 1985.
- [142] Hedden K, Anderlohr A, Becker J, Zeeb HP, Cheng YH. Gleichzeitige Konvertierung und Methanisierung von CO-reichen Gasen. Prepared for Bundesministerium f
  ür Forschung und Technologie, Forschungsbericht T 86-044, DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, 1986.
- [143] Lommerzheim W, Flockenhaus C. One stage combined shift-conversion and partial methanation process for upgrading synthesis gas to pipeline quality. *Proceedings of the Tenth Synthetic Pipeline Gas Symposium*, pp. 439–451, 1978.
- [144] Zeeb HB. Desaktivierung von Nickelkatalysatoren bei der Methanisierung von Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Gemischen unter Druck. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1979.
- [145] Becker J. Untersuchungen zur Desaktivierung von Nickelkatalysatoren und Kinetik der gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Gase unter Druck. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1982.
- [146] Anderlohr A. Untersuchungen zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-Reicher Gase in einer katalytischen Wirbelschicht. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1979.
- [147] Cheng YH. Untersuchungen zur gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO- reicher Synthesegase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1983.
- [148] Seemann MC, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, Stucki S, Wokaun A. The regenerative effect of catalyst fluidization under methanation conditions. *Applied Catalysis A: General* 313(1):14–21; 2006.
- [149] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. *Chemical Engineering Science* 66(5):924–934; 2011.
- [150] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part 2 Modeling and sensitivity study. *Chemical Engineering Science* **66**(8):1612–1621; 2011.
- [151] Biollaz SMA, Schildhauer TJ, Ulrich D, Tremmel H, Rauch R, Koch M. Status report of the demonstration of BioSNG production on a 1 MW SNG scale in Güssing. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference* and Exhibition, p. 125, 2009.
- [152] Galnares A. *The Gaya Project and GDF SUEZ's activities in the field of BioSNG*. Presentation at the Second Nuremberg Workshop Methanation and Second Generation Fuels. Nuremberg, 2014.
- [153] Guerrini O, Perrin P, Marchand B, Prieur-Vernat A. Second Generation Gazeous Biofuels: from Biomass to Gas Grid. Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies Nouvelles 68(5): 925–934; 2013.
- [154] Liu J, Shen W, Cui D, Yu J, Su F, Xu G. Syngas methanation for substitute natural gas over Ni-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in fixed and fluidized bed reactors. *Catalysis Communications* 38:35–39; 2013.
- [155] Li J, Zhou L, Li P, Zhu Q, Gao J, Gu F, Su F. Enhanced fluidized bed methanation over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for production of synthetic natural gas. *Chemical Engineering Journal* 219:183–189; 2013.
- [156] Götz M, Bajohr S, Graf F, Reimert R, Kolb T. Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese. Chemie Ingenieur Technik 85(7):1146–1151; 2013.
- [157] Götz M. *Recent Developments in Three Phase Methanation*. Presentation at the Second Nuremberg Workshop Methanation and Second Generation Fuels, Nuremberg, 2014.
- [158] Frank ME, Sherwin MB, Blum DB, Mednick RL. Liquid phase methanation shift PDU results and pilot plant status. *Proceedings of the Eighth Synthetic Pipeline Gas Symposium*. pp. 159–179, American Gas Association, Chicago, 1976.
- [159] Frank ME, Mednick RL. Liquid phase methanation pilot plant results. *Proceedings of the Ninth Synthetic Pipeline Gas Symposium*. pp. 185–191, American Gas Association, Chigago, 1977.
- [160] ChemSystem. *Liquid Phase Methanation/Shift*. Prepared for U.S. Energy Research and Development Administration, NO. E-(49-18)-1505, Chem System Inc., 1976.
- [161] ChemSystem. Liquid Phase Methanation/Shift Pilot plant operation and laboratory support work. Prepared

for DoE (No. E4-75-C-01-2036), Chem System Inc., 1979.

- [162] Teske SL, Couckuyt I, Schildhauer TJ, Biollaz S, Maréchal F. Integrating rate based models into multi-objective optimisation of process designs using surrogate models. *Proceedings of the 26th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy System*, p.143, 2013.
- [163] Gassner M. Process Design Methodology for Thermochemical Production of Fuels from Biomass Application to the Production of Synthetic Natural Gas from Lignocellulosic Resources. Dissertation, EPF Lausanne, 2010.
- [164] Heyne S. *Bio-SNG from Thermal Gasification Process Synthesis, Integration and Performance*. Dissertation, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2013.
- [165] Teske SL. Integrating Rate Based Models into a Multi-Objective Process Design and Optimisation Framework using Surrogate Models. Dissertation, EPF Lausanne, 2014.
- [166] Zhang J, Fatah N, Capela S, Kara Y, Guerrini O, Khodakov AY. Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. *Fuel 111*:845–854; 2013.
- [167] Hannoun H, Regalbuto JR. Mixing characteristics of a micro-Berty catalytic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **31**(5):1288–1292; 1992.
- [168] Horn R, Williams KA, Degenstein NJ, Schmidt LD. Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations. *Journal of Catalysis* 242(1):92–102; 2006.
- [169] Horn R, Degenstein NJ, Williams KA, Schmidt LD. Spatial and temporal profiles in millisecond partial oxidation processes. *Catalysis Letters* 110(3/4):169–178; 2006.
- [170] Horn R, Williams KA, Degenstein NJ, Schmidt LD. Mechanism of H2 and CO formation in the catalytic partial oxidation of CH4 on Rh probed by steady-state spatial profiles and spatially resolved transients. *Chemical Engineering Science* 62(5):1298–1307; 2007.
- [171] Dalle Nogare D, Degenstein NJ, Horn R, Canu P, Schmidt LD. Modeling spatially resolved profiles of methane partial oxidation on a Rh foam catalyst with detailed chemistry. *Journal of Catalysis* **258**(1):131–142; 2008.
- [172] Michael BC, Donazzi A, Schmidt LD. Effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh. *Journal of Catalysis* 265(1):117–129; 2009.
- [173] Schildhauer T, Newson E, Müller S. The equilibrium constant for the methylcyclohexanetoluene system. *Journal* of Catalysis **198**(2):355–358; 2001.
- [174] Bosco M, Vogel F. Optically accessible channel reactor for the kinetic investigation of hydrocarbon reforming reactions. *Catalysis Today* 116(3):348–353; 2006.
- [175] Bosco M. Kinetic Studies of the Autothermal Gasoline Reforming for Hydrogen Production for Fuel Cell Applications. Dissertation, ETH Zürich, 2006.
- [176] Farrell RJ, Ziegler EN. Kinetics and mass transfer in a fluidized packed-bed: Catalytic hydrogenation of ethylene. *AIChE Journal* **25**(3):447–455, 1979.
- [177] Tschedanoff V, Maurer S, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Advanced two-phase model supporting the scale up of a fluidized bed methanation reactor. Presentation at the Ninth International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors, December 2014, Valpré, Lyon, 2014.
- [178] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, 3rd edn. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1999.
- [179] Froment GF, Bischoff KB. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- [180] Baerns M, Hofmann H, Renken A. Chemische Reaktionstechnik Lehrbuch der Technischen Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
- [181] Parlikkad NR, Chambrey S, Fongarland P, Fatah N, Khodakov A, Capela S, Guerrini O. Modeling of fixed bed methanation reactor for syngas production: Operating window and performance characteristics. *Fuel* 107:254– 260; 2013.
- [182] Xu J, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE Journal 35(1):88–96; 1989.
- [183] Schildhauer TJ. Untersuchungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs in katalyt- ischen Festbettreaktoren für Energiespeicheranwendungen. Dissertation, ETH Zürich Nr. 14301, 2001.
- [184] May WG. Fluidized-bed reactor studies. Chemical Engineering Progress 55(12): 49–56; 1959.
- [185] van Deemter JJ. Mixing and contacting in gas-solid fluidized beds. Chemical Engineering Science 13(3):143– 154; 1961.
- [186] Bellagi A. Zur Reaktionstechnik der Methanisierung von Kohlenmonoxid in der Wirbelschicht. Dissertation, RWTH Aachen, 1979.
- [187] Kai T, Furusaki S, Yamamoto K. Methanation of Carbon Monoxide by a fluidized catalyst bed. Journal of Chemical Engineering Japan 17(3):280–285; 1984.

- [188] Liu Y, Hinrichsen O. CFD simulation of hydrodynamics and methanation reactions in a fluidized-bed reactor for the production of synthetic natural gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53(22):9348–9356; 2014.
- [189] Rüdisüli M, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, van Ommen JR. Bubble characterization in a fluidized bed with vertical tubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **51**:4748–4758; 2012.
- [190] Maurer S, Wagner STJ E C, Biollaz SMA, van Ommen JR. Bubble size in fluidized beds with and without vertical internals. *Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Technology*. 2014:577, 2014.
- [191] Glicksman LR. Scaling relationships for fluidized beds. *Chemical Engineering Sciences* **39**(9):1373–1379; 1984.
- [192] Rüdisüli M, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, van Ommen JR. Evaluation of a sectoral scaling approach for bubbling fluidized beds with vertical internals. *Chemical Engineering Journal* **197**:435-439; 2012.
- [193] Maurer S, Schildhauer TJ, van Ommen JR, Biollaz SMA, Wokaun A. Scale-up of fluidized beds with vertical internals: Studying the sectoral approach by means of optical probes. *Chemical Engineering Journal* 252:131– 140; 2014.
- [194] Kemmer H. Die Kohlenoxydreinigung (Entgiftung) des Stadtgases. Angewandte Chemie 49(7):133-137; 1936.

5

# АПГРЕЙДИНГ - МҰНАЙ САПАСЫН АРТТЫРУ

Ренато Бачиокки, Джулия Коста және Лидия Ломбарди

## 5.1 КІРІСПЕ

Каталитикалық метандау реакторынан шығатын газ ағыны табиғи газ торының сапа сипаттамаларына сәйкес келмейді. Табиғи газды желіге берер алдында апгрейдинг кезеңін орындау қажет. Көптеген жағдайларда, стехиометриялық газ қоспасы метандау реакторына берілген кезде, апгрейдинг конденсация мен кептірудің қарапайым сатысы болуы мүмкін, себебі су метаннан басқа реакцияның бірегей өзге өнімі болып табылады. Осы кітаптың 4-тарауында талқыланғандай, сутегі мен көміртегі оксидтерінің стехиометриялық қоспалары ( $H_2$ /CO, үштен асатын  $H_2$ / CO<sub>2</sub> мәні, төрттен асатын, тиісінше) «Lurgi», «Davy Process Technology» және «Haldor Topsoe» (TREMP® процесі) кәсіпорындарында, сонымен қатар электр энергиясын берудің кейбір конфигурациялары үшін типтік болып табылады.

Басқа процестерде H<sub>2</sub>/CO арақатынасын бейімдеу үшін су газын конверсиялау реакциясы кірісте, ал бір кезеңде метандаумен бірге, мысалы, PSI әзірлеген жалған сұйытылған қабатта метандау процесінде жүзеге асырылады. Бұл метандау қондырғысынан шығатын тазартылмаған СТГ көміртегі диоксидінің елеулі болуына әкеледі. Газдандыру секциясынан және/немесе кіре берістегі су газын конверсиялау секциясынан шығатын СО<sub>2</sub> температураның жоғарылауын басу үшін метандау блогындағы балласты газ ретінде пайдаланылады. Бұл VESTAS процесіне қатысты, «Foster-Wheeler»/Clariant немесе «GoBiGas» демонстрациялық қондырғысында қуаты 20 МВт<sub>СТГ</sub> (осы кітаптың 4 және 6-тарауын қараңыз). Барлық осы жағдайларда шикі СТГ құрамында метан, көмірқышқыл газы, су буы және сутегі болады. Сондықтан жаңарту бір мысал үшін талқылануы мүмкін, бірақ нәтижелер барлық осы процестер үшін әділ болады.

Бұл тарау метанның шығуын максималдау үшін дұрыс таңдалған жұмыс жағдайында жұмыс істейтін екінші буындағы биомассаны конверсиялау процестерінде алынатын синтетикалық табиғи газдың (СТГ) сапасын арттыру үшін қажетті бөлу процестерін зерттеуге және салыстыруға бағытталған. Бұл бөлім үшін екі технологиялық процесс қарастырылды: гюссингте пилоттық қондырғыда іске асырылатын жалған сұйытылған қабатта қысыммен кейіннен метанизациялаумен екі жалған сұйытылған қабатпен газдандырудың автоотермиялық процесс (8-тарауды қараңыз) және гидротермалды газдандыру/метандау процесі [1], ол осы кітаптың 10-тарауында егжей-тегжейлі талқыланады.

Әрбір технологиялық маршруттан алынған шикі СТГ-ның әдеттегі күтілетін құрамдастары 5.1-кестеде келтірілген. Биомассадан алынған СТГ табиғи газ желісіне құбырға беру ерекшелігіне сәйкес келетін, сондайақ 5.1-кестеде көрсетілген жағдайда берілуі мүмкін. Метан мен этан, әрине, СТГ-дағы ең құнды компоненттер болып табылады және оларды алу зиянды болуы мүмкін атмосфераға бақыланбайтын шығарындылардың алдын алу үшін, мысалы, метанның жоғары парникті әлеуетін ескере отырып жүзеге асырғанда (көмірқышқыл газына қарағанда 21 есе көп) маңызды. Климаттың өзгеру салдарын жұмсартуға бағытталған іс-әрекеттер шеңберінде өте таза көмірқышқыл газы (кем дегенде 95%) құнды өнім болуы мүмкін. Жақын болашақта көмірқышқыл газын сақтау орындары әзірленеді және көмірқышқыл газын сақтау орындарына арнайы құбырлармен тасымалдауға болады [2].

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым.

Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

Табиғи газ құбырының спецификациясын орындау үшін, сондай-ақ СТГ қосалқы компоненттерін жою қажет. Олардың ішінде ең маңыздысы су, сутегі және азот болып табылады. Іс жүзінде, СТГ-дан СО<sub>2</sub> алып тастау үшін бөлу процесін пайдаланған жағдайда, СТГ-дағы сутегі мен азоттың шоғырлануы шамамен 4%-ға дейін өседі, ал СН<sub>4</sub> тазалығы ең жақсы жағдайда 92% болады, бұл көрсетілген 96% тазалықтан айтарлықтай төмен. Бұдан басқа,  $CO_2/CH_4$  бөлгеннен кейін гидротермалдық бағыт үшін H<sub>2</sub> концентрациясы 8%-ға дейін артады деп күтілуде, бұл құбыр арқылы табиғи газ үшін белгіленген ең жоғарғы шектен едәуір жоғары. Бұдан басқа, екі маршрутта түзілетін СТГ негізінен пайдаланудың тиісті жағдайларында су буымен қанықтырылады (температура мен қысым); демек, оны құбыр көлігі үшін су конденсациясы температурасының талаптарына сәйкес болу үшін сусыздандыру қажет (5.1-кестені қараңыз). Іс жүзінде, үлкен қашықтыққа тасымалдау кезінде, егер су жойылмаса, жүйенің көлемді сыйымдылығының азаюына, сондай-ақ жұмыс қысымының артуына әқсы қақсы қасқа, әсіресе, СО<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>S газда болған жағдайда сусыздандыру қажет [3].

5.1-КЕСТЕ. (І) қысымдағы метанациямен алынған СТГ (Гюссинг), (іі) СТГ, гидротермалды газдандырудан алынған, (ііі) құбырға кіретін табиғи газ, (іv) сақтауға арналған көміртегінің қос тотығы (деректер [1] алынған).

Компонент	Ерекшеліктер (айн.%)			
	Гюссинг	Гидротермальді	Құбыр	Сақтау
CO <sub>2</sub>	36	28-60	<6	>95
CH <sub>4</sub>	57	40-70	>96	
H <sub>2</sub>	2,5	1-10	<5	
CO	0,10	0.1 - 1.0	<1	
Көмірсутектер	0,05	1–3	Көрсетілмеген	
NH <sub>3</sub>	ад./млн	микроэлементтер	Көрсетілмеген	
N <sub>2</sub>	2,50	0		
H <sub>2</sub> O	1,23	1–10	<60% П.В.	_

# 5.2 СТГ АПГРЕЙДИНГ ҮШІН БӨЛУ ПРОЦЕСТЕРІ

Жоғарыда талқыланғандай, құбырдың ерекшеліктеріне сәйкес болу үшін көміртегінің қос тотығын, суды, сутекті және ақыр соңында азотты алып тастау арқылы СТГ апгрейдинг жүргізу қажет. Бұл кем дегенде үш бинарлы бөлуді ескеру қажеттігін білдіреді: СН<sub>4</sub>/ СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub>О. Осы мақсаттар үшін қол жетімді бөлу процестері және олардың техникалық және экономикалық жүзеге асырылуы келесі параграфтарда қысқаша талқыланады. Айта кету керек, қазіргі уақытта метандалғаннан кейін СО<sub>2</sub> жою қажет өнеркәсіптік ауқымда СТГ өндірісінің бірнеше қолданулары ғана бар, СТГ өндеу үшін апгрейдингтің ең қолайлы әдістерін сипаттау және бағалау, мысалы, биогазды байыту сияқты СТГ-ға ұқсас газ ағындары негізінде орындалған басқа апгрейдингті қолдану үшін қол жетімді деректерге негізделген.

## 5.2.1 СО<sub>2</sub>/СН<sub>4</sub> көлемді сепарациясы

СН<sub>4</sub> және СО<sub>2</sub> көлемді сепарациясына процестің келесі нұсқаларының бірін қолдану арқылы қол жеткізуге болады: физикалық немесе химиялық сіңіру, мембраналық бөлу, адсорбциялық бөлу немесе төмен температуралы бөлу. Бөлудің ең тиімді нұсқасын таңдау СТГ-ны генерациялаудың барлық процесінде өңдеудің интеграциясын ескеретін егжей-тегжейлі техникалық-экономикалық оңтайландырудың нәтижесі болып табылады ([4] қараңыз), бұл бөлімде одан әрі зерттеу үшін ықтимал қолайлы бөлу процестерін алдын ала таңдауға көмектесетін кейбір жалпы түсініктер берілген.

5.2.1.1 Жұту арқылы сепарация. Көміртегі диоксидін еріткіштердің көмегімен технологиялық газ ағынынан айыру әр түрлі өнеркәсіптік қолдануларға, әсіресе мұнай-химия секторында коммерциялық нұсқа болып табылады [2]. Сіңіру әдетте көміртегі диоксидінің жоғары ерігіштігімен (физикалық сіңіру) сипатталатын еріткіштерді пайдалана отырып немесе көміртегі диоксидімен (химиялық сіңіру) әсер ете алатын сілтілі еріткіштердің көмегімен орындалады.

Алканоламиндердің су ерітіндісін пайдалана отырып химиялық абсорбция қазіргі уақытта табиғи газды тұзсыздандыру үшін айырудың эталондық процесі болып саналады: көміртегі диоксиді ерітіндімен немесе моноэтаноламин (MEA), диэтаноламин (DEA), не метилдиэтаноламин (MDEA) салыстырмалы төмен температурада (40-60°C) және қондырмалы абсорбциялық бағанадағы атмосфералық қысымда аминдер СО<sub>2</sub>-мен тиісті карбаматтар түзумен әрекет ететін газ ағынынан бөлінеді. Содан кейін пайдаланылған амин ерітіндісін будың көмегімен 100-140°С әдеттегі көрсеткіштерге дейін қыздырады, бұл бір жағынан аминдерді қалпына келтіруге, ал екінші жағынан - атмосфераға бөлінетін CO2 десорбациялауға мүмкіндік береді, бірақ CCS «Sleipner», «Snohvit» және «In-Salah» қондырғылары сияқты қолданылуы мүмкін немесе сақталады. СО, сіңіру қабілетінің жоғары болуына байланысты, сондай-ақ төмен парциалды қысым кезінде қазіргі уақытта эталондық процесс ретінде аминдермен бөлу ұсынылады, сондай-ақ түтін газдарынан көмірқышқыл газын ұстап қалу үшін, парниктік газдар шығарындыларын төмендетудің ықтимал нұсқасы ретінде ұсынылады [2]. Басқа ықтимал химиялық еріткіштер ыстық калий карбонаты мен аммиак қамтиды. Калий карбонатының ерітінділері жоғары қысымда (әдетте 1 МПа) және салыстырмалы жоғары температурада (> 100°С) көміртегі диоксидін сіңіреді, бұл бикарбонаттың иондарына бай ерітіндінің пайда болуына әкеледі. Реакцияны толығымен өзгертеді, тек сұйық ерітіндідегі қысымды лақтырып, бұл таза СО<sub>2</sub>-ді босатуға мүмкіндік береді, сонымен бірге карбонаттарды ерітіндіде қалпына келтіреді, олар СО, сіңіру кезеңіне қайтарылады. Ыстық калий карбонатына негізделген негізгі патенттелген процестер OP Benfield процесі және Catacarb процесі болып табылады. Бұл үрдістер СО, 210-345 кПа ең аз парциалды қысымда қолдану үшін коммерциялық жоспарда ұсынылады. UOP Benfield процесін 5-тен 35%-ға дейін қышқыл газ концентрациясы бар жалпы қысымды 10нан 120 бар-ға дейінгі диапазонда беру шарттары үшін қолдануды ұсынады [8]. Әртүрлі активаторлар үшін алынған калий карбонаты бар СО, бу сұйықтықты тепе-теңдігін салыстырмалы талдау бұл процесті 700 кПа жоғары СО, парциалды қысымдары үшін қолдануға мүмкіндік береді. Ыстық калий карбонатын қолданудың көпшілігі аммиак, сутегі және этиленоксидті өндіру қондырғыларында қышқыл газдарды бөлуге арналған [7]. Аммиак бастапқыда қоршаған орта температурасында жұмыс істейтін процестер үшін ұсынылды, яғни 20-25°С; жақында «Alstom» 0-ден 10°С-қа дейінгі температурада жұмыс істейтін салқындатылған аммиак процесін әзірледі [9]. Салқындатылған аммиак процесінің төмен температурасы СО, абсорбциясы сатысында аммиактың шығынын азайтуға мүмкіндік береді, бұл қоршаған орта температурасының негізгі кемшілігі болып табылады. Регенерация жоғары температурада (50-200°С) және қысымда (2-136 бар) жүреді, соңғысы бу фазасында аммиактың жоғалуын болдырмау үшін қажет [10]. Қолдану кезінде ұстау үшін түтін газдарының кейін жағу процесі салқындатылған аммиак төмендетуге мүмкіндік береді, энергия тұтынуды десорбере салыстырғанда энергияны процесін пайдалана отырып, су алканоламинов және тиімді пайдалану әлеуетті кем зиянды еріткіштер [10].

Физикалық жұтылу көптеген өнеркәсіптік қолдануларда СО, бөлу үшін, сондай-ақ метандау қондырғысының кіре берісіндегі қоспалармен бірге СО, жою үшін СТГ қондырғыларына арналған өнеркәсіптік бұрышта да қолданылады (сондай-ақ алдыңғы тарауларды да қараңыз). Бұл жағдайда еріткішке арналған СО, жүктеме қабілеті өңделетін газ ағынындағы CO2 парциалды қысымына байланысты болғандықтан, физикалық сіңіру жоғары жалпы қысым мен СО, концентрациясымен сипатталатын шикізат үшін өте қолайлы. Негізінен еріткішпен ерекшеленетін физикалық жұтуға негізделген бірнеше патенттелген процестер бар. Бұл Selexol процесі («Dow Chemical»), полиэтиленгликольдің диметил эфирлеріне (DMPEG) негізделген, Purisol процесі («Lurgi»), N-метил-2-пиролидонға (DMP) негізделген, rectisol процесі («Lurgi» және «Linde»), құрамында пропиленкарбонаты бар фтор негізіндегі салқындатылған метанол мен еріткіштерге негізделген. Химиялық еріткіштермен салыстырғанда физикалық еріткіштердің артықшылығы регенерация жойылуы тиіс химиялық байланыс жоқ болғандықтан, энергияға неғұрлым төмен қажеттіліктермен қол жеткізуге болады. Екінші жағынан, физикалық еріткіштер әдетте химиялық еріткіштер сияқты СО, жүктеу жылдамдығына жету үшін жоғары қысымды талап етеді. Мысалы, Selexol процесінің типтік жұмыс қысымы 313 К температурада 3 МПа құрайды, ал Rectisol процесінің қысымы 213-263 К температурада 8 МПа құрайды [12]. Selexol-re сілтеме жасай отырып, бұл еріткіштің СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub> (45-ке жуық) бойынша өте жоғары селективтілігі бар және 300-350 кПадан жоғары қышқыл газдың парциалды қысымдары үшін ұсынылады, бұл оны газдандыру қондырғыларында алынған синтез-газдан СО2 ұстау үшін өте қолайлы кандидат етеді. Selexol сондай-ақ СО<sub>3</sub>/СН<sub>4</sub> (шамамен 9) қатысты жеткілікті селективтілікке кепілдік береді, бұл СТГ сапасын арттыру үшін жарамды етеді [13].

**5.2.1.2 Мембраналармен айыру.** Мембраналардың сепарациясы мембраналардың селективті өткізгіштігінің қасиетіне негізделген [14], бұл мембраналық модульден шығатын пермеатты неғұрлым өткізбейтін компонентке байытуға мүмкіндік береді, ал ретентат аз өткізбейтін компонентпен байытылады.

Мембраналық материалдар көліктік механизм және құрамдас материалдың табиғаты сияқты екі негізгі өлшемге сәйкес жіктелуі мүмкін. Бірінші өлшемдерді ескере отырып, негізінен көлік механизмдерінің үш түрі бар: диффузия, еріту-диффузия және жеңілдетілген тасымалдау. Соңғы топта тасушылар деп аталатын (мақсатты молекулалардың жеңілдетілген тасымалдануына жауап беретін) тіркелген немесе ұтқыр болуы мүмкін. Екінші өлшемге сәйкес (яғни материалдар) мембраналар үш топқа бөлінеді: органикалық полимерлер, Органикалық емес мембраналар және аралас матрицасы бар мембраналар (MMM). Материалдардың қасиеттері мен таңдау өлшемдері туралы толық ақпаратты [15]-тен табуға болады.

Жақсы мембраналық материалдар жоғары селективтілігімен де, жоғары өткізгіштігімен де сипатталуы тиіс. Жоғары селективтілік жоғары таза өнімді алу үшін қажет, ал жоғары өткізгіштігі мембрананың ауданын және, демек, күрделі шығындарды азайту үшін қажет. Өкінішке орай, 5.1-суретте көрсетілгендей, полимерлік материалдар өткізгіштік пен селективтілік арасындағы жалпы ымырамен сипатталады, бұл Робсон жоғарғы шектерімен жақсы сипатталады [16].

Шыны тәрізді полимерлі мембраналар арасында целлюлоза коммерциялық ацетаты (СА) тазартылмаған табиғи газдан, сондай-ақ мұнайды күшейтілген өндіру кезеңі кезінде көмірсутегі қоспаларынан CO<sub>2</sub>-ге іріктеп алынатын мембрананың түрі болып табылады; алайда CA селективтілігімен де ( $\alpha = 21$ ), сондай-ақ Робсон жоғарғы шегінен алыс өткізгіштігімен де сипатталады [17]. (1 баррель =  $10^{-10}$  см<sup>3</sup> (STP) · см · см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> · см– Hg<sup>-1</sup>) сәйкесінше (5.1-суретті қайтадан қараңыз) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> селективтілігі және CO<sub>2</sub> үшін 30 және 10 баррельге дейін өткізгіштігі бар сәл жақсартылған сипаттамаларды ұсынады. Дегенмен, осы материалдардың екеуі де пайдалану процесінде өз сипаттамаларын жоғалтады. Мысалы, CA мембранасының нақты селективтілігі әдетте CO<sub>2</sub>-мен байланысатын материалдың пластификациясының ісінуі нәтижесінде 12-15-ге дейін төмендейді және өнімділіктің ұқсас жоғалуы коммерциялық полиимидті мембраналар үшін байқалады [16]. Функционалдық топтарды тігу немесе қосу селективтілік пен өткізгіштіктің арасындағы ымыраны агрессивті жағдайларда мембрананың тұрақтылығын арттыра отырып, тиімді жақсартатыны анықталды [16], [18].

Басқа балама бейорганикалық материалдарды ұсынады: цеолиттер, SAPO-34 [19], көміртекті молекулалық сит [20, 21], аралас матрицасы бар мембраналар [22] және жеңілдетілген тасымалдағыш мембраналары [23, 24]. Олар Робсон жоғарғы шегін еңсеру тәсілін қамтамасыз ете алады, бірақ олардың көпшілігі нақты пайдалану жағдайларында тұрақтылықтың төмендігінен немесе тым жоғары шығындардан коммерциялық қолдануға әлі дайын емес [25].

Процесс конфигурациясына келетін болсақ, бір мембраналық кезең әдетте талап етілетін тазалыққа және метанды ретентатта алуға қол жеткізе алмайды. Осы себеппен мембраналық сатылардың каскадын қолдану әдеттегі тәжірибе болып табылады, оларды әртүрлі конфигурацияларды пайдаланып біріктіруге болады [26]. Жақында үш конфигурация СТГ-дан CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> бөлу үшін үшін ең перспективалы ретінде анықталды: екі сатылы тұманға рециркуляция, үш сатылы тұманға рециркуляция және бір жалпы рециркуляциямен үш сатылы (5.2-сурет барлық зерттелген конфигурацияларды қысқаша баяндау үшін) [4].



**5.1-СУРЕТ.** СО<sub>2</sub>/СН<sub>4</sub> селективтілігі мен СО<sub>2</sub> өткізгіштігі арасындағы келісім. [16]-дан шығарылған. Ақпарат көзі: Винд 2004 [16]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.

**5.2.1.3 СО**<sub>2</sub> / **СН**<sub>4</sub> **жұтылу көлемді сепарациясы.** Адсорбциялық сіңіру таза СН<sub>4</sub> ағынын және жоғары таза СО<sub>2</sub> ағынын бір мезгілде алу үшін СН<sub>4</sub>/СО<sub>2</sub> ағынын бөлу мәселесін шешу үшін тиімді құрал болуы мүмкін. СН<sub>4</sub> / СО<sub>2</sub> қоспаларының бөлінуі активтендірілген көмір, цеолит 13Х, цеолит 5А, силикагель және металл-

органикалық каркастар немесе көміртекті молекулалық сит (CMS), клиноптилолиттер, титаносиликаттар, DDR-цеолиттер және SAPO-34 ретінде кинетикалық бақылау режимінде жұмыс істейтін адсорбенттер сияқты тепе-тең адсорбенттерді пайдалана отырып зерттелді. Екі жағдайда да ең жоғары ұстап тұратын қосылым (ауыр өнім, HP) CO<sub>2</sub> болып табылады, ал аз ұстап тұратын қосылым (жеңіл өнім, LP) CH<sub>4</sub> болып табылады.

Адсорбциялық сепарация әдетте айнымалы қысымды (PSA) адсорбция процесін пайдалана отырып қолданылады, ол адсорбция жоғары қысым кезінде жүзеге асырылатын циклдық процесс болып табылады және төмен қысым кезінде десорбция вакуум жағдайында (вакуумдық адсорбция, VSA) соңғы сатыны жүзеге асыра алады. PSA процесі десорбцияның стандартты конфигурациясында (Скарстром циклі), 5.3-суретте көрсетілген сызбалық бейнесі кең қолданылатын технология болып табылады, ол әдетте аз ұсталынатын заттарға (LP) бай таза газ ағынын алуға мүмкіндік береді, ал басқа ағын (HP) әдетте төмен тазалықпен сипатталады. Бұл цикл метанның көмегімен қарсы басуды, беруді (тазартылған метан жоғары қысым кезінде өнім түрінде алынады), адсорбентті ішінара регенерациялау үшін төмен қысым кезінде тұманға үрлеуді және соңғы өнімнен көмірқышқыл газын ығыстыру үшін метанның төмен қысымы кезінде тұманға үрлеуді қамтиды [28].



**5.2-СУРЕТ.** СТГ-дан СН<sub>4</sub>/СО<sub>2</sub> бөлу үшін мембраналық сепарация кезеңдерінің каскады. [4]-тен шығарылған. Ақпарат көзі: Бачиокки 2009 [4]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.



**5.3-СУРЕТ.** PSA «Skarstrom» стандартты циклінің сызбалық бейнесі. [28]-ден шығарылған. Ақпарат көзі: Кавенаги 2006 [28]. Американдық химиялық қоғамның рұқсатымен шығарылады.

PSA циклі «Skarstrom»  $CH_4/CO_2$  көлемді сепарация үшін қолданылған CMS пайдалану үшін 0,37-ден 0,04 МПа-ға дейінгі жұмыс қысымдарында 50/50 бастапқы қоспасын бөлу үшін қолданылған және өнімнің екі ағымында да 90%-дан жоғары тазалыққа жетті [29]. Цеолит негізіндегі CMS және PSA процестерін салыстыру жеңіл өнімнің ( $CH_4$ ) неғұрлым жоғары тазалығымен CMS–ді пайдалана отырып, сондай–ақ бірнеше жоғары өнімділікпен (сағ<sup>-1</sup> кг<sup>-1</sup> десорбентін беру) алуға болатынын көрсетеді, осыған қарамастан, салыстыру цеолитті процесте (0,034 МПа-мен салыстырғанда 0,03 МПа) салыстырғанда бірнеше төмен қысым (вакуум) кезінде CMS процесінің жұмысын есепке ала отырып жүргізіледі [29].

Бұл жағдайда жоғары қысым кезеңі 0,01-0,250 МПа, ал төмен қысым кезеңі – 0,01 МПа, сонымен қатар екі температура зерттелді, атап айтқанда 300 және 323 К. нәтижелер CH<sub>4</sub> тазалығының және шығару дәрежесінің сәйкесінше 73 -85% және 88-27% арасында [28] өте төмен мәнін көрсетті.

«Skarstrom» циклінің ішкі шектеуін жоғары жиілікке жетуде және метан шығару үшін 50/50 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> қоспасын бөлу үшін қысымда тегістеудің екі параллель сатысы қосылды, бұл PSA [30] алты сатылы цикліне алып келді; осылайша, 71,2% шығарып және 0,14 м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/ өнімділігі CMS-ті пайдалана отырып және 0,4

МПа және атмосфералық қысым арасындағы жұмыстарға қол жеткізілді. «Skarstrom» циклі және оның модификациялары жеңіл өнімнің жоғары тазалығына (CH<sub>4</sub>) қол жеткізуге мүмкіндік береді, бірақ, әдетте, ауыр компоненттің жоғары тазалығына (CO<sub>2</sub>) қол жеткізе алмайды.

PSA бес сатылы циклынан тұратын «Sircar» циклы (өнертапқыштың құрметіне аталған) бұл шектеуді жеңеді [31]. Бұл цикл стандартты «Skarstrom»циклынан шыққан. Енгізілген модификация, яғни ауыр өнімнің рециркуляциясы, негізінен PSA байытатын мүлдем басқа PSA конфигурациясымен бөлгіш PSA комбинациясын білдіреді. Осылайша, жеңіл компонент жуылады, сондай-ақ адсорбент қабатының порттарының көлемі ауыр компонентпен (CO<sub>2</sub>) байытылады. 5.4-суретте 13х цеолитті пайдаланып көрсетілген конфигурация CH<sub>4</sub> және CO<sub>2</sub> тазалығын шамамен CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> эквимолярлы қоспасынан бастап 99%-дан артық қамтамасыз етеді [31].



**5.4-СУРЕТ.** СН<sub>4</sub> және СО<sub>2</sub> өндіруге арналған «Sircar» бес сатылы циклінің сызбалық бейнесі. [31]-ден алынған. Ақпарат көзі: Набел 2003 [31]. «Спрингер» баспасының рұқсатымен шығарылды.

**5.2.1.4 Томен температурада сепарация.** CO<sub>2</sub> және CH<sub>4</sub> қайнау нүктелерінде негізделген сепарацияның бұл нұсқасы әдетте криогенді сепарация деп аталады. Бұл параграфта «криогенді» термині 120 К төмен температурада жұмыс істейтін процестерге қатаң түрде жататынын ескере отырып, төмен температуралы сепарацияға сілтеме жасайтын боламыз, ал CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> процестері әдетте осы көрсеткіштен жоғары орындалады [32].

СТГ жаңғырту үшін төмен температуралы сепарацияның мысалдары жоқ. Дегенмен, сепарацияның бұл нұсқасы биогаздан биометр өндіру үшін және алдын ала жағу процестерінде синтез-газдан  $CO_2$  ұстау үшін қолданылған. Бірінші жағдайда биогаз 8 МПа дейін қысылады және -45°С дейін салқындатылады, бұл  $CO_2$  конденсациясына мүмкіндік береді, оны одан әрі  $CH_4$  алу үшін бөлімшенің сатысына береді; метанмен байытылған биогаз, одан әрі -55°С дейін салқындатады, содан кейін кеңейтеді, бұл көміртегі диоксиді қатты түрде бөліп алуға және өте жоғары концентрацияға  $CH_4$  (97%) қол жеткізуге мүмкіндік береді. Бұл үдерістің пилоттық қолданылуы туралы Нидерландыда хабарланған [14].

Көмірді газдандыру немесе табиғи газды реформалау нәтижесінде алынатын синтез-газдан сутегін алу үшін  $H_2/CO_2$  төмен температуралы сепарациясы да жеткілікті жоғары жұмыс қысымын талап етеді.  $CO_2$ ұстаудың жоғары жылдамдығы (мысалы, 80%-дан жоғары) тек  $CO_2$  концентрациясы жоғары газ қоспалары үшін, кем дегенде 40%-дан жоғары болуы мүмкін екенін дәлелдеуге болады [32]. Бұл нәтижелер үш нүкте температурасына жақын, яғни 216,6 немесе -56,6°с қату температурасынан сәл жоғары жұмыс температурасы үшін алынған. Төмен температуралы бөлу айналмалы және жылдам бөлу немесе Дистилляция арқылы орындалуы мүмкін. Бірінші жағдайда газ алдымен -50-80°С температурада салқындатылады және/немесе сұйық  $CO_2$  микрондық мөлшерінің ұсақ тамшыларынан түтін шығатын газ тәрізді метаннан тұратын қоспаны түзеді. Синтез-газ баламасы ретінде 231-ден 261 К-ге дейінгі температурада жұмыс істейтін ректификациялық колоннада шамамен 5 МПа дейін қысылғаннан кейін бөлінуі мүмкін [34].

## 5.2.2 Басқа қосылыстар мен қоспаларды жою

Бұдан бұрын хабарланғандай, көмірқышқыл газы мен метанның концентрациясынан басқа, құбырға айдау ерекшеліктері тұрғысынан синтетикалық табиғи газ үшін сыни параметрлер су мен сутегінің құрамы (әсіресе

гидротермалды газдандыру жағдайында) болып табылады. Сонымен қатар, жаңартылған газдағы CH<sub>4</sub> мөлшерін арттыру үшін азотты жою қажет болуы мүмкін. Қазіргі уақытта табиғи газдан суды айыру үшін қолданылатын әдістерге, яғни сұйық кептіргіштермен абсорбциялауға, қатты кептіргіштермен адсорбциялауға және мембраналық сепарациямен [4] сәйкес келеді. CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> сепарация кезеңін орындау үшін таңдалған процесс түрі дегидратация процесінің жағдайын таңдауға әсер етуі мүмкін. Егер метанды бөлу үшін адсорбция қабылданған болса, өңдеу алдында суды алып тастау керек, өйткені ол адсорбенттердің көпшілігімен қатты кідіріп, осылайша олардың сыйымдылығын едәуір төмендетеді. Осындай шектеу CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> төмен температуралы сепарациясына қолданылады.

Бірінші типтегі процесске келетін болсақ, әдетте қолданылатын абсорбенттер кальций хлориді, литий хлориді және гликоль ерітінділерін қамтиды. Гликоль өте тиімді сұйық кептіргіш болып шықты, өйткені ол жоғары гигроскопиялык, будың төмен қысымына, қайнау температурасына және табиғи газдағы ерігіштікке ие. Табиғи газды дегидратациялау үшін табысты қолданылған гликолдің төрт түрі этиленгликоль (ЕG), диэтиленгликоль (DEG), триэтиленгликоль (TEG) және тетраэтиленгликоль (T4EG); ТЕG қолайлы таңдау болып табылады, өйткені ол ең тиімді еріткіш деп саналады [36]. 5.5-суретте көрсетілгендей, жоғары қысымдағы газдың ылғал ағыны торлы немесе қондырма колоннасында ТЕС құрғақ және салыстырмалы суық ерітіндісімен («күшті» деп аталатын) қарама-қарсы салмаққа байланысты. ТЕС дегидратация қондырғысын жобалау үшін анықталуы тиіс негізгі параметрлердің бірі дегидратордың жоғарғы бөлігіне түсетін күшті ерітіндідегі шығатын газдың ерекшеліктеріне сәйкес келуі үшін талап етілетін ТЕС ең аз концентрациясы болып табылады. Бұл мәнге жұмыс қысымы мен температурасы әсер етеді; атап айтқанда қысым жоғары болса, ТЕС талап етілетін концентрациясы соғұрлым төмен болады; температура жоғары болса, спецификацияға қол жеткізу үшін қажетті ТЕС концентрациясы соғұрлым жоғары болады. Сонымен қатар, жоғары қысым кезінде жұмыс дегидратордың қажетті ішкі диаметрін, сондай-ақ ТЕС циркуляциясының минималды жылдамдығын азайтуға мүмкіндік береді, бұл гликоль ерітіндісінің барабар таралуын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді [3]. Гликоль ерітіндісімен абсорбциялауға негізделген дегидратация процестерінің пайдалану кемшіліктеріне гликольдің жоғары концентрациясы мен төмен температурада ыдырау өнімдерінің және жоғары тұтқыр ерітінділердің түзілуі жатады, демек, айдау үшін қиын болуы мүмкін. Сонымен қатар, бұл процесс қоршаған ортаға зиянды әсер етуі мүмкін, себебі ұйымдаспаған шығарындыларға, топырақтың ластануына және сұйықтықты кәдеге жарату проблемаларына байланысты [36].



**5.5-СУРЕТ.** ТЕБ дегидратация процесінің сұлбасы. [3]-тен алынған. Ақпарат көзі: Гандидасан 2003 [3]. «Тэйлор және Фрэнсис» баспасының рұқсатымен шығарылды.

Катты кептіргіштер химиялық реакцияның, гидратталған қосылыстардың немесе адсорбцияның пайда болуы нәтижесінде газдардағы ылғалдың мөлшерін төмендетеді. Адсорбенттердің ең жиі қолданылатын түрлері алюминий оксидінің, белсендірілген көмірдің, молекулалық сүзгілердің («сит») және кремний диоксиді негізіндегі адсорбенттердің негізінде адсорбенттерді қамтиды [36]. РЅА немесе термиялық адсорбция (TSA) процесі арқылы газды кептіру әдеттегі тәжірибе болып табылады. Әдетте адсорбенттер ретінде NaX цеолиті (TSA, PSA) немесе алюминий оксиді (б қисық сызығы) үшін 297 К кезінде су адсорбциясының изотермдері (салыстырмалы ылғалдылыққа адсорбцияланған саны) көрсетілген. Цеолит суды өте қатты (изотерманың і түрі) адсорбциялайды, ал алюминий оксиді суды орташа (изотерманың IV түрі) адсорбциялайды. Демек, суды цеолиттен десорбциялау қиын және процесс өте қуатты болып табылады. Глинозем, екінші жағынан, төмен парциалды қысымда адсорбциялық қабілеті бар. РЅА кептіруге арналған судың оңтайлы адсорбенті NaX пен
алюминий оксиді арасындағы адсорбцияға ұқсас изотерманың І түрі (мысалы, 5.6-суретте қисық f) болуы тиіс. Өзгертілген белсендірілген көмір осы рөлді орындай алады. Шын мәнінде, с қисығында ұсынылған қарапайым белсендірілген көмірдің (СеСа) гидрофобты табиғаты полярлық оттегі топтарын жер бетіне енгізу жолымен өзгеруі мүмкін. F қисығы мыс ацетаты негізіндегі катализатордың қатысуымен HNO, 45% ерітіндісінде көміртекті қыздыру жолымен СеСа көміртегінің тотығуымен алынған І типті су адсорбциясының изотермасын көрсетеді [35]. Бірінші типті дегидратацияның талданатын процесімен салыстырғанда қатты кептіргіштердің адсорбциясы жұмыс жағдайларының кең ауқымында конденсацияның неғұрлым төмен температурасына қол жеткізуге мүмкіндік береді және газ ағынының шектелген жылдамдығын өңдеу үшін неғұрлым рентабельді болуы мүмкін. Сонымен қатар, бұл жүйелер тоттану және көбіктену мәселелерінен салыстырмалы түрде бос. Бұл жағдайда газ, сондай-ақ белгілі бір жұмыс уақытынан кейін регенерациялау қажет тығыздалған қабаты бар блоктың үстінен төменіне дейін ағады. Әдетте кіріс ылғалды газдың бөлігі (10%) регенерация сатысы үшін қолданылады. Бұл газ жылу алмастырғыш арқылы жіберіледі, 200-325°С дейін қызады және регенерацияны талап ететін қондырғыға жіберіледі. Жұмыс шарттарының конструкция немесе өңдеу параметрлеріне әсер етуіне келетін болсақ, газдың жұмыс температурасы кептіргіш қабықшасының қалыңдығына шамалы әсер етеді, бірақ құрғату үшін қажетті кептіргіштің массасына айтарлықтай әсер етеді. Газдың жұмыс қысымына келетін болсақ, оның артуы құрғату үшін қажетті кептіргіш салмағының 6 МПа қысымға дейін азайғанын көрсетті.



**5.6-СУРЕТ.** Адсорбенттердің әртүрлі типтеріне арналған таза су буының адсорбциясының изотермдері [35]. Ақпарат көзі: Сиркар 1996 [35]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.

Мембраналық технология табиғи газды сусыздандыру процесінің тағы бір алдамшы баламасы болып табылады. Мембраналық жүйелер көбінесе шағын ауданды алып жатыр, пассивті, қозғалатын бөліктері жоқ және гликольдің абсорбция жүйесін көрсететін қоршаған ортаға зиянды әсер етпейді. Су метан қарағанда конденсацияланатын (бұл әлдеқайда жоғары сыни температура немесе Леннард-Джонс температурасы көрсетеді), және осылайша, ол полимерлерде метан қарағанда жоғары ерігіштігі бар. Сонымен қатар, су молекулалары метан қарағанда аз және, демек, су әлдеқайда жоғары диффузиялық қабілеті бар. Демек, ерігіштіктің селективтілігі де, диффузияның селективтілігі де барлық полимерлерде метанның үстінде (сондайақ азот пен көмірқышқыл газының үстінде) судың өткізгіштігіне қатты әсер етеді. Алайда, полимерлердің түрлері, олар ең жоғары су өткізгіштікке ие, сондай-ақ Н<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> бойынша селективтілік мәндеріне ие, гидрофильді каучук полимерлері болып табылады [38]. Атап айтқанда, құрамында поли (этиленоксиді) бар блок-сополимерлер (PEO; Pebax® және PEO-PBT сияқты) азот (мысалы, [39]) сияқты тұрақты газдарды дегидраттау үшін айтарлықтай қызығушылық тудырады. РЕО құрамында сополимерлер бар деректер су буына арналған өте жоғары өткізгіштікпен (50 000 баррельден астам) және Н<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (5000 астам) бойынша селективтілікпен сипатталады. Сонымен қатар, Pebax® сополимерлері коммерциялық қол жетімді, бұл оларды өнеркәсіптік мембраналарда дайындау үшін жақсы кандидат етеді [38]. Бірақ қазіргі уақытта мембраналық жүйелер тек қана қуыстарды сусыздандыру үшін пайдаланылады [40]. Мембраналық жүйелерді бөлу тиімділігі осы жағдайда кездесетін пермеатқа беру қысымының қалыпты қатынасымен шектеледі, бұл мембрананың ауданына және метанның жоғары шығындарына жоғары талаптарға әкеледі [41]. Осы мәселені шешу үшін және мембраналар, Лин және бірлескен авторлардың негізінде дегидратацияның бәсекелес процесін әзірлеу ушін процестің әртүрлі конфигурацияларын талдап, құрғақ газ ағынын қолдану арқылы тұманға қарсы конструкция үрлеу ретінде табиғи газды сусыздандыру үшін ең перспективалы процесс болуы мүмкін екенін анықтады. Атап айтқанда, авторлар үлгілеу нәтижелерінің негізінде табиғи газ ағыны 1,5 м<sup>3</sup> (STP) с–1 1000-нан 100 сағатқа дейін сусыздануы мүмкін, мембрананың көлемі барлығы 120 м<sup>2</sup> және 0,78% мәні бар метанның әлеуетті жоғалуы мүмкін екендігін мәлімдеді, бұл гликоль дегидраторларының көмегімен (метанның 1%-ға жуық шығыны) қол жеткізгеннен әлдеқайда төмен екендігін анықтады.

Сутегі және азот сияқты басқа қоспаларды жоюға қатысты, табиғи газды сепарациялау үшін PSA қолдану жөніндегі қазіргі уақытта жарияланған жұмыстарда екі негізгі компоненттен, атап айтқанда  $CH_4$  және  $CO_2$ -ден тұратын модельдік жүйелерде орындалған эксперименталдық нәтижелер туралы хабарлайды. Қоспалардың проблемасын қозғайтын кейбір ерекшеліктердің бірі таза  $CH_4$  және  $CO_2$  өндірісі үшін қоқыс биогазын пайдалану болып табылады [31].  $CH_4$ -тен  $CO_2$  жаппай сепарациясы үшін таңдалған процесс PSA Sircar [42] (5.4-суретте көрсетілген) циклы болып табылады және 5.2.1.3-кіші бөлімде қаралады. Процесс қоқыс газындағы негізгі қоспаларды, яғни суды, азотты және хлорланған көмірсутектерді сепарациялау үшін модификацияланған. Бұл зерттеуде су және көмірсутектер алдымен TSA блогында жойылады. TSA кейін көлемді  $CH_4 / CO_2$  бөлу үшін PSA блогы пайдаланылады, және соңында метаннан азотты бөлу үшін PSA екінші блогы енгізіледі. Процесс сұлбасы 5.7-суретте көрсетілген.



**5.7-СУРЕТ.** Қоқыс газын ыдырату үшін көп сатылы адсорбциялық процестің принципті сұлбасы [31]. Ақпарат көзі: Набел 2003 [31]. «Спрингер» баспасының рұқсатымен шығарылды.

H<sub>2</sub> қоспалардан тазарту жиі ғылыми әдебиетте қарастырылады. Әдетте, H<sub>2</sub> қоспаның негізгі қосындысы болып табылады. Мысалы, 80/20 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> қоспасы үшін PSA процесі қарастырылды, онда белсендірілген көмір H<sub>2</sub> үстінде CH<sub>4</sub> селективті адсорбциясы үшін пайдаланылады [43]. 50/50 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> газ қоспасының бөлінуі белсендірілген көмірде Донг пен Янг жұмысында жарияланды. Бұл жұмыста PSA бірнеше конфигурациялары үлгіленіп, олардың тиімділігі салыстырылды. Қарастырылатын негізгі процесс келесі циклдық кезеңдерден тұрады:

- 1. Келесі кезеңде пайда болатын Н, беру немесе бөлігінің көмегімен қабатты басу.
- 2. Н2 түзілетін жоғары қысыммен адсорбция.
- 3. Жоғары қысыммен СН<sub>4</sub> тазарту немесе параллель ағын бойынша қысымды азайту.
- 4. Қарсы үрлеу.
- 5. Төмен қысымды сумен тазалау.

Соңғы екі сатыда метан пайда болады, содан кейін қабат келесі цикл үшін қалпына келтіріледі [44]. 1 кезеңде қарастырылған екі түрлі конфигурация үшін алынған нәтижелер  $H_2$  тазалығы  $H_2$  бөлінуін арттыру кезінде монотонды азайғанын көрсетті, ал CH<sub>4</sub> тазалығы екі жағдайда да артады (және оның қалпына келуі азаяды). Алайда,  $H_2$  алу дәрежесі кезінде,  $H_2$  қысымын арттыруды пайдалана отырып, PSA процесінде алынған  $H_2$  тазалығы беру қысымын жоғарылатуды қолданғанға қарағанда әрдайым жоғары. Ақыр соңында, қысымды арттыру сатысында қолданылатын CH<sub>4</sub> газ тазалығына елеулі әсер етпеді. 3 кезеңде сыналған екі нұсқаға келетін болсақ, CH<sub>4</sub> тазарту  $H_2$  және CH<sub>4</sub> өнімдерінің жоғары тазалығына әкеледі, сонымен қатар CH<sub>4</sub> шығару дәрежесі шамамен 35-95% диапазонында болады.

Соңғы зерттеулерде мембраналық технология көмегімен H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> және N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> бөлінуі қарастырылды. H<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> сепарациясына арналған зертханада арнайы дайындалған полимерлі адсорбент пен полимерлі байланыстырғыш бар гетерогенді мембраналардың қолданылуын тексерді. Бұл мембраналардың H<sub>2</sub> өткізгіштігі 10-13-тен 10-12 моль Па<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup> диапазонында болды, ал СН өткізгіштігі шамамен екі рет төмен болды. Гетерогенді мембраналардың селективтілігі 3-тен 120-ға дейін өзгереді. Н<sub>2</sub> өткізгіштігі мен селективтілігі газ қоспасындағы H<sub>2</sub> санының артуымен артып, температурамен азайды. Қорыта айтқанда, жоғары диффузиялық ағын және өткізгіштігі полимерлі адсорбент бар гетерогенді мембраналарда байқалды және цеолит толтырылған мембраналармен салыстырғанда жоғары селективтілік анықталды. N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> бөлінісіне келетін болсақ, Локхандвал мен бірлескен авторлар [46] метан арқылы селективті еніп, азот (композиттік каучук полимерлері) ұстап тұрады немесе азот арқылы селективті еніп, көмірсутекті ұстап тұрады (композиттік шыны тәрізді полимерлер). Метанселективтік мембраналар көптеген қолдану үшін қолайлы болды. Алайда, селективтілік мембрананың кез келген түрі үшін қалыпты болып шықты, сондықтан азоттың құрамы төмен газ тәрізді өнім алу үшін көп сатылы немесе көпэтапты мембраналық жүйелер қажет. Алайда құрамында 4-8 мол бар бастапқы газ үшін. азоттың % (СТГ сияқты), сепарацияның қажетті шығуларын алу үшін қарапайым екі сатылы модуль блогын қолдануға болады. Бұл жүйеде қысым арқылы берілетін газ мембрананың беті арқылы өтеді, ал азотта тамақтанатын пермеат қайтадан қысым астында болады. Бұл процесс метан алудың 85%-дан астамына жетуге мүмкіндік береді [46].

#### 5.3 АЙЫРУДЫҢ ІРІКТЕЛГЕН НҰСҚАЛАРЫН ТЕХНИКАЛЫҚ ЭКОНОМИКАЛЫҚ САЛЫСТЫРУ

Бұдан бұрын талқыланғандай, СТГ апгрейдинг көлемді  $CO_2/CH_4$  бөлуді және басқа компоненттерді жоюға бағытталған тазартудың бірнеше кезеңдерін қоса алғанда, айырудың әр түрлі кезеңдерін талап етеді. Осы тарауда жасалған шолу әр түрлі процестер СТГ апгрейдингіне қажетті сепарацияның әр түрлі кезеңдеріне қолданылады деп болжайды. Қазіргі уақытта апгрейдингің әртүрлі нұсқаларын салыстырмалы зерттеу жоқ. СТГ апгрейдингінің түрлі қол жетімді технологияларымен байланысты энергия қажеттілігі туралы бірнеше құжаттар ғана бар, бірақ олар көлемді  $CO_2 / CH_4$  бөлумен шектелген. Атап айтсақ, Гуо және басқалар [47] шикі синтетикалық табиғи газдан физикалық сіңіруді қолдана отырып, көмірқышқыл газын алу үшін 566 МДж т<sup>-1</sup>  $CO_2$  энергия қажеттілігі көрсетеді, Гасснер және басқалар. [4] мембрананы бөлу үшін 620 МДж т<sup>-1</sup>  $CO_2$  ретінде қарастырады. Біздің білуімізше, адсорбциялық бөлу үшін мұндай көрсеткіш жоқ. Дегенмен, биогаздан  $CO_2$  жою үшін энергия тұтыну аминдермен химиялық абсорбция үшін 275 МДж т<sup>-1</sup>  $CO_2$  қарсы PSA үшін 459 МДж т<sup>-1</sup>  $CO_2$  құрады [47].

Оның орнына термиялық газдандыру процестері нәтижесінде алынған биогаз немесе синтетикалық газ апгрейдингі үшін сепарацияның әртүрлі нұсқалары және осы шығыстарға байланысты қосымша деректер бар. Бірінші нұсқаға келетін болсақ, ферментациядан табиғи газ торының сапасына дейінгі биогаз апгрейдингіне арналған түрлі технологияларға шолу келтірілген [14], экономика басқа көздерде де қарастырылады [48, 49], бірақ тұжырымдар қондырғылар ауқымында үлкен айырмашылықтарға және жылу интеграциясының мүмкіндіктеріне байланысты СТГ өндірісіне тікелей көшірілуі мүмкін емес.

Жылу газдандыруға келетін болсақ, біздің ойымызша, екінші буынды СТГ-ға жақынырақ, осы тарауда қарастырылған, Чандел мен Уильямс технология [50] СТГ-да көмірді қайта өңдеу қондырғысы үшін синтезгазды тазалау жүйесі жинақтайтын жабдықтардың жалпы шығынының 15,8%-ын құрайтынын мәлімдейді. Олар сондай-ақ физикалық жұтылу арқылы бөлінген (бұл жағдайда физикалық жұтылу көмірді газдандырудың жоғары қысымына байланысты әбден барабар болып көрінеді), бұл көмір түріне байланысты БТЕ<sup>-1</sup> үшін 8,42– 9,53 млн \$ (яғни МВт үшін 21-24 евро · сағ<sup>-1</sup>) сомасына алып келеді. Бұл шығындар басқа әдеби көздерге қатысты өте оптимистік болып көрінсе де, сол авторлар СТГ құнының көмір бағасына тәуелділігін қалай көрсетеді: көмір бағасының 100%-ға өсуі СТГ құнын 12.5-18.8%-ға арттырады. Олар сондай-ақ, егер бөлінген СО, ССS байланысты болса, СТГ өндірісінің бағасы 23-26 Еуро МВтч<sup>-1</sup> болады деп болжайды.

Энергетикалық технологиялардың ұлттық зертханасы [51] сонымен қатар, көмірдің әр түрлі түрлерінен СТГ өндірісінің өзіндік құнын есептеу туралы хабарлайды, СО<sub>2</sub> бөлімі үшін физикалық жұтуды пайдалана отырып, қуаты 500 МВтт газ генераторына кіруге сілтеме жасап, ССЅ жоқ жағдайда 48-53 евро МВтч<sup>-1</sup> және ССЅ бар 53-58 евро МВтч<sup>-1</sup> диапазонында 48-53 евро МВтч<sup>-1</sup> құрайды.

Толық ақпаратты мембраналарды пайдалануға негізделген жаңғырту секциясына арналған үш түрлі мүмкіндіктерді қызықты салыстыратын, ССЅ-пен қатар РЅА-мен бірге, ССЅ-сыз, кіріс синтез-газдың сол құрамынан бастап және 100 МВт-қа жылу енгізілетін газдандырғышты ескере отырып, моноэтаноламин (МЕА) абсорбциясы көрсетілген Аламия жұмысында [52] табуға болады. Бұл жағдайда РЅА процесі ең аз күрделі салымдарға ие, бұл ретте жыл сайынғы күрделі салым жылына 5 млн еуроны құрайды, негізінен ССЅ болмауынан, ал басқа екі шешім сәл қымбатырақ, жылына 5,8 млн еуро<sup>-1</sup> жуық. Аламия (2010) [52] сондай-ақ жаңартудың үш секциясына арналған жалпы жылдық шығындарды есептей отырып, электр энергиясының құнына қатысты жасалған жорамалдарға байланысты мембранаға арналған жыл сайынғы шығындар жылына

10,7–12,2 млн еуро<sup>-1</sup> құрайтынын көрсетеді; PSA жылдық құны 8,1–8,9 млн еуро<sup>-1</sup> құрайды; MEA жұтуға арналған жыл сайынғы шығындар 9,1-9,8 млн еуро<sup>-1</sup>.

Сонымен бірге, Хейн мен Харви апгрейдинг, PSA және MEA секциясының мембраналарын есепке ала отырып, кіріс атмосфералық газдандырғыштың 100 МВт-қа арналған кесінді қалдықтарынан СТГ өндірісіне жалпы инвестициялық және эксплуатациялық шығындарды бағалайды. Газдандыру секциясының құнына салым негізгі капиталға салынған инвестициялардың жалпы көлемінің 13-тен 22%-ға дейін түрленеді және мембрананың жағдайы үшін ең төмен болып табылады. СТГ–ға үлестік өндірістік шығындар тиісінше 104,4–105,5 Еуро МВтч–1 МЕА үшін 108,1–110,5 евро МВт · с<sup>-1</sup> с және ССЅ жоқ, PSA үшін тиісінше С және ССЅ жоқ мембраналар үшін 112,9-ға дейін құрайды.

Сонымен қатар Гасснер мен Марешал лигноцеллюлозды биомассадан СТГ өндірісінің құнын бағалайды, әртүрлі технологиялар мен физикалық сіңіру, PSA және мембраналар сияқты СО2 жоюдың кейбір таңдалған процестерін орнатуға интеграциялаудың түрлі тәсілдерін пайдалана отырып. Олар ТМД–ның меншікті өндірістік өзіндік құнын шамамен 76-107 евро МВтч<sup>-1</sup> 20 МВт кірісінде жылу қуаты үшін есептейді, ал МВт · сағ<sup>-1</sup> үшін 59-97 евро 150 МВт және одан жоғары жылу қуаты ауқымында.

Гасснер және т. б. мембраналарды қолдану арқылы СТГ өндірісінің өзіндік құнын есептейді, бұл шамамен ССЅ-сыз 103 евро МВтч<sup>-1</sup> және ССЅ-пен 107 евро МВтч<sup>-1</sup> береді. Бұл жағдайда авторлар ұстап қалатын СО<sub>2</sub>ге қосымша шығындар электр энергиясының құнына байланысты және 15-40 Еуро т<sup>-1</sup> ауқымында жататынын көрсетеді.

Алайда, СО<sub>2</sub> жою әдістерінің бірін таңдау кезінде мембраналар мен PSA пайдалану шығындары электр энергиясының нарығына қатты тәуелді екенін ескеру керек, ал жұтылған жағдайда олар электр энергиясының бағасына іс жүзінде тәуелді емес.

Осылайша, көмірден СТГ өндірісі оның биомассадан өндірісінен арзан деп саналады және СО<sub>2</sub> жою әдісін таңдау өндірістің соңғы құнына тек аз ғана (4-8%) әсер етеді. . Бұдан басқа, аластатылған СО<sub>2</sub> ұстап қалу туралы шешім биомасса жағдайында бірнеше пайыздық тармаққа (1-4%) және тас көмір жағдайында сәл артық (9-10%) ұлғайта отырып, СТГ өндірісінің түпкілікті құнына шектеулі әсер етеді. Электр энергиясының бағасы, СО<sub>2</sub> шығарындылары квоталарының сауда сызбасы және квота бағасы, шикізат бағасы немесе қондырғы мөлшері сияқты сыртқы шарттар СО<sub>2</sub> жоюдың таңдалған әдісіне қарағанда соңғы құнға үлкен әсер етеді.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] CCEM. Second Generation biogas. New Pathways to efficient use of Biomass. Final Report. Swiss Competence Center for Energy and Mobility, Zurich; 2012.
- [2] IPCC. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change/Cambridge University Press, Cambridge, UK; 2005.
- [3] Gandhidasan P. Parametric analysis of natural gas dehydration by a triethylene glycol solution. *Energy Sources* **25**(3): 189–201; 2003.
- [4] Gassner M, Baciocchi R, Maréchal F, Mazzotti M. Integrated design of a gas separation system for the upgrade of crude SNG with membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48(9): 1391– 1404; 2009.
- [5] Eiken O, Ringrose P, Hermanrud C. Lesson learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In-Salah and Snohvit. *Energy Procedia* 4: 5541–5548; 2011.
- [6] Kothandaraman A. *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA; 2010.
- [7] Chapel DG, Mariz CL, Ernest J. *Recovery of CO2 from Flue Gases: Commercial Trends.* Paper 340 at the Annual Meeting of the Canadian Society of Chemical Engineering, Saskatoon, Canada; 1999.
- [8] UOP. UOP Benfield Process. Benfield Process; 2008. www.virtu-media.com/what\_we\_ do/multimedia/ gasprocessing/Flash/pdfs/Techsheets/Benfield\_Process.pdf (accessed 15 December 2015).
- Kozak F, Petig A, Morris E, Rhudy R, Thimsen D. Chilled ammonia process for CO2 capture. *Energy Procedia* 1: 1419–1426; 2009.
- [10] Darde V, Thomsen K, van Well WJM, Stenby EH. Chilled ammonia process for CO2 capture. *Energy Procedia* 1: 1035–1042; 2009.
- [11] Gupta M, Coyle I, Thambimuthu K. CO2 Capture Technologies and Opportunities in Canada. Strawman Document for CO2 Capture and Storage (CC+ S) Technology Roadmap. First Canadian CC + S Technology Roadmap Workshop, 18–19 September 2003. CANMET Energy Technology Centre Natural Resources, Calgary,

Alberta, Canada; 2003.

- [12] Chen WH, Chen SM, Hung CI. Carbon dioxide capture by single droplet using Selexol, Rectisol and water as absorbents: A theoretical approach. *Applied Energy* **111**: 731–741; 2013.
- [13] UOP. UOP Selexol Technology for Acid Gas Removal. UOP, New York; 2009. http:// www.uop. com/?document=uop-selexol-technology-for-acid-gas-removal&download=1 (accessed 15 December 2015).
- [14] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass and Bioenergy* 35: 1633–1645; 2011.
- [15] Sridhar S, Smitha B, Aminabhavi TM. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes A review. *Separation and Purification Reviews* **36**: 113–174; 2006.
- [16] Wind JD, Paul DR, Koros WJ. Natural gas permeation in polyimide membranes. *Journal of Membrane Science* 228: 227–236; 2004.
- [17] Bhide B, Voskericyan A, Stern S. Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas. *Journal of Membrane Science* **140**(1): 27–49; 1998.
- [18] Koros W. Mahajan R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *Journal of Membrane Science* **175**(2): 181–196; 2000.
- [19] Li S, Martinek JG, Falconer JL, Noble RD. High-pressure CO2/CH4 separation using SAPO-34 membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44**(9): 3220–3228; 2005.
- [20] Ismail A, David L. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. Journal of Membrane Science 193(1): 1–18; 2001.
- [21] Hagg M, Lie J, Lindbrathen A. Carbon molecular sieve membranes A promising alternative for selected industrial applications. *Advanced Membrane Technology* **984**: 329–345; 2003.
- [22] Chung TS, Jiang, LY, Li Y, Kulprathipanja S. Mixed matrix membranes (MMMs) com- prising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science* **32**: 483–507; 2007.
- [23] Zou J, Ho WSW. CO2-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol). *Journal of Membrane Science* **286**: 310–321; 2006.
- [24] Li Y, Chung T, Kulprathipanja S. Novel Ag+ -zeolite/polymer mixed matrix membranes with a high CO2/CH4 selectivity. *AICHE Journal* **53**(3): 610–616; 2007.
- [25] Baker R. Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**(6): 1393–1411; 2002.
- [26] Qi R, Henson M. Optimization-based design of spiral-wound membrane systems for CO2/CH4 separations. Separation And Purification Technology 13(3): 209–225; 1998.
- [27] Santos MPS, Grande CA, Rodrigues AE. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. Effect of recycling streams in pressure swing adsorption design. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 50: 974–985; 2011.
- [28] Cavenati S, Grande C, Rodrigues A. Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption. *Energy and Fuels* **20**(6): 2648–2659; 2006.
- [29] Kapoor A, Yang R. Kinetic separation of methane carbon dioxide mixture by adsorption on molecular-sieve carbon. *Chemical Engineering Science* **44**(8): 1723–1733; 1989.
- [30] Kim MB, Bae YS, Choi DK, Lee CH. Kinetic separation of landfill gas by a two-bed pressure swing adsorption process packed with carbon molecular sieve: Nonisothermal operation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(14): 5050–5058; 2006.
- [31] Knaebel K, Reinhold H. Landfill gas: From rubbish to resource. *Adsorption Journal of the International Adsorption Society* **9**(1): 87–94; 2003.
- [32] Berstad D, Anantharaman R, Neksa P. Low temperature CO2 capture technologies Applications and potential. *International Journal of Refrigeration* **26**: 1403–1416; 2013.
- [33] Brouwers JJH, Kemenade JJP. Condensed Rotational Separation to Upgrade Sour Gas. Proceedings of the The Sixth Sour Oil and Gas Advanced Technology (SOGAT) Conference, Abu Dhabi, April 28–May 1. pp. 35–39; 2010.
- [34] Berstad D, Neksa P, Giovag GA. Low-temperature syngas separation and CO2 capture for enhanced efficiency of IGCC power plants. *Energy Procedia* **4**: 1260–1267; 2011.
- [35] Sircar S, Golden T, Rao M. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* 34(1):1–12; 1996.
- [36] Gandhidasan P, Al-Farayedhi A, Al-Mubarak A. Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy* **26**(9): 855–868; 2001.
- [37] Wunder JWJ. How to design a natural-gas drier. Oil and Gas Journal 60(32): 137–148; 1962.
- [38] Lin H, Thompson SM, Serbanescu-Martin A, Wijmans JG, Amo KD, Lokhandwala KA, Merkel TC. Dehydration

of natural gas using membranes. *Part I: Composite membranes. Journal of Membrane Science* **413**/**414**: 70–81; 2012.

- [39] Potreck J, Nijmeijer K, Kosinski T, Wessling M. Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX® 1074. *Journal of Membrane Science* **338**: 11–16; 2009.
- [40] Baker RW, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**: 2109–2121; 2008.
- [41] Lin H, Thompson SM, Serbanescu-Martin A, Wijmans JG, Amo KD, Lokhandwala KA, Low BT, Merkel TC. Dehydration of natural gas using membranes. *Part II: Sweep/countercurrent design and field test. Journal of Membrane Science* 432: 106–114; 2013.
- [42] Sircar S, Koch WR, Van Sloun J. Recovery of Methane from Landfill Gas. US Patent 4 770 676; 1988.
- [43] Waldron W, Sircar S. Parametric study of a pressure swing adsorption process.
- Adsorption Journal of the International Adsorption Society 6(2): 179–188; 2000.
- [44] Doong S, Yang R. A Comparison of gas separation performance by different pressure swing adsorption cycles. *Chemical Engineering Communications* **54**(1/6): 61–71; 1987.
- [45] Hradil J, Krystl V, Hrabánek P, Bernauer B, Kočiřík M. Heterogeneous membranes based on polymeric adsorbents for separation of small molecules. *Reactive and Functional Polymers* **61**(3): 303–313; 2004.
- [46] Lokhandwala KA, Pinnau I, He Z, Amo KD, DaCosta AR, Wijmans JG, Baker RW. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment. *Journal of Membrane Science* 346: 270–279; 2010.
- [47] Guo W, Feng F, Song G, Xiao J, Shen L. Simulation and energy performance assessment of CO2 removal from crude synthetic natural gas via physical absorption process. *Journal of Natural Gas Chemistry* 21: 633–638; 2012.
- [48] Patterson T, Esteves S, Dinsdale R, Guwy A. An evaluation of the policy and techno- economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. *Energy Policy* **39**: 1806–1816; 2011.
- [49] Browne J, Nizami AS. Thamsiriroj T, Murphy JD. Assessing the cost of biofuel production with increasing penetration of the transport fuel market: a case study of gaseous biomethane in Ireland. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 4537–4547; 2011.
- [50] Chandel M, Williams E. *Synthetic Natural Gas (SNG): Technology, Environmental Implications, and Economics.* Climate Change Policy Partnership, Duke University; 2009.
- [51] National Energy Technology Laboratory. *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants. Volume 2: Coal to Synthetic Natural Gas and Ammonia.* DOE/NETL, Washington, D.C.; 2011.
- [52] Alamia A. Thermo-Economic Assessment of CO2 Separation Technologies in the Framework of Synthetic Natural Gas (SNG) Production. Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden; 2010.
- [53] Heyne S, Harvey S. Impact of choice of CO2 separation technology on thermo-economic performance of Bio-SNG production processes. *International Journal of Energy Research* 26: 45–47; 2013. DOI: 10.1002/er.3038.
- [54] Gassner M, Maréchal F, 2009. Thermo-economic process model for thermochemical production of synthetic natural gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy* **33**: 1587–1604; 2009.

6

# СҮРЕКТЕН ӨНДІРІЛГЕН СТГ – «GOBIGAS» ЖОБАСЫ

Йорген Хельд

#### 6.1 ШВЕЦИЯДАҒЫ БИОМЕТАН

Швецияда электр энергиясын өндіру секторының декарбонизациясының, сондай-ақ көлік секторындағы қазбалы отынды ауыстырудың күшті саяси ерік арқасында көлік үшін отын ретінде биометанға қызығушылық өте үлкен. Электр энергиясын өндіру [1] Швецияда 2012 жылы, негізінен гидроэнергетика мен атом энергетикасы басым, бұл 6.1-суретте көрсетілген.

Табиғи газ желісі Швециядан оңтүстік-батысқа қарай шектелетіндіктен, биометанның екі параллель әзірлемесі болды. Табиғи газ желісіне қол жетімділігі бар аудандарда биометр табиғи газ инфрақұрылымының артықшылықтарын құбыр және СТГ май құю станцияларын бөлу тұрғысынан пайдаланды. 2012 жылы биогаз Швецияның оңтүстік-батысындағы сегіз түрлі учаскеде табиғи газ желісіне айдалды. Газ желісіне қолжетімділігі жоқ аудандарда жергілікті биогазды жаңғырту және жақын маңдағы сығылған биогаз станцияларын биометрмен қамтамасыз ету қисынды болар еді. Швецияда биогазды қайта өңдеу бойынша 55 қондырғы бар. Соңғы өңдеу өндіріс балансы мен дамушы және өсіп келе жатқан нарықтағы сұраныс тұрғысынан проблемаларға тап болды. Автожанармай құю станцияларының желісімен байланысы жоқ көпшілік СТГ-ға резервтік ретінде, ал болашақта жағылған биогазға сүйенуі тиіс. Көптеген басқа елдерден айырмашылығы Швециядағы табиғи газдың дистрибьюторлары жаңғыртылатын метанға оң қарайды, нарықтың өсуін белсенді қолдайды және оның дамуына жауапкершілік алады. Дегенмен, Швециядағы биогаздың 70%-дан астамы сарқынды суларды тазарту станцияларында және бірлесіп ашыту қондырғыларында өндіріледі.



**6.1-диаграмма.** Швецияда электр энергиясын өндіру 2012 жылы 163 ТЖЖЖ құрады. Электр энергиясының экспортын алып тастағанда 20 ТВт-ны құрады. Электр энергиясын өндіру көп немесе аз дәрежеде көмірсізденеді, өйткені өнеркәсіптік қарсылық және ЖЭО негізінен биомассаға негізделген.

Швециядағы барлық жаңғыртылған биогаз көлік құралдары үшін отын ретінде тікелей немесе іс жүзінде «жасыл» газ қағидаты бойынша пайдаланылады. «Жасыл» газ қағидаты жағылған табиғи газда жұмыс істейтін көлік құралын құюға мүмкіндік береді және биогаздың осындай саны табиғи газ желісіне кіретін жағдайда табиғи газға құйылатын болады. Бұл биометан нарығын дамыту үшін маңызды қадам, өйткені СТГ-да жұмыс істейтін көлік құралының иесі қолданыстағы май құю станциясы биогаз қондырғысына қосылмағанына немесе

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым.

Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

қосылмағанына қарамастан, биогаз салығынан (энергия мен көміртегі диоксиді салығын есептемегенде) босатудан пайда ала алады.

Нарықтың басқа қозғаушы күштері газ моторлы автомобильдер үшін жеңілдіктерге салықты 40 пайыздық төмендету, жаңартылатын газ энергиясы саласында жаңа технологияларды көрсетуді қолдау және көң негізінде биогаз өндірісін қолдаудың жаңа сызбасы болып табылады. Бұдан бұрын парник газын шығаруды қысқарту бойынша іс-қимылдарға инвестициялық қолдау көрсетілді, бұл биогаз жобалары үшін де, СТГ-да жұмыс істейтін көлік құралдары үшін автожанармай құю станцияларын салу үшін де инвестициялық қолдау үшін де тиімді. Бірнеше муниципалитеттер биогазда жұмыс істейтін автомобильдер үшін тегін тұрақ ұсынды, ал Үкімет биогазды пайдалана алатын автомобиль сатып алған жағдайда 10 000 Швед кронасына (шамамен 1100 евро) жеке тұлғаларды қолдады. Бірнеше онжылдықтар бойы Үкімет түрлі ұлттық бастамалар мен бағдарламалардың көмегімен биогаз саласындағы ауқымды зерттеулер мен әзірлемелерді қолдады.

Бұл әрекеттердің барлығы 6.2 және 6.3-суретте көрсетілгендей, көлік секторларындағы биометан нарығының өсуіне алып келді.

Алайда, автомобиль отыны ретінде пайдаланылатын жаңғыртылған биогаз саны ұдайы артып келеді, соңғы бірнеше жыл ішінде биогаз өндірісі айтарлықтай тұрақты болып қалып отыр және жылына 1,4–1,6 ТВтч құрайды. Бұл көлік құралдары үшін отын ретінде жаңартылатын және пайдаланылатын өндірілетін биогаз үлесінің артуына әкеледі. Қоқыс газ тазартылмайды, жаңартылмайды және Швецияда көлік құралдары үшін отын ретінде пайдаланылмайды, тіпті бұл техникалық мүмкін болса да. Негізгі себеп органикалық материалды сақтауға 2005 жылдың 1 қаңтарынан бастап тыйым салынғаны, ал өндіру деңгейі 6.1-кестеде көрсетілгендей төмендейді. Сонымен қатар, қоқыс газы дәстүрлі биогазда әдетте болмаған әртүрлі қоспалардың жоғары деңгейін қамтуы мүмкін.

Іс жүзінде, жаңартылатын биогаз үлесі шегіне жеткен сияқты және өсіп келе жатқан нарықты қамтамасыз ету үшін биометр өндірісі бойынша қуаттарды ұлғайту қажеттілігі бар. Лигноцеллюлозды шикізатты газдандыру және метандау сияқты жаңа субстраттар мен өндіріс технологиялары, әсіресе, оның аумағының 70% дерлік орманмен жабылған Швеция сияқты ел үшін үлкен қызығушылық тудырады [8].



**6.2-ДИАГРАММА.** Швециядағы табиғи газ бен биогазға арналған қоғамдық автожанармай құю станцияларының саны. Сонымен қатар, 2013 жылдың соңында автобустар мен ауыр жүк көліктеріне арналған 58 жабық жанармай құю станциясы болды.



**6.3-ДИАГРАММА** Автомобиль отыны ретінде өткізілген биогаз және табиғи газ көлемі, млн.м<sup>3</sup>. Биогаз 2006 жылы автомобиль отыны ретінде табиғи газдан асып түсіп, содан бері алда келеді.

#### 6.1-КЕСТЕ. Көлік құралдары үшін отын ретінде пайдаланылатын биогаз үлесі [2, 4–7].

	2008	2009	2010	2011	2012
Биогаздың жалпы өндірісі [GWh]	1359	1363	1387	1473	1589
Қоқыс салатын газ [GWh]	369	335	296	270	254
Жағылатын газ [GWh]	195	135	112	115	165
Қоқыс тастайтын және жағылатын газды есепке алмағанда биогаз өндірісінің жалпы көлемі [GWh]	795	893	979	1088	1170
Биогаз автомобиль отыны ретінде сатылады [GWh] <sup><i>a</i></sup>	327	410	574	729 <sup>b</sup>	808
Көлік құралдары үшін отын ретінде пайдаланылатын биогаз үлесі (қоқыс тастайтын және жағылатын газды есепке алмағанда) [%]	41	46	59	67	69

<sup>*а*</sup> сатылған биогаз саны Швецияның статистикалық басқармасынан алынған, www.scb.se.

<sup>*b*</sup> Бұл сандарға автомобиль отыны ретінде пайдаланылатын импортталатын биогаздың шағын көлемі енгізілген.

Швецияда целлюлоза – қағаз өнеркәсібінің арқасында биомассаның көп мөлшерін тасымалдауға арналған логистика жақсы дамыған және биомассада жұмыс істейтін ТЭЦ 100 МВтт-дан астам қуаттылығымен сирек емес.

# 6.2 ГЕТЕНБУРГТЕ «GOBIGAS» ЖОБАСЫН ҚҰРУДЫҢ ШАРТТАРЫ МЕН АЛҒЫШАРТТАРЫ

Гетеборг муниципалитетіне толығымен тиесілі «Gothenburg Energy» биометрді болашақ отынның ең маңызды жаңартылатын түрлерінің бірі ретінде қарастырады және үлкен артықшылық-бұл бөлу қолданыстағы (табиғи) газ желісі арқылы жүзеге асырылуы мүмкін.

Go BiG as жобасының мақсаты екі бөліктен тұрады:

- 1. Газдандыру және метандау жолымен орман қалдықтарынан био-СТГ алу мүмкіндігін көрсету.
- 2. Жаңартылмалы және бейтарап CO<sub>2</sub> биометандағы өсіп келе жатқан қажеттілікті қамтамасыз ете алатын зауыт салу.

Жергілікті жағдайлар көптеген жағдайларда тиімді.

- Жақын маңдағы порт пен темір жол арқылы шикізат үшін жақсы логистика бар. Порт теңізге де, Гета-Эльв өзеніне де тасымалданатын шикізатты қабылдай алады. Венерн орман ландшафтында орналасқан және целлюлоза-қағаз өнеркәсібі мен орман өсіру зауыттарының бірнеше жағалауы көлдің жағасында орналасқан.
- Биоотынның көп мөлшері қолданыстағы ыстық сумен жабдықтаудың орталық жүйесі арқылы алаңда өңделеді.
- Учаске табиғи газ желісіне (4 және 35 бар), сондай-ақ орталықтандырылған жылумен жабдықтау жүйесіне қол жеткізе алады.
- Өндірілетін биометр көлік секторына арналған, ал Гетеборг ауданы май құю станциялары тұрғысынан жақсы дамыған; аймақтық және Ұлттық СТГ нарығы қарқынды өсіп келеді.

GoBiGas жобасының тарихы 2005 жылы биогаз өндіру үшін газдандыру технологиясын алдын ала зерттеуден басталды. Мақсаты 100 000 автомобильді отынмен қамтамасыз ете алатын қуаты 100 MBт ірі электр станциясын салу болып табылады. Технологияны түсіну үшін алғашқы пилоттық зерттеу, кейіннен ықтимал шешімдерді бағалау нақты шешімді тандағанға дейін жүргізілді. 2007 жылы Gothenburg Energy Chalmers CFB қазанын қалпына келтіруді қаржыландырды, ол құны 13 миллион швед кронасы (шамамен 1,4 миллион евро), қуаты 2-4 MBт жанама газ генератормен толықтырылды. Газификаторды «MetsoPower» компаниясы қойды, ал монтаждау рекордтық қысқа мерзімде аяқталды. Алғашқы өлшеу науқаны құрылыс басталғаннан кейін алты айдан кейін ғана өткізілді. Тәуекелді барынша азайту үшін GoBiGas жобасын екі бөлікке бөлу шешілді, алдымен коммерциялық өлшемдегі екінші қондырғы кейінгі аз демонстрациялық қондырғы (20 MBт). Жобаның бірінші бөлігі 2009 жылдың 25 қыркүйегінде Швед энергетикалық агенттігінен қаржыландыру алды, ал Еуропалық Комиссияның мемлекеттік көмекке мақұлдауы 2010 жылдың 14 желтоқсанында алынды. Гетеборг энергетикалық кеңесі жобаны екі күннен кейін, 2010 жылдың 16 желтоқсанында іске асыруға шешім қабылдады. 6.4-суреттегі зауытты Швед Энергетика министрі Анна Карин Хат 2014 ж.12 наурызда ашты.



**6.4-СУРЕТ.** Ауадан жақында салынған GoBiGas зауытына (жасыл ғимарат), бар орталық су жылытқышқа жақын. Сурет 2014 жылдың 4 маусымында веб-камерамен жасалды және веб-сайттан жүктеп алынды www.gobigas.se ескерту. «Gothenburg Energy» рұқсатымен шығарылды.

# 6.3 ТЕХНИКАЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ

GoBiGas газдандыру учаскесін «MetsoPower» компаниясы жеткізеді және «Repotec» компаниясымен лицензияланады. «Haldor Topsoe» газды тазалау технологиясын жеткізуші болып табылады. Құрылыс және монтаждау бойынша жұмыстарды ЕРСМ (Инжиниринг, сатып алу, құрылысты басқару) Jacobs басқарды. Газдандыру технологиясы Вена техникалық университетінің профессоры Герман Хофбауэр әзірлеген және коммерциялық негізде «Repotec» арқылы жүзеге асырылған тұжырымдамаға негізделген. Газдандыру технологиясы Австрия, Гюссингтегі қуаты 8 МВт зауытта сынақтан өтті. Гюссинг зауыты 200 жылы салынған және 90 000 сағаттан астам жұмыс жинады. 2009 жылы биоСТГ өндірісі еуропалық биоСТГ жобасы аясында Гюссинг зауытында көрсетілді. Жылжымалы ағын PSI әзірленген және СТU арқылы коммерциализацияланған 1 МВт жасанды қабаты бар метандау реакторына бағыттады. Алынған биоСТГ жеңіл автомобильдер үшін автомобиль отыны ретінде сәтті пайдаланылды. «Gothenburg Energy» командасы жалған жағылған қабатта метандауды орнату жұмысына қатысты, және бұл жақында көрсетілген технология басталқыда GoBiGas қондырғысында таңдау үшін фаворит болды. Алайда, әр түрлі технологияларды бағалау кезінде «Gothenburg Energy» өзін жақсы көрсеткен және күшті жеткізушілерге ие технологияларды пайдалануды шешті. Әр түрлі нұсқалар бағаланып, Haldor Topsoe-дан TrEMP метандау технологиясы анықталды. GoBiGas жобасының бірінші бөлігінің техникалық деректері 6.2-кестеде келтірілген.

6.2-КЕСТЕ. Техникалық деректер [9]. Хельда Дж.Деректері. (Редактор) «1-ші халықаралық газ энергиясы технологиялары бойынша конференциясының» материалдары. Техникалық деректер [9]. Дж. жүргізілген деректер (редакторы). ISBN 978 91 981149 04. Renewable Energy Technology International AB, 2014.

GoBiGas – БІРІНШІ БӨЛІМ	
GoBiGas – БІРІНШІ БӨЛІМ	
Отын көлемі [МВтт]	32
Биометандық сыйымдылық [МWбио СТГ]	>20
Орталық жылыту [ГВтч /год]	50
Электр энергиясын тұтыну [МВт]	3
Тұтыну [МВт]	0.5
Операциялық сағат [сағ/год]	8000

Бастапқыда сүрек пеллеттері шикізат ретінде пайдаланылады, бірақ мақсаты орман қалдықтарына өту болып табылады. Азот іске қосу кезінде отын беру кезінде инертті газ ретінде пайдаланылады, бірақ қалыпты жұмыс кезінде бөлінген көмірқышқыл газы пайдаланылады, GoBiGas opharyдың оңайлатылған принципті сұлбасы 6.5-суретте көрсетілген. Газ генераторы (1) 850 °C кезінде жұмыс істейді, ал жану камерасы (2) - 930 °C кезінде жұмыс істейді. Жартылай коксты қабат материалымен бірге жартылай кокс жағатын жану реакторына ауыстырады. Жартылай коксты қабат материалымен бірге ол жағылатын жану реакторына ауыстырады. Жартылай коксты қабат материалымен бірге ол жағылатын жану реакторына ауыстырады. Тазартылмаған синтез-газ (3) синтез-газ салқындатқышында сүзгіге түсер алдында шамамен 180°С температураға дейін салқындатылады (4). Гудрондар (шайыр) RME (5) газ тазалағышында бөлінеді және пайдаланылған RME-мен бірге жану камерасына ауыстырылады. Осылайша, гудрондардағы энергия және пайдаланылған MБ жылу түрінде қалпына келтіріледі. Қалған гудрондар белсендірілген көмір (6) қабатымен алынады. Төрт қабат кезекпен жұмыс істейді және қаныққанда олар бумен қалпына келтіріледі. Шикі синтез-газ аралық салқындатумен (7) алты сатылы компрессорда 16 бар қысымда болады. Этилен сияқты қанықпаған көмірсутектер көміртектің шөгуін және жылжымайтын қабаты бар кейінгі катализаторлардың дезактивациясын тудыруы мүмкін. Синтез-газда этилен көлемінің 2,5%-ға дейін табылды және бұл жақсы жұмысты қамтамасыз ету үшін ескеру қажет.



6.5-СУРЕТ. Gobigas орнатудың принципті оңайлатылған сызбасы.

GoBiGas қондырғысында қанықпаған көмірсутектер, ең алдымен этилен және меркаптандар мен тиофендер сияқты органикалық күкірті бар қосылыстар олефиндер (8) гидрогенизаторында гидрацияланады. Этилен, метилмеркаптан және этилмеркаптан үшін сутектендіру реакциялары:

$$C_{2}H_{4} + H_{2} \rightarrow C_{2}H_{6}$$

$$CH_{3}SH + H_{2} \rightarrow CH_{4} + H_{2}S$$

$$C_{2}H_{5}SH + H_{2} \rightarrow C_{2}H_{6} + H_{2}S$$

Карбонилсульфид COS (9) гидролизерінде төмендегіге сәйкес гидролизденеді

$$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2$$

COS гидролиздер алюминий оксидінен жасалған тасымалдағыштағы калий карбонаты негізіндегі хлорды сіңіру катализаторымен толықтырылған.

Амин скрубберінде (10) көмірқышқыл газымен шамамен 50% H<sub>2</sub>S жойылады. Амин скруббері BaSF-тан, қалған күкірт 0,1сағ / млн дейін ZnO (11) қабаты арқылы жойылады. H<sub>2</sub>/Co қатынасын реттеу үшін синтез-газдың бөлігі (12) ығысады. Одан әрі синтез-газ алдын ала метандау сатысынан өтеді (13), содан кейін көміртектің қалған диоксиді 0,1% дейін екі сатылы аминді скрубберде шығарылады (14). Соңғы бетондау төрт тізбекті метандау реакторында қозғалмайтын қабаты бар (15) болады. Содан кейін газды цеолиттер арқылы кептіреді және 5 бар болған кезде «Swedegas» компрессорлық станциясына жеткізеді, онда био-СТГ беру желісіне берер алдында 35 барға дейін қысымда болады.

# 6.4 ТЕХНИКАЛЫҚ СҰРАҚТАР ЖӘНЕ АЛЫНҒАН САБАҚТАР

Жаңа технологияларды ауқымды көрсету техникалық белгісіздіктермен байланысты және GoBiGas бірыңғай жағдай болып табылмайды. Синтез-газ салқындатқышын бітеп тастайтын жоғары құрамды шайырмен проблемалар болды, бұл өз кезегінде бірнеше рет ажыратуға әкелді. Алдымен қабат материалына, зәйтүн, каталитикалық белсенді болу үшін қосымша уақыт қажет деп болжалды, бірақ мәселе әлі де қалды, соңында мәселе қабат материалына қоспаларды қосу арқылы шешілді.

# 6.5 Мәртебесі

2014 жылдың көктемінде шайырдың жоғары құрамы бар проблемалар шешілді, және газификатор жақсы сападағы синтез-газын сәтті жасады (6.3-кестені қараңыз). 2014 жылдың тамыз айына дейін газ генераторының жалпы жұмыс уақыты шамамен 1000 сағатты құрайды. Метандау 2014 жылдың күзінде іске қосылады деп күтілуде, оның ішінде өндірілген био-СТГ электр беру желісіне енгізу.

# 6.6 Тиімділігі

GoBiGas жобасының бірінші бөлігінде мақсаты 20 МВтБиоСТГ масштабындағы технологияны дәлелдеу және өнімділік мақсатын тексеру болып табылады. Бұл мақсаттарға ~ 65% деңгейінде биомассаны және биогазды пайдалану тиімділігі, ~ 90% деңгейінде жалпы тиімділік және жылына 8000 сағ қондырғыны пайдалану қабілеті кіреді.

# 6.7 РЕНТАБЕЛЬДІЛІК

2005 жылдан бастап жобалау ұйымын құруға, алдын ала зерттеулерге, бағалауларға және т.б. байланысты барлық шығыстарды қоса алғанда, GoBiGas қондырғысының құны шамамен 165 миллион еуроны құрайды. GoBiGas орнату осындай ауқымда коммерциялық болмайды деп күтілуде және қосымша шығындар тәжірибе алу және операциялық маржаны ұлғайту мақсатында артық немесе габаритті емес жүйелерге жұмсалады. Орнату демонстрациялық платформа болып саналатындықтан, ол көптеген өлшеу нүктелерінде өлшеуіш аспаптармен едәуір дәрежеде жабдықталған. Қосымша сақтық шаралары қабылданды. Құрылыс кезеңінде алаңда бір уақытта 400-ден астам адам жұмыс істеді және елеулі авариялар туралы хабарланбаған.

()		··· ·		
6.5 <b>Кесте</b>	азланлырулан	кеиінгі к	упғак негізлегі	газ курамы
0.0 10010	таздандырудан	Kennin i K	the second secon	ras it pampie

Компонент	Көлем %
CH <sub>4</sub>	8–9
H <sub>2</sub>	38–40
cō	22–23
CO <sub>2</sub>	23–25

#### 6.8 ПЕРСПЕКТИВАЛАР

GoBiGas жобасының бірінші сатысы сияқты өнеркәсіптік ауқымдағы объектілерге инвестициялар сенімді нығайту, тәжірибе алу және одан әрі дамыту мен оңтайландыру үшін платформаны қамтамасыз ету үшін маңызды және қажетті қадам болып табылады. Әлеуетті инвестор негізінен технология жұмыс істейтінін, оның сенімді болып табылатындығын, күтілетін тиімділікке қол жеткізбегенін және коммерциялық масштабта қондырғыларды енгізбестен бұрын одан әрі жақсартуды қажет ететіндігін білуі тиіс. Мұндай инвестициялар 100 миллион еуродан асып жатқанын назарға ала отырып, Био-СТГ қоғамдастығы «Gothenburg Energy»-дің күш салуы арқылы ұтады. GoBiGas жобасының осы бірінші кезеңінде мақсаты технологияны дәлелдеу және тексеру болып табылады. Жобаның екінші кезеңі қуаттылығы 80-100 МВт болатын коммерциялық қондырғының қатысуымен Био СТГ ner 300 еуропалық бағдарламасы аясында қаржыландырылды.

20 МВт Био СТГ масштабында технологияны дәлелдей отырып, толық коммерциялық кәсіпорынға қол жеткізу үшін іргетас қаланады. Таңдалған технология ұлғаю әсерінен ұтады, демек, 80-100 МВт Био СТГ екінші орнату үшін нақты инвестициялық және пайдалану шығындары айтарлықтай төмендейді деп күтілуде.

GoBiGas жобасымен қатар Чалмерс технологиялық университетімен ынтымақтастықта бірнеше даму жобалары жүзеге асырылады. Сынақ зертханалық қондырғыларда, сондай-ақ қуаты 2-4 МВт Чалмерс жанама газификаторында жүргізіледі. Газ тазартуды жақсартуға көп күш жұмсайды және зерттеулер мен әзірлемелердің негізгі бағыттарының бірі риформингтің химиялық циклімен байланысты. «Gothenburg Energy» Чалмерс технологиялық университетімен, Берлин техникалық университетімен және жаңартылған энергия көздерінің халықаралық технологиясымен ынтымақтастықта газды тазартудың осындай тұжырымдамасын әзірлеу үшін EraNET BESTF (болашақты қолдайтын биоэнергетика) бағдарламасы шеңберінде қаржыландыруды алды.

#### АЛҒЫС

Автор Ингемар Гуннарссон мен Ларс Андерсонға, «Gothenburg Energy», GoBiGas зауытына ақпараттық оқу сапары үшін, сондай-ақ құнды үлесі, пікірлер мен талдаулар үшін алғыс білдіргісі келеді.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Swedish Energy agency. *Energy in Sweden 2013* (in Swedish). ET 2013:22, Swedish Energy agency, Sweden; 2013.
- [2] Swedish Energy agency. *Production and Utilization of Biogas, Year 2012* (in Swedish). ES 2013:07, Swedish Energy agency, Sweden; 2013.
- [3] IEa Bioenergy. *Foz do Iguacu*. Country reports, IEa Bioenergy Task 37 Energy from Biogas. IEa Bioenergy, Brazil; 2014.
- [4] Swedish Energy agency. *Production and Utilization of Biogas, Year 2008* (in Swedish). ES 2010:01, Swedish Energy agency, Sweden; 2010.
- [5] Swedish Energy agency. *Production and Utilization of Biogas, Year 2009* (in Swedish). ES 2010:05, Swedish Energy agency, Sweden; 2010.
- [6] Swedish Energy agency. *Production and Utilization of Biogas, Year 2010* (in Swedish). ES 2011:07, Swedish Energy agency, Sweden; 2011.
- [7] Swedish Energy agency. Production and Utilization of Biogas, Year 2011 (in Swedish). ES 2012:08, Swedish Energy agency, Sweden; 2012.
- [8] Held J. *Small and Medium Scale bioSNG Production Technology.* renewtec report 001:2013, ISSN 2001-6255, renewable Energy Technology International aB, Lund, Sweden; 2013.
- [9] Held J. (ed.) *Conference Proceedings of the First International Conference on Renewable Energy Gas Technology.* ISBN 978-91-981149-0-4. Renewable Energy Technology International aB, Lund, Sweden; 2014.

# 7

# ЭНЕРГИЯНЫ ГАЗҒА ТҮРЛЕНДІРУ ПРОЦЕСІ: ТАБИҒИ ГАЗ ЖЕЛІСІНДЕ ҚАЛПЫНА КЕЛЕТІН ЭНЕРГИЯНЫ СО<sub>2</sub>/ Н<sub>2</sub> ҚОЗҒАЛМАЙТЫН ҚАБАТЫН МЕТАНДАУ АРҚЫЛЫ САҚТАУ

Михаэль Шпехт, Йохен Бреллохс, Фолькмар Фрик, Бернд Штюрмер және Ульрих Цубербюлер

# 7.1 ӨЗЕКТІЛІГІ

#### 7.1.1 «ZSW жаңартылатын отын жолдары» тарихы

Күн энергиясы мен сутегін зерттеу орталығы (ZSW) 1980 жылдардың соңынан бастап қайта жаңартылатын отын, атап айтқанда метанол, метан және сутегі өндірісі саласында жұмыс істейді. Пилоттық қондырғылар отын өндірудің келесі жолдары үшін салынды:

- 1. Энергиядан метанолға: СН<sub>3</sub>ОН электролиттік Н<sub>2</sub> және СО<sub>2</sub>-ден;
- 2. Биогаздан метанолға: биометанның бумен конверсиясы арқылы СО негізіндегі синтез-газдан СН, ОН;
- 3. Биогаздан газға: мембраналық бөлу арқылы биогаздан СН.;
- 4. Биомассадан газға: CH<sub>4</sub> биомассаның петль карбонатын пайдалана отырып газдандыру арқылы CO негізіндегі синтез-газдан;
- 5. Газға энергиядан (P2G®): Н<sub>2</sub> және СО<sub>2</sub> электролиттен СН<sub>4</sub>.

Әр түрлі маршруттардың жалпы мақсаты энергияны сақтау, энергия беру, энергиямен жабдықтау және көлік үшін көміртегі негізінде жаңартылатын отын түрлерін өндіру және пайдалану болып табылады. Бұл мақаланың басты назарында Р2G<sup>®</sup> процесі.

#### 7.1.2 «Energiewende»<sup>1</sup> мақсаты

«Energiewende» неміс термині жаңартылатын электр энергиясын өндіруге ғана емес, сонымен қатар жылу тұтынушылары мен мобильді құрылғылар үшін тұрақты энергиямен жабдықтауға да қатысты. Біздің энергетикалық жүйемізді трансформациялаудың мақсаты жаңартылатын энергия көздерімен (ЖЭК) тұрақты және қауіпсіз толық жабдықтау болып табылады. Жел энергиясы мен күн энергиясы ауытқыған болса да, соңғы энергия - электр энергиясы, жылу және отын - ЖЭК артығын пайдалану шектеусіз және ысырапсыз үнемі жүзеге асырылуы тиіс. Бұл дегеніміз, бір жағынан, ЖЭК-тің шектеулі ұсынысы кезінде сұраныс жабылуы тиіс, ал екінші жағынан, төмен сұраныс кезінде ЖЭК-тің артық болуы пайдаланылмаған болып қалмауы тиіс. Сондықтан ЖЭК-тің қауіпсіз және тұрақты толық жеткізілімі энергияны барабар сақтаусыз және регенеративтік отынды (сутегі мен көміртегі негізіндегі отын) қамтамасыз етпеген жағдайда табысты болмайды.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> нем. Энергетикалық бұрылыс

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

### 7.1.3 «Энергия және көміртегі негізіндегі отын» мақсаты

Электр және көміртегі негізінде отынның тұрақты өндірісі елеулі қиындық болып табылады. Болашақтың энергетикалық жүйесі, сондай-ақ ұтқырлықтың белгілі бір салалары үшін (мысалы, алыс қашықтыққа жүк тасымалдау, әуе қозғалысы, кемелер қозғалысы үшін), химия өнеркәсібі үшін (мысалы, пластмассалар) және электр энергиясын өндіру саласындағы алмастырылмайтын қосымшалар үшін (мысалы, табиғи газ энергияны маусымдық сақтауды алмастырады) көміртекті отынды (С отынын) талап етеді. Демек, мақсат энергетикалық жүйені декарбонизациялау емес, тұрақты, бейтарап СО<sub>2</sub> – Энергетикалық жүйе болып табылады. Көміртегі көзі ретінде биомассадан көміртегі негізіндегі отынның шығымын максималдау үшін электролиттік сутекті пайдалану көп перспективалы мүмкіндік болып табылады.

# 7.1.4 «Р2G» мақсаты

Электр энергиясын газға түрлендірудің бастапқы анықтамасы метан және/немесе сутегі сияқты, оны табиғи газдың қолданыстағы инфрақұрылымында сақтау және оны әртүрлі уақытта секторларды әртүрлі пайдалану үшін қол жетімді ету мақсатында (қайта жаңартылатын) электр энергиясын (қайта жаңартылатын) газға түрлендіруге бағытталған. ЖЭК негізіндегі энергия жүйесінде Р2G® аса маңызды қолданылуы:

- 1. ЖЭК ұзақ мерзімді сақтау, мысалы, фотоэлектрлік энергияның/жел энергиясының флуктуралаушы артықтарынан;
- 2. Электр энергиясының кіріс тұтынуы және өндірілген энергия жеткізгішін қайта айырбастау арқылы энергия жүйесінің кіріс автоматты берілуі есебінен энергия жүйесін тұрақтандыру;
- 3. Электр желісінен газ желісіне энергияны ішінара беру;
- 4. Бір жерде ауыстыруға болмайтын ұтқырлық үшін экологиялық таза отын өндіру («СН<sub>4</sub> мобильділік» нарығына шығуды қысқа мерзімді іске асырумен, орта мерзімді перспективада «Н<sub>2</sub> мобильділік « және ұзақ мерзімді перспективада сұйық көмірсутектерді ұсынумен, мысалы, әуе қозғалысы үшін).

Энергия жүйесі мен газ желісін екі бағытты қосу мүмкіндігі энергияны бөлу және сақтау үшін қолданыстағы желілерді пайдалана отырып, электр, жылу және отынды пайдалана отырып, жүйелерді тұрақты энергиямен жабдықтауға біріктіру болып табылады.

#### 7.1.5 «Метандау» мақсаты

Метан синтезі үшін реактордың тұжырымдамасын әзірлеу кезінде ең маңызды мақсаттар реактордағы температураны реттеу және алмастырушы табиғи газды өндіру үшін CO<sub>2</sub> және электролиттік H<sub>2</sub> шығару өнімдерін конверсиялау жылдамдығын барынша арттыру болып табылады. Әдетте, CO негізіндегі синтез-газ құрамында CO жоқ газды бөлу үшін емес, метандау үшін пайдаланылады. Мұнда негізгі назар 2013 жылға қарай 6000 кВт қуаты бар зауытта тез өнеркәсіптік енгізуге бөлінді. Бұл «Etogas GmbH» құрылыс компаниясы тарапынан «Audi AG» автокөлігінің өндірушісі үшін «электрондық газ қондырғысын»салуды қамтиды. Мақсаты метанда жұмыс істейтін көлік құралдарын пайдалану арқылы тұрақты ұтқырлық болып табылады.

# 7.2 ОТЫН ТҰЖЫРЫМДАМАСЫ ҮШІН ЭНЕРГИЯ: КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ СУТЕКТІ (БИОГЕНДІ) БІРЛЕСІП ПАЙДАЛАНУ

С негізінде жаңартылатын отын түрлерін өндіру үшін ұзақ мерзімді перспективада қол жетімді көміртектің регенеративті көздері ауадан және су айдындарынан биомассаны және  $CO^2$  дегенді білдіреді. Болжамды тығыздығы 500 кг / м<sup>3</sup> және көміртегі құрамы 50 мас. % құрғақ биомассаның, 1 м<sup>3</sup> 250 кг концентрацияланған көміртекті береді. Салыстыру үшін, ауамен тасымалданатын көміртегі қатты жағылған; көміртегі құрамы 400 сағ. / млн. v құрайды, ауаның бір стандартты текше метрі жағылған газ тәрізді  $CO_2$  түрінде тек 0,0002 кг көміртекті құрайды. Ауа мен су қоймаларынан концентрацияланған  $CO_2$  шығару жағу салдарынан энергияның көп шығынын талап етеді.

Демек, биомассаның біздің энергетикалық жүйемізді қайта құру үшін өмірлік маңызы бар. Биомасса – көміртегі бар жалғыз жаңартылатын энергия. Дегенмен, биоэнергетикалық әлеуеттердің тұрақты қолжетімділігі шектеулі және өсірілген биомасса жағдайында тамақ өнімдерін өсірумен тікелей бәсекелеседі. ЖЭК, биомасса

тұрақты және қауіпсіз толық жабдықтауды қамтамасыз ету үшін болашақта энергия көзі ретінде емес, көміртегі көзі ретінде қарастырылуы тиіс. Биомасса ең алдымен көміртегі негізінде отынға деген болашақ қажеттіліктерді жабу үшін қажет.

Биомассаның элементтік құрамына байланысты дәстүрлі түрлендіру процестерін пайдалана отырып, көміртегі негізінде көміртегінің 100% отынға түрлендіру үшін жарамсыз. Алайда отынның максималды шығуына жету үшін көміртектің жоғары тиімді конверсиясы өте маңызды. Көміртегі негізінде жоғары тиімді отын өндіру үшін жаңа өндірістік процестер ғана емес, сонымен қатар биомассаның шектеулі ресурстарын «жаңғырту» (көміртекті конверсиялау дәрежесін арттыру есебінен энергетикалық қамтуды кеңейту) талап етіледі. Электролиз нәтижесінде сырттан келіп түсетін сутегімен бірге биогаз алу және биомассаның термохимиялық конверсиясы (мысалы, газдандыру) өте перспективалы тәсіл болып табылады. Бұл электролиттік сутекті тікелей судан және жаңартылатын электрден генерациялауға мүмкіндік береді, демек, ЖЭК химиялық түрде сақталады. Процестердің бұл инновациялық комбинациясы шектеулі биоэнергетикалық әлеуетті айтарлықтай арттыруы мүмкін.

Реакцияның келесі теңдеуін көрсетіп отырғандай, метанға (СН) биомассада көміртекті толық және тиісінше тиімді конверсиялау үшін қосымша сутегін беру қажет:

$$CH_{1431}O_{0.661} + 1.946H_2 \rightarrow CH_4 + 0.661H_2O$$
 (7.1)

Биомассаның стандартты жағдайында төменгі жылу шығару қабілеті бар (LHV) - 439,67 кДж / моль. Стандартты жағдайларда сутегі мен метанның қызуының төменгі мәндері тиісінше 241,82 кДж/мольН2 және 802,27 кДж/мольСН<sub>4</sub> құрайды. Алынған өнімдер мен өнімдерді салыстыра отырып, теңдеу (7.1) 802,27 кДж метан 439,67 кДж биомассадан және 470,58 кДжН<sub>2</sub> 100% көміртегінің конверсиясымен алуға болатынын көрсетеді. Бұл СТГ (табиғи газды алмастырғыш) өндіру үшін 88% энерготиімділікке сәйкес келеді. Регенеративті артық куаттан сутегін электролиттік қамтамасыз ету үшін 70% тиімділікті болжай отырып, мұндай жағдайда жалпы энергия тиімділігі 72% құрайды.

Электролиттік сутекті пайдалану арқылы биомассаны «жақсарту» кезінде көміртекті энергия тасығыштың СТГ негізінде шығуы барынша ұлғайтылуы мүмкін. (7.1) теңдеуден 802,27 кДж метан 439,67 кДж биомассадан алуға болады, бұл келіп түсетін биомассаның 182,47% СТГ шығысына энергетикалық қатынасына сәйкес келеді.

Сырттан келіп түсетін сутекті пайдаланудың арқасында биомассада сақталатын көміртекті жоғары тиімді пайдалануға қол жеткізіледі. Осылайша, отынмен жабдықтау үшін пайдаланылатын ауыл шаруашылығы аудандарына қойылатын нақты талаптар қысқартылуы мүмкін, сондықтан биомассаны Тұрақты энергетикалық пайдалану мүмкін. 7.1-суретте болашақ биомассаны<sup>2</sup> және жаңартылатын энергияны көміртегі негізіндегі қажетті отынға айналдыру процесі көрсетілген



7.1-СУРЕТ. Көміртегі негізінде регенеративті отынды өндіру кезінде биогенді көміртекті жоғары тиімді пайдалануға арналған тәсіл. BtG: биомассаны газға түрлендіру; GtL: газды сұйықтыққа түрлендіру.

Биомасса көміртекті ресурс ретінде пайдаланылады және биогаздың анаэробтық процесінде немесе BtG арқылы биомассаның термохимиялық конверсиясында – мүмкіндігінше газды сұйықтыққа (GtL) түрлендірумен бірге - метан (CH<sub>4</sub>), жоғары көмірсутектер (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) және спирттер немесе қарапайым эфирлер (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) сияқты көміртекті энергия тасығыштарға түрлендірілуі мүмкін. Электролиттік H<sub>2</sub> көміртекті (CO<sub>2</sub>) метанға түрлендіру үшін немесе тиісті өндірістік үдеріспен тікелей үйлесімде пайдаланылуы мүмкін.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Биомасса құрамында 50% көміртек, 6% сутегі және 44% оттегі бар деп болжай отырып, биомасса үшін көміртектің 1,0 бөлігінен тұратын молярлық құрам, сутегі 1,431 бөлігі және оттегінің 0,661 бөлігі тән



**7.2-СУРЕТ.** Әр түрлі биоэнергетикалық жолдар үшін және биомассадан С-отынды өндіру кезінде сутекті электролиттік қамтамасыз ету үшін жаңартылатын энергиямен үйлесімде кіріс энергиясы және шығу. Биомассаны және электрді пайдалана отырып FT-отын жағдайында «энергиядан газға» және «энергиядан сұйықтыққа» кезеңдерін «СТГ» және «сұйық отынға» қосады.

7.2-сурет отынның биомассадан шығуы ұсынылған тәсілдің көмегімен ұлғайтылуы мүмкін дәрежесін суреттейді [4]. Салыстыру бірінші буынның биоотын (биоэтанол және биодизель) түрлендірудің салыстырмалы түрде төмен тиімділігін көрсетеді. Регенеративті артық энергиясыз биомассадан СТГ өндіру үшін биодизельмен және биоэтанолмен салыстырғанда неғұрлым тиімді конверсия болуы мүмкін. Өнім мен биоэнергия жолдарына байланысты энергия түрлендірудің тиімділігі 60%-дан астамға жетуі мүмкін. Бұдан басқа, анаэробты биогаз өндірілген жағдайда СТГ шығуы электролиттік сутекті беру кезінде екі есе дерлік болуы мүмкін (яғни, СО<sub>2</sub> биогаз фракциясы да метанға айналады). Бұдан басқа, биогаз өндірісінен қалған қорытылған қалдықтар гумустың немесе қоректенудің жеткізушісі ретінде не термохимиялық конверсия жолымен тиімді қайта өнделуі мүмкін. Газдандырылған жағдайда СТГ өндіру кезінде энергияның ең жоғары үш есе шығуы мүмкін, өйткені мұнда ешқандай қорытылған қалдық қалған жоқ. Биодизель мен биоэтанолға балама Фишер-Тропш (FT-отын) синтезі сұйық отын өндірісі болып табылады. (СН<sub>4</sub>) салыстырғанда FT-отындарында (- СН<sub>2</sub>) сутегі мен көміртегінің неғұрлым төмен арақатынасының энергетикалық тұрғыдан қарағанда, анаэробты ашыту және термохимиялық айналдыру жолымен ft– отындарын өндіруге қарағанда тиімді емес.

Тұрақты энергетикалық жүйеде көміртегі отындарына қойылатын болашақ талаптарды қанағаттандыру үшін, негізінен көміртегі отындарын өндіру үшін биоэнергияның қолда бар регенеративті әлеуетін пайдалану тиімді. Электр энергиясы мен жылуды өндіру үшін биогенді ресурстарға негізделмеген жаңартылатын технологияларды пайдалануға болады. Сипатталған тәсілде биомассаның шектеулі ресурстарына қысым – жаңартылатын энергия көмегімен өндірілетін электролиттік сутегімен үйлескен кезде - дәйекті түрде алынуы мүмкін. Биодизельмен және биоэтанолмен салыстырғанда пайдаланылатын биомассаның энергия бірлігіне және пайдаланылған ауыл шаруашылығы алаңына отынның шығуы алты есеге артады.

#### 7.3 Р2G<sup>®</sup> ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Р2G® - ЖЭК (маусымдық) сақтауға арналған тәсіл. Р2G® процесінде ЖЭК-тен, атап айтқанда жел энергиясы мен фотоэлектрлік жүйелерден флуктуалды алынған электр энергиясы CO<sub>2</sub>-мен бірге синтез реакторында метанға, табиғи газдың негізгі компонентіне айналатын сутегінің электролиттік өндірісі үшін пайдаланылады және бұл СТГ ретінде табиғи газ желісіне беріледі. Табиғи газдың қолданыстағы инфрақұрылымында ЖЭКдан өндірілген химиялық метан-энергия тасымалдаушы тиімді сақталады, бөлінеді және қажеттілігіне қарай пайдалану үшін беріледі. Сақтаудың басқа нұсқаларымен салыстырғанда ерекше артықшылық оның сақтау және тасымалдау сыйымдылығы жоғары табиғи газ желісін пайдалану болып табылады. Р2G® процесі энергия жүйесі мен газ желісін сұрау бойынша энергияны пайдалану, тарату және сақтау үшін бірыңғай біртұтас жүйеге біріктіру мүмкіндігін ұсынады. ЖЭК ұзақ мерзімді сақтау мен маусымдық теңдестіруге қатысты бүгінгі таңда сутегі мен көміртегі негізіндегі отын (мысалы, табиғи газды алмастырғыш) сияқты химиялық қайталама энергия тасығыштар туралы мәселелер туындайды, олар әртүрлі ЖЭК-тен алынуы мүмкін. Қазіргі уақытта олар ТВт-сағ диапазонында өнімділігі бар ЖЭК маусымдық сақтаудың жалғыз болжамды нұсқалары (Германия мысалында) болып табылады. Электр энергиясына деген сұраныста СТГ пайдаланылса, ол қазіргі заманғы газ және бу электр станцияларында және орталықсыздандырылған ЖЭО-да қайта құрылуы мүмкін, өнеркәсіпте немесе отын ретінде, мысалы, қозғалыс саласында «электрондық газ» («e-gas») ретінде пайдаланылуы мүмкін.

P2G® қондырғысының негізгі құрамдас бөлігі электролиз және суды метандау болып табылады. Электролиз нарықта электр энергиясының талап етілетін қуат класында сілтілік жүйе ретінде қолжетімді. Алайда, бұл полимерлі электролиттік мембранасы бар электролизге (PEM) қатысты. Қатты тотықты электролит электролизі (SOE) қазіргі уақытта әзірлеу сатысында. Қазіргі уақытта нарықтың әлі де жеткіліксіз болғандықтан қол жетімді электролизерлер, алайда стандартты өнімдер болып табылмайды және бұл өзіне әкелетін жоғары үлестік шығындары бар электр энергиясының МВт қуат класы үшін арнайы әзірленуі және дайындалуы тиіс. Тиімділікті арттыру мақсатынан басқа электролизге негізгі назар аударылады, атап айтқанда, электролиз блоктарының жаңа концепцияларын әзірлеуге және сутегі өндірісі жүйесінің модульділігі есебінен шығындарды азайтуға бөлінеді.

#### 7.3.1 СО, негізіндегі синтез-газға арналған метандау сипаттамалары

Р2G® процессімен бірге метандау келесі ерекшеліктерімен ерекшеленеді:

- СО негізінде синтетикалық газдарды метандау техникалық жүзеге асырылды және нарықта қол жетімді болды. Алайда, бұл H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> негізінде шығатын газдарға жатпайды.
- 2. СТГ процесіне берілетін CO<sub>2</sub> негізіндегі синтетикалық қоректендіргіш газ, көміртекті толық дерлік конверсиялау үшін стехиометриялық реттеледі.
- 3. СО-ны метанизациялауға қарағанда инертті» СО<sub>2</sub> толық конверсиясы реакторлық жүйеге әлдеқайда жоғары талаптар қояды.

Көміртегі оксидтерінің және сутегі қоспаларының стехиометриялық реттелген тотықтарынан метанның технологиялық синтезі ерекше проблема болып табылады. Бір жағынан, реакцияның барынша мүмкін шығуы синтетикалық табиғи газды беруге қойылатын өңірлік ерекше талаптарды қанағаттандыру үшін орын алуы тиіс. Екінші жағынан, реакцияның экзотермиялық жылу әсеріне байланысты конверсияның бұл деңгейі катализатор үшін теріс салдары бар температураның едәуір жоғарылауына әкелуі мүмкін.

Атап айтқанда, биомассаны абсорбциялық газдандыру нәтижесінде пайда болатын метандау үшін алынған газдар (жоғары сіңірумен реформинг процесі (AER) [5, 11, 12]) және P<sub>2</sub>G® процесі үшін көміртегінің стехиометриялық тотықтарымен - сутегінің концентрацияларымен сипатталады (мысалы, [11] және [13]). Бұл газды кейінгі ауа баптаусыз (Со конверсиясы, СО<sub>2</sub> бөлімшесі) СТГ тікелей өндірісін қамтамасыз ететініне қарамастан, сонымен бірге табиғи газды алмастырғыштың ерекшеліктеріне сәйкес болу үшін газ тәрізді өнімде СО<sub>2</sub> және H, шоғырлануын айтарлықтай төмендету қажет.

Негізгі мәселе-гармоникалық реттелмеген газдармен салыстырғанда реакцияның жоғары шығуына байланысты жылу бөлінуін арттыру (мысалы, Қос жалған жағу қабатымен газдандыру (DFB) [6, 14]). 7.1-кестеде бөлінетін газ ағынына қатысты сутегінің барынша конверсиясы жағдайында (XH<sub>2</sub> = 100%) реактордың жылуын есептеу нәтижелері келтірілген [10].

**7.1-КЕСТЕ.** Әртүрлі газ тәрізді алынған өнімдерден (с/бусыз) Н<sub>2</sub> толық айналуымен метандау реакциясының меншікті жылуы.

		CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	DFB	Биогаз/Н <sup>2</sup>	AER
H	айн.%	80	39	64,3	67,5
CÔ	айн.%	20	22,5	16,1	12
CO <sup>2</sup>	айн.%	0	23	0	8,5
CH	айн.%	0	15,5	19,6	12
HQO	айн.%	0	50	20	20
Реакцияның меншікті жылуы, ылғалды/ ТД	кВт-сағ/м <sup>3</sup> <sub>sт</sub>	<sub>p</sub> 0,41/0.41	0,22/0,33	0,27/0,33	0,36/0,43

DFB биомассасын газдандырумен алынған биогаз/сутегі қоспасымен немесе газдандырылған газбен салыстырғанда CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> газ қоспасының және бөлінген аег-газдың метанға конверсиясы көп жылудың мөлшерін бөледі. Бұл берілетін газ ағынындағы айырбасталатын алынған өнімдердің жоғары үлесі негізінде түсіндірілуі мүмкін, атап айтқанда, метан реакция барысында реакцияның жылуына әсер етпейді.

Реакция шарттарын таңдау үшін химиялық тепе-теңдік есебі қолданылуы мүмкін, өйткені олар таңдалған жұмыс параметрлеріне қатысты айналудың барынша қол жетімді жылдамдығы үшін өнімнің құрамы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Мақсаты – суды конденсациялаудан кейін торға беруге болатын газ тәрізді өнім алынатындай процесті бақылау. 7.3-суретте Н-газ синтезі үшін қажетті қысымының мәні (95 об.% <sub>дт</sub> CH<sub>4</sub>) және L-газ (90 об.(%ДТ CH<sub>4</sub>) Германияда қолданылатын энергия желілерін енгізу ережелеріне сәйкес көрсетілді [8, 9]. Мысалы, тепе-теңдік есебі өнімде метанның белгілі бір мөлшері жағдайында 200-300°С температурада  $H_2/CO_2$  қоспасы үшін SN (7.2 теңдеуін қараңыз) әртүрлі стехиометриялық сандармен орындалды. ҮІ-тиісті өнімнің көлемдік үлесі (с і = H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>).

$$SN = \frac{y_{H_2}}{3y_{CO} + 4y_{CO_2}} \left[-\right]$$
(7.2)

мұндағы  $\gamma_i$ -тиісті I компонентінің көлемдік үлесі (с I = H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>).

Синтез үшін ең аз қажетті қысым температурамен үйлесімсіз ұлғаяды. Тиісінше, процесті бөлшектеу мақсаты жоғары конверсиялық реакциялары бар (реактордың шығу бағытында) салалардағы реактордың ең аз ықтимал температурасы болып табылады. Бұл температура қолданылатын катализаторды іске қосу температурасымен және оның конверсиялық сипаттамаларымен шектеледі. Осылайша, катализаторды таңдау процестің қысымына және газ қоспасын сығуға қажетті талап етілетін энергияға анық әсер етеді. Температурадан басқа, алынған өнімнің стехиометриясы да қысымға шешуші әсер етеді. Егер алынған газ тәріздес өнім 1 газ тәрізді торға берілуге тиіс болса, синтез үшін газ тәрізді сутегін өндіруге қарағанда айтарлықтай төмен қысым талап етіледі. Осылайша, мысалы, егер катализатор 240°С ең төменгі жұмыс температурасына ие болса, h-газ үшін СН<sub>4</sub> шекті мәнін қамтамасыз ету үшін кем дегенде 6,3 бараbs қысым талап етіледі. Газ үшін L тиісті шама 1,0 бараbs астам қысымда сақталуы мүмкін. Бұл пайымдаулар химиялық тепе-теңдік жағдайында ғана толық жарамды екенін атап өткен жөн. Бұл сандар жұмыс қысымы үшін ең төменгі талаптарды ұсынады. Іс жүзінде бұл мән мұнда есептелген мәннен жоғары болады [10].



**7.3-СУРЕТ.** CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> қоспасы үшін әртүрлі стехиометриялық сандар (SN) бар реактордың температурасына байланысты тепе-тең түрлендіру үшін талап етілетін жұмыс қысымы. Н газ = тұтас желілер, L газ = нүктелі желілер.

Әртүрлі реакторлық жүйелер көміртегі оксидтерін метандау үшін пайдаланылуы мүмкін. Олар реакцияның негізгі аймағында температураны жеткілікті бақылау талаптарын және реакцияның жақсы конверсиясын қанағаттандыруы тиіс. P2G® «ZSW» процесі шеңберінде құбыр тәрізді реакторлар мен пластиналы реакторлардың конструкцияларында катализатормен толтырылған, сулы салқындатылатын жылжымайтын қабаты бар реакторларды зерттейді (төменде қараңыз). Бұл жүйелер реактордың қабырғалары арқылы жылуды жеткілікті шашырату мүмкін болатындай етіп жобаланған. Мұнда маңызды параметр катализатордың көлеміне суыту бетінің қатынасы болып табылады, себебі ол катализатордың қабатындағы ең жоғары температураға тікелей әсер етеді. Тиісінше, құбырлы реактор жағдайында бөлінетін реакциялық жылу құбырдың ең үлкен диаметрін анықтайды. Мүмкін салқындатқыш орта қысымдағы су, жылу беруге арналған май және балқытылған тұз болып табылады.

Адиабатикалық немесе изотермиялық жүйелермен салыстырғанда сумен салқындатылатын реакторлардың маңызды артықшылығы, экзотермиялық реакцияларда газдың кіру саласындағы өте жоғары температуралармен және катализатор қабатының соңында төмен температуралармен сипатталатын катализатор қабатының температуралық профилін қажеттілігіне қарай реттеу мүмкіндігі болып табылады (≈ салқындату ортасының температурасы). Бұл реакторға температуралық градиент салады. Жоғары температураға байланысты бастапқыда конверсияның өте жоғары жылдамдығына қол жеткізіледі, ал төмен температура бір мезгілде тепе-теңдік жағдайын қолайлы реттеуге мүмкіндік береді. Мұндай орналастыру реактордың бір сатысында толық түрлендіруге мүмкіндік береді [15].

Мұндай жұмыстың негізгі шарты реакция жылуын тиімді бақылау болып табылады, өйткені олай болмаған жағдайда катализатордың қызмет ету мерзімінің азаюын күтуге болады. Температура профиліне әсер ету үшін қолайлы шара толтырудың бірнеше салалары бойынша жылуды бөлуге мүмкіндік беретін газ тәрізді шығатын газды беру болып табылады. Вольман және бірлескен авторлар [19] реактордың конструкциясын H<sub>2</sub>/CO жағылған ағынын пайдаланып зерттеді. Авторлар шығарылатын газ ағынының тұрақты жылдамдығы кезінде төмен түсетін ағынға берілетін пайдаланылған газ ағыны кіре берістегі температураны барынша төмендетеді.

Өнеркәсіптік қолдануларда құбырлы реакторлар әдетте құбырлардың бумалары бар реакторлар ретінде құрастырылады. Мұндай конструкцияда катализатор түтіктің ішінде, ал салқындатқыш орта (мысалы, балқытылған тұз) жылу алмастырғышта орналасқан. Үдетуге құбырлар санының артуы есебінен қол жеткізіледі. Бір түтігі бар эксперименттік зерттеулердің нәтижелері, содан кейін тікелей құбыр шоғырына ауыстырылуы мүмкін, бұл жағдайда газдың ағында құбырлар бойынша біркелкі таралуы және демек, катализатордың жеке қабаттары бойынша қысымның біркелкі жоғалуы мүмкін.

Реактордың баламалы конструкциясы пластиналы реактор болып табылады. Реактордың осы түрінде қысыммен сумен салқындатылатын пластина катализатордың барлық қабаты бойынша тең аралықтар арқылы орнатылады. Реактордың ыстық нүктелері аймағында салқындатқыш плиталарда қысым астында судың жартылай булануы орын алады, бұл жақсы жылу беруді қамтамасыз етеді.

«ZSW» қолданылатын реакторлардың негізгі сипаттамалары қысқаша сипатталған. Қуаты 250 кВт және 6000 кВт (7.3.2-бөлімшені қараңыз) Р2G<sup>®</sup> қондырғыларында пайдаланылатын құбырлы реакторлар балқытылған салқындатқыш ортамен (балқытылған тұзы бар реакторлар) сипатталады. Алдын ала анықталған температуралық профиль реакторға, кем дегенде, екі жеке салқындатқыш контурмен салынуы мүмкін. Қосымша ерекшелік алынған өнімді реакторға кіре берістегі ығыстырушы құбыр бойынша біртіндеп беру

болып табылады, ол ыстық нүктенің температурасын шектеу үшін қызмет етеді. 7.4 а-суретте сызбалық түрде көрсетілген.

Пластиналы реактор конструкцияның рентабельді принципіне сәйкес жобаланған, бұл кезде жылу пластиналар жастық түріндегі жоғары қысыммен нүктелі-дәнекерленген пластиналарды кеңейту жолымен дайындалады. Термиялық пластиналар су/бу қысымымен салқындататын ортаны қамтитын жылу алмастырғышты қалыптастырып қосылады. Катализатор толтырмасы жылу плиталарының арасында орналасқан. Реакция жылуы қысым астында су/будың салқындатқыш ортасын ішінара буландырумен бөлінеді. Салқындату контурындағы қысым реактордың шығысынан бөлінетін газдың қажетті температуралық конверсиясына қол жеткізілетіндей етіп реттеледі. Конструкция сызбалық түрде 7.4 b-суретте көрсетілген.

Егер реактордың шығысындағы өнімнің газ құрамы талап етілетін сапаға ие болмаса, оны қосымша бөлу сатысымен алмастыруға болады. Мембраналық газды бөлу әдістері осыған сәйкес келеді. Егер, мысалы, метан синтезі операциясының H<sub>2</sub>-ден тыс цехты пайдаланып таңдалса, сутегінің артықтығы метаннан тиімді бөлініп, алынған өніммен қоспаға қайтарылуы мүмкін [20]. Сонымен қатар, өндірілетін метан мөлшері артады, себебі сутегінің жоғары құрамы СО<sub>2</sub> конверсиясын ықпал етеді.



7.4-СУРЕТ. (а) Екі бөлек салқындатқыш контуры бар және ығыстырушы құбыр бойынша газ тәріздес қалдық газды беретін, балқытылған тұзмен салқындатылатын түтікті шоғыры бар реактор конструкциясының сызбалық көрінісі. (б) жылу алмасу блогымен қосылған жылу пластиналарынан тұратын су/бумен салқындатылатын пластиналы реактор конструкциясының сызбалық көрінісі (оң жақта) [16] сурет).

# 7.3.2 Қуаты 25 квт, 250 кВт, және 6000 кВт, қондырғыларға арналған Р2G® орнату сызбасы

ZSW зауытында қуаты 25 кВт<sub>эл</sub> және 250 кВт<sub>эл</sub> сыныптарында Р2G<sup>®</sup> екі қондырғысы салынды, «ZSW» сондайақ қондырғыны базалық жобалау, пайдалануға енгізу және мониторингілеу шеңберінде қуаты 6000 кВт<sub>эл</sub> орнатуға қатысады. Бұл қуат мәндері жобалық негіз ретінде электролизерлердің тұрақты тогының электрлік кіріс қуатына жатады. 3 қондырғы келесі айырмалық сипаттармен сипатталады: қуаты 25 кВт<sub>эл</sub> қондырғысы сатаралық конденсациямен және газ тәрізді өнімнің рециркуляциясының контурымен тізбектелген қозғалмайтын қабаты бар екі метандау реакторы бар сынақ қондырғысын білдіреді. Қуаты 250 кВ<sub>тэл</sub> қондырғысы айнымалы конфигурациясы бар техникалық мәнді өлшемдегі сынақ қондырғысы болып табылады. Екі түрлі реакторлық жүйе (құбырлы бума және пластиналы реакторлар) жеке немесе біріктіріп жұмыс істей алады. Мембраналық газбен өңдеу сатысы алынған газдағы метанды байытады және өнім ретінде сутегімен байытылған газды (пермеатты) қайта циркуляциялауға мүмкіндік береді. Қуаты 6000 кВ<sub>тэл</sub> қондырғысы табиғи газ желісіне метан беретін әлемдегі алғашқы коммерциялық электр станциясы болып табылады. Барлық үш зауыттың құрылымы сызбалық түрде 7.5 - 7.7 суретте көрсетілген.

7.3.2.1 Қуаты 25 кВт "P2G® орнату жоспары. «TOGAS GmbH», бұрын «SolarFuel GmbH», «ZSW - ге қуаты 25 квт қондырғыны салуға тапсырыс берді. Контейнерге біріктірілген құрылым өнім ретінде нақты газдарды пайдалана отырып, биогаз қондырғысымен тікелей жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Қондырғы биогаз қондырғыларынан «шығатын газдан» СО<sub>2</sub> метанға конверсиялау үшін (биометрді өндіру үшін, мысалы, ауыспалы қысым кезінде адсорбция немесе Аминді тазалау жолымен) немесе сутегін қосу арқылы биогазды тікелей конверсиялау үшін әзірленген. Ол 2009 жылы аяқталды. Бұл қондырғыда алғаш рет биогаз қондырғыларының нақты газдарын пайдалана отырып технологияны қолдану мүмкіндігі көрсетілді.



7.5-СУРЕТ. 25 кВт<sub>эл</sub> интеграцияланған контейнерімен Р2G<sup>®</sup> сынау қондырғысы құрылымының сызбалық бейнесі.



**7.6-СУРЕТ.** Қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup> с сынақ қондырғысы құрылымының сызбалық бейнесі; 1 реакторлық блогы: пластиналары бар реактор, 2 реакторлық блогы: құбырлы реактор.



7.7-СУРЕТ. Қуаты 6000 квт «Audi AG» Р2G<sup>®</sup> с сынақ қондырғысының коммерциялық құрылымының сызбалық бейнесі, Верльте қ., Төменгі Саксония, Германия.

Сутегі өндірісі кіріс қуаты 25 кВт<sub>эл</sub> жоғары қысымды сілтілі электролиз арқылы жүзеге асырылады. Дозалаушы құрылғылардың көмегімен шығатын газдың ағыны екі сатылы реакторлық жүйеге суды ішінара сатықаралық конденсациялаумен беріледі. Ылғалдың мөлшерін азайту үшін сатылы конденсациямен синтездеу блогының құрылымы газ тәрізді өнімдегі метанның үлесін арттырады. Бірінші реактордың жоғары температура аймағындағы («ыстық нүкте») температураны шектеу үшін алынатын газдан газ ағынының бір бөлігі «рециркуляция контуры» арқылы рециркуляциялайды. Көміртектің шөгуінен катализаторды дезактивациялау алынған газға будың берілуін болдырмайды.

Метан синтезіне арналған реакторлар реакциялық камераны босату үшін қос жылу алмастырғышы бар құбырлы реакторлар түрінде орындалған. Жылу алмасу майы жылу тасымалдаушы ретінде қызмет етеді. Қысыммен электролиздеуден және метандаудан басқа, контейнерге біріктірілген зауытта, сондай-ақ табиғи газбен жұмыс істейтін көлік құралдарына арналған май құю модулін қоса алғанда, газды кептіргіштен, компрессордан, сақтауға арналған тіреулерден және құю құрылғыларынан тұратын басқарушы электроника орналастырылады.

7.3.2.2 Қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> Р2G® орнату жоспары. 250 кВт<sub>эл</sub> қуаты бар станция мемлекет қаржыландыратын жоба аясында салынған [2] және 2012 жылы пайдалануға берілген. Мақсат – үзік және динамикалық жұмыс кезінде технологияны оңтайландыру, сондай-ақ шығындарды төмендету әлеуетін анықтау. Құрылымы сызба түрінде 7.6-суретте көрсетілген.

Қондырғы қуаттылығы 250 кВт<sub>эл</sub> жоғары қысымды сілтілі электролизермен жабдықталған және жеке немесе комбинацияда жұмыс істей алатын екі түрлі реакторлық жүйемен жабдықталған. Химиялық өнеркәсіпте өзін көрсеткен құбырлы реактордан басқа, қысыммен су салқындататын пластиналы реактор қолданылады. Ыстық нүктелерді шыңдау үшін әртүрлі тәсілдер қолданылды. Пластиналы реактор үшін негізгі реакциялық аймақты салқындату жылу пластиналарында суды буландыру жолымен жүреді, ал көпконды құбырлы реактор үшін газ тәрізді алынған газды беру және балқытылған тұзды салқындату ыстық нүкте аймағындағы температураны шектейді. Мұнда, балқытылған тұзды суыту жүйесінің көпконды конструкциясы қажеттілігіне қарай метандау реакторының температуралық профилін реттеуге мүмкіндік береді.

Метанның мөлшерін арттыру үшін қондырғыны ішінара сатықаралық конденсациямен екі сатылы синтез процесі түрінде немесе мембраналық газды одан әрі байытумен бір сатылы метандау түрінде пайдалануға болады. Метанмен байытылған газ тәрізді өнімді желіге берілуі мүмкін алмастырушы табиғи газға қайта өңдеу мембраналық технология арқылы жүзеге асырылады. Мұнда сутегіге бай жекелеген газ (пермет) газды қайта өңдейді. Бұл өзара байланыс СО<sub>2</sub> толық конверсиясы бар метандау реакторларында H<sub>2</sub>-ден жоғары шехиометриялық түзілуді қамтамасыз етеді [20].

7.3.2.3 Қуаты 6000 кВт<sub>эл</sub> P2G® орнату жоспары. Верльте қ. қуаты 6000 кВт<sub>эл</sub> қондырғысының тапсырыс берушісі, Төменгі Саксония (Германия), «Audi AG» автокөлігінің өндірушісі болып табылады. «ETOGAS GmbH» зауыты қондырғысының құрылысы бойынша фирмамен жобаланып, салынды. Пайдалануға беру 2013 жылдың төртінші тоқсанында өтті. Қондырғының мақсаты табиғи газ желісіне берілетін және мобильділік

үшін тұрақты отын ретінде пайдаланылатын электр қуаты негізінде табиғи газ алмастырғышты өндіру болып табылады. 2013 жылдың соңында қондырғы алғаш рет құрамында метан> 93 айн.% <sub>дт</sub> бар табиғи газ желісіне СТГ берді (7.8-сурет).

Табиғи газ желісіне СТГ беретін газда жұмыс істейтін әлемдегі алғашқы коммерциялық электр станциясы бу шығатын газға түспейтін қарапайым базалық технологиялық концепциямен сипатталады, ал кептірілген азық-түлік газы одан әрі өңдеу кезеңдерінсіз (алынатын газға ауаны мөлшерлеуден басқа) l учаскесінің қолданыстағы газ желісіне алмастырғыш-газ ретінде беріледі. Метандауды берілген температуралық профилі және реактордың қарапайым өнімділігі («бір рет») бар салқындататын балқытылған тұзы бар құбырлы реакторда жүргізеді. Ыстық нүкте аймағында температураны реттеу градуирленген қалдықтармен газды беру арқылы, сондай-ақ жылу тасымалдаушы арқылы жеке құбырларда жүргізіледі.

Осы процесс үшін қажетті СО<sub>2</sub> Аминді тазалау арқылы пісіру қазандығының биогазынан бөлінеді. Толық жүктеме кезінде Р2G<sup>®</sup> қондырғысы 325 м<sup>3</sup><sub>STP</sub> / сағ жуық орнын басатын газдың көлемді шығынын өндіреді (сондай-ақ газ желісіне берілетін биометр фракциясыз). Қосалқы газ жергілікті газ тарату желісіне беріледі (1,8 бар<sub>аbs</sub>). Газ тарату желісінің сыйымдылығы таусылғанда (мысалы, жазда газ тұтынуы төмен) газ тасымалдау желісіне беріледі (35-45 бар<sub>аbs</sub>).

Тазалағыш Аминді беру үшін метандау реакторынан жылуды бұру ерекшелігі болып табылады. Р2G<sup>®</sup> орнату кезінде жылу CO<sub>2</sub> буландырғышына қол жетімді болады. Р2G<sup>®</sup> қондырғысы күту режимінде болғанда, CO<sub>2</sub> булау үшін қажетті жылу өндірілген биогаз ағынының бір бөлігін жағудан түседі. Бұл метанизация кезінде биометанның айтарлықтай жоғары шығымын білдіреді, өйткені биогаз жанбайды.



**7.8-СУРЕТ.** Қуаты 6000 квт «Audi AG» P2G<sup>®</sup> метандаушы қондырғысы, Верльте қ., Төменгі Саксония, Германия (балқытылған тұзбен салқындатылатын түтікті буынды реактор); фото: «Audi AG» [18]. Жобаны сызбалық ұсыну үшін 7.4-суретті қараңыз.

Куаты 6000 кВт<sub>эл</sub> қондырғысының тағы бір ерекшелігі сутегіні аралық сақтау болып табылады. Үш электролиттік батареясы бар сілтілі электролизде алынған сутегі қысымы 10 бар сутегі резервуарында уақытша сақталады. Бұл электролиз жұмысымен салыстырғанда іске қосу және ажыратқыш рампалардың санын азайтып, электролизердің үзік жұмысын метандауден уақытша бөлуге мүмкіндік береді.

#### 7.4 ЭКСПЕРИМЕНТ НӘТИЖЕЛЕРІ

Куаты 25 квт және 250 кВт<sub>эл</sub> сыныптарындағы Р2G<sup>®</sup> қондырғыларын салу мен пайдалануға қосымша көміртегі оксидтері бар газдарды гидрогенерациялау бойынша «ZSW»-де тәжірибелік зерттеулер жүргізіледі. Атап айтқанда, бұл нарықта бар катализаторларды іріктеуді, шығуда мембраналық газдың апгрейд технологиясын

пайдалана отырып, метандаудан газ алмастырғышқа дейінгі газ түріндегі өнімдерді дезактивациялауды және өңдеуді зерттеуді қамтиды. Бұл тарауда осы эксперименттердің ең маңызды нәтижелері талқыланады.

#### 7.4.1 Метандау катализаторлары: скрининг, циклдерге төзімділік, күкірт компоненттерімен ластану

7.4.1.1 Катализатор: Скрининг. Реакторларда пайдалану алдында нарықта қол жетімді катализаторлар метандау кезінде үзік жұмыс істеу үшін олардың жарамдылығы тұрғысынан зерттеледі. Зерттеулер катализатордың іске қосу температурасын, конверсиялық мінез-құлықты және катализаторды активтендіруді есепке ала отырып, катализаторлардың сипаттамасын қамтиды, мысалы, әртүрлі реакторларда дезактивация механизмдерін анықтау (термостабильность, көміртектің улануы және шөгуі) және термогравиметриялық талдау (TGA) сияқты әртүрлі аналитикалық әдістер.

7.9-суретте іске қосу температурасына (Т<sub>start-up</sub>) және реактордың ыстық нүктесінде (Т<sub>гт</sub>) өлшенген температураға қатысты Ni негiзiндегi коммерциялық қолжетiмдi катализаторлар үшiн типтiк нәтижелер көрсетiлген. Іске қосылу температурасы майдың температурасын 10 К-ға көтеру арқылы анықталады. Реактордың ыстық нүктесiнде катализатордың температурасы майдың температурасы майдың температурасы ол iске қосу температурасы деп аталады.

7.9-суретте (Т<sub>Start-up</sub>, Т<sub>ГТ</sub>, у<sub>СН4</sub>) өлшеу деректерінің негізінде 1, 3 және 5 катализаторлары СО<sub>2</sub> метандау үшін өте жақсы деп айтуға болады. Төмен іске қосу температурасынан басқа, бұл катализаторлардың ыстық нүктелер аймағында жоғары температуралық градиенттері бар. Метандау реакциясының экзотермиялық сипатына байланысты бұл температураның жоғарылауы катализаторлардың жоғары белсенділігінің көрсеткіші болып табылады. Бұл нәтижелер газ тәрізді өнімде алынған метан концентрациясына қатысты расталды. Мұнда сынақ параметрлері катализаторлардың оңтайлы жұмыс нүктелерін көрсетпейді, алайда біртекті жұмыс жағдайларын ескере отырып, олар салыстыру үшін мүмкіндік береді.



**7.9-СУРЕТ.** Іске косу температурасы (Start-up), ыстық нүкте аймағындағы температура (ТКТ) және нарықтағы пі негізіндегі катализаторлардың конверсия сипаттамасы (нәтиже беретін газ құрамы) (Кат. х) СО<sub>2</sub> метандау үшін. Шығатын газ: 80 айн.% <sub>Н2, лт</sub> / 20 айн.% <sub>СО2 лт</sub>. Деректер қоры Start-up және МҰНДА:  $T_{start-up}$  и  $T_{TT}$ : SV = 2000  $1_{nn}$  ( $1_{кат} \cdot c$ ) және p = 7 бар<sub>аbs</sub>. Газ құрамының мәліметтер базасы: SV = 3000  $1_{nn}$  / ( $1_{кат} \cdot caF$ ); p = 1,5 бар<sub>аbs</sub>;  $T_{салк.орта}$  = 300°С.

*7.4.1.2 Катализатор: үзік жұмыс кезіндегі циклдік тұрақтылық.* Газ электр станцияларындағы метандау катализаторлары мерзімді және динамикалық жұмысқа және демек, жиі іске қосу және тоқтату процестеріне ұшырайды. Каталитикалық белсенді бетті азайтатын жентектеу әсерлеріне байланысты катализаторлардың дезактивациясын майда шыңдалған реакторда [V = 80 мл; көлемді жылдамдық, SV = 4000 1<sub>nn</sub> / (1<sub>кат</sub> · с)] зерттейді. Катализатор циклінің кедергісі бастапқы жағдайлармен метандаудың Автоматты циклдық операцияларында, күту режиміндегі жағдайларға баламалы (температура мен қысым H<sub>2</sub> атмосферасында ұсталады) және H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> қосылуын қоса алғанда, лақтыруда анықталады. *7.10-сурет* ыстық нүктелер температурасына және бірнеше цикл ішінде газ тәрізді өнімнің мазмұнына арналған типтік нәтижелерді бейнелейді.

1.10-сурет — бір цикл күту режимінен метандау синтезін іске қосу және синтезді күту режиміне өшіру кіреді, ал темперлеу ортасы температураны қолдайды. СО<sub>2</sub> қосу алдында реакциялық камерадағы температура шынықтыру ортасының температурасына ұқсас. Шыңдау ортасының температурасы катализаторды іске қосу температурасынан асатын деңгейге дейін жеткізіледі. Н<sub>2</sub> күту режимінде реактор арқылы өтеді. СО<sub>2</sub> реакторға

түскеннен кейін экзотермиялық метандау реакциясы басталады. Бұл Шығыс газдарының конверсиясымен бірге ыстық нүктелер аймағында температураның айтарлықтай жоғарылауына экеледі. Метандау стационарлық операциясына қол жеткізгеннен кейін CO<sub>2</sub> дозалауды тоқтатады және реакторды бір сутегімен үрлейді. Нәтижесінде температура шынықтыру ортасының деңгейіне дейін төмендейді (шамамен 260°С). Жоғарыда сипатталған процесс циклдердің алдын ала белгіленген жалпы санына жеткенге дейін қысқа уақыт ұстаудан кейін автоматты түрде қайталанады. 7.11-суретте 900 циклдегі зерттеу нәтижелері көрсетілген.



**7.10-СУРЕТ.** Катализаторлар циклдерінің кедергісін зерттеу үшін циклдық метандаудағы типтік тестілік айдау. Бөлінетін газдың құрамы: 80 об.  $%_{\rm H2,TT}$ / 20 айн.  $%_{\rm CO2,TT}$ ,  $T_{\rm салкындорта} = 260°C$ , SV = 4000  $1_{\rm nr}$ / ( $1_{\rm kar} \cdot {\rm car}$ ), p = 7 бар<sub>аbs</sub>.

7.11-суретте көрсетілгендей, айқын жылу жүктемесінен туындаған катализатордың дезактивациясы 900 цикл ішінде байқалмады. Реакциялық камерадағы Температура және алынатын газдың сапасы іс жүзінде тұрақты болып қалады. Катализатордың жентектеу әсерлеріне байланысты ыстық дақ аймағындағы термиялық дезактивация толық жойылуы мүмкін емес болса да, нәтижелер катализатордың ұзақ қызмет ету мерзімін күтуге болатынын көрсетеді. Сонымен қатар, H<sub>2</sub> аралық сақтау кезінде метандау циклдерінің саны айтарлықтай азаюы мүмкін, бұл катализатордың қызмет ету мерзімін одан әрі ұзартады (7.7-суретті қараңыз). Үздіксіз энергия тұтынудың салдарынан Р2G<sup>®</sup> қондырғылары үшін типтік іске қосу мен тоқтатудың жиі процестері катализатордың қызмет ету мерзімін айтарлықтай шектемейді. Энергожүйенің және сутегін сақтауға арналған аралық сыйымдылықтың талаптарына және метандау кезінде іске қосу және тоқтату процестерінің нәтижелік санына байланысты техникалық катализатордың қызмет ету мерзімі бірнеше жылды құрауы мүмкін.

7.4.1.3 Катализатор: күкірт компоненттерімен ластану. СО<sub>2</sub> көзіне байланысты, екінші дәрежелі компоненттер, әсіресе күкірт қосылыстары реакциялық камераны ластап, катализатордың дезактивациясын тудыруы мүмкін. Күкіртпен уланудың никельді катализаторға әсері мәжбүрлі циркуляциясы бар түтікті реактордағы термогравиметриялық талдаумен өлшенеді. Газ тәрізді өнімнің құрамы және катализатордың массасы 25 000 1пп/ (1кат · сағ) құрайтын жоғары көлемді жылдамдық (SV) үшін уақыт функциясы ретінде анықталады.

7.12-суретте реакция конверсиясының төмендеуі нәтижесінде синтездеу операциясы кезінде газ тәріздес өнімнің концентрациясына және катализатордың массасына әсері жақсы көрінеді. Күкіртсутегінің аз мөлшері катализаторды дезактивациялауға әкеледі. H<sub>2</sub>S қосылмаған реакцияның сол жағдайларында салыстырмалы өлшеу 59 айн. метанның мазмұнын береді. Алынған газдағы % <sub>дт</sub>, 46 сағ./млн<sub>v</sub>, H<sub>2</sub>S бастапқы газ ағынына қосылған, нәтижесінде метанның ең көп 53 айн.%<sub>дт</sub> мөлшерін аламыз. Осыдан кейін метан фракциясы айтарлықтай төмендейді. Сонымен қатар сутегі мен көміртегі оксидтерінің шоғырлануы айтарлықтай артады.



7.11-СУРЕТ. Циклдардың санына байланысты алынатын газдың температуралық режимі мен сапасы (бөлінетін газдың құрамы: 80 об.%  $_{\rm H_2, JT}$  / 20 айн.%  $_{\rm CO_2, \pi r}$ ; Т  $_{\rm cank, opta}$  (май) = 260°С, SV = 4000  $1_{\rm nn}$  / ( $1_{\rm kar} \cdot caF$ ), p = 7 бар $_{\rm abs}$ .

Уақыт өте келе катализатордың массасы күкіртпен байланысты ластанудың тағы бір индикаторы болып табылады. Массаның бастапқы азаюы бөлінетін газдағы сутегімен никель оксидтерінің қалпына келуі нәтижесінде болады (операциядан кейін активтендіру). Никель сульфидінің пайда болуы есебінен массаның ұлғаюы осы массаның жоғалуына (катализатордың дезактивациясы) салынады. Салыстырмалы өлшеулер күкірт мөлшері төмен болған сайын, катализатордың қызмет ету мерзімі ұзағырақ екенін көрсетеді. Нәтижесінде, СО<sub>2</sub> көзіне байланысты газ өндіру процесіне катализатордың ұзақ қызмет ету мерзімін қамтамасыз ету үшін екінші дәрежелі компоненттерді жою бойынша жоғары талаптар қойылады. Авторлар <<0,1 сағ/млн., дт күкіртсутекті жүктемені бөлінетін газ ағынында ұсынады.

#### 7.4.2 Қуаты 25 квт Р2G® орнату нәтижелері

Тэжірибелік зерттеулер құрамында  $H_2/CO_2$  және  $H_2/CO_2/CH_4$  бар газ қоспаларын конверсиялау үшін, тиісінше, куаты 25 кВт<sub>эл</sub> P2G<sup>®</sup> қондырғысында жүргізілді. Екі нұсқа да әртүрлі биогаз қондырғыларында «нағыз газдармен» зерттелді. Шығу газдары биогаз және биогаздан биометр өндіру үшін байыту фабрикасында алынған «CO<sub>2</sub> шығатын газ» болды. Бөлінген газдар жеңіл тазартудан өтті. «CO<sub>2</sub> шығатын газ/H<sub>2</sub>» және «биогаз/ H<sub>2</sub>» бөлінген газдардан СТГ алу нәтижелері 7.13 а, б-суретте көрсетілген. Екі жағдайда да реактор бірдей жұмыс параметрлерін ([*T*: 250–550°С, p = 7 бар<sub>аbs</sub> Ni негізіндегі катализатор, газ жүктемесі: SV: 2000–5000 1<sub>m</sub>/ (1<sub>кат</sub> · сағ) пайдалана отырып пайдаланылды.

7.13 а, б - суретінде екі нақты газдарды пайдалану кезінде - СО<sub>2</sub> айнымалы қысыммен абсорбция кондырғысынан және тазартылған биогаздан-неғұрлым ұзақ уақыт бойы газдың біртекті сапасына қол жеткізуге болады. Синтез операциясы бүкіл сынақ циклында тұрақты болды. Газ құрамы мен жылу шығару қасиеттеріне байланысты алынған газ қоспасы неміс DVGW G 260 және DVGW G 262 стандарттарына сәйкес орнын басатын газ (L-газ) болды [8, 9]. Сондықтан кептіргеннен кейін газ торына беру үшін газды қосымша кондиционерлеу қажет емес.



**7.12-СУРЕТ.**  $H_2S$  қатысуымен метан синтезі процесінде никельді катализаторды ыдырату. T = 0 кезінде 100 об-дан ауысу. Алынған газдың  $H_2/CO_2$  дт (80 айн.%  $_{H_2, \pi \tau}$  / 20 айн.%  $_{CO_2, \pi \tau}$ ). Газ ағынының қосымша мөлшері. T = 260°C, p = 7 бар<sub>аbs</sub>, SV = 25 000  $1_{nn'}(1_{\kappa a \tau} \cdot ca F)$ . Алынған өнімде  $H_2S$  жоқ CH<sub>4</sub> концентрациясының профилі салыстыру үшін көрсетілген.

#### 7.4.3 Қуаты 250кВт для Р2G® орнату нәтижелері

250 квт-қа және 6 МВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup>-қа орнатылған балқытылған тұзбен салқындатылатын құбырлы шоғыры бар реакторлар бір түтікшесі бар эксперименттік сынақтар сериясы негізінде жобаланған. Нәтижелер бір құбырлы реактордан құбырлы реакторға дейін масштабтау проблеманы білдірмейді. Осы типті реактордың модульдік конструкциясы оны реактор құбырларының санын өзгерту жолымен газдың қажетті жылдамдығына бейімдеуге мүмкіндік береді.



**7.13-СУРЕТ.** (а) Қуаты 25 квт Р2G<sup>®</sup> қондырғысында СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub> конверсиясы үшін газ тәрізді өнімнің құрамы. Алынған өнім ретінде биогазды биогаз қондырғысында биогазды биометанға қайта өңдейтін ауыспалы қысым (PSA) кезінде адсорбциядан «шығатын газ» қолданылды. (б) СО<sub>2</sub> алдын ала бөлмей, қуаты 25 кВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup> қондырғысында Н<sub>2</sub> бар тазартылған биогазды конверсиялауға арналған газ өнімінің құрамы.

Қысым астында су салқындатқыш пластиналы реактор бастапқыда СО<sub>2</sub> метандау үшін салынған және шынайы жағдайларда жұмыс істеді. Пластиналары бар реактордың конструкциясына байланысты, салқындатқыш пластиналардың мөлшерін, қашықтығын және санын масштабтау, ол құбыр шоғыры бар реакторға қарағанда неғұрлым күрделі болып табылады. Пластиналы реактордың мақсаты метандау кезінде пайдалану үшін жұмыс сипаттамаларын анықтау және атап айтқанда, реактордың басқа тұжырымдамаларымен салыстырғанда шығындарды төмендету мүмкіндіктерін зерделеу болып табылады.

7.14 а, б-суретінде іске қосу және тоқтату, сондай-ақ жүктеменің өзгеруіне қатысты қуаты 250 кВт<sub>эл</sub>болатын екі Р2G<sup>®</sup> реакторының Жұмыс сипаттамасы көрсетілген. Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub> стехиометриялық түзетілген қоспасы Н<sub>2</sub>

атмосферасында күту режимінен бастап реакторлық жүйелердің әрқайсысына қосылды. Шығарылатын газдың тұрақты сапасымен стационарлық күйге жеткеннен кейін, газ ағындары үшін стехиометриялық реттелген пандустар негізінде жүктеменің өзгеруінің 100-ден 70% -ға дейінгі аралықты зерттеу жүргізілді. Содан кейін жүйе күту күйіне Н<sub>2</sub> жыпылықтаған кезде қайта қосылды және барлық реттілік қайталанады.

Күту режимінде ажыратылумен салыстырғанда, күту режимінен іске қосу реакторлық жүйелердің жылу инерциясынан және метандау кезінде молалар санын азайтумен жуудың ұлғайтылған уақытынан ұзақ уақытты талап етеді. Алайда, іске қосу және тоқтату бірнеше минут ішінде жүргізіледі. Қайта іске қосу және тоқтату удерістерінен кейін газдың бастапқы құрамы қайтадан алынады. Бұдан басқа, нәтижелер құбырлы реактор мен пластиналы реактор жағдайында жүктемені 100-ден 70%-ға дейін өзгерту алынатын газдың сапасына елеулі әсер етпейді. Қысым астында су салқындату плазмалық реакторы бастапқыда СО<sub>2</sub> лақтыру үшін салынған және нақты жағдайларда жұмыс істеді. Пластиналары бар реактордың конструкциясына байланысты салқындату пластиналарының санын, қашықтығын және санын масштабтау құбыр өткізгіші бар реакторға қарағанда неғұрлым күрделі болып табылады. Пластинді реактордың мақсаты механикаландыру кезінде пайдалану үшін жұмыс сипаттамаларын анықтау және атап айтқанда, реактордың басқа тұжырымдамаларымен салыстырғанда шығындарды төмендету мүмкіндігін зерделеу болып табылады.



7.14-СУРЕТ. (а) Құрамы кезінде газды іске қосу/тоқтату және өзгерту кезінде жүктемені құбырлы пучкового реакторды орнату P2G<sup>®</sup> қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> байланысты ағынының бөлінетін газ [ $T = 200-600^{\circ}$ C, p = 7 бар<sub>аbs</sub>, SV = 1365 1<sub>пп</sub>/(1<sub>кат</sub> c)]. (б) іске қосу/тоқтату кезінде және бөлінетін газдың ағысына байланысты қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> P2G<sup>®</sup> қондырғысының пластиналы реакторымен жүктеме өзгергенде газ құрамы [ $T = 200-600^{\circ}$ C, p = 7 бар<sub>аbs</sub>, SV = 1<sub>пп</sub>/(1<sub>кат</sub> caғ)].

Алынатын газдың сапасы - соңғы буындағы катализаторларды пайдалана отырып және реактордың қарапайым өткізу қабілеті бар реактордың оңтайлы жұмысы (бір рет) - Германияның [8, 9] талаптарына сәйкес l газ тобы үшін табиғи газдың неміс желісіне ауыстыратын газды беру үшін қолайлы, шығыста газдың одан әрі апгрейдингін талап етпей.

# 7.4.4 Газдың мембраналық апгрейдингімен бірге қуаты 250 квт Р2G® қондырғысымен нәтижелер

Р2G® қондырғыларының шығындарын азайтудың жұмыс тұжырымдамасы мен нұсқаларын анықтаумен қатар, әдетте> 95 айн.%<sub>дb</sub> CH<sub>4</sub> фракциялары бар H (жоғары калориялы газ) газ торабына берілетін алмастырғыш газды шығару басты міндет болып табылады. Бұл жағдайда жұмыс істеу уақыты, жұмыс уақытының ұзақтығы және т.б. анықталады. Газды кейінгі өңдеудің өте перспективалы нұсқасы мембраналық газ бөлу процесі болып табылады, ол кезде ретентат алмастырғыш газ ретінде алынады, ал пермеат метандау үшін (рециркуляция контуры) шығарылатын газ ағынына толығымен рециркуляцияланады.

7.6-суретте көрсетілген процестің «бір өтпелі» реактордың екі тұжырымдамасымен қосылуы нәтижесінде алынған нәтижелер 7.15 а-суретте (құбырлы реактор) және 7.15 б-суретте (Пластинкалы реактор) мембрананың ауданына байланысты көрсетілген (бірлі-жарым аудан N есе ең кіші мембраналық модульдің ауданын құрайды). Газдың көлемдік шығыны мен ретентаттың газ құрамы суреттеледі. Бұдан басқа, метанациядан алынатын газдағы пермеат ағынынан және CH<sub>4</sub> фракциясынан (= мембраналық беру) көлемді газ ағындары графикалық түрде берілген. Пермеат ағыны мембрананың бетінің ұлғаюымен артады, ал ретентат ағыны азаяды. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> стехиометриялық реттелген шығу газын қосумен және пермеаттың толық рециркуляциясымен, ретентаттағы метанның мөлшері мембрананың ауданының ұлғаюымен артады. Метандау реакторынан шығардағы CH<sub>4</sub> фракциясы (=мембраналық беру) рециркуляцияға қарамастан, іс жүзінде өзгеріссіз қалады.

Реакторлардың екі түрі үшін пермеат рециркуляциясы бар ретентат газдарының сапасы табиғи газды желіге алмастырғыш газ ретінде беруге, сондай-ақ Н тобының газ желісіне беруге арналған талаптарға сәйкес келеді.

Технологиялық тізбектерді мембраналық технологияның көмегімен және газ сапасын көтермей салыстыру, кейіннен мембраналық газды қайта өңдеу арқылы бөлінетін газды тұрақты мөлшерлеу кезінде тек жоғары калориялы газ өндіріліп қана қоймай, метан синтезі үшін жұмыс қысымының азаюын көрсетеді (7.16-сурет). Метандау реакторы мен «ZSW»-де іске асырылған мембрананың арасындағы өзара байланыс мембраналық блоктың ретентаты жағында реттеуші клапанның көмегімен жалпы технологиялық қысымды реттеуге мүмкіндік береді. Алынатын ретентат газы газ-алмастырғыш ретінде газ желісіне беру жөніндегі ең жоғары талаптарды қанағаттандыру үшін тек шектеулі Технологиялық күш-жігерді талап етеді.

7.17-суретте құбырлы реактор мысалында ағын бойынша төмен мембраналық газды жаңғыртумен метандау реакторларындағы жүктеменің өзгеруіне қатысты жұмыс сипаттамалары көрсетілген. Метандаудан газ өнімі мембранаға беріледі. Түтікті шоғыры бар реакторда ретентат газы метанның >98 айн.% <sub>л</sub> құрамына 5 минуттан кейін жетеді. Жылдам іске қосу уақыты пермеат рециркуляциясының кідіруі арқасында мүмкін болды.



**7.15-СУРЕТ.** (а) Мембраналық газдың (p = 5 бар<sub>аbs</sub>) мөлшері мембраналық газдың (p = 5 бар<sub>аbs</sub>) жоғары болатын түтікті шоғыры бар реакторға арналған пайдалану деректері мембраналық газдың (p = 5 бар<sub>аbs</sub>) ауданына байланысты: газдың көлемдік шығыны және ретентаттың газ құрамы; пермеат пен метанациялық беру газының көлемдік ағындары; алынған метандау газындағы СН<sub>4</sub> көлемдік үлесі (=мембраналық беру). (б) мембрананың ауданына байланысты шығудағы мембранадағы газдың мөлшерін арттырумен пластиналы реакторға (p = 5 бар<sub>аbs</sub>) арналған пайдалану деректері: газдың көлемдік шығыны және ретентаттың газ құрамы; пермеат және метанациялық беру газының көлемдік ағындары; алынған метандау газындағы СН<sub>4</sub> көлемдік үлесі (=мембраналық беру). (б) мембрананың ауданына байланысты шығудағы мембранадағы газдың мөлшерін арттырумен пластиналы реакторға (p = 5 бар<sub>аbs</sub>) арналған пайдалану деректері: газдың көлемдік шығыны және ретентаттың газ құрамы; пермеат және метанациялық беру газының көлемдік ағындары; алынған метандау газындағы СН<sub>4</sub> көлемдік үлесі (= мембраналық беру).

# 7.5 Р2G® ПРОЦЕСІНІҢ ТИІМДІЛІГІ

Процесс тиімділігін анықтау үшін Р2G<sup>®</sup> процесс сатылымда бар IPSEpro модельдеу үшін бағдарламалық қамтамасыз етуді пайдалана отырып, «ZSW»-ге кодталған. IPSEpro ядросы теңдеулердің шешімі болып табылады (Ньютон-Рафсон алгоритмі), ол айқын емес теңдеулер жүйесін шеше алады. Массаның сақталуын, химиялық реакциялар мен физикалық өзара байланысын, элементтер мен материалдардың теңгерімін жекелеген модельдер мен күрделі тізбектердің көмегімен үлгілеуге болады.



**7.16-СУРЕТ.** Құбыр шоғыры бар реактордағы газдың құрамы: (а) Шығыстағы мембранадағы газдың құрамын көтермей (SV = 1365  $1_{nn}/(1_{kar} \cdot c)$ ,  $p_{meranday} = 7$  бар<sub>abs</sub>), р метандау = 7 бар<sub>abs</sub>); және (б) Шығыстағы мембраналық газдың сапасын арттыра отырып (SV = 1365  $1_{harmer. ras}/(1_{kar} \cdot ч)$ ,  $p_{meranday} = 5$  бар<sub>abs</sub>,  $p_{memoral} = 5$  бар<sub>abs</sub>).



**7.17-СУРЕТ.** Іске қосу/тоқтату кезінде және  $P2G^{\circledast}$  қондырғысындағы құбыр шоғыры бар реактордағы жүктеменің өзгеруі кезінде қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> болатын  $P2G^{\circledast}$  қондырғысында шығуда мембраналық газдың мөлшерін арттырумен қоректендіретін газдың көлемдік шығынына байланысты газ құрамы ( $T = 200-600^{\circ}$ С,  $p = 7 \text{ бар}_{abs}$ , SV = 1365 1<sub>нагнет. газ</sub> / (1<sub>кат</sub> · сағ), мембрананың беті = 6 [блок ауданы]).



**7.18-СУРЕТ.** CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub> (1 жағдай) және H<sub>2</sub> буы/стехиометриялық газ ағыны үшін P2G® процессіне арналған энергетикалық баланстар (2 жағдай; биогаз: 60 айн.%<sub>лт</sub> CH<sub>4</sub>, 40 айн.%<sub>лт</sub> CO<sub>2</sub>).

7.18-суретте шығуда мембраналық газ бөлінуінсіз таңдалған екі жағдайға (бір реттік процесс) арналған Р2G<sup>®</sup> процесіне арналған энергетикалық теңгерім көрсетілген. Келесі жағдайлар модельденді:

#### • № 1 жағдай

СО<sub>2</sub> / Н<sub>2</sub> стехиометриялық газ ағынын метандау.

• № 2 жағдай

 $CO_2$ / бу H<sub>2</sub> стехиометриялық биогазын метандау (биогаз: 60 айн.%<sub>дт</sub> CH4, 40 айн.% ДТ <sub>со22</sub>.

Үрдісті модельдеу нәтижелері 7.2 кестеде келтірілген деректерге негізделген. Метандау реакциясының конверсия жылдамдығын есептеу үшін 8 бар<sub>арь</sub> және 260°С кезінде термодинамикалық тепе-теңдік қабылданды.

7.2-кестеде көрсетілгендей, № 1 жағдай үшін (СО<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub> стехиометриялық газ ағыны) метандаудан алынған газ L газ торына беру үшін техникалық шарттарға сәйкес келеді. № 2 жағдай үшін метанның үлесі 95,8 айн.% <sub>лт</sub> газға баламалы алмастырғыш газ құра отырып, айтарлықтай жоғары [8, 9].

<sup>д1</sup> Химиялық және термиялық тиімділікті есептеу үшін қолданылатын электролиз қуатынан басқа (Р<sub>эл</sub>.және биогаздың химиялық энергиясы (Р<sub>эл,электролиз</sub> / биогаз қысу және газ тәрізді өнімді метандаудан кейін беру қысымына дейін қысу (Р<sub>эл, компр</sub>):

$$\eta_{\rm XHM} = \frac{P_{\rm XHM, aлын, ra3}}{P_{\rm JR, JREKTPOILIS} + P_{\rm JR, KOMIPECCHS} + P_{\rm XHM, aлын, ra3}} [-]$$
(7.3)

$$\eta_{\rm t} = \frac{\hat{Q}_{\rm t, \ naйд.}}{P_{\rm _{2Л., \ 3.7 \ KOMTpeccus}} + P_{\rm _{3.7. \ KOMTpeccus}} + P_{\rm _{XHM., \ nn}}} \left[-\right]$$
(7.4)

#### 7.2-КЕСТЕ. Р2G® процесінің энергетикалық баланстарын анықтауға арналған негізгі деректер.

		CH <sub>4</sub>	$H_{_2}$	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
		[айн.% <sub>дт</sub> ]	[айн.%_дт]	[айн.%_]	[айн.% <sub>дт</sub> ]	
№ 1 жағдай.	Бұру газы	0,0	80,0	20,0	0,0	
	Алынған газ	93,9	4,9	1,2	65,2	
№ 2 жағдай	Бұру газы	23,1	61,5	15,4	10,0	
	Алынған газ	95,8	3,4	0,8	50,9	
Электроли	3					
Электролиз энергиясына қажеттілік			4,3	$\kappa BT-caF_{3\pi}/M^{3}H_{2}$ ,STP		
Кысым			8,5	бар		
Метануда						
Шығатын газдың қысымы		8,5	бар			
Алынған газдың қысымы		8	бар			
Температура		260	°C abs			
Энергия мен заттардың кейінгі ағындары						
Қысым CO <sub>2</sub> /биогаз		1	бар			
Пайдалы жылу температурасы		расы	ка. 200	°C		
Қысыммен	газ торын бер	y	16	бар <sub>abs</sub>		

№ 1 жағдайда, қайта құру кезінде стехиометриялық газ ағыны CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> қазақстан газ тәріздес L жарамды берген қол жеткізіледі химиялық тиімділігі 57,4% (7.18-сурет). Пайдаланылған жылудың төрттен бір бөлігі шамамен 200°С температурада жүргізіледі және мысалы, биогаздан CO<sub>2</sub> жою үшін Аминді тазалау блогына жылу беру үшін пайдаланылуы мүмкін. Алынған жылу тиімділігі 10,9% құрайды. Биогазды тікелей метандау жағдайында (№2 жағдайда CO<sub>2</sub> алдын ала бөлмей) химиялық тиімділік 76,5%, ал жылу тиімділігі - шамамен 200°С температурада пайдаланылған жылуды кәдеге жарату үшін 4,2% құрайды.

Электр энергиясының табиғи газды алмастырғыш түрінде химиялық байланысқан энергияға түрленуі нәтижесінде пайда болатын шығындар электролиз кезінде де (h = 70% 4,3 кВт-сағ<sub>эл</sub>/м<sup>3</sup><sub>H2,STP</sub> құрайды), сондай-ақ метандау қондырғысында да (h = 83,2%) пайда болады. Метандау тиімділігі СО<sub>2</sub> сутектендіру реакциясының жылулығымен анықталғандықтан, қондырғының жалпы тиімділігіне қатысты оңтайландыру әлеуеті бірінші кезекте электролизге қатысты. 70-тен 80%-ға дейін электролиттік тиімділіктің артуы (бұл 3,75 кВт-сағ/м<sup>3</sup><sub>H2,STP</sub>, STP сәйкес келеді)> 65%-ға дейін қондырғының жалпы тиімділігіне әкелесіз (№1 жағдай).

# 7.6 ҚОРЫТЫНДЫЛАР МЕН ПЕРСПЕКТИВАЛАР

P2G<sup>®</sup> процесі 2009 жылы табиғи газ желісіне беру үшін табиғи газды алмастырғыш түрінде жаңартылатын электр энергиясын сақтау үшін алғаш рет ұсынылды. Алынатын метан қайталама энергия тасығыштары және / немесе сутегі қайта айырбастау үшін талап бойынша немесе тасымалдау үшін және тұтыну секторында түпкілікті энергия тасығыш ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Тұжырымдаманы растайтын прототип ретінде 2009 жылы «ZSW»-да қуаты 25 кВт<sub>эл</sub> сынақ қондырғысы салынды. Процесті оңтайландыру үшін 2012 жылы қуаты 250 квт болатын қондырғы аяқталды. 6000 кВт<sub>эл</sub> қуаты бар автомобиль өнеркәсібіне арналған техникалық қондырғы 2013 соңында іске қосылды.

- Контейнерге біріктірілген 25 кВт<sub>эл</sub> сынау қондырғысы табиғи газбен жұмыс істейтін көлік құралдарына арналған май құю модулін қоса алғанда, электролизге, метанацияға және басқаруға арналған электрониканы қамтиды. Қуаты 25 квт Р2G<sup>®</sup> жүйесі әртүрлі анаэробты қондырғыларда CO<sub>2</sub> (биометанды қондырғыдан) және тікелей биогаз (CO<sub>2</sub> алдын ала бөлінбестен) шығатын газы бар қайнату қазандығына арналған табысты пайдаланылды. Екі жұмыс режімінде де газ желісіне беру сапасымен қосалқы газ жүргізілді. Осылайша шығарылған ГАЗ электрондық газ деп аталатын (электр негізінде сығылған СТГ) газ желісінде бар табиғи газдың сапасы мен жылу шығару қабілетіне сәйкес келеді.
- Қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup> жобасының негізгі мақсаттары процестің энергетикалық маңызды МВт ауқымына дейін масштабтау, электр энергиясы нарығының икемділік талаптарын ескере отырып динамикалық жүктеме тұжырымдамасы және шығындарды төмендету әлеуеттерін анықтау болып табылады.
- 2013 жылы алғаш рет табиғи газды алмастырғыш өнеркәсіптік ауқымда қуаттылығы 6 Мвт болатын зауытынан табиғи газ желісіне («Audi AG» автоөндірушісінің электрондық газ өндіру зауыты) берілді. Бұл оңтайландыру үшін әлі де бар әлеуетке қарамастан, технология бүгінде МВт қуат сыныбында іске асырылып жатқанын көрсетеді.

Келесі негізгі дәлелдер 25 кВт<sub>эл</sub> және 250 кВт<sub>эл</sub> қуат сыныптарында Р2G<sup>®</sup> қондырғыларында жүргізілген эксперименттердің нәтижелерінен туындайды:

- СО негізіндегі синтез-газдан метан өндірісі заманауи болып табылады. Бұл СО<sub>2</sub> молекуласының нашар әсер етуінен Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub> бастапқы газдарына жатпайды. Дегенмен, синтез реакцияның жоғары селективтілігі және айналу жылдамдығы бар түрлендірілген катализаторлармен жүзеге асырылуы мүмкін.
- Жаңғыртылатын отын метаны Фишер-Тропш процесіне қарағанда немесе метанол синтезінде өңдеуге айтарлықтай аз шығындар кезінде Р2G<sup>®</sup> қондырғыларында МВт қуат класында орталықсыздандырылуы мүмкін.
- Метандау катализаторының циклдық тұрақтылығы белсенділікті жоғалтпай 900 циклға дейін (күту/ толық жүктеме режимі) көрсетілді.
- Қосалқы газ одан әрі өңдеусіз газды кептірумен «бір рет тазалау» әдісімен алынуы мүмкін төмен калориялы газ желілері үшін опция).
- Мембраналық газды жаңғыртумен бірге алмастырушы газдағы метанның мөлшері 99 айн % дт дейін ұлғайтылуы мүмкін (жоғары калориялы газ желілеріне арналған опция).
- Метандау реакторын күту режимінен толық жүктемеге дейін іске қосу уақыты небәрі бірнеше минутты құрайды. Сол өшіру рампасына қатысты.
- Қысқа іске қосу/өшіру рампаларының арқасында Р2G<sup>®</sup> тұжырымдамасы электр желісін тұрақтандыру үшін оң және теріс теңгерімдеуді қамтамасыз етуі мүмкін.
- СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub> стехиометриялық реттелген газ ағынын түрлендіру үшін Р2G<sup>®</sup> процесінің тұтынылатын электр энергиясына қатысты химиялық тиімділігі бүгін <60% құрайды. Сутегі өндірісін сілтілі электролитпен және РЕМ электролизімен оңтайландыру әлеуеті қондырғының жалпы тиімділігін> 65%-ға дейін арттыруға жол берілетіндігі туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді (қатты фазалы электролиздің тиімділігі> 80% болғанда, бұл жақын болашақта шынайы).

Бүгінгі шикі мұнайға толығымен негізделген отын нарығы үшін жаңартылатын энергия көздерінің барлық үлкен үлесін қамтитын шикізат базасын әртараптандыру шұғыл қажет. Биогенді ресурстарды конверсиялау кезінде көміртекті барынша пайдаланудың арқасында Р2G<sup>®</sup> тұжырымдамасы отын өндіру үшін жоғары тиімді жол ашады.
Көміртегі негізіндегі отынға қойылатын болашақ талаптарды қанағаттандыру үшін электр энергиясы мен жылуды өндіру үшін емес, көміртегі негізінде отын өндіру үшін жаңартылатын электр энергиясымен үйлесімде биоэнергетикалық әлеуеттің тұрақты қолжетімділігін пайдалану мүмкіндігі беріледі, бұл үшін басқа жаңартылатын энергия көздері ауыстырылуы мүмкін. Отынның бір пайдаланылған ауыл шаруашылығы алқабына шығуы бірінші буын биоотынымен салыстырғанда алты есеге артады (биодизель/биоэтанол).

# АЛҒЫС

Авторлар Р2G® технологиясын әзірлеуге қаржылық қолдау көрсеткені үшін алғыс білдіреді. Қуаты 25 кВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup> қондырғысын салу және пайдалану «SolarFuel GmbH» қаржыландырылды, ол 2013 жылдан бастап «ETOGAS GmbH»атауымен жұмыс істейді. Қуаты 250 кВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup> қондырғысын салу және пайдалану Германия парламентінің қаулысы негізінде қоршаған ортаны, табиғатты және реакторлардың қауіпсіздігін қорғау жөніндегі федералдық министрлігінің (BMU) қолдауымен жүргізілді (жобаның нөмірі: 0325275). Қуаты 6000 кВт<sub>эл</sub> Р2G<sup>®</sup> қондырғысының құрылысы «Audi AG» автокөлігінің өндірушісінің инвестициясы болды. 7.2-тарауда сипатталған көміртегі конверсиясының жоғары дәрежесі бар биогенді ресурстарды пайдалану тұжырымдамасын Баден-Вюртембергтің ауыл шаруашылығы және тұтынушыларды қорғау министрлігі (MLR) қолдады.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Specht M, Baumgart F, Feigl B, Frick V, Sturmer B, Zuberbuhler U, Sterner M, Waldstein
- G. Storing bioenergy and renewable electricity in the natural gas grid. AEE Topics 2009. Forschungsverbund Erneuerbare Energien 2010:69; 2010.
- [2] BMU. Public Fund of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety in *Germany*. BMU, Funding Code: 0325275 A-C, BMU, Bonn, Germany; 2011.
- [3] Boie W. Vom Brennstoff zum Rauchgas Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffkenn größen und seine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik. Teubner, Leipzig; 1957.
- [4] Brellochs J, Specht M, Oechsner H, Schüle R, Eltrop L, Härdtlein M, Henßler M. Konzeption für die: (Neu-) Ausrichtung der energetischen Verwertung von Biomasse und der Bioenergie-Forschung in Baden-Württemberg. Bioenergieforschungsplattform Baden-Württemberg; Studie im Auftrag des Ministeriums für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg; 2013. http://www.bioenergieforschungsplatt form-bw.de/ pb/,Lde/1133469 (accessed 15 December 2015).
- [5] Brellochs J, Marquard-Möllenstedt T, Zuberbühler U, Specht M, Koppatz S, Pfeifer C, Hofbauer H. *Stoichiometry Adjustment of Biomass Steam Gasification in DFB Process by In Situ CO2 Absorption.* Proceedings of the International Conference on Poly-Generation Strategies, Vienna; 2009.
- [6] Corella J, Toledo J, Molina G. A review on dual fluidized-bed biomass gasifiers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**:6831–6839; 2007.
- [7] Specht M, Zuberbuhler U, Baumgart F, Feigl B, Frick V, Sturmer B, Sterner M, Waldstein G. Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid Methane via Power-to-Gas (P2G): A Renewable Fuel for Mobility. In: Proceedings of the Sixth Conference "Gas Powered Vehicles - The Real and Economical CO2 Alternative", Stuttgart, Germany, p. 98; 2011.
- [8] DVGW. Arbeitsblatt DVGW G 260 Gasbeschaffenheit. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW). Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn; 2012.
- [9] DVGW. Arbeitsblatt DVGW G 262 Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW). Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn; 2011.
- [10] Frick V. Erzeugung von Erdgassubstitut unter Einsatz kohlenoxid-haltiger Eduktgase Experimentelle Untersuchung und simulationsgestützte Einbindung in Gesamtprozessketten. Dissertation, University of Stuttgart, Logos Verlag GmbH, Berlin; 2013.
- [11] Marquard-Möllenstedt T, Stürmer B, Zuberbühler U, Specht M. Fuels Hydrogen Production Absorption Enhanced Reforming. In: Anon (ed.) Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier, Amsterdam, p. 249; 2009.
- [12] Koppatz S, Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H, Marquard-Möllenstedt T, Specht M. H2 rich gas by steam gasification

of biomass with in situ CO2 absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology* **90**:914; 2009.

- [13] Pearce B, Twigg M and Woodward C. *Methanation*. In: M. V. Twigg (ed.) Catalyst Handbook. Wolfe Publishing, Frome, England, p. 340; 1989.
- [14] Pfeifer C, Koppatz S, Hofbauer H. Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials. *Biomass Conversion and Biorefinery* 1:39; 2011.
- [15] Seglin L, Geosits R, Franko B, Gruber G. Survey of Methanation Chemistry and Processes. Methanation of Synthesis Gas. In: L. Seglin (ed.) Advances in Chemistry, No. 146, p. 1. American Chemical Society, Washington, D.C.; 1974.
- [16] DEG. Home page. DEG-Engineering GmbH, Gelsenkirchen, Germany; 2012. http:// www.deg.de/(accessed 15 December 2015).
- [17] Specht M, Brellochs J, Frick V, Stürmer B, Zuberbühler U, Sterner M, Waldstein G. Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz. *Erdöl Erdgas Kohle* **126**(10):342; 2010.
- [18] Audi. Home page. Audi AG, Ingolstadt, Germany; 2012. http://www.audi.de/(accessed 15 December 2015).
- [19] Wollmann A, Benker B, Keich O, Bank R. Potenzialermittlung eines modifizierten Festbett-Rohrreaktors. *Chemie Ingenieur Technik* **81**(7):941.
- [20] ZSW. European Patent Application PCT/EP2013/071095; 2013.

8

# СТГ ӨНДІРУГЕ АРНАЛҒАН ЖАЛҒАН ЖАҒЫЛҒАН ҚАБАТТА МЕТАНДАУ – ПОЛ ШЕРРЕР ИНСТИТУТЫНДА ҮДЕРІСТІ ӘЗІРЛЕУ

Тильман Дж. Шильдауэр және Серж М.А. Биоллаз

# 8.1 ПРОЦЕСТІ ӘЗІРЛЕУГЕ КІРІСПЕ

Идеядан кең коммерциялық қолдануға дейін процестің дамуы бірнеше кезеңдерден өтеді. Технологиялық даму туралы сөз болғанда, бұл фазалар көбінесе техникалық дайындық деңгейлері (TRL), бастапқы әзірленген НАСА тұжырымдамасы және қазіргі уақытта кеңінен қолданылатын, мысалы, Еуропалық комиссия [1] деп аталады; 8.1-кестені қараңыз.

Бұл TRL синтетикалық табиғи газ өндіру сияқты химиялық немесе энергетикалық түрлендіру процесін әзірлеу үшін де қолданылуы мүмкін. Алғашқы үш деңгей әдеби зерттеулерді, термодинамикалық талдауды және базалық эксперименттерді қамтиды, мысалы, әлеуетті катализаторларды және пайдаланудың перспективалық шарттарын анықтау үшін TRL 4 барлық технологиялық тізбектің нақты тұжырымдамасын талап етеді. Бұл деңгейде газдандырғышты, газды тазарту технологиясын және метандау реакторының түрін таңдау бірнеше перспективалы комбинациялармен шектелуі тиіс. Сыни кезеңдер Зертханалық жағдайларда, мысалы, процестің тиісті кезеңдерінде күтілетін газ құрамын моделдеу кезінде, баллондардан газы бар эксперименттерде тексерілуі тиіс. Алдыңғы болжамдарды растайтын нәтижелердің негізінде үдерістің таңдалған комбинациясының өнімділігін бәсекелес нұсқалармен немесе технологиялармен салыстыру үшін үдерістер тізбегінің бірінші моделі жасалуы мүмкін.

TRL 5 маңызды және қымбат кезең болып табылады, инвестиция қажет уақыт пен қаражат тұрғысынан қымбат. Мұнда процестің аса маңызды кезеңдері тиісті ортада интеграциялануы және тестілеуі тиіс. СТГ процестері жағдайында бұл газды тазарту, кондиционерлеу және метандау газдандыруды өндіруші-нақты газды пайдалана отырып тексерілуі тиіс дегенді білдіреді. егер газды жаңарту сыни немесе жаңа кезеңді қамтитын болса, оны осы деңгейде тексеру керек. TRL 5-те жұмыс істеу мақсаты катализаторлар сияқты қолданылатын материалдардың ұзақ мерзімді тұрақтылығы мен процесс сенімділігінің салыстырмалы шағын бірліктерінде көрсету болып табылады. Типтік сынақ ұзақтығы бірнеше жүзден бірнеше мың сағатқа дейін құрайды, онда бұрын белгісіз проблемалар оңай анықталады. TRL 5 табысты тесттері одан әрі масштабтау үшін алғышарттар.

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

8.1-КЕСТЕ. Еуропалық комиссия пайдаланатын техникалық дайындық деңгейін (TRL) анықтау [1]. © Еуропалық Одақ, 1995–2015.

Техникалық дайындық	Сипаттамасы
деңгейлері (TRL)	
TRL 1	Негізгі қағидаттар байқалады
TRL 2	Технология тұжырымдамасы тұжырымдалды
TRL 3	Тұжырымдаманы эксперименттік растау
TRL 4	Технология зертханада расталған
TRL 5	Технология тиісті ортада тексерілген (негізгі
	ынталандырушы технологиялар жағдайында өнеркәсіптік маңызды орта)
TRL 6	Тиісті ортада көрсетілген технология (негізгі
	ынталандырушы технологиялар жағдайында өнеркәсіптік маңызы бар орта)
TRL 7	Операциялық ортада жүйе прототипін көрсету
TRL 8	Жүйе аяқталды және білікті
TRL 9	Операциялық ортада тексерілген өзекті жүйе (негізгі технологиялар жағдайында немесе ғарышта бәсекеге қабілетті өндіріс)

TRL 6 пилоттық ауқымға дейінгі сыни қадамдарды масштабтауды қамтиды. Химиялық құрам үлкен немесе аз дәрежеде масштабқа байланысты болмаса да, гидродинамикалық жағдай және, демек, болу уакытын бөлү, жылу беру және/немесе ұлғайтылған модульдегі массалық алмасу өзгеруі мүмкін. Нашар жағдайда технологиялық кезеңнің өнімділігі (мысалы, химиялық реакторлар жағдайында катализатордың селективтілігі немесе тұрақтылығы) да өзгеруі мүмкін. Осылайша, технологиялық блокты пилоттық ауқымға дейін масштабтау модельдеумен қолайлы. Қандай кіші процесс (химиялық реакция кинетикасы, массаны/ жылуды тасымалдау) ұлғайтылған блокта шектейтінің дұрыс болжау үшін блоктағы тиісті ішкі үдерістердің тиісті физикалық-химиялық сипаттамасын қамтитын жылдамдыққа негізделген модель қажет. Жылдамдыққа негізделген үлгілерді пилоттық шкалада тексеру үшін бақылау шкаласының аспабын қажетті сапада деректерді генерациялайтын диагностикалық құралдармен жабдықтау орынды. Мысалы, метандау реакторлары жағдайында, бұл диагностикалық құралдар, кем дегенде, кіруде және шығуда газ құрамын және температура профилін өлшеуді қамтуы тиіс; бұдан басқа, кейбір жағдайларда концентрация профилі де пайдалы болуы мүмкін (сондай-ақ осы кітаптың 4-тарауында тиісті бөлімдерді қараңыз). Пилоттық ауқымдағы деректермен табысты расталған модель пайдалану шарттарын нақты оңтайландыруға мүмкіндік береді және коммерциялық ауқымға дейін тәуекелді төмендету және әлеуетті инвесторлардың сенімін арттыру үшін өте пайдалы құрал болып табылады. TRL 6 блоктарының күрделілігіне, Елеулі операциялық тәуекелге байланысты (СТГ процестері жағдайында тәжірибелік кондырғыда жағылатын газ мөлшерін ескере отырып), қаржыландыру жағдайы және білім мен тәжірибені беруді жеңілдету үшін сала TRL 6 блоктарын әзірлеуге және салуға тартылуы тиіс.

TRL 7-дегі келесі қадам-барлық процестер тізбегін көрсету үшін нақты ортаға пилоттық масштабты интеграциялау. СТГ процестері жағдайында газдандырудан газдың апгрейдингіне дейінгі барлық технологиялық қондырғылар ең болмағанда пилоттық ауқымда іске асырылуы тиіс, ал қолданылатын жабдық (реакторлар, сорғылар және т.б.) одан әрі коммерциялық ауқымға дейін ұлғайтылуы тиіс. Бұл кезеңдегі мақсат-барлық үдерістің пилоттық ауқымда техникалық жүзеге асырылуын көрсету және тиімділік тұрғысынан да, экономика тұрғысынан да процестер тізбегін талдауды қосымша жақсартуға мүмкіндік беретін деректерді алу. Демек, TRL 7 құрылғылары, сондай-ақ қажеттілігіне қарай осы деректерді генерациялау үшін тиісті диагностикалық құралдар қатарын қамтуы тиіс.

TRL 8 блоктары экономикалық болжамдарды және соңғы кезең алдындағы шығындардың есебін, коммерциялық қолданылуын тексеруге мүмкіндік беретін (TRL 9) коммерциялық масштабта демонстрациялық қондырғылар болып табылады. Одан әрі іске асыру және нарықта болуы мүмкін сипатталған көмегімен деп аталатын индексінің коммерциялық дайындығын (CRI), ұсынылған Австралиялық агенттігі жаңартылатын энергия [2], оған сәйкес CRI 1 (гипотетическое коммерциялық ұсыныс) қамтиды дамыту, технологиялар TRL 2-ден TRL 7, ал CRI 2 (коммерциялық пробная версия) сәйкес келеді аяқталуы әзірлеу технологиясы, яғни TRL 8 және TRL 9. Нарықта келесі кезеңдер коммерциялық кеңейту (CRI 3), көптеген коммерциялық қолдану (CRI

4) болып табылады, нарықтық бәсекелестік кең таралуға әкеледі (CRI 5) және соңында «Bankable» (CRI 6) класының активтеріне әкеледі.

# 8.2. СҮРЕКТЕН МЕТАН АЛУ – PSI ПРОЦЕСІН ӘЗІРЛЕУ

Швециядағы Пол Шеррер институтында (PSI) биомассаны СТГ-ға түрлендіру бойынша зерттеулер 2000 жылы басталды. Бұл идеяны «Gazobois SA» компаниясы (Швейцария) 1990 жылдардың басынан бастап алға тартты. 1999 жылы PSI «Gazobois SA» және Лозанна федералды политехникалық мектебімен (EPFL) бірлесіп, 2002 жылға дейін алдын ала зерттеулер жүргізді. Термодинамикалық талдау, әдеби зерттеулер, базалық эксперименттер негізінде, яғни TRL 1-3-дегі жұмыстар, Вена техникалық университетінде (tu, Австрия) профессор Хофбауэр тобы әзірлеген және «Repotec» (Австрия) салған термодинамикалық талдау, әдеби зерттеулер, базалық эксперименттер негізінде биомассаны газдандырудың ең перспективалы технологиясы деп танылды. Себебі FICFB 2002 жылдан бастап Гюссингте (Австрия) коммерциялық жағдайда жұмыс істегенімен ғана емес, сонымен қатар берілген ағын өнеркәсіптік жағдайларда ұзақ сынақ үшін қол жетімді болды.

Бұл аллотермалдық газдандыру технологиясының басты артықшылығы - өндіруші газдың құрамында азот жоқ және көмірсутектердің, әсіресе метанның өте көп мөлшері бар. Осыған себеп газдандыру аймағы мен жану аймағын бір жағынан және газдандырудың салыстырмалы төмен температурасын бір жағынан 850ос шамасында бөлу болып табылады.

Сонымен қатар, бұл жағдайда газданатын агент ретінде бумен бірге қайнаған жалған көрінген қабатта газданады. Бұл сутегінің жоғары болуына (құрғақ газдағы шамамен 40%) және азоттың болмауына әкеледі. Қабаттың материалы және жарылмаған жартылай кокс көтергіш құбыр түрінде өткізілетін жану аймағына сифон арқылы өтеді. Қабат және жартылай кокс материалы ауамен жоғары тасымалданады, нәтижесінде жартылай кокс жағылады, осылайша қабат материалын қыздырады. Ыстық қабаттың материалы түтін газынан циклонмен бөлінеді және газдандыру аймағына кері қарай түседі, онда физикалық жылу газдандырудың эндотермиялық реакцияларын жүргізу үшін пайдаланылады. Сонымен қатар, Гюссингтегі газ генераторы 60 000 сағаттан астам жұмыс істейді; технология өте сенімді деп саналуы мүмкін (жылына 7000 сағаттан астам жұмыс), сондықтан ол бірнеше келесі жобалар үшін таңдалды [6], мысалы, «GoBiGas» жобасы шеңберінде, ол 32 МВтт-ға дейін ұлғайтылды (осы кітапта 6 тарауды қараңыз).

FICFB газтандырғыштан өндірілетін газдың құрамында 35–40% сутегі, сонымен қатар СО және СО<sub>2</sub> (әрқайсысы 20–24%) және метан (шамамен 10%) бар. Бұл технологиялық тізбектің жалпы тиімділігі үшін маңызды артықшылығы болып табылады, өйткені газдандыру сатысында алынған метан 850°С кезінде су буымен эндотермиялық реформа жүргізу жолымен одан әрі конверсиялауға ұшырамады және 300-400°С кезінде экзотермиялық метандау кезінде түзілмеуі тиіс.

Газдандырудың салыстырмалы төмен температурасының екінші салдары қанықпаған көмірсутектердің едәуір мөлшері болып табылады (3 об-қа дейін). этилен мен ацетилен), ол бөлінбейтін жоғары температураларда қозғалмайтын қабатпен метандау адиабатикалық реакторларда көміртектің жаппай түзілуін тудыруы мүмкін. Экономикалық тұрғыдан олефинді физикалық тазалау жолымен алып тастау немесе оларды химиялық жолмен түрлендіру мүмкін емес деп саналды. Сондықтан «Comflux» жалған көрінген қабатындағы метандау технологиясы (қараңыз. Бұл кітапта 4 тарау) оның температураны өте жақсы бақылау және метандау реакциясын және су газының конверсиясын үйлестіруге оның дәлелденген қабілеті (H<sub>2</sub>/CO арақатынасын реттеу үшін қажетті) ықтимал технология ретінде қарастырылды.



**8.1-СУРЕТ.** Қос қабатты аллотермиялық газдандыру: Вена техникалық университетінде әзірленген және «repotec GmbH» құрылған FICFB газификаторы.

Әдебиетте жарияланған 1970-ші жылдардың жұмысына және зертханалық масштабтағы PSI (TRL 4) Өз эксперименттеріне негізделе отырып, қайнаған қабатта метандау үшін қолайлы жұмыс шарттары таңдалды. Сонымен қатар, белсендірілген көмір, аммиак скруббері және мырыш негізіндегі сорбент қабаты катализаторды дезактивациялауы мүмкін қоспаларды жою үшін газды тазарту сатысы ретінде таңдалды. Газ тазалау секциясын қамтитын жалған жағылған қабатты бар зертханалық реактор 120 сағат ішінде FICFB газификаторының бұрылатын ағынына қосылды, оны био-СТГ алғашқы өндірісі ретінде қарастыруға болады [8]. Осы үміт күттіретін нәтижеге сүйене отырып, 10 кВт<sub>СТГ</sub> («COSYMA») масштабындағы реакторлардың толық автоматтандырылған жүйесі PSI-де жобаланып, салынды, содан кейін 2004 жылы Гюссингтегі (Австрия) газдандырғышқа ауыстырылды және қосылды [9].

TPL 5 деңгейінде бірнеше ұзақ сынақ жүргізілді, олар газ тазарту секциялары шамамен 200 сағаттан кейін катализатордың дезактивациясын тудыратын күкірт бөлшектерін толық жою үшін жеткіліксіз екенін көрсетті. Генераторлық газды мұқият талдау генераторлық газдағы тиофеннің ондаған миллиондық үлесінің болуын анықтады. Сонымен қатар, газ және аналитика сынамаларын жақсартумен органикалық күкірттің (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен және олардың туындылары) көптеген түрлері анықталды [10, 11]. 2005 жылы молибден сульфидінің негізінде гидродесульфурацияның коммерциялық катализаторларымен эксперименттер зертханада да, Гюссингте COSYMA қондырғысында да жүргізілді, тиофен конверсиясы катализатордың қызмет ету мерзімін арттырудың кілті болып табылады. осы кампаниялар барысында Нидерландының энергетикалық зерттеу орталығы (НЭЗО) хабарлаған ұқсас нәтижелер алынды: салыстырмалы жоғары температура және ГДС реакторындағы төмен көлемді жылдамдық тиофеннің жеткілікті конверсиясын алу үшін қажет [12]. Нәтижесінде, 2007 жылдың жазында 1000 сағаттан астам уақыт ішінде катализатордың тұрақтылығын көрсетуге мүмкіндік беретін скруббер негізінде тиофенді жою сатысы біріктірілді; 8.2-суретті қараңыз. Метанның қол жеткізілген жоғары құрамы 40%-ға жуық және СО өте төмен мөлшері термодинамикалық тепе-теңдікке жақын [13].

TRL 5 деңгейінде алынған бұл табысты нәтижелер технологияның сыни бөліктері тұрақты және сенімді болғанын көрсетті. Сондықтан ұлғайту басталуы мүмкін. «Comflux» жобасы барысында реактордың осы түрімен жинақталған ауқымды тәжірибе TRL 6-ға жұмысты жіберіп алмауға мүмкіндік берді және бұл тікелей 1 кВт<sub>стг</sub> (PDU; TRL 7) қуаты бар технологиялық процесті әзірлеу блогын құруға мүмкіндік берді. Ол «BioSNG» Eyponaлық Одағының жобасы шеңберінде «CTU AG» (Винтертур, Швейцария) және «Repotec Umweltechnik GmbH» (Вена, Австрия) әзірленіп, орнатылды. 2008 жылы жұмыстың механикалық бөліктері аяқталды. Зауыт Вена техникалық университетінің және PSI қолдауымен FICFB («Biomassekraftwerk Güssing») газдандырғышынан генераторлық газды қолдану арқылы іске қосылды. Газдандыруды, газды тазарту сатысын, ауа баптауды, метандауды және демо-масштабта газды тазартуды қоса алғанда, PDU сүректі CTГ-ға түрлендірудің толық технологиялық тізбегін қамтиды (TRL 7); 8.3-суретті қараңыз [15]. 2008 жылдың желтоқсанында бірінші рет PDU-ге ficfb генераторлық газы метанмен байытылған газға айналды; өңделмеген CTГ құрамы COSYMA-те алынған құрамға өте ұқсас болды (8.2-суретті қараңыз), ол 10 кВт-тан 1 МВт-қа дейін ауқымның табысты ұлғаюын дәлелдеді.



**8.2-СУРЕТ.** СТRL 5-дегі технологиялық процестер: (а) 10 кв ӘКК-ге СОЅҮМА толық автоматтандырылған стенд және (Б) Гюссингтегі FICFB газификаторынан бұрылатын ағындағы ұзақ сынақ нәтижелері.



**8.3-СУРЕТ.** Блок-сызба (а) және 1МВт СПК (PDU, TEL 7, Гюссинг қ., Австрия) қуаты бар генераторлық газды сүректан СТГ-ға конверсиялау бойынша процесс блогының фотосуреті (б) [13, 15] алынған. Ақпарат көзі: Кописцински 2010 [13]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.

2009 жылдың сәуірінде барлық технологиялық тізбектің бірінші операциясы жасалды, нәтижесінде газ тәрізді сутегі ретінде 100 м<sup>3</sup>/с СТГ алынды (индекс Воббе = 14,0, HHV = 10,67 кВт-с/м<sup>3</sup>N) [16], Ол СNG май құю станциясына берілді. Химиялық немесе суық газдың тиімділігі шамамен 61% - ды құрады, яғни төменгі жылу шығару қабілетінің (LHV) СТГ-ның LHV сүрекке бөлінген, сүректің массалық шығынына көбейтілген СТГ-ның массалық шығынына қатынасы.

Пайдалануға беруді және деректерді алуды қолдау үшін PSI процесс тұжырымдамасын тексеру үшін барлық негізгі технологиялық қондырғылар арасында сынамаларды алудың бірнеше нүктелерінде газдың үздіксіз сынамасын іріктеп алды. Ол үшін PDU-ға бірнеше жүз метр сынама алу желісі біріктірілген. Газ сынамаларын осы іріктеу негізінде газды тазарту және жаңғырту нәтижелері туралы құнды ақпарат алынды. Бұдан басқа, негізгі реактордың ішінде аксиалдық газ фазасының шоғырлану профилін және температура профилін өлшеуге мүмкіндік беретін қорғаныс түтігінде сынамалар алудың бірнеше нүктелері және жылжымалы термобар бар газ іріктеу құрылғысы енгізілді. Бірнеше биіктікте және реактордың шеңберінде радиалды саңылауларда орнатылған интрузивті емес қысым датчиктері реактор ішіндегі гидродинамикалық құрылым туралы қорытынды жасауға мүмкіндік беретін газдың көтерілетін көпіршіктерінен туындаған қысымның жиі тербелістерін өлшеу үшін пайдаланылды. Бұл ақпарат метандау реакторының жылдамдық моделін одан әрі әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін; осьтік концентрация профильдері модельді тексеру үшін пайдаланылуы мүмкін. COSYMA сияқты, сынамаларды алу үшін арнайы құрылғы жұмыс кезінде катализатордың сынамасын ауамен жанаспай алуға мүмкіндік берді. Сипаттаудың тиісті әдістерінің көмегімен реактордың ішіндегі көміртекті тұндыру және күкіртпен улануға қатысты катализатордың жай-күйін бақылауға болады.

PSI-дегі ағымдағы зерттеулер бір жағынан білім мен тәжірибені тереңдетуге және екінші жағынан жалған көрінген қабатта метандаудың қолданылуын кеңейтуге бағытталған. Мақсаты газификаторлардың әр түрлі комбинацияларынан және газды тазарту кезеңдерінен тазартылған генераторлық газды конверсиялау үшін жұмыс шарттарын оңтайландыру, газда энергияны қолдану үшін жалған жағылған қабатта метандаудың қолданылуын зерттеу, сондай-ақ ұлғаю қаупін қолдау және төмендету үшін. Ол үшін соңғы жылдары осы кітаптың 4 тарауында егжей-тегжейлі сипатталған бірқатар іс-шаралар өткізілді. Локальды ИК-спектроскопия бойынша эксперименттер және жалғанкөміртекті қабаты бар реактордағы жүйелі эксперименттер негізгі және жанама реакциялар реакциясының механизмдерін түсінуге және көміртекті тұндыру жолымен катализаторды дезактивациялауға көмектесті. Негізгі және жанама реакциялардың кинетикасын анықтау үшін осьтік температураны және концентрациясын өлшеумен сәйкес келетін қондырғылар әзірленді. Кинетиканың, гидродинамиканың және массатасымалдаудың өзара әрекеттесуін сипаттайтын жылдамдыққа негізделген компьютерлік модель әзірленді. Мақсаты жалған жағылған қабатпен метандау реакторларын модельдеу және масштабтау кезінде реактордың өнімділігін және кіруде, СО, және Н, бай газдарды қоса алғанда, энергияны газға түрлендіру кезінде реактордың өнімділігін болжау болып табылады. Пилоттық шкаланың жаңа қондырғысы («GanyMeth», TRL 6) құрастырылды және салынды, бұл гидродинамикалық зерттеулер мен 12 барға дейінгі қысым кезінде модельді тексеруге реактивті сынақтар жүргізуге мүмкіндік береді. Бұл үшін реактор температура мен концентрация бейіндері туралы жоғары сапалы деректерді пайдалана отырып үлгіні тексеруді жүргізуге мүмкіндік беретін бірқатар диагностикалық құралдар мен тиісті әдістер әзірленді.

Одан әрі зерттеу қызметі кез келген скрубберлерді алып тастау арқылы технологиялық тізбектің тиімділігін одан әрі арттыру мақсатында ыстық газбен тазарту кезеңдерін және сол арқылы метандау алдында судың конденсациясы мен қайта булануын зерттеу болып табылады. Бұл әрекеттер осы кітаптың 3 және 12 тарауларында ішінара сипатталған. Сонымен, жылдамдыққа негізделген метандау және газдарды тазарту кезеңдерінің үлгілерінің термоэкономикалық талдау және көп мақсатты оңтайландыруға арналған аспаптарға жалған жағылған қабатта интеграциясы Парето бойынша оңтайлы процесс конфигурациясы мен әрбір технологиялық блок үшін жұмыс шарттарын сәйкестендіруге мүмкіндік береді. Осылайша, одан кейінгі зерттеулер неғұрлым перспективалы нұсқаларға шоғырлануы тиіс.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] European Commission. *Technology Readiness Levels (TRL), Horizon 2020*. Work Programme 2014–2015 General Annexes, Extract from Part 19 Commission decision C(2014)4995; 2014.
- [2] ARENA. *Home page*. 2008. Available at: http://arena.gov.au/resources/readiness- tools/(accessed on 12 december 2015).
- [3] Biollaz SMA, Thees o. *Ecogas Teilprojet: Methan aus Holz, Energieholzpotential Schweiz.* Technical Report prepared for Novatlantis ETH. Paul Scherrer institut villigen, Switzerland; 2003.
- [4] Hofbauer H, Veronik G, Fleck T, Rauch R. *The FICFB Gasification Process*. In: Bridgwater Av, Boocock DGB (eds.) developments in Thermochemical Biomass Conversion. Blackie Academic and Professional, London, pp. 1016–1025; 1997.
- [5] Hofbauer H, Rauch R, Bosch K, Koch R, Aichernig C. *Biomass CHP Plant Güssing A Success Story.* Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste. Strasbourg, France; 2002.
- [6] FICFB. *Home page*. 2006. Available at: http://www.ficfb.at/(accessed 12 december 2015).
- [7] Czekaj I, Loviat F, Raimondi F, Wambach J, Biollaz S, Wokaun A. Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Applied Catalysis A* 329:68–78; 2007.
- [8] Seemann MC, Biollaz SMA, Aichernig C, Rauch R, Hofbauer H, Koch R. Methanation of Biosyngas in a Bench Scale Reactor Using a Slip Stream of the FICFB Gasifier in Güssing. Proceedings of the Second World Conference and Technology Exhibition – Biomass for Energy, industry and Climate Protection. Rome, Italy; 2004.
- [9] Seemann MC, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Fluidized bed methanation of wood-derived producer gas for the production of synthetic natural gas. *Industrial Engineering and Chemical Research* **49**(15):7034–7038; 2010.
- [10] Struis RPWJ, Schildhauer TJ, Czekaj I, Janousch M, Ludwig C, Biollaz SMA. Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. *Applied Catalysis A* 362(1/2):121–128; 2009.
- [11] Rechulski MdK, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, Ludwig C. Sulphur containing organic compounds in the raw producer gas of wood and grass gasification. *Fuel* **128**:330–339; 2014.

- [12] Rabou LPLM, Bos L. High efficiency production of substitute natural gas from biomass. *Applied Catalysis B: Environmental* **111**/112:456–460; 2012.
- [13] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89(8):1763–1783; 2010.
- [14] Bio-SNG. European Union Project Demonstration of the Production and Utilization of Synthetic Natural Gas (SNG) from Solid Biofuels (Bio-SNG), Project No. TREN/05/ FP6EN/S07.56632/019895; 2006. Available at: http://www.bio-sng.com (accessed 12 December 2015).
- [15] Möller S. *The Güssing Methanation Plant*. Presentation at the BioSNG 09 International Conference on Advanced Biomass-to-SNG technologies and Their Market implementation. Zürich, Switzerland; 2009.
- [16] Biollaz SMA, Schildhauer TJ, Ulrich D, Tremmel D, Rauch R, Koch M. Status Report of the Demonstration of BioSNG Production on a 1 MW SNG Scale in Güssing. Proceedings of the 17th European Biomass Conference and Exhibition. Hamburg, Germany; 2009.

9

# MILENA ЖАНАМА ГАЗДАНДЫРУ, OLGA ҚАРАМАЙЫН ЖОЮ ЖӘНЕ МЕТАНДАУ ҮШІН НЭЗО ПРОЦЕСІ

Люк П.Л.М. Рабу, Брам Ван дер Дрифт, Эрик Х.А.Дж. Ван Дейк, Кристиан М. Ван дер Мейден және Беренд Дж. Вреугденхил

# 9.1 КІРІСПЕ

Табиғи газ Нидерландялық энергия тұтынудың 50%-ын құрайды. СО<sub>2</sub> шығарындыларын және жаңартылатын энергия көздерінің үлесін азайту мақсатына қол жеткізу үшін жаңартылатын көздермен ауыстыру қажет [1]. Пісіру қазандықтарынан жасалған биогаз апгрейдингі жақсы әзірленген, бірақ оның әлеуеті бастапқы энергияны тұтыну пайызымен шектелген. Табиғи газды (био-СТГ) қатты биомассаны газдандырумен және генераторлық газды метанациялаумен ауыстыру үлкен әлеуетке ие, бірақ бұл технология дамымаған. Дегенмен, биомассаның импорты қажет болғандықтан, ГВт ауқымында Өндірістік қондырғылар транзиттік пункттерге жақын салынуы мүмкін.

Егер биомасса тұрақты басқарылатын көздерден пайдаланылса, шикізатқа жұмсалатын шығындар био-СТГ өндірісіне жұмсалатын шығындардың 50% - ына дейін құрауы мүмкін. Бұл бірінші кезектегі маңызды қайта құру тізбегінде жоғары тиімділікті көздейді. 2000 жылы НЭЗО газдандырудың бірқатар технологияларына баға берді, жанама газдандыруды ең жақсы нұсқа ретінде таңдап, MILENA газдандырудың технологиясын әзірлеуге кірісті. MILENA технологиясы био-СТГ өндірісінің тиімділігін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді [2, 3]. Конструкция үлкен масштабта және қысыммен жұмыс істеуге мүмкіндік береді. MILENA заманауи газификаторлары атмосфералық қысымда жұмыс істейді. Біздің жүйелі талдауға сәйкес, бұл – қуаты 50 МВттан кем жүйелер үшін ең жақсы таңдау.

НЭЗО тәсілі будың аз мөлшерін және орташа температураны (~ 800°С) пайдалана отырып, жанама газдандырумен алынған көмірсутектермен бай генераторлық газдан бастау болып табылады. Генераторлық газ коммерциялық қолжетімді катализаторларды пайдалана отырып тазартылады және метанға айналады. Түрлендіру H<sub>2</sub> мөлшерін арттыру үшін су газының конверсиясын, жоғары және қанықпаған көмірсутектерді гидрациялауды, хош иісті көміртектерді реформалауды және СО және H<sub>2</sub> метан өндірісін қамтиды. Метанның бір металына жылу өндірісі тек СО және H<sub>2</sub> шығарумен салыстырғанда азаяды, өйткені көмірсутектердің гидрогендеуі аз экзотермиялық және реформаланатын эндотермиялық болып табылады.

Газдандырудың орташа температурасы жеңіл балқитын күл өндіретін отынды қарастыруға болады. Бұл отын салыстырмалы арзан болуы мүмкін, өйткені оны жоғары температурада жағу немесе газдандыру процестерінде пайдалану қиын. Қолданылатын жағдайлардың кемшілігі - қарамайдың көбірек өндірілуі (яғни, ауыр хош иісті қосылыстар). Био-СТГ өндірісі үшін катализаторды кокстауға жол бермеу үшін қарамайдан тазарту қажет. Әзірленген НЭЗО degty OLGA жою технологиясы ең ұшатын қосылыстардан басқа барлығын толығымен жоюға қабілетті. MILENA генераторлық газынан бөлінген қарамай қосымша отынның немесе қайта өңделген генераторлық газдың орнына газдандыру процесінің жылу қажеттілігін қанағаттандыру үшін пайдаланылуы мүмкін.

Био-СТГ бойынша НЭЗО зерттеулері келесі екі технологияға негізделген: MILENA жанама газдандыру және OLGA қарамайын жою. Басқа маңызды тақырыптар күкірттің органикалық қосылыстарының, әсіресе тиофен

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.

(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) және бензол, толуол және ксилол (BTX) немесе этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) сияқты көмірсутектердің каталитикалық конверсиясы болып табылады. Егер технологиялық және нарықтық жағдайлар осы сепарация үшін тартымды болса, BTX және этилен түрлендірілген газдың орнына бөлек болуы мүмкін [4]. Мақсаты – биосингаз қоспасын алу, ол кез-келген коммерциялық метандау технологиясымен өңделуі мүмкін. Газ желісінің сапасын соңғы жаңартуға шектеулі көңіл бөлінеді. СО<sub>2</sub> жою, ол үшін НЭЗО қатты сорбенттерді қолдану технологиясын әзірледі.

НЭЗО қарастырылатын СТГ өндіру процесі қысымның әртүрлі деңгейлерінде бірқатар кезеңдерді қамтиды. 9.1-суретте процестің негізгі кезеңдері көрсетілген. Бу қосу немесе газ рециркуляциясы қажет болуы мүмкін, бірақ олар көрсетілмеген. Жоғарғы жолдағы процестер атмосфералық немесе қалыпты қысым (<10 бар) кезінде жұмыс істейтін болады. Орташа желідегі процестер қалыпты қысым кезінде жұмыс істейтін болады. Төменгі сызық жоғары қысым кезіндегі метандануды қамтиды (> 20 бар).

Шағын жүйелерде газификатор атмосфералық қысымда жұмыс істейді. Газдандырғыштың бірқалыпты қысымда жұмыс істейтін болады, бұл 9.1-суретте көрсетілген бірінші компрессордың қажеттілігін жояды. Екінші компрессордың шығысындағы қысым СТГ өнімінің ерекшелігіне байланысты болады, олар сақталуы тиіс. Қысу режимі СО<sub>2</sub> және кіруде суды жоюмен шектелген (көрсетілмеген).

Био-СТГ бойынша НЭЗО процесінің негізгі кезеңдері 9.2-бөлімде сипатталған. Процестің күтілетін тиімділігі мен үнемділігі 9.3-бөлімде қаралады. Нақты нәтижелер, мәртебе және жоспарлар 9.4-бөлімде сипатталған. Алдағы зерттеулер мен болашақ әзірлемелердің перспективалары 9.5-бөлімде талқыланады.



9.1-СУРЕТ. НЭЗО сәйкес био-СТГ процесінің негізгі кезеңдері.

## 9.2 ПРОЦЕСТІҢ НЕГІЗГІ ҚАДАМДАРЫ

#### 9.2.1 MILENA жанама газдандыру

МІLENA жанама газдандыру процесі будың аз мөлшерін пайдалануға және көмірсутегілерге бай генераторлық газды алуға арналған. 9.1-кесте шайыр жойылғаннан кейін МІLENA үлкен газификаторы үшін құрғақ күйдегі генераторлық газдың құрамын көрсетеді. Генератордағы H<sub>2</sub>/CO қатынасы процесс шарттарына байланысты, бірақ әдетте бірлікке жақын. Судың мөлшері газ генераторы мен отынның ылғалдылығына байланысты шамамен 35% құрайды. 9.1-кестеде сондай-ақ генераторлық газдың жылу шығару қабілетіне әрбір компоненттің үлесі, метандағы H<sub>2</sub> реакциясы кезінде жылу шығару қабілетін жоғалтуы және метандалғаннан және сапаны арттырудан кейін био-СТГ өнімінің күтілетін құрамы көрсетілген. 9.1-кестеде қарамай, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl және құрамында O, N, S және Cl бар басқа да қосылыстар көрсетілмеген.

MILENA газификаторы (9.2 суретті қараңыз) үш аймақтан тұрады: газификатор бөлімі, жану бөлімі және тұндыру камерасы. Ол құм немесе зәйтүн сияқты қабат материалын пайдалануға негізделген. Газификатор бөлімі жылдам сұйылту режимінде жұмыс істейді, газ жылдамдығы 6 м/с. Жану бөлімі көпіршікті тыныштық режимінде жұмыс істейді, газ жылдамдығы шамамен 0,5-1,0 м/с. Осы сәттен бастап газ генераторы мен жану

секциялары райзер және жану камерасы деп аталады.

Биомассаны шнек арқылы райзердің төменгі бөлігіне беріледі, онда қабат материалы аз мөлшерде бу немесе ауа есебінен жалған төмендету процесіне түседі. Биомасса ыстық қабаттың материалымен жанасқанда тез қызады. Бұл пиролиздік газ және көмір шығарады, осылайша қабат материалын салқындату процесі болады. Пиролиздік газ қабаттың материалын райзердің жоғарғы бөлігіне алып тастайды, жану камерасынан ыстық қабаттың ағуына арналған орынды райзердің төменгі бөлігіне босатады.

9.1-КЕСТЕ. Құрамында қарамай жоқ MILENA өндіруші газдың құрамы (құрғақ негіз), өндірушінің газды жылыту құнына қосқан үлесі, H<sub>2</sub>-ден CH<sub>4</sub>-ке дейінгі реакцияның жоғалуы және Био-СТГ соңғы құрамы.

	MILENA [об% құрғ.]	MILENA [% LHV]	Түрлендірудегі шығындар [%]	Био-СТГ [об.% құрғ.]
H	27	18		<0,5
ĊŎ	32	25	20	<0,1
CO	20			2
CH	14	30		95
$C_2 H_4$	4	14	12	
CH	1	8	10	
$C_{x}^{6}H_{v}^{6a}$	1	5	12	
N	1			3

\* Негізінен С, Н, С, Н, С, Н, және 3-5 көміртегі атомдары бар көмірсутектердің аз мөлшері.



9.2-СУРЕТ. Бір аппаратта райзері, жану камерасы және шаң ұстағышы бар MILENA жанама әсер ететін газификатор.

Райзердің жоғарғы бөлігінде газ және басып алынған қатты заттар тұндырғыш камераға (шаң ұстағыш) түседі. Мұнда газдың төмен жылдамдығы қабат материалына және жартылай кокс газ ағынынан бөлуге мүмкіндік береді. Кейбір шаң-тозаң салқындату және газды тазалау жүйелеріне түседі. Қабат және жартылай кокс материалы құйғышта жиналады және төмен түсіру құбыры арқылы жану камерасына тасымалданады. Қажет болған жағдайда бірнеше түсіру құрылғысы қолданылуы мүмкін.

Жану камерасында қабат материалы ауамен жартылай коксты жағу жолымен қыздырылады. Стехиометриялық жағдайларға жақын қабаттың материалын барынша жылу беру үшін түтін газдарының жоғары температурасын алу үшін қолданылады. Екінші ауаны толық жануды қамтамасыз ету және NOx шығарындыларын шектеу үшін барботажды қабаттың үстінен бүркуге болады. Газдың төмен жылдамдығы газдың ұзақ болу уақытына әкеледі. Жоғары температура мен ұзақ уақыт болу үйлесімі қалдықтардан алынған отынды пайдалануға мүмкіндік береді.

Райзер мен жану камерасы арасында қабат және жартылай кокс материалын тасымалдау жылу балансына негізгі үлес қосады. Одан кейінгі толықтырулар, мысалы, алдын ала Жану камерасындағы қыздырылған ауадан, жану камерасына арналған қосымша отыннан, генераторлық газдың немесе жану камерасындағы шайырдың бір бөлігінің рециркуляциясынан, қыздырылған будан немесе райзердегі ауа/оттегіден шыға алады.

Газ генераторының жұмыс қысымы жылу мен салмақ арасындағы теңгеріммен шектеледі. Жоғары қысым газ жылдамдығын азайтады және райзерде газ тығыздығын арттырады. Соңғы нәтиже қабат материалына әсер ететін кедергі күшінің төмендеуі болып табылады, бұл төменгі қабат материалының жану секциясына тасымалдануына әкеледі. Жану камерасынан жылу тасымалдау үшін қол жетімді қабат материалының аз мөлшері бар райзерге жылу беруді қолдау үшін қабат материалы жану камерасында неғұрлым жоғары температураға дейін қызуы және райзерде неғұрлым төмен температураға дейін салқындатылуы тиіс. Бұл жұмыс қысымын шамамен 7 барға дейін шектейді.

Жоғарыда сипатталған принциптер Battelle [5] және FICFB [6] процестерінде де қолданылады. MILENA процесінде нақты принциптерді жүзеге асыру мүлдем өзгеше. MILENA процесінің ерекше қасиеттерінің кейбірі (сондай-ақ, 9.2-суретті қараңыз):

- Газдандыру секциясы тез жалған жағылған қабат (райзер), негізінен генераторлық газдың көмегімен жалған төмендетілген. Бастапқы жалған төмендету үшін будың, инертті газдың немесе ауаның аз мөлшерін ғана қажет.
- Жану бөлімі бұл жану ауасы арқылы сұйылтылған көпіршікті сұйық қабат.
- Газдандыру және жану секциялары бір корпустың ішінде орналасқан, бұл қалыпты қысым кезінде газдандыруды жеңілдетеді (7 бар-ға дейін).
- Жартылай кокс және қабат материалы тұндырғыш камерада генераторлық газдан бөлінеді және төгу коллекторы арқылы жану секциясына (немесе үлкен масштабта бірнеше шығатын коллекторлар) рециркуляциялайды.
- Тұндырғыш камерада бөлуге болатын бөлшектер циклонды немесе шаң сүзгісімен жиналады және жану секциясына қайтарылуы мүмкін
- Технологиялық жылу қажеттілігі әдетте генераторлық газдан алдын ала қыздырылған ауамен бөлінген жартылай кокс пен шайырды жағу жолымен жабылуы мүмкін. Егер жылу көбірек қажет болса, кейбір генераторлық газдандырудың және жану секциялары арасындағы қысымның әртүрлілігін манипуляциялау жолымен жану секциясына «жіберілуі» мүмкін.
- Будың төмен қолданылуы жоғары шайыр (20-60 г / Нм<sup>3</sup>) бар генераторлық газдың пайда болуына әкеледі, бірақ бұл Olga қарамайын жою технологиясы үшін проблема емес.
- Будың төмен қолданылуы салыстырмалы төмен (~35%) ылғал мөлшері бар генераторлық газдың пайда болуына әкеледі, бұл газды қысу алдында суды конденсациялау үшін суыту қажеттілігін төмендетеді және алынатын конденсаттың көлемін азайтады.

## 9.2.2 OLGA қарамайын жою

OLGA қарамайын жою – шайырды терең жою үшін арнайы әзірленген технология. Мақсат газ қозғалтқыштары немесе каталитикалық реакторлар сияқты кейінгі процестерде газды пайдалану мүмкіндігіне ие болу болып табылады. 9.3-суретте OLGA типтік сұлбасы көрсетілген.

Технология эрқашан сұйық немесе қатты газ қоспасынан, шаң мен судан аулақ болу керек идеяға негізделген. Бұл, егер шаң газ конденсациясының температурасынан жоғары температурада, ал қарамай - газ конденсациясының температурасынан жоғары температурада жойылса, іске асырылуы мүмкін. Атмосфералық қысым кезінде MILENA газын өндірген жағдайда шайыр конденсациясының температурасы шамамен 450°С, ал су конденсациясының температурасы шамамен 75°С құрайды. Хлоридтің бір бөлігі КСІ құрайды, шаң бөлшектеріне конденсацияланады және циклонмен жойылады.

OLGA технологиясы процестің бірнеше кезеңдерінен тұрады. Бірінші кезеңде газ ағынында жуу сұйықтығымен су конденсациясының температурасынан жоғары температураға дейін салқындатылады. Ауыр мұнай қосылыстарының көп бөлігі конденсацияланады және сұйықтыққа жиналады, ал шаңның көп бөлігі қалады. Жабысқақ болдырмас үшін жуғыш сұйықтық пайдаланылады, ол конденсацияланатын гельді

қосылыстарды ерітеді. Газдың тез суытылуына байланысты аэрозольдер аз қанықпаған буынан және шаңның ұсақ бөлшектерінен түзіледі. Бұл аэрозольдер ылғалды электр сүзгісінде (ESP) ұсталады.

Екінші кезеңде қалған Қарамайдыңр қосылыстары жеңіл шайырлы қосылыстарға ұқсас сұйықтықтарға сіңіріледі. Бензол мен толуол сияқты ұшатын қосылыстар іс жүзінде сіңірілмейді және газда қалады. Су да газда қалады. Ол OLGA кезеңінен кейін су скруббері немесе су конденсаторы арқылы жойылуы мүмкін.



**9.3-СУРЕТ.** OLGA-ның коллекторы, абсорбер және десорбциялық колонналары, электр сүзгісі (ESP) және май шығару жүйесі (ORS).

Үшінші кезеңде қарамайға бай сіңіргіш сұйықтық регенерацияланады. Шайырлы қосылыстар қыздырумен және ауа, азот немесе бумен десорбцияланады. Қандай газ пайдаланылады-бұл газдандырғыштың орналасқан жері мен ықпалдасуына байланысты. Үш кезеңде қолданылатын колонналар коллектор, абсорбер және десорбер деп аталады.

Абсорбция және десорбция сатыларындағы негізгі компоненттер фенол және нафталин болып табылады. Абсорбер мен десорбция дизайны - олардың екеуінің де 99,9% -ы алынып, су фенолмен ластанбастан конденсацияланады Газдандыру үшін қосымша жылу беруді қамтамасыз ету үшін отпарлы колоннаның шығатын газы MILENA жану камерасына қайтарылуы мүмкін.

Сепарацияның бірінші кезеңі үшін мұнайды регенерациялау жүйесі (ORS) әзірленді. Бұл құрылғының функциясы ауыр шайыр мен шаңды қарамайдыңның жеңіл фракциясынан бөліп алу болып табылады. Бұл жеңіл мұнай фракциясы коллекторда тиісті тұтқырлықты сақтау үшін қолданылады. Ауыр шайыр мен шаң газдандыру үшін қосымша энергияны қамтамасыз ету үшін MILENA жану камерасына жіберіледі.

OLGA толуолдан гөрі барлық гальваникалық қосылыстарды тиімді түрде жояды. Бұл газдандыру процесі үшін шайырдағы энергияны қайта пайдалануға мүмкіндік береді және су конденсациясының температурасынан жоғары көрсеткіштегі шайырды бөлу арқылы сарқынды су проблемасын болдырмауға мүмкіндік береді.

#### 9.2.3. Гидродесульфурация (ГДС) және терең S тәрізді жою

Биомассаны газдандыратын өндіруші газдың жалпы құрамы ағаш үшін шамамен 100 бар / м-ден, қалдық отын үшін 1000 баррельге дейін болуы мүмкін. Генераторлық газдағы күкірттің негізгі қосылыстары H<sub>2</sub>S және COS болып табылады. Тиофен (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), тиолдар (мысалы, CH<sub>3</sub>SH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH), CS<sub>2</sub> және (ди) метилтиофен, (ди) бензотиофен және т.б. сияқты этильді және/немесе бензильді топтардан тұратын тиофен туындылары.

Күкірт метандаудың никель катализаторларымен байланысады және оларды белсенді емес етеді. Катализатордың қызмет ету мерзімі бірнеше жылды құрауы үшін күкірттің концентрациясы 0,1 сағатқа дейін азайтылуы тиіс. Химиялық немесе көмір электр станцияларында қолданылатын технология бойынша күкіртті терең жою био-СТГ-да жұмыс істейтін қондырғылар үшін, егер олар күкірттің жоғары құрамы бар биомассаны пайдаланбаса, қуаты 100 МВт-тан кем экономикалық тиімді болып табылмайды. Соңғы жағдайда күкіртті жоюға жұмсалатын жоғары шығындар отынға жұмсалатын төмен шығындармен өтелуі тиіс.

Күкірттің хош емес органикалық қосылыстары салыстырмалы түрде оңай жойылады. Олар H<sub>2</sub>S дейін оңай гидролизденеді және содан кейін коммерциялық қол жетімді қатты адсорбенттермен немесе сұйық абсорбенттермен ұсталады. С./млнv күкірт концентрациясына қол жеткізу үшін темір оксидінің адсорбенті немесе амин немесе өтпелі металл ерітіндісінің көмегімен тазалау қолданылуы мүмкін. С. / млн, төмен деңгейлер мырыш оксидтері немесе асыл металдар арқылы қол жеткізілуі мүмкін. Күкірттің ауыр хош иісті қосылыстары Olga қарамайдың жою жүйесімен жойылуы мүмкін. Күкірттің жеңіл хош иісті қосылыстары метал сіңдірілген көмірмен байланысты болуы мүмкін, бірақ BTX де белсендірілген көміртекпен байланысты. Бұл метанның әлеуетті шығуының айтарлықтай жоғалуына және белсенді көміртектің жылдам қанығуына әкеледі, өйткені BTX тиофенге қарағанда әлдеқайда үлкен концентрацияда болады.

НЭЗО әдісі күкірттің органикалық қосылыстарын H<sub>2</sub>S-ға айналдыру үшін гидродесульфурацияның (ГДС) өнеркәсіптік катализаторын пайдалану болып табылады. НЭЗО зерттеу жұмыс шарттары мен ГДС катализаторы өнімділігіне бағытталған. Егер сульфидтелген СоМоО пайдаланылса, жеткілікті каталитикалық белсенділікті алу үшін 350°С жоғары температура қажет.

Егер газдандыру атмосфералық қысым кезінде жүргізілсе, газды сығу талап етілетін жылу бөлінуінің бір бөлігін қамтамасыз етуі мүмкін. Бірақ қысу алдында конденсаттың пайда болуына байланысты компрессордың зақымдануын болдырмау және компрессор қуатына қажеттілікті төмендету үшін газды салқындату жолымен кептіру қажет. MILENA генераторлық газдағы ылғалдың салыстырмалы түрде төмен болуы салқындатуға жүктемені төмендетеді. Салқындату және кептіру кезеңі генераторлық газдың кейбір қоспаларын, әсіресе NH<sub>3</sub> жояды.

ГДС катализаторы сондай-ақ ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) және пропен (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) сияқты қанықпаған Алифатикалық қосылыстар үшін сутектендіру катализаторы ретінде жұмыс істейді. Сонымен қатар, ГДС катализаторы тиісті шарттарды сақтай отырып, су газын ауыстыру және метандау реакцияларына ықпал етеді. Барлық осы реакциялар экзотермиялық болып табылады. ГДС реакторынан шыққан кезде газ H<sub>2</sub>S басып алуды қамтамасыз ету үшін салқындатылуы тиіс. Берілген жылуды, мысалы, OLGA шығысы мен ГДС кірісі арасында газ температурасын арттыру үшін пайдалануға болады.

ГДС реакторынан кейін күкірттің қалған жалғыз қосылыстары H<sub>2</sub>S және COS болып табылады. ZnO негізіндегі қатты адсорбент күкірттің қажетті концентрациясын с./млнv төмен алу үшін қолданылуы мүмкін. Пайдалану шығындары тазалау технологиясын немесе темір негізіндегі адсорбентті пайдалана отырып көлемді күкіртті жою есебінен азайтылуы мүмкін. Күкіртті көлемді жою ZnO адсорбентінің алдында немесе ГДС реакторының алдында орналасуы мүмкін. Адсорбенттен шығуда ZnO қалған іздік қосылыстарды жою үшін аралас металдан жасалған қорғаныс қабаты орнатылуы мүмкін.

#### 9.2.4 Реформер

MILENA генераторлық газы 5% қанықпаған алифатикалық қосылыстар және 1% BTX бар. Осы қосылыстардың әсеріне ұшырайтын метандаудың никельді катализаторлары көміртекті немесе полимерлеу өнімдерін тұндыру жолымен дезактивацияланады. ГДС катализаторымен қанықпаған қосылыстарды сутектендіру қауіпті төмендетеді. Реформатор BTX сақтау үшін бу реформасының арнайы катализаторын қамтиды. Будың көп мөлшері және температурасы 400°С жоғары катализатордың кокстелуін болдырмау немесе азайту үшін қажет.

Су буымен реформингтің катализаторы, сондай-ақ су газын конверсиялау, гидрогенизациялау және метандау реакцияларына ықпал етеді. Іс жүзінде реформатор метандаудың алғашқы реакторы ретінде әрекет етеді. Реформинг реакциялары эндотермиялық болса да, жалпы реакция температураның жоғарылауына әкеледі. Реформерден шығудағы Температура метандау тепе-теңдігімен анықталады. Жұмсақ қысым газ рециркуляциясының қажеттілігін жою арқылы температураның жоғарылауын шектейді. Газ процестің келесі сатысы, СО<sub>2</sub> жою үшін салқындатылуы тиіс. Процесс шарттары мен талаптарына байланысты, реформингқондырғы мен СО<sub>2</sub>-ді жою арасында метандау реакторы орнатылуы мүмкін. Бұл кезеңде газ тек CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO және N, бар. Кейбір NH, және жанама өнімдер де болуы мүмкін.

#### 9.2.5 СО, жою

СО<sub>2</sub> алудың дәстүрлі технологиясы-физикалық немесе химиялық еріткіштің су ерітінділерін тазалау. Физикалық еріткіштер жоғары қысымды және/немесе төмен температураны талап етеді, бұл метан сияқты көмірсутектерді айтарлықтай жоюға әкеледі. Демек, олар био-СТГ мақсаттары үшін оңтайлы емес.

Аминдер негізіндегі химиялық еріткіштер қалыпты қысым кезінде пайдаланылуы мүмкін. Алдымен газ 40°С шамасында жұмыс температурасына дейін салқындатылуы тиіс. Мұнда NH<sub>3</sub> бөлігі жойылады. Газ құрамын (H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>) /(CO + CO<sub>2</sub>) = 3 теңшеу үшін, амин бірлігі генераторлық газ ағынының бір бөлігімен теңшеуге болады. Аминді абсорбент қыздыру кезінде регенерацияланады. СО2 ағыны желдетуге, сақтауға немесе пайдалануға

болады. CO<sub>2</sub> жою процесінде пайдаланылатын химиялық заттардың іздерімен төмен тұрған катализаторларды дезактивациялауды болдырмау үшін қорғаныс қабаты қажет болуы мүмкін.

Басқа нұсқа-регенеративті қатты адсорбенттер арқылы  $CO_2$  жою. НЭЗО-да жасалған бұл жаңа технология, әдетте 10-30 бар қысымда қатты материалда  $CO_2$  адсорбциясына негізделген. Адсорбенттің қанығуынан кейін төмен қысымды бумен регенерациялау қолданылады. Осылайша, технология  $CO_2$  жою үшін қысымның ыстық күйінде (PSA) өзгеруімен адсорбция жүйесін білдіреді. Аминдерді тазартумен салыстырғанда  $CO_2$  қатты сорбенттерді жою үшін энергияға қажеттілік 25%-ға төмен. Қатты сорбенттің СБК белсенді болғандықтан, бұл PSA ыстық жүйесі әдетте көміртекті жою өте жоғары жылдамдығы бар. Келесі метанация үшін қажетті арақатынасты (H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>) / (CO + CO<sub>2</sub>) = 3 алу үшін, өндірілетін газдың бір бөлігін айналып өтуге болады. Баламалы, PSA циклы көміртекті жою деңгейін азайту үшін бапталуы мүмкін.

#### 9.2.6 Метандау және апгрейдинг

Соңғы метандау жоғары қысымда, әдетте 30-50 бар, метандаудың коммерциялық никельді катализаторларын пайдалана отырып жүргізіледі. Бірнеше қозғалмайтын қабаттар H<sub>2</sub> қалдық концентрациясы талап етілетін деңгейден төмен болмайынша аралық салқындатумен рет-ретімен пайдаланылады. Егер жоғары ағыс жағдайлары жақсы таңдалса, температураны тұрақтандыру немесе көміртектің түсуіне жол бермеу үшін газды жарату немесе бу қосу қажет емес.

Метандаудың соңғы сатысынан кейін газ пайдаланудың ең қиын күтілетін жағдайларында конденсаттың түзілуін болдырмайтын деңгейге дейін кептірілуі тиіс. Дайын өнім шамамен 95%  $CH_4$ , сәл  $CO_2$ ,  $H_2$  және CO іздері, және MILENA газ өндірушісінде  $N_2$  2,5 еселенген концентрациясы бар. Әрі қарай емдеу талап етілетін ерекшеліктерге сәйкес келуі қажет. Мұндай өңдеу Воббе индексін төмендету немесе арттыру үшін  $N_2$  немесе LPG қосуын, ағуды жылдам анықтау және  $H_2$ шоғырлануын одан әрі төмендету үшін иіс қосуын қамтуы мүмкін. Егер кез келген жағдайда  $H_2$  жоюдың жеке кезеңі талап етілсе, метандау кезеңдерінің саны азайтылуы мүмкін. Алынған  $H_2$  ГДС реакторына немесе реформерге қайтарылуы мүмкін.

# 9.3 ПРОЦЕСТІҢ ТИІМДІЛІГІ МЕН ҮНЕМДІЛІГІ

Био-СТГ өндірісін үнемдеу әртүрлі әдістерді қолдана отырып есептелген және түрлі авторлар жариялаған. Барлық нәтижелер болжамдар мен күтулер болып табылады, өйткені қазіргі уақытта био-СТГ өндірісі бойынша толық ауқымды эталондық зауыт жоқ. Алайда кез келген жағдайда био-СТГ өндіруге жұмсалатын шығындар айтарлықтай дәрежеде энергия тиімділігіне және шикізатқа жұмсалатын шығындарға байланысты болады.

НЭЗО-да көмір мен газда жұмыс істейтін қолданыстағы қондырғылардың құны негізінде био-СТГ өндірісі бойынша болашақ ірі қондырғылардың инвестициялық шығындарын бағалау жасалды. Технология мен масштабтағы айырмашылықтар соңғы орташа бағалау кезінде анықталды: ұзақ мерзімді перспективада 1 ГВт (кіріс қуаттылығы) ағаш негізіндегі СТГ қондырғысына салынатын капиталды салымдардың жалпы шығындары, мысалы айталық 2030 жылға санасақ. 9.4-суретте бұл инвестиция 0.7 масштабтау көзффициентін қолдана отырып әр түрлі шкалаға аударылған. Графикке екі Віо-СТГ сілтеме кіреді: Швециядағы Готеборгтегі GoBiGas зауыты (2014 жылдың басында басталған) және Віо-СТГ зауытын кеңейтуге арналған Е.Оп бастамасы (2014 ж. FEED фазасы). Инвестициялар био-СТГ өзіндік құнын анықтау үшін пайдаланылды. Суреттен биомассадан био-СТГ-ға дейінгі масштабы мен тиімділігі негізгі факторлар болып табылатыны анық.

Маңызды мәселе – био-СТГ құны био-СТГ баламасымен қалай салыстырылады. Бұл жай ғана емес, био-СТГ электр энергиясын өндіру, көлік, жылу өндіру және химиялық шикізат сияқты әртүрлі нарықтарда пайдаланылуы мүмкін. Био-СТГ табиғи газды ауыстырады деп айтуға болады, демек, оны табиғи газбен салыстыру керек, бірақ бұл тек ішінара дұрыс. Әлбетте, био-СТГ СО<sub>2</sub> шығарындыларының төмен деңгейі бар, ол тіпті теріс болуы мүмкін (9.5-бөлімді қараңыз) және оны табиғи газдан өзгеше басқа өнім етеді. Бірақ бұл бәрі емес. СNG немесе LNG (яғни сығылған немесе жағылған табиғи газ) орнына биоотын ретінде қызмет ететін Био-СТГ табиғи газдың орнына этанол сияқты биоотынның басқа түрлерін ауыстырады. Бұл дұрыс, өйткені Еуропалық Одақ жаңартылатын көздерден отынның белгілі бір үлесін алуға бағытталған «биоотын туралы директивалар» арқылы биоотын нарығын құрды. Электр энергиясын өндіру үшін Био-СТГ қарапайым салыстыру жоқ. Жаңартылатын энергияның үзік өндірісінің үлесі айтарлықтай (күн және жел энергиясының жоғары үлесі) болатын өңірлерде икемді және жаңартылатын энергияға қажеттілік бар. Био-СТГ бұл суретке өте жақсы сәйкес келеді, сондықтан маңызды.

Осылайша, био-СТГ өндірісіне арналған шығындар әртүрлі тараптармен бағалануы мүмкін. Әлбетте,

шығындар биомассаның ауқымына, тиімділігіне және құнына қатты тәуелді. Ол көптеген нарықтарға қызмет көрсететін жаңа өнімге қатысты, әркім өзінің типтік талаптары мен баламалары бар ма, жоқ па деген сұраққа жауап беру қиын. Бүкіл әлем бойынша (бірақ негізінен Еуропада) партиялармен өткізілетін био-СТГ түрлі бастамаларын қарастыра отырып, био-СТГ үшін айқын тартымды нарықтар бар деп айтуға болады [11].



**9.4-СУРЕТ.** Биомассаға жұмсалатын шығындар 5 €/ГДж құрайды, күрделі шығындар - жылына 10% және жылына 8000 сағ.

#### 9.4 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ МӘРТЕБЕ

# 9.4.1 MILENA

MILENA-ның жасалуы бес жүзден бірнеше жүз МВт-қа дейінгі биомассаға коммерциялық мақсатта қолдануға бағытталған. Міне, сондықтан алдымен 10 МВтт қуатын орнату үшін жоба әзірленді, одан шағын жүйелер үшін жобалар алынды. MILENA әзірлеу бойынша эксперименттік жұмыстар қуаттылығы 30 кВт (~ 6 кг/сағ биомассасы) зертханалық қондырғыда және қуаты 800 кВтс (~ 160 кг/с биомассасы) пилоттық қондырғыда орындалады.

Зертханалық масштабты орнату 2004 жылы іске қосылып, 6000 сағаттан астам уақыт пайдаланылды. Реактордың қабырғасы жылудың салыстырмалы жоғары шығынын өтеу үшін сыртта қызуы мүмкін. Отын бөлшектерінің мөлшері реактордағы қоректендіргіш шнек пен райзердің өлшемінен 1-3 мм диапазонда болуы тиіс.

MILENA пилоттық қондырғысы 10 жыл бойы қолданылған қуаты 500 кВт СFВ газ генераторын алмастыруға тиіс болатын. Мақсаты шынайы «коммерциялық» жағдайларда, яғни реактор қабырғасына сыртқы жылу берусіз және отын бөлшектерінің үлкен мөлшерін эксперимент үшін қондырғыны іске асыру болды. Отын бөлшектерінің көлемі қуаты 500 кВт СFВ газ генераторы бар эксперименттерге негізделе отырып, 15×15 мм Елек фракциясымен шектелді. Пилоттық қондырғы 2008 жылы пайдалануға енгізілді және OLGA газын эксперименттік тазартумен бірге шамамен 1500 сағат бойы пайдаланылды.

Отынның бірнеше түрі екі қондырғыда сыналды. Эксперименталды жұмыстың басым бөлігі сүрек және сүрек қалдықтарымен жүргізілді, сонымен қатар RDF сияқты отынның кейбір басқа түрлері, соя қалдықтары, күнбағыс қабыршығы, лигнит, сарқынды сулар мен күлдің жоғары мөлшері бар көмір сыналды.

MILENA пилоттық қондырғысындағы алғашқы сынақтардан кейін HVC компаниялар тобы (қалдықтарды қайта өңдеу бойынша голландиялық компания) био-СТГ өндірісі үшін MILENA технологиясын әзірлеу үшін HЭ3O-ге қосылды. Бірінші жоспар OLGA газын тазартумен және газ қозғалтқышымен бірге 10 MBтт қуаты бар MILENA газификаторын құру болды. Мақсат газдандыру технологиясын көрсету және метандау үшін қондырғыға тазартылған газдың үздіксіз ағынын қамтамасыз ету болды. Жаңартылатын көздерден электр энергиясын өндіруге арналған субсидия көрсету қондырғысының құнын жабуға көмектеседі деп болжалды. Зауыт Алкмарда, HVC алаңында және Петендегі НЭЗО алаңына жақын жерде орналасады. Голландиялық «Royal Dahlman» компаниясы MILENA газдандыруға арналған демонстрациялық қондырғыны және Olga қарамайын жою технологиясын әзірлеуге қатысты.

Әзірлеу НЭЗО пилоттық қондырғысында сүрек қалдықтарымен ұзақтығы үшін бірнеше сынақтарды қамтиды. Бұл сынақтар 2010 және 2012 жылдары жүргізілді және бірқатар модификациялар мен өнеркәсіптік ауқымдағы газдандырғыштың жаңартылған конструкциясына әкелді. Жаңартылатын энергия өндірісін субсидиялау сызбасы өзгергенде, демонстрациялық зауыт үшін жоспарлар бейімдеуге тура келді. 2013 жылы

«Gasunie» (ірі голланд газ компаниясы) СТГ өндіруге арналған MILENA технологиясын көрсетуге арналған консорциумға қосылды. СТГ өндірісі бойынша демонстрациялық қондырғыға (4 МВт) өту шешілді. 2014 жылы биосинг өндірісі мен желіге айдау үшін субсидия берілді. Бұл демонстрациялық қондырғыны іске асыру және пайдалану үшін сенімді экономикалық базаны қамтамасыз етеді.

2013 жылы «Royal Dahlman» компаниясы MILENA газдандыру технологиясына лицензия алды. 2013 жылы «Royal Dahlman» үшін Британдық «ETI»компаниясы қаржыландыратын жоба аясында үлкен тәжірибелік бағдарлама өткізілді. Деректер «RDF»отынын пайдаланатын өнеркәсіптік масштабтағы демонстрациялық қондырғыны базалық жобалау үшін пайдаланылады. 2014 жылы жобаны жалғастыру туралы шешім қабылданды. Түрлі отын түрлерін пайдаланатын бірнеше басқа жобалар да дайындық сатысында.

«Thermax» Үнді компаниясы Үндістанда MILENA және OLGA технологиясы негізінде демонстрациялық қондырғыны құрды. Отын соя қалдығы болып табылады. Отынды сынау НЭЗО зертханалық қондырғысында жүргізілді. Газ газ қозғалтқышта қолданылатын болады. Демонстрациялық зауытты пайдалануға беру 2014 жылға жоспарланған болатын.

# 9.4.2 OLGA

Қазіргі уақытта OLGA төрт жүйесі әртүрлі масштабтарда және әртүрлі газдандырғыштарда салынды және пайдаланылды. 2001 жылдан бастап «Dahlman» OLGA жүйелерін құрастырумен және технологияларды әзірлеумен айналысады. 2006 жылы «Dahlman» және НЭЗО лицензиялық келісімге қол қойды. Іске асырылған жүйелердің шолуы 9.2-кестеде келтірілген.

OLGA зертханалық қондырғысы ең көп жинақталған жұмыс сағаттарына ие. Ол сондай-ақ өнімдердегі газдардың алуан түрлілігімен сыналды. Бірнеше жүз г / Нм<sup>3</sup> гильзалы пиролизден бастап г температурасы 10 г / Нм<sup>3</sup> дейін жоғары температуралы газдануға дейін. Барлық жағдайларда OLGA зертханалық қондырғыны жоюдың жалпы тиімділігі 95-99% диапазонында. Зертханалық қондырғы жүйесі бірнеше рет өзгертілген. Ол бұрынғысынша, әсіресе отынның күрделі түрлері мен шығындарды азайту бойынша зерттеулер үшін пайдаланылады.

Орналасуы	НЭЗО зертха- насы (Нидер- ланды)	НЭЗО пилоттық қондырғысы (Нидер- ланды)	Муасан (Франция)	Тондела (Португалия)
Қуаты (Nм <sup>3</sup> /сағ)	2	200	2000	2000
Құрылыс күні	2001	2004	2006	2010
Профиль	BFB/MILENA	CFB/MILENA	Газифика- тор PRMe	CFB
Қолданы- латын тех- ника	Отын элементі СТГ сынау қондырғысы	Қазандық Газды двигатель Микро газды турбина	Газды двигатель	Газды двига- тель
ORS қо- сылған	Жоқ	Жоқ	Жоқ	Иэ
ESP қо- сылған	Жоқ	Иэ	Иә	Иэ

#### 9.2-КЕСТЕ. OLGA жүйесіне шолу.

2004 жылы OLGA пилоттық қондырғысы CFB үрлеу газдандырғышынан кейін пайдалануға берілді. Газ шығыны OLGA зертханалық масштабқа қарағанда 100 есе көп болды. Айырмашылығы OLGA зертханалық масштабында жоқ, EP сызығындағы ылғалды ESP болып табылады CFB газдандырғышымен ұзақтығы 700 сағат сынау кезінде 99%-ға дейін газдандырғышты жою тиімділігіне қол жеткізілді [12]. Қондырғы сол газ көлемін өндіретін, бірақ шайырдан шамамен екі есе көп MILENA жанама газификаторынан газды орналастыру үшін ішінара модификацияланған. 2010 және 2012 жылдары ұзақтығы 250 және 500 сағат болатын тесттер өткізілді. 60-70 г/Нм<sup>3</sup> шайыр концентрациясына қарамастан, OLGA шайырдың жалпы санының 97-99%-ын тиімді алып тастай алды.

2006 жылы «ENERIA» француз компаниясы Муассан қаласында орнату үшін OLGA алғашқы коммерциялық демонстрациялық жүйесін пайдалануға енгізді. Жүйе отын ретінде сүрек пен этил қалдықтарын пайдаланған кезде жақсы нәтижелер көрсетті. OLGA кірер алдында шаңның концентрациясы 1500 мг/Нм<sup>3</sup> дейін және шайырдың концентрациясы 11 000 мг/Нм<sup>3</sup> дейін өлшенді. Аэрозольдардың Жалпы саны (шаң, шайыр, май) 25 мг/Нм<sup>3</sup> табу шегінен әлдеқайда төмен болды. Фенол мен нафталиннің негізгі шайырлы қосылыстары жеткілікті дәрежеде жойылды, яғни қалған фенол анықтау шегінен төмен болды, ал нафталин 99% азайды. Тазартылған газ 1,1 МВтэ өндіру үшін «Caterpillar» газ қозғалтқышында қолданылған.

2010 жылы Тондел қаласында «Iberfer» португал компаниясына арналған OLGA екінші коммерциялық жүйесі орнатылды. Тауықтан алынған CFB газдандырғышынан және сүрек жоңқасынан алынған Газ OLGA жүйесімен тазартылып, қайтадан 1 МВтэ қуаты бар «Caterpillar» газ қозғалтқышына енгізілді. OLGA өнімділігі жақсарды. Газ қарамайының құрамы (BTX есепке алмағанда) 16 г/Нм<sup>3</sup> құрғақ газынан 63 мг/Нм<sup>3</sup> дейін төмендеді, яғни жүйе 99,6% жояды. Фенол мен нафталиннің негізгі шайырлы қосылыстары 99,9%-ға төмендеді.

2014 жылы Үндістанда тағы бір OLGA жүйесі іске асырылды. 9.4.1 бөлімінде айтылған басқа жобалар, атап айтқанда, RDF газдандырғышы және «Alkmaar SNG» демонстрациялық қондырғысы OLGA жүйесін қамтиды.

#### 9.4.3 ГДС, реформа және метандау

2006 жылы НЭЗО MILENA, OLGA, күкірт және хлорид зертханалық реакторларынан, сутектендіру, реформалау және метандау реакторларынан тұратын сынақ қондырғысын аяқтады [14]. Жүйе атмосфералық қысымда жұмыс істеді және 1 Нм<sup>3</sup>/сағ генераторлық газдың шығынына есептелген, яғни 5 кВт жуық. Алғашқы эксперименттер тез дезактивация және катализатордың күйе түзілуімен бітелуін көрсетті. Проблемалар пайдалану шарттарының өзгерістерімен айтарлықтай азайды.

Зерттеушілер тап болған тағы бір мәселе-күкірттің органикалық қосылыстарының, яғни негізінен тиофеннің сырғуы. Бұл қосылыстардың белсенді көмірмен адсорбциясы зерттелді және жүзеге асырылатыны дәлелденді. Алайда, белсенді көміртекті қолдану қолайлы шешім емес, өйткені көп мөлшерде бензол мен толуол адсорбцияланады. Белсенді көмірдің регенерациясы ВТХ және тиофен ағынын пайдалануға немесе сатуға болады. Қазіргі нарықтық жағдайларда НЭЗО ВТХ-ді генераторлық газда сақтауды және ВТХ-ді СТГ-ға айырбастауды қалайды.

Тиофенді жоюға балама H<sub>2</sub>S-ға түрлендіру, кейін H<sub>2</sub>S жою. Осы мақсатта 2007 жылы СТГ сынақ қондырғысына CoMoO (S) катализаторы бар ГДС реакторы қосылды. Реактор шамамен адиабатикалық жағдайды алу үшін сыртта қызады. Тесттер 100–300 атм HVS, 5–10 бет / мин КОС, шамамен 10 бет / мин С<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S және әрқайсысы СH<sub>3</sub>SH және С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH шамамен 1 немесе 2 бет / сағ болатын 0.3-1.0 Hм<sup>3</sup> / сағ газ көмегімен жүргізілді.

Атмосфералық қысым кезінде каталитикалық реакциялар газдың температурасы 350°с жеткенде басталады. 9.5-суретте температураның реакцияға әсері көрсетілген. 450-ден 500°С-ге дейінгі температурада су буының конверсиясы (СБК) термодинамикалық тепе-теңдікке жетеді. Тиолдар мен СОЅ конверсиясы бір температуралық терезеде жүреді. С<sub>2</sub>H<sub>4</sub> сутектендіру сәл жоғары температураны талап етеді және газдың сағаттық көлемді жылдамдығына (ГСКЖ), байланысты. Тиофенді түрлендіру сол үрдісті қажет етеді.

Сынақ генераторлық газдағы тиофен 0,5 сағ/млну төмен деңгейге дейін төмендеуі мүмкін екенін көрсетті, бірақ рұқсат етілген ГСКЖ практикалық мақсаттар үшін тым төмен болды. 2011 жылы жоғары қысымда ГДС өнімділігін зерттеу үшін сынақ қондырғысы салынды. Газдандырудың қысымдағы шарттарын модельдеу үшін газды алдымен 5°С дейін салқындату жолымен кептіреді, содан кейін қажетті қысымға дейін қысып, соңында ылғал құрамын қалпына келтіру үшін буды қосты. Тиофенді түрлендіру нәтижелері 9.5-суретте көрсетілген нәтижелерден, тек ГСКЖ мәндерімен ерекшеленді, олар қысымды жоғарылатумен сызықтық арттыруға болады.

2013 жылы эксперименталды қондырғы реформинг пен метанация сынақтарын жоғары қысымда жүргізу үшін кеңейтілді. Сынақ қондырғысы Алкмаарда салынатын СТГ демонстрациялық қондырғысының жобалық параметрлерін алу және тексеру үшін пайдаланылады. Жабдық газ рециркуляциясын және энергияны газға түрлендіру үшін жұмыс шарттарын модельдеуге мүмкіндік береді (Р2G).



**9.5-СУРЕТ.** 1 бар және 50-300 ч–1 газ жылдамдығы кезінде MILENA генераторлық газына арналған ГДС реакторындағы реакциялардың температуралық тәуелділігі.

# 9.5 ПЕРСПЕКТИВА

Био-СТГ өндірісі үшін биомассаны жанама газдандыру іске асырудың бірінші кезеңінде болғанына қарамастан, ұзақ мерзімді перспективада әзірленімдер жалғасуда. Бұл әзірлемелер энергияны тұтыну, СО2 шығарындыларын үнемдеу және азайту тұрғысынан процесті одан әрі тиімді етуге бағытталған.

#### 9.5.1 Қысым

MILENA зертханалық және пилоттық газификаторлары атмосфералық қысымда жұмыс істейді. Демонстрациялық және коммерциялық газ генераторлары сәл жоғары қысым кезінде жұмыс істейтін болады. Жалпы, қысыммен газдандыру энергия тиімділігін арттырады, себебі қатты отынды қысу генераторлық газды қысуға қарағанда энергияны аз тұтынады. Нақты инвестициялық шығындар азайтылуы мүмкін, өйткені реактордың мөлшері қысымда азаяды.

Био-СТГ орнатылған жағдайда жоғары қысым кезінде газдандыру метанның жоғары шығуына әкелуі мүмкін. Бұл био-СТГ жалпы тиімділігін жақсартар еді, бірақ сынақ 5 барға дейін қысымда метанның шығуының едәуір ұлғаюын көрсетпеді. Негізгі артықшылық реформинг реакторында кокстеуді басу үшін буға деген төмен қажеттілік болып табылады (9.1-суретті қараңыз), өйткені газификаторда пайда болатын су газ фазасында қалады. Газдағы су буының атмосферасын газдандырған жағдайда, реформ алдында газды салқындату/қысу сатысында сөзсіз конденсацияланады және сондықтан бу түрінде қайтадан қосылуы тиіс.

Жоғары қысымның пайдасы бірнеше шығын әкеледі. Қысымдағы тікелей емес газ генераторы жану реакторы үшін ауаны қысуды қажет етеді. Егер түтін газдарының шығуында тиісті турбинаның болуы шартымен кеңейткіш турбина орнатылған болса, кемшілік артықшылыққа айналуы мүмкін. Басқа шығын қысым арқылы биомассаны берудің практикалық проблемаларымен байланысты, олар қол жетімділікті төмендетуге және қосымша инвестицияларға әкеледі.

9.2.1-бөлімде түсіндіргендей, тікелей емес газдандырудың жұмыс қысымына шектеу бар. Бұл шек 9.1-суретте көрсетілген НЭЗО био-СТГ процесінің сызбасына қосылған. Төменгі OLGA қысымын қажет ететін конструкция су буын конденсациялауды қажет етеді және жоғары қысым кезінде жанама газдандырудың маңызды артықшылығын жоғалтады. Қазіргі уақытта қысымды газдандыру тиімділігінің теориялық құны мен артықшылықтары қандай мөлшерде ұлғайған техникалық күрделіліктің артқанын анықтау үшін үдеріспен жұмыс істеу тәжірибесі жеткіліксіз.

#### 9.5.2 Бірлескен өндіріс

Тікелей емес газдандыру био-СТГ-мен салыстырғанда жоғары тиімділікті көрсетеді, өйткені газдандырушының өзі өндіретін газдың көп бөлігі метан болып табылады. Газ 9.1-суретте көрсетілген жүйеде метанға айналатын ВТХ және этилен сияқты басқа да көмірсутекті молекулалардың айтарлықтай мөлшерін қамтиды. ВТХ және этилен шикі газдың жылу шығару қабілетінің 25%-ға дейін құрайды, бірақ олар катализаторларда кокстың түзілуіне бейімділігіне байланысты ерекше назар аударуды талап етеді. Алайда, ВТХ және этилен бағалы химиялық заттар болып табылады [4]. Сондықтан НЭЗО ВТХ және этиленді бөлу технологиясын әзірлейді, оларды метанға айналдырмайды. Био-СТГ және химикаттарды бірлесіп өндірудің бизнес-негіздемесін одан әрі жақсарту мақсатында газдандыру кезінде бағалы химикаттардың шығуын арттыру бойынша зерттеулер жалғасуда.

#### 9.5.3 Көміртекті ұстау және сақтау

Био-СТГ өндірісі іс жүзінде таза CO<sub>2</sub> үлкен ағынына әкеледі. CO<sub>2</sub> саны шамамен көлемі бірлігінде био-СТГ өндірісіне тең. CO<sub>2</sub> ағыны атмосфераға шығарылуы мүмкін, ол жақында өсетін өсімдіктермен алынған, бірақ ол да сақталуы мүмкін. Қазбалы отынды пайдаланатын процестерден CO<sub>2</sub> шығарындыларын азайту үшін қолдану кезінде көміртекті ұстау және сақтау (CCS) айтарлықтай шығындармен және тиімділікті жоғалтумен ұштасады. CO<sub>2</sub> бөлімі био-СТГ процесінің ажырамас бөлігі болғандықтан, CCS био-СТГ (био-CCS; көміртекті ұстаумен және сақтаумен биоэнергия = BECCS) энергетикалық жоғалтуға әкеп соқтыруы екіталай. Бұл био-ССS атмосферада CO<sub>2</sub> концентрациясын төмендетудің тиімді және арзан әдісі. Био-ССS – CO<sub>2</sub> пайдаланудан алыс шығу жолы [15].

#### 9.5.4 Энергияны газға түрлендіру

Энергия өндірісі мен сұранысты теңдестіру қиынға түседі, өйткені электр энергиясын өндірудің өсіп келе жатқан үлесі жел мен күн PV сияқты үзіліссіз жаңартылатын көздерден келеді. Уақытша артық энергияны ірі масштабты сақтаудың нұсқаларының бірі су электролизі арқылы сутегін өндіру болып табылады, энергияның газға (P2G) түрленуі деп аталатын тұжырымдама. Сутекті сол сияқты пайдалануға немесе қолданыстағы инфрақұрылымға оңай сай келетін отын өндіру үшін СО<sub>2</sub>-мен реакцияға келтіруге болады.

Био-СТГ қондырғысы процесінде жанама өнім ретінде іс жүзінде таза CO<sub>2</sub> көп мөлшерде өндіреді (жоғарыда қараңыз), ол сутегі орналастырудың ақылға қонымды әдісін болжайды. Био-СТГ қондырғысында қосымша метан өндіру және CO<sub>2</sub> тұтыну үшін сутегі қосылуы мүмкін. Био-СТГ процесімен біріктірілген Р2G тұжырымдамасы шектеулі қосымша шығыстарды болжайды. Бұл био-СТГ процесінің соңғы бөлігінде қосымша қуат пен икемділікті талап етеді және бұл CO<sub>2</sub> бөлімшесі есебінен үнемді әдіс [16].

#### Алғыс

Осы тарауда сипатталған зерттеулер мен нәтижелер бірқатар Тараптардың ынтымақтастығы мен қаржылық қолдауының арқасында мүмкін болды: «Royal Dahlman», «HVC», Нидерланды экономика министрлігі, «Senter Novem, Agentschap NL», Еуропалық Одақ. Жақында Еуропалық комиссияның жетінші негіздемелік бағдарламасы қаржыландыратын «BRISK» жобасы аясында қарамайдың мен күкірттің мазмұнын және катализатордың тиімділігін өлшеу бойынша зерттеулер жүргізілді. СТГ зерттеуі «Energy Delta Gas Research» (EDGAR) бағдарламасының гранты есебінен қаржыландырылады. EDGAR Солтүстік Нидерланды провинцияларымен, өңірлік дамудың Еуропалық қорымен, Экономика министрлігімен және Гронинген провинциясымен бірлесіп қаржыландырылады.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- Rabou LPLM, Deurwaarder EP, Elbersen HW, Scott EL. 2006. *Biomass in the Dutch Energy Infrastructure* 2030. Report WUR, Wageningen, The Netherlands; 2006. Available at http://library.wur.nl/way/bestanden/ clc/1871436.pdf (accessed 15 December 2015).
- [2] Van der Meijden CM, Veringa HJ, Rabou LPLM. The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency. *Biomass and Bioenergy* 34: 302– 311; 2010.
- [3] Van der Drift A, Zwart RWR, Vreugdenhil BJ, Bleijendaal LPJ. Comparing the Options to Produce SNG from

Biomass. Proceedings of the 18th European Biomass Conference and Exhibition, Lyon, pp. 1677–1681; 2010.

- [4] Rabou LPLM, Van der Drift A. *Benzene and Ethylene: Nuisance or Valuable Products.* Proceedings of the International Conference on Polygeneration Strategies, Vienna, pp. 157–162; 2011.
- [5] Paisley MA, Slack W, Farris G, Irving J. Commercial Development of the Battelle/FERCO Biomass Gasification Process – Initial Operation of the McNeil Gasifier. Proceedings of the Third Biomass Conference of the Americas, Montreal, pp. 579–588; 1997.
- [6] Hofbauer H, Stoiber H, Veronik G. *Gasification of Organic Material in a Novel Fluidization Bed System*. Proceedings of the First SCEJ Symposium on Fluidization, Tokyo, pp. 291–299; 1995.
- [7] Van Selow ER, Cobden PD, Verbraeken PA, Hufton JR, Van den Brink RW. Carbon capture by sorption-enhanced water gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **48**: 4184–4193; 2009.
- [8] Gazzani M, Macchi E, Manzolini G. CO<sub>2</sub> capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part A: Thermodynamic performances. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **12**: 493–501; 2013.
- [9] Manzolini G, Macchi E, Gazzani M. CO2 capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part B: Economic assessment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **12**: 502–509; 2013.
- [10] Aranda Almansa G, Van der Drift B, Smit R. *The Economy of Large Scale Biomass to Substitute Natural Gas (bioSNG) Plants*. Report ECN-E–14-008. ECN, Petten, The Netherlands; 2014. Available from https://www.ecn.nl/publications/ (accessed 15 December 2015).
- [11] Van der Drift A, Biollaz S, Waldheim L, Rauch R, Manson-Whitton C. STATUS and FUTURE of bioSNG in EUROPE. Report ECN-L–12-075. ECN, Petten, The Netherlands; 2012. Available from https://www.ecn.nl/ publications/ (accessed 15 December 2015).
- [12] Verhoeff F, Rabou LPLM, Van Paasen SVB, Emmen R, Buwalda RA, Klein Teeselink H. 700 Hours Duration Test with Integral 500 kW Biomass Gasification System. Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin. pp. 895–900; 2007.
- [13] Könemann HWJ, Van Paasen SVB. *OLGA Tar Removal Technology, 4 MW Commercial Demonstration*. Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin. pp. 873–878; 2007.
- [14] Zwart RWR, Boerrigter H, Deurwaarder EP, Van der Meijden CM, Van Paasen SVB. Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass. Report ECN-E-06-018. ECN, Petten, The Netherlands; 2006. Available from https://www.ecn.nl/publications/ (accessed 15 December 2015).
- [15] Carbo MC, Smit R, Van der Drift A, Jansen D. Bio energy with CCS (BECCS): Large potential for BioSNG at low CO2 avoidance cost. *Energy Procedia* 4: 2950–2954; 2011.
- [16] Saric M, Dijkstra JW, Rabou LPLM, Walspurger S. Power-to-Gas Coupling to Biomethane Production. Report ECN-L-13-061. ECN, Petten, The Netherlands; 2013. Available from https://www.ecn.nl/publications/(accessed 15 December 2015).

# 10

# ЫЛҒАЛДЫ БИОМАССАДАН СТГ ГИДРОТЕРМАЛДЫ ӨНДІРУ

Фредерик Фогель

# **10.1 КІРІСПЕ**

Биомасса жаңартылатын ресурс болып табылады, бірақ оның тұрақты пайдалану әлеуеті шектеулі. Жер үсті биомассасы (i) сүрек, тұз, энергетикалық дақылдар сияқты өсірілген биомассаға және (ii) қалдық және пайдаланылған сарқынды сулардың шөгуі, ки, өсімдік және тамақ қалдықтары сияқты биомассаға бөлінеді. Бұл категориялар бүкіл әлемде 104 ЭДж / шамамен жалпы техникалық әлеуетке ие. Басқа көздер 2050 жылға қарай 300 ЭДж/ дейін ұлғайтуды болжайды [2]. Егер ол 2050 жылға қарай тұрақты болып қала береді деп болжайтын болса, 550 ЭДж/жылы бастапқы энергияға жалпы қажеттілікпен салыстырғанда, биомассаның осы санаттары 2050 жылға қарай энергияға бастапқы қажеттілік үшін ең көп дегенде 55% қамтамасыз ету үшін олардың бүгінгі әлеуетін 19%-ға арттыра алар еді.

Жердегі әлеуетті елеулі кеңейту балдырлар арқылы іске асырылуы мүмкін. Микробтар мен макро балдырлар қоршаған орта жағдайларында, тіпті ағынды суларда да өсетіні көрсетілген. Кең мағынада балдырлар CO<sub>2</sub>, суды, қоректік заттарды және күн сәулесін жер биомассасына қарағанда әлдеқайда жоғары жылдамдықпен биомассаға түрлендіреді (10.1-сурет). Қант қамысы тропикалық климатта жылына гектарына 75 тонна құрғақ массаны көрсетеді. Алайда, егер биоэтанол өндірісі үшін қанттың нақты фракциясы ғана пайдаланылса, гектардан өнімділік айтарлықтай төмендейді. Сондықтан болашақ биоэнергетикалық жүйеде оның бөліктерін ғана емес, биомассаны толық пайдалануға қол жеткізу өте маңызды. Осылайша, орнықты биоэнергетикалық жүйе бағалы химикаттар мен отын өндіру үшін биомассаның ресурсын өте тиімді пайдалануға, сондай-ақ басқаша пайдаланылмайтын қалдықтардан жылу мен электр энергиясын бірлесіп өндіруге мүмкіндік беретін жоғары интеграцияланған биоөңдеу зауыттарының әртүрлі түрлерінен тұратын болады.

Мұндай жоғары интеграцияланған биоэнергетикалық тұжырымдама PSI-де жасалған SunCHem процесі болып табылады [4, 5]. Бұл CO<sub>2</sub> балдырларымен фотобиореакторда (жабық реакторда немесе ашық су айдынында) аулап, оны сумен және қоректік заттармен бірге балдырлық биомассаға айналдыруға мүмкіндік береді. Алынған балдырлар жүзіндісін механикалық сусыздандырудан кейін оны гидротермальді метандауды пайдалана отырып, қоректік заттардың көп бөлігін фотобиореакторға алып, қайтара отырып, метан бай газға дейін тиімді газдандыруға болады (10.2-сурет).

Бранденбергер және басқа да авторлар «SunCHem» процесінің егжей-тегжейлі техникалық-экономикалық зерттеуін жүргізді. Олардың қорытындысы-энергетикалық мақсатта балдырлар өндіру әлі де тым қымбат, кем дегенде, он есе қазбаларға балама болып табылады.

Құнды химиялық заттарды бірлесіп өндіру балдырлардың өсуіне экономикалық қысымды төмендетуі мүмкін. Одан да маңызды, олар тек жақсы жобаланған жалпы процестер тізбегінің оң энергетикалық балансы және, демек, GHG шығарындыларын азайту әсері бар екенін көрсетті.

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Редакторлар: Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Биоллаз.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланды John Wiley & Sons, Inc баспасы.



**10.1-СУРЕТ.** Биоотын өндірісі үшін пайдаланылатын микро- және макро-балдырлар мен жер үсті дақылдарын өсіру өнімділігінің диапазоны [3]. Карлоссон А.С. және бірлескен авторлардың жұмысынан бейімделген. 2007. PBR: Фотобиореактор.

Жалпы шикізат пен өңделген биомассаның едәуір үлесі судың жоғары мөлшеріне ие. Термохимиялық өңдеу әдетте жоғары тиімділік үшін 20 мас% төмен су болуын талап етеді. Алайда, кептіру үшін көп жылу энергиясын қажет етеді және оның тиімділігі өте жоғары емес, тіпті жылуды рекуперациялау қолданылса да. Демек, оны өңдеу алдында ылғалды биомассаны кептіруді талап етпейтін процестер априори тиімдірек болуы мүмкін. Биохимиялық процестер осы санатқа жатады. Алайда, олардың төмен өңдеу температурасы төмен кеңістіктікуақытша шығуға әкеледі. Жоғары қысымдағы ылғалды биомассаны өңдеудің жоғары температураларының үйлесуі гидротермалды өңдеудің негіздемесі болып табылады. Қысым суды сұйық немесе сыни күйде ұстап тұру үшін сақталады, бірақ буланбайды. Су буланбайды, сондықтан жоғары температураға жету үшін жүйеге булану жылуын жеткізу қажет емес [7].

Жоғары критикалық суға арналған еріткіштердің қасиеттері қоршаған орта жағдайында сұйық судың қасиеттерінен айтарлықтай ерекшеленеді және қоршаған орта жағдайында қарапайым органикалық еріткіштердің қасиеттерін еске салады [8]. Бұл қасиеттер биомассаны ажырату және тұздарды бөлу үшін өте маңызды рөл атқарады және 10.3.1–10.3 бөлімдерде толығырақ қарастырылады.

Бұл тарауда біз 2008 жылы біздің шолу мақаламыз пайда болған сәттен бастап алынған PSI-дегі өз жұмысымыздың жаңа нәтижелерін, сондай-ақ СТГ гидротермалды өндіру саласындағы басқа да зерттеушілердің негізгі қорытындыларын ұсынып, талқылаймыз.





# 10.2 ТАРИХИ ДАМУЫ

Modell тарапынан MIT-те таяу және сыни сулардағы ағаш биомассасын газдандыруды ұсынды және зерттеді [10, 11]. Газдарға шығу, олардың зерттеулерінде, әсіресе метанда төмен болды, олар сондай-ақ катализаторларды қосу әсерін зерттеді. Олардың ең маңызды жаңалығы-биомасса сыни нүкте айналасында гудрон немесе кокс құрмайды. Бірнеше жылдан кейін Тынық мұхиттық солтүстік-батыс ұлттық зертханасынан (PNL) Эллиот ылғалды биомассадан және сұйық қалдықтардан метан бай газды алу процесін әзірледі [12]. Олар өз процесін «термохимиялық экологиялық энергетикалық жүйе» немесе TEES деп атады. TEES үшін қолайлы жұмыс шарттары-350°С және 20 мПа. Қалпына келтірілген металмен Катализатор газға жақсы конверсияға жету ушін қолданылды. Эллиот пен оның әріптестері органикалық шикізатты газдандыруға да, метанатациялауға да қабілетті көптеген түрлі катализаторларды скрининг жүргізді. Олардың алғашқы таңдауы Raney никельіне және BASF-тен алынған никель катализаторы болды. Оларды бірнеше апта бойы үздіксіз ағынды жүйеде сынағаннан кейін, кейбір катализаторларды стерильдеу арқылы залалсыздандыру байқалды, бірақ оны допант ретінде басқа металдарды қосу арқылы бақфлауға болады. Содан кейін олар белсендірілген көміртекті рутений негізінде катализаторды пайдалана бастады, Ru/C, және ол өте белсенді, селективті және тұрақты екенін тапты. Ru/C катализаторымен бірқатар зерттеулерде TEES шикізатының DDGS, сиыр көң, жүгеріден алынған этанол барды, жемдік ұсақталған бидай, балдырлардың бірнеше түрі сияқты әртүрлі түрлерін метандау қабілеті расталды және сонымен қатар минералды және тұз шөгіндісі және катализатордың күкірт қосылыстарымен дезактивациясы сияқты технологияның қалған проблемалары анықталды [13, 14].

Каталитикалық гидротермальды газдандыру бойынша жұмыс [9, 13, 15] көздерінде қаралады. Гидротермалды газдандыруда катализаторларды басқа пайдалану Негізгі газ тәрізді өнім ретінде сутегін алуға бағытталған. Бұл су фазасындағы (APR [16]) реформинг кезінде немесе күрделі бастапқы материалдардың толық конверсиясына қол жеткізу үшін өте жоғары температураларда (>500°С) салыстырмалы жоғары температураларда қол жеткізуге болады. Бұл тарауда біз тек СТГ өндірісіне ғана назар аударамыз. Метан термодинамикалық тұрғыдан 400 ° С-қа дейін тұрақты болғандықтан, бұл температура газдарды (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) қайта өңделмейтін СТГ процестеріне шек қояды.

# 10.3 ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Биомассадан СТГ өндіру үшін өнеркәсіпте таңдалған типтік тәсіл дәйекті болып табылады, яғни процесс жақсы белгілі технологиялық қондырғыларға бөлінеді және олардың әрқайсысы жеке оңтайландырылады. Содан кейін барлық блоктар біріктіріледі және процестердің кейбір интеграциясы шектеулі еркіндік дәрежесімен жүзеге асырылады. Каталитикалық гидротермалды газдандыру кезінде «химиялық интеграция» газдандыру мен метандаудың жекелеген технологиялық кезеңдерін алып тастау жолымен іске асырылады. Бұл процестің өте жоғары тиімділігін қамтамасыз етеді, өйткені бетондау сатысынан жылу байланыстардың үзілуі және неғұрлым ірі органикалық молекулалардың ыдырауы, яғни газдандыру және бу реформингі үшін катализаторда жергілікті қолданылады. Биомассаны СТГ-ға айналдырудың идеалданған тәсілі келесі теңдеумен<sup>1</sup> ұсынылуы мүмкін, оның дерлік термонейтралды сипатын атап өту:

$$CH_{1.49}O_{0.68}(s) + 0.29 H_2O(g) \rightarrow 0.52 CH_4(g) + 0.48 CO_2(g) \Delta_r H^\circ = -26 \kappa Дж/моль$$
(10.1)

Осылайша, каталитикалық реактор жылуды тиімді бөлу және интеграциялау қажеттілігінсіз изотермиялық дерлік жұмыс істей алады, бұл әрдайым шығынмен жүреді. Теориялық максималды тиімділігі 95% осы теңдеу бойынша есептеледі. Бұл тек «химиялық» тиімділік. Процесс деңгейінде тиімділікті жоғалтудың екі негізгі көзін енгізу қажет:

- 80%-ға жуық болжамды тиімділікпен алдын ала жылыту үшін жылу алмастырғыш;
- Өндірілген СТГ бөлігін жағу кезінде пайда болатын ыстық түтін газдарының көмегімен тұз сепараторын қыздыру.

Жылуалмастырғыш теориялық түрде 100% тиімділікке қол жеткізу үшін жобалануы мүмкін, бірақ тек өлшеусіз құнмен, яғни жылу алмасудың үлкен алаңы бар. Сонымен қатар, жылу алмасу және/немесе полигенерация үдерістің жалпы тиімділігін арттыра алады [18]. Осылайша, биомассаға арналған процестің

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Бұл теңдеу стандартты шарттар үшін, яғни қатты биомасса және газ тәрізді су, метан және көмірқышқыл газы үшін жазылған. Энтальпияның гидротермалдық жағдайлары үшін тиісті температура мен қысымда есептелуі тиіс ([17] қараңыз). Біз бұл қарапайым теңдеуді тек иллюстрация үшін қостық.

типтік жалпы тиімділігі шамамен 20 мас ылғалды шикізат үшін 60%-дан 70%-ға дейін құрайды.

«Арман реакциясын» іске асыру үшін теңдеу (10.1), өндірістік процесте мүмкіндігінше тиімді, катализ ең маңызды болып табылатын химиялық машина жасау мен процестерді дамытудың бірнеше негізгі аспектілерін қарастыру қажет. Келесі бөлімдерде біз кейбір бөлшектерде осы негізгі аспектілердің негіздерін талқылаймыз.

#### 10.3.1 Катализ

Аса критикалық судың әсеріне ұшыраған биомасса, егер «реакция күшейткішін» пайдаланбаса, тек 500°С жоғары температураларда газдардың пайда болуымен ыдырайды. Газдандыру жылдамдығын айтарлықтай арттыруға қол жеткізу үшін NaOH салыстырмалы жоғары шоғырлануын пайдалану ұсыныстардың бірі болып табылады. Сілтілік реакциялық ортаны пайдаланудың қолайлы жанама әсері карбонаттар пайда болатын СО<sub>2</sub> жұтуы болып табылады, бұл газ тәрізді өнімде H<sub>2</sub> және CH<sub>4</sub> сияқты жанғыш газдардың шоғырлануын арттырады. 450° С, 34 M Pa және 1,67 M NaOH кезінде 1,0 г күріш сабаны 0,12 г жанғыш газ берді [19].

Биомассаны жанатын газдарға толық газдандыруға не 700°С-қа жуық немесе одан жоғары температурада жұмыс істеу кезінде, не төмен температурада катализаторды пайдалану арқылы қол жеткізуге болады. Катализаторды пайдалану артықшылықтарының бірі оның газ құрамына әсер ету қабілеті болып табылады. Метанға бай газ өндіру үшін, яғни СТГ, метандау катализаторы қажет. 700°С төмен температурада жұмыс істеу кезінде бұл катализатор сондай-ақ СО, СО, және Н, сияқты газдарға дейін биомассаның ыдырауын катализдеу керек. Біз рутений катализаторындағы аса критикалық судағы каталитикалық реакциялар тізбекті жолмен жүрмейтінін анықтадық, яғни алдымен тек СО, СО, және Н, түзіледі, олар кейіннен СН, және Н,О-ға метандау жолымен жауап береді. Петерсон және бірлескен авторлар рутений атомдық адсорбаттарға молекулаларды өз бетінде ыдыратуға (немесе «скремблирлеуге») қабілетті екенін көрсетті. Бұл адсорбаттар содан кейін СН, және СО, сияқты жаңа тұрақты қосылыстарды құру арқылы басқалармен статистикалық кеңес береді. Осылайша, СН<sub>4</sub> және СО, бір мезгілде құрылады. 10.3-суретте сатылы рутений бетіндегі метанды сусыздандыру үшін есептелген бос энергия жолы көрсетілген. Ең тұрақты адсорбаттар – көміртегі атомы және төрт сутегі атомы. Су сутегінің және оттегінің қосымша атомдарын қамтамасыз ете отырып, адсорбцияланады және диссоциациялайды. Атомдық адсорбаттардың осы бірлестігінен катализатордың бетінен десорбцияланатын тұрақты CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub> молекулалары пайда болады. Бұл гипотеза CH<sub>4</sub> және D<sub>2</sub>O эксперименттерімен расталды, мұнда CD₄ айтарлықтай саны пайда болды, бірақ тек Ru/C катализаторының қатысуымен ғана.



**10.3-СУРЕТ.** Рутенияның сатылы бетінде метанның диссоциациясы үшін еркін энергияның есептік деңгейлері. Ақпарат көзі: Петерсон және бірлескен авторлар 2012 [22]. «Вайли» баспасының рұқсатымен шығарылды.

Метан пайда болу үшін белгілі бір геометриялық орналасуы бар, В5 деп аталатын Ru yчаскелері қажет. Чекай және бірлескен авторлар [23] жақында кластерлер мен геометрияның әр түрлі өлшемдері үшін көміртегі бетіндегі рутения кластерлерінің тұрақтылығын есептеді (10.4-сурет). Шағын наноскопиялық кластерлердің В5 учаскелерінің ең көп тығыздығы бар, бұл осындай шағын кластерлермен катализатордың метанация үшін жоғары белсенділік танытатынын түсіндіреді. Осы жұмыста Ru/C катализаторынан алынған EXAFS деректері Ru<sub>11</sub>C<sub>54</sub> жинағын қолдана отырып теориялық есептеулерге сәйкес келді.

Раб пен бірлескен авторлар алғаш рет Ru/C коммерциялық катализатордағы рутенияларды гидротермалды газдандыру кезінде оның қалпына келтірілген металл нысанында болатынын көрсетті. Оның жеткізілген

жағдайында коммерциялық катализаторда болатын рутения оксиді (RuO2) этанолдың суда сұйық ағынымен шамамен 125°С температурада тез қалпына келтіріледі. Наноскопиялық Ru-кластерлердің болуы HAADF-STEM талдауының, сондай-ақ EXAFS мәліметтерінің көмегімен анықталды [25, 26]. Өте кішкентай бастапқы бөлшектер Ru (<1 нм) өте аз критикалық судың әсерінен кейін 2 нм жуық тұрақты өлшемге дейін пісіріледі. 220 сағаттан жоғары катализатордың тұрақты белсенділігі мен селективтілігін Валднер және басқалар көрсетті. [25]. Эллиотт және т.б. [27] ұқсас Ru / С катализаторларын субкритикалық жағдайларда ағынның ағымында ұзақ сөндірмей пайдаланды. Осылайша, Ru/C гидротермалды ортада биомассаның әртүрлі түрлерінен СТГ өндіру үшін тамаша таңдау болып табылады. Пэн және бірлескен авторлар [28] дайындау әдісінің Ru/C белсенділігіне әсерін зерттеді және Ru төмен жүктемелері металдың жоғары дисперсиясына және соның салдарынан неғұрлым жоғары белсенділікке әкеледі деп тапты. Сіңдіру үшін еріткішті таңдау – синтездің маңызды параметрі.



**10.4-СУРЕТ.** DFT бойынша есептелген Ru<sub>11</sub>C<sub>54</sub> көміртекті беттегі рутенийдің 11 атомынан тұратын кластердің тұрақты конфигурациясы; (а) бүйірдің түрі, (б) жоғарғы түрі. Пентагондар метандау үшін қажетті B5 учаскелерін білдіреді. Ақпарат көзі: Чекай 2013 [23]. ACS рұқсатымен шығарылды.

Катализаторды пайдалана отырып гидротермалды ортада биомассаны өңдеу катализатордың тұрақтылығы үшін бірнеше проблема туғызады. Ыстық сығылған су өзі қатты реакциялық орта болып табылады, онда материалдардың барлық түрлері, тіпті кварц ериді. Биомассадан шикізатқа қатысатын тұздар мен қышқылдар құрылыс материалдары мен катализаторларға шикізат ағынының химиялық әсерін күшейтеді. Дезактивацияның кез келген белгілі тәсілі гидротермалды ортада өңдеу кезінде де байқалуы мүмкін, мысалы:

- Никельді катализаторларды жентектеу [25];
- Белсенді металды сілтілеу [30];
- Тіректі еріту [31];
- Тірек фазасын ауыстыру [31];
- Кокстеу [32, 33];
- Шөгінді минералды заттармен (тұздармен) өсіру [33, 34];
- Күкіртпен улану [25, 26, 35].

Ru/C катализаторын пайдалану кезінде тек соңғы үш дезактивация режимі маңызды. PSI компаниясының CTГ гидротермалдық процесінде шикізат ағынында болатын немесе оны қыздыру кезінде пайда болатын көптеген тұздар мен басқа да минералды бөлшектерді ұстау үшін жеке тұз сепараторын бөлу көзделеді (10.3.2-бөлімшені қараңыз). Демек, минералды заттардың ластануы осы үдерісте негізгі проблема емес. Кокстеу көміртекті қолдауға байланысты анықтау өте қиын болса, күкіртпен улану бойынша үлкен жұмыс жүргізілді. Бұл күкірттің кез келген түрі бір түрге тез айналатын гипотезаны растайды Бұл күкірттің кез-келген формасы рутений катализаторымен уланған кезде бір түрге тез айналады деген болжамды қолдайды. Дремер және басқаларымен DMSO уланған Ru / C анализі. [26] бұл түрдің сульфидті S (-II) екенін анықтады. Күкірт атомдары метанизация реакциясының жылдамдығын өте төмен мәндерге дейін төмендете отырып, B5 учаскелерін тежейді. Бұдан кейін Ru бетінде көміртектің артық мөлшері газ тәрізді өнімде дезактивациялаушы катализатордың CO пайда болуымен оттегі атомдарымен рекомбинацияланады. Сутегі артық болуы молекулалық H<sub>2</sub> рекомбинацияланады. Бұл шын мәнінде Валднер [25] және Дрехер еңбектерінде байқалды

[26]. Соңғысы 7,5 мас % ерітіндісін газдандыруда газ құрамында едәуір конверсияны анықтады. 400°С және 24,5 мПа судағы этанол. Жаңа катализатор 22% CO<sub>2</sub>, 18% H<sub>2</sub>, 60% CH<sub>4</sub> және 0,2% CO берді. 200 / млн DMSO<sub>4</sub> қосылған сол катализатор 4% CO<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub>, 20% CH<sub>4</sub> және 16% CO берді. Этанолдың газға жалпы конверсиясы 99,9%-дан (Жаңа) 30% - ға дейін (уланған) төмендеді. СО этанолдағы С-О байланысты ғана жүреді деп болжай отырып, CH<sub>4</sub> үшін өлшенген мәнге ерікті байланған газдың теориялық құрамы: 6% CO<sub>2</sub>, 49% H<sub>2</sub>, 20% CH<sub>4</sub> және 26% CO береді. СО неғұрлым жоғары концентрациясы және H<sub>2</sub> неғұрлым төмен концентрациясы су газының конверсиясы кезінде уланған катализатордың белсенділігі сақталатынын болжауға мүмкіндік береді. Алайда, тәжірибелік деректер 30% конверсия кезінде алынған тікелей салыстыру қиындайды.

Дрейер және басқалардың катализатормен улану туралы in situ XAS зерттеуi. [26] толық уланған катализатор үшiн RuS<sub>0.33</sub> стехиометриясына сәйкес келетiн 40% айналасындағы күкiрттiң беткi қабатын анықтады. Сонымен қатар талдау бойынша рутений сульфидтеу алынып тасталды. Бұл беткi қабат Цезек және басқалар ұсынған кластер геометриясымен үйлеседi [23]. 10.4-суретте көрсетiлген Ru<sub>11</sub>C<sub>54</sub> кластерiнде үш B5 учаскесiн бұғаттайтын үш күкiрт атомы уланған едi. Бұл барлық 10 беттiк атомдарды қамтиды. Осылайша, бетiнiң стехиометриясы Ru<sub>10</sub>S<sub>3</sub> немесе RuS<sub>0,3</sub> тең болады. Ең үлкен зерттелген кластер үшiн, Ru<sub>50</sub>C<sub>96</sub> беттегi 37 атомдары бар, B5 он екi учаскелерiн толық бұғаттау B5 учаскесiнiң барлық 36 атомын қозғайды. Осылайша, бетiнiң стехиометриясы Ru<sub>36</sub>S<sub>12</sub> немесе RuS<sub>0,33</sub> тең болады. Ru / C катализаторын күкiртпен қанықтыру және белгiлi кластер мөлшерi мен болжамды пiшiнi үшiн күкiрттiң беткi қабатын анықтау үшiн EXAFS анализiн жүргiзу арқылы B5 белсендi учаскелерiнiң санын анықтау үшiн бұл талдауды өзгертуге болады.

Ru жаңа және уланған сатылы Бет үшін жүргізілген DFT зерттеуі күкірттің аз мөлшері кезінде метанның дегидрленуінің бірінші сатысы үшін энергетикалық кедергі ұлғаюын көрсетті, бұл газға жалпы конверсияның төмендеуін түсіндіреді. Этанолдан метанның селективтілігінің күшті төмендеуін түсіну үшін күкіртпен улану C-C байланыстарының үзілуін шектейді деп болжауға болады. Дрехер этанолдың аса сынақты суда метандау реакциясының механизмін жасап,»учаскені оқшаулауды» күкіртпен уланудың негізгі әсері ретінде ұсынды (S), бұл барлық эксперименталды бақылауларды түсіндіреді.

S-катализаторымен уланған Ru C-C, C-H және C-O байланысын үзу қабілеті өте төмен, ал судың диссоциациясы жеңілдетіледі. Жоғары көмірсутектердің ерте пайда болуы, C<sub>2+</sub>, және одан кейін дезактивациялаушы катализатор үшін CO пайда болуы s улануы бірінші кезекте C-C байланысының үзілуіне әсер ететінін, бірақ C-O байланысына емес екенін көрсетеді. Теориялық тұрғыдан түзілетін жо саны шикізатқа C-O байланыстарының санына пропорционалды болады. S-уланған катализаторлар ешқашан шикізаттың газға толық конверсиясына жетпейтіндіктен, сұйық фазадағы аралық қосылыстардың химиялық құрамы да C – O байланыс жолдарын талқылау кезінде ескерілуі тиіс.

Көп жағдайларда катализаторды дезактивациялау сөзсіз, және реактор катализатор ауыстырылмас бұрын толық конверсия кезінде ағында жеткілікті уақытты қамтамасыз ететіндей жобаланған. Өнеркәсіптік процестерде бұл «өмір сүру уақыты» FCC процесіндегі сияқты бірнеше жыл немесе бірнеше секунд болуы мүмкін. Соңғысы коксты жағу үшін жану камерасына оны тік реактордан айналдыру жолымен ағындағы уытталған катализаторды тез регенерациялауды талап етеді. Гидротермалды метандау кезінде катализаторды дезактивациялау барлық жерде болады, өйткені биомассада шикізат ағынынан толық жою мүмкін емес бірқатар зиянды қосылыстар болады. Коммерциялық тұрғыдан ұзақтықты сақтау үшін үшін ажыратылған катализаторды қысқа мерзімге қалпына келтіру қажет нұсқа болып табылады.

Біз S-уланған рутений катализаторларын қалпына келтіруге назар аудардық. Кокспен дезактивирленген катализаторлар әлі аз зерттелген. Вальднер катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығының толық және ішінара қалпына келуі туралы, тиісінше, оны жұмсақ жағдайларда жағылған H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ерітіндісімен өңдегеннен кейін хабарлады. Осы алғашқы оң нәтижелерге сүйене отырып, Дрехер мен бірлескен авторлар H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> бірге s/ RU/Стотығу регенерациясына егжей-тегжейлі зерттеу жүргізді. Катализатордың толық белсенділігін қалпына келтіруден басқа, көміртекті тасушы тұрақтылықты жоғалтуды болдырмау үшін тотықтырғыш өңдеуге ұшырамауы тиіс. 10.5-суретте 20 минут ішінде 75°С кезінде 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> өңдеу әсері көрсетілген. Бастапқы белсенділік толығымен қалпына келтірілді, ал метанға қатысты селективтілік одан да артты. Алайда, жоғары белсенділік ағында бірнеше сағаттан кейін төмендеді. Мұндай күйдің себебі әзірге анықталған жоқ.

Ауыр уланған және / немесе жалған катализаторлардың қалпына келуін жеңілдету үшін біз отқа төзімді оксиді негізіндегі рутений катализаторларының бірқатарын зерттедік. Бұл тіректер регенерацияның неғұрлым қатаң жағдайын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді, мысалы, неғұрлым жоғары температура, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> неғұрлым жоғары концентрациясы және/немесе неғұрлым ұзақ әсер ету уақыты. Мұндай қатты жағдайлар кокспен дезактивирленген катализаторларды Регенерациялау үшін де қажет болуы мүмкін.

Цирконий моноклинді диоксиді, цирконий тетрагоналды диоксидінің тұрақтандырылған нұсқасы және рутил түріндегі ТіО<sub>2</sub> 20 сағат ішінде 430°С және 30-35 мПа статикалық өңдеу кезінде жақсы физикалық және кристаллографиялық тұрақтылық танытатыны анықталды. Осы үлгілерге арналған ВЕТ бетінің ауданы сол шарттарда ұзақ уақытқа қайта сынақтан кейін де айтарлықтай өзгерген жоқ. Бұл тасушылар содан кейін 2 мас.% және глицерин ерітіндісін газдандыру жолымен олардың белсенділігіне, селективтілігіне және тұрақтылығына үздіксіз ағынымен реакторда сынады. Гафнимен және лантанмен тұрақтандырылған цирконий тетрагональды диоксидінен жасалған Катализатор ең жақсы жалпы сипаттамаларды көрсетті. Алайда, берудің жоғары концентрациясы кезінде оның өнімділігі нашарлайды, бірақ оны берудің төмен концентрациясына қайтарғаннан кейін қалпына келтіруге болады. Рутений катализаторларының бұл класы көп перспективалы сипаттамаларды көрсетеді, бірақ әлі де кейбір оңтайландыруды талап етеді және қатты жағдайлар талап етілсе, көміртегі негізіндегі катализаторларға балама болуы мүмкін.



**10.5-СУРЕТ.** Ru/C катализатордың конверсиясына улану және регенерация процедураларының әсері. Ақпарат көзі: Дрехер 2014 [41]. «Вайли» баспасының рұқсатымен шығарылды.

#### 10.3.2 Фазалық мінез-құлық және тұздардың сепарациясы

Биомассаның ылғалды ағындарын өңдеу кезіндегі негізгі проблема-минералды фракция. Бұл органикалық емес фракция негізінен оксидтерден (мысалы, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сондай-ақ ерітілген және тұнған тұздардан (карбонаттар, хлоридтер, фосфаттар, нитраттар, сульфаттар, калий гидроксидтері, натрий, кальций, магний, аммоний және т.б.) тұрады. Бұл органикалық емес заттар катализатордың бітелуін, ластануын, коррозиясын немесе дезактивациясын тудыруы мүмкін. Ең жақсы нұсқа өңдеу алдында биомассаны беру ағынынан оларды жою болады. Алайда көптеген жағдайларда бұл жүзеге асырылмайды. Бұдан басқа, кейбір органикалық емес қосылыстар гидротермальды өңдеу кезінде n және S сияқты гетеротомдардан босатылады, мысалы, ақуыздарда химиялық байланысқан. Органикалық фракцияның бұл «минералдануы» биомассаның реактивті ағынынан гетероатомдарды (оттегіден басқа) толық жою үшін маңызды алғышарт болып табылады. Бұл аспект 10.3.3кіші бөлімде егжей-тегжейлі талқыланады.

Аса критикалық су полярлық (немесе зарядталған) қосылыстар үшін төмен ерігіштігі байқалатындықтан, гидратталған қалыпта критикалық жағдайларда болатын катиондар мен аниондар қоспаның критикалық нүктесіне жақындағанда ион буларын түзеді. Аса сындарлы сұйықтықтан сұйықтықтың тығыздығы одан әрі төмендегенде, фаза тұзымен байытылған тұнбаға түседі. Бұл тұзбен байытылған фаза қатты тұз немесе тұзбен қаныққан сұйық фазалар болуы мүмкін. Біз жоғары қысымды дифференциалды сканерлеу калориметриясын (HP - DSC) қолдана отырып, К<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ерітінділерінен осындай тұзға бай фазалардың түзілуін зерттедік. 10.6-Суретте көрсетілген үшфазалы желі тепе-теңдік (G – L1 – L2) орта сұйықтықтың тығыздығы 300 кг /м<sup>3</sup> [42]. Бұл тұзбен байытылған фазалар шөгіндіге түскенде, процестің шарттарын баптау үшін, мысалы, жабдықты ластамай сұйық тұздық түрінде тұздарды алу үшін, тұздың қатты фазасының пайда болуын болдырмау үшін пайдалануға болады.

Су тұз қоспаларының мінез-құлқы көбінесе «1-түр» немесе «2-түр» ретінде сипатталады, бұл осы қоспаларды көрсететін күрделі фаза мінез-құлығының оңайлатылған типологиясы болып табылады [43]. 10.7-суретте эксперименттен кейін тұзды бөлуге арналған ыдыстағы 2 К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> типті тұздың қатты шөгінділері көрсетілген. Суретті эндоскопиялық камерамен суыту және тамырға қысым түсіргеннен кейін жасалды.

 $Na_2SO_4$  және  $K_2SO_4$  сияқты 2 типті сумен қоспаларды түзеді, Шлюберт және бірлескен авторлар [44]  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$  үштік қоспалары 30 мПа кезінде 470°С төмен температурада белгілі бір құрамдар үшін 1 типті күйді көрсетеді. Мұндай қоспаны 2 типті тұздар түзетін «жабысқақ» қатты қабаттардан айырмашылығы, сепаратор қондырғысынан үнемі алуға болады (10.7-суретті қараңыз).  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$  жүйесінің екі араласпайтын сұйық фазасының пайда болуы HP-DSC расталды [42].



**10.6-СУРЕТ.** НР-DSC әдісімен анықталған К<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O жүйесінің үшфазалы тепе – теңдік (G – L1-L2) кезінде сұйықтықтың бастапқы құрамына температураның тәуелділік графигі. [42] шығарылды.



**10.7-СУРЕТ.** Критикалық жағдайларда жұмыс істейтін әртүрлі биіктіктегі тұз сепараторындағы К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> шөгінділері. Суреттер (а) және (б) ыдыстың түбінен салынған эндоскопиялық камерамен жасалды. Ыдыстың ішкі диаметрі 12 мм. Б., 2012 ж. [38].

Тұздарды үздіксіз бөлумен осы эксперименттер үшін қолданылатын MODAR аппарат суының жоғары сыни тотығу процесі үшін әзірленген конструкцияға ұқсас кері ағысы бар ыдыс болды. Алдын ала қыздырылған шикізат ағыны ыдыстың аса сыни құрамымен араластырылып, батырылған түтікше арқылы жоғарыдан ыдысқа түседі. Тұздар тұндырады және ыдыстың төменгі бөлігінде шөгеді, ал сұйықтықтың негізгі ағыны жоғарғы бөлігінде бүйір тесігінен шығып жоғары қарай жіберіледі. Тұздар тұнбаға түсіп, кеменің салқындаған түбіне түседі, ал негізгі сұйықтық ағыны кері ағып, кеменің жоғарғы жағындағы порттан шығады. Шуберт пен бірлескен авторлар қаныққан минералды ерітінді ағынының жылдамдығын реттей отырып, ерітіндідегі тұздың концентрациясын 10 еседен артық артыруға болатынын көрсетті.

Субкритикалық тұз қоспасының бөлгіш ыдыста қалай әрекет ететінін түсіну үшін ішіндегі сынғыш сұйықтықпен араластыру кезінде және сұйықтықты нейтрондық радиография арқылы көруге мүмкіндік беретін арнайы сепаратор жасалды [47]. 10.8-суретте батырмалы түтіктен шығатын және ыдыстың ішінде ыстық сұйықтықпен араласатын (D<sub>2</sub>O) жоғарғы бөлігіне кіретін салқындатқыш сұйықтық-индикатор (H<sub>2</sub>O) кезіндегі өзгеріс көрсетілген. Ыдыстың ішіндегі аса сыни жағдайларда ыдысқа түсетін сұйықтық ағысы ыдыстың түбінде минералды ерітіндінің салқын қосылуына қол жеткізе отырып, радиалды бағытта тез

таралады. Сынаққа дейінгі температураларда (және аса сыни қысымда) сұйықтық ағысы бағытын өзгертеді және ыдыстың жоғарғы бөлігінде ғана араластырылады.



**10.8-СУРЕТ.** Үздіксіз жуылатын D2O тұз сепараторының кері ағынында (H<sub>2</sub>O) индикатордың дисперсиясын көрсететін нейтрондардың рентгенограммалары. Ыстық жоғарғы бөлігі мен салқындатқыштың төменгі бөлігі арасындағы Интерфейс төменгі аймақта көрінеді. Ақпарат көзі: Петерсон және бірлескен авторлар 2010 [47]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.

Сол техниканы қолдана отырып, Петерсон және басқалар. [48] ыдыс ішіндегі 2-ші типті тұздардың жауын-шашынын және тұз шұңқырлары салдарынан пайда болатын бөгеттерді зерттеді. 10.9-суретте тұздың шөгінділері сәл төмен және ыдыстың жоғарғы бөлігінде батырылған түтік айналасында визуализацияланады. Осы зерттеулер нәтижесінде алынған білім бізге тұздың кері ағыны бар ыдыстағы бөлінуін оңтайландыруға мүмкіндік берді [38]. Батыру түтігінің ұзындығы аз ғана әсер етті, бірақ ағынның қысқа тұйықталуын болдырмау үшін маңызды. Қысым үлкен әсер етеді, өйткені төмен қысым кезінде, яғни флюидтің төмен тығыздығы кезінде тұздардың ерігіштігі азаяды, бұл тұздың бөлінуінің тиімділігін арттырады.



10.9-СУРЕТ. Тұз сепараторының аса сыни суының ішінде тұнған тұз шөгінділері (жеңіл дақтар). (а) және (б) бейнелер

450°С және 30 мПа кезінде D<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ерітіндісінің нейтрондық рентгенограммасы болып табылады. Жоғары кіретін секция, батырылған түтігі бар, сәл көрінетін тік жолақ түрінде көрсетілген. Ақпарат көзі: Петерсон және бірлескен авторлар 2010 [47]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.

Тұз сепараторының өте маңызды міндеті каталитикалық реакторға түсетін күкірт жүктемесін төмендету болып табылады. Ең дұрысы, барлық химиялық байланысқан күкірт күкірттің Бейорганикалық бөлшектеріне (яғни сульфит, сульфит, сульфат) дейін минералдандырылуы тиіс, олар тұз сепараторында тұз түрінде шөгілуі мүмкін. Шуберт және бірлескен авторлар [49] реакторға кіре берісте 1 сағ/млн қалдық сульфат концентрациясына қол жеткізу үшін тұз сепараторына қажетті температураны бағалау үшін тұз бөлуінің тиімділігін экстраполиялады (10.10-сурет). 30 мПа қысым кезінде натрий сульфаты үшін бұл температура кемінде 468°С құрауы тиіс, бұл тұзды бөлуге арналған ыдыс конструкциясының қол жетімділігі шегінде болады.

Аммоний тұздарын тұндыру қоректік зат ретінде азотты алу үшін тамаша құрал болар еді. Алайда, аммоний тұздары гидротермалды жағдайларда бөлінетінін көрсетті.  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4) 2SO_4$  және  $(NH_4)2CO_3$  тиісінше  $NH_3$  және HCl,  $H_2SO_4$  және  $CO_2$  құрайды.  $NH_3$  өте сыни сумен толық аралас болғандықтан, ол сепаратор ыдысынан каталитикалық реакторға ағады. Суыту кезінде газ тәрізді өнімнен  $NH_4HCO_3$  және  $(NH_4)2CO_3$  түзіледі, бұл төменгі секцияда желінің бітелуіне әкелуі мүмкін. Алайда жақсы жобаланған салқындату секциясында аммоний тұзы түріндегі азотты толық қалпына келтіру мүмкін болуы тиіс. Тұз бөлгішті қалдырып, тұзды ерітіндіден қатты аммоний тұзын ішінара қалпына келтіруді Зоер және басқа да авторлар [50] магний аммоний фосфатын (MAP немесе struvite) тапты.



**10.10-СУРЕТ.** 30 мПа кезінде каталитикалық реактордағы тұз сепараторынан шығатын қалдық сульфаттың концентрациясы. «Т13 жағдайы» - тұз сепараторының шығуында өлшенген температура. Ақпарат көзі: Шуберт 2010 [49]. Эльзевир баспасының рұқсатымен шығарылды.

#### 10.3.3 Қатты биомассаны, қарамай мен коксты сұйыту

Қатты биомасса бөлшектері мен ірі макромолекулалар каталитикалық түрде метанға айналмас бұрын, олар катализатордың белсенді учаскелеріне кіре алатын кішкентай бөлшектерге айналуы керек. Осылайша, «жағу» сатысы биомассаның қатты бөлшектерінің кез келген каталитикалық конверсиясының алдында болуы тиіс. Жағуға қатты құрылымдардың пиролизі мен гидролизі арқылы қол жеткізіледі. Мостейро, Ромеро және басқа авторлар [51, 52] тәжірибе жүзінде және теориялық тұрғыдан ыстық сығылған судағы бөлшектердің еруін зерттеді. Олар сығылатын сфералық бөлшектер әдісін пайдалана отырып, жағу мен массатасымалдаудың негізгі химиялық және физикалық процестерін модельдейді. Негізгі идея бөлшектерге жабысқан жағу өнімдерінің майлы пленкасы арқылы судың диффузиясын модельдеу болып табылады. Гидролиз сол температура мен болу уақыты кезінде пиролизге қарағанда суда және метанолда (немесе майлы) еритін өнімдердің түзілуіне әкелетін басым реакция болып табылатыны көрсетілді. Қатты биомассаның дегидратация реакциялары нәтижесінде
қатты жартылай коксқа айналуы жағу реакцияларына параллель жүреді, бірақ аз жылдамдықпен. Бөлшектерге жабысатын жағу май өнімдерін өте сыни күйде еріту қабілеті биомасса бөлшектерінің тез және толық гидролизіне кілт болып табылады. 10.11-суретте су еритін өнімдердің (СЕӨ), метанолда еритін өнімдердің (МЕӨ), газдардың (Г) және шырша бөлшектерін жағуға арналған қалған қатты қалдықтың (ҚК) 350°С және 25 мПа периодтық әсер ететін реакторға шығуы көрсетілген. Жылыту уақыты 10 мин болды. Сұйық және газ тәріздес өнімдер тез пайда болғаннан кейін жағу тоқтатылады және өнімнің шығуы тұрақты болып қалады (эксперименталды қайта өндіру шегінде). Қатты қалдықты көміртектеу ғана алға жылжиды. Бұл партиялық реактордағы статикалық жағдайларға байланысты болуы мүмкін, уақыт өте келе сұйық өнімдердің бөлшектердің бетінен ерітіндіге массаға өтуіне кедергі келтіретін сұйық өнімдердің жиналуына әкеледі. Боблтер мен Биндер ағынды жүйеде 83% шырша ерітіп, ыстық су (340°С, 23 мПа) сүрек бөлшектерінің қозғалмайтын қабаты арқылы жуылып, бөлшектердің бетін үздіксіз жаңартады. Біздің статистикалық эксперименттерімізде біз 350 °С және 25 мПа көміртек негізінде 70-75%-ға жеттік (10.11-сурет, жоғарғы сол жақ панель).

Қатты қалдық қаншалықты көп күйдірілген сайын, ол гидротермалдық сұйылтуға және сәйкесінше газдандыруға аз реактивті болады. Сондықтан, гидротермальды карбонизацияның (HTC) қатты заттары мен көмірдің төмен температуралы (каталитикалық) гидротермальды газдандыру үшін фракциялы емес шикізат болып табылады.

Гидротермалды жағу (HTL) идеалды процесінде биомассаның жағу өнімдері тұрақты болады және процестен биомассал түрінде жиналуы мүмкін. Шын мәнінде, бұл өнімдердің кейбіреулері өте реактивті және олар неғұрлым кішігірім фрагменттерге ыдырайды немесе басқа өнімдермен үлкен молекулаларға, яғни ыдыстарға, нәтижесінде кокс түзеді. Біз тағы да бірдей реакция жағдайларына ұшыраған шыршаның партиялық сұйылту тәжірибелерінен алынған суда еритін өнімдер (СЕӨ) бұдан әрі реактивті емес екенін көрсетті, өйткені осы СЕӨ-ден алынған газдар мен метанолды еритін өнімдердің шығымы өте төмен болды. Осылайша, конденсирленген өнімдердің түзілуі реакцияға қабілетті аралық өнімдерден сұйылудың ерте сатысында, 250°С және одан жоғары температурада жартылай ыдырау кезеңінен кем минут болуы тиіс. Бұл интермедиаттар тек жергілікті спектроскопия сияқты жылдам спектроскопиялық әдістердің көмегімен зерттеледі.

Мюллер мен Фогель гудрондар мен екіншілік кокстың түзілуін 10-30 мас % диапазонындағы жем концентрациясы бар потенциальды молекулалардан, глицерин мен глюкозадан зерттеді. Кокстың ең жоғары шығулары 30 мПа-ға жуық қысымда 350-370°С температурасының шағын интервалында табылды. Сыни жағдайда, Modell-дің бұрынғы есебін қолдай отырып, ешқандай кокс түзілмеген (10.12 сурет) [11]. Олар, бәлкім, альдегидтегі бастапқы молекуланың дегидратациясы конденсацияның одан әрі реакцияларын бастау үшін негізгі кезең болды деп болжады. Бірақ олардың эксперименттері тез реакциялар мен қысқа мерзімді интермедиаттарды зерттеуге мүмкіндік бермеді. Глицерин мен глюкоза бар барлық эксперименттерде су ерітіндісінің pH шамамен 3-ке дейін төмендеді. Бастапқы pH 10-12 диапазонында орнатылғанда, NaOH, шайыр да, кокс де, PH эксперименттен кейін қышқыл болса да пайда болған жоқ.



**10.11-СУРЕТ.** Метанолда еритін (МЕӨ) суда еритін өнімдер (СЕӨ) көміртегінің, газдардың (Г) шығуы және 25 мПа және үш түрлі температура кезінде гидролиз жағдайында шыршадан қатты қалдықты конверсиялау (ҚК) үшін үлгілеудің эксперименталдық деректері мен нәтижелері. Жылыту уақыты 10 минутты құрады. Ақпарат көзі: Мостеиро 2014 [52]. «Эльзевир» баспасының рұқсатымен шығарылды.



10.12-СУРЕТ. Глицерин және глюкоза ерітінділерінен түзілген, қысым 30 мПа жуық жететін кезеңді әсер ететін реактордағы көрсетілген температураға дейін қыздырылған кокс мөлшері. «Көпіршіктер» ауданы қатты көміртектің мөлшеріне пропорционалды. Нүктелі контуры бар шеңберлер Кокс түзілмеген эксперименттер көрсетілген. Ақпарат көзі: Мюллер, 2012 [55]. «Эльзивиэр» баспасының рұқсатымен шығарылды.

Бұл қышқылдық жағдайларды талап ететін жылдам, ерте реакциялар гудрон мен кокстың түзілуін анықтайды. Фенол мен гидрохинон, лигниндік қозғалыстар үшін прокси-сурлар кокс пен кокстың пайда болуына әсер етпеді.

Каталитикалық жерлерге қол жеткізе алатын ұсақ молекулаларды құрумен қатар, сұйылтудың екінші маңызды мақсаты бар: белоктар, хлорофилл немесе фосфолипидтер сияқты органикалық молекулаларда N, S, P гетероатомдарының бөлінуі. Бұл атомдар түпкілікті өнімдерде де (био май немесе СТГ), сонымен қатар коррозияға, жауын-шашынға және қосылыстарға байланысты, сонымен қатар ластану немесе улану арқылы катализатордың залалсыздандырылуына байланысты жағымсыз. Ең дұрысы, олар органикалық емес тұздарға түрлендіріліп, процестен алынып, тыңайтқыш ретінде қайта пайдаланылуы мүмкін. Бранденбергер қандай да бір қоспасыз немесе катализаторсыз BSA ақуызының дезаминденуі (бычий сарысулық альбумин) докритикалық суда екі жылдамдық режимінде жүретінін көрсетті: жылдам бастапқы режим, одан кейін әлдеқайда баяу режим керек. 10 минуттан кейін 360°С шамамен 60% BSA азоттың дезаминироваланды, ал 360 минуттан кейін көнверсия тек 70-75%-ға жетті. Сұйық фазалардың химиялық талдауы басқалардың арасында осы жағдайларда дезаминдеуге төзімді пиридиндер, алкиламиндер, ацетамидтер, хош иісті аминдер және алкилпирролидондар пайда болатынын көрсетті.

СТГ каталитикалық өндірісі үшін жағылған биомассаны толық емес дезаминдеу үлкен проблема емес. Қалған органикалық N-қосылыстар NH<sub>3</sub> бөлінуімен Ru/C катализаторлары арқылы газдандырылуы тиіс, ол катализатордың ядросы болып табылмайды. Аммоний тұздары тұзды сепаратордағы жағдайда тұрақсыз болғандықтан, олар каталитикалық реакторға берілетін NH<sub>3</sub> ке дейін ыдырайды.

Күкірттің органикалық қосылыстарын сульфидтер, сульфиттер немесе сульфаттар сияқты органикалық емес заттарға дейін минералдандыру кез келген гидротермалды процестің негізгі проблемасы болып табылады, себебі органикалық S биомасларда да, СТГ-да де өте қолайсыз, биомассаның гидротермалды десульфурациясы бойынша үлкен жұмыстар атқарылмаған. Ээр және Фогель [35] ферментация қалдықтарының қатты фракциясына байланысты күкірттің 75%-ға жуығы 406°с, 31 мПа, 70 мин кезінде мерзімді әсер ететін реакторда жағу кезінде сұйық S-құрамында өнімдер түзіле отырып бөлінетінін көрсетті. Алайда, бұл күкірттің көп бөлігі метанол мен гександа еритін өнімдерде бар, яғни ол әлі де органикалық байланысты. Бастапқы биомассада күкірттің 40%-ға жуығы қалпына келтірілмеген, себебі ол H<sub>2</sub>S сияқты ұшатын қосылыстарды құрады.

Дезаминирлеуден айырмашылығы каталитикалық реакторда шикізаттан S алып тастау СТГ коммерциялық процесі үшін бірінші дәрежелі мәнге ие. Кез келген қалған органикалық S-қосылыс Ru / C катализаторында ыдырайды және белсенді учаскелерді уландырады. Жағылған биомассадан күкіртті жою жөніндегі зерттеулер осылайша батыл көтермеленуі тиіс.

### 10.4 КАТАЛИТИКАЛЫҚ ПРОЦЕСС РЅІ БОЙЫНША СТГ

### 10.4.1 Процестің сипаттамасы мен сызбасы

Биомассадан алынған бастапқы шикізатты, егер қажет болса, мацерация және ылғалды ұсақтау жолымен айдау суспензия түрінде дайындайды. Органикалық құрғақ заттың құрамы 10 мас. % кем емес үнемді процеске

бағытталуы тиіс. Шлам қоректендіргіш резервуардан жоғары қысымды шлам сорғысының көмегімен жылыткышка айдалады (10.13-сурет). Айдау кысымы әдетте 25-35 мПа диапазонында болады. Құбырлы жылу алмастырғыш суспензияны критикалық, шамамен 350-360°С температураға дейін алдын ала қыздырады. Қыздыру кезінде қатты биомассаның фракциясы сұйылтылады, ал шикізатта болатын тұздар ерітілген күйінде қалады. Жылытқышта жылыту жылдамдығы екінші кокстың түзілуін азайту үшін таңдалады. Алдын ала қыздырылған және жағылған биомассаның ағыны қатты минералдар мен тұздарды Тұндыру және жою үшін сепараторға түседі. Бұл сепараторлық резервуар әдетте 10.3.2-кіші бөлімде сипатталған кері ағыны бар резервуарға ұқсас жобаланады. Бұл ыдыс газ жанарғыларынан жанама ыстық булану процесінің температурасына дейін қызады. Тұзды бай минералды ерітінді жағылған биомассаның кейбір санымен бірге сепаратордың түбінен үздіксіз шығарылады. Қатты заттардан тазартылған шикізаттың қалған ағыны әдетте Ru/C катализаторымен толтырылған және адиабатикалық режимде жұмыс істейтін жылжымайтын қабаты бар реактор түрінде орындалған каталитикалық реакторға түседі. Реакторды қыздырудың да, салқындатудың да қажеті жоқ, себебі реакцияның жалпы жылуы нөлге жақын (10.3-бөлімді қараңыз). Каталитикалық реакциялар 400-450°С кезінде өтеді және СН<sub>4</sub>, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub> және этан мен пропан сияқты кейбір жоғары көмірсутектердің қоспасына әкеледі. Бұл газ қоспасы реактордың ішінде өте сыни сумен гомогенді фазаны құрайды деп болжануда.



10.13-СУРЕТ. СТГ бойынша PSI каталитикалық гидротермальды процесінің оңайлатылған технологиялық сызбасы.

Реактордан шыққаннан кейін ыстық шығатын ағын жылытқыштың жылу алмастырғышында салқындатылады. Сулы-газды қоспасы енді екі фазалы қоспаға айналады. Содан кейін ол қосымша салқындатқыштың көмегімен 100°С төмен температураға дейін салқындатылады. Бұл ретте қоспаны шамамен 20°С-тен төмен салқындатқанда сақтықпен сақтау қажет, себебі метанның жоғары парциалды қысымдарында газогидраттар (немесе «клатраттар») пайда болуы мүмкін, бұл салқындатқыштың бітелуіне әкелуі мүмкін.

Екі фазалы қоспаны қысыммен ыдыста бөледі. Газ және сұйық фазалар тәуелсіз герметизацияланады. Бір ағын - бұл шикізат азотының көп бөлігі аммиак немесе аммоний карбонаты бар технологиялық су. Ол сондайақ тұзды сепараторда бөлінбеген қалдық тұздардың аз мөлшерін қамтиды.

Каталитикалық реактор арналған шикізаттың конверсия деңгейіне байланысты технологиялық суда қалдық Органикалық заттардың аздаған мөлшері бар. Бұл органикалық заттар әдетте қатты бояуды немесе судың иісін тудырмайды.

G-L сепараторынан газ фазасының бір бөлігі тұз сепараторын процесс температурасына дейін қыздыру үшін қажетті ыстық буды қамтамасыз ету үшін газ жанарғышына беріледі. Бұл түтіндер тұз сепараторын жоғары температурада қалдырады (550 ° C), ал үлкен зауытта электр қуатын өндіру үшін пайдалануға болады. Шикі СТГ құрамында 45-55 мас % бар. CH<sub>4</sub>, 40-50 мас.% CO<sub>2</sub> және 3-4 мас.% H<sub>2</sub>, сондай-ақ 1-2 мас. % жоғары көмірсутектер. Қажет болған жағдайда CO<sub>2</sub> құрамын қысымдағы сумен немесе қысымның өзгеруімен адсорбция сияқты басқа да қол жетімді процестермен тазарту арқылы азайтуға болады.

Тұздарды бір мезгілде газдандырумен және сепарациялаумен, сондай-ақ каталитикалық реактордың автоотермиялық жұмысымен конструкция тұжырымдамасын эксперименттік растау Шубертпен және теңавторлармен хабарланған. [57].

### 10.4.2 Массаның балансы

4,4 т/сағ құрғақ заттың 22% ағынды сулардың ылғалды тұнбаларын өңдейтін қондырғы массасының теңгерімі Aspen plus қолдануымен есептелген [58]. Нәтижелер 10.1-кестеде көрсетілген.

G-L фазаларын бөлгеннен кейін СТГ құрамы: 46,2 мас деп есептелді. % СН<sub>4</sub>, 48,2 мас.% СО<sub>2</sub>, 4,4 мас.% Н<sub>2</sub>, 1,0 мас.% Н<sub>2</sub>О және 0,2 мас.% NH<sub>3</sub>. Соңғысы жағымсыз компонент болып табылады, және оның СТГ концентрациясын G-L сепараторындағы рН реттей отырып бақылауға болады.

Бұл деректер каталитикалық реактордан шығудағы толық химиялық тепе-теңдікті және тұздардың мінсіз бөлінуін болжайтын идеалданған есептеулерге негізделген. Сондықтан, әсіресе ерітіндінің құрамына қатысты абайлап қолдану қажет. Құрғақ қатты заттар, негізінен, СТГ-ға судың аз үлесімен бірге айналады. Ауаның едәуір мөлшері газ жанарғылары үшін қажет, бұл ыстық түтін газының үлкен мөлшеріне әкеледі. Бұл модельдеуде түтін газы жану үшін ауаны алдын ала қыздыру үшін қолданылды. Мұны балама бу айналымы арқылы электр энергиясын өндіру үшін қолдануға болады, бірақ бұл опция үлкенірек зауыттарға ғана тиімді болар еді.

10.1-КЕСТЕ. 4,4 т/сағ ағынды сулардың ылғал тұнбасын қайта өңдейтін гидротермалды метандаудың гипотетикалық қондырғысы үшін кіру және шығу кезіндегі есептік массалық ағын. Ақпарат көзі: Фогель Ф., 2012 [58].

	Кіру (т/сағ)	Шығу (т/сағ)
Су (шламнан)	3,4	
Құрғақ заттар (шламнан)	1,0	
Aya	2,2	
СТГ		0,7
Технологиялық су		3,0
Түтін газы		2,3
Ерітінді-су		0,3
Ерітінді-органикалық заттар		0,07
Ерітінді-Органикалық емес заттар		0,23
Барлығы	6,6	6,6

Ерітінді, әдетте, бастапқы шикізаттан ерітілген және өлшенген минералдардың көп бөлігін қамтиды. Азот негізінен NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> түрінде технологиялық суда регенерацияланса да, біз азоттың кейбір мөлшері қатты магний-аммоний фосфаты (MAP немесе струвит [50]) түрінде тұзды сепаратордан шығарылуы мүмкін екенін анықтадық. Гидротермалды метандаудың маңызды аспектісі шикізаттағы азот түтін газдарында жоғалмайды, қоректік тұз түрінде қалпына келтіріледі. Бұл, әрине, К, Р, Мg, Са және т.б. сияқты басқа қоректік элементтердің көпшілігіне де қатысты. Гидротермаль жағдайында жақсы зерттелмеген элемент кремний болып табылады. Оның гидротермалды химиясы олигомерлі және полимерлі бөлшектердің пайда болуымен асқынады. Сарқынды сулардың шөгінділері және басқа да қалдықтардың биомассалары өсімдіктерден және су биомассасынан табиғи көздерден басқа кремнийорганикалық қосылыстардың ксенобиотикалық көздері болып табылады.

### 10.4.3 Энергия балансы

Сонымен қатар, бұл модельдеудің бір процессі үшін энергия ағынының диаграммасы 10.14-суретте көрсетілген. Жылуалмастырғыштың (жылытқыштың) процессінде энергияның едәуір мөлшері рециркуляцияланады. Демек, жабдықтың бұл элементі процестің жоғары жылу тиімділігінің кілті болып табылады. Жоғары қысымды суспензияға арналған сорғы аз қуат алуға ғана ие, өйткені берілу мүмкін емес деп саналады Кейбір шығындар ыстық тұздық және ондағы органикалық жылу қабілеті бар. Жақсы оқшауланған адиабатикалық каталитикалық реактор үшін қоршаған ауаға жылуды жоғалтуды болжайды. Технологиялық су NH<sub>3</sub> (немесе NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) түрінде берілетін азоттың көп бөлігін қамтиды. Азот жемнің жылу шығару қабілеттілігінің есебіне енгізілгендіктен, ол сондай-ақ жемнің жылу шығару қабілеттілігінің 10% - ын құрай отырып, баланста ескерілуі тиіс.

Бұл нақты жағдайда жылу тиімділігі құрғақ қатты заттардың сарқынды сулардың шөгіндісі мен алынатын СТГ құрғақ қатты заттарының неғұрлым төмен жылу шығару қабілетіне есептегенде 66% құрайды. Бұл ақаба сулардың шөгіндісі, жануарлардың қиы немесе балдырлар сияқты минералдардың құрамы жоғары шикізатты пайдалану кезінде осы процесс үшін жоғарғы шегі болып саналады. Оны ыстық тұздық ағынын термиялық интеграциялау және реактордағы жылу шығындарын азайту арқылы арттыруға болады. Сонымен қатар, құрамында минералдар аз бастапқы шикізатты пайдалану кезінде сүрек немесе пайдаланылған ұнтақталған кофе сияқты термиялық процестің тиімділігі 70%-дан астам болуы мүмкін (10.16-суретті қараңыз).

### 10.4.4 РСІ үдерістерді әзірлеу мәртебесі

СТГ бойынша PSI гидротермалдық процесі модельдік және нақты биомассалар қатарын пайдалана отырып, 1 кг/сағ өткізу қабілеті бар зертханалық масштабтарда көрсетілді. Қуаттың едәуір мөлшері процестің өзінде жылу алмастырғышта (алдын-ала қыздырғыш) айналады [37, 57]. Мұндай шағын кәсіпорындағы шағын тесіктердің салдарынан қатты заттар бар ағындарды өңдеу кезінде пайдалану қиындықтары қисынды шектерде технологияны масштабтау қажет етеді. 2010 жылы «Hydromethan AG» компаниясы процесті кеңейтуді және коммерциялық ілгерілеуді іске асыру үшін құрылды. Осы мақсатта «Кіt» компаниясының VERENA тәжірибелі қондырғысында 50 кг/сағ жылдамдықпен өнеркәсіптік үлгідегі тұзды сепарациялауға арналған тәжірибелі ыдыс салынды және сынақтан өтті [59]. Сонымен қатар, 1 т/сағ өнімділігі бар демонстрациялық қондырғы үшін инженерлік зерттеу жүргізілді.

PSI қатарлас өнімділігі 1 кг/сағ болатын konti-C гидротермалды метандаудың мобильді қондырғысы салынды, бұл шикізаттың әр түрлі нақты түрлерін, атап айтқанда балдырларды пайдалана отырып, неғұрлым ұзақ кампаниялар жүргізуге мүмкіндік береді (10.15-сурет). 2014 жылдың тамыз айында ол 100 сағат үздіксіз жұмыс барысында балдырлар үшін шикізат ретінде табысты пайдаланды.

Осыған ұқсас тұжырымдама өнімділігі 10 кг/сағ болатын сынаққа дейінгі каталитикалық газдандыру процесіне арналған реакторлық жүйемен тіркемеле орнатылған PNL-да іске асырылды. [34].



10.14-СУРЕТ. Шикізат ретінде сарқынды сулардың шөгуіне арналған СТГ өндіру бойынша каталитикалық гидротермальды процестің энергетикалық ағынының сызбасы. Барлық энтальпиялар 0,1 мПа және 25°С аралығында есептелген. Ақпарат көзі: Ф. Фогель («Hydrothermale Vergasung von Klärschlamm zu mittag»). Қорытынды техникалық есеп. Виллиген (Швейцария): Пол Шеррер институты; 2 сәуір 2012 ж. жоба №. 100831-06\_HTM-KS.



**10.15-СУРЕТ.** КОNTIК компаниясының СТГ өндіру бойынша PSI мобильді гидротермалды қондырғы.

### 10.4.5 Басқа СТГ процестерімен салыстыру

PSI CPG каталитикалық гидротермалды процесі сияқты бірқатар ерекшеліктер бар:

- Органикалық затта барлығы 10 мас бар ылғалды биомассаның (шламдардың) ағындарынан СТГ тиімді өндірісі %.
- Шикізатты кептірудің қажеті жоқ; жеткілікті механикалық сусыздандыру.
- Биомассаны СТГ-ға түрлендіру үшін термиялық процестің жоғары тиімділігі 60-70% (әдетте) және СТГ полигонерациясы, электр және жылу үшін 70% дан астам.
- Бастапқы шикізаттың икемділігі: процесс судың құрамына, минералды құрамына, химиялық құрамына, тұтқырлығына, pH қатысты бастапқы шикізат композицияларының салыстырмалы кең ауқымына сәйкес келуі үшін жобалануы мүмкін
- Неғұрлым қатаң шектеулер сорғыштыққа (берілуге), күкірттің құрамына (катализатордың қызмет ету мерзіміне), сондай-ақ хлоридтер мен рН құрамына (коррозияға) қатысты болады.
- HCL, NH<sub>3</sub>, сілтілер, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S және т.б. өте төмен деңгейде шаң мен гудрондардың болмауынан СТГ тазалау бойынша күш-жігерді төмендету, өйткені бұл қосылыстар негізінен технологиялық суда немесе сайып келгенде тұз ерітіндісінде ерітілген болып қалады.
- Алынған СТГ жоғары қысымда қол жетімді болуы мүмкін, бұл кейіннен өңдеу кезінде қысу кезінде қосымша шығындарды болдырмауға мүмкіндік береді.
- Тыңайтқыш ретінде пайдалану үшін тиімділігі жоғары N, P, K қоректік заттарды қалпына келтіру •
- Қатты жанама өнім жоқ (мысалы, Кокс немесе жартылай кокс) •
- Өте қолайлы экологиялық көрсеткіштер •
- Өсімдіктердің аздаған іздері •
- Бірнеше мВт-тан 20 мВт-қа дейін жылу қуатымен масштабталуда.

Кез келген жаңа биоэнергетикалық процесс жағдайында сияқты СТГ гидротермальды өндірісі бірқатар проблемалармен байланысты:

- Су электролиті ортасының әсерінен коррозия қаупінің жоғарылауы.
- Жоғары қысымды жабдықтар мен құрылыс материалдарының арқасында жоғары күрделі және эксплуатациялық шығындар.
- Жоғары қысымдар мен температураларға байланысты қоғамдық мойындаудың ықтимал неғұрлым жоғары қаупі.

- Өнеркәсіптік ауқымдағы ұзақ мерзімді өнімділік әлі дәлелденген жоқ.
- Тек бірнеше компания осындай қондырғыларды әзірлеу, жобалау, салу және пайдалану үшін шектеулі өнеркәсіптік тәжірибе бере алады.
- Ерітіндідегі органикалық фракция оларды тыңайтқыш ретінде пайдаланар алдында тұздан бөлінуі тиіс. Егер ол процесте қайта өңделмесе, бұл органикалық фракцияны кәдеге жаратуға тура келеді, бұл қосымша шығындарға әкеледі.
- Ауыр металдар тұзды ерітіндіге түседі, бұл байытылғанға дейін оны қымбат етеді.

10.4.5.1. Процесс экономикасы. Гасснер мен бірлескен авторлар әртүрлі шикізат түрлері үшін 20 мВт класты каталитикалық гидротермальды метандауды орнатуға нақты инвестициялық шығындарды бағалады. Жалпы ереже шикізаттағы Органикалық заттардың құрамы неғұрлым төмен болса, яғни ылғал мен минералдардың құрамы неғұрлым жоғары болса, СТГ тиімділігі соғұрлым төмен болады (10.16-сурет). Нақты инвестициялық шығындар СТГ-ның қалаулы тиімділігіне байланысты: белгілі бір мәнге дейін нақты инвестициялық шығындар тиімділікі е сазімтал емес болып қалады. Тиімділіктің белгілі бір деңгейіне жеткенде, бұл деңгейді одан әрі арттыру өте қымбат болады. Осылайша, әрбір шикізат үшін ең қолайлы жағдайлар бар және ешқандай жалпы мән берілмейді. Шикізаттың зерттелген жеті түрі үшін ең төменгі үлестік инвестициялық шығындар (кВт) шамамен 600\$болды. Бұл қуаты 20 мВт электр станциясы үшін (жылу биомассасын енгізу негізінде) 12 млн\$ сәйкес келеді және ұнтақталған кофе сияқты қарапайым шикізат үшін төменгі шекара ретінде қарастырылуы мүмкін. Пайдаланылған кофе түйіршіктерінен гөрі күрделі бастапқы шикізат болып табылатың ағынды сулардың шөгіндісі 3,6 мВт қуаттылығынен станция үшін жүргізілген зерттеу инвестициялық шығындарды шамамен 22 млн Швейцария франкіне бағалады [60].

**10.4.5.2. Экологиялық көрсеткіштер.** LCA зерттеуі, Лютербакермен және бірлескен авторлармен орындалған [61] гидротермальді метандау процесі қоршаған ортаға өте төмен әсер ететінін көрсетті. Іс жүзінде, егер қи шикізат ретінде пайдаланылса, парниктік газдар шығарындыларының таза азаюына ол тыңайтқыш ретінде өріске таратылатын ферментация қалдықтарынан N<sub>2</sub>O және CH<sub>4</sub> шығарындыларының алдын алады. Сол LCI мәліметтеріне негізделген басқа зерттеу қоршаған ортаға жалпы әсерін есептеді (UBP, 2006) және оны Швейцария үшін басқа биоотынның бірқатар жолдарымен салыстырды. Қи немесе сүрек жоңқасынан алынған биометан гидротермалды метандау бағыты бойынша ең жақсы нұсқалардың қатарына кіреді [62]. «SunCHem» процесі үшін, балдырлар биомассасына негізделген, Бранденбергер және басқалар. [6] жорамалдарға байланысты 1.8-5.8 мөлшерінде инвестицияланған энергияға (EROEI) энергия қайтарымдылығын көрсету үшін роталық көлдер мен гидротермалды метанацияның қосындысын тапты балдырлар өнімділігінің болашақтағы дамуы.



**10.16-СУРЕТ.** Үлестік инвестициялық шығындар және PSI каталитикалық гидротермалды метандау процесі үшін жоғары қысымды бу фазасынан энергияны рекуперациялаусыз процестің жалпы тиімділігі. [18] рұқсаттан шығарылды.

#### 10.5 АШЫҚ СҰРАҚТАР МЕН ПЕРСПЕКТИВАЛАР

Каталитикалық биомассаның кез келген процесі сияқты, бұл «шынайы өмір» жағдайында толық ауқымды демонстрацияға ұзақ жол. Гидротермальды жағдайдағы катализ айтарлықтай дәрежеде жеткіліксіз зерттелген тақырып болып табылады, осылайша, бу реформингі сияқты газофазды каталитикалық процестер бойынша белгілі тұжырымдамалардың көпшілігі алдымен гидротермальды жағдайларда бейімдеуге және қайта жаңғыртуға тура келді [8]. Бұл процесс әлі аяқталған жоқ, біз күнделікті жұмысымызда осы қызықты тақырыптың жаңа аспектілерін ашуды жалғастырамыз. Гидротермалды жағдайларда минералдардың жүріс-тұрыс аспектісі геохимиялық және геотермалды жағдайлармен көп параллельді. Екінші жағынан, СТГ өндірісіне байланысты біздің қорытындыларымыз геоөңдеу саласы үшін де маңызы зор. Жер бетіндегі электр станциясындағы геотермалды пайдалану ұңғымасынан ыстық ерітіндіні басқару геотермалды энергия өндірісіндегі негізгі тақырып болып табылады. Біздің жоғары сыни судан тұзды үздіксіз бөлу нәтижелері геотермалды энергия саласындағы әріптестерімізді шабыттандыруы мүмкін. Неғұрлым тығыз ынтымақтастық жемісті пікірталастар мен екі саладағы жаңа идеяларға, биомассаны және геотермалды энергияны гидротермалды өндеуге әкелуі мүмкін.

Биомассадан СТГ каталитикалық гидротермалдық өндірісінің кейбір аспектілері әлі де жеткіліксіз зерттелмеген. Минералдардың катализі мен мінез-құлқынан басқа, СТГ өндірісіне жататын судың аса сыни жағдайында гидродинамикалық ағындарды моделдеу бірнеше топтармен ғана зерттелді. Аса сыни Сұйықтықтар мен қоспалардың бейдеальді фазалық мінез-құлқы және сыни нүктеге жақын физикалық қасиеттердің тік градиенттері бұл есептеулерді еңбек қажет етеді. Ағымдағы күй теңдеулерінің шектеулі дәлдігі, әсіресе қоспалар үшін, болжау құралы ретінде мұндай модельдеуді пайдалану үшін елеулі кедергі болып табылады. Гидротермалдық жағдайларда практикалық қолдану үшін физикалық модельдермен жақсы сипатталатын басқа құбылыстар тұз ядросының түзілуін, шөгудің кинетикасын және аралас жем үшін реакцияның кинетикасын қамтиды. Перспективалы тәсіл көміртекті конверсиялауға негізделген активтендірудің бөлінген энергиясының (DAEM) моделін пайдалану болуы мүмкін. Ол судың аса сыни тотығуына қолданылса да, ол осы жағдайда гетерогенді катализ контексінде әлі қолданылған жоқ. Одан әрі зерттеуді талап ететін басқа тақырыптар тұзды ерітіндіден тауарлық тыңайтқыш ретінде қоректік заттарды алуды, технологиялық суда және СТГ микроэлементтерді егжей-тегжейлі талдауды, сондай-ақ каталитикалық реакторда шикізатты терең тұзсыздандыруды қамтиды. Соңғысы біздің PSI тобындағы ағымдағы зерттеулердің тақырыбы болып табылады және біз күкіртті ұстау үшін коммерциялық материалмен алғашқы перспективалы нәтижелерге қол жеткіздік.

Гидротермалды метандауге жарамдылығын терең зерттеуге лайық шикізат-сүрек крафт-целлюлозадан көп мөлшерде өндірілетін қара сілтілі ерітінді. Бұл күкірт пен минералдардың жоғары болуына байланысты өте күрделі шикізат, бірақ оның СТГ-ға конверсиясы қазіргі уақытта пайдаланылатын целлюлозаны қайнату кезінде қара сілтілі ерітіндіге арналған қазандықтарды ауыстыруы мүмкін химиялық заттар крафт-өндіріс процесінде өңдеуге жарамды нысанда қалпына келтірілуі мүмкін.

Технологиялық тұрғыдан қарағанда, гидротермалды газдандыруды Жоғары температуралы отын элементімен (MCFC немесе SOFC) қосу 43 %-ға дейінгі есептік электр тиімділігі бар электр энергиясын өндірудің өте тиімді, шағын және орташа процесіне әкелуі мүмкін [8].

### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H (eds). Energie aus Biomasse, 2nd edn. Springer, Berlin; 2009.
- [2] Tester JW, Drake EM, Driscoll MJ, Golay MW, Peters WA. *Sustainable Energy Choosing Among Options*. The MIT Press, Cambridge, MA; 2005.
- [3] Carlsson AS, van Beilen JB, möller r, Clayton D. *Outputs from the EPOBIO Project*. CPL Press, London; 2007.
- [4] Stucki S, Vogel F, Ludwig C, Haiduc AG, Brandenberger M. Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture. *Energy and Environmental Science* **2**: 535–541; 2009.
- [5] Haiduc AG, Brandenberger M, Suquet S, Vogel F, Bernier-Latmani R, Ludwig C. SunCHem: an integrated process for hydrothermal production of methane from microalgae and CO2 mitigation. *Journal of Applied Phycology* 21: 529–541; 2009.
- [6] Brandenberger M, Matzenberger J, Vogel F, Ludwig C. Producing synthetic natural gas from microalgae via supercritical water gasification: A techno-economic sensitivity analysis, *Biomass and Bioenergy* 51: 26–34; 2013.
- [7] Vogel F, Waldner MH, Rouff AA, Rabe S. Synthetic natural gas from biomass by catalytic conversion in supercritical water. *Green Chemistry* **9**(6): 616–619; 2007.
- [8] Vogel F. Catalytic Conversion of High-Moisture Biomass to Synthetic Natural Gas in Supercritical Water. In:

Anastas P, Crabtree R (eds) Handbook of Green Chemistry, Vol. 2, Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 281–324; 2009.

- [9] Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling M, Antal MJ, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy and Environmental Science* 1(1): 32–65; 2008b.
- [10] Modell M, Reid C, Amin SI. Gasification Process. US Patent 4 113 446; 1978.
- [11] Modell M. Gasification and Liquefaction of Forest Products in Supercritical Water. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK (eds) Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier Applied Science, London, pp. 95–120; 1985.
- [12] Elliott DC, Sealock LJ Jr. Low Temperature Gasification of Biomass under Pressure. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK (eds) Fundamentals of thermochemical biomass conversion. Elsevier Applied Science, London, pp. 937–950; 1985.
- [13] Elliott DC. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. *Biofuels Bioproduction Biorefining* **2**: 254–265; 2008.
- [14] Elliott DC, Hart TR, Neuenschwander GG, Rotness LJ, Olarte MV, Zacher AH. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 9. Process development for Catalytic Gasification of Algae Feedstocks. *Industrial Engineering and Chemical Research* 51: 10768 – 10777; 2012.
- [15] Kruse A, Vogel F, van Bennekom J, Venderbosch R. *Biomass Gasification in Supercritical Water*. In: Knoef HAM (ed.) Handbook Biomass Gasification, 2nd edn. Biomass Technology Group, Berlin, pp. 251–280; 2012.
- [16] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 56: 171–186; 2005.
- [17] Gassner M, Vogel F, Heyen G, Maréchal F. Process design of SNG production by hydrothermal gasification of waste biomass: Thermoeconomic process modelling and integration. *Energy and Environmental Science* 4: 1726–1741; 2011a.
- [18] Gassner M, Vogel F, Heyen G, Maréchal F. Optimal process design for the polygeneration of SNG, power and heat by hydrothermal gasification of waste biomass: Process optimisation for selected substrates. *Energy and Environmental Science* 4: 1742–1758; 2011b.
- [19] Onwudili JA, Williams PT. Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**: 5645–5656; 2009.
- [20] D'Jesus P, Artiel C, Boukis N, Kraushaar-Czarnetzki B, Dinjus E. Influence of educt preparation on gasification of corn silage in supercritical water. *Industrial Engineering and Chemical Research* **44**: 9071–9077; 2005.
- [21] Waldner MH, Vogel F. Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification. *Industrial Engineering and Chemical Research* **44**(13): 4543–4551; 2005.
- [22] Peterson AA, Dreher M, Wambach J, Nachtegaal M, Dahl S, Nørskov JK, Vogel F. Evidence of scrambling over ruthenium-based catalysts in supercritical-water gasification. *ChemCatChem* **4**(8): 1185–1189; 2012.
- [23] Czekaj I, Pin S, Wambach J. Ru/active carbon catalyst: improved spectroscopic data analysis by density functional theory. *Journal of Physical Chemistry C* 117: 26588 – 26597; 2013.
- [24] Rabe S, Nachtegaal M, Ulrich T, Vogel F. Towards understanding the catalytic reforming of biomass in supercritical water. *Angewandte Chemie International Edition* **49**: 6434–6437; 2010.
- [25] Waldner M, Krumeich F, Vogel F. Synthetic natural gas by hydrothermal gasification of biomass Selection procedure towards a stable catalyst and its sodium sulfate tolerance. *Journal of Supercritical Fluids* 43: 91–105; 2007.
- [26] Dreher M, Johnson B, Peterson AA, Nachtegaal M, Wambach J, Vogel F. Catalysis in supercritical water: Pathway of the methanation reaction and sulfur poisoning over a Ru/C catalyst during the reforming of biomolecules. *Journal of Catalysis* 301: 38–45; 2013.
- [27] Elliott DC, Hart TR, Neuenschwander GG. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 8. Improved catalysts for hydrothermal gasification. *Industrial Engineering and Chemical Research* 45: 3776–3781; 2006.
- [28] Peng G, Steib M, Gramm F, Ludwig C, Vogel F. Synthesis factors affecting the catalytic performance and stability of Ru/C catalysts for supercritical water gasification. *Catalysis Science and Technology* 4(9): 3329– 3339; 2014.
- [29] Crerar D, Hellmann R, Dove P. Dissolution kinetics of albite and quartz in hydrothermal solutions. *Chemical Geology* **70**(1/2): 77; 1988.
- [30] Yu J, Savage PE. Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation in supercritical water. Applied

Catalysis B: Environment 31: 123–132; 2001.

- [31] Zöhrer H, Mayr F, Vogel F. Stability and performance of ruthenium catalysts based on refractory oxide supports in supercritical water conditions. *Energy and Fuels* **27**(8):4739–4747; 2013.
- [32] Wambach J, Schubert M, Döbeli M, Vogel F. Characterization of a spent Ru/C catalyst after gasification of biomass in supercritical water. *Chimia* **66**(9): 706–711; 2012.
- [33] Bagnoud-Velásquez M, Brandenberger M, Vogel F, Ludwig C. Continuous catalytic hydrothermal gasification of algal biomass and case study on toxicity of aluminum as a step toward effluents recycling. *Catalysis Today* 223: 35–43; 2014.
- [34] Elliott DC, Neuenschwander GG, Hart TR, Butner RS, Zacher AH, Engelhard MH, Young JS, McCready DE. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 7. Process development for catalytic gasification of wet biomass feedstocks. *Industrial Engineering and Chemical Research* 43:1999–2004; 2004.
- [35] Zöhrer H, Vogel F. Hydrothermal catalytic gasification of fermentation residues from a biogas plant. *Biomass and Bioenergy* **53**: 138–148; 2013.
- [36] Osada m, Hiyoshi n, Sato O, Arai K, Shirai m. Effect of sulfur on catalytic gasification of lignin in supercritical water. *Energy and Fuels* 21: 1400–1405; 2007.
- [37] Schubert M. Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass Salt Recovery and Continuous Gasification of Glycerol Solutions. Dissertation, Thesis no. 19039, ETH Zürich, Switzerland; 2010.
- [38] Müller JB. Hydrothermal Gasification of Biomass Investigation on Coke Formation and Continuous Salt Separation with Pure Substrates and Real Biomass. Dissertation, Thesis no. 20458, ETH Zürich, Switzerland; 2012.
- [39] Dreher M. Catalysis under Extreme Conditions: *In Situ Studies of the Reforming of Organic Key Compounds in Supercritical Water*. Dissertation, Thesis no. 21531, ETH Zürich, Switzerland; 2013.
- [40] Waldner M. Catalytic Hydrothermal Gasification of Biomass for the Production of Synthetic Natural Gas. Dissertation, Thesis no. 17100 ETH Zürich, Switzerland; 2007.
- [41] Dreher M, Steib M, Nachtegaal M, Wambach J, Vogel F. On-stream regeneration of a sulfur-poisoned Ru/C catalyst under hydrothermal gasification conditions. *ChemCatChem* **6**: 626–633; 2014.
- [42] Reimer J, Vogel F. High pressure differential scanning calorimetry of the hydrothermal salt solutions K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. RSC Advances 3:24503–24508; 2013.
- [43] Valyashko VM. Phase Equilibria in Binary and Ternary Hydrothermal Systems. In: Valyashko VM (ed.) Hydrothermal Experimental data. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 1–133; 2008.
- [44] Schubert m, Aubert J, müller JB, Vogel F. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 3: Interesting effects in processing type 2 salt mixtures. *Journal of Supercritical Fluids* **61**(1): 44–54; 2012.
- [45] Killiliea WR, Hong GT, Swallow KC, Thomason TB. Supercritical Water Oxidation: Microgravity Solids Separation, SAE Paper 881038, SAE, London; 1988.
- [46] Schubert M, Regler JW, Vogel F. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1: Type 1 salts. Journal of Supercritical Fluids 52(1): 99–112; 2010a.
- [47] Peterson AA, Tester JW, Vogel F. Water-in-water tracer studies of supercritical-water reversing jets using neutron radiography. *Journal of Supercritical Fluids* **54**(2): 250–257; 2010.
- [48] Peterson AA, Vontobel P, Vogel F, Tester JW. In situ visualization of the performance of a supercritical-water salt separator using neutron radiography. *Journal of Supercritical Fluids* **43**: 490–499; 2008a.
- [49] Schubert M, Regler JW, Vogel F. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 2: Type 2 salts and mixtures of two salts. *Journal of Supercritical Fluids* 52(1): 113–124; 2010b.
- [50] Zöhrer H, De Boni E, Vogel F. Hydrothermal processing of fermentation residues in a continuous multistage rig operational challenges for liquefaction, salt separation, and catalytic gasification. *Biomass and Bioenergy* **65**: 51–63; 2014.
- [51] Mosteiro Romero M, Vogel F, Wokaun A. Liquefaction of wood in hot compressed water. Part 1: Experimental results. Chemical Engineering Science 109: 111–122; 2014a.
- [52] Mosteiro Romero M, Vogel F, Wokaun A. Liquefaction of wood in hot compressed water. Part 2: modeling of particle dissolution. *Chemical Engineering Science* **109**: 220–235; 2014b.
- [53] Bobleter O, Binder H. dynamischer hydrothermaler Abbau von Holz. *Holzforschung* 34: 48–51; 1980.
- [54] Masten DA, Foy Br, Harradine DM, Dyer RB. In-situ Raman spectroscopy of reactions in supercritical water. *Journal of Physical Chemistry* **97**(33): 8557–8559; 1993.
- [55] Müller JB, Vogel F. Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration. *Journal of Supercritical Fluids* **70**(10): 126–136; 2012.
- [56] Brandenberger M. Process Development for Catalytic Supercritical Water Gasification of Algae Feedstocks.

Dissertation, EPFL, Lausanne, Switzerland; 2014.

- [57] Schubert M, Müller JB, Vogel F. Continuous hydrothermal gasification of glycerol mixtures: Autothermal operation, simultaneous salt recovery, and the effect of K3PO4 on the catalytic gasification. Industrial and Engineering Chemistry Research 53:8404 – 8415; 2014.
- [58] Vogel F. *Hydrothermale Vergasung von Klärschlamm zu Methan. Final Technical Report.* Project no. 100831-06\_HTV-KS. Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland; 2012.
- [59] Boukis N, Galla U, D'Jesus P, Müller H, Dinjus E. *Gasification of Wet Biomass in Supercritical Water. Results of Pilot Plant Experiments.* Proceedings 14th European Biomass Conference, Paris, France; 2005.
- [60] Vogel F, Heusser P, Lemann M, Kröcher O. Mit Hochdruck Biomasse zu methan umsetzen. *Aqua and Gas* 4: 30–35; 2013.
- [61] Luterbacher JS, Fröling M, Vogel F, Maréchal F, Tester JW. Hydrothermal gasification of waste biomass: Process design and life cycle assessment. *Environmental Science and Technology* **43**(5): 1578–1583; 2009.
- [62] Faist Emmenegger M, Gmünder S, Reinhard J, Zah R, Nemecek T, Schnetzer J, Bauer C, Simons A, Doka G. Harmonisation and Extension of the Bioenergy Inventories and Assessment. Final Report. Bundesamt für Energie, Bern, Switzerland; 2012.
- [63] Vogel F, Smith KA, Tester JW, Peters WA. Engineering kinetics for hydrothermal oxidation of hazardous organic substances. *AIChE Journal* **48**(8):1827–1839; 2002.

11

### AGNION КОМПАНИЯСЫНЫҢ ШАҒЫН МАСШТАБТАҒЫ СТГ ТҰЖЫРЫМДАМАСЫ

Томас Кинбергер және Кристиан Цубер

«Agnion energy GmbH» неміс биоэнергиясының жеткізушісі ұсынған СТГ тұжырымдамасы «Agnion» компаниясының аллотермалды биомассасын газдандыру технологиясына, жылу құбырларына арналған реформерге негізделген. Бұл технология әдебиетте жақсы сипатталған [2-4] орталықсыздандырылған косымшаларда кіші және орта масштабтағы сингазды генерациялауға арналған. КБГ өндіру үшін қолданылатын биомассаны газдандырудың басқа технологияларына қатысты жылу түтіктерін реформалаудың жылу қуаты, мысалы, FICFB [5] технологиясына қарағанда шамамен 10 есе аз немесе тартылған ағынмен газдандыру қондырғыларының қуатына қарағанда шамамен 100 есе аз. [6]. Электр станцияларын орталықтандырылмаған жобалау үшін парадигма қондырғысының өлшемдеріне байланысты орындалуы тиіс. «Agnion» (1-5 MBT<sub>стт</sub>) қондырғыларының қуаттар диапазонында ірі масштабты қондырғылармен (>100 МВт<sub>стт</sub>) салыстырғанда масштабтың әсері назарға алынбайды. Орталықсыздандырылған операцияларда бәсекеге қабілетті болуға мүмкіндік беретін күрделі шығындарға (САРЕХ) қол жеткізу үшін қондырғының жеңілдетілген құрылымы кажет. Қазіргі уақытта «Agnion» ЖЭО коммерциялық қондырғыларын ЖЭО коммерциялық қондырғыларын Грассау, Германия, Ауэр және Италия кәсіпорындарында басқарады Көрсету үшін, соның ішінде СТГ саласындағы зерттеулер үшін пайдаланылатын пилоттық қондырғы Германия Пфаффенхофенде/Ильмеде орналасқан. Іргелі зерттеулерді Граца, Австрия техникалық университетінде орналасқан «Highterm Research» еншілес компаниясы жүргізеді. Мұнда көрсетілген барлық өлшемдер пфаффенхофенде пилоттық қондырғыда алынған нәтижелерді көрсетеді.

Биомассадан СТГ өндіру үшін процестің төрт кезеңін орындау қажет (11.1 А-сурет). Бірінші кезеңде қатты шикізат термохимиялық газдандыру арқылы сутегіне бай синтез-газға айналады. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> және H<sub>2</sub>O тұрақты газдарынан басқа, H<sub>2</sub>S, COS және тиофен сияқты күкірт компоненттері, сондай-ақ биомассаның шайыры деп аталатын жоғары көмірсутектер (11.1) теңдеуіне сәйкес түзіледі. Na және K сияқты отынның сілтілік компоненттері буланады. Газдандыру процесіне және отында судың болуына байланысты алынатын газдағы H<sub>2</sub>O буының мөлшері шамамен 10-нан 50 0%-ға дейінгі диапазонда болуы мүмкін. [5, 7, 8]:

$$\begin{split} \mathrm{CH}_{x}\mathrm{O}_{y} + v_{1} \times \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} &\rightarrow v_{2} \times \mathrm{CO} + v_{3} \times \mathrm{H}_{2} + v_{4} \times \mathrm{CO}_{2} + v_{5} \times \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + v_{6} \times \mathrm{CH}_{4} \\ &+ \mathrm{карамай} + \mathrm{күкiрт \ компоненттерi} + \dots \end{split} \tag{11.1}$$

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Билл үшін.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланған John Wiley & Sons, Inc.



11.1-СУРЕТ. (а) СТГ өндірісінің негізгі технологиялық тізбегі. (б) СТГ процесі үшін «Agnion» жеңілдетілген биомасса.

Газдандыру сатысынан кейінгі газды тазарту сатысында сілтілік компоненттер, күкірт және гудрон сияқты негізгі газ қоспаларын алып тастау керек. Үшінші саты (11.2) теңдеуі синтез газын метанға бай шикі газға каталитикалық түрлендіруді білдіреді (9):

$$v_1 \cdot \operatorname{CO} + v_2 \cdot \operatorname{H}_2 + v_3 \cdot \operatorname{CO}_2 + v_4 \cdot \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + v_5 \cdot \operatorname{CH}_4 \rightleftharpoons v_6 \cdot \operatorname{CH}_4 + v_7 \cdot \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + v_8 \cdot \operatorname{CO}_2$$
(11.2)

Мысалы, Австрияда [10] немесе Германияда [11], табиғи газ желісіне газ беру үшін өңделмеген СТГ тазартылуы тиіс. Сондықтан, негізінен газ кептірілуі тиіс, ал СО<sub>2</sub> және H<sub>2</sub> іздері жойылуы тиіс. 11.1 а-суретте биомассадан СТГ өндірісінің принципті технологиялық тізбегі көрсетілген.

11.1 б-суретте көрсетілгендей, «Agnion» ықшамдалған биомассасын СТГ дейін түрлендіру СТГ өндірісі үшін барлық қажетті қадамдарды орындауды қамтиды. Технологиялық қондырғылардың санын азайту және, демек, СТГ орнатуға инвестициялық шығындарды азайту үшін, осы тұжырымдаманың негізінде жатқан идея мүмкіндігінше көп технологиялық функцияларды біріктіруден тұрады.

Бірінші кезеңде – аллотермиялық газдандыру – «Agnion» жылу түтіктерін реформалау технологиясын пайдаланады. Көпіршікті жалған кокс қабаты түрінде жасалған газдандыру реакторы күйдірілген биомассаның дискретті қабаты жалған құм қабатының үстінде пайда болатындай етіп жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Газдандыру процесінде ұшатын заттарды алып тастағаннан кейін енгізілген отын көміртекті биомассаға айналады. Бұл көмір қабатындағы бөлшектер эрозияға байланысты олар газдандыру реакторынан шығарылғанға дейін бірте-бірте сығылады. Сүзу жүйесі арқылы олар синтез-газ ағынынан бөлінеді және жағу үшін жану реакторына беріледі. Жартылай көміртегі ішінара аллотермиялық газдандырудың қызуына ықпал етеді.

Тиісті жұмыс ағаш көмірге тән ВЕТ беті ауданының барынша ұлғаюына әкеледі. Жер беті 320-ден 680 м²/г-ға дейінгі диапазонда өлшенді [12, 13]. ВЕТ бетінің белгілі бір ауданы бар күйдірілген биомасса бөлшектері осы өлшемде [14] әдебиетте белсендірілген көмір деп аталады. Бөлме температурасында H<sub>2</sub>S жою үшін белсендірілген көмірді пайдалану, мысалы, анаэробты ашыту кезінде газдарды десульфурациялау үшін қолданылатын заманауи процесс болып табылады. Белсендірілген көмірде Жоғары температуралы десульфурация қарқынды қолданылмайды, бірақ әдебиетте жақсы сипатталған [15, 16]. Пури және бірлескен авторлар [15] белсендірілген көмірде күкірттің Жоғары температуралы адсорбциясының екі механизмі бар

екенін көрсетеді:

- Бос учаскелердегі активтендірілген көмірде физосорбция;
- Белсендірілген көмір бетіндегі күкірт және оттегі атомдарының хемосорбциялық алмасуы.

Кал және т.б. [16] және Гарсия және басқа да авторлар [17] жоғары температурада H2S шығаруға температураның әсерін зерттеді. Гарсия және т.б. авторлардың зерттеуінен 600-ден 800 ° С-қа дейін айтарлықтай әсерін көре аласыз.

Сипатталған механизмдер жылу құбыры реформаторының дискретті төсек қабатымен бірге, басқа сұйықталған төсек жүйелерімен салыстырғанда, сингапурдағы күкірттің аздығымен аяқталатын газдандыру реакторының құрамындағы дөрекі күкірттенуге мүмкіндік береді. 11.1-кестесінде жылу құбыры реформаторларының сингалдарының орташа құрамы көрсетілген.

11.1-кестеде көрсетілген өлшем мәндері орташа мәндерді білдіреді. 11.2-суретте 190 сағат ішінде жылу түтіктері бар реформердің құрғақ синтез-газының құрамы көрсетілген.

## 11.1-КЕСТЕ. Синтез-газдың орташа құрамы (DIN сүрек түйіршіктері бар Пфаффенхофенде «Agnion» пилоттық қондырғысында пайдалану, судың құрамы 6%, құрамы S 0,03 мас.%).

	Газ құрамы [мас%]			
Компонент	Құрғақ	I	Ылғалды	
y <sub>N2</sub>	7,5		4,2	
y <sub>CO2</sub>	21,9		12,4	
усо	18,8		10,6	
УСН <sub>4</sub>	8,9		5,0	
УН <sub>2</sub>	42,9		24,3	
yH <sup>5</sup> O	-		43,4	
H <sub>2</sub> /CO		~2,3		
Қарамай құрамы		4—8 г/Нм <sup>3</sup>		
$H_2S$		24 сағ./млн		
Органикалық күкірт		~1 сағ./млн		

СҒҚ үш графигінде С, Н және О атомдарының элементтік балансы отын мен қоректік судың биомассасы 100%ға дейін қалыпқа келтірілген. Кесте температураға тәуелді шекаралық сызықтардан тұрады. Осы сызықтардан жоғары аймақтарда қатты көміртек Будуар реакциясының арқасында термодинамикалық пайда болуы мүмкін. Су қосылған кезде синтез-газдағы СҒҚ құрамы шекарадан төмен жылжытылуы мүмкін. Көміртекті тұндырудың термодинамикалық шекарасынан тыс жұмыс метандау катализаторында кокстеуді шектеу үшін негізгі мәнге ие. Бұл кепілдік болса да, катализаторда кокстың шөгуі кинетикалық себептер бойынша болуы мүмкін. Көміртегі шөгінділері катализатордың бетінде көмірсутектердің ыдырауы нәтижесінде пайда болады, ал Кокс шөгінділері катализатордың бетінде көмірсутектердің ыдырауы нәтижесінде пайда болады.

Биомассадан СТГ өндірісінің орталықсыздандырылған процестері үшін технологиялық бірліктердің санын азайту өте маңызды. Сондықтан газды тазалау бөлме температурасында немесе температураның төмен деңгейінде орындалуы мүмкін емес, бұл орта және ірі қондырғыларда жасалады. Газды салқындату, мысалы, қатты бөлшектерді, Күкірт пен шайырды жою үшін бөлме температурасына дейін және оны метандау үшін қажетті температураға дейін қайта қыздыру үлкен күш-жігерді талап етеді және, демек, процестің тым күрделі құрылымына әкеледі. Сондай-ақ, 800°С және одан жоғары температурада газды тазалауды білдіреді, газды Жоғары температуралы тазарту ұсақ масштабты тәсіл үшін мінсіз емес. Бұл температураларда негізінен екі мәселе орталықсыздандыру парадигмалары орындалмауына әкеледі:

- Жоғары температура үлкен көлемді ағынға әкеледі. Үлкен көлемді ағындар қысымның үлкен ауытқуын және/немесе жоғары температуралы қолдану үшін арнайы әзірленген күрделі қымбат құрылғыларды тудырады.
- 800°С жоғары температурада биомассаның сілтілік компоненттері ішінара буланады; қалған қатты бөлшектер өзінің адгезивті бетінің қасиеттерін өзгертеді. Осылайша, газдандыру реакторынан жасалған элюирленген зат кейінгі жоғары температуралы реакторларда анық ластануға әкелуі мүмкін.



**11.2-СУРЕТ.** (а) Құрғақ синтез-газдың құрамы (DIN сүрек түйіршіктері бар Пфаффенхофенде «Agion» тәжірибелік кондырғысында пайдалану, судың құрамы 6%, құрамы S 0,03 мас.%). (Б) СҒҚ үш компонентті учаскесіндегі көміртегінің шекарасы (din сүрек түйіршіктері бар пфаффенхофенде «Agion» пилоттық қондырғысында пайдалану, судың құрамы 6%, құрамы S 0,03 мас.%).

Шағын көлемде қолдану үшін агнионның тәсілі - орташа температурада СТГ генерациялау жүйесін қолдану. 300-ден 600°С-қа дейінгі температура аппараттардың қарапайым дизайнын жасауға мүмкіндік береді және жоғарыда аталған сілтілі компоненттермен байланысты проблемаларды болдырмауға мүмкіндік береді.

Жылу құбырларымен реформердің газдандырылған реакторының шығуында, синтез-газ бу генераторында шамамен 300°С дейін салқындатылады. Кейін орнатылған бөлшектер үшін орташа температуралы сүзгі күлді, қабат материалын және жоғарыда айтылғандай, газдан биомассадан көмірді жояды.

Орташа температуралы қолдану үшін күкіртті кетіруге келетін болсақ, әртүрлі металл оксидтеріндегі күкіртті адсорбциялау қазіргі заманғы болып табылады [20, 21], 11.3 және 11.4 теңдеулерін қараңыз.

$$\operatorname{Me}_{v_1} \operatorname{O}_{v_2} + v_1 \cdot \operatorname{H}_2 \operatorname{S} + (v_2 - v_1) \cdot \operatorname{H}_2 \rightleftharpoons v_1 \cdot \operatorname{MeS} + v_2 \cdot \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(11.3)

$$\operatorname{Me}_{v_1} \operatorname{O}_{v_2} + v_1 \cdot \operatorname{COS} + (v_2 - v_1) \cdot \operatorname{CO} \rightleftharpoons v_1 \cdot \operatorname{MeS} + v_2 \cdot \operatorname{CO}_2$$
(11.4)

Мэн және бірлескен авторлар мырыш және мыс оксиді негізіндегі адсорбенттерді осы температура диапазонында ең қолайлы деп есептейді. Температура интервалында, әсіресе газдағы H<sub>2</sub>O жоғары болғанда күкірттің адсорбциялық тепе-теңдігінің шектеулерін ескеру қажет [22]. Судың мөлшері жоғары болған сайын, H<sub>2</sub>S химиялық тепе-теңдікте адсорбциялануы мүмкін. Негізгі реакциялардан басқа, Будуар реакциясы, конверсия реакциясы (10), метандау реакциясы (9), сондай-ақ Фишер-Тропш реакциялары сияқты жағымсыз жағымсыз реакциялар болуы мүмкін [23].

ZnO-ны адсорбент ретінде қарастыра отырып, күкіртті сутегі (H<sub>2</sub>S) 11.1-кестеде сипатталған жағдайларда, 300°С кезінде 1,3 с/млн жуық термодинамикалық тепе-теңдік концентрациясына дейін жойылуы мүмкін.

$$ZnO + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2O \tag{11.5}$$

Күкірттің органикалық компоненттерінің елеулі мөлшерін ZnO пайдалану арқылы жою мүмкін емес. Көрсетілген температура диапазонында (бөлшектер үшін сүзгі шығысындағы температура 300°С құрайды) егер газда CO, болса, ZnO [теңдеу (11.6)] белгілі карбонизациясы болуы мүмкін.

$$ZnO + CO_2 \rightleftharpoons ZnCO_3$$
 (11.6)

ZnCO<sub>3</sub> түзілуі күкірттің адсорбциялық қабілетінің төмендеуіне әкеледі. Адсорбциялық қабілет синтезгаздағы судың мөлшеріне байланысты. Болжамды қолдану үшін өткізу қабілеті 0,18-ден 0,32 uS/г ZnO дейін болуы мүмкін.

Басқа ықтимал адсорбенттер – бұл мыс негізіндегі. Олар мыс оксиді түрінде (I), Cu<sub>2</sub>O, немесе мыс оксиді түрінде (II), CuO бар. H<sub>2</sub>S адсорбциясы (11.7) және (11.8); адсорбция механизмі-хемосорбция.

$$Cu_2O + H_2S \rightleftharpoons Cu_2S + H_2O \tag{11.7}$$

$$2 \cdot \text{CuO} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$
(11.8)

Мыс оксидінің негізінде абсорбциялаушы материалдарды пайдаланған кезде H<sub>2</sub>S концентрациясы 1 сағ/ млн-нан төмен болуы мүмкін [20]. Бұдан басқа, күкірттің органикалық компоненттерін жою мүмкіндігі болуы тиіс. Егер бастапқы газда сутегі және/немесе көміртегінің монооксиді болса, мыс оксиді қарапайым мысқа дейін қалпына келтіру мүмкін болады. Элементті мыс жақсы адсорбциялық әрекетті қамтамасыз етпейді. Тұрақтылықты және / немесе реактивтілікті арттыру үшін мыс негізіндегі адсорбенттердің көпшілігі титан, темір, мырыш немесе хром сияқты басқа металдармен сіңіріледі. Агнион қолдану үшін теориялық адсорбциялық қабілеті 0,22 г S / г СuO жетеді.

«Agnion» әзірлеу процесінде екі адсорбциялаушы материал сыналды. Күтілгендей, қозғалмайтын қабаты бар реакторда қолданылатын құрама ZnO / CuO адсорбентінің көмегімен біз десульфурацияны терең ч./ млрд. диапазонында өлшедік. Шамамен 95 сағаттан кейін H<sub>2</sub>S құрамы тек ZnO-мен өлшенетін мәнге жетті. Бұл синтез – газдағы H<sub>2</sub> жоғары құрамы CuO үшін қалпына келтіргіш ретінде әрекет етеді. Сондықтан CuO десульфурациясы сыналған адсорбциялаушы материалдардың көмегімен, бастапқыда адсорберден кейін күкірттің төмен мөлшеріне қарамастан, процесте қолданылуы мүмкін емес.

Таза ZnO-ны қозғалмайтын қабаты бар реакторда H<sub>2</sub>S адсорбері ретінде пайдалана отырып, егер адсорбент жеткізушісін пайдалану бойынша нұсқаулықтар орындалса, H<sub>2</sub>S үшін термодинамикалық тепе-теңдік концентрациясына қол жеткізуге болады. «Agnion» процесі жағдайында ақыр соңында адсорбердің шығатын газындағы H<sub>2</sub>S концентрациясы 1,3 сағат/млн. шамасында құрайды. «Agnion» процесі жағдайында шамамен 0,06 г S/г ZnO адсорбциялық сыйымдылықты өлшеуге болады. Органикалық күкіртке келетін болсақ, газ құрамында тиофен мен бензотиофеннің негізгі компоненттері бар. 11.2-кестеге сәйкес ZnO-ның осы компоненттерге әсері өлшеу рұқсаттары шегінде болады.

Органикалық күкірт мөлшерін азайту үшін гидродесульфурация (ГДС) мүмкіндігін қарастыру керек. ГДС – бұл H<sub>2</sub>S сутегі арқылы күкірттің органикалық компоненттерін айналдыратын каталитикалық процесс. Бұрын айтылғандай, H<sub>2</sub>S жою өте оңай. ГДС негізінен сұйық отын десульфурациясы үшін өнеркәсіпте қолданылады. Бұл жағдайларда реакция қысымы 80 бар (сутегі Бу қысымы 30 бар). Биомассаның қосымшаларындағы ГДС шарттары әлдеқайда жұмсақ. Олар тиолдар мен олефиндердің гидрогенизациясына қол жеткізді. «Agnion» жүйесі кобальт оксиді және молибден негізіндегі коммерциялық катализаторды пайдалану арқылы ГДС сатысын камтиды. Процестің оңтайландырылған жағдайында ГДС катализаторы органикалық күкірт компоненттерінің концентрациясын едәуір төмендетеді (11.2-кестені қараңыз).

11.2-КЕСТЕ. Күкірт құрамының ZnO төмендеуі (din сүрек түйіршіктері бар Пфаффенхофенде «Agnion» тәжірибелік қондырғысында пайдалану, судың құрамы 6%, құрамы S 0,03 мас.%). SPA көмегімен сынама алу, GC-PFPD көмегімен өлшеу. АД = анықтау деңгейі.

		Концентрация [сағ./млн <sub>V,сух</sub> ]	
		ZnO шығу	ZnO шығу
Компонент	ZnO дейін	ГДС есептемегенде	ГДС қоса есептегенде
H_S	22–24	0,9	0,9
Тиофен	0,7–1,0	0,7–1,0	0,3–0,8
Бензотиофен	<0,2	<0,2	<0,2
2-Метилтиофен	Төменде АД 0,05 дейін	Төменде АД	Төменде АД

«Agnion» жылу құбырларын реформалаудың жалпы шайырлы жүктемесі газ фазасында, шайыр конденсациясы болмайды. Бұл температура «Agnion» метандау реакторына кіретін температура болып табылады. Никель негізіндегі коммерциялық катализатормен толтырылған қозғалмайтын қабаты бар бұл реактор негізінен екі сатыдан тұрады. Адиабатикалық бірінші кезеңнің мақсаты-биомассаның шайырын жанғыш өнімдерге (негізінен СО және H<sub>2</sub>) айналдыру болып табылады. Екінші саты салқындатылады және газды ең жоғары концентрациясы СН<sub>4</sub> термодинамикалық күйге түрлендіреді. Осы екі сатыны реактордың екі жеке корпусына бөлуге болады.

(11.9) теңдеуде метандаудың қатты экзотермиялық реакциясы және (11.10) теңдеуде су газының конверсиясының әлсіз экзотермиялық реакциясы салдарынан-екеуі де никель катализаторының ықпалына түседі - температура адиабатикалық реакцияның температурасына дейін көтеріледі, шамамен 560°С. 1 кезеңнің соңына дейін температура осы деңгейде тұрақты болып қалады. Бұл сұралып отырған қарамайдың түрлендіру жылдамдығы үшін жеткілікті болу уақытын қамтамасыз ету үшін қажет.

$$CO + 3 \cdot H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \quad \Delta H_R = -206 \frac{KJ}{mol}$$
 (11.9)

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \Delta H_R = -42 \frac{kJ}{mol}$$
 (11.10)

Әр түрлі жұмыстар [22,24-26] «agnion» метандау реакторының бірінші сатысында пайда болатын температуралар су буымен каталитикалық реформинг механизмі бойынша биомассаның қарамайдың конверсиясын жүзеге асыруға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Осылайша теңдеуге сәйкес реакциялар болады (11.11).

$$\mathbf{C}_{\mathbf{v}_{1}}\mathbf{H}_{\mathbf{v}_{2}} + \mathbf{v}_{1}\cdot\mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \rightarrow \left(\frac{\mathbf{v}_{3}}{2} + \mathbf{v}_{2}\right)\cdot\mathbf{H}_{2} + \mathbf{v}_{3}\cdot\mathbf{C}\mathbf{O}$$
(11.11)

Мысалы, биомассаның қарамайы да 500°С диапазонында температураларда түрлендірілуі мүмкін.

11.3-кестеде метандау реакторының 1 сатысына дейін және кейін қарамайдың компоненттері көрсетілген. Концентрациялар SPA сынамаларын іріктеу және GC-FID талдау арқылы алынды. Тазартылмаған синтез-газда нафталин қарамайдыңның негізгі компоненті болып табылады.

11.3-КЕСТЕ. «Agnion» метандау реакторының бірінші сатысындағы риформингке арналған дайындама (DIN сүрек түйіршіктері бар Пфаффенхофенде «Agnion» пилоттық қондырғысында пайдалану, судың құрамы 6%, құрамы S 0,03 мас.%). SPA көмегімен сынама алу, GC-FID арқылы өлшеу.

	Концентра	ция [г/Нм <sup>3</sup> ]
	Бірінші сатылы метандау	Бірінші сатылы метандау
Компонент	реакторының алдында	реакторынан кейін
Нафталин	3,16	Анықтау деңгейінен төмен
1-метилнафталин	0,14	Анықтау деңгейінен төмен
2-метилнафталин	0,06	Анықтау деңгейінен төмен
Дифенил	0,09	Анықтау деңгейінен төмен
Аценафтилен	0,79	Анықтау деңгейінен төмен
Аценафтен	0,10	Анықтау деңгейінен төмен
Флуорен	0,27	Анықтау деңгейінен төмен
Фенантрен	0,63	Анықтау деңгейінен төмен
Антрацен	0,16	Анықтау деңгейінен төмен
Флюорантен	0,38	Анықтау деңгейінен төмен
Пирен	0,37	Анықтау деңгейінен төмен
Инден	0,94	Анықтау деңгейінен төмен
Фенол	0,43	0,07
Барлығы	7,52	0,07

Нафталиннің аценафтен және аценафтилен сияқты туындыларынан басқа, сондай-ақ тиісті концентрацияларда фенантрен мен флуорантеннің үш және төрт сақинасымен хош иісті қосылыстар өлшенеді. Аллотермиялық газдандыру арқасында кейбір фенолды компоненттер де табылуы мүмкін. Алайда, өлшенетін компоненттердің көпшілігін НЭЗО 4 класына жатқызуға болады [28]. Мұнда көрсетілген үлгіде тазартылмаған синтез-газдағы қарамай концентрациясының сомасы 7,52 г/Нм<sup>3</sup> құрайды, ал ВТХ компоненттері қосылмаған.

Реактордың бірінші сатысынан кейін осы үлгіде 310 сағат сынау ұзақтығынан кейін қарамайдың 70 мг/ Нм<sup>3</sup> жалпы концентрациясы анықталды. Жалғыз ішінара түрлендірілмеген компонент фенол болып табылады. ВТХ компоненттері никель негізіндегі катализатордан кейін анықтау шегінен төмен. (11.12) теңдеуге сәйкес, 11.3-кестеде көрсетілген өлшеу мәндері қарамайдың жалпы конверсиясы 99%-дан асатынына әкеледі. 11.3-кестедегі деректермен көрсетілгендей, қарамайдыңның толық конверсиясы шикі синтез-газдағы және 1-кезеңнен кейінгі газдағы қарамайдың құрамының арасындағы 80-нен астам салыстырумен расталды.

$$W_{\text{Kарамай, Kok ras}} \left[ \frac{g}{\text{Nm}^3} \right] - W_{\text{Kарамай, Шикi-CTT}} \left[ \frac{g}{\text{Nm}^3} \right] \\
 X_{\text{Kарамай, Kok ras}} \left[ \frac{g}{\text{Nm}^3} \right]$$
(11.12)

Қарамай риформингінің орташа температуралы процесінің кемшілігі никельді катализаторлар берілген температуралық интервалда күкірттің дезактивациясына өте сезімтал екендігі болып табылады.

Күкірт және кокс негізіндегі катализаторды дезактивациялауды анықтау үшін катализаторды дезактивациялау жылдамдығын анықтау үшін үлгі енгізілді, теңдеуді қараңыз (11.13). Бұл модель сынақ ұзақтығы ішінде 1 сатыда осьтік температура профилінің өзгеруі нәтижесінде алынған каталитикалық белсенділіктің жоғалуы бойынша катализатордың меншікті шығынын есептейді.

Катализатордың нақты тұтынуы 1 кВт / с шикі синтез-газға айналдырмайтын белсенді емес синтез-газға айналу арқылы сөндірілетін катализатордың мөлшерін сипаттайды (г).

$$\Sigma \left[\frac{g}{\kappa B \tau c^{3}}\right] = \frac{M_{Cat} \left[g\right]}{H_{CHHTB3} \left[\frac{\kappa B \tau c}{N M^{3}}\right] \cdot \dot{V}_{CHHTB3} \left[\frac{N M^{3}}{q}\right] \cdot \tau_{\text{Деакт.}} \left[q\right]} \cdot \Delta A_{I} \left[-\right] \quad (11.13)$$

$$\Delta A_{I} = \frac{A_{\text{Eact.}} - A_{\text{Koh.}}}{A_{\text{Eact.}} - A_{\text{Инерт.}}}$$
(11.14)

Σ есептеу үшін қажет ΔАІ [Теңдеу (11.14)], адиабатикалық 1 сатыдағы осьтік температура профиліндегі

аймақтың жоғалуын қарастырады. Онда эксперимент басталғаннан бастап оның соңына дейін (А Бастамасынан A соңына дейін) ауданның жоғалуы, белсенді емес газбен өлшенетін ауданның жоғалуы туралы сипатталады (А Инерттен A Бастамасына дейін). Сондықтан, бұл мән эксперимент кезінде каталитикалық белсенділіктің жоғалуына сәйкес келеді, сондықтан V сингаз синтез-газдың көлемдік шығынымен және H сингаз қыздыру шамасымен бірге σ тұтынуды өзіндік катализатормен есептеуге болады.



11.3-СУРЕТ. «Agnion» метандау реакторының 1 сатысындағы осьтік температураның профилі.

Чекай мен өзге де бірлескен авторлар никель катализаторларында көміртек пен кокстың түзілу үдерістеріне қарқынды зерттеулер жүргізді. Негізгі нәтиже этен ( $C_2H_4$ ) немесе этин ( $C_2H_2$ ) сияқты қос және үш есе байланысы бар көмірсутектер Кокс шөгінділерінің пайда болуына белсенді қатысады. Бұл процесс жоғары температураларда күшейтіледі [29]. Катализатордың кіріс температурасы 300°С кезінде «Agnion» процесінде көміртектің елеулі шөгінділерінен құтылуға болады.

Эксплуатацияның стандартты жағдайларында катализатордың меншікті шығыны Σ шамамен 0,2 г/ квтс сингазды құрайды. Бұл қазіргі заманғы Fame тазалау жүйелерімен салыстырғанда газды тазартуға экономикалық тиімді шығындарға әкеледі. Катализатордың шығынын одан әрі азайту үшін ZnO адсорбентін және пі катализаторын регенерациялау бойынша жұмыстар жүргізілуде. Жұқа десульфурация күкірт негізіндегі пі катализатордың дезактивациясын азайтуға көмектеседі.

11.4-кестеде көрсетілгендей, 1-кезеңнен кейінгі тұрақты газдың құрамы сатыдан шығудағы температураға сәйкес термодинамикалық тепе-теңдікте болады.

11.4-кестеде көрсетілгендей,  $H_2/CO$  қатынасы қалаған 3 мәнінен алыс [теңдеуді қараңыз (11,9)]. СО толық конверсиясына сәйкес  $H_2$  максималды мәніне жету үшін  $H_2/CO$  қатынасы су газының кері конверсиясы реакциясының көмегімен стехиометриялық мәнге дейін реттелуі тиіс, теңдеуді (11.10) қараңыз. Егер синтезде – газ, метандау реакциясына қатысты кедергіден тыс болса, см. (11.9), құрамында никель бар каталитикалық қабатқа беріледі, (11.10) теңдеуде су газының конверсиясының реакциясы (11,9) теңдеуде метандау реакциясымен параллель реакция ретінде жүреді. Бұл, егер газда судың жеткілікті мөлшері және CO<sub>2</sub> болса, синтез-газ құрамы үшін артық және метандау реакциясының стехиометриялық қатынасы кезінде  $H_2$  және CO толық конверсиясына СБК реакциясы үшін жеке реактордың қажеттілігінсіз қол жеткізілуі мүмкін екендігін білдіреді.

11.4-КЕСТЕ. Метандау реакторының 1-сатысынан кейінгі синтез-газдың орташа құрамы (DIN сүрек түйіршіктері бар Пфаффенхофенде «Agninon» тәжірибелік қондырғысында пайдалану, судың құрамы 6%, құрамы S 0,03 мас.%).

		Газ құрамы [мас%]	
Компонент	Құрғақ		Ылғалды
y <sub>N2</sub>	7,8		4,3
y <sub>CO</sub> ,	23,2		12,7
УСО	13,1		7,2
YCH <sub>4</sub>	10,3		5,6
У <sub>H</sub> ,	45,4		24,9
уӉ <sub>,</sub> О	-		45,3
H <sub>2</sub> /CO		3, 46	
Қарамайдың құрамы		$\sim 70  \mathrm{mr}/\mathrm{Hm}^3$	
H <sub>2</sub> S		Анықтау деңгейінен төмен	
Органикалық күкірт		Анықтау деңгейінен төмен	

Ле Шателье Заңына сәйкес, метанның шығуы температураның төмендеуімен артады. Қолданылатын катализатордың реакциялық қабілеті реакция температурасына, сондай-ақ газдағы судың болуына байланысты. Жоғары конверсиямен H<sub>2</sub> газдағы H<sub>2</sub>O құрамы артады. H<sub>2</sub>O мөлшері жоғары болса, катализатордың белсенділігі төмен. Осыған байланысты H<sub>2</sub> айналуының ең жоғары жылдамдығы тиісінше CH<sub>4</sub> ең жоғары шығысына реакторлық 2-сатыдан шығарда 250°С температурада талқыланатын реакция жағдайларында қол жеткізілуі мүмкін. Егер жоғары температура қолданылса, CH<sub>4</sub> шығуы термодинамикалық тепе-теңдіктен азаяды. Төмен температураларды орнату, сондай-ақ жеткіліксіз каталитикалық белсенділік нәтижесінде CH<sub>4</sub> шығуының төмендеуіне әкеледі.

Жоғары экзотермиялық метандау реакциясының жылу бөлінуіне байланысты (11.9) теңдеуді қараңыз, СН<sub>4</sub> оңтайлы шығуы үшін қажетті газдың сағаттық көлемді жылдамдығының (ГСКЖ) мәні катализатордан салқындатқыш ортаға жылудың тасымалдануына қатты байланысты. Ауамен салқындатылатын «Agnion» сынау жүйесі H<sub>2</sub> 89,6% максималды конверсиясы бар газдың оңтайлы құрамына ГСКЖ шамамен 1000 сағ– 1 болғанда қол жеткізуге мүмкіндік береді. Коммерциялық қолдануларда басқа салқындатқыш агенттер қолданған жөн. ГСКЖ қажетті мәніндегі өзгерістер болуы мүмкін және, демек, 2-ші сатының дизайнында. 11.5-кестеде «Agnion» метандау реакторының 2 сатысынан кейін газдың тұрақты құрамы көрсетілген. Мәндер пилоттық қондырғыда алынды. N<sub>2</sub>газға түсуден аулақ болу үшін, бұл сынақта барлық жуу және бекіту ағындары СО<sub>2</sub> арқылы жүргізілді. Өңделмеген СТГ азоттан іс жүзінде бос болуы тиіс – отын негізіндегі азоттың өте аз мөлшерін болдырмауға болмайды - өйткені N<sub>2</sub> алып тастау тек экономикалық емес күш-жігерде ғана мүмкін.

«Agnion» метандау жүйесін талқылай отырып, газды 300°С-ге дейін салқындату, 1-кезеңнің соңында 560°С температураға әкелетін жылу процесі шамадан тыс шығындардан тиімсіз болып табылады деп айтуға болады. СТГ өндірісінің технологиялық тізбегін ұстана отырып, «Agnion» метандау реакторының 2-сатысында бұрын айтылғандай, газ құрамы СН<sub>4</sub> барынша шығымын ескере отырып түзетілді. Бұл метандау, сондай-ақ шамадан тыс шығындарға әкеледі. Эксергияның толық жоғалуы, демек, «Agnion» -дегі СТГ процесінің тиімділігі алынған заттар мен реактордың өнімдері арасындағы химиялық әлеуеттің айырмасына ғана байланысты. Осылайша, мәні жоқ, газ 1 сатыда қызады немесе жоқ; теңдеуді қараңыз (11.15).

11.5-КЕСТЕ.	Метандау	реакторыны	ң 2 сатыс	зынан кейінг	і синтез-газдың	орташа құра	мы (DI	N сүрек
түйіршіктері	і бар Пфаф	фенхофенде	«Agnion»	тәжірибелік	кондырғысынд	а пайдалану,	судың і	құрамы
6%, құрамы	S 0,03 мас.	%).						

	Газ құрамы [мас.%]				
Компонент	Құрғақ	Ылғалды			
y <sub>CO</sub> <sup>2</sup>	43,8	15,8			
УCO	Анықтау деңгейінен төмен	Анықтау деңгейінен төмен			
УCH	51,2	18,4			
УH,	2,5	0,9			
yH <sub>2</sub> O	-	64			

$$\eta_{\text{CTT}} = \frac{\dot{n}_{\text{III}\text{III}\text{K}i\text{CTT}} \cdot H_{\text{III}\text{III}\text{K}i\text{CTT}}}{\dot{n}_{\text{Десуль}\dot{\phi}} \cdot H_{\text{Десуль}\dot{\phi}}} = \frac{\dot{n}_{\text{Tar-free}} \cdot H_{\text{tar-free}}}{\dot{n}_{\text{Десуль}\dot{\phi}} \cdot H_{\text{Десуль}\dot{\phi}}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{III}\text{III}\text{K}i\text{CTT}} \cdot H_{\text{IIII}\text{K}i\text{CTT}}}{\dot{n}_{\text{Kapamaŭch3}}}$$
(11.15)

Бұрын көрсетілгендей, метандау реакторындағы барлық тұрақты газ реакциялары өзінің термодинамикалық тепе-теңдігіне жетеді. Метандау процесінің жалпы тиімділігі негізінен осы тепе-теңдікке байланысты және пСТГ мәніне шамамен 86% жетеді. Бұл мән эксергетикалық тиімділікті білдіреді - жылу шығындары ескерілмейді. (11.15) теңдеуде көрсетілгендей, пСТГ сонымен қатар СО<sub>2</sub> бөлу блогындағы ықтимал шығындарды қоспайды.

Процестің соңғы кезеңінде өңделмеген ТМД кептірілуі тиіс, СО<sub>2</sub> жойылуы тиіс, ал газдың сапасы желі операторының ережелеріне сәйкес реттелуі тиіс. Конденсациялық кондырғының шығуында газ негізінен СО<sub>2</sub> және СН<sub>4</sub> болады (11.5-кестені қараңыз). Анаэробты ас қорытудан биогазбен салыстырғанда айырмашылық шамалы. Мұндай биогаз қондырғыларының өлшемдері де салыстырмалы. «Agnion» процесі шеңберінде осы қолдану үшін әзірленген СО<sub>2</sub> бөлу блоктарын пайдалану өз жүйесін әзірлеудің орнына ең жақсы тәсіл болып табылады. Жылу құбырларын реформалау процесіне ең қолайлы болып мембраналық технологияға негізделген СО<sub>2</sub> жою жүйесі болып табылады. Осы жүйенің арқасында қысыммен жылу құбырларын реформалау қондырғысынан пайда алынады.

### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] Agnion. Homepage. http://www.agnion.de/ (accessed 16 September 2014).
- [2] Karl J. Vorrichtung zur Vergasung biogener Einsatzstoffe. DE Patent 19926202 C1; 1999.
- [3] Karl J. Fluidized Bed Reactor. DE Patent 19926201 C2; 1999.
- [4] Gallmetzer G, Ackermann P, Schweiger A, Kienberger T, Gröbl T, Walter H, Zankl M, Kröner M. The agnion heatpipe reformer – operating experiences and evaluation of fuel conversion and syngas composition. *Biomass Conversion Biorefinery* 2: 207–215; 2012.
- [5] Rauch R. *Biomass CHP Güssing Biomass Steam Reforming*. IEA Bioenergy Task 33, Thermal Gasification of Biomass, IEA, Berlin; 2009.
- [6] Watanabe H, Otaka M. Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier. *Fuel* 85: 1935–1943; 2006.
- [7] Rabou LPLM, Bos L. High efficiency production of substitute natural gas from biomass. *Applied Catalysis B Environment* 111/112: 456–460; 2012.
- [8] Kienberger T, Zuber C, Novosel K, Baumhakl C, Karl J. Desulfurization and in situ tar reduction within catalytic methanation of biogenous synthesis gas. *Fuel* **107**: 102–112; 2013.
- [9] Hayes RE, Thomas WJ, Hayes KE. A study of the nickel catalyzed methanation reaction. *Journal of Catalysis* 92: 312–326; 1985.
- [10] ÖVGW. ÖVGW G 31, Erdgas in Österreich Gasbeschaffenheit. Österreichische Vereinigung für das Gas und Wasserfach, Vienna; 2001.
- [11] DVGW. DVGW G 260, Gasbeschaffenheit. Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches e.V., Bonn; 2000.
- [12] Zuber C. Untersuchung von Schwefelverbindungen und deren Entfernung beim Prozess der Biomassevergasung. Dissertation, Graz University of Technology, Graz; 2012.
- [13] Kienberger T. Methanierung biogener Synthesegase mit Hinblick auf die Umsetzung von höheren Kohlenwasserstoffen. Dissertation, Graz University of Technology, Graz; 2010.
- [14] Bansal RC, Goyal M. Activated Carbon Adsorption. CRC Press, london; 2010.
- [15] Puri BR, Hazra RS. Carbon sulfur surface complexes on charcoal. Carbon 9: 123–134; 1971.
- [16] Cal MP, Strickler BW, Lizzio AA, Gangwal SK. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. *Carbon* **38**: 1767–1774; 2000.
- [17] García G, Cascarosa E, Abrego J, Gonzalo A, Sánchez Jl. Use of different residues for high temperature desulfurisation of gasification gas. *Chemical Engineering Journal* **174**: 644–651; 2011.
- [18] Seemann M. *Methanation of Biosyngas in a Fluidized Bed Reactor*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich; 2007.
- [19] Czekaj I, loviat F, Raimondi F, Wambach J, Biollaz S, Wokaun A. Characterization of surface processes at the Ni based catalyst during the methanation of biomass derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Applied Catalyis General* **329**: 68–78; 2007.
- [20] Meng X, De Jong W, Pal R, Verkooijen AHM. In bed and downstream hot gas desul- furization during solid fuel

gasification: A review. Fuel Processing Technology 91: 964-981; 2010.

- [21] Elseviers WF, Verelst H. Transition metal oxides for hot gas desulfurisation. *Fuel* **78**: 601–612; 1999.
- [22] Schweiger A. Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen. Dissertation, Graz University of Technology, Graz; 2008.
- [23] Irschara F. Entschwefelung von biogenen Produktgasen. Dissertation, Graz University of Technology, Graz; 2009.
- [24] Rostrup Nielsen JR. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. *Journal of Catalysis* **31**: 173–199; 1973.
- [25] Pfeifer C, Hofbauer H. Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier. *Powder Technology* **180**: 9–16; 2008.
- [26] Korre SC, Klein MT, Quann RJ. Polynuclear aromatic hydrocarbons hydrogenation. 1. Experimental reaction pathways and kinetics. *Industrial Engineering and Chemical Research* **34**: 101–117; 1995.
- [27] Vosecky M, Kameníková P, Pohořelý M, Skoblja S, Punčochář M. Efficient Tar Removal from Biomass Producer Gas at Moderate Temperatures via Steam Reforming on Nickel Based Catalyst. In: Proceedings of the 17th European Biomass Conference, From Research to Industry and Markets, ETA – Renewable Energies. pp. 862– 866; 2009.
- [28] Kiel JHA, Van Paasen SVB, Neeft JPA, Devi I, Ptasinski KJ, Janssen F, Meijer R, Berend RH, Temmin HM, Brem G. ECN: Primary Measures to Reduce Tar Formation in Fluidised Bed Biomass Gasifiers. Available at ftp://130.112.2.101/pub/www/library/ report/2004/c04014.pdf; 2004 (accessed 18 September 2014).
- [29] Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis General 212: 17-60; 2001.

# 12

### СТГ ӨНДІРУГЕ АРНАЛҒАН ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ МЕН МЕТАНАЦИЯНЫҢ КЕШЕНДІ ТҰЖЫРЫМДАМАЛАРЫ

Кристиан Ф.Дж. Кениг, Мартен Нахтегааль және Тильман Дж. Шильдауэр

### **12.1 КІРІСПЕ**

Барлық биомассада күкірт бар, мысалы, күкіртті белоктар (цистеин және метионин) немесе құрамында күкірт бар металлопротеиндер түрінде. Лигноцеллюлоза биомассасындағы күкірт концентрациясы шамамен 0,1 мас.%, Бұл көмірдің әртүрлі түрлеріне қарағанда айтарлықтай аз (мысалы, лигнит құрамында 0,8 мас.% S [2], битуминозды көмірде 1,7 мас% бар. S [3]). Биомассаның синтетикалық табиғи газға термохимиялық айналуының бірінші кезеңі құрамында күкіртті ақуыздар ыдырайтын және шағын газ тәрізді молекулаларға айналатын газдандыру болып табылады. Биомассаның көп бөлігі H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O және гудрондарға айналады; күкірт негізінен H<sub>2</sub>S, сондай-ақ күкірттің COS, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S немесе басқалар сияқты органикалық түрлеріне айналады. Көмірді газдандыру кезінде температура биомассаны газдандыруға қарағанда әдетте жоғары, неғұрлым ірі молекулалар (құрамында күкірт бар гетероциклді қосылыстар сияқты) H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>S ыдырайды [4].

Метандау – биомассаның СТГ-ға термохимиялық айналуында синтездеу сатысы, мұнда  $H_2$  және СО газдандыру нәтижесінде пайда болатын тазартылған газтәріздес өнімде катализатор арқылы С $H_4$ -ке түрлендіріледі. Әдетте метандау үшін пайдаланылатын катализаторлар Ni немесе Ru негізделген [6], Ал W [7], Mo [8] және Fe [8] метандау белсенділігіне ие. Бұл металл катализаторлар күкіртке сезімтал [9, 10]. Газдан метан реакторына дейін күкірт қосылыстарын жоюдың бірнеше стратегиясы бар. Осы нұсқалардың бірі-металл оксидтерінің қозғалмайтын қабатындағы адсорбция. Ең кең таралған оксидтердің бірі ZnO, ZnO +  $H_2S = ZnS + H_2O$  реакциясы бойынша  $H_2S$  жояды. Мысалы, метаноламинмен) ағынды суларда 10–20 бет / мин  $H_2S$  қалдырады [2]. Сонымен қатар, ZnO-да күкіртті сіңіру қабілеті бумен газдандыру кезінде биомассаны көп мөлшерде болатын [13, 14] бумен төмендейді. Сондықтан, төмен температуралы скрубберлер қазіргі уақытта СТГ қондырғылары үшін пайдаланылады [15]. Тазалау – қолданылатын тазалағыш сұйықтыққа байланысты газдан белгілі бір молекулаларды жоюдың физикалық және / немесе химиялық процесі.

Биомассадан СТГ-ға қарай тазарту технологиялық тізбегіне өткізбеу тиімді болып көрінеді, өйткені ол жылу алмастырғыштар мен су буландырғыштар сияқты жабдыққа, сондай-ақ тазартқыш сұйықтықты өңдеуге және қалпына келтіруге қосымша шығындарды талап етеді. Сонымен қатар, тазалау кезінде СО<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, гудрондар мен олефиндер жойылады. Бұл процесс Мұнай негізіндегі газды шаюды білдіретін, Нидерландының энергетикалық зерттеу орталығында (НЭЗО) әзірленген, тиофенді жояды. «Rectisol» тазалау -60-35°С температурада жұмыс істейді, ал MDEA тазалау қоршаған орта температурасында жұмыс істейді. Бұл дегеніміз, газификатордан ~ 800°С келіп түсетін генераторлық газ қоршаған ортаның температурасына дейін немесе барлық бу конденсацияланатын тазалау үшін төмен салқындатылуы тиіс. Тазалағаннан кейін газ қызуы тиіс, ал су булануы және метандау үшін 3 қажетті мәнге дейін су газының конверсия реакциясы бойынша H<sub>2</sub>:СО қатынасын реттеу үшін тазартылған генераторлық газға қосылуы тиіс.

Биомассаны СТГ-ға түрлендірудің технологиялық тізбегін тазартуды болдырмау орынды болып табылады, өйткені бұл жылу алмастырғыштар мен суды буландырғыштар сияқты жабдыққа, сондай-ақ тазарту сұйықтығын

Синтетикалық табиғи газ көздері: көмір, құрғақ биомасса және энергияны газға түрлендіру технологиясы. Бірінші басылым. Тильман Дж. Шильдхауэр және Серж М. А. Билл үшін.

<sup>© 2016</sup> жылы жарияланған John Wiley & Sons, Inc.

өңдеу мен регенерациялауға қосымша шығындарға экеледі. Биомассаны этанолға конверсиялау контекстінде техникалық-экономикалық талдау газды қазіргі заманғы тазарту өндірілген этанолдың ең төменгі сатылу бағасынан 31% құрайтынын көрсетті [18]. Осылайша, төмен температуралы тазартуды болдырмау есебінен газды тазалауға арналған шығындарды азайту процестің экономикалық бәсекеге қабілеттілігін жақсартады. Қазіргі уақытта биомассаны және ТМД алу процесі үшін газды тазартудың әртүрлі нұсқаларының экономикалық әсеріне арналған мұндай зерттеу жоқ болса да, әлеуетті үнемдеу ұқсас диапазонда тұр деп болжауға болады.

3-тарауда қысқаша баяндалған жоғары температуралы десульфурацияға арналған арнайы процестер мен материалдарды әзірлеу үшін көп күш жұмсалды. Қондырғының күрделілігін және бірліктегі операциялар санын одан әрі төмендету үшін, сондай-ақ жалпы шығындарды азайту үшін десульфурацияны метандаумен біріктіруге және, демек, СТГ экономикалық тиімдірек етуге болады. Мұндай процестер әлі де әзірлеудің ерте сатысында болса да, осы тарауда интеграцияланған процестің осындай екі тұжырымдамасы ұсынылған және олардың артықшылықтары мен кемшіліктері талқыланады, сондай-ақ осындай интеграцияланған тұзсыздандыру және метандау процесі қолданылатын болуы үшін жауап беру қажет кейбір зерттеу мәселелері жарияланады.

### 12.2 Интеграцияланған десульфуризациялау және метандау тұжырымдамалары

Скруббер жолымен газды төменгі температуралы тазартуды болдырмау үшін скруббер жоғары температуралы H<sub>s</sub>S (массада тұзсыздандыру үшін) және метандау катализаторы күкіртпен (күкірттің органикалық қосылыстарымен) улануға төзімді (олар H<sub>s</sub>S сорбенттерімен жойылмайтын) немесе белсенділік белгілі бір шектен төмен түсіп болғаннан кейін кезең-кезеңімен қалпына келтірілуі тиіс метандау реакторын алып тастау комбинациясымен ауыстырылуы мүмкін. Бұл процесс 12.1-суретте сызбалық түрде бейнеленген. Барлық процесс биомассаны немесе көмірді газдандырудан басталады (мұнда газдандырылған бу ретінде көрсетілген), қатты бөлшектерді жою үшін Жоғары температуралы сүзу арқылы. Жоғары температуралы реформингті кейінгі орнату шайырды 700°С жоғары температурада түрлендіреді [20] (сондай-ақ 3-тарауды қараңыз), ал жоғары температуралы сорбент (ZnO сияқты) газдағы бейорганикалық күкірттің көп бөлігін жояды [11]. Алайда ZnO тиофенге реактивті емес (C,H,S), ол химисорбка әлсіз болып табылады [21]. Келесі метандау қондырғысы содан кейін будың жоғары жүктемесі мен органикалық күкіртпен бетпе-бет келеді, бұл көмірді газдандырудың әдеттегі шарттарынан ерекшеленеді (будың төмен құрамы, күкірттің органикалық қосылыстарынсыз). Бұл метанация қондырғысына күкірт сорбентімен алынбаған күкірт түрлеріне төзімді күкіртке төзімді метанация катализаторы немесе күкіртпен улануға бейім метанация катализаторы кіреді, бірақ ұзақ катализатордың қызмет ету мерзімін ұзарту үшін бірнеше рет қалпына келтіруге болады. Күкірт-тұрақты метандау жағдайында Н<sub>2</sub>S абсорбциялық қабаты егер катализатордың белсенділігі күкірттің бәсекелі адсорбциясымен тым шектелмесе, метандау реакторынан кейін орналастырылуы мүмкін. Екі жағдайда да күкірт газ желісіне айдау алдында газдан шығарылуы тиіс. Сонымен қатар, бұл жүйе барлық технологиялық тізбектің Жоғары температуралы сипатын көрсетуге арналған, мұнда ең дұрысы аралық қыздыру қажет емес.

Күкіртке метандау катализаторы орнықты жағдайда (пі немесе Ru сияқты), су газының конверсиясы реакциясының көмегімен H<sub>2</sub>:CO қатынасын қалаған 3 мәнге дейін түзету қажет болуы мүмкін (CБК: H<sub>2</sub>O + CO = H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>). Газдалған биомассадағы будың жоғары мөлшері CБК реакциясы үшін H2O көзі болып табылады. Сонымен қатар, CБК және метандау бір катализаторда параллель болады, сондықтан CБК арнайы реакторы төмен түсіріледі. Ақырында, H<sub>2</sub>O конденсацияланады, ал CO<sub>2</sub> газдан жойылады, сондықтан тек СТГ қалады. Жоғары температуралы сүзу және газды тазарту кезеңдері осы кітаптың 3 тарауында талқыланса да, интеграцияланған десульфурация және метандаудің екі түрлі нұсқасы (күкіртке төзімді метандау немесе метандаудің катализаторын мерзімді регенерациялау) бұдан әрі талқыланатын болады.

### 12.2.1 Күкірт қосылыстарына тұрақты метандау

Күкірттің қатысуымен H<sub>2</sub>: CO = 1 төмен ара қатынасы кезінде синтез-газдан тікелей метандау күкірт қосылыстарына тұрақты метандау (КТМ) деп аталады. КТМ үшін қолданылатын типтік катализаторлар молибденге негізделген және алғаш рет 1970-ші және 1980-ші жылдары синтез-газ үшін шикізат ретінде көмірді пайдалану арқылы сыналған. Көмірден алынған синтез-газдың конверсиясы көп жағдайда биомассадан алынған синтез-газдың конверсиясымен салыстыруға болады, кейбір маңызды айырмашылықтарды ескеру керек. Көмірде әдетте биомассаға қарағанда күкірт мөлшері көп, ал күкірт қосылыстары биомасса мен күкірттің газдану жағдайларына байланысты әр түрлі болады. Биомассаның көп бөлігінің неғұрлым жоғары ылғалдылығы (көмірмен салыстырғанда) генераторлық газдағы H<sub>2</sub>O Елеулі концентрациясына әкеледі, ал газдандырудың неғұрлым төмен температурасы (көмірмен салыстырғанда) күкірттің органикалық қосылыстарының қосымша



**12.1-СУРЕТ.** Биомассаны тазалау қажеттілігінсіз СТГ-ға түрлендіру үшін атмосфералық қысым кезінде интеграцияланған жоғары температуралы процесс сызбасы.

MoS, катализаторлары H,: СО төмен қатынасы кезінде синтез-газдан СН, синтезі үшін зерттелді және МБР үшін реакция анықталды: 2 CO + 2 H<sub>2</sub> = CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> [23]. Осы реакцияға сәйкес, барлық сутегі CH4-ке айналады және кіруде Н.: СО бір қатынасын пайдалану мүмкін. Катализаторлар әдетте металл сульфидтері болып табылатындықтан немесе процесте сульфидтелген болғандықтан, олар күкірт бөлшектерінің қатысуымен белсенді немесе Н, S концентрациясы ұлғайған кезде одан да белсенді болады [23,24]. Газдандыру және со-Мо/ АІ,ОЗ катализаторында келесі МБР арқылы күкірті бар көмірсутекті шикізаттан метанға бай газды алу процесі 1975 жылы патенттелді [25]. Кейіннен патентте лантаноидтар немесе актиноидтар бар Мо катализаторының модификациясы анықталды, бұл Мо модификацияланбаған катализаторларымен салыстырғанда анағұрлым жоғары белсенділікке әкелді [26]. ТіО, тасымалдауышындағы МО немесе V катализаторын және онымен байланысты МБР күкірті бар синтез-газын қолдану арқылы 1985 жылы патенттелді [27]. Бұл патентте TiO2 тасығышын пайдалану Al<sub>2</sub>O, тасығышымен салыстырғанда метандау белсенділігін арттырғаны хабарланған, бірақ бұл жақсартудың ықтимал себептері талқыланбаған. Ұзақ мерзімді сынау (1080 сағат) тартылған ағынымен газификатордың генераторлық газын және ашылмаған құрамның өнеркәсіптік катализаторын пайдалана отырып, процесті (PDU) әзірлеу үшін қондырғыда орындалды. Бастапқы шикізат әртүрлі көмір болды. Нәтижелер 100% дерлік конверсияны және Н, S қатысуымен жақсы тұрақтылықты көрсетті, әдетте 1000 сағ/ млн. Mo, Ni, V, Al, Cr, Co және Zr қоса алғанда, көп компонентті катализатор тікелей көмір газдандырғышынан тазартылмаған газды метандау үшін пайдаланылды және 1000 сағат ішінде жақсы тұрақтылықты көрсетті [29].

Соңғы жылдары зерттеулер МБР катализаторларын оңтайландыру мақсатында, әсіресе белсенділік тұрғысынан жаңартылды, ал зерттелетін каталитикалық жүйелер, шарттар мен параметрлер 12.1-кестеде жинақталған. МБР үшін се-модификацияланған Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ке енгізілген МО сияқты катализаторлардың жаңа құрамдары жасалды, ол хабарланғандай, метандау белсенділігін күшейтеді [24, 30]. Се-модификацияланған жүйенің жоғары белсенділігі метандау белсенділігіне теріс әсер ететін SO<sub>4</sub>-2 са түрінің бәсеңдеуімен түсіндіріледі [24]. МО жүктеу әсерін және МО/ү Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> қыздыру температурасын катализатордың белсенділігіне жүйелі түрде зерттеу жүргізілді [31]. Катализатордың Со-Мо МБР катализаторлар белсенділігіне әсері Се, Zr, Ті немесе Mg түрлендірілген таза Al2O3 және Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> салыстыру жолымен зерттелді. Се модификацияланған тасымалдаушы катализатордың ең жоғары белсенділігіне әкелді, бұл Се-АІ тасымалдауышындағы Мо жақсартылған дисперсиясымен түсіндіріледі. Се-АІ төсенішін дайындаудың әртүрлі әдістерін және олардың метандау белсенділігіне әсерін салыстыру жүргізілді [33]. Түрлі тіректерде сіңдірілген Моды салыстыру [ү - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, итрия - тұрақтандырылған циркония (YSZ)] ZrO<sub>2</sub> қолдайтын Мо катализаторы үшін жоғары белсенділік көрсетті [34]. Сондай-ақ, МО катализаторын сульфидтеудің әртүрлі әдістері салыстырылды және олардың катализатордың тұрақтылығына әсері талқыланды [35,36]. Осы параграфта ұсынылған зерттеулерге қорытынды жасай отырып, сатылы әдіспен сульфиттелген се-АІ-дан жасалған төсегі Со-Мо жоғары дисперсті катализаторы МБР үшін көп перспективалық жүйе болып табылатынын атап өтуге болады.

Дайындау әдістерін, сульфидтеу әдістерін, промоторларды таңдау немесе тіректердің әсерін қоса алғанда, күкіртке төзімді метандаудың материалтану саласында үлкен жұмыс атқарылды. Бұл параметрлердің барлығы катализатордың белсенділігіне, селективтілігіне және тұрақтылығына әсер етуі мүмкін және жақсарту үшін элі де мүмкіндіктер бар деп күтуге болады. Алайда биомассаны СТГ-ға конверсиялау контексінде нақты жағдайларда МБР катализаторларын пайдалану әлі дәлелдеуге тура келеді, өйткені осы уақытқа дейін нақты газдандырылған биомассаны айырбастау үшін МБР реакторларының ауқымын кеңейту туралы хабарланбаған. Демек, модельдеу және масштабтау тұрғысынан процесті әзірлеу биомассаны түрлендіру үшін МБР қолдануын тексеру үшін қажет.

### 12.2.2 Метандау катализаторларын регенерациялау

Күкіртке төзімді метанация катализаторының орнына, егер катализатордың қалпына келуі мүмкін болса катализатордың баяу улануына жол берілуі мүмкін. Бұл Ni немесе Ru негізіндегі метандаудың жоғары активті катализаторын пайдалануға болатын уақытта күкірттің органикалық және органикалық емес бөлшектерін жоятын газды Жоғары температуралы тазартуды болдырмай, процесті одан әрі жеңілдетуге мүмкіндік береді. H<sub>2</sub>S жояды, бірақ күкірттің органикалық бөлшектеріне қатысты тиімді емес, ZnO қабаты күкіртті жүктеудің негізгі массасын жою арқылы катализатордың қызмет ету мерзімін арттыру үшін қосылуы мүмкін. Алайда, мұндай қадам қажет емес.

Каталитикалық	Зерттелетін	Ең жақсы жүйе СО іс-	Шарттары	Дереккөзі
жүйелер	параметрлер	әрекеттері/түрлендіру		
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$c(H_2S), c(CO), c(H_2), c(CO_2), T$	0,45 айн.% мин <sup>-1</sup> г <sub>кат</sub> -1	<i>p</i> = 100 кПа, <i>T</i> = 527°С, СО:H <sub>2</sub> = 1, 0,2 айн% H <sub>2</sub> S	[23]
Mo/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сульфидтау температурасының профилі	60% X (CO) (сатылы сульфидтеу)	ГСКЖ = 5000 са $F^{-1}$ , $p$ = 3 МПа, $T$ = 550°С, СО:H <sub>2</sub> = 1, 1.2 айн.% H <sub>2</sub> S, 3 мл кат.	[35]
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сульфидтау температурасы	56% X (CO) (400°С-та сульфидтеу)	ГСКЖ = 5000 саг <sup>-1</sup> , $p$ = 3 МПа, $T$ = 550°С, СО:H <sub>2</sub> = 1, 1,2 айн% H <sub>2</sub> S, 3 мл кат.	[36]
Mo/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Композиттік тіректі дайындау	60% X (CO) (се- Аl төсенішін бірге тұндыру)	[31]-дегідей	[30]
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тірек әсері	1,77 х 103 ммоль г - 1 сағ - 1 10 сағаттан кейін (5 үлес% Мо / ZrO <sub>2</sub> )	p = 2 МПа, $T = 500$ °C, CO:H <sub>2</sub> = 1, 0,5 айн.% H <sub>2</sub> S, 100 мг кат.	[34]
Mo/SiO <sub>2</sub> Mo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mo/ZrO <sub>2</sub> Mo/YSZ Mo/ CeO <sub>2</sub> Mo/TiO <sub>2</sub>		-		
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co-Mo/CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c(H <sub>2</sub> S), c (CO <sub>2</sub> ), c(H4), c(H <sub>2</sub> O), c(CO):c(H <sub>2</sub> ), ГСКЖ, <i>T</i> , <i>p</i>	51% X (CO) сонымен 563°С (Co-Mo/CeO <sub>2</sub> - $Al_2O_3$ )	ГСКЖ = 5000 са $F^{-1}$ , $p = 3$ МПа, $T = 560$ °C, CO:H <sub>2</sub> = 1, 0,2 айн.% H <sub>2</sub> S, 3 мл кат.	[24]
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мо жүктеу және қыздыру температурасы	47% X (СО) (25 уд.% Мо)	ГСКЖ = 5000 саг <sup>-1</sup> , $p$ = 3 МПа, $T$ = 560 °С, СО:H <sub>2</sub> = 1, 0,24 айн.% H <sub>2</sub> S, 3 мл кат.	[31]
Co-Mo/CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тірек әсері	56% X (CO) сонымен 560°С (Co-Mo/Ce - Al)	ГСКЖ = 5000 саг <sup>-1</sup> , $p$ = 3 МПа, CO:H <sub>2</sub> = 1, 0,2 айн.% H <sub>2</sub> S	[32]
Co-Mo/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co-Mo/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co-Mo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Co-Mo/Ce-Al	Дайындық әдісі	56% X (CO) сонымен 610°C (Co-Mo бірге тұндыру)	ГСКЖ = 5000 сағ-1, $p$ = 3 МПа, CO:H <sub>2</sub> = 1, 0,24 айн.% H <sub>2</sub> S	[33]

р Қысым, Т температура, Х түрлендіру, С концентрациясы. ГСКЖ: сағаттық көлемді газ жылдамдығы.

Биомассадағы күкірттің құрамы салыстырмалы түрде төмен болғандықтан, әсіресе ZnO қабатынан кейін катализатордың қызмет ету мерзімі шамамен жүздеген сағат болуы мүмкін. Бұл тұрақты жұмыс үшін жеткіліксіз болса да, катализатор бөліктерін мерзімді регенерациялау (мысалы, тербелмелі қозғалтқышы бар реактордың конструкциясында) катализатор бірінші кезекте күкіртпен уланудан регенерациялануы мүмкін екенін ескере отырып, өміршең болар еді.

**12.2.2.1 Никель негізіндегі катализаторды регенерациялау.** Күкірт Ni негізінде метандау катализаторларын уландыратыны белгілі. Улану сұр Ni әкеледі сульфидтер Ni (NiS немесе Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) [39]. Әртүрлі никельді катализаторлар 10 сағ/млн күкіртпен уланып, регенерация құрамында күкірт жоқ реагентті газдармен немесе 523 К және 773 К таза H<sub>2</sub> тексерілді [40]. Алайда, осы зерттеуде регенерацияның барлық әрекеттері сәтсіз болды. Никель катализаторларын регенерациялаудың әртүрлі әдістері таза H<sub>2</sub> жоғары температураларда өңдеу жолымен, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> және тағы да H<sub>2</sub> әсер етуі немесе құрамында күкірт жоқ реагенттер қоспасын кейіннен таза H<sub>2</sub> қосу арқылы, тек қана ішінара белсенділікті қалпына келтірді [38]. Бұл тұрақты дезактивация, бәлкім, тестіленетін жағдайларда тұрақты пі сульфаттарының пайда болуы мүмкін.

Күкіртпен уланған никель катализаторының регенерациясы құрамында H<sub>2</sub>O және/немесе O<sub>2</sub> бар атмосферада niso<sub>4</sub> құрайды, ол ni сульфидіне дейін ішінара қалпына келтіріледі, метан реформингі кезінде белсенділікті қалпына келтіреді [41]. NiSO<sub>4</sub> жоғары температураға төзімді [42], атмосфералық қысым кезінде ауаның әсер етуі кезінде 700-ден 800°С дейінгі температураларда ыдырайды [43]. Ni-дің регенерациясы, әдетте Ni нанобөлшектерінің агломерациясына байланысты ni бөлшектерінің жентектелуіне алып келеді.

 $H_2$  қалпына келтіру және  $O_2$  (500 с./млн  $O_2$ ) төмен парциалды қысым кезінде тотығу кезектілігін пайдалана отырып, бұрын тиофенмен уланған Ni-катализаторлар ( $C_4H_4S$ ) сәтті қалпына келтірілді [46]. Төмен  $O_2$  парциалды қысымды қолдану арқылы Ni катализаторын регенерациялаудың тағы бiр процесі [47] дерек көзiнде сиптталған [47]. Бұл патентте  $O_2$  көмегiмен пi-катализатордың (инерттi газдағы  $O_2$  концентрациясы 1-10 с/ млн құрады) күкiртпен уланған регенерациясы сипатталған. Катализатордың белсендiлiгi алдын ала уланған деңгейден 80%-ға дейiн қалпына келтiрiледi. Салыстырмалы жұмсақ температураларда (<500°С) табысты регенерация NiSO<sub>4</sub> фазасының түзiлуі  $O_2$  төмен қысымдарында аулақ болуы мүмкiн. Практикалық тұрғыдан алғанда, мұндай тәсiл күрделi болып табылады, өйткенi  $O_2$  осындай төмен концентрациясына қол жеткiзу және қолдау катализатормен өте абайлап қарауды және барлық жабдықтың жақсы герметикалығын талап етедi.

 $O_2$  жоғары парциалды қысымда жұмыс істейтін никель катализаторларының сұрымен уланған регенерациясының басқа стратегиясы пі жентектелуін болдырмауы немесе NI бөлшектерінің қайта ағуын қамтамасыз етуі тиіс. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының сілтілі металдар оксидтерімен және/немесе сирек кездесетін металдар оксидтерімен модификациясы термостабильділікті арттыруға және метанның ішінара тотығуы кезінде көміртектің шөгуін төмендетуге мүмкіндік берді [48]. Никельді катализаторлар Ni/MgAlOx-гидротальцит ізашарларынан катализаторды дайындау арқылы алдын алды [49]. Бұл катализаторлар көрсетті температурную тұрақтылық-ден 900°С-бөлшектер өлшемі ~ 10 нм қамтамасыз етілді жағдайында құрғақ реформинга (CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>  $\rightarrow$  2 CO + 2 H<sub>2</sub>) [49]. Жоғары температурадағы тұрақтылық пі бөлшектерін табысты бөлетін аморфты оксидті матрицаның кірістірілу табиғатымен түсіндіріледі. Мұндай катализатор O<sub>2</sub> өте төмен парциалды қысымдарына қол жеткізу қажеттілігінсіз, бірақ неғұрлым жоғары температураға қол жеткізу қажеттілігінсіз асыл емес металдан жасалған катализаторды регенерациялау үшін жолды аша отырып, niso<sub>4</sub>-ті NIO және SO<sub>2</sub>-ге бөлу жолымен S жою үшін жоғары температуралы регенерациялау үшін пайдаланылуы мүмкін.

**12.2.2.2 Рутений негізіндегі катализаторды регенерациялау.** Ru негізіндегі катализаторлар, Ni-катализаторлар сияқты, олардың метандау белсенділігіне байланысты күкіртпен улануға өте сезімтал. Ni-ге қарағанда, алайда, Ru метандау мен регенерацияның типтік жағдайларында сульфатты қосылыстар түзетіні белгісіз. Демек, Ru регенерациясы Ni регенерациясына қарағанда оңай болады деп күтілуде. Метандау үшін белсендірілген Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы биомассадан алынған өндірістік газдағы күкірттің әртүрлі түрлерін ұсынатын H<sub>2</sub>S, COS және C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S уланған. О<sub>2</sub> көмегімен Регенерация өте жоғары концентрацияда (5%) бірнеше цикл ішінде табысты болды, бұл, негізінен, интеграцияланған метандау және десульфурация процесі мүмкін екенін дәлелдейді. Алайда, қызмет толығымен қалпына келтірілмеді.

Рентгендік абсорбциялық спектроскопия (РАС) көмегімен метандау жағдайында күкіртпен уланудың RuSx пайда болуына әкеп соқтыратыны көрсетілген. Катализатордың белсенділігі қалыпты температурада (430-600°С) тотығу жолымен сәтті қалпына келтірілді, мұнда РАС Ru тұрақты уланған түрлерінің немесе Ru бөлшектерінің жентектеу белгілерін байқамаған. Бұл күкіртпен уланған процесс үшін жол ашады және катализатор мезгіл-мезгіл ауамен немесе түтін газымен араластырылған ауамен регенерацияланады. . К-еdge күкіртін пайдалана отырып келесі зерттеуде күкірт тотығу жолымен Ru катализаторынан алынып тасталатыны

қосымша көрсетілді, бірақ сульфатты бөлшектер түрінде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасығышта сақталады. Күкіртті қайта белсендірген кезде қайтадан Ru катализаторына тіпті құрамында күкірт жоқ шикізат газымен тасымалданады [51].

### 12.2.3 Тұжырымдамаларды талқылау

Метандау катализаторларының периодтық регенерациясы өте төмен метандау белсенділігі бар МБРкатализаторларға қарағанда жоғары активті Ni немесе Ru-катализаторларды қолдануға болатын артықшылыққа ие. 1980 жылдың зерттеуі әртүрлі сутектендірудің катализаторларының белсенділігін жүйелі түрде зерттеді. MoS- пен (7,9 мкмоль мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>) салыстырғанда, Ni 350°C (970 мкмоль мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>) кезінде гидрогендеу жылдамдығынан 123 есе артық, массаға қайта есептегенде, және 1235 есе артық, беттің нормаланған ауданына (420 мкмоль мин -1 м -2 қарсы 0,34 мкмоль мин-1 м-2) бар екені анықталды. Бұл пі, әдетте, метандаудің қолайлы катализаторы болып табылады, Мо негізіндегі катализаторларға қарағанда элдеқайда белсенді. Бұл пі немесе Ru катализаторлары және олармен байланысты тұжырымдамалар (RuNi [6] - мен салыстырылатын СО метандау белсенділігіне ие) үшін күкіртке метандаудің тұрақтылығы негізінде айтарлықтай артықшылық болып табылады. Алайда, [8] эксперимент атмосферада Күкіртсіз жүргізілген, ал Мо негізіндегі катализаторлардың белсенділігі шикізатқа күкірт концентрациясының ұлғаюымен өскен. Екінші жағынан, уланған катализаторлардың тотығу регенерациясы (Ni немесе Ru негізінде) металл оксидтерінің (NiO немесе RuO<sub>3</sub>) пайда болуына алып келеді және катализаторды кейіннен қалпына келтіруді талап етеді, себебі металл Ni немесе Ru метандау үшін белсенді фаза болып табылады. Ол үшін метандау үшін қол жетімді емес Н, пайдаланылады, бұл процесс тиімділігін төмендетеді. Төмен температураларда никель катализаторларын Регенерациялау үшін қажет болатын О, өте төмен концентрациясын құру және қолдау [46, 47] күрделі міндет болуы мүмкін. Ауа арқылы қалпына келтіруге болатын Ru катализаторлары өте жол, бұл метан сияқты құндылығы төмен өнімді өндіру кезінде оларды пайдалануға тыйым салуы мүмкін. Осылайша, Ni сульфаттарын ыдырату үшін қажетті жоғары температураларда жентектеу үшін никельді катализаторлардың модификациясы қазіргі уақытта қайта қалпына келтірілетін метандау үшін перспективалы жолмен ұсынылады.

Технологиялық жобалау тұрғысынан күкіртке төзімді метанация немесе метанация катализаторларын кезеңді түрде қалпына келтіру тиімді болар еді, өйткені төмен температурада скрабинг жүргізіліп, процесті жеңілдетіп, жабдық пен эксплуатация шығындарын азайтуға болады. Бұдан басқа, CO<sub>2</sub> жоюды циклдық метандау/ регенерациялау реакторына катализаторға CO<sub>2</sub> сорбенттерін қосу жолымен (мысалы, Ca негізінде) біріктіруге болады. Мұндай жоғары интеграцияланған тәсіл реакция температурасын жоғарылатуға мүмкіндік береді, термодинамикалық шектерді жылжытады. CO<sub>2</sub> сорбентпен кетіру есебінен CH<sub>4</sub> қатысты селективтілік жоғарылайды, бұл процесті жоғары температураларда (500-600°C) жүргізуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, CO<sub>2</sub> сорбенттерінің интеграциясы газ ағысын төмен қарай өңдеуге мүмкіндік береді, өйткені CO<sub>2</sub> одан әрі тазартуды қажет етпейді [53]. Алайда, күкіртті метандаумен және жоюмен (катализаторды регенерациялау жолымен) CO<sub>2</sub> жоюдың осындай жаңа тәсілдерін біріктіру кинетикалық (метандау, CO<sub>2</sub> сіңіру, күкіртпен улану және регенерациялау үшін) және экономикалық (реактордың құны, қысқарту / тотығу циклдерінің салдарынан H<sub>2</sub> құны) аспектілерді, сондай-ақ пайдалану күрделілігін мұқият қарауды талап етеді.

Күкіртке тұрақты метандау катализаторды регенерациялауды талап етпейді және демек, үрдістен H<sub>2</sub> пайдаланбайды. Бұл процесті жеңілдетеді және әлеуетті тиімділігін арттырады. Алайда, Мо негізіндегі МБР катализаторларының пі немесе Ru-ге қарағанда әлдеқайда төмен метандаушы белсенділігі бар, бұл катализаторды әлдеқайда көп пайдалануға және реактордың мөлшеріне алып келеді. Циклдық процестерге интеграциялау, мысалы, катализатор/сорбенттің бір бөлігі CO<sub>2</sub> [52, 53] жою үшін үздіксіз тотығады, КТМ катализаторлары үшін тыйым салынған сияқты, өйткені тотығу жоғарғы қабаттың химиялық құрамын өзгерте отырып және жылудың әсерінен жентектену арқылы туындайтын каталитикалық белсенділігін бұзатын сульфидті катализаторлардан күкіртті тез жағады.

### 12.3 ҚАЖЕТТІ БОЛАШАҚ ЗЕРТТЕУЛЕР

#### 12.3.1 Күкіртке төзімді метандау

МБР катализаторларын Ni негізінде метандау катализаторларымен салыстырғанда бәсекеге қабілетті ету үшін негізгі мақсаттардың бірі Мо негізінде МБР катализаторларының белсенділігін арттыру болып табылады. Мысалы, жоғарыда көрсетілген зерттеулерде немесе жоғары өткізу қабілеті бар эксперименттерде көрсетілгендей, синтездің жекелеген параметрлерін жүйелі түрде өзгерту жолымен (дайындау әдісі, промоторлар немесе сульфидтеу процедурасы сияқты) қол жеткізуге болады [54].

Жоғарыда сипатталған әдебиеттегі МБР жүйелерінің көпшілігі көмірден алынған синтез-газ жағдайында сыналды. Көмірден алынған МБР синтез-газ үшін белсенді катализаторлар, негізінен, биомассадан алынған синтез-газды конверсиялау үшін белсенді деп күтуге болады, алайда кейбір айырмашылықтарды ескеру керек. Биомасса әдетте көмірге қарағанда ылғал көп болғандықтан, биомассадан алынған синтез-газдағы су мөлшері көмірге қарағанда әлдеқайда жоғары. Бұдан басқа, биомассадағы күкірт мөлшері, әдетте, көмірге қарағанда төмен, бұл МБР катализаторының белсенділігіне әсер етуі мүмкін, себебі газдағы күкірт құрамы мен каталитикалық активтілігі арасындағы оң өзара байланыс туралы хабарланған [24]. Бұл дегеніміз, биомассаны конверсиялау үшін МБР катализаторын пайдалану үшін арнайы күш қажет.

Сонымен қатар, күкіртке төзімді метантациялау процесті модельдеуге әлі де назар аудармағанын атап өткен жөн. Оңтайлы конфигурацияны анықтау үшін Ni [55-58] негізінде метандауға дейін күкіртті жоюға негізделген СТГ-ны пайдалана отырып биомасса процесінің бірнеше нұсқаларын салыстыру жүргізілгеніне қарамастан, мұндай зерттеу күкіртке төзімді метандау концепциясымен жүргізілген жоқ. Мұндай модельдік зерттеу СТГ-ны алу процесі экономикалық өміршеңді күкірт-тұрақты метандау болып табыла ма, үдерістің әр түрлі параметрлерінің сезімталдығын талдау арқылы (катализатордың белсенділігі, тұрақтылығы, орнату мөлшері және т.б.) зерттеудің одан әрі қажеттілігін көрсете алады және осылайша, осы салада көбірек қызметті іске қосуға болады.

### 12.3.2 Мерзімді регенерация

Ru өте қымбат металл болғандықтан, Ru максималды пайдалануға қол жеткізу үшін катализаторды оңтайландыру кажет. Ru/Al,O, катализаторы бөлшектерінің көлемі [50, 51] жарияланған регенерация зерттеулерінде қолданылған [50, 51], өте үлкен болды (> 20 нм), сәйкесінше, Ru пайдалану төмен болды. Егер Ru шағын бөлшектері сәтті синтезделсе, тотығу кезінде температураның жоғарылауына байланысты бөлшектердің өсу әсері болуы мүмкін. Демек, Ru шағын және тұрақты катализаторларды жасау үшін арнайы катализаторды әзірлеу қажет. Бұдан басқа, катализатор тасымалдаушысының (Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> немесе белсенді с сияқты) катализатор регенерленуі мүмкін дәрежеге әсері күшті болып табылады, өйткені ол күкіртті жинайды және бөліп шығарады, ол кейіннен катализаторды уландырады [51], демек, күкіртті аз жинайтын катализатор тасымалдаушыларын әзірлеу (Идеалда, жоқ), оны жылдам босатады немесе оны уақыт өте маңызды катализаторға шығармай сақтайды. Бұл элементтердің күкірт уланған сұр төсеніштен десорбцияланатын температураны төмендетеді, осылайша катализатордың регенерациясына ықпал етеді [59]. Екінші жағынан, легірленген Na Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> таза Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> салыстырғанда SO<sub>2</sub>-мен байланыста тұрақты сульфиттер түзеді. Бұл тұрақтылық катализатордың қызмет мерзімін ұзартып, қалпына келтіру жағдайында тасымалдаушыдан күкірттің босатылуын болдырмауы мүмкін. Күкіртке сезімталдықты азайту үшін тасығыштың мұндай әзірлемесі Ru катализаторларына ғана емес, ең алдымен, жиі қолданылатын Ni катализаторлар сияқты әртүрлі катализаторлар үшін өзекті болады. Никель катализаторларының регенерациясына келсек, [49, 61] жоғары температурада тұрақты никель катализаторларының регенерациясы дисперсияны немесе белсенділікті жоғалтпай күкіртпен уланғаннан кейін мүмкін болатынын көруге болады.

### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- [1] De Kok LJ, Tausz M, Hawkesford MJ, Hoefgen R, McManus MT, Norton RM, Rennenberg H, Saito K, Schnug e, Tabe l (eds). *Sulfur Metabolism in Plants*. Springer, Heidelberg; 2012.
- [2] Mondal P, Dang GS, Garg MO. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications – recent developments. *Fuel Processing Technology* **92**: 1395–1410; 2011.
- [3] McKendry P. energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* **83**: 37–46; 2002.
- [4] Rabou IPIM, zwart RWR, Vreugdenhil BJ, Bos I. Tar in biomass producer gas, the energy research centre of the Netherlands (ECN) experience: an enduring challenge. *Energy and Fuels* **23**: 6189–6198; 2009.
- [5] Cui H, Turn SQ, Keffer V, Evans D, Tran T, Foley M. Contaminant estimates and removal in product gas from biomass steam gasification. *Energy and Fuels* 24: 1222–1233; 2010.
- [6] Dalla Betta RA, Piken AG, Shelef M. Heterogeneous methanation: steady-state rate of CO hydrogenation on

supported ruthenium, nickel and rhenium. Journal of Catalysis 40: 173–183; 1975.

- [7] Kelley Rd, Madey Te, Yates JT. Activity of tungsten as a methanation catalyst. *Journal of Catalysis* 50: 301–305; 1977.
- [8] Saito M, Anderson RB. The activity of several molybdenum compounds for the methanation of CO. *Journal of Catalysis* **63**: 438–446; 1980.
- [9] Agrawal PK, Katzer JR, Manogue, WH. Methanation over transition-metal catalysts, V. Ru/Al2O3 kinetic behaviour and poisoning by H2S. *Journal of Catalysis* 74: 332–342; 1982.
- [10] Fitzharris WD, Katzer JR, Manogue WH, Sulfur deactivation of nickel methanation catalysts. *Journal of Catalysis* **76**: 369–384; 1982.
- [11] Cheah S, Carpenter DL, Magrini-Bair KA. Review of mid- to high-temperature sulfur sorbents for desulfurization of biomass- and coal-derived syngas. *Energy and Fuels* **23**: 5191–5307; 2009.
- [12] Bu X, Ying Y, zhang C, Peng W. Research improvement in zn-based sorbent for hot gas desulfurization. *Powder Technology* 180: 253–258; 2008.
- [13] Novochinskii II, Song C, Ma X, Liu X, Shore L, lampert J, Farrauto RJ. Low-temperature H2S removal from steam-containing gas mixtures with ZnO for fuel cell application. L. ZnO particles and extrudates. *Energy and Fuels* 18: 576–583; 2004.
- [14] Kim K, Jeon SK, Vo C, Park CS, Norbeck JM. Removal of hydrogen sulfide from a steam-hydrogasifier product gas by zinc oxide sorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**: 5848–5854; 2007.
- [15] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89: 1763–1783; 2010.
- [16] Pröll T, Siefert IG, Friedl A, Hofbauer H. Removal of NH3 from biomass gasification producer gas by water condensing in an organic solvent scrubber. *Industrial and Engineering Chemical Research* 44: 1576–1584; 2005.
- [17] Zwart RWR, van der Drift A, Bos A, Visser HJM, Cieplik MK, Könemann HWJ. Oil- based gas washing – flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 28: 324–335; 2009.
- [18] Phillips Sd. Technoeconomic analysis of a lignocellulosic biomass indirect gasification process to make ethanol via mixed alcohol synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**: 8887–8897; 2007.
- [19] Nagel FP, Ghosh S, Pitta C, Schildhauer TJ, Biollaz S. Biomass integrated gasification fuel cell systems Concept development and experimental results. *Biomass and Bioenergy* 35: 354–362; 2011.
- [20] Berguerand N, lind F, Israelsson M, Seemann M, Biollaz S, Thunan H. use of nickel oxide as a catalyst for tar elimination in a chemial-looping reforming reactor operated with biomass producer gas. *Industral and Engineering Chemistry Research* **51**: 16610–16616; 2012.
- [21] Jirsak T, Dvorak J, Rodriguez JA. Chemistry of thiophene on ZnO, S/ZnO, and Cs/ZnO surfaces: effects of cesium on desulfurization processes. *Journal of Physical Chemistry B* 103: 5550–5559; 1999.
- [22] Grenoble DC, Estadt MM, Ollis DF. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction. *Journal of Catalysis* 67: 90–102; 1981.
- [23] Hou PY, Wise H, Kinetic studies with a sulfur-tolerant methanation catalyst. *Journal of Catalysis* **93**: 409–416; 1985.
- [24] Li z, Wang H, Wang e, Lv J, Shang Y, ding G, Wang B, Ma X, Qin S, Su Q. The main factors controlling generation of synthetic natural gas by methanation of synthesis gas in the presence of sulfur-resistant Mo-based catalysts. *Kinetics and Catalysis* 54: 338–343; 2013.
- [25] Child ET, Robin AM, Slater WL Richter GN. Production of a Clean Methane-Rich Fuel Gas from High-Sulfur Containing Hydrocarbonaceous Materials. US Patent 3 928 000; 1975.
- [26] Happel J, Hnatow MA. Sulfur Resistant Molybdenum Catalyst for Methanation. US Patent 4 151 191; 1979.
- [27] Pedersen K, Andersen KJ, Rostrup Nielsen JR, Jorgensen IGH. *Process and Catalyst for the Preparation of a Gas Mixture having a High Content in Methane*. US Patent 4 540 714; 1985.
- [28] Skov A, Pedersen K, Chen C-L, Coates Rl. *Testing of a Sulfur Tolerant Direct Methanation Process*. American Chemical Society division Fuel Chemistry, New York; 1986.
- [29] Shufen L, Diyong W, Guizhi F, Quan Y. Reactivity and stability of a sulphur-resistant methanation catalyst. *Fuel* 70: 835–837; 1991.
- [30] Jiang M, Wang B, Yao Y, Wang H, Li z, Ma X, Qin S, Sun Q. The role of the distribution of Ce species on MoO<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in sulfur-resistant methanation. *Catalysis Communications* 35: 32–35; 2013.
- [31] Wang B, Ding G, Shang Y, Lv J, Wang H, Wang E, Li Z, Ma X, Qin S, Sun Q. Effects of MoO<sub>3</sub> loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied*

Catalysis A: General 431/432: 144–150; 2012.

- [32] Wang H, li z, Wang e, lin C, Shang Y, ding G, Ma X, Qin S, Sun Q. effect of composite supports on the methanation activity of Co-Mo-based sulphur-resistant catalysts. Journal of Natural Gas Chemistry 21: 767– 773; 2012.
- [33] Wang B, Shang Y, Ding G, Lv J, Wang H, Wang E, Li Z, Ma X, Qin S, Sun Q. Effect of the ceria-alumina composite support on the Mo-based catalyst's sulfur-resistant activity for the synthetic natural gas process. Reaction Kinetics, *Mechanisms and Catalysis* 106: 495–506; 2012.
- [34] Kim MY, Ha SB, Koh DJ, Byun C, Park ED. CO methanation over supported Mo catalysts in the presence of H2S. *Catalysis Communications* **35**: 68–71; 2013.
- [35] Jiang M, Wang B, Yao Y, Wang H, Li Z, Ma X, Qin S, Sun Q. Effect of stepwise sulfidation on a MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for sulfur-resistant methanation. *Applied Catalysis A: General* 469: 89–97; 2014.
- [36] Jiang M, Wang B, Yao Y, Wang H, li z, Ma X, Qin S, Sun Q. Effect of sulfidation temperature on CoO-MoO3/γ-Al2O3 catalyst for sulfur-resistant methanation. *Catalysis Science and Technology* **3**: 2793–2800; 2013.
- [37] König CFJ, Schuh P, Schildhauer TJ, Nachtegaal M. High-temperature sulfur removal from biomass-derived synthesis gas over bifunctional molybdenum catalysts. *ChemCatChem* **5**: 3700–3711; 2013.
- [38] Bartholomew CH, Weatherbee GD, Jarvi GA. Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts I. In situ deactivation by H2S of nickel and nickel bimetallics. *Journal of Catalysis* **60**: 257–269; 1979.
- [39] Yung MM, Kuhn JN. deactivation mechanisms of Ni-based tar reforming catalysts as monitored by X-ray absorption spectroscopy. *Langmuir* **26**: 16589–16594; 2010.
- [40] Fowler RW, Bartholomew CH. Activity, adsorption, and sulfur tolerance studies of fluidized bed methanation catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **18**: 339–347; 1979.
- [41] Yung MM, Cheah S, Magrini-Bair K, Kuhn JN. Transformation of sulfur species during steam/air regeneration on a Ni biomass conditioning catalyst. *ACS Catalysis* **2**: 1363–1367; 2012.
- [42] Chughtai AR, Riter JR. Thermodynamic model for the regeneration of sulfur-poisoned nickel catalyst. 1. Using thermodynamic properties of bulk nickel compounds only. *Journal of Physical Chemistry* 83: 2771–2773; 1979.
- [43] Siriwardane RV, Poston JA, Fisher EP, Shen M-S, Miltz Al. Decomposition of the sulfates of copper, iron(II), iron(III), nickel, and inc: XPS, SeM, DRIFTS, XRD, and TGA study. *Applied Surface Science* 152: 219–236; 1999.
- [44] Bartholomew CH. Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPle treatment. *Applied Catalysis A: General* **107**: 1–57; 1993.
- [45] Sehested J, Gelten JAP, Remediakis IN, Bengaard H, Nørskov JK. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressure. *Journal of Catalysis* **223**: 432–443; 2004.
- [46] Aguinaga A, Montes M, Regeneration of a nickel/silica catalyst poisoned by thiophene. *Applied Catalysis A: General* **90**: 131–144; 1992.
- [47] Katzer JR, Windawi H. Process for the Regeneration of Metallic Catalysts. US Patent 4 260 518; 1981.
- [48] Miao Q, Xiong G, Sheng S, Cui W, Xu L, Guo X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General* 154: 17–27; 1997.
- [49] Mette K, Kühl S, düdder H, Kähler K, Tarasov A, Muhler M, Behrens M. Stable performance of Ni catalysts in the dry reforming of methane at high temperature for the efficient conversion of CO2 into syngas. *ChemCatChem* 6: 100–104; 2013.
- [50] König CFJ, Schildhauer TJ, Nachtegaal M. Methane synthesis and sulfur removal over a Ru catalyst probed in situ with high sensitivity X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Catalysis* **305**: 92–100; 2013.
- [51] König CFJ, Schuh P, Huthwelker T, Smolentsev G, Schildhauer TJ, Nachtegaal M. Influence of the support on sulfur poisoning and regeneration of Ru catalysts probed by sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Catalysis Today* **44**: 23–32; 2013.
- [52] Lebarbier VM, dagle RA, Kovarik l, Albrecht KO, Li X, Li L, Taylor Ce, Bao X, Wang Y. Sorption-enhanced synthetic natural gas (SNG) production from syngas: a novel process combining CO methanation, water-gas shift, and CO2 capture. *Applied Catalysis B: Environmental* **144**: 223–232; 2014.
- [53] Liu, K. Qin Q, inventors. National institute of clean-and-low-carbon energy, assignee. System for producing methane-rich gas and process for producing methane-rich gas using the same. International patent application WO 2012/051924 A1. 2012 Apr. 26.
- [54] Potyrailo RA, Maier WF (eds) Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials, CRC Press, Boca Raton; 2007.

- [55] Gassner M, Maréchal F. Thermo-economic process model for thermochemical production of synthetic natural gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy* **33**: 1587–1604; 2009.
- [56] Steubing B, Zah R, Ludwig C. Life cycle assessment of SNG from wood for heating, electricity, and transportation. *Biomass and Bioenergy* 35: 2950–2960; 2011.
- [57] Gassner M, Maréchal F. Thermo-economic optimization of the polygeneration of synthetic natural gas (SNG), power and heat from lignocellulosic biomass by gasification and methanation. *Energy and Environmental Science* 5: 5768–5789; 2012.
- [58] Rönsch S, Kaltenschmitt M. Bio-SNG production concepts and their assessment. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2: 285–296; 2012.
- [59] Matsumoto S, Ikeda Y, Suziki H, Ogai M, Miyoshi N. NOx storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning. *Applied Catalysis B: Environmental* **25**: 115–124; 2000.
- [60] Mohammed Saad AB, Saur O, Wang Y, Tripp CP, Morrow BA, Lavalley JC. Effect of sodium on the adsorption of SO2 on Al2O3 and its reaction with H2S. *Journal of Physical Chemistry* **99**: 4620–4625; 1995.
- [61] Guo J, Lou H, Zhao H, Chai D, Zheng X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General* **273**: 75–82; 2004.

### КӨРСЕТКІШ

қышқыл газдарды жою, 57 катализатордың жылжымайтын қабаты бар адиабатикалық реактор GoBiGas жобасы, 116-117 жылу бөлу және жылу шығару, 107, 108 Лурга процесі, 110 – 112 температуралық өріс, 109 TREMP, 112 – 116 процесі Vestas, 116 процесі күшейтілген адсорбциясы бар риформинг (Ржа)) газдандыру, 28-31 адсорбциялық бөлу, 166-168 агломерация процесі, 25 ұсақ масштабты синтетикалық газ (СТГ) Agnion ұғымы адсорбенттер, 285 bet, 281 меншікті беті каталитикалық бу риформинг, 286 трехкомпонентный план СНО, 282, 283 қалыпталған кокс өндірісі, 289 сипаттамасы, 279 құрғақ синтетикалық газды қосу, 281, 283 газдың сағаттық көлемді жылдамдығы, 290 риформинг-жылу құбырын орнату, 281 жоғары температурада күкіртті адсорбциялау, 281 гидродесульфурация, 285 синтетикалық газдың орташа қосылысы, 281, 282, 289 десульфуризацияның орташа температурасы, 284 процесс реті, 279, 280 күкіртті сутекті коррозия реакциясы, 284 десульфурирленген синтетикалық газ, 286 degty риформинг процесі, 286-287 метанизацияның жалпы пәк, 291 ауаның отынға қатынасы, 16, 17, сілтілі қосылыстар, 44 сілтілі газ сорғыш, 61 жоғары қысымды сілтілі электролиз, 204 аллотермиялық газдандыру артықшылықтары, 223-224 тазартылған генераторлық газ, 85-87 көміртегінің аморф қабаты, 101 биогазды алудың анаэробты процесі, 194, 196 тозуға сынау, 123 Audi AG, 204-205 автоотермиялық газдандыру, 85-87 Batelle газдандыру / Silvagas, 32 Berty, 133-134 типті реактор

Bi-Gas жобасы, 123 BIGPower жобасы, 63 көміртекті ұстап тұратын және сақтайтын биомасс

энергиясы (BECCS), 246 биогенді көміртек, 195 Bio2G жобасы, 26 BioLiq ®, 20 процесі биомассадан алынған сүрек көмір, 10 отын элементі внутрицикловой биомасса газдандыpy процестер (B-IGFC), 46 суық газбен тазалау, 45 ыстық газбен тазалау, 47 қыздырылған газбен тазарту, 45-47 биомасс (BtG), 194, 195 негізінде газ алу биометр, 2, 181-184 Будуа реакциясы, 78 Британдық газ корпорациясының сұйық қож жоюы бар Лурганың газогенераторы, 22 пузырьковый қайнап тұрған қабаты, 135-136 бөртпе СН4 және СО2 сепарациясы, апгрейд СТГ абсорбция, 163-165 адсорбция, 166-168 төмен температура, 169 мембраналық сүзгіш, 165-166 Катакарб процесі, 164 катализаторды дезактивациялау, 97, 257 тозу, 98 көміртегі шөгіндісі және коксолдану, 99-102 көміртекті шөгінділеу әдістері, 102-106 химиялық пісіру, 98 ластануы / бітелуі, 98 күкіртпен улану, 99 жылу жентектеу, 98 каталитикалық газдандыру, 37 СТГ каталитикалық гидротермальды процесі катализаторды дезактивациялау, 257-258 қиындық, 272 экологиялық, 272-273 отын-энергетикалық баланс, 269 сипаттамалары, 271-272 CONTI-C, 270, 271 материалдық баланс, 268-269 пайдалану қиындықтары, 269 технологиялық карта және сипаттамасы, 266-268 процесс экономикасы, 272 celatom, 62 целлюлоза ацетаты, 165 Чалмерс жанама газ генераторы, 32, 33 Кокс қалдығын газдандыру реакциялары, 7 химиялық пәк, 16 химиялық интеграция, 253 Химиялық кинетика Berty типті ректор, 133-134

арна реакторы, 134-135 катализатор бөлшектерінің қозғалмайтын қабаты бар көп түтікті реактор, 133 сумен химиялық салқындату, 20 аммиакты салқындату процесі, 164 диаграмма CHO, көмір және биомасса, 5, 6 клатрат, 267 бұрышты және биомассты газдандыру катализатор, 36, 37 флюидизацияланған материалдың тік қабаты, 23-26 қозғалатын ағын, 19-20 жылжымайтын қабат, 20-22 гидрогендеу 34-35, 37 флюидизацияланған материалдың жанама қабаты (флюидизацияланған материалды жанама газдандыруды қараңыз)) қойылатын талаптар, 5-6 термодинамика (термодинамика, газдандыру)) қалыпталған кокс өндіру процесі, 289 төмен температуралы модельдер, 142 суық газбен тазарту, 45 жанғыш газдар, 254 comflux технологиясы жалған көрінген қабатта метанизация ушін, 123-125, 224-225 қозғалмайтын қабаты салқындатылған метанатор салқындатылған еңбек ішіндегі катализатор, 119-120 Линде изотермиялық реакторы ұғымы, 117, 118 катализатордың металл монолитті тасымалдаушысы, 121 бірнеше рет айдау, 120 жазық пластиналары бар реактор ұғымы, 121-122 салқындату сатылары, 117 катализатордың құрылымдалған тасымалдағыштары, 120-112 COSYMA, 225, 226 ұшу жоғалуы, 11 инженерлік-техникалық жұмыстар Дайдьер, 123 жалған жағылған қабаттағы тікелей газдандыру Andritz Carbona / ГТИ, 26 Foster Wheeler, 25-26 Келлогг Руст Вестингауз, 25 пайдалану, 23 Winkler, 23-25 белсенді энергия моделі (DAEMON), 274 e-Gas <sup>тм</sup>, 20 технологиясы e-gas зауыты, 193 электростатикалық сүзгі (ESP), 236 энергетикалық бұрылыс-energiewende, 192 p2g, 216-217 процесінің отын-энергетикалық теңгерімі энергия ағындарының сызбасы, СТГ каталитикалық гидротермальды процесі, 269, 270 Нидерланды Энергетикалық зерттеулер орталығы (HЭ3O), 31, 232, 238, 240 ЭНЕРГИЯ, 243 мұнай беруді арттыру әдісі (МӨА), 2 газогенератор с перемещающимся ағынымен, 19 – 20

этилен. 95 екі жақты модель Eulerian-Eulerian, 142 Еххоп көмірді газдандыру каталитикалық процесі, 36, 37 ішкі айналмалы жалған жағылған қабатпен жылдам газдандыру (FICFB), 28, 29 артықшылықтары, 223-224 пайдалану жұмыстары, 223-224 ұзақ деформацияға сынау, 226 коспаны шикізат газдар, нестехиометрический метанатор, 79-80 «энергиядан газға» тұжырымдамасы, 80-82 стехиометриялық Н2 / СО, 79 талшықты көміртегі, 101 Фишер процесі – Тропш, 119-121, 196 газификаторы биомасса жылжымайтын қабатымен, 20-22 қозғалмайтын қабаты бар метандау реакторының моделін негіздеу, 139 бір өлшемді үлгі, 137 екі өлшемді модель, 138 жазық сипаттама концепциясы, 134 реактор тұжырымдамасының икемділігі, 129, 130 каталитикалық крекинг қондырғысының катализаторы (FCC), 55 реактор метанизации да жалғаножиженном қабаттағы, 122 – 123 Bi-Gas жобасы, 123 барботажная колонкалар, 127 - 128 Comflux жобасы, 123-125 Кытайда игеру, 127 Пол Шеррер Институты, 125-127 Foster Wheeler газдандыру, 25-26 GanyMeth, 228 Газды тазалау сілті, 61 (галогенидтер), 60-61 төмен температурамен, 45 жоғары температура, 47 гидродесульфурация, 59-60 құрамында азот бар қосындылармен, 61-62 қатты бөлшектер, 47-52 реактивті ыстық газдарды тазалауға арналған сүзгі, 62-65 күкірт қосылыстары, 57-59 кара май 52 – 57 микроэлементтермен, 62 орташа температурасы, 45-47 газдың сағаттық көлемді жылдамдығы (ГСКЖ), 244, 290 газдандыру катализаторы, көмір және биомассасы. 36, 37 флюидизацияланған материалдың тік қабаты, 23-26

перемещающийся ағыны, 19 – 20 жылжымайтын қабаты, 20 – 22 гидрогаздандыру, 34-35, 37

флюидизацияланған материалдың жанама қабаты (флюидизацияланған материалды жанама газдандыруды қараңыз) қойылатын талаптар, 5-6 термодинамика (термодинамика, газдандыру)) қатты отындағы газ-сұйықтық реакторы, 128 СО<sub>2</sub>, 128 метандауға арналған қатты отындағы газ-сұйықтық реакторы GAYA жобасы, 28, 127 GoBiGas жобасы, 28, 116-117 мақсаттары, 184 рентабельділік, 188 тиімділігі, 188 тарих, 184-185 негізгі жоспар, 187 мәртебесі, 188 техникалық деректер, 186 техникалық мәселелер, 188 Гетеборг энергиясы, 184-185 графитті көміртек, 101 жасыл газ қағидаты, 182 өсірілген биомасса, 249 шайыр, 101 Гусинг зауыты, 185-186, 224 Хальдор Топсе, 185 галогенидтер, 60-61 жылу құбырларын реформатор (HRP), 32-34 жылу құбырларын реформалау технологиясы, 281 күкірттің ауыр хош иісті органикалық қосылыстары, 237 гетерогенді модель, қозғалмайтын қабаты бар реактор, 137 қысымның үлкен ауытқуының сканерлейтін калориметриясы (HP - DSC), 259, 260 тұтас талдау, 16 Хориути механизмі – Поланья, 95 ыстық газбен тазалау (ЫГТ), 47 ыстық газбен сүзу (ЫГС), 62-65 agnion гидродесульфурация процесі, 285 катализаторлар, 59-60 гидрогаздандыру, 34-35, 37 сутектендіру, 92, 93, 95 гидрогенолиз реакциясы, 94 гидротермалды газдандыру, 9 СТГ гидротермалды өндірісі, см. сондай-ақ СТГ гидротермалды процесінің катализаторы, 254-259 активтендірудің таратылған қуат моделі, 274 жылу алмастырғыш, 253 тарихи даму, 252 сұйықтау газ, 263 – 266 фазалық мінез-құлқы және тұздардың бөлінуі,

259-263 тұз сепараторы, 253

қоспалар, биомассадан генераторлық газдар сілтілі қосылыстар, 44 азот қосылыстары, 44 қатты бөлшектер, 42 күкірт қосылыстары, 44 қарамай, 43 микроэлементтер, 44-45 жалған көрінген қабаттағы жанама газдандыру жоғары адсорбциясы бар риформинг, 28-31 Batelle / Silvagas, 32 жанама газификатор Чалмерс, 32, 33 ішкі айналымы бар жалған жағылған қабатпен жылдам газдандыру, 28, 29 жылу құбырларын реформатор, 32-34 MILENA, 31 пайдалану. 27 интеграцияланған жоғары температуралы процесс, 295, 296 изотермиялық жалған жағылған қабаты бар реакторлар CFD, 142 модельдері масса алмасу, 141 улгі негіздемесі, 144-145 секторлық масштабтау, 144 температуралық өріс, 139 екі фазалы модель, 140 Бос орындар, 140 реактивті импульстер технологиясы, 52

газдандыру процесі Келлог-Рус-Вестингауз (КRW), 25 кинетикалық тәсілдер, СО метандау, 88-91 Кокемяка зауыты, 63-64 зауыт CONTI-C, 270, 271 Кraft процесі, 274 қуаты 25 кВт қондырғы сызба, 202-204 нәтижелері, 209 – 210 қуаты 25 кВт қондырғы сызба, 204 нәтижелер, 210-213 мембраналық газбен, 213-214