

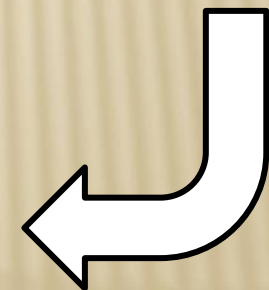
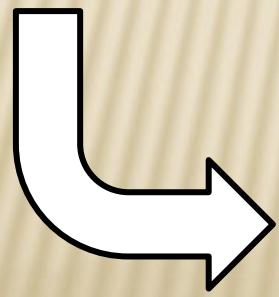


Інститут фізичної хімії  
ім. Л.В. Писаржевського  
НАН України

Інститут газу  
Національної академії  
наук України



# Технологія переробки вуглецевмісної сировини у синтез-газ та вуглеводні



## Задачі роботи



Мета роботи в цілому:

- розробка економічно обґрунтованої технології синтезу рідких палив з доступної в Україні вуглецевмісної сировини, включаючи тверді викопні палива, біопалива та відходи

Мета Інституту газу в проєкті:

- є розробка технології процесу газифікації вологої вуглецевмісної сировини з забезпеченням генерації синтетичного газу склад якого є оптимальним для синтезу рідких автомобільних палив.

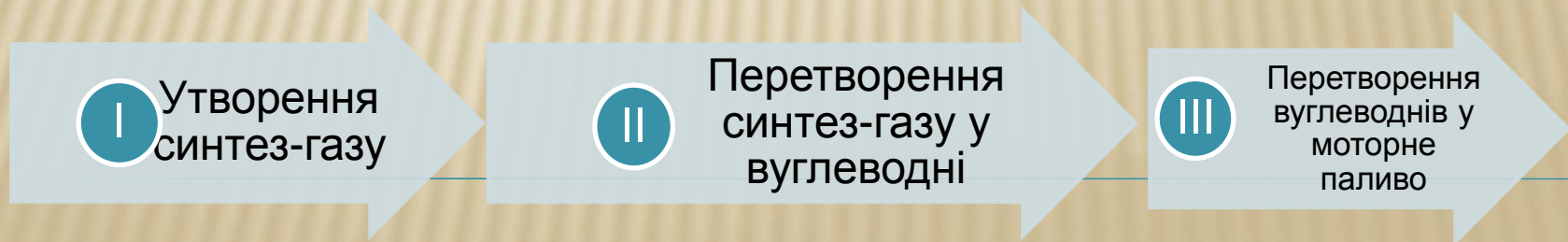
Задачі Інституту конкретизовані технічним завданням:

1. забезпечити генерацію синтетичного газу з співвідношенням  $CO:H_2$  як 1:2;
2. мінімізувати інші складові, особливо  $CO_2$  в продуктах газифікації;
3. стабілізувати склад та витрату в  $1 \text{ м}^3/\text{год}$  газу на протязі 24 годин;
4. забезпечити в реакторі синтезу рідкого палива такі умови:
  - температура  $280...300^\circ$ ;
  - стабілізацію робочого режиму за рахунок охолодження випаровуванням;
  - тиск в реакторі - 5 атмосфер
5. розглянути можливість рециркуляції синтез-газу, який не прореагував в реакторі

# Перетворення вуглецьвмісної сировини в синтетичне паливо



## Стадії XTL

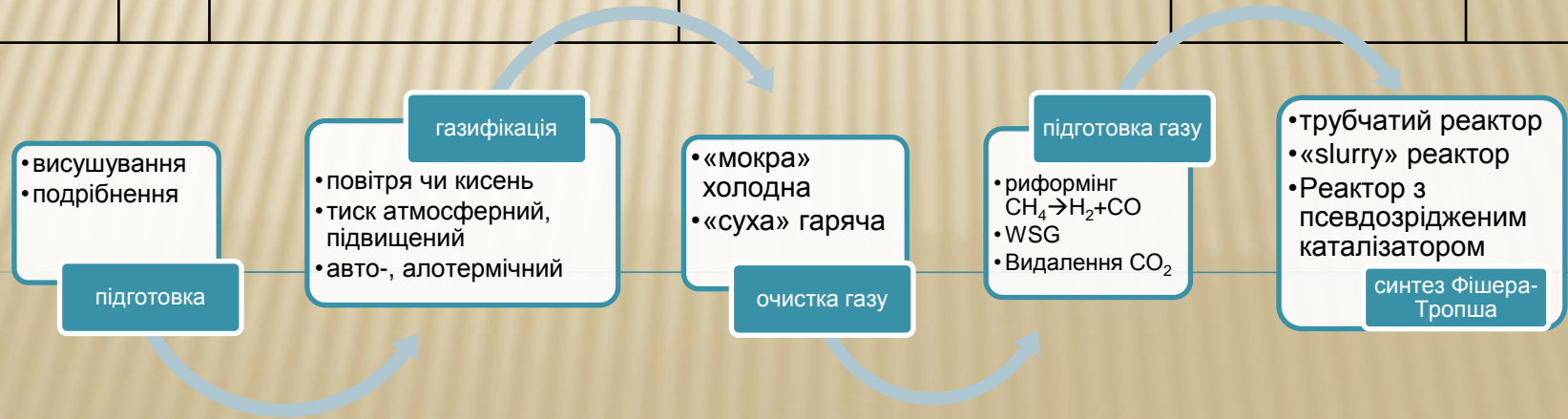




# Існуючі установки з виробництва рідких палив з використанням біомаси



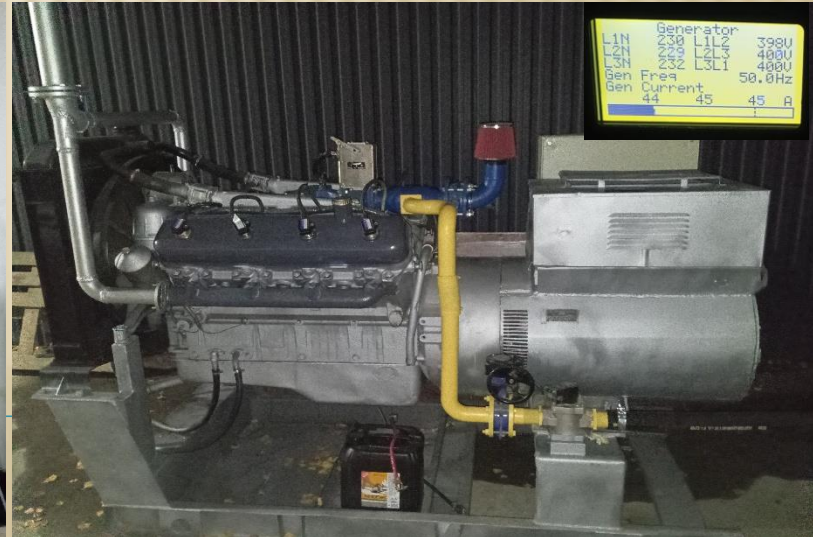
Cutec	1990	Атмосферний газифікатор	солома, деревина, висушений силос, органічні залишки	FT liquids (0.02 т/рік)	Germany
West Biofuels	2007	Подвійний термориформінг киплячого шару	чиста деревина, відходи деревини (5 т/день)	FT liquids	USA
Greasoline GmbH	2011	Каталітичний крекінг масел + жирів в основному виробляє вуглеводні дизельного палива	олії та жири, залишки рослинних біо- олій та жирів (переробка олії 3 т/рік, вільні жирні кислоти, використані)	Вуглеводні дизельного типу (2 т/рік)	Germany
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)	2012	Швидкий піроліз, газифікація потоку під високим тиском, синтез DME та бензину	солома (0.5т/год)	палива бензинового типу (608 т/рік)	Germany
TUBITAK	2013	Газифікатор киплячого шару під тиском	суміш шкаралупи горіха, макухи, деревної тріски та бурого вугілля	FT liquids (250 т/рік)	TURKEY
Goteborg Energi AB	2014	Технологія непрямой газифікації та метанізація за методом Haldor Topsoe	лісові залишки, деревні гранули, гілки та верхівки дерев	СГ (11,200 т/рік)	Sweden
Total	2017	Не повідомляється	солома, лісові відходи, виділені енергетичні культури	FT liquids (200,000 т/рік)	France
Go Green Fuels	2018	Не повідомляється	відходи деревини	СГ (1500 т/рік)	United Ki

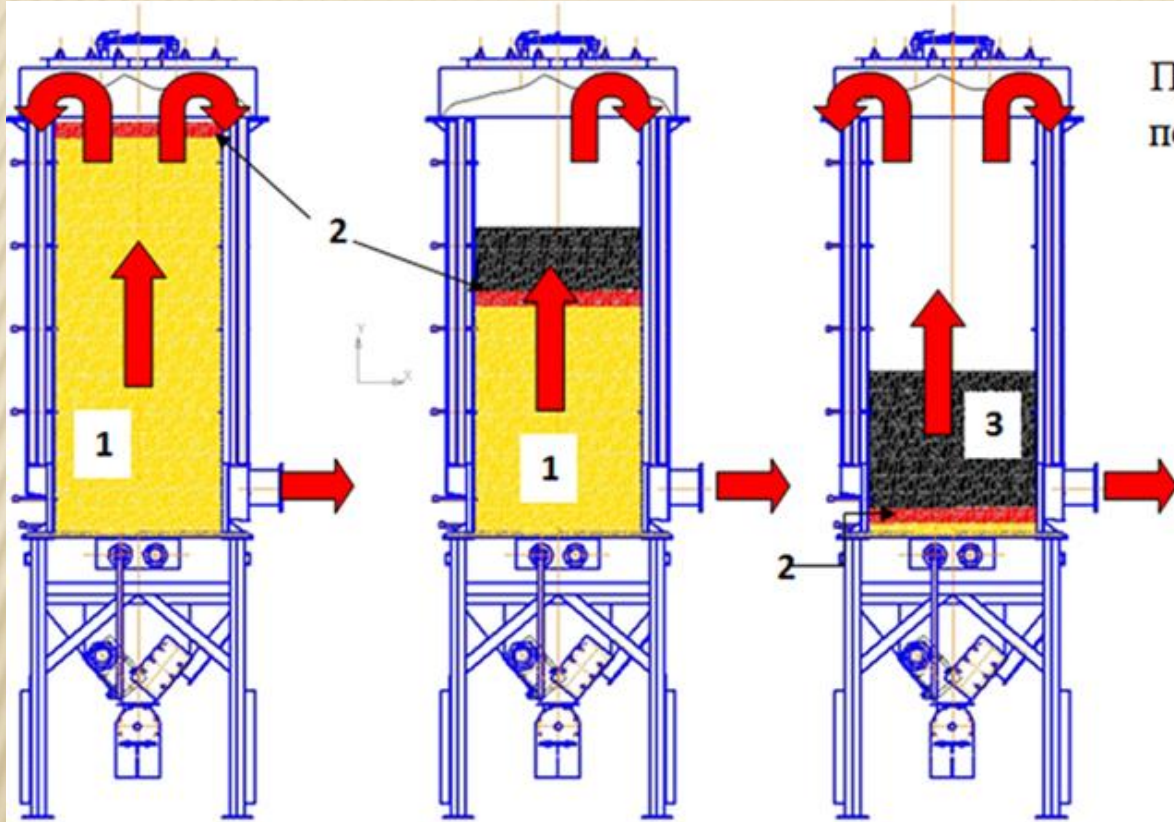




Установка заміщення природного газу газогенераторним, виробленим з пелет з деревини потужністю 2 МВт





Газогенераторна електростанція потужністю 75 кВт





Принципова схема газогенератора періодичної дії

Позначення:

-  (1) - шар запасу палива;
-  (2) - шари розігріву, окислення та відновлення;
-  (3) - шар коксо-золяного залишку;
-  - напрямок руху генераторного газу.

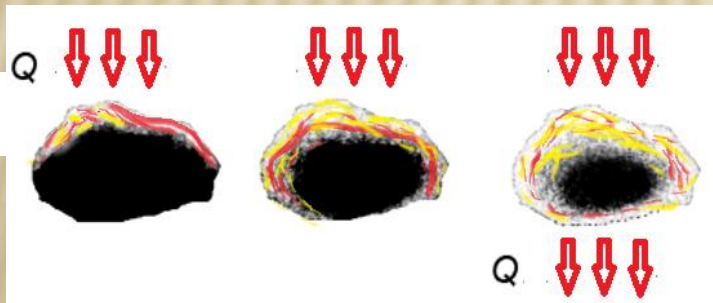


Схема розвитку процесу в газогенераторі, що використовує принцип «зворотної хвилі»

Тріска деревини  
вологість до 12%

Паливо

Окислювач

Агрегат

Теплова енергія 10%

Деревинне вугілля +  
15% -0,2%

Вироблений газ  
( $Q_1 - Q_2$ )  
70%,  $\pm 0,9\%$

Втрати від огорожуючих  
конструкцій – не більше 4,0 %

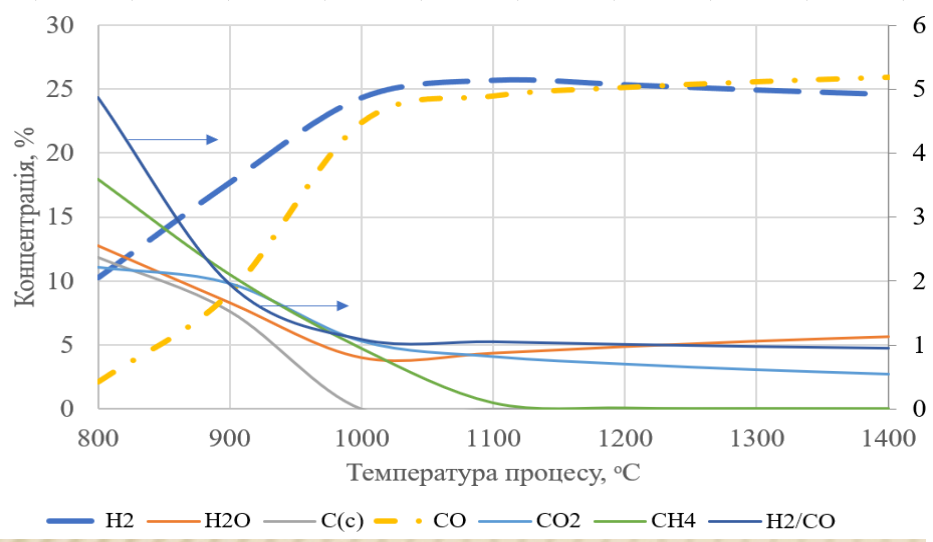


Nazwa oznaczenia	Symbol	Jednostka miary	(*) Wartość $\pm$ niepewność pomiaru
Zawartość węgla wg PB-05 wyd. 4	C <sub>t</sub>	%	95,3 $\pm$ 2,9
Zawartość wodoru	H <sub>t</sub>	%	-
Zawartość azotu	N <sup>a</sup>	%	-

zawartość wilgoci wg PB-24 wyd.3	W <sub>t</sub> <sup>r</sup>	%	1,3 $\pm$ 0,29
zawartość popiołu wg PB-25 wyd.3	A <sup>d</sup>	%	3,73 $\pm$ 0,04
zawartość popiołu wg PB-25 wyd.3	A <sup>f</sup>	%	3,69 $\pm$ 0,04
zawartość popiołu wg PB-25 wyd.3	A <sup>a</sup>	%	3,69 $\pm$ 0,04
zawar. siarki całkowitej wg PB-26 wyd.4	S <sub>t</sub> <sup>a</sup>	%	0,12 $\pm$ 0,01
zawar. siarki całkowitej wg PB-26 wyd.4	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	%	0,12 $\pm$ 0,01
zawar. siarki całkowitej wg PB-26 wyd.4	S <sub>t</sub> <sup>r</sup>	%	0,12 $\pm$ 0,01
ciepło spalania wg PB-49 wyd.1	Q <sub>s</sub> <sup>a</sup>	kJ/kg	32401 $\pm$ 120
wartość opałowa wg PB-49 wyd.1	Q <sub>i</sub> <sup>a</sup>	kJ/kg	31250 $\pm$ 120
wartość opałowa wg PB-49 wyd.1	Q <sub>i</sub> <sup>r</sup>	kJ/kg	31216 $\pm$ 110



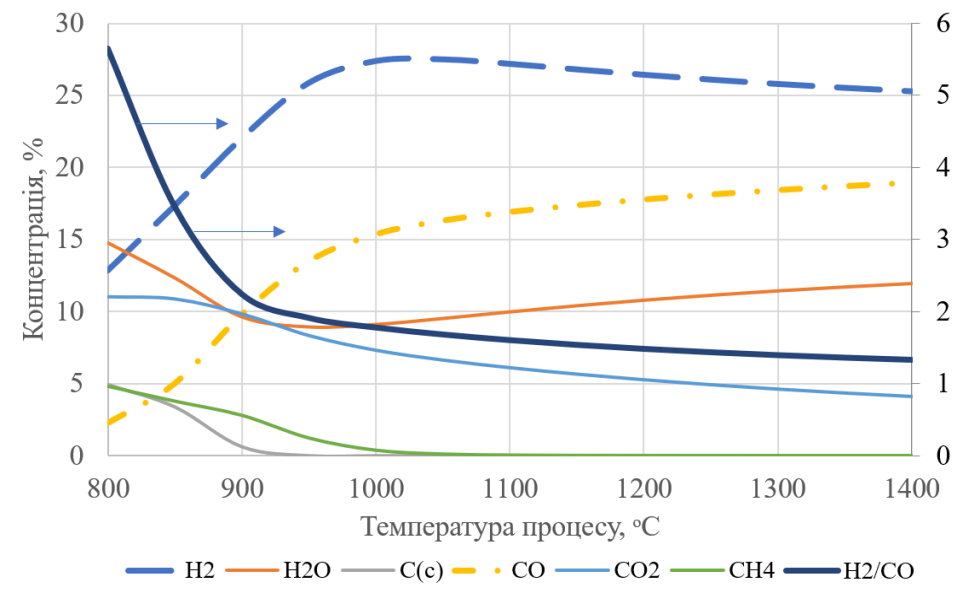
# Результати математичного моделювання



Результати моделювання процесу кисневої газифікації лігніту вологістю 30%

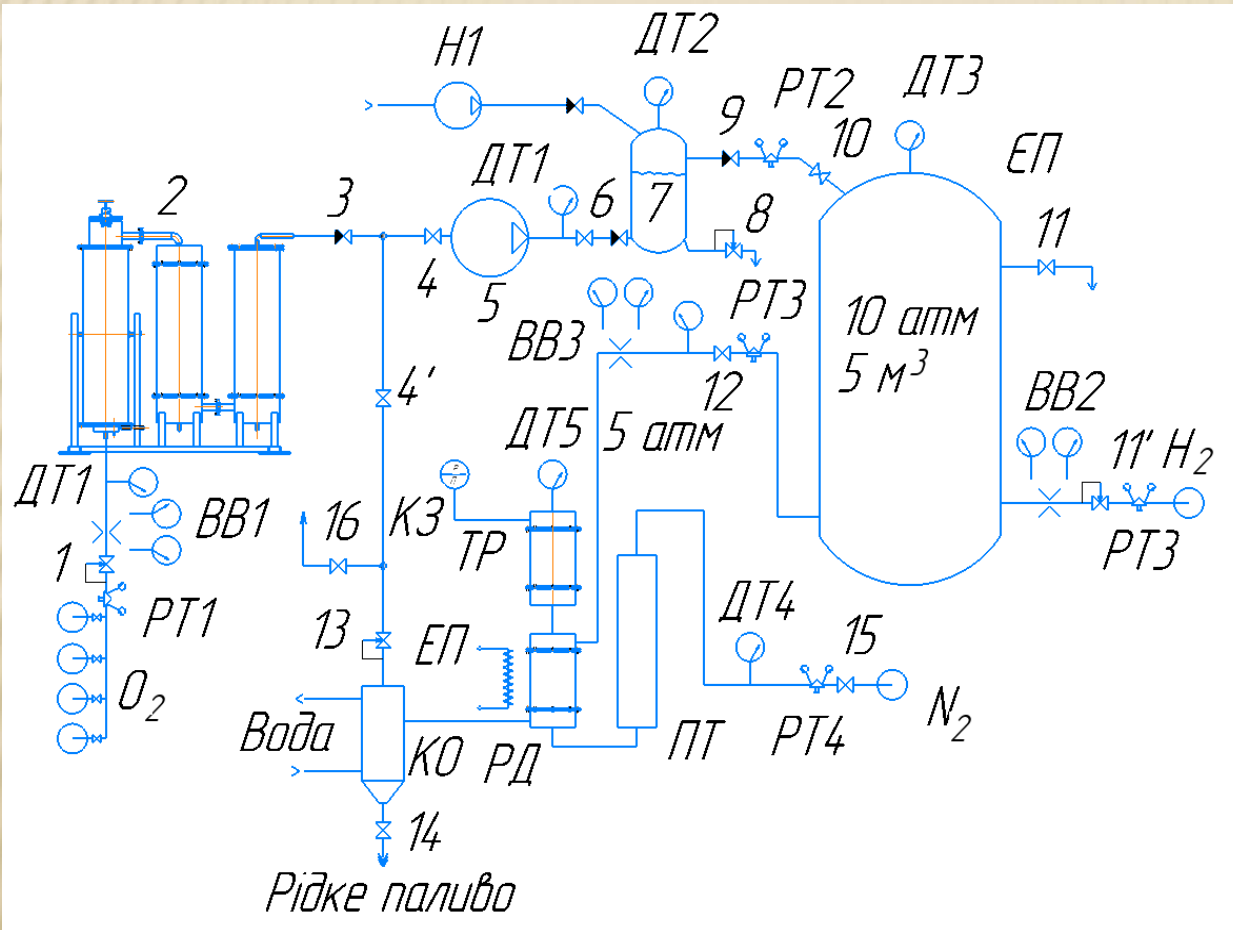
Результати моделювання процесу кисневої газифікації тріски деревини вологістю 30%

Математичний аналіз показав, що задане співвідношення  $H_2/CO$  може бути отримано в досить вузькому діапазоні режимів в умовах низької температури процесу та високої вологості та забезпечення утворення твердого вуглецевого залишку





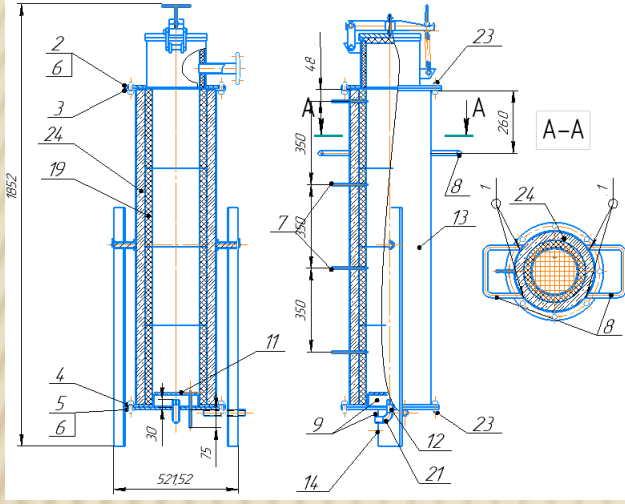
# Принципова схема комплексу



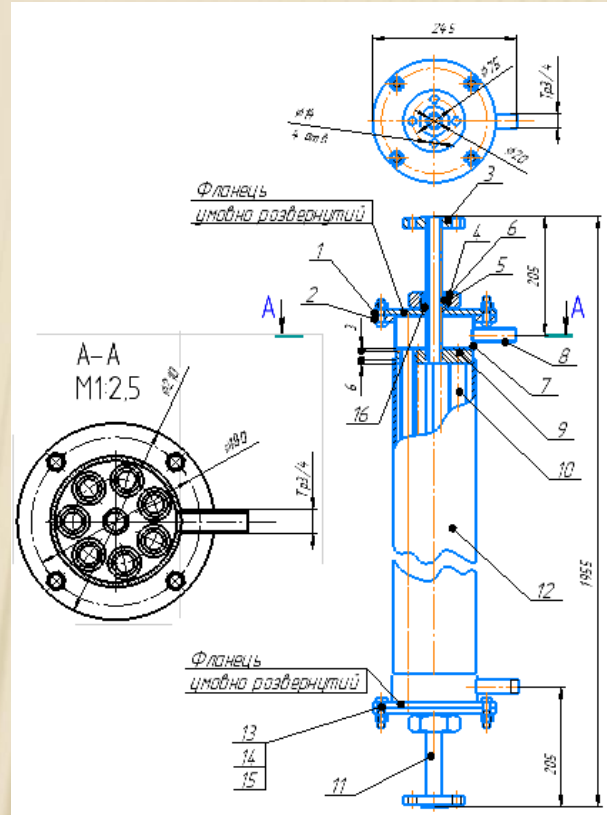
- ДТ1...ДТ5 – датчики контролю тиску
- РТ1..... РТ4 - регулятори тиску
- ВВ1, ВВ2 – витратомірні вузли
- Н1 – насос підживлення
- РТ2 – регулятор тиску
- ЄП – ресивер
- КО – кінцевий охолоджувач
- ПТ – пристрій підтримання тиску
- ТР – терморегулятор
- КЗ – клапан запобіжний

1 - кран точного регулювання ; 2 - газогенераторна установка; 3 – зворотній клапан  
 4, 9....16 - шарові крани; 5 – компресор; 6 - група «шаровий кран/зворотній клапан»;  
 7 - робоча ділянка установки поглинання CO<sub>2</sub> ; 8 - голчастий кран; 13 – кран тонкого регулювання;

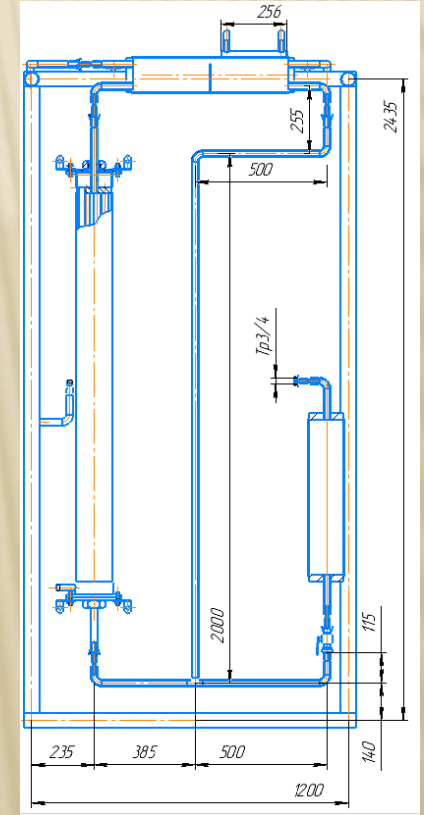
# Креслення ключових елементів



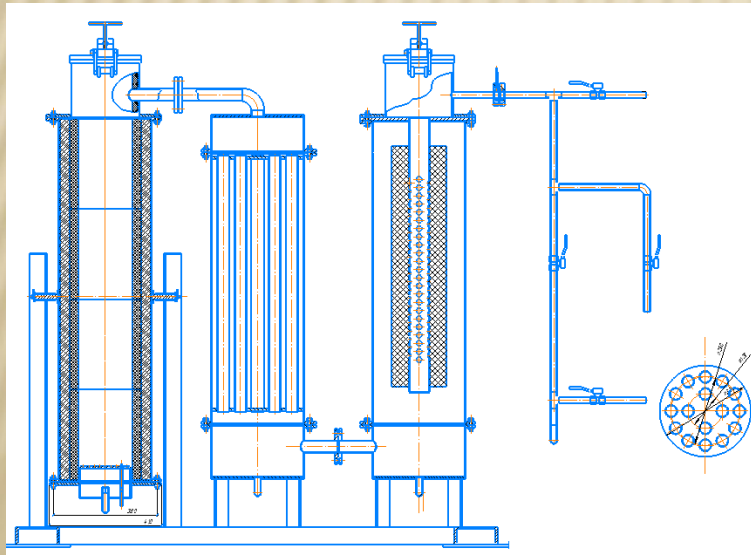
Газогенератор періодичної дії



Реактор синтезу вуглеводнів



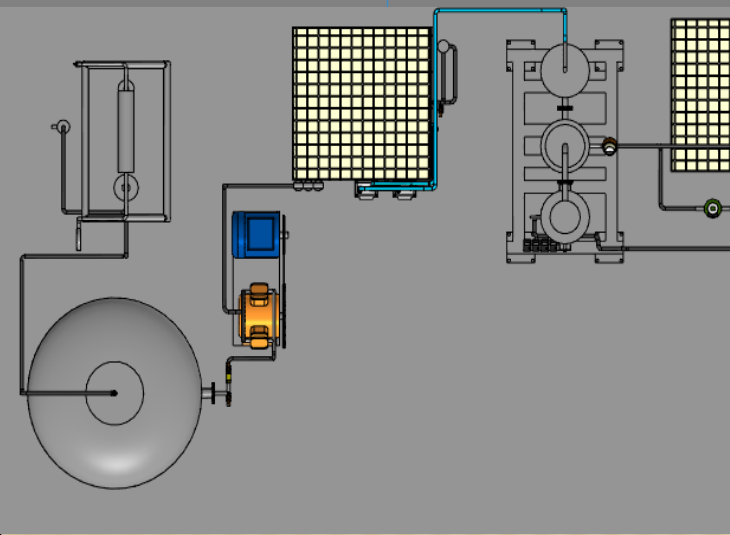
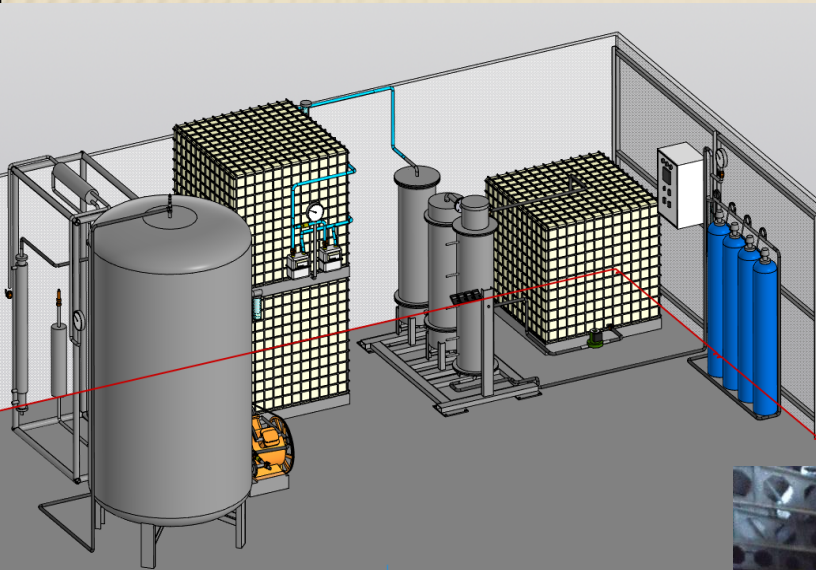
Робоча ділянка синтезу вуглеводнів



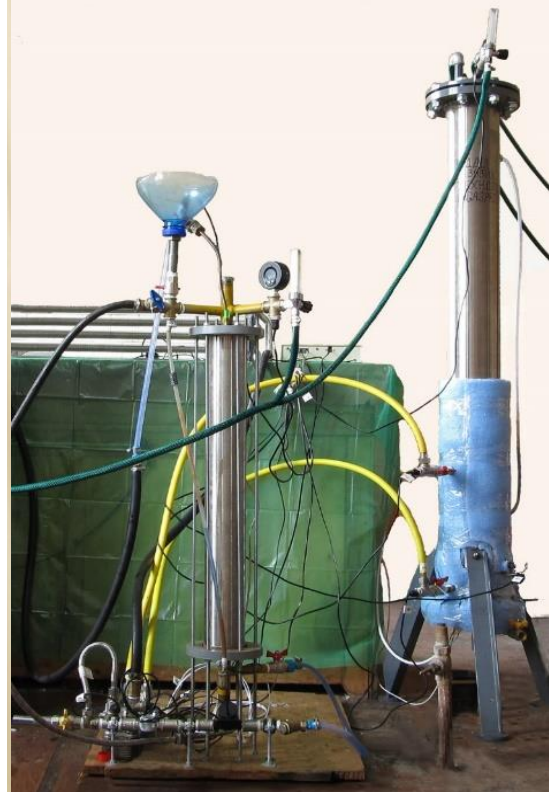
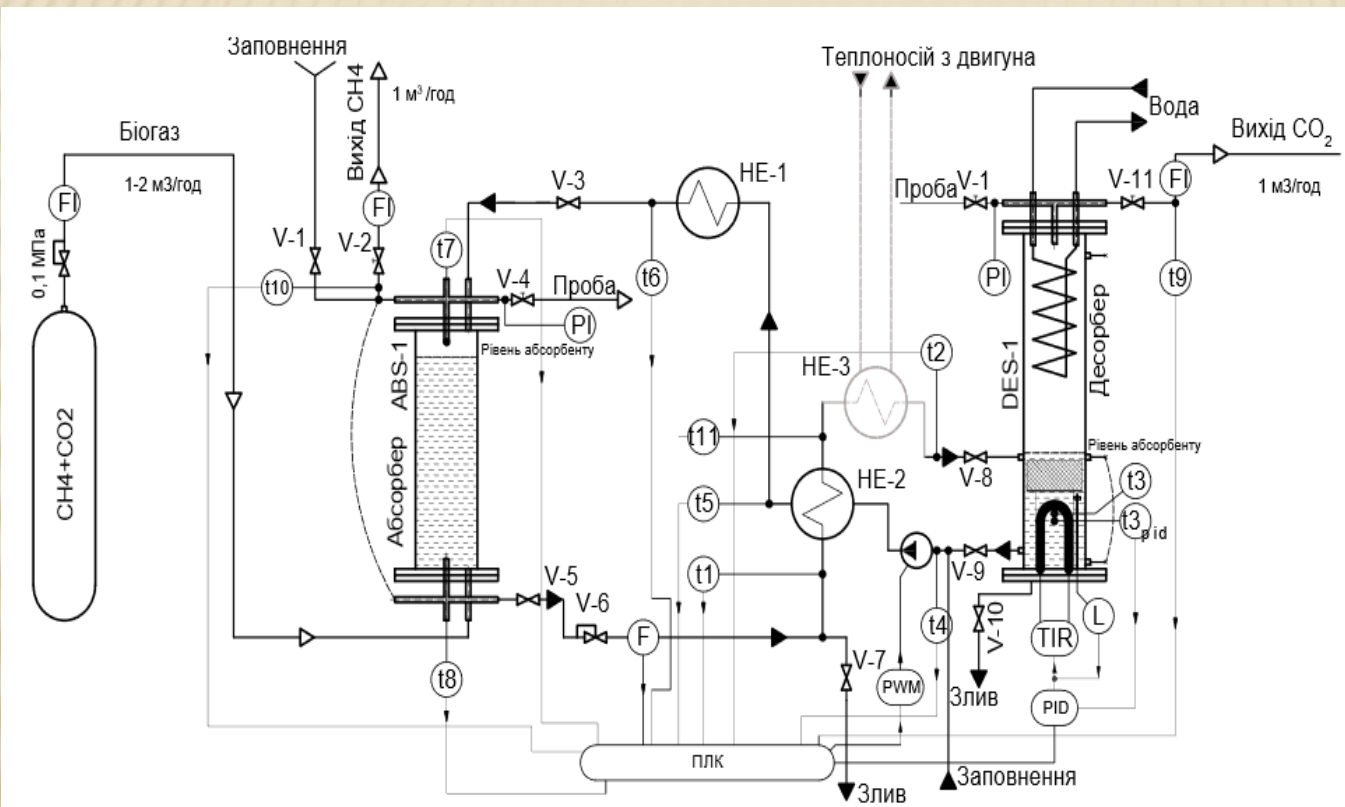
Газогенераторна установка



# Креслення і загальний вигляд стенду



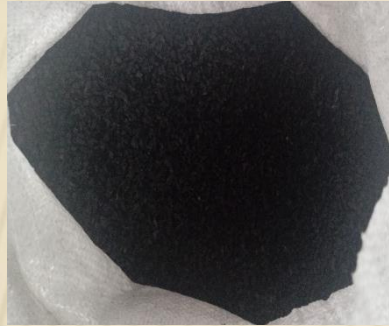
# Принципова схема та обладнання видалення CO<sub>2</sub> з продуктів газифікації твердих палив



Лігніт



Гума

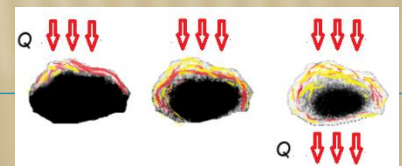


Біопаливо



Проблеми з роботою на чистому кисні

Газифікація різних типів сировини





# Результати газифікації різних типів сировини з повітряним дуттям та дуттям, збагаченим киснем



Компоненти	Пелети з деревини			Пелети з лузги соняшнику		
	Результат газифікації	Виділення CO <sub>2</sub>	Додавання H <sub>2</sub>	Результат газифікації	Виділення CO <sub>2</sub>	Додавання H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	21,23	24,14	41,65	16,51	18,56	37,35
N <sub>2</sub>	41,86	47,60	36,61	44	49,45	38,04
CO	19,65	22,34	17,19	19,09	21,46	16,51
CH <sub>4</sub>	2,31	2,63	2,02	5,7	6,41	4,93
CO <sub>2</sub>	12,05	0,00	0,00	11,03	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03	0,03	0,03	0,82	0,92	0,71
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,04	0,05	0,03	0,22	0,25	0,19
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0,00	0,00	0,13	0,15	0,11
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	2,83	3,22	2,48	2,5	2,81	2,16
Сума	100	100	100	100	100	100
Теплота згоряння						
вища ккал/м3	1369	1556	1851	1658	1864	2088
нижча ккал/м3	1278	1453	1697	1544	1736	1914



# Результати газифікації різних типів сировини з повітряним дуттям та дуттям, збагаченим киснем



Компоненти	Лігніт (Ільниця)			Вігілля буре		
	Результат газифікації	Виділення CO <sub>2</sub>	Додавання H <sub>2</sub>	Результат газифікації	Виділення CO <sub>2</sub>	Додавання H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	19,91	23,25	40,96	14,54	16,53	35,79
N <sub>2</sub>	44,58	52,07	40,05	53,31	60,61	46,63
CO	15,92	18,59	14,30	15,08	17,15	13,19
CH <sub>4</sub>	1,89	2,21	1,70	2,56	2,91	2,24
CO <sub>2</sub>	14,38	0,00	0,00	12,05	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,08	0,09	0,07	0,2	0,23	0,17
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0,00	0,00	0	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	3,24	3,78	2,91	2,26	2,57	1,98
Сума	100	100	100	100	100	100
Теплота згоряння						
вища ккал/м3	1188	1388	1722	1084	1232	1602
нижча ккал/м3	1106	1292	1572	1013	1151	1464



## Склад газоподібної сировини

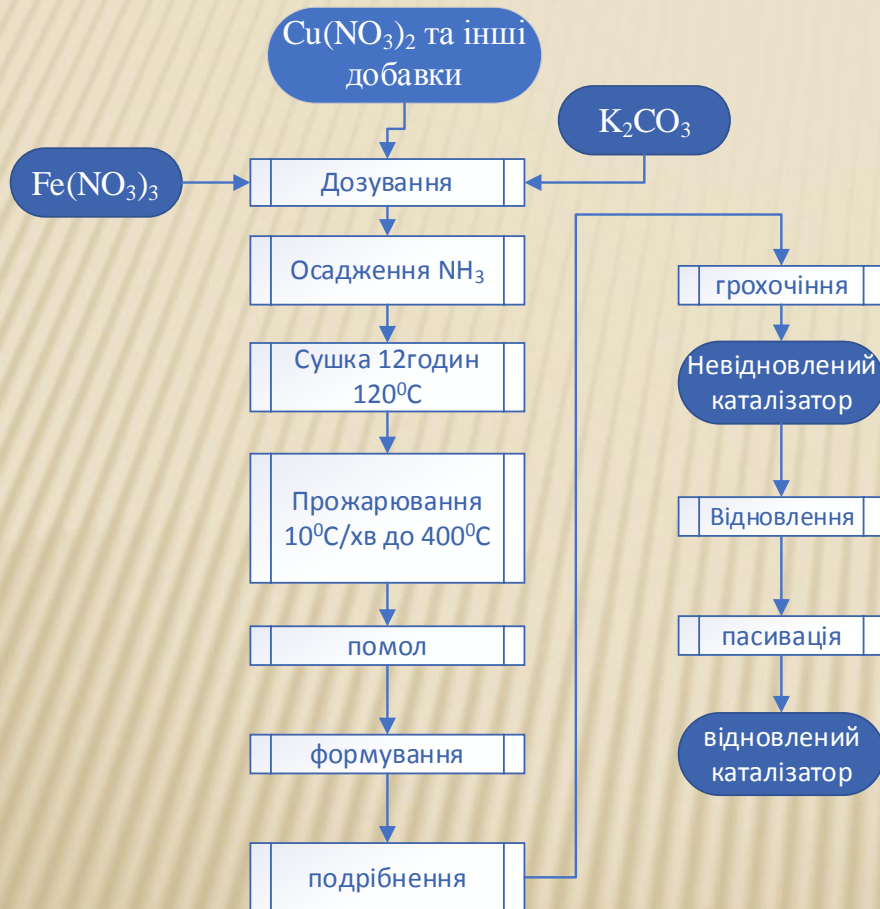


Склад газу до та після підготовки для синтезу рідких вуглеводнів

Компоненти	Усереднений склад генераторного газу, %	Склад синтез газу після коригування, %
H <sub>2</sub>	21,23	41,65
N <sub>2</sub>	41,86	36,61
CO	19,65	17,19
CH <sub>4</sub>	2,31	2,02
CO <sub>2</sub>	12,05	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,04	0,03
H <sub>2</sub> O	2,83	2,48
Сума	100	100
Теплота згорання		
вища ккал/м <sup>3</sup>	1369	1851
нижча ккал/м <sup>3</sup>	1278	1697



# Технологія одержання каталізатору процесу Фішера-Тропша



Виготовлено дослідну партію каталізатору придатну для використання в пілотній установці

• Патент 19738 Україна. МКИ С07С1/04. Спосіб одержання вуглеводнів бензинової фракції

• Патент 1357 Україна. МКИ С07С1/04. Спосіб одержання вуглеводнів керосинової фракції

• Патент № 36660 Україна. Каталізатор для одержання вуглеводнів із синтез-газу



## Склад газоподібної сировини



Склад газу до та після підготовки для синтезу рідких вуглеводнів

Компоненти	Усереднений склад генераторного газу, %	Склад синтез газу після коригування, %
H <sub>2</sub>	21,23	41,65
N <sub>2</sub>	41,86	36,61
CO	19,65	17,19
CH <sub>4</sub>	2,31	2,02
CO <sub>2</sub>	12,05	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,04	0,03
H <sub>2</sub> O	2,83	2,48
Сума	100	100
Теплота згорання		
вища ккал/м <sup>3</sup>	1369	1851
нижча ккал/м <sup>3</sup>	1278	1697



## Результати синтезу вуглеводнів



Результати аналізу хімічного складу газоподібних продуктів після реактору синтезу Фішера -Тропша.

Компоненти	Усереднений склад газу, %
H <sub>2</sub>	0,91
N <sub>2</sub>	60,47
CO	3,45
C	5,26
C <sub>2</sub>	3,94
C <sub>3</sub>	2,63
C <sub>4</sub>	1,97
C <sub>5</sub>	1,41
C <sub>6</sub>	0,98
C <sub>7</sub>	0,72
C <sub>8</sub>	0,10
C <sub>9</sub>	0,08

Результати аналізу хімічного складу рідких вуглеводнів після реактору синтезу Фішера -Тропша.

Компонент	Масова частка, %
C <sub>2</sub>	0,068
C <sub>3</sub>	0,136
C <sub>4</sub>	1,357
C <sub>5</sub>	2,225
C <sub>6</sub>	5,677
C <sub>7</sub>	19,972
C <sub>8</sub>	15,739
C <sub>9</sub>	16,010
C <sub>10</sub>	14,653
C <sub>11</sub>	9,226
C <sub>12</sub>	5,020
C <sub>13</sub>	3,120
C <sub>14</sub>	2,184
C <sub>15</sub>	1,492
C <sub>16</sub>	1,221
C <sub>17</sub>	0,950
C <sub>418</sub>	0,543



# Висновки по роботі



В рамках виконання поставлених задач:

- створено лабораторна обладнання для виробництва синтез-газу як сировини гетерогенно-каталітичних процесів виробництва рідкого синтетичних продуктів. Створено інструмент, який дає можливість проведення широкого спектру досліджень в галузі синтезу рідких продуктів шляхом газифікації твердих вуглецевмісних ресурсів ;
- визначено номенклатуру вхідної сировини використання якої технічно можливе та економічно обґрунтоване для виробництва рідкого синтетичних продуктів;
- проведено серію експериментальних досліджень в умовах лабораторного обладнання з визначенням матеріального та енергетичного балансу процесів, оцінкою якості продуктів газифікації/піролізу для оптимізації процесу на стадії виготовлення пілотного зразку.