



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7507

Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse

**Technik und Stand des Karlsruher
BTL-Verfahrens**

**Синтетическое топливо
из биомассы**

**Технология и уровень разработок
процесса BTL из г. Карlsruэ**

E. Henrich, K. Raffelt

Institut für Technische Chemie

Oktober 2009

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7507

**Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse
Technik und Stand des Karlsruher BTL-Verfahrens**

**Синтетическое топливо из биомассы
Технология и уровень разработок процесса BTL
из г. Карлсруэ**

Edmund Henrich, Klaus Raffelt

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2009

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-075074

Zusammenfassung

Im Forschungszentrum Karlsruhe wird ein neues Verfahren zur Kraftstoff- und Chemikalienherstellung aus Biomasse entwickelt. Strom, Hochdruckdampf und Wärme sind Nebenprodukte. Schlüsselkomponente ist ein großer Flugstrom-Druckvergaser mit flüssigem Schlackenabzug, der aus pumpbaren heißen Biomasse-Slurries ein teerfreies und CH₄-armes Roh-Synthesegas erzeugt. Die Vorbereitung von Biomasse wie Holz oder Stroh für eine Flugstrom-Druckvergasung erfolgt durch Verflüssigung mit Schnellpyrolyse unter Luftabschluss bei 500°C. Dabei werden große Mengen Schwelteer und Schwelwasser erzeugt, in denen die kleinere Menge an Schwelkokspulver zu einem pumpbaren Slurry oder einer steifen Paste mit hoher Dichte eingeschlämmt wird. Das Pyrolysegas mit knapp 10% der Bioenergie wird zum Erzeugen der benötigten Prozesswärme verbrannt. Die kompakten Slurries oder Pasten lassen sich einfacher handhaben, lagern und transportieren als die ursprüngliche Biomasse. Vorgeheizte Slurries können ohne technisch aufwendige Druckschleusen in einen Hochdruckvergaser gepumpt und dort pneumatisch in Spezialdüsen mit heißem Sauerstoff zerstäubt werden. Ein hoher Vergaserdruck oberhalb des Synthesedrucks macht eine aufwendige Syngaskompression unnötig und erleichtert die Syngasreinigung.

Biomasse-Slurries haben bis zu 10-mal höhere Energiedichten als die ursprüngliche Biomasse und können zur Vergasung und Synthese aus vielen dezentralen Anlagen z.B. per Bahn kostengünstig zu einer wirtschaftlicher betreibbaren zentralen Großanlage transportiert werden. Die Technologie zur Herstellung von hochwertigen Synthese-Kraftstoffen wird in CTL- und GTL-Anlagen (coal bzw. gas to liquids) von SASOL und SHELL bereits seit vielen Jahren mit Produktionskapazitäten bis in den Megajato Bereich technisch erfolgreich praktiziert. Für BTL (biomass to liquid)-Anlagen müssen vor allem die Eingangsstufen der Verfahren noch an die verschiedenen Bio-Rohstoffe angepasst werden. In den Anlagen-Endstufen nach der Herstellung eines Rein-Synthesegases sind die Syntheseschritte und die Aufarbeitung der Syntheseprodukte in den XTL-(G-, C-, BTL) Anlagen praktisch gleich.

Durch ein breites Spektrum von Einsatzstoffen werden die Anlagenauslastung, Flexibilität und Wirtschaftlichkeit erheblich verbessert. Die Einsatzstoffe sind keineswegs auf Biomasse beschränkt. Alle pumpbaren und pneumatisch zerstäubbaren Schlämme aus Biomasse, fossilen Brennstoffen oder organischen Abfällen, sowie beliebigen Mischungen mit Heizwerten über 10 MJ/kg sind geeignet. Durch Integration des Vergasers in einen Anlagenverbund der chemischen Industrie, kann die Diversifikation der nutzbaren Produkte verbreitert werden.

Der vorliegende Bericht basiert auf einen Vortrag beim Deutsch - Russischen Experten Meeting „Waldbiomasse: Möglichkeiten zur Produktion alternativer Kraftstoffe“ am 26.09.2006 in Jekaterinenburg, Russland, organisiert vom Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg und von der Bezirksregierung der Svetlovsker Region.

Синтетическое топливо из биомассы

Эдмунд Генрих (Edmund Henrich), Клаус Раффелт (Klaus Raffelt)
Исследовательский центр г. Карлсруэ (Германия),
Институт технической химии. Отдел химико-физических процессов

ОБОБЩЕНИЕ

В Исследовательском центре г. Карлсруэ ведется разработка новой технологии производства топлива и химических веществ из биомассы. Сопутствующими продуктами при этом являются электроэнергия, пар высокого давления и тепловая энергия. Ключевым компонентом технологии является крупногабаритный прямоточный газификатор высокого давления с функцией жидкого шлакоудаления, который из поддающейся перекачке горячей суспензии биомассы преобразует бессмольный и почти не содержащий метана (CH₄) сырой синтез-газ. Подготовка таких видов биомассы как древесина или солома для газификации в прямоточном газификаторе происходит посредством разжижения методом быстрого пиролиза без доступа воздуха при температуре 500° С. При этом выделяется большое количество полукоксовой смолы и подсмольной воды, в которые зашламывают небольшое количество полукокса в виде порошка. При этом образуются поддающаяся перекачке суспензия или вязкие пасты с большой плотностью. Образующийся при пиролизе газ содержит около 10% биоэнергии и сгорается для выработки необходимой для процесса теплоэнергии. Компактные суспензии или пасты поддаются обработке, хранению и транспортировке гораздо проще, чем исходная биомасса. Предварительно подогретые суспензии могут быть перекачаны в газификатор высокого давления без применения сложных с технической точки зрения переходных шлюзов и там пневматически распыляются вместе с горячим кислородом с помощью специальных форсунок. Высокое давление газификатора на уровне высшем, чем уровень давления при синтезе, делает излишним технически сложный процесс компрессии синтез-газа и облегчает его очищение.

Суспензии биомассы имеют в 10 раз больше энергической концентрации чем исходная биомасса и могут без больших затрат, для последующих газификации и синтеза из многих децентрализованных установок, например по железной дороге, перевозиться в более рентабельно эксплуатируемую крупную установку. Технология по получению высококачественных синтетических топлив уже на протяжении многих лет успешно, в техническом смысле, используется на установках CTL и GTL (англ.: coal to liquids / gas to liquids) фирм SASOL и SHELL, производственная мощность которых достигает уровня миллионов тонн в год. На установках BTL (англ.: biomass to liquid) к различным видам биосырья должны быть приспособлены прежде всего начальные стадии процесса. После получения чистого синтез-газа процессы синтеза и переработки продуктов синтеза в последних ступенях установки XTL (G-, C-, BTL) практически одинаковые.

Благодаря применению широкого ассортимента исходных материалов значительно улучшаются распределение загрузки, универсальность и экономичность установок. Исходные материалы ни в коем случае не ограничиваются биомассой. Пригодными являются все поддающиеся перекачке и пневматически распыляемые шламы из биомассы, ископаемых видов топлива или

органических отходов, а также из любых смесей с теплотой сгорания более 10 МДж/кг. Посредством интегрирования газификатора в целостный комплекс установок химической промышленности предоставляется возможность диверсификации пригодных продуктов.

1. Введение

1.1. Обеспечение энергией население земного шара: Если спектр первичной энергии, употребляемой в целом мире, как показано на рис. 1, и далее будет на 80% состоять из ископаемых видов топлива [FIS 06], то все известные и экономически целесообразные месторождения нефти и газа будут постепенно исчерпаны уже в течение этого столетия. Быстрый рост населения земного шара примерно до 9-ти миллиардов человек до 2050 года и связанное с этим удваивание потребленности энергии от 12 Гтнэ сегодня до 24 Гтнэ приведет к тому, что уже в следующем веке будут исчерпаны также и запасы угля. Поэтому в течение этого столетия методы разработки возобновляемых и практически неисчерпаемых источников энергии должны достичь технической зрелости. Это неизбежное изменение в обеспечении энергией населения требует много времени, денежных средств и инновативных идей. Решением этой задачи вовремя без возникновения кризисов способны справиться только развитые индустриальные страны, обладающие необходимым научным потенциалом и финансовыми средствами.

Рис. 1

Первичная энергия – Распределение на 2000 год

Горючие ископаемые ~ 78 %

Резервы ~ 160 Гтнэ

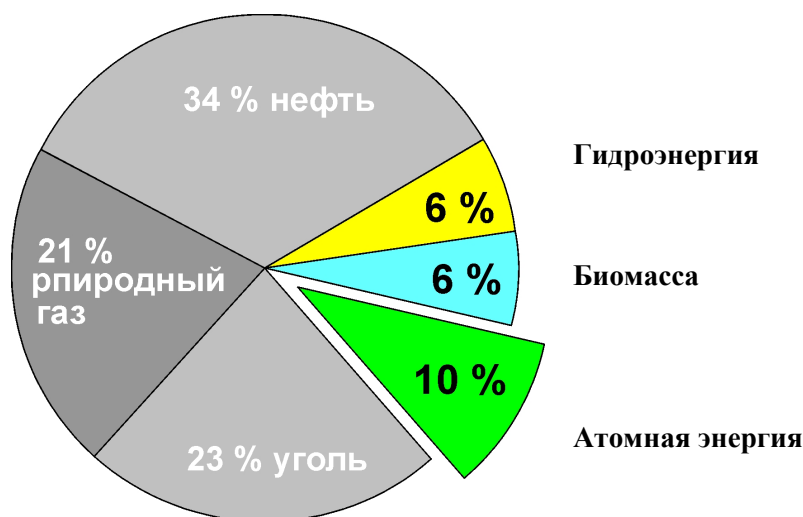
Потребление ~ 3,4 Гтнэ/г

Резервы ~ 160 Гтнэ

Потребление ~ 2,2 Гтнэ/г

Резервы ~ 800 Гтнэ

Потребление ~ 2,4 Гтнэ/г

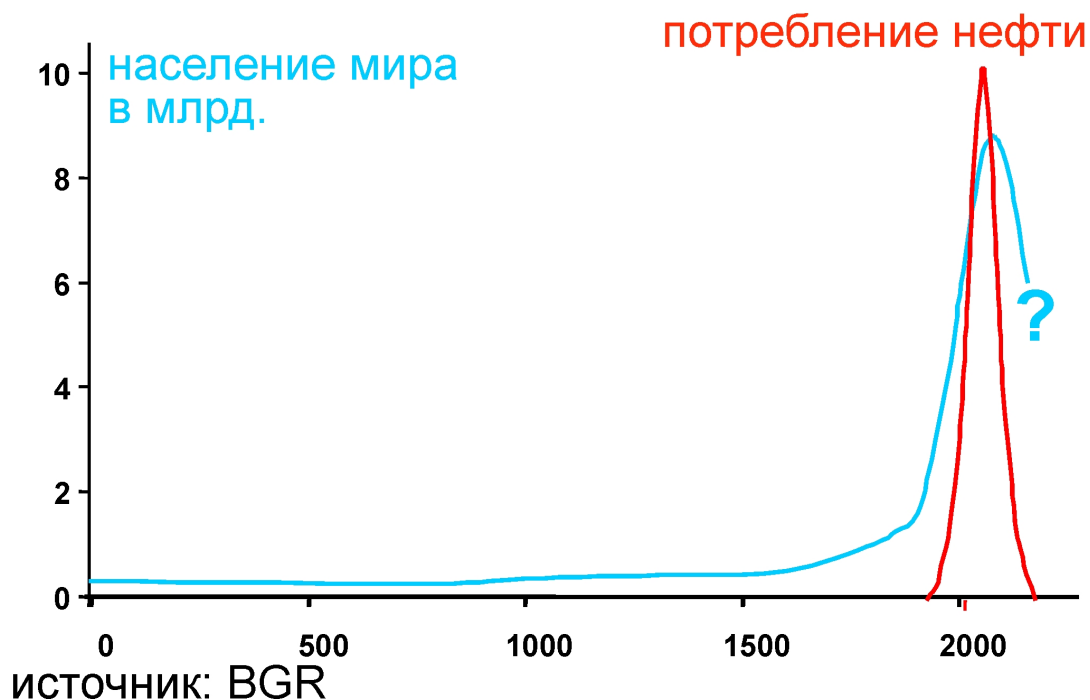


Удвоение с ~ 10 сегодня до ~ 20 Гтнэ/г через 50 - 100 лет

1 тнэ (тонна нефт. эквивалента) = 42 ГДж, 1 КВтт (терм.) = 0.375 КВтт (электр.)

Рис.2

Нефтяная эра на протяжении > 2000 лет



Энергитические кризисы могут вызвать экономические кризисы и даже стать причиной войн. Грузопассажирский транспорт – будь то сухопутный, водный или воздушный – почти полностью зависит от нефтепродуктов. Исключением является электрифицированная железная дорога. Уже недостаточное обеспечение нефтью может произвести массивное влияние на мировую торговлю и привести к краху мировой экономики. В качестве долгосрочной перспективы ожидается, что развивающиеся страны преодолеют свой демографический рост точно так же, как и индустриальные страны, и, таким образом, количество населения, а вместе с ним и потребление энергии, достигнув к концу столетия максимальной отметки, снова упадут на более низкий уровень, как показано на рис. 2. Нынешняя «потребительская оргия ископаемых» очевидно напрямую связана с численностью населения Земли.

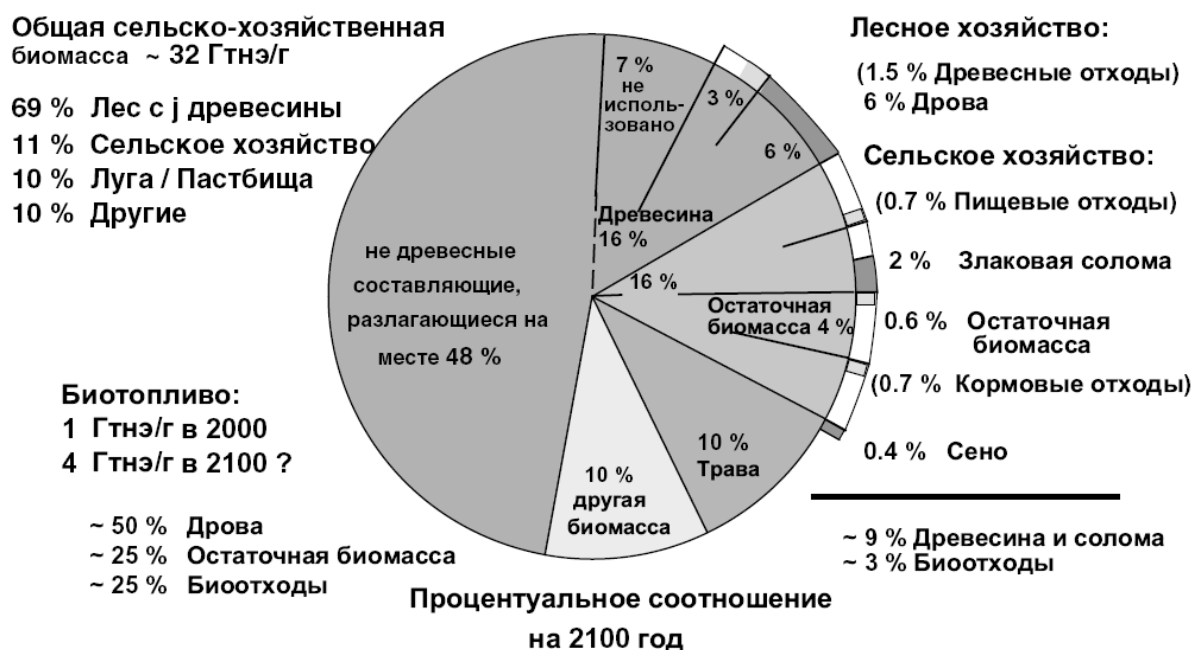
1.2. Энергитический потенциал биомассы: Всего лишь 200 лет назад биомасса являлась главным источником энергии для одного миллиарда жителей земного шара. Сегодня в 2009 году годовая доля биомассы, как и раньше, составляет примерно 1 Гтнэ, но только 10% от общего количества первичной энергии, используемой 6,7 миллиарда человек. Один Гтнэ составляет примерно 3% от снимаемой годовой аграрной биомассы. Еще примерно 3% аграрной биомассы используется человеком для собственного питания и корма домашних животных в виде соодержающих в себе жиров, углеводов и белочков в полевых культурах. Примерно 2% биомассы составляет древесина, используемая как главный материал органического происхождения.

Мы поддерживаем идею, что с правильной организацией органические отходов от сельских, лесных и перерабатывающих хозяйств использование биомассы как поставщика энергии можно увеличить в 4 раза по сравнению с нынешним показателем. Причем, не вступая в конкуренцию

за посевные площади с приоритетным производством продуктов питания и кормовых средств, или, не занимаясь хищнической эксплуатацией земли. Таким образом в будущем, несмотря на удваивание потребления энергии до 20 – 25 Гтнэ/г, за счет биомассы смогла бы покрываться весьма значительная доля – порядка 20% – используемой первичной энергии, т. е., она составила бы 4 Гтнэ в год. В густонаселенной Европе с ее высоким потреблением теплоэнергии в зоне умеренного климата возможный вклад биомассы в обеспечение энергией составит скорее около 10%. Производство и возможные пути использования аграрной биомассы в мире (показаны на рис. 3). Богатые жирами, углеводами и белком полевые культуры составляют приблизительно половину сельскохозяйственного урожая. Остальная биомасса в виде лигноцеллюлозы, получаемая от аграрного сектора, – главным образом злаковая солома – может быть использована, по крайней мере частично, как возобновляемый источник углерода или для производства энергии. В регионах мира с перепроизводством продуктов питания и кормовых средств, например в США и в Европе, вполне возможно устройство специальных сырьевых или энергетических плантаций.

Рис. 3

Производство и распределение сельскохозяйственной биомассы



С энергетической инфраструктурой, которая на данный момент имеется в распоряжении, в среднем преобразуется лишь 1/3 первичной энергии в требуемую полезную энергию. Вполне допустимо, что при необходимом переходе от ископаемых видов энергоносителей к возобновляемым коренным образом изменится также и структура нашего энергоснабжения, что в свою очередь позволит вдвое уменьшить потребность в первичной энергии за счет удвоения КПД используемой энергии. Во всем мире все еще наблюдается повышение урожайности (в расчете с гектара) за счет более перспективных методов возделывания земли и выращивания растений. Это позволило бы высвободить землю под энергоплантацию. По этим причинам вполне допустимо увеличение доли биомассы в энергоснабжении, вплоть до покрытия ею

половины всей потребности в энергии. Такие концепции, как например энергетическое хозяйство на базе биоводорода и топливных элементов, находятся в стадии обсуждения [ТЕТ 2005].

1.3. Конкурирующие виды использования биомассы: Использование биомассы в качестве продуктов питания и корма имеет приоритетное значение. Затем по своей значимости следуют: прямое использование древесины в качестве важнейшего органического материала, древесной целлюлозы – для изготовления бумаги и картона, промышленных сортов растений (напр. хлопка) для производства текстиля, каучука для производства резины и т. д.. Кроме того, биомасса используется также в качестве сырья в энергетике и химическом производстве. В химической промышленности больше всего используется процесс синтеза для производства высококомплексных – часто хиральных – молекул в рамках изготовления биологически активных веществ или их предварительных продуктов. Чтобы дать оценку потенциального объема биомассы, которая может быть использована для производства топлива, следует принять во внимание и оценить конкуренцию применения биомассы на рынке производства тепла, электроэнергии, химических веществ и топлива в целом. На рынке производства органических химикалий и топлива использование биомассы как единственный возобновляемый источник углерода будет долгосрочно играть главнейшую роль. Источниками электроэнергии и тепла могут служить практически и все остальные возобновляемые виды энергии:

- На традиционном рынке **низкотемпературной тепловой и электроэнергии** жидкое топливо или природный газ (которые, в свою очередь, снова высвободятся для производства горючего, по крайней мере в переходном периоде) могут быть заменены отоплением на древесной, стружечной или брикетной основе или же заменены ТЭЦ, переоборудованной в небольшие установки с помощью простых и известных технологий, а также благодаря умеренным инвестициям.

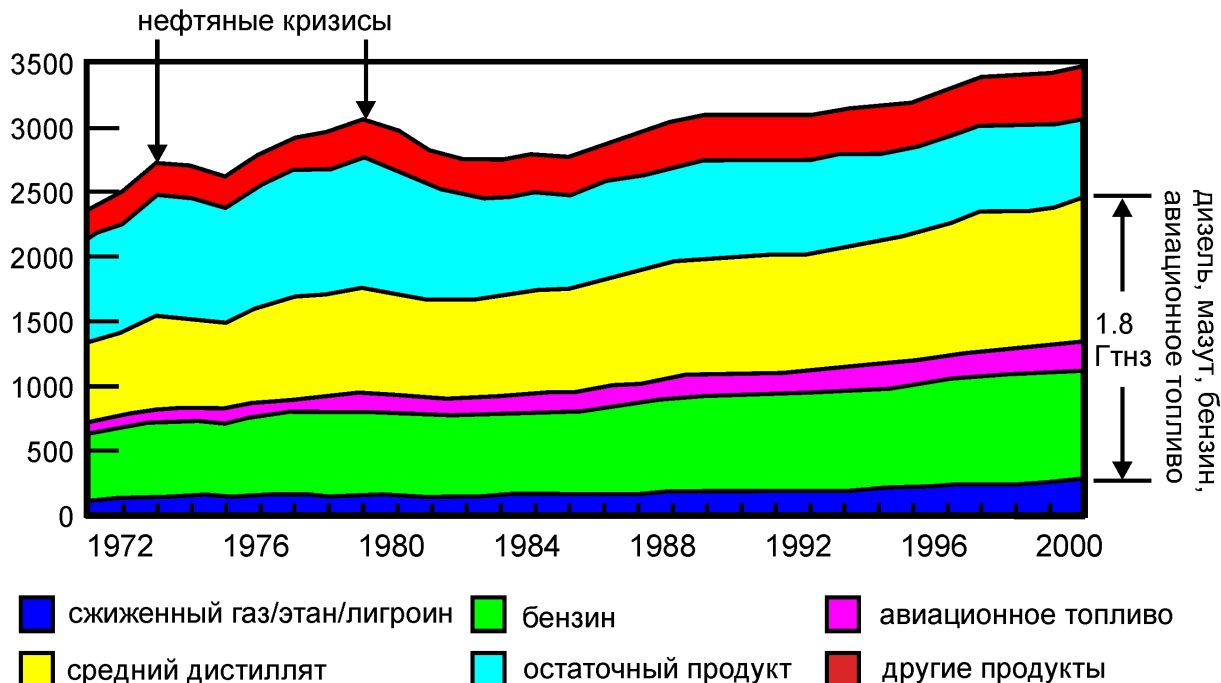
- В производстве цемента, кирпича, керамики и стекла используется **высокотемпературная производственная теплоэнергия**. При **пирометаллургической переработке руды** (в частности, железной) требуется добавление углерода в качестве восстановителя. В этих важных отраслях промышленности необходима долгосрочная замена невозобновляемых ископаемых видов топлива биомассой или другими энергоносителями. Сегодня уже электротепловая энергия используется для выплавки стали и варки стекла.

- Для производства **органических химических продуктов** – прежде всего массового производства искусственных материалов, таких как полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS) и т. д. – в настоящее время требуется примерно 0,4 Гтнэ в год, в основном нефти. Даже при увеличении органического химического производства в два или три раза данный объем углерода может в будущем также вырабатываться из биомассы.

- **Актуальная потребность в топливе составляет около 2 Гтнэ в год**. Для производства этого объема топлива из биомассы путем газификации и **синтеза Фишера-Тропша (FT)** потребуются общий, превышающий производство продуктов питания и материалов, объем биомассы порядка ~ 4 Гтнэ в год, сбор которой постоянно возможен без хищнической эксплуатации земли. Такое количество обусловлено тем, что энергетический выход при синтезе по Фишеру-

Рис. 4

Мировая переработка нефти в Мт/г



источник: IEA statistics

Тропшу составляет лишь около 50%. Однако на практике, исходя из описанной выше конкуренции использования, можно предположить, что для производства топлива скорее всего будет использована лишь половина потенциального урожая биомассы. Если к синтез-газу из биомассы еще раз добавить примерно одинаковое количество энергии в виде водорода (H_2), вместо того, чтобы превращать часть монооксида углерода (CO) в водород (H_2) путем внутреннего преобразования при помощи сменной реакции (см. таб. 4), то почти двойное количество биоуглерода превращается в топливо. Похожего эффекта можно добиться также путем газификации метана (CH_4) или угля, например, в виде биогаза, вместо использования дорогостоящего электролитического водорода [BEN 00]. В случае производства H_2 путем газификации угля было бы возможно простое отделение образовавшейся CO_2 и ее запрессовывание в глубокие подземные формации с целью предотвращения глобального увеличения температуры.

1.4. Древесина и солома: „Древесина“ и „солома“ служат здесь лишь синонимами для медленно- и быстро-растущей лингоцеллюлозы с содержанием золы ниже 2 масс. % или с высоким содержанием золы (состав: $\sim 1/2$ целлюлозы, $\sim 1/4$ гемицеллюлозы, $\sim 1/4$ лигнина). Элементарный состав СНО сухой и не содержащей золы лингоцеллюлозы в древесине и соломе почти не отличается и в среднем выражается суммарной формулой $C_6H_9O_4$ (теплотворность на единицу формулы ок. 2923 кДж). Для грубого представления элементарный состав соответствует смеси из примерно 50% от общего веса углерода и 50% от общего веса „воды“: $C_6H_8O_4$.

Древесина без коры является достаточно чистым топливом с характерным низким содержанием золы порядка 1% и ниже. В отличие от нее быстрорастущая аграрная биомасса, как, например, злаковая солома или сено, содержащая от 5 до 15% золы, обычно богатую кремневой кислотой, а также калием, хлором и азотом в количествах колеблющихся около 1%. Эти вещества неорганического происхождения требуются как составные биокатализаторных систем для более быстрого клеточного обмена. Более высокое содержание минералов и гетероатомов (напр. азот (N)) поэтому также характерно для быстрорастущих водных растений и животных. Высокое содержание золы и гетероатомов указывает также на более высокую потребность в удобрении при возделывании растений и технических затрат при обработке. Технологии сжигания и газификации этих видов биотоплива, высокосольных и имеющих высокое количество гетероатомов и по этой причине термически менее ценных, не так хорошо развиты, как технологии сжигания и газификации древесины. Можно выделить следующие специфические технические проблемы при термохимической обработке соломы и соломоподобных продуктов:

- Калий способен снизить температуру смягчения золы частично до значений ниже 700° С, что повышает риск зашлаковывания реакторов сжигания и газификации.
- Хлор выделяется прежде всего в виде соляной кислоты (HCl) и является причиной коррозий в газообрабатывающих установках, утомления катализаторов, а также образования токсичных, полихлорированных дибензодиоксинов и фуранов при неподходящих условиях сгорания.
- Возрастающая скорость испарения (летучесть) солей щелочных металлов при достижении температур выше 600° С приводит к отложениям, коррозии и смещениям в процессе газообработки.
- Зола и другие загрязнения усложняют со-сгорание и со-газификацию.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ВТЛ (biomass to liquid), примененной в Исследовательском центре г. Карлсруэ

2.1. Типы газификаторов [HIG 03]: Распространенные типы газификаторов для твердых веществ представлены на рис. 5. В связи с газификацией биомассы часто рассматривается вопрос о применении газификаторов со стационарным слоем и вихревых газификаторов. Недостатком использования данных типов газификаторов для синтеза является высокое содержание смол и метана (CH₄) в неочищенном синтез-газе, которое обусловлено технологией процесса и желаемыми низкими температурами газификации в пределах 800–1000° С. Для осуществления синтеза необходимо проведение основательной очистки неочищенного синтез-газа от смолы, однако такая очистка является сложной с технической точки зрения и еще не разработано удовлетворительное техническое решение данного процесса. В отношении газификаторов со стационарным слоем топлива и вихревых газификаторов еще не решены технические проблемы, связанные с их конструктивным исполнением для использования в режиме очень высоких давлений и с увеличением масштаба для достижения теплопроизводительности от сгорания топлива, измеряемой в ГВт. Выделение золы, плавящейся при низких температурах, при сгорании, например, ячменной или овсяной соломы приводит к склеиванию материала слоя, и после аккумуляции в течение некоторого времени к ликвидации кипящего слоя.

Характерной чертой технологии переработки биомассы BTL, примененной в Исследовательском центре (ИЦ FZK) г. Карлсруэ, является **специальный прямоточный газификатор высокого давления типа GSP** (GSP газоперерабатывающий комбинат «Schwarze Pumpe»). Прямоточные газификаторы обладают следующими общими преимуществами: они

- поставляют неочищенный синтез-газ, практически не содержащий смол и содержащий минимальное количество метана;
- достигают высокой конверсии углерода свыше 99% в обычном режиме работы;
- могут быть просто конструктивно видоизменены для работы в режиме высоких давлений;
- особенно при режиме работы под давлением могут быть сконструированы с расчетом на высокую пропускную способность с достижением теплопроизводительности от сгорания топлива, измеряемой в ГВт;
- „всеядны“ и предназначены для использования с широким спектром самых разнообразных видов топлива: биомассы и ископаемых. В этих газификаторах может быть газифицирован любой вид топлива, поддающийся перекачке и распылению, и обладающий теплотой сгорания >10 МДж/кг; в соответствующем образом сконструированной горелке – даже несколько различных потоков топлива одновременно.

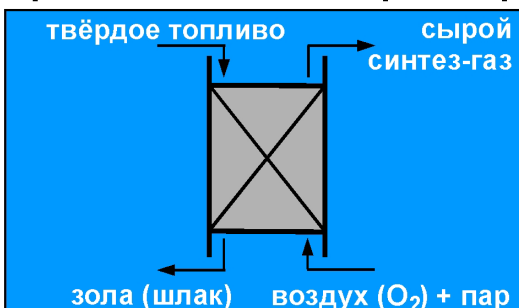
2.2. Технологии прямоточной газификации: Недостаток прямоточной газификации по сравнению с газификаторами со стационарным слоем топлива и вихревыми газификаторами заключается в несколько более сложной процедуре подготовки биомассы. Могут быть использованы только горючие газы, жидкости, пыли и шламы (суспензированные пыли) с теплотой сгорания выше 10 МДж/кг. Поэтому биомасса сначала должна быть приведена в подобную форму. Для применения метода BTL на данный момент исследуются прямоточные технологии, указанные в Таблице 1. Существенные различия технологий заключаются в способе подготовки биомассы. Ниже следует их краткое описание.

Фирма CHOREN [WOL 01/1, WOL 01/2, WOL 02, WOL 00, Alt 03, RUD 04]: Грубо измельченная биомасса – например, древесная стружка – загружается в так называемый низкотемпературный газификатор, и при 4–5 бар посредством частичного сгорания с кислородом (автотермический пиролиз) нагревается там примерно до 500° С и, таким образом, распадается в течение нескольких сотен секунд на кокс, газ и смоляной пар. Газ и пар подаются без охлаждения в прямоточный газификатор и газифицируются в нем при том же давлении с кислородом, при 1300–1500° С выше точки плавления шлака. Путем вдувания распыленного пиролиз-кокса горячий неочищенный синтез-газ охлаждается химически до 1000–900° С, посредством эндотермической газификации кокса. Таким химическим охлаждением высокотемпературная теплоэнергия преобразуется обратно в химическую энергию. Непреобразованный кокс задерживается при еще более низкой температуре и отводится назад к основной горелке, в пиролизный газ.

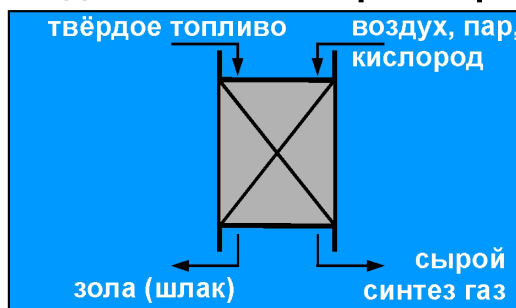
Рис. 5

Типы газификаторов для твёрдых веществ со стационарным слоем топлива

противоточный газификатор

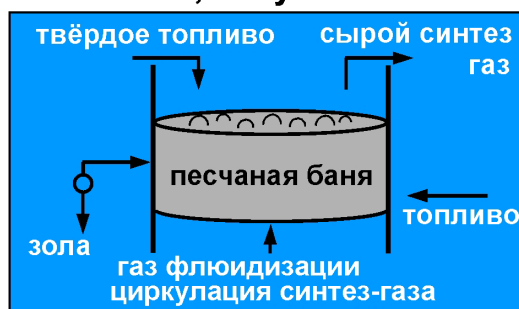


одноточный газификатор

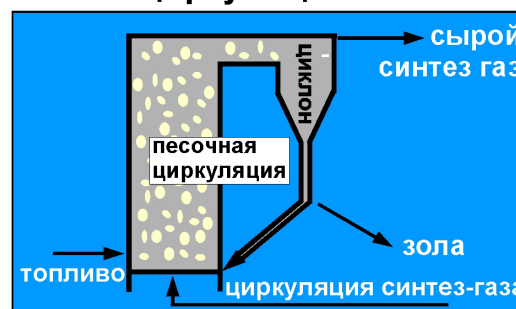


вихревой

вскипание, взбулькивание

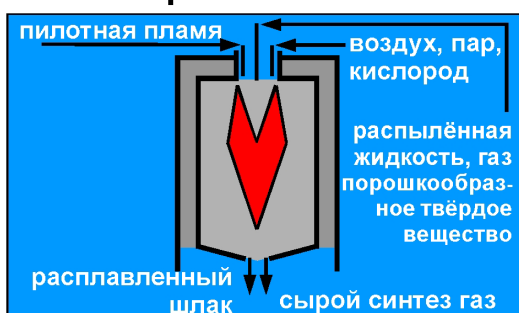


циркуляция



прямоточный

прямоточный



шлаковая баня

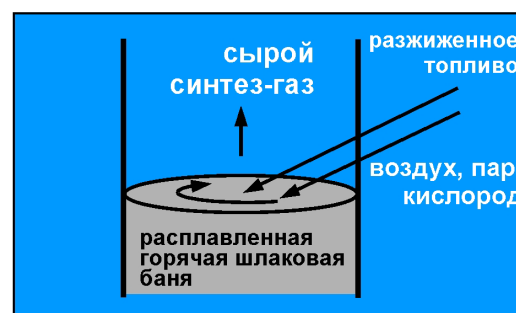


Табл. 1

Прямоточный газогенератор для биомассы

Преимущества: полная конверсия, обессмоленный синтез-газ, малое содержание CH_4 , высокая производительность
Недостатки: дорогостоящая предварительная обработка биомассы

Разработчик	Исходное сырье	Газогенератор	Предварительн.обработка
CHOREN (DE)	горячие пиролизные газы, химич. охлажд. пылевидным коксом	30 бар, 1300+°C (β- установка) охлажд. до ~ 900°C	интегрированный, централизованный, автотерм. пиролиз под давлением
CHEMREC (SW)	сконцентрированная черная щелочь	~ 30 бар, 950°C	интегрированный в производство целлюлозы
FZK (DE)	все биосуспензии (из пиролизн. масла и пиролизного пылевидного кокса)	~ 80 бар, 1200°C (опытно-произв. 26 бар)	быстрый пиролиз децентрализованный или централизованный
ECN (NL)	пылевидный кокс	~ 80 бар, 1200°C	“Torrefaction“ децентрализованный или централизованный

по методу производства синтез-газа GTL-, CTL- и BTL- установки одинаковы

До сих пор было опубликовано мало информации о данном круговороте кокса и возможном образовании метана при низкой температуре, и также о других технических подробностях. Из-за низкого давления газификатора (для биомассы не существуют достаточно надежных шлюзов высокого давления) перед синтезом (FTS – синтез Фишера-Тропша 10–40 бар, $\text{CH}_3\text{OH} \geq 50$ бар, DME (диметиловый эфир) > 50 бар) необходимо применение сложного компрессора синтез-газа. Из-за непосредственной подачи газа и смоляного пара пиролиз (низкотемпературная газификация) и прямоточная газификация должны проводиться в одном и том же месте, так что биомасса должна доставляться туда напрямую. Таким образом, большие и рентабельные установки обременяются высокими транспортными расходами.

Нидерландский энергетический центр ECN (Energy Center of the Netherlands)

При этом методе, благодаря «высушиванию» лигноцеллюлоза, как древесина или солома, становится хрупкой так, что она после этого может быть перемолота в порошок, который, с помощью так называемого «аэрозольного транспорта», переносится из кипящего слоя в прямоточный газификатор высокого давления. Из-за низкой плотности засыпки для высокопористого пиролиз-кокса при высоком давлении требуется большое количество газа для транспорта. Под „высушиванием“ подразумевается медленный низкотемпературный пиролиз при температуре ниже 300° С, таким образом, не достигается экзотермическая стадия пиролиза (возможно уже начиная с 270° С [WIN 81]) и теплота сгорания сохраняется в «поджаренном», гидрофобном продукте на $\geq 90\%$. До сих пор не проводились никаких опытов по газификации распыленного, высушенного кокса в полупромышленном масштабе.

Фирма CHEMREC (Швеция): Метод фирмы CHEMREC является частью процесса изготовления целлюлозы из древесины и предназначен специально для „черной щелочи“ из фабрик по производству целлюлозы и не разрабатывается для общего применения. В будущем рекуперация варочных химикалий для древесины должна производиться не посредством сгорания, а преимущественно посредством газификации. Концентрированная черная щелочь перекачивается в виде жидкости в газификатор с 25 бар и там распыляется с кислородом (O_2) при температуре в $1000^\circ C$ и газифицируется. Этот метод подобный методу FZK, однако, доля неорганического твердого вещества значительно выше. Подробности могут быть найдены в описаниях этого метода в литературе. [ЕКВ 04]

Исследовательский центр в г. Карлсруэ (ИЦ FZK) [Hen 02, 03, 04, 06]: Эта концепция является центральным пунктом данной статьи и в дальнейшем описывается в качестве примера и для других прямоточных технологий. Используемым материалом является сухая (желательно $< 10\% H_2O$), мелко измельченная (< 3 мм) лигноцеллюлоза, как, например, древесина или солома. Ее сначала разжижают путем ускоренного пиролиза. Небольшое количество кокса в, как правило, вдвое большей массе конденсата из полукоксовой смолы и подсмольной воды может быть преобразовано в перекачиваемую суспензию. Суспензии из кокса / конденсата или более вязкие пасты обладают высокой плотностью и могут просто храниться и перевозиться по железной дороге на большие расстояния до рентабельно эксплуатируемых, крупногабаритных центральных установок переработки синтез-газа. С технической точки зрения суспензии могут очень просто подаваться в прямоточный газификатор с высоким давлением и пневматически распыляться там при помощи специальных форсунок с кислородом и полностью газифицироваться. Существенная характерная черта технологии FZK – это **перекачиваемые и пневматически распыляемые биосуспензии** в качестве исходной смеси для прямоточных газификаторов с высоким давлением.

Газификатор с оболочкой с водяным охлаждением типа GSP (см. рис. 6) предназначен в особенности для видов топлива с высоким содержанием золы и соли [SIN 94, SIN 02]. Он был разработан 25 лет назад Немецким институтом топлива DBI (г. Фрейберг) для среднегерманского соляного бурого угля. На комбинате „Schwarze Pumpe“ (в наст. время Sustec, Центр по переработке вторсырья) с 1987 года успешно осуществляется эксплуатация газификатора типа GSP мощностью в 130 МВт (см. рис. 7) [SEI 00]. Цилиндрическая реакционная камера снабжена газонепроницаемой мембранной стенкой, охлаждаемой, находящейся под давлением, горячей водой с температурой в $\sim 250^\circ C$. Внутренняя поверхность мембранной стенки защищена от коррозии и эрозии тонким, примерно в 1 см толщиной, медленно стекающим шлаковым слоем. Это позволяет осуществлять эксплуатацию в течение длительного периода времени, исчисляющегося многими годами. Низкая теплоемкость тонкой мембранной стенки позволяет производить запуск и остановку в течение короткого времени, а также осуществлять быструю остановку без вреда для газификатора. Благодаря быстрому реагированию газификатора, можно быстро изменять процесс газификации в зависимости от изменений в процессе плавления золы, которые могут возникнуть при применении различных видов биомассы, органических отходов и ископаемых видов топлива. При применении крупногабаритных газификаторов с мощностью несколько сотен МВт возможно пренебрегать высокими потерями тепла оболочки в размере $0,1 - 0,2$ МВт/м².

2.3. Особые качества технологии: Помимо вышеуказанных общих особенностей прямоточного газификатора типа GSP технология ИЦ FZK отличается от прочих следующим комплексом особых качеств:

Загрузка предварительно подогретых **суспензий или паст из продуктов пиролиза биомассы**. Благодаря предварительному подогреву уменьшается степень вязкости и, тем самым, повышается пригодность для перекачки и для распыления. Кроме того, благодаря этому, увеличивается выход синтез-газа и уменьшается потребленность кислорода.

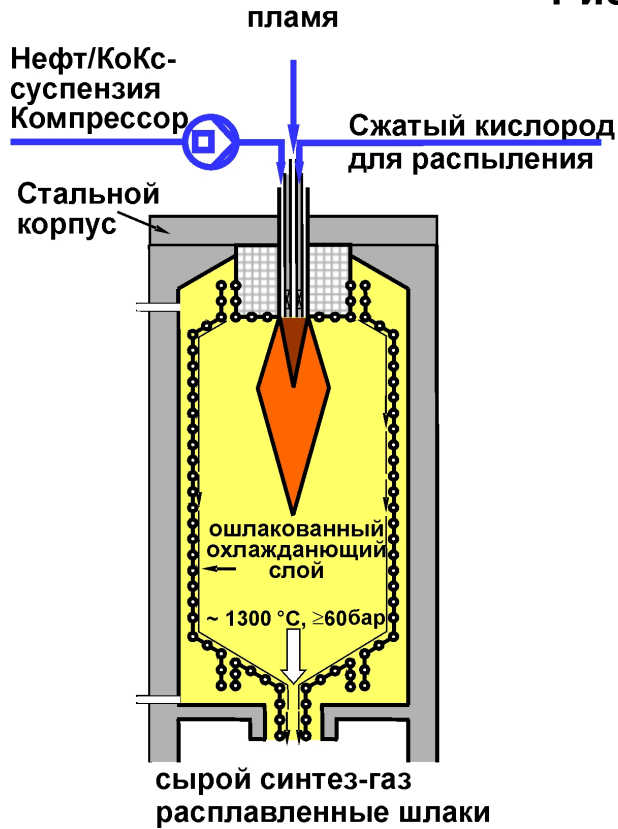
С технической точки зрения при помощи специальных насосов легко осуществима **перекачка суспензий в газификатор с высоким давлением**. В противоположность этому, с технической точки зрения было бы очень сложно проводить введение.

Особенность: Оболочка с водяным охлаждением под давлением ~ 250 °С рыхлого порошка биомассы или порошка биококса, путем периодического повышения и понижения давления в шлюзовых камерах, в особенности при высоком давлении в газификаторе. Благодаря преобразованию биомассы в **компактные суспензии или пасты** с концентрацией энергии, превышающей таковую исходной биомассы почти в десять раз, достигается упрощение и удешевление не только шлюзования в газификатор но и **хранение и транспорт на большие расстояния**. Тем самым, большая часть операций многоступенчатого процесса производства топлива может быть произведена в **крупногабаритной установке**, работающей более рентабельно. Не только размер установки с объемом продукции на уровне Мт в год сравним с новыми установками GTL, но и технические операции после получения чистого синтез-газа аналогичны, так что, здесь уже имеется промышленный опыт.

- **Высокие давления в газификаторе немного выше давления синтеза;** например, для метанола ≥ 50 бар, для синтеза Фишера-Тропша $> 10\text{--}40$ бар и т.д. Высокие давления в газификаторе выгодны, так как **отпадает необходимость** сложной с технической точки зрения **промежуточной компрессии синтез-газа и упрощается подготовка синтез-газа**. В противоположном случае подготовка синтез-газа состоялась бы из очистки низкого и очистки высокого давления, причем для промежуточного компрессора необходима была бы предварительная очистка при нежелательном низком давлении. При высоких давлениях повышается скорость реакции и возможно получить **полную конверсию углерода даже при низких температурах в газификаторе, т.е. с меньшим расходом кислорода**.

- Низкие,насколько это возможно, **температуры газификации для полной конверсии углерода** без ограничения слишком высокой степенью вязкости шлаков. Это достигается путем подбора подходящих **компонентов исходной реакционной смеси с дополнительной характеристикой процесса плавления золы** или путем минеральных добавок. Температура плавления шлаков может быть установлена на таком низком уровне (примерно $\leq 1200^\circ\text{C}$), что становится нецелесообразным сложное с технической точки зрения охлаждение с помощью коксовой пыли. **Без химического охлаждения** до температуры в $\leq 1000^\circ\text{C}$ уменьшается степень риска повторного загрязнения сингаза смолой и CH_4 , что могло бы частично свести на нет преимущества прямоточной газификации.

Рис. 6



GSP-Тип газификатора

GSP - газокombинат "Schwarze Pumpe"

Пламя горелки направлено вниз

Газификация посредством O₂
без разбавления N₂

Высокое давление, ~ 50 - 100 бар,
превышает давление синтеза !

Высокая температура ~ 1200 °C,
превышает точку плавления
золы, жидкие шлаки

продолжительность процесса
несколько секунд,
полная конверсия углерода

Рис. 7

130 Мватт(терм.) GSP - Газификатор

в применении с 1988 на газокombинате „Schwarze Pumpe“, Саксония, Германия



- Пневматическое **распыление предварительно подогретых биосуспензий с помощью** предварительно подогретого технического (~ 95-98 об.%) **кислорода**.

- **Эксплуатация различного ассортимента суспензий** путем повышения качества всевозможных суспензий, паст, жидкостей и т.д., а также горючих порошков путем аэрозольного транспорта [SIN 94] для одновременного использования в газификаторе. С целью достижения оптимальной загрузки, большой газификатор должен быть доведен до «всеядности» в отношении множества различных видов применяемых веществ. Возможна их одновременная подача в крупную горелку.

2.4. Размер установки: Чем больше установки по производству горючего или химикалий, тем рентабельнее они могут работать. Самым важным фактором, наряду со стоимостью биомассы, является размер инвестиций в новую установку. Типичный показатель уменьшения затрат в отношении подобных установок составляет примерно 0,7, т. е. размер специфических инвестиций в новую, в десять раз большую установку сокращается наполовину. Поэтому целью является строительство как можно более крупных, в разумных пределах, установок по переработке биомассы при учете ее особенностей. К особенностям биомассы относится распространение на большой площади. Транспорт на большие расстояния к крупногабаритной центральной установке приводит, из-за низкой степени плотности (например, кipy соломы злаковых культур ~ 100–200 кг/м³), к высоким затратам и сложностям в сфере логистики (см. стат. б).

3. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

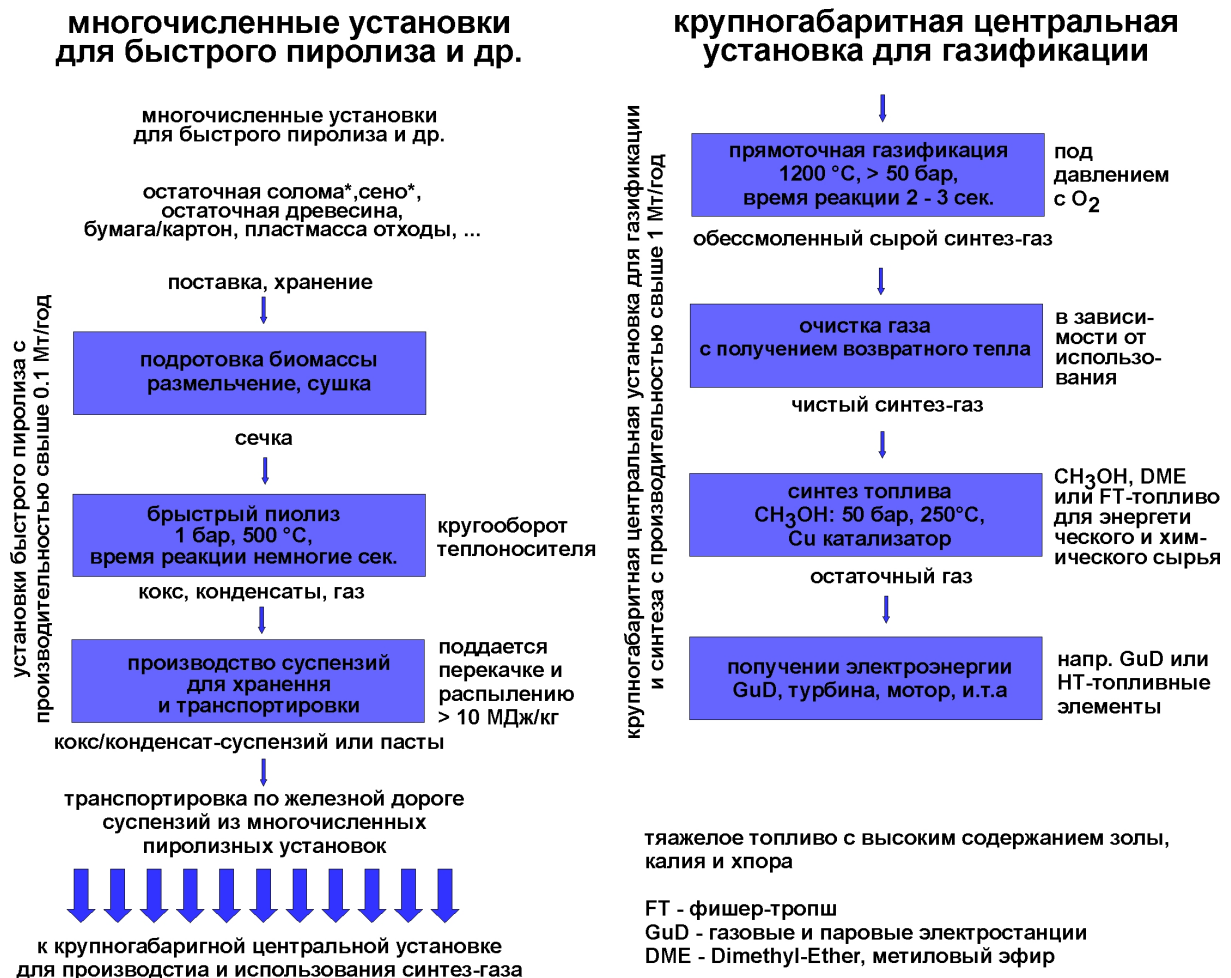
Технология переработки биомассы BTL, примененная ИЦ FZK, уже была неоднократно описана в деталях в [HEN 02-1, HEN 03-1, 03-2, HEN 04-1, 04-2, 04-3, HEN 06]. На рис. 8 показан ход процесса, далее следует его краткое описание.

3.1. Подготовка биомассы и ускоренный пиролиз: Сначала сухая биомасса – древесина или солома – грубо размельчается с помощью соломорезки, а затем мелко размалывается (< 3 мм) в молотковой дробилке. Чем хрупче и суше биомасса, тем меньше потребность в энергии для размельчения. Для ускоренного пиролиза в двухшнековом смесевом реакторе под давлением без доступа воздуха при температуре около 500° С в соотношении 5-50:1 миллиметровые частицы биомассы смешиваются с теплоносителем – горячим механически флюидизированным песком или круглой стальной дробью. При ускоренном пиролизе [PYNE] нагревание, непосредственная пиролитическая трансформация частиц биомассы, а также конденсация пиролизных паров происходят в течение нескольких секунд [BRI 00, BRI 02]. При этом от 40 до 70% выходящего продукта составляют конденсаты (пиролизное масло, крит. точка ≥ 100 ° С + подсмоляная вода (к. т. ≥ 0 ° С)) и от 15 до 35% – содержащий золу пиролизный кокс. Остальная доля приходится на неконденсирующийся пиролизный газ, больше всего CO₂, CO и CH₄, H₂ и C2-4 алканы и алкены, теплота сгорания которого может быть использована либо отдельно, либо в совокупности с образующимся коксом для нагрева теплоносителя, а также для сушки и предварительного нагрева исходных продуктов химической реакции [HEN 04-3]. Высокий выход конденсата и низкий выход кокса и газа являются типичными для ускоренного пиролиза при температуре около 500° С.

3.2. Производство пригодных для перекачки суспензий из пиролизного масла и пиролизного кокса: Хрупкий и тонкий пиролизный кокс размалывается, и по возможности его большая весовая доля (при высокзолных видах топлива до 40%) суспензируется в пиролизном масле так, что образуется пригодная для перекачки масса. Так как в данном случае пиролизное масло не используется, как это обычно принято, непосредственно в качестве жидкого топлива или горючего, то необходимость во всяких трудоемких и дорогостоящих подготовительных процессах первичной обработки и очистки отпадает. При этом уделяется большое внимание к пригодности массы к перекачке, так и ее способность к хранению и безопасному транспорту. Не пригодные для перекачки формы, как например, пропитавшиеся смолой крупы кокса, транспортируются с помощью шнеков и перевозятся в силосные бункеры. Плотность энергии данных суспензий, паст и крупы в соотношении к их объему на порядок выше чем плотность энергии прессованной кипы соломы, и соответствует 50–60% плотности энергии жидкого топлива, тем самым делая ее выгодной для транспортировки и хранения [RAF 04].

Рис. 8

2-ступенчатый BTL (biomass to liquid) концепт исследовательского центра FZK (BTL2)



3.3. Центральная газификация суспензий в прямоточном газификаторе высокого давления:

Масляно/коксовые суспензии или их предварительные формы, как пасты и крупички транспортируются по недорогой железной дороге из децентрализованной пиролизной установки к центральной установке с прямоточным газификатором. При оптимально созданных условиях под давлением до 100 бар и температуре колеблющейся в пределах 1200°C, суспензии преобразовываются в синтез-газ, не содержащий смол и содержащую только малую концентрацию метана (< 1% от общ. объема) [SIN 04, HEN 04-4]. Высокая температура и высокое давление способствуют полной ($\geq 99\%$) и быстрой (в течение всего нескольких секунд) конверсии. При этом из золы образуется шлаковый слой, защищающий внутреннюю стенку газификатора от коррозии. Необходимое установленное для последующего синтеза высокое давление ускоряет газификацию, позволяя использовать сравнительно компактные установки [SIN 94, 02, 04]. При этом образуется сырой синтез-газ который очищается и кондиционируется для дальнейшего применения.

3.4. Очистка и кондиционирование синтез-газа [WIN 81]: Очистка и кондиционирование сырого синтез-газа осуществляются немного выше уровня давления в процессе синтеза. Это делает излишним энергоемкую промежуточную компрессию очищенного синтез-газа до синтеза топлива или химических реактивов и тем самым позволяет обойтись без дорогостоящих систем перемещения тепла. При простом применении синтез-газа в качестве топливного или восстановительного газа, как правило, необходима лишь его грубая очистка. Расходы увеличиваются в случае производства из него электроэнергии в газовых двигателях, турбинах или на парогазотурбинных установках. До начала процесса химического синтеза исходный синтез-газ подвергается тщательной предварительной очистке от частиц шлака и сажи, конденсируемых смол, солей щелочных металлов, H_2S , COS , CS_2 , HCl , NH_3 , HCN и т. д. до уровня част./млрд., чтобы предотвратить утомление чувствительных высокоселективных синтез-катализаторов.

3.5. Использование синтез-газа [WIN 81]: Очищенный и кондиционированный синтез-газ подвергается синтезу. Почти все виды синтеза осуществляются с уменьшением объема и поэтому под давлением: синтез Фишера-Тропша, синтез метанола, диметилэфира, метана и др.. Только производство H_2 посредством сменной реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ осуществляется в независимости от давления. В качестве рациональных путей получения синтез-топлива в данном случае рассматривается процесс синтеза Фишера-Тропша [SCH 04, WEN 96] и синтез метанола [LIE 04, SKR 94, WEN 96]. Химический механизм процесса синтеза топлива по Фишеру-Тропшу предусматривает преимущественно линейных углеводородов. Спектр продуктов углеводородов, полученных в результате данного процесса, простирается от метана и жидких газов, бензина фракций C5 – C9 и дизеля C10 – C20 до парафина C100 и определяется посредством выбора параметров давления и температуры, а также типа реактора и используемых катализаторов. Как правило, данный процесс протекает при температуре 200–350° C под давлением от 15 до 40 бар. Парафины C25+ с помощью гидрокрекинга также могут быть преобразованы в дизельные дистилляты.

Примечание: К сожалению, имеющаяся на сегодня литература по реакциям синтез-газа не дает упорядоченного наглядного представления, в особенности это касается литературы по процессу синтеза Фишера-Тропша и синтезу метанола. Обзор материала по данным темам можно найти в

таких учебных пособиях, как [ТНО 97], руководствах и справочных пособиях [ERT 97], а также в обзорных статьях, таких как [WEN 96]. Самым распространенным методом техники предварительной очистки синтез-газа до синтеза является метод Rectisol, практикуемый на протяжении многих лет. При этом, как правило, путем двухступенчатой физической очистки с использованием охлажденного до -50°C метанола газ очищается от веществ с высокой температурой кипения (т. е. от всех загрязнений) до уровня част/ млрд., тем самым предотвращается утомление высокоселективных и чувствительных синтез-катализаторов. Только такие компоненты синтез-газа с низкой температурой кипения, как CO , H_2 и N_2 , являющиеся труднорастворимыми, проходят очистку. После десорбции загрязнений загруженный метанол возвращается для последующего применения. Метод Rectisol хотя и высокоэффективен и опробован, но из-за необходимой холодопроизводительности является довольно сложным и дорогостоящим. Поэтому большое число альтернативных методов, еще не опробованных в промышленном применении, находится в процессе разработки. Более подробную информацию по этой теме можно получить в обзорной литературе [WEN 96, ERT 97, WIN 81] и интернете.

4. УРОВЕНЬ РАЗРАБОТОК И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

4.1. Подготовка биомассы

Уровень разработок: Существующие методы для накопления, транспорта и хранения различных видов биомассы были проанализированы и выбраны подходящие технологии. Важным применяемым сырьем, энергетический потенциал которого до сегодняшнего дня практически не использовался, является избыточная солома различных злаков – приблизительно половина всей снятой соломы – а также щепа от заготовки ствольной древесины. Освоение этой еще доступной, относительно недорогой, но высокозольной остаточной биомассы является важной, но не единственной целью. Малозольная древесина без коры, в общем, поддается намного проще обработке, но в Германии ее количество не достаточно для производства топлива из-за других применений. Даже общий в Германии теоретически возможный объем снятой древесины $70 \text{ Мм}^3/\text{год}$ или $40 \text{ Мт}/\text{год}$ древесины, не содержащей соли и воду, дал бы только ок. 7 Мт топлива, что соответствует 12% потребления.

Экспериментально были исследованы измельчение, сушка и нагрев различного используемого сырья. Ранее упор ставился на двухступенчатое измельчение злаковой соломы в соломорезке с последующим растиранием стеблевых узлов в молотковой дробилке. Стеблевые узлы составляют около 5% от веса соломы и препятствуют из-за своих размеров быстрому нагреванию в процессе быстрого пиролиза. Время нагрева пропорционально квадрату толщины материала. Молотковая дробилка может использоваться также для размельчения древесной стружки до $< 3 \text{ мм}$.

Результаты испытаний: Мероприятия по подготовке различных исходных продуктов химической реакции различаются особенно сильно уже в начале всего процесса. Методы хранения, сушки, измельчения и нагрева должны быть поэтому экспериментально испытаны и в каждом случае подобраны в зависимости от особых свойств исходных продуктов.

Полученная из злаковой соломы (пшеницы, ржи, риса) тонкая сечка, длиной около 1 см, шириной в несколько миллиметров и вследствие малой толщины стенок < 0,5 мм очень хорошо подходит для быстрого пиролиза. Дальнейшее измельчение не имеет смысла, т. к. толщина стенок не изменяется и поэтому практически не увеличивается удельная поверхность.

4.2. Быстрый пиролиз: На сегодняшний день быстрый пиролиз является наиболее простым методом разжижения лигноцеллюлозы, как, например, древесина и солома. Разработки по этой тематике были начаты после нефтяного кризиса в 1973 году в Канаде [SCO 82, 83, 84, 99] с целью переработки сухой древесины в жидкое, так называемое пиролизное масло, которое должно было заменить мазут и топливо для моторов и турбин. Различные типы реакторов, разработанных для быстрого пиролиза, представлены на рис. 9. Фирма Red Arrows эксплуатирует 2 т/ч-реакторы с циркулирующим двойным кипящим слоем для быстрого пиролиза древесины в искусственное котильное средство и специальные химикалии [см. в интернете ENSYN]. Три коммерческие установки для получения пиролизного масла запускаются на данный момент в эксплуатацию: Bio-oil проекты фирмы DYNAMOTIVE в Вест Лорне и в Гуэлфе (Канада) – вихревые реакторы, имеющие расходы биомассы 4 и 8 т/ч [см. в интернете: Dynamotive]; и 2 т/ч - реактор с ротирующим конусом фирмы BTG (Энскеде, Нидерланды) в Малайзии.

Уровень разработок: Следующий обзор ограничивается двухшнековым или смесевым реактором LR, использующийся для быстрого пиролиза в ИЦ FZK. Смесевой реактор LR (LR-Lurgi-Ruhrgas) является единственным быстро-пиролизным реактором, который уже работал в промышленном масштабе, но для других целей. Он был разработан фирмой Лурги, Франкфурт, в 50-х годах и применяется с тех пор в индустрии для быстрого пиролиза различных исходных веществ [WEI 00, RAM 81]. Сначала он использовался как коксовик (Flash-Coker) для получения городского газа из угля. После того, как природный газ стал передаваться по газопроводу, установки были заморожены. В последствии реакторы LR применялись как песковые крекинг-установки («Sand-Cracker») в получении олефина из нефти. Новое применение смесевых реакторов LR касается пиролиза смоляных песков, битуминозного сланца и отходов нефтеперерабатывающей отрасли.

Впервые, для быстрого пиролиза исходного продукта биомассы, как сечки соломы, реактор был модифицирован и испытан Исследовательским центром FZK в г. Карлсруэ. К тому же в ИЦ FZK при финансовой поддержке Министерства питания и сельскохозяйственных регионов (MELR) федеральной земли Баден-Вюртемберг в предварительных испытаниях были установлены расчетные параметры реактора и параметры реакции и вещества. Кроме того, была построена постоянно работающая испытательная установка смесевого реактора со спаренным шнеком с максимальной пропускной способностью в 20 кг/ч. На рис. 10 слева изображена установка во время возведения. Центральная часть установки представляет собой пятисотградусный кругооборот песка, посредством ковшового элеватора и нагревателя. Данная система была хороша в экспериментах быстрого пиролиза биомассы как и классические методы на рис. 9. В настоящее время проводятся успешные испытания с применением стальной дробью вместо песка. Таким образом были повышены КПД и пропускная способность установки.

Для испытания пиролиза была использована не только опытно-производственная установка (англ.: PDU - Process Development Unit) в 20 кг/ч в FZK, но и PDU со смесевым реактором LR с

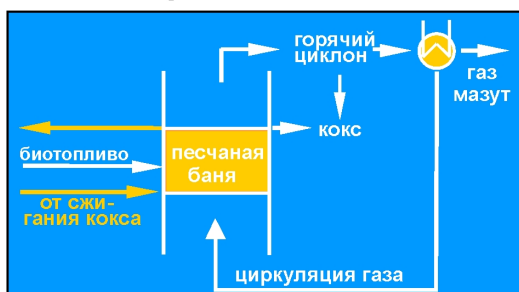
пропускной способностью от 3 до 5 кг/ч в фирме LURGI-LENTJES (Франкфурт; см. рис. 10 справа). С помощью этой установки уже на протяжении 20-ти лет определяются расчетные и эксплуатационные параметры для крупногабаритных коммерческих установок. В отличие от установки FZK эта установка содержит в кругообороте песка пневматический подъемник на горячем горючем газе для подачи и нагрева. Этот цикл теплоносителя – открытый.

Рис. 9

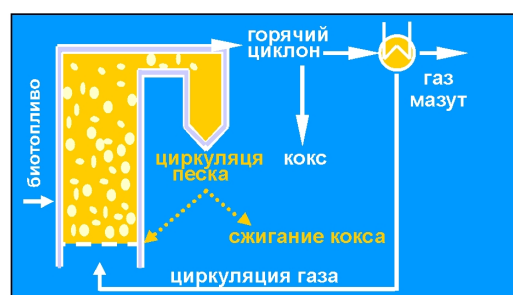
Типы реакторов для быстрого пиролиза глубокий кипящий слой с псевдооживленным газом

циркуляция теплоносителя с внешним нагревателем

стационарный кипящий слой



циркулирующий кипящий слой



механически псевдооживленный плоский кипящий слой

вращающийся конус

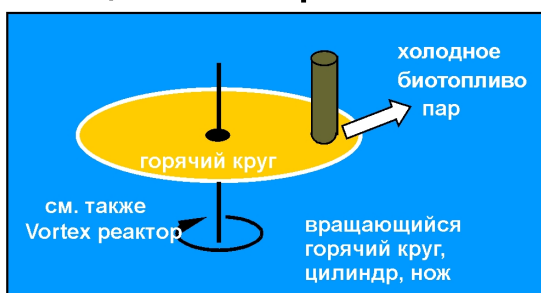


смесевой реактор ЛР

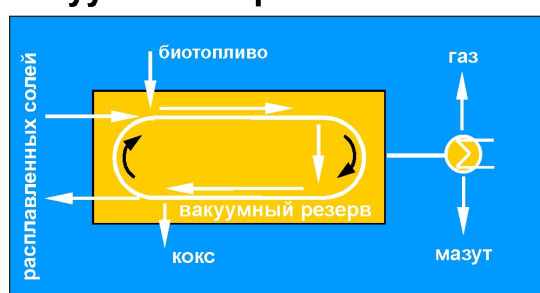


контактный нагреватель без теплоносителя

абляционный пиролиз



вакуумный пиролиз



Результаты испытаний: На обеих опытно-производственных установках (PDU) испытания быстрого пиролиза проводились на сухой соломенной сечке, твердых и мягких древесных опилках и отрубях. Сечка и древесные опилки с содержанием влаги < 10% подавались при комнатной температуре в смеситель. Песок или часто шарики стали с диаметром 1,5 мм, как теплоноситель, подавались при максимальной температуре 600° С. Соотношения теплоносителя к биомассе были изменены в процессе испытаний с 50-ти до 5-ти. При начале пиролиза объемное соотношение обычно равняется 1. Из-за большей плотности засыпки, массовый поток стальных шариков выше в 3 раза. Порошковый пиролизный кокс выносился потоками пиролизных газов и паров и, непосредственно после выхода из реактора, большая часть отделялась при 500° С в горячем сепараторе- циклоне. Пары сепарировались либо с помощью одноступенчатой конденсации при комнатной температуре посредством впрыскивания охлажденного пиролизного конденсата, либо конденсация проходила в два этапа: сначала при температуре около 100° С конденсировалась густая, черная полукоксовая смола и затем при 20° С или ниже жидкая, коричневая, так называемая „подсмольная вода“.

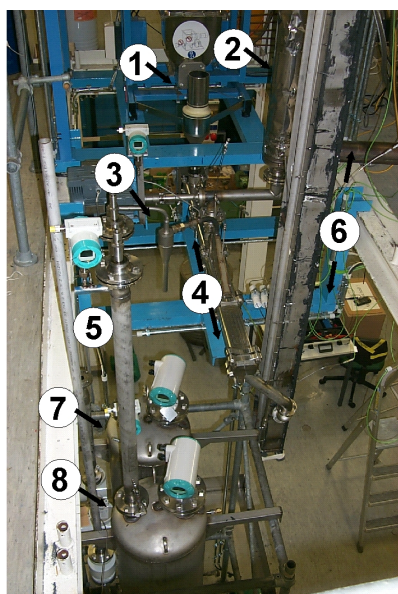
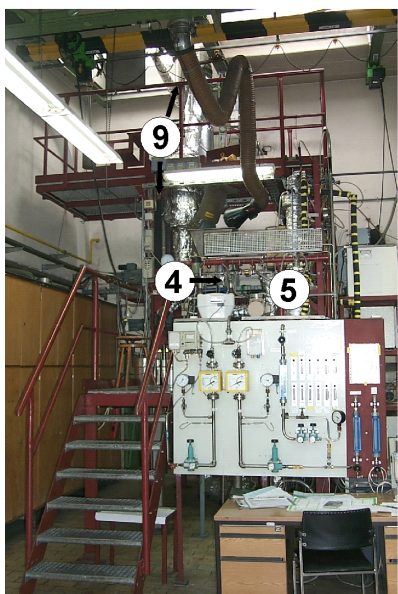


Рис. 10

Опытно-производственные установки быстрого пиролиза с LR - реактором

- 1 измельчённая соломаб погача на весы
- 2 обогреватель песка
- 3 циклон
- 4 двухвинтовой реактор

циркуляция песка: ковшовый элеватор
 биомасса - пропускная способность 3 кг/ч
 FZK, карлсруе, германия



- 5 холодильник и конденсатор
- 6 ковшовый элеватор
- 7 конденсаторый бак 1
- 8 конденсаторый бак 2
- 9 пневматическая подача песка

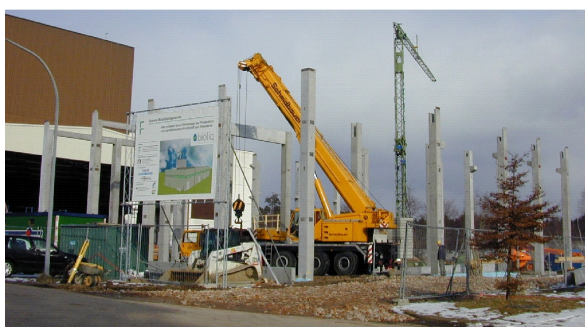
циркуляция песка: пневматическая подача
 биомасса - пропускная способность 10 кг/ч
 LURGI, франкфурт, германия

Одноступенчатым конденсатам свойственно, особенно при применении соломы, непосредственное выделение тяжелой смолы; двухступенчатые смоляные и водяные конденсаты напротив гораздо стабильней и, следовательно, легче в использовании. Некоторые смоляные конденсаты, в особенности древесные, застывают в пастообразную массу уже при температурах, превышающих комнатные.

Выход твердых, жидких и газообразных продуктов быстрого пиролиза представлен на рис. 13. На выход сильнее всего влияет содержание золы. Выход кокса из древесины составляет $15 \pm 5\%$. При медленном же пиролизе, как например, при получении древесного угля, типичный выход кокса составляет свыше 30–35%. При использовании соломы, к коксу добавляется не только большая часть золы: первичные пары конденсации частично разлагаются каталитически на большой внутренней поверхности высокопористого кокса на дополнительные кокс и газ. Поэтому с повышением содержания золы вместе с долей кокса увеличивается и доля газа с приблизительно 15 % до более 20 % весового содержания. Одновременно снижается доля конденсата с практически 70% при использовании древесины до $< 50\%$ весового содержания при высокзолной рисовой соломе. При полном расчете на обезвоженную и беззолную лигноцеллюлозу можно получить из древесины около 70 % конденсата и соответственно около 15–16% кокса и газа; из высокзолной соломы ~ 50% конденсата и соответственно 24–25% кокса и газа. Из древесины добывается в сравнимых количествах полукоксая смола и богатая уксусной кислотой подсмоляная вода..

Рис. 11 + 12 (справа)

Опытно-производственные установки "BIOLIQ" в карлсруе



ВИД С ЮГО-ЗАПАДА



общий вид

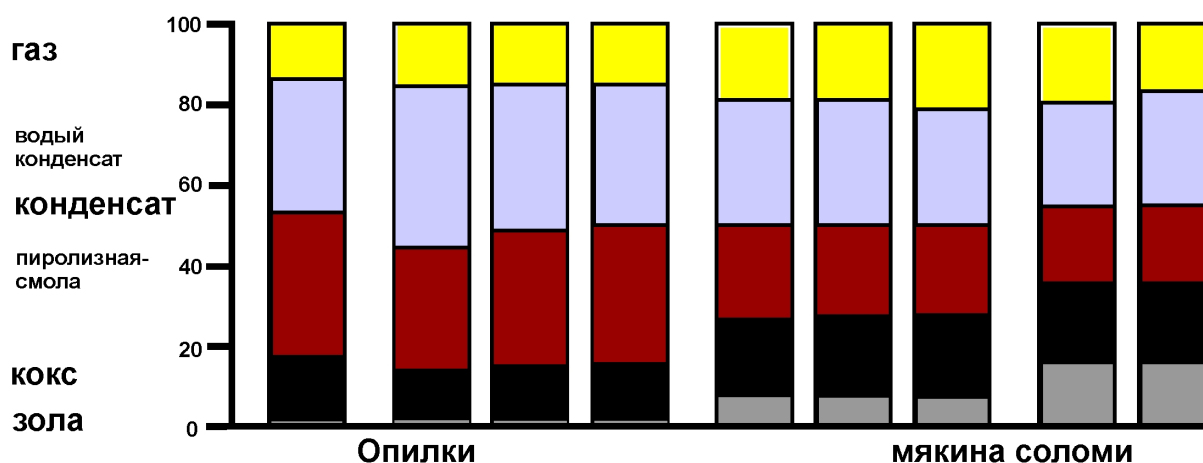
быстрый пиролиз
март 2006

При использовании высокозольной соломы более чувствительные и нестабильные соединения СНО в смоле разлагаются на поверхности золы и кокса определенно быстрее, и следственно, количество полукоксовой смолы снижается. Доля воды состоит как из изначальной влаги, так и из воды, образующейся дополнительно в количестве от 10 до 15% веса исходной обезвоженной и беззольной лигноцеллюлозы вследствие пиролизных реакций. Типичные количества и состав газов, полученных из древесины и соломы в результате быстрого пиролиза, представлены на рис. 14. Главной составляющей являются СО и СО₂. Малые количества Н₂, СН₄ и легких углеводов дают однако около половины теплоты сгорания, вторая же половина получается за счет СО. Не указан азот, высвобождаемый из содержащегося в биомассе белка (протеин = N % от общего веса x 6.25) в форме аммиака или попадающий из вентиляционных отверстий как N₂;

Рис. 13

Выход продуктов быстрого пиролиза в смесевом реакторе LR для древесины и соломы

атмосферное давление, ~500 °С, соотношение смеси песок/биомасса 5-10, время реакции 2-3 сек.



	ель	бук	озимая пшеница	египетский рис
зола	1.0 %	0.8 %	7.4 %	15.7 %
вода	8.9 %	6.5 %	7.7 %	8.0 %
теплотворность	16.2 МДж/кг	16.2 МДж/кг	14.6 МДж/кг	12.0 МДж/кг

он может составлять несколько процентов от пиролизного газа. При использовании высокоазотной биомассы карбоновые кислоты в конденсатах пиролиза нейтрализуются NH₃, значение pH повышается с около 3 до 7 и выше. В общем, теплота сгорания пиролизных газов соответствует приблизительно 10% теплоты сгорания биомассы. Хотя при использовании соломы количество пиролизного газа за счет увеличения в два раза доли СО₂ резко повышается, теплотворность СО и углеводорода остается практически неизменной. Это означает, что хотя в результате быстрого пиролиза соломы и достигается значительная потеря веса на 20% и больше, соответствующей потери теплоты сгорания не происходит, что является преимуществом для затем последующей газификации суспензии.

Рис. 14

Выход и состав пиролизного газа в м³ или молей на кг из исходного обезвоженного и беззольного материала

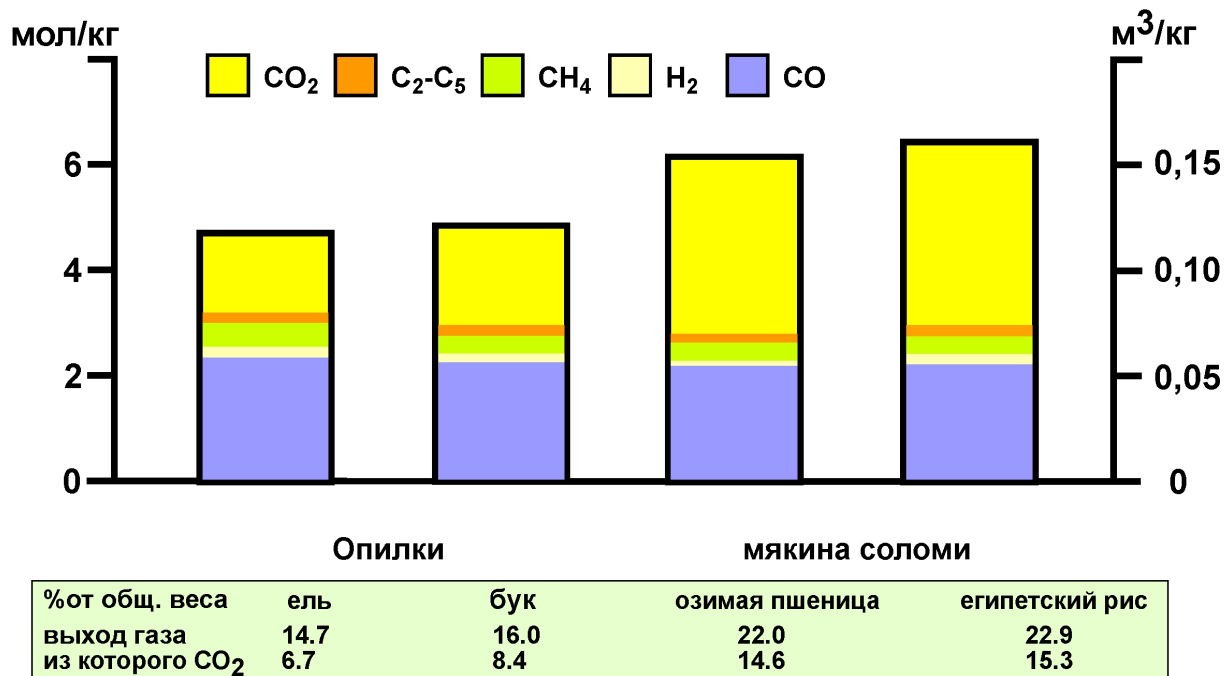


табл. 2

Базисная модель по предсказанию выхода продуктов быстрого пиролиза

массовый выход продуктов пиролиза при 500°C учитывая каталитическое разложение паров смолы

чистая лигноцеллюлоза C ₆ H ₉ O ₄	кокс	органические жидкости	реакционная вода	пиролизный газ	соотношение жидких и твёрдых продуктов
"древесина" (низкое содержание золы < 2%)	16	56	12	16	около 4
"солома" (высокое содержание золы 3-16%)	24	34	18	24	около 2
% выход энергии	39	48		8	
медленный пиролиз	32	12	24	32	около 1
		↓ возрастание парового разложения ↓			
воздушно-сухая солома: 15% воды, 6.5% золы и т.д.	25 (30.5)	28 (34)	27 (33)	20 (24.5)	около 2

Моделирование быстрого пиролиза: Из-за своей сложности, пиролиз нельзя надежно смоделировать на основе детального описания участвующих физико-химических процессов. В результате реакций, не находящихся в равновесии, возникают сотни различных химических соединений. Процентный выход в результате быстрого пиролиза малозольной лигноцеллюлозы (< 3% от общего веса), как например, древесины без коры, и высокозольной, таких как злаковая солома (> 3% от общего веса), сравнен между собой и приведен в Таблице 2 на основе наших экспериментальных результатов в сильно упрощенной форме: При использовании высокозольной лигноцеллюлозы выход кокса, газа и реакционной воды приблизительно в 1,5 раза выше, выход смолы соответственно ниже. Учитывается каталитическое разложение паров смолы на кокс, газ и воду на компонентах золы. При использовании высокозольной лигноцеллюлозы, как солома, выходы энергии в коксе и конденсате сравнимые. Поэтому количество энергии в суспензиях в 2 раза выше, чем в пиролизном масле.

Выводы:

- Холодные опилки мягкой и жесткой древесины, а также соломенная сечка пшеницы и риса с содержанием влаги < 10% были подвергнуты быстрому смешению с песком или дробью стали, а также пиролизу в течении одной или несколько секунд при температуре ~500° С. Такими экспериментами была показана пригодность смесового реактора LR к быстрому пиролизу сухой лигноцеллюлозы.

- При этом выход пиролизных конденсатов также высок, как и у других типов реакторов быстрого пиролиза [BRI 00]. К тому же применение смесовых реакторов LR позволяет использовать, кроме того, энергетические преимущества механического ожожения и имеющегося индустриального опыта из других приложений.

- Рисовая солома подвергается пиролизу также просто, несмотря на высокое содержание золы по сравнению с здешними злаковыми. Выход, очищенный от высокого содержания золы, соответствует выходу из пшеницы.

- Так как при последующей газификации требуется небольшое количество золы для образования шлаковой оболочки в газификаторе, сильно загрязненные частичками кокса и осыпавшимся песком пиролизные конденсаты являются пригодными материалами. Очистка для газификации может не проводиться, упрощая тем самым процесс пиролиза и, следовательно, повышая рентабельность.

- Количество, качество и стабильность конденсата, полученного в результате быстрого пиролиза высокозольной лигноцеллюлозы, такой как солома или сено, являются относительно низкими по сравнению с древесиной, что делает их применение взамен жидкого топлива или топлива для моторов и турбин нерентабельным. В отличие от этого данные продукты еще более низкого качества пригодны для взмучивания коксового порошка для последующего процесса газификации суспензии. Только посредством газификации возможно полноценное использование низкосортной, высокозольной биомассы.

Текущие работы:

- Выявление подходящих производственных условий для всевозможных различных видов биомассы, а также органических отходов, как, например, макулатура и картон.

- На двух различных испытательных установках в лабораторных условиях проверялся и оценивался как пригодность пневматического пескоподъемника (3–5 кг/ч, Lurgi), так и ковшового элеватора в кругообороте теплоносителя (до 20 кг/ч, FZK). Нагревание теплоносителя происходит в обоих случаях за счет горячих горючих газов или в прямом контакте при пневматической подаче или непосредственно через стенку теплообменника в случае использования ковшового элеватора. В качестве альтернативы или дополнения может быть также использована часть пиролизного кокса для энергообеспечения пиролиза.

- Так как поток теплоносителя определяет величина кругооборота песка, рентабельность пиролиза может быть повышена за счет снижения пропорций смеси теплоносителя и биомассы. Ощутимое снижение потребности тепла в пиролизном реакторе может быть достигнуто путем полного высушивания и предварительного нагрева лигноцеллюлозы свыше 100° С. За счет экзотермической области пиролиза в температурном диапазоне между 270°С и 400+°С и подогрева исходной реакционной смеси ожидается непропорционально высокая эффективность, что будет детально исследовано в будущем.

- Жидкие продукты пиролиза отделяются обычно путем одноступенчатой конденсации вследствие смешивания с холодным продуктом без рекуперации тепла. В качестве альтернативы проверяются двух- и многоступенчатые конденсации с рекуперацией тепла и в случае пригодности разрабатываются далее.

- Производство ценных продуктов пиролиза [CZE 04] упрощено посредством многоступенчатой конденсации. Получение и использование таких побочных продуктов в химической индустрии может внести вклад в повышение рентабельности всего процесса.

- Другие методы разжижения биомассы, как, например, гидротермальный пиролиз влажной биомассы (процесс HTU при температурах от 300 до 350° С и давлении от 150 до 200 бар [GOU 90, NAB 02]) должны быть проверены на их пригодность при подготовке биомассы для газификации в прямом потоке под давлением.

- Срочно необходимо накопление опыта с работы опытно-производственной установки быстрого пиролиза. Посредством данной установки должны быть установлены, прежде всего, оптимальные производственные условия и расчетные детали для большой демонстрационной установки. Существует надежда, что на основе уже имеющегося технического производственного опыта можно будет осуществить прыжок от единично разработанной прототипной установки (PDU) с 20 кг/ч до ~10 т/ч демонстрационной установки с одной промежуточной ступенью. На опытно-производственной установке добываются, кроме того, большие количества важных продуктов пиролиза для последующих исследований, целью которых является производство и газификация суспензий и паст, а также обращение с ними.

В ИЦ FZK, фирма Lurgi AG, Франкфурт, только что построила большую пилотную установку с пропускной способностью ~ 500 кг/ч с целью проведения испытаний в более крупном

масштабе. На фотографиях 11 и 12 показана установка. Основной частью установки является реактор LR. Теплоноситель – кварцевый песок с размером 1 мм. Он пневматически перемещается и нагревается до 600° С горячим дымовым газом, образующимся при сгорании пиролизных газов (или природного газа). Предусмотрен пуск установки в конце 2008 года.

Табл. 3

Свойства и состав пиролизного масла

- темнокоричневый конденсат с резким дымным запахом; не смешивается с мазутом; остаточная фракция составляет половину; ~ 20 % осадка пиролизного лигнина при разбавлении с водой.
- Плотность ~1200 кг/м³
- Точка воспламенения 50-60°С
- pH 2 - 3
- Теплотворность ~15 - 20 МДж/кг
- Вязкость ~0.1 Пас, ~ 10 раз меньше при 80 °С
- Точка затвердевания ≤ ~ -20°С
- (плотность энергии на объем ~ 60 % мазута)

Промежуточный состав

- СНО (waf) состав 56, 6, 38 % аналогичен самой биомассе;
- более 100 различных СНО- соединений
- Содержание вода : влажность биомассы + ~14% , Пиролизный лигнин: ~20%
- Органические кислоты (муравьиная, уксусная кислоты и др.) ~10% , Hydroxyacetaldehyde ~10%
- Levoglucosan (+ другие разновидности сахара) ~10% , Фенолы (различные) ~10%

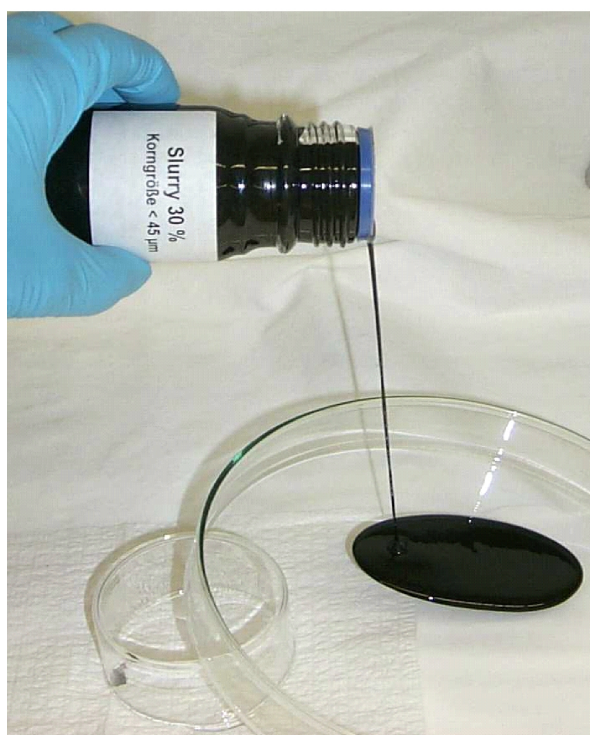
4.3. Получение суспензий и паст из полукоксовой смолы, подсмольной воды и кокса :

Конденсаты являются преимущественно органическими СНО-конденсатами пиролизных паров из установки быстрого пиролиза по тягучести схожими с пищевым растительным маслом. Свойства и состав пиролизного масла из лигноцеллюлозы приведены в Таблице 3. У сухой обезвоженной и беззольной лигноцеллюлозы теплотворность колеблется между 19 и 21 МДж/кг. Такие конденсаты могут смешиваться с водой, а не с жидким топливом. Содержание воды составляет, в зависимости от исходного материала и условий получения, как правило, между ~ 10–15% для полностью обезвоженной и ~ 30% для лигноцеллюлозы с 15% воды. Остальное является смесью из многочисленных веществ органических, кислородосодержащих соединений: карбоновые кислоты, пиролизный лигнин, альдегиды, кетоны, спирт, фенолы и т.д.

Хрупкие **пиролизные коксы** имеют теплотворность между 20 и 32 МДж/кг в зависимости от содержания золы; их можно легко измельчать в мелкозернистый коксовый порошок и смешивать с пиролизным маслом. Во время исследований быстрого пиролиза было установлено, что пиролизный кокс в горячем циклоне после реактора LR с самого начала получается как мелкий порошок. Большинство лабораторных исследований по получению суспензии проводились с пиролизным маслом ($H_u \sim 20$ МДж/кг) и пиролизным коксом ($H_u \sim 31$ МДж/кг) добытыми из древесного угля буковой древесины, полученного коммерческим путем. В лабораторных условиях порошковый древесный кокс уже при комнатных температурах был переведен во взвешенное состояние и, поддающуюся перекачке и хранению суспензию с

собственным содержанием в пиролизном масле до 40% общего веса. На рис. 15 показана текучая при комнатных температурах суспензия с долей твердого вещества 30% от общего веса. Теплопроводность таких высококонцентрированных **суспензий** немного выше, чем у исходной биомассы, так как отсутствуют только пиролизные газы, имеющие более низкую теплопроводность из-за высокого содержания CO_2 . Энергетическая плотность суспензий или паст может составлять в лучшем случае до 65% энергетической плотности жидкого топлива и 24 МДж на литр. Общее количество энергии может составлять до 90% исходной энергии биомассы и, в общем, из-за содержания кокса, значительно выше (до 50%), чем для пиролизного масла. Если газифицируют только пиролизные конденсаты – как часто указано – потеряется энергия кокса для производства сингаза.

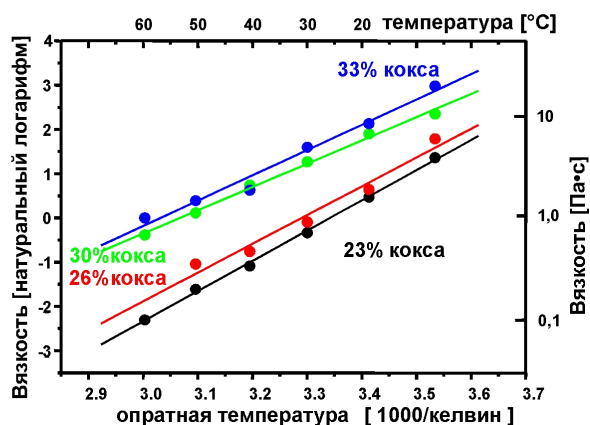
Рис. 15



Вязкость суспензии

- при высоком насыщении твёрдыми примесями до плотности седиментации: несколько Пас при 20°C

- хорошее распыление при < 0.3 Пас



Ассортимент суспензий: Пиролизные масла, получаемые привычным путем конденсации при комнатных или немного высших температурах, часто нестабильны к выделению воды (разделению фаз) из-за высокого содержания воды. **Незаметное образование «скоплений» водной фазы с низкой теплотой сгорания** в сочетании с трудноконтролируемым подводом в камеру газификатора потока, обусловленного массой и топливным объемом, из-за короткой продолжительности протекания процесса в реакторе и вследствие возникающего избытка кислорода может привести к высокому риску взрыва и вызвать самую большую возможную аварию газификатора. Поэтому в целях безопасности необходимо применение стабильных пиролизных конденсатов и суспензий.

Стабильные пиролизные конденсаты проще всего добываются посредством ступенчатой конденсации. При более высокой температуре $\geq 90^\circ \text{C}$ конденсируется «полукоксая смола» с

малым содержанием воды, а в диапазоне комнатных температур в результате получают водный конденсат с низкой теплотой сгорания и с уксусной кислотой в качестве основного органического компонента. В случае двух- или многоступенчатой фракционной конденсации с падающей температурой возможна лучшая рекуперация тепла. В серии испытаний во Фрейберге были газифицированы наряду с уже описанными суспензиями сырой смолы также водные древесноуксусные суспензии со следующими характеристиками: „Древесный уксус“ с 75% содержанием воды, уксусная кислота 12%, тягучесть ~ 1,2 мПа, плотность 1020 кг/м³; на этой базе была получена суспензия древесного уксуса и порошка древесного угля с 26% содержанием коксового порошка и 3% соломенной золы.

Кроме того, были газифицированы также суспензии воды и коксового порошка. Поэтому горелка большого технического газификатора должна быть соответственно оснащена для работы с различным ассортиментом суспензий, чтобы в **мультирежиме** при корректном протекании процесса шлакоудаления и относительно низкой температуре газификации получить высокую конверсию углерода.

В прямоточном газификаторе типа GSP могут использоваться различные материалы, также высокотемпературные жидкости, суспензии и пасты. Единственным условием является возможность подачи и пневматического распыления. С точки зрения безопасности, общая теплотворность должна превышать 10 МДж/кг.

Уровень разработок: В лабораторных условиях из продуктов пиролиза биомассы были получены различные суспензии и пасты порядка граммов и килограммов. Они же были охарактеризованы. В серии испытаний опытно-производственного газификатора фирмы FUTURE ENERGY (в наст. время Siemens Fuel Gasification Technology SFGT, Фрейберг) были получены тонны суспензий из продуктов коммерческого пиролиза букового дерева с целью дальнейшего получения древесного угля, в процессе быстрого пиролиза древесины (фирма DYNAMOTIVE, Канада), а также пиролиза соломы (А. Hornung и др., Отд. термической переработки отходов TAB при FZK) [HOR05]: соответствующие склады для хранения пиролизного масла, древесной смолы, древесного уксуса и порошка из древесного угля во время проведения экспериментов во Фрейберге показаны на рис. 16. Для моделирования процесса плавления шлаков соломы было добавлено 3 масс.% золы соломы. С помощью коллоидного смесителя, используемого в строительном секторе, в лабораторных условиях были получены поддающиеся перекачке суспензии с содержанием твердого вещества свыше 40%; в серии испытаний во Фрейберге были газифицированы партии суспензий с 39% твердого вещества. На фотографии 17 изображен использованный для этих целей коллоидный смеситель. Высокая пористость пиролизного кокса препятствует в данном случае желаемой высокой загрузке твердого вещества, потому что поры, составляющие обычно больше 50% объема кокса, заполняются прежде чем остается достаточное количество жидкости как «смазочный материал» вне коксовых частиц.

Рис. 16

производство суспензий на фирме FUTURE ENERGY, фрейберг



пиролизный конденсат - склад



пылевидный древесный уроль

Результаты испытаний:

- В качестве простого правила при получении текучих суспензий можно считать, что конденсата необходимо в два раза больше, чем кокса. Малозольное древесное топливо дает свыше 70 масс.% конденсата и только до 15 масс.% кокса. Это больше конденсата чем необходимо для получения коксовых суспензий поддающихся перекачке.

- При использовании очень высокозольной, соломообразной биомассы может оставаться небольшой избыток кокса. Избыток кокса из соломы может быть переработан вместе с избытком древесного конденсата. Такой режим также рекомендуется для уменьшения высокой точки плавления шлака древесной золы.

- Преследуется цель получения по возможности высокого содержания коксового порошка или твердого вещества в суспензиях и пастах. Суспензии с 40% коксового порошка были уже получены в лабораторных условиях; в горячем состоянии они все еще хорошо поддаются перекачке. Для хранения и транспорта силосы являются более выгодными и гибкими, так как они заполняются и разгружаются без насосов, с помощью силы тяжести, а также возможно обращение с пастами и крошками.

- Любые жидкие отходы с некоторой теплотой сгорания могут служить процессу получения пульпы из пиролизного коксового порошка, в принципе даже вода.

Рис. 17

Непрерывный коллоидный смеситель производительностью 1 т/ч



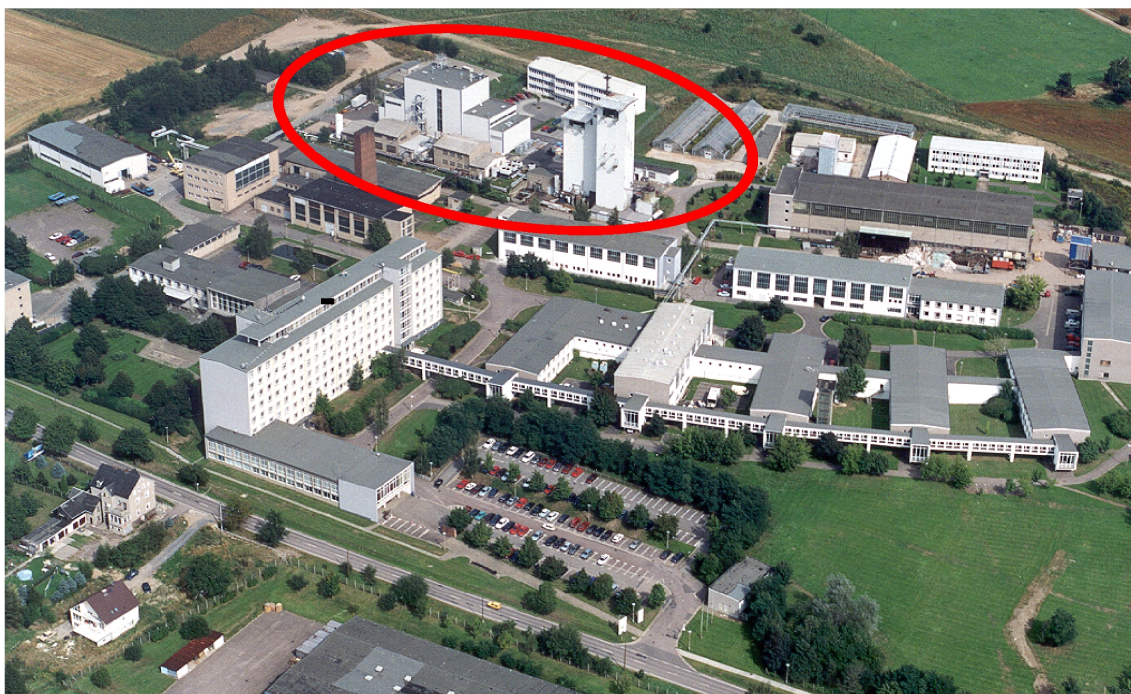
Текущие работы:

- По возможности должны быть квалифицированы многочисленные суспензии и пасты для прямоточной газификации под давлением. Испытание и квалифицирование пригодных рецептур для получения суспензий и паст из различных используемых материалов путем измерения их свойств.
- Исследование различных форм (суспензии, пасты, крошки) на их пригодность к хранению, транспорту и подаче в газификатор для дальнейшего улучшения обращения и надежности.
- Испытание постоянного коллоидного смесителя для достижения максимальной загрузки твердого вещества с содержанием свыше 40% от общего веса перед подачей в газификатор с высоким давлением [RES 00]. Таким образом будет возможна и прямая обработка биомассы, содержащей золу – как, например, рисовой соломы с содержанием 20% золы – без смешения с низкосольной биомассой.
- Чем сильнее могут быть разогреты суспензии за счет отходящего тепла, тем меньше требуется кислорода для процесса газификации. Необходимо выявление свойств суспензии при высоких температурах под давлением для оценки термической кратковременной стабильности при предварительном нагревании.

4.4. Испытания прамоточной газификации с жидким шлакоудалением

Уровень разработок: Решающим новым шагом FZK в процессе ВТЛ является эффективная прамоточная газификация под давлением высокозольных, концентрированных суспензий из пиролизных продуктов биомассы. Принципиальная реализуемость этого технического концепта была доказана впервые на прамоточном газификаторе от 3 до 5 МВт фирмы FUTURE ENERGY во Фрейберге (Саксония, в наст. время Siemens FGT) [HEN 02-2]. На рис. 18 и 19 показаны положение фирмы и фотография газификатора от 3 до 5 МВт в опытно-производственных установках. В четырех сериях испытаний были газифицированы свыше 40 тонн различных суспензий биомассы с пропускной способностью от 0,35 до 0,6 т/ч (3 МВт терм). Суспензии получают посредством суспендирования 20% до 36% мелко измельченного древесного угля ($H_u = 31$ до 32 МДж/кг) или кокса соломы ($H_o = 25 - 26$ МДж/кг) в различных конденсатах: древесная смола ($H_u = 19$ МДж/кг), древесный уксус (теплотворность ~ 2 МДж/кг) [BRO 73], пиролизный конденсат из соломы ($H_o = 6 - 7$ МДж/кг) [HOR 04]. Для получения на внутренних стенках газификатора характерного для соломы отложения шлаков были дополнительно добавлены 3% золы соломы (из 3 МВт ТЭЦ с обращением соломой в г. Шкелен (Schkölen)) и 0,3% KCl. Вместе с коксовой золой выходит, в общем, около 4% золы с точкой плавления под 1200°C . Теплотворность суспензий находилась в области от 10 до 25 МДж/кг.

Рис. 18
Технологический центр во Фрейберге



фирма Siemens Fuel Gasification Technology, бывший FUTURE ENERGY
Конверсионная опытно производственная установка по Noell, бывший
DBI, (DBI - Немецкий топливный институт)

Суспензии подавались в газификатор постоянно регулируемые дозами от 0,35 до 0,6 т/ч

посредством эксцентрикового шнекового насоса через предварительный нагреватель с температурой от 40°C до 80°C и там пневматически распылялись под действием сжатого чистого кислорода в специально сконструированной горелке. При **рабочем давлении в 26 бар** были установлены и без проблем поддерживались температуры газификации между 1600° С и 1200° С с λ -значениями между 0,5 и 0,38 [STA 04]. Эти значения соответствуют λ -значениям 0,3 - 0,4 для крупного технического прямоточного газификатора под давлением с малыми потерями оболочки. Потребность газификатора в кислороде составляет около 40 масс.% сухой лигноцеллюлозы.

Рис 19

3 - 5 МВатт прямоточный газогенератор фирмы FUTURE ENERGY, Фрейберг



Головка прямоточного газогенератора



Шлакоотвод

Результаты испытаний и выводы:

- При длительности пребывания газа 3–5 секунд – и в пламени газификатора ~ 1 секунды - с суспензиями иомассы была достигнута конверсия углерода свыше 99%; а при высоких температурах – даже до 99,8%. Процесс проходил стабильно, неочищенный газ был практически обессмолен (бензол < 100 част./млн.), содержание CH_4 при температурах свыше 1200°C составляло ниже 0,1%. Объем смеси сухого синтез-газа без инертного газа в небольшой

опытно-производственной установке составил немного выше 50% CO, почти 30% H₂ и 15–20% CO₂. Из-за небольших соотношений поверхности к объему, потери оболочки в технических газификаторах ниже, а содержание CO₂ может быть ниже 10 об.%. Результаты проведенных серий испытаний в кратком виде представлены на рис. 20.

- В целях безопасности необходимо применение устойчивых пиролизных конденсатов и суспензий. Незаметное образование «скоплений» водянистой фазы с низкой теплотворностью за счет образующегося избытка кислорода в газификаторе может привести к опасному взрыву в течении несколько секунд. Незаметное краткосрочное прерывание подачи топлива было бы самой большой предположительной аварией прямоточного газификатора, которая должна быть исключена посредством технических мероприятий (т.е.разнообразного и многократного расчета).

- Экстремально высоко насыщенные суспензии из пиролизных продуктов биомассы при высоком давлении с чистым кислородом надежно и полностью могут быть превращены в обессмоленный синтез-газ.

- Наряду с суспензиями древесной смолы успешно были газифицированы также водные (75% воды, 12% уксусной кислоты) суспензии из древесного уксуса / порошкового древесного угля, а также суспензии из воды и порошкового угля и кокс и конденсаты пиролиза соломы, что показывает известную гибкость газификатора.

- Все горючие материалы из биомассы, органических отходов или минерального топлива, которые можно перевести в устойчивую, пневматически распыляемую форму, поддающуюся перекачке с теплотворностью > 10 МДж/кг, могут быть в принципе также газифицированы.

- Квалификация прямоточного газификатора как «универсального потребителя» за его большое количество используемых материалов сильно повышает эффективность установки и рентабельность. Согазификация пылевидного угля или суспензий из порошка угля и воды могло бы играть важную роль в среднем сроке с ожидаемым уменьшением количества добытой сырой нефти.

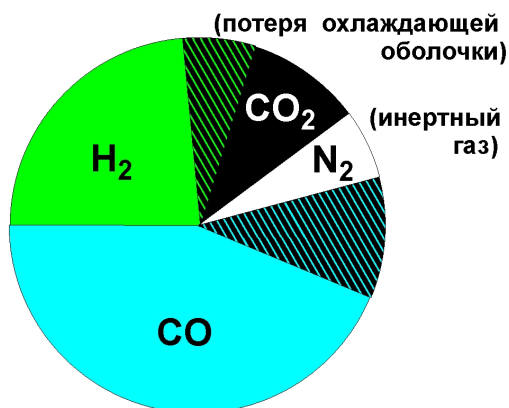
- Горелка большого технического газификатора должна быть оснащена для работы с различным ассортиментом суспензий, чтобы в мультирежиме при корректном протекании процесса шлакоудаления и относительно низкой температуры газификации получить высокую конверсию углерода. Таким образом и повышается гибкость в применении различных исходных материалов.

Рис. 20

Результаты газификации суспензий

состав синтез-газа:

для пиролиза смола - кокс суспензии



без смолы, < 0.1 % объема метана
конверсия углерода > 99 %
равномерная, устойчивая работа

исходная смесь:

тверд. примеси: 0 - 39 %
зола: 3 % золы соломы
теплотворность: 10 - 25 МДж/лг
плотность: 1000 - 1300 лг/м³

условия реакции:

производительность: 0.35 - 0.6 т/ч
давление в реакторе: 26 бар
темп. газификации: 1600 - 1200 °С
темп. исходной смеси: 40, 80 °С

равновесие:

$(CO_2 \cdot H_2) / (CO \cdot H_2O) = K(T)$
точка плавления
золы соломы < 1200 °С

Текущие работы:

- Усовершенствование газификатора GSP для широкого спектра суспензий или паст из биомассы различного происхождения, состава и с различными характеристиками.
- Дальнейшая разработка горелки для одновременной эксплуатации с различными суспензиями.
- Улучшение КПД холодного газа и выхода синтез-газа, а также уменьшение потребности в O₂ посредством:
 - Предварительного нагрева суспензии и кислорода возвратным теплом.
 - Рекуперацией тепла из горячего неочищенного синтез-газа вместо ранее практикующегося охлаждения в воде.
 - Мероприятий по обеспечению низкой точки плавления шлаков посредством примесей и/или соответственно составленного ассортимента исходных реакционных смесей для работы при низких температурах газификации. Пригодные добавки получают измельчением уже существующих шлак.
- Увеличение пропускной способности до более 1 ГВт теплопроизводительности топлива и увеличение давления до примерно 100 бар, т. е. выше производственного давления соответствующего синтеза.

4.5. Очищение синтез-газа и синтез основных химикалий или топлива: Эти работы не были ранее предметом проекта, однако в настоящее время их проведение планируется вместе с эксплуатацией 500 кг/ч опытно-производственной установки („Bioliq“). Промышленное получение СН-топлива по Фишеру-Тропшу или получение метанола из угля посредством синтеза предпринималось в Германии уже до и во время Второй мировой войны. В последствии уголь был заменен дешевой и более удобной нефтью [TEL 92, THE 80, WIN 91, стр. 502-588]. После двух нефтяных кризисов 1973-го и 1980-го годов эти технологии были усовершенствованы и расширен спектр исходных продуктов на биомассу и органические отходы [KAL 98, CLA 98, KAL 97]. В настоящее время в мире производят около 40 Мт/г метанола из синтез-газа, а также ок. 6 Мт/г синтез-топлива из угля в фирме SASOL, Южная Африка. Синтез-топливо не содержит серы, ароматических соединений и других примесей, иначе чувствительные и высокоселективные катализаторы синтеза были бы испорчены. На рис. 21 показаны установки синтеза Фишера-Тропша фирмы SASOL в г. Секунда (Secunda; Южная Африка), имеющих производственную скорость 6 Мт/г, что демонстрирует техническую зрелость проекта. Метанол является универсальным химическим и энергетическим материалом: CH_3OH может (1.) использоваться непосредственно в качестве топлива, (2.) служить накопителем H_2 в результате каталитического расщепления с H_2O в соответствии с реакцией $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ и (3.) по необходимости может быть очень эффективно переведен в основные химикалии

Рис. 21



SASOL
Синтез-топливо
Южно-
Африканская
Республика
Производительность:
6 Мт в год



или топливо посредством цеолитовых катализаторов в результате так называемых MTG- MTO- und MTA-процессов (англ.: methanol to gasoline; methanol to olefines; methanol to aromats). Топливо также производится процессом Mt-Synfuel фирмы Лурги, Франкфурт [LIE 04]. Вместо того чтобы стремиться к высокому синтезному выходу зачастую рентабельней оказывается производить электроэнергию из инертных остатков синтез-газа в эффективных парогазотурбинных установках, как это практикуется в фирме Sustec Schwarze Pumpe GmbH [SEI 00]. На протяжении прошлого десятилетия большое внимание уделялось также диметиловому эфиру как более безвредному для окружающей среды, потенциальному дизельному топливу и химическому сырью. При одном простом проходе через синтезный катализатор для диметилового эфира, основываясь на термодинамике, может быть получен намного больший выход, чем для метанола [www.aboutdme]. Так как диметиловый эфир – промежуточный продукт дальнейшей реакции метанола, сложная изоляция метанола часто является излишней.

ОСНОВЫ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ СИСТЕМЫ

При всех положительных результатах данных экспериментальных работ, к сожалению, зачастую упускается, а в данной работе из-за недостатка места упоминается лишь коротко, какие научно-технические и исследовательские работы ведутся параллельно как в области теоретических и сопровождающих экспериментальных, так и в сфере системно-аналитических исследований.

Моделирование необходимо для того, чтобы получить более глубокое основополагающее представление о химических и физических процессах и их взаимосвязях, с помощью которых возможно действительно осознанное вмешательство в этапы процесса или, например, целенаправленное и управляемое изменение масштабов.

Основу моделирования всего процесса составляют консистентные массовые и энергетические балансы, отражающие последовательные этапы процесса. В представленной ниже таблице 4 приведены эмпирические уравнения химических реакций, основывающиеся на результатах проведенных экспериментов, в порядке, соответствующем ходу процесса. Исходным материалом является обезвоженная и беззольная лигноцеллюлоза с упрощенной эмпирической суммарной формулой $C_6H_9O_4$. Все массовые и энергетические балансы стехиометрических уравнений в таблице 4 относятся к «исходному материалу» $C_6H_9O_4 \rightleftharpoons C_6H(H_2O)_4$. Определение теплотворности с помощью уравнения Channiwala [CHA 02] является основой энергетических балансов. Правила стехиометрии и термодинамики позволяют вывести из них массовые и энергетические балансы.

Основополагающие исследования: На другой лабораторноисследовательской установке (50 кВт) Института технической химии, отдела термической переработки отходов при ИЦ FZK г. Карлсруэ, которая была специально переоборудована для исследования процесса газификации, проводятся исследования скорости и распределения размера, температуры и полей концентрации с помощью недавно разработанной форсунки, подающей суспензию по каплям [WIE 06]. Для этого по началу на моделированной жидкости при нормальном давлении

проводится фазовая доплеровская анемометрия, применяются методы разрезания лазерным лучом и ультракороткого фотографирования. Позднее предусмотрены также и эксперименты распыления под давлением, кинетические эксперименты подобного рода и эксперименты по характеристике зажигания двухфазовой смеси под давлением. Также необходимо упомянуть и сопровождающее цифровое моделирование процесса газификации этих двухфазовых смесей с помощью вычислительной программы FLUENT [KRE 04].

Системно-аналитические работы: Системно-аналитические работы Исследовательского центра FZK в г. Карлсруэ по данному проекту направлены на то, чтобы задаться вопросом вообще и осветить с критической точки зрения технические, экономические и экологические аспекты процесса ВТЛ для переработки биомассы. При этом одной из важных задач исследований является выявление преимуществ и недостатков всех этапов данного процесса, их оценка и сравнение с конкурирующими или альтернативными шагами процесса [LEI 03, HEN 05].

табл. 4

эмпирические стехиометрические уравнения отдельных этапов процесса для массовых и энергетических балансов

определение теплотворности с помощью уравнения Channiwala в МДж/кг:

349.1 C + 1178.3 H - 103.4 O - 15.1 N + 100.5 S - 21.1 зола, CHONS и зола в m%

HHV=высокой теплотворный, m%=вес процентов, e%=энергия процентов, ΔH =реакция тепла

сушка лигноцеллюлозы: воздушно-сухая солома (или древесина)		$\Delta H = 0$	
$(C_6H_9O_4 + 12г\text{ зола} + 1г\text{ N,S,...} + 28г\text{ вода})$	100 °C →	$C_6H_9O_4 + 12г\text{ зола} + 1г\text{ N,S,...}$	+ 28г вода
166 г, 100m% HHV=2923 кДж	28г вода испарение, 68 кДж Разминка 20 - 100 °C, 30+ кДж	158 г, 85m% HHV=2923 кДж, 100 e%	28 г, 15m%, 0e% испарившаяся влага

быстрый пиролиз: пшеничная солома (древесина даёт другой состав $\Delta H = -138$ кДж)					
$C_6H_9O_4 + 12г\text{ зола} + 1г\text{ N,S,...}$	500 °C →	$C_{2.25}H_{2.2}O_{0.35} + 12г\text{ зола}$	$C_{2.75}H_{3.2}O_{0.75}$	+ 1.55 H ₂ O + 1г N,S,...	$C_1H_{0.5}O_{1.35}$
158 г, 85m% HHV=2923 кДж 100 e%	Разминка 100-500 °C 100-200 кДж	46.8г, 18.3 m%, HHV=1148 кДж 39.3e%, кокс и зола	48.3г,25.9 m%, HHV=1409 кДж 48.2e%, жидкость, паста или шлам на газификацию	28.9г,15.5 m%, HHV=228 кДж реакционная вода	18.3 m%, HHV=228 кДж 7.8e%, газ на сгорание

хранение и транспортировка пред-суспензии и подготовка суспензии:

(без химического превращения)

хранение и транспортировка → подогрев (максимум 150°C) → смешивать → готовая суспензия

газификация суспензии при 1500 К и равновесии
при CO-shift реакции $(CO \cdot H_2O) / (CO_2 \cdot H_2) \sim 3$

$^{\circ}\Delta H = -453$ кДж

$(C_5H_{5.4}O_{1.1} + 12\text{г зола} + 1\text{г N,S,...} + 1.55 H_2O)$	$+ 2.1 (O_2 + 0.05 N_2)$	\rightarrow	$4.3 CO + 3.1 H_2 + 0.7 CO_2 + 1.2 (H_2O)_{\text{газ}} + 0.1 N_2$	$+ \sim 12$ г шлак
124 г, 66.6m%			182.2г, 97.9m%	
HHV=2557 кДж	70.1г, 37.7m%		HHV=2104 кДж, 72e%,	
87.5 e%	$\lambda = 0.362, 1230$ °C		9,4 моль сырой синтез-газ	
суспензия соломы	технический кислород		с 7,4 моль $(CO+H_2)$, следы	12 г, 6.5m%, 0e%
			загрязнений: $H_2, S, COS,$	
			NH_3, HCN, CS_2, \dots	

возвращение тепла (вынос шлака):

осязаемое тепло в неочищенном синтез-газе (400 - 1500 К): 368 кДж, 12.5e%

охлаждение ниже точки плавления летучих шлаковых продуктов (например KCl) неочищенного синтез-газа.

CO-shift и отделение от CO_2 водяного пара и следов загрязнений:

CO-shift $\Delta T \sim 200K$ $^{\circ}\Delta H = -75$ кДж

$4.3 CO + 3.1 H_2 + 0.7 CO_2$	$(1.2 + 1.7) H_2O + 0.1 N_2$	500 °C	$2.5 CO + 4.9 H_2 + 0.1 N_2$	$+ 2.5 CO_2 + 1 (H_2O)_{\text{газ}} + \text{следов загрязнений}$
		\rightarrow		129г, 69.5 m%
	1.7 H_2O	CO-shift	83г, 44.6 m%,	отмытый например при -
	рециркулирует	катализатор	HHV=2109 кДж,	процессе все высококипящие
212 г, 114m%	от FT-сунтез		72.2e%, чистый	удалены, например S-, N-, Cl-
			приспособ-ленный	загрязнения
			синтез-газ	

FT-синтез: низкие T, Co катализатор:				$\Delta H = -475.5$ кДж
2.5 CO + 2·2.5 H ₂ + 0.1 N ₂	200 °C →	2.4 (-CH ₂ -)	+ 2.4 H ₂ O _{газ}	+ 0.1 CO + 0.2 H ₂ + 0.1 N ₂
83 г, 44.6m% HHV=2109 кДж 72.2 е%, чистый приспо-собленный синтез-газ	Co-катализатор 96% конверсия	33.2 г, 17.7m% HHV=1548 кДж 53 е%	42.9г, 23 m%, 1.7 моль рецирку- лирует к CO-shift, остаток:	7.2г, 3.6 m% HHV= 86 кДж, 3.4 е%
		FT-неочищенные продукты	отработанная вода	остаточный синтез-газ

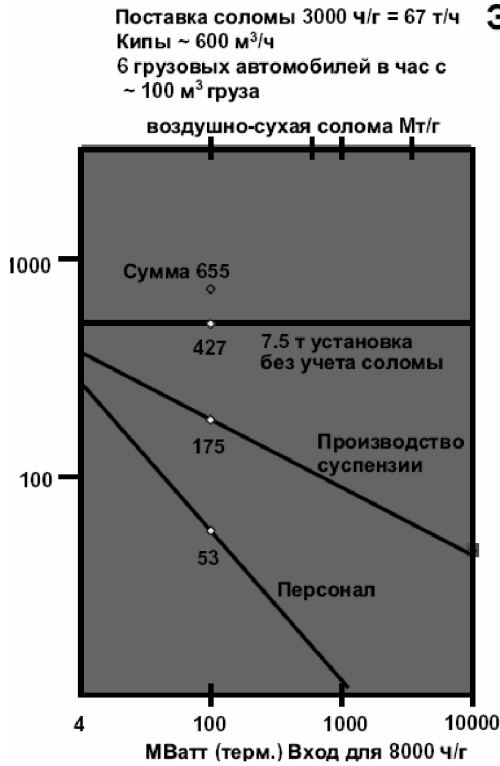
переработка сырых продуктов FT-синтеза: многоступенчатый процесс		
2.4 (-CH ₂ -)	топливо	побочные продукты
17.7 m%	14.2 m%	3.5 m%
53 е%	22.5 е%	5.6 е%

6. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Как правило, все пиролизные и газификационные установки, а также установки для синтеза строятся как можно более крупных размеров, в разумных возможных пределах, чтобы получить возможность оптимально использовать снижение производственных затрат. Как правило, удельные инвестиции уменьшаются в 2 раза при повышении производительности такого типа химической установки в 10 раз. Себестоимость производства синтез-топлива по Фишеру-Тропшу упрощенно определяется, исходя из следующих четырех основных факторов: исходный материал и транспортировка, расход энергии, капитал и капитальные затраты, персонал и затраты на персонал. Метод расчета себестоимости описан в [ONK 96], стр. 75 и далее.

Общие стоимости двухступенчатого процесса Bioliq включают в себя стоимость многих децентрализованных пиролизных установок и стоимость одной центральной установки Biosynfuel. Размер децентрализованных **пиролизных установок** ориентирован на то, чтобы поставка биомассы осуществлялась местными фермерами, находящимися в радиусе не более 30 км, с помощью трактора. Это соответствует площади ($30^2 \times 3,14$), т.е. около 3000 км². В сельской местности Центральной Европы избыток от сбора соломы и рубки леса в радиусе 30 км ежегодно составляют 0,2 млн. тонн – это пригодная к хранению воздушно-сухая биомасса с 15%-ным содержанием H₂O. При почти 90%-ной эксплуатационной готовности установки при времени эксплуатации в 8000 часов в год пропускная способность биомассы составляет около 25 тонн в час. В соответствии с более новыми методами расчета производственных затрат [PEA 04] при учете общепринятого коэффициента снижения затрат 0,7 себестоимость пиролизной

Рис. 22



Эталонная установка быстрого пиролиза

Расположение: Промышленная территория с железнодорожной веткой

Вход: возд.-сухая солома, 200 Кт/г, 25 т/ч = 100 МВт (LHV)

Выход: суспензия, 134 Кт/г, 16.7т/ч = 87 МВт (HHV)

Общая инвестиция: Списание 10 лет : 20 М
 Списание 20 лет : 25 М

Производственные затраты в на 1т синтетического топлива:

- воздушно-сухая солома: $7.0 \text{ т} \cdot 45 \text{ /т} = 315$

- 30 км транспортировка снопов соломы:
 $7.0 \text{ т} \cdot 16 \text{ /т} = 112$

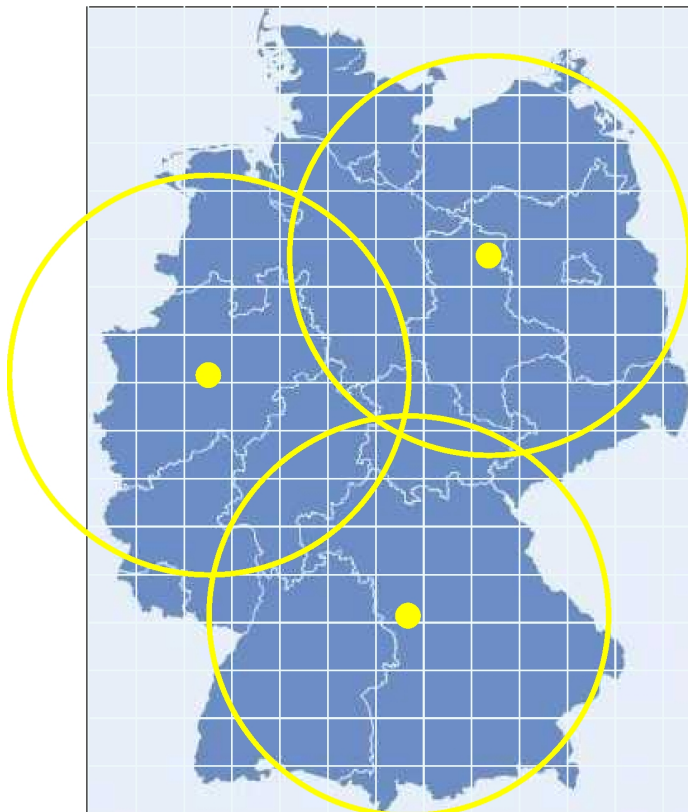
-Производство суспензий посредством быстрого пиролиза:

$4.7 \text{ т} \cdot 37.3 \text{ /т} = 175$

- Персонал: 25 чел., каждый 60 000 /г = 53
 Сумма = 655

● Стоимость 1 т суспензии порядка ~ 140
 2/3 стоимости составляет установка без учета загружаемого материала

Рис. 23



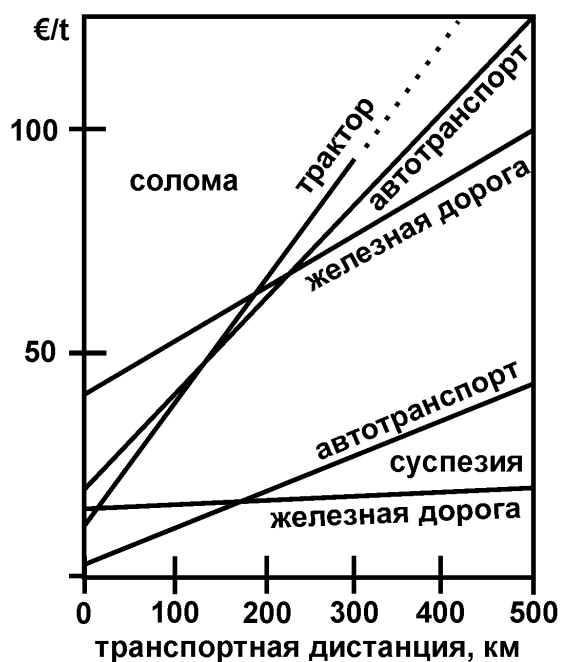
квадраты ,
 100 Мватт
 пиролизные
 установки

Круги
 1 Мт/г
 газогенераторы

FTS – установки
 в Германии

Рис 24

Затраты по транспортировке биомассы



транспортировка соломы (сухой)
 трактор: $y = 11.5 + 0.25 x$
 автотранспорт: $y = 19 + 0.21 x$
 железная дорога: $y = 41 + 0.115 x$
 (включая затраты на транспортировку до пункта переработки)

транспортировка суспензии
 автотранспорт: $y = 3 + 0.08 x$
 железная дорога: $y = 15 + 0.011 x$
 (включая затраты на транспортировку до пункта переработки)

y : затраты по транспортировке в €/t
 x : расстояние в км

источник: E. Nieke, L. Leible, FZK-ITAS

жидкости для установки такого размера составляет около 50 € за тонну, если затраты на биомассу при ее бесплатной доставке составляют 0 €. Затраты на суспензии, включающие в себя и долю кокса, составляющую от 20 до 50% теплотворности, должны бы составлять даже еще немного меньше 50 € за тонну, так как производство суспензий и паст на пиролизной установке служит только хранению и транспортировке, но не является сложным. Оценка себестоимости суспензии в зависимости от величины установки быстрого пиролиза приведена на рис. 25 [HEN 07].

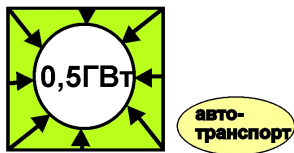
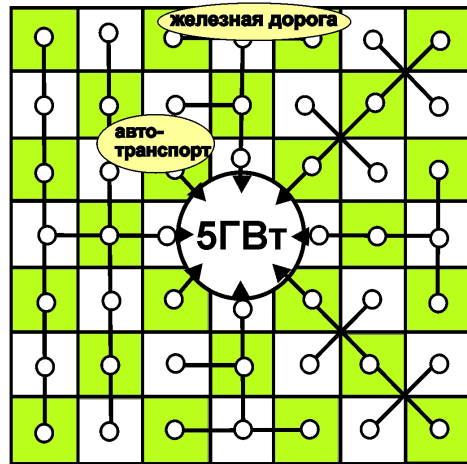
Для газификации суспензии, обработки сырого синтез-газа, синтеза топлива и химикалий, а также для окончательной обработки продуктов может быть использована техника крупных GTL- и CTL-установок фирм SHELL, SASOL и др.. Опираясь на собранный технический опыт, можно исходить из того, что с помощью инвестиций в размере примерно от полумиллиарда до миллиарда евро возможно построить новую GTL-установку с производственной мощностью в 1 млн. тонн синтез-топлива в год. Установка Oryx GTL Limited, которая была введена в эксплуатацию фирмами Sasol Synfuels и Qatar Petroleum в середине 2006 года с производительностью 1,7 Мт/г жидкого продукта стоила ок. 1 Г\$ [EFK 06]. Такая производственная мощность однако на половину до одного порядка меньше, чем производственная мощность современного нефтеперерабатывающего завода. Для обеспечения такой производительности понадобится суспензия 30–40 региональных пиролизных установок с мощностью в 0,2 млн. тонн в год, которая транспортируется к центральной установке. Транспортная плотность суспензии в 10 раз больше, чем плотность производимой биомассы, поэтому в экономическом плане снабжение крупной установки будет рациональным.

Рис. 25

транспортные расходы для установок различной конфигурации

воздушно-сухая солома	солома, суспензия	затраты про т синтетическое топливо
30 км трактор + 250 км железная дорога	=	197 €/т
30 км трактор + 250 км автотранспорт	=	220 €/т
250 км автотранспорт	=	427 €/т
250 км железная дорога	=	417 €/т

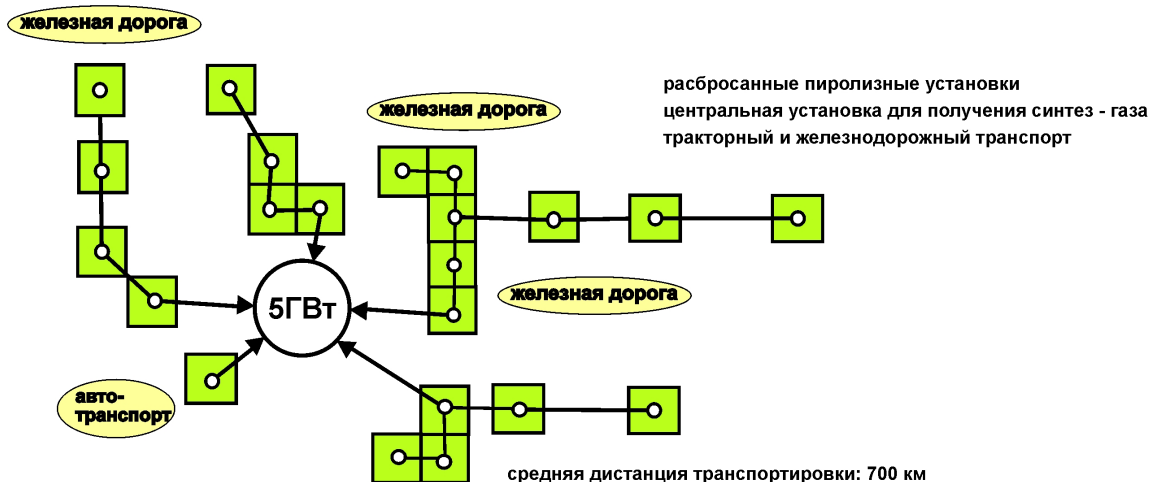
большая плотность пиролизных установок
 центральная установка для получения синтез - газа
 тракторный и железнодорожный транспорт
 средняя дистанция транспортировки: 250 км



средняя дистанция транспортировки: 70 км

воздушно-сухая солома	солома, суспензия	затраты про т синтетическое топливо
30 км трактор + 70 км автотранспорт	=	197 €/т
70 км автотранспорт	=	202 €/т

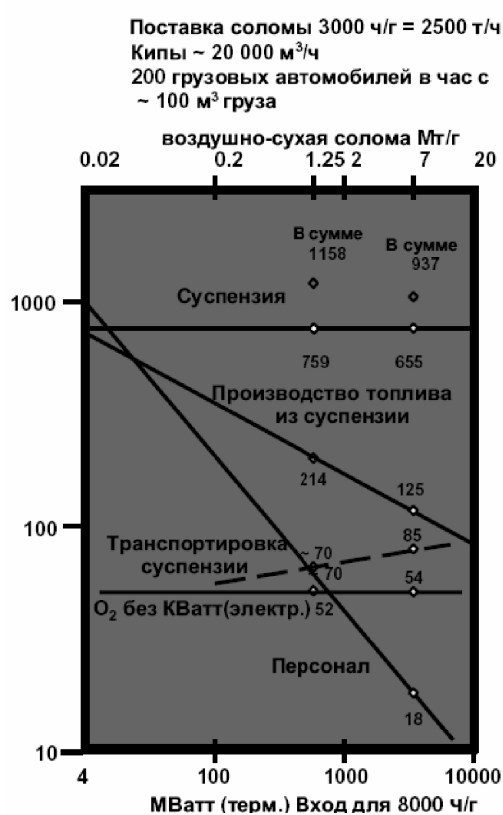
небольшая комбинированная установка пиролиза и синтез - газа
 трактор и автотранспорт



Структура термической установки для переработки и обогащения биомассы (англ.: biorefinery) для Германии, состоящая из большого числа пиролизных установок и нескольких центральных установок для синтеза изображена на рис. 23. На рис. 24 сопоставлены расходы на транспортировку суспензий и биомассы по [LEI 06]. Рис. 25 показывает, что перевозка суспензий по железной дороге даже при расстоянии в 1000 км составляет лишь незначительную долю всех производственных расходов.

После производства чистого синтез-газа конечные ступени установок BTL, GTL или CTL практически одинаковы. Входные ступени установок, это касается в особенности газификации суспензий биомассы, сложнее, чем на установках GTL, а первичная обработка сырого синтез-газа скорее всего сравнима с газификацией угля (CTL). Расход кислорода при газификации биомассы довольно высок и поэтому рассчитывается отдельно, составляя 8 с€/Нм³. Таким образом более высокая техническая комплексность входной ступени установки BTL должна быть учтена в стоимостном отношении. Общий обзор затрат на газификацию суспензии, синтез и переработку продуктов представлен на рис. 26.

Рис. 26



Эталонная установка для получения синтез-газа

Расположение: Промышленный комплекс, напр., нефтеперерабатывающий завод

Вход: суспензия 4.7 Мт/г, 588 т/ч, 3375 МВт

Выход: Синтетическое топливо 1 Мт/г (~ 10% современный нефтеперерабатывающий завод)
 8000 ч • 125 т/ч² 1500 МВт мощности

Общая инвестиция: Списание 10 лет : 500 М

Списание 20 лет : 625 М

Стоимость 1 т суспензии в :

- Транспортировка суспензии по железной дороге 250 км:

$$4.7 \text{ т} \cdot 18 \text{ /т} = 85$$

- Кислород 0.43 т = ~ 300 Нм³ на тонну суспензии:

$$300 \text{ Нм}^3/\text{т} \cdot 5.4 \text{ т} \cdot 0.08 \text{ /Нм}^3 \cdot 0.4 = 54$$

Стоимость кислорода исключая электр. ток 40%

- FT- производство синт. топлива = 125

- Персонал: 200 чел., каждый 60 000 /г = 18

$$\text{Сумма} = 282$$

- Производственные затраты без учета материала для суспензии, напр. O₂, подходят лучше для технического сравнения:

	с	без суспензии
0.25 ГВт = 25 т/ч синт. топлива:	1148	399 за тонну
1.5 ГВт = 125 т/ч синт. топлива:	1040	281 за тонну

- Без учета кредита на энергию и побочные продукты

Массовые и энергетические балансы: Для определения стоимости продукта коротко приведены массовый и энергетический баланс производственной цепочки: 7 т сухой биомассы (15% H₂O) со 100% энергии → 6 т сухой лигноцеллюлозы → ~ 4,7 т суспензии → 1,25 т исходного продукта, произведенного в процессе синтеза Фишера-Тропша с ~ 50% энергии → ~ 1 т синтез-топлива с ~ 42 % начальной энергии плюс побочные продукты – электроэнергия и высокотемпературный пар (см. рис. 27). Доля от полученной экономии за счет использования побочных продуктов или электроэнергии и высокотемпературного пара, после вычета расходов на собственное потребление не высока и ею можно пренебречь. Таким образом стоимость 1 кг синтез-топлива, произведенного в процессе синтеза Фишера-Тропша составляет круглым счетом 1 €, это означает примерно 0,8 €/л при погрешности около ± 0,2 €/л. Таким образом синтез-топливо, полученное из биомассы, на данный момент почти вдвое дороже, чем не

обложенное налогом нефтяное топливо. Хотя при стоимости 80\$/bbl, если не обложенное налогом синтез-топливо будет производиться на крупных рентабельных установках, оно может быть конкурентноспособным по отношению к обложенному налогом топливу. Положенные в основу затраты на биомассу с доставкой на пиролизную установку в размере около 70 €/т сухой лигноцеллюлозы составляют, как показано на рис. 28, в Центральной Европе около половины общих затрат (!), на пиролиз и газификацию, включая синтез, приходится соответственно около 25%.

Чистые производственные расходы без учета затрат на исходные продукты на порядок выше, чем производственные затраты нефтеперерабатывающего завода, по следующим причинам:

1. **Величина установки:** По сравнению с типичным на сегодняшний день нефтеперерабатывающим заводом, объем продукции которого составляет 10 млн. тонн в год, 100 МВт-установки ускоренного пиролиза с объемом производства 0,13 млн. тонн суспензии в год имеют в 80 раз меньшую пропускную способность массы. Даже центральные газификаторы, рассчитанные на производство 1 млн. т/г продуктов синтеза Фишера Тропша, в 10 раз меньше. При коэффициенте снижения затрат 0,7 **удельные инвестиции** различаются лишь по величине установки на фактор 4 (быстрый пиролиз) или 2 (производство синтез-топлива).

Рис. 27

Энергетические и массовые потоки в BTL2- процессе

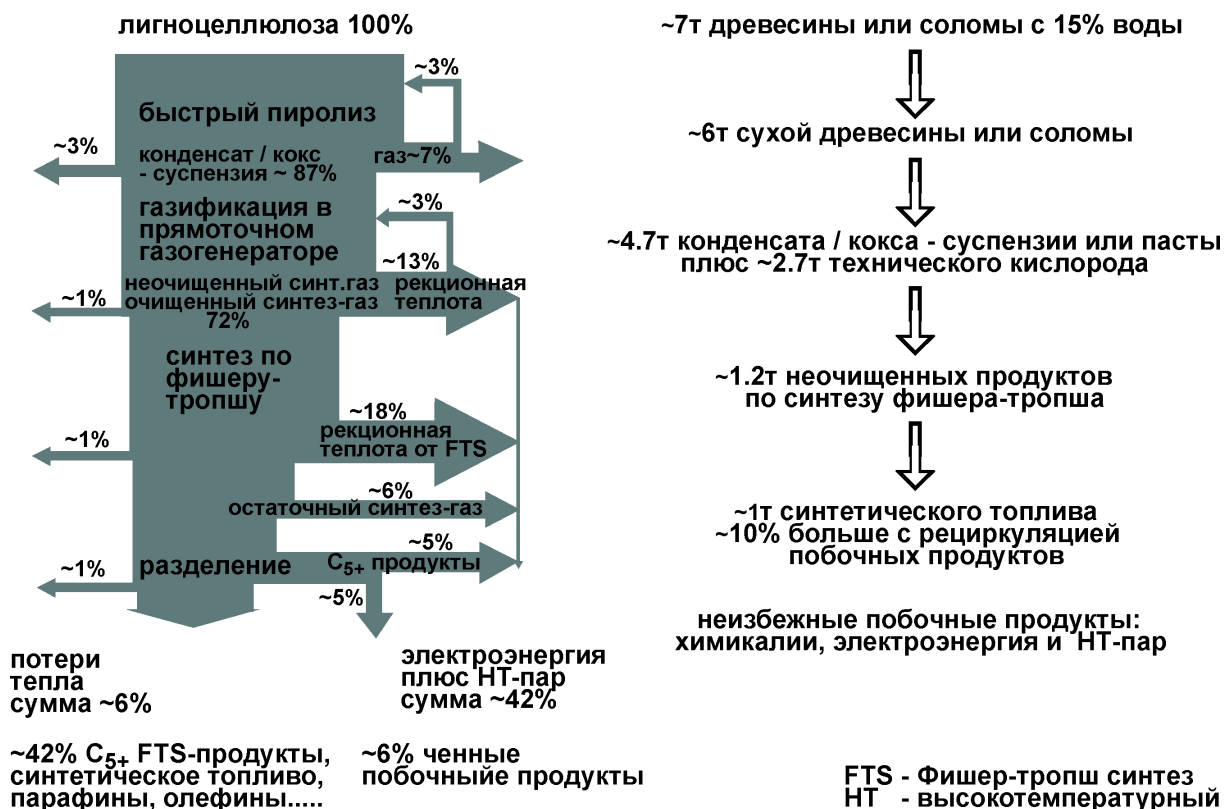


Рис. 28

Составляющие затрат на производство биосинтетического топлива в %



Структура процесса BTL2:

~ 38 пиролизных установок. каждая ~20-25 М€
 годовой оборот ~ 0.2 Мт/г
 воздушносухой соломы

суспензия ↓ транспортировка
 центр. газогенератор ~ 500 - 625 М€
 годовое производство ~ 1 Мт/г
 синтетического топлива

приблизительная оценка стоимости
 топливо из нефти ~0.5 €/кг
 топливо из биомассы ~1 €/кг

может быть дороже из-за:
 большего оборота
 небольших установок
 твердых примесей
 низкой эффективности процесса

2. В пиролизных установках и во входной ступени газификатора средняя **удельная пропускная способность массы** на тонну топлива для производства суспензий по сравнению с сырой нефтью почти в 4 раза больше. Начиная с синтеза и переработки продукта расчеты параметров для установок GTL и BTL сопоставимы.

3. Переработка **твердых материалов** является в техническом отношении более трудоемкой и дорогостоящей, чем переработка жидких материалов.

Себестоимость топлива, производимого на крупном перерабатывающем заводе при применении бесплатных материалов, оценивается в ~ 50 € за тонну. Из-за небольшой величины установок и более высокой удельной пропускной способности массы технические производственные расходы (продукт удельных инвестиций и удельной пропускной способности массы) при пиролизе на один порядок, а при газификации на полпорядка выше, чем расходы нефтеперерабатывающего завода, если допустить, что при производстве используется одинаковая техника – что неправильно. При пиролизе добавляется более дорогостоящая переработка твердого топлива. Это объясняет, почему неотъемлемые инвестиции и производственные расходы процесса переработки биомассы должны калькулироваться почти на порядок выше, чем производственные затраты нефтеперерабатывающего завода. **Благодарность:** Мы благодарим Министерство продовольствия и сельскохозяйственных регионов (MELR) Федеральной Земли **Баден-Вюртемберг** за финансовую поддержку. Часть исследовательских работ проводилась при содействии ЕС в рамках проекта «RENEW». Мы также выражаем благодарность Министерству продовольствия и сельского хозяйства и Отраслевому агентству возобновляемого сырья (FNR) за финансовую поддержку при строительстве пилотной установки ускоренного пиролиза.

7. Литература

- ALT 03 A. Althapp; FVS Fachtagung 2003, Kraftstoffe aus Biomasse mit dem Carbo-V-Vergasungsverfahren
- BEN 00 A.A.C.M. Beenackers, Proc. 1st World Conf. on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain 5-9. June 2000, vol. 1, page XVIII
- BRI 00 A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke; Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews 4(2000) 1-73
- BRI 02 A.V. Bridgwater et al.; "Fast Pyrolysis of Biomass", a Handbook; cpl-press, UK, vol. 1 1999, vol. 2 2002
- BRI 06 A.V. Bridgwater D.G.B. Boocock (eds.); Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, CPL press 2006, ISBN 1-872691-97-8
- BRO 73 G. Brocksiepe; "Holzverkohlung", Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 12, S. 703
- CHA 02 S.A. Channiwala, P.P. Parikh; Fuel 81 (2002) 1051-1063
- CZE 04 S. Czernik, A.V. Bridgwater; Energy & Fuels 2004, 18, 590-598
- EEK 06 Redaktion; Erdöl, Erdgas, Kohle 2006 (Heft 7/8), S. 258
- EKB 04 T. Ekbohm, N. Berglin, M. Lindblom, P. Ahlvik; 2nd World Conf. on Biomass, 10-14 May 2004, Rome, I., Proc. p. 1877
- ERT 97 G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; Handbook of Heterogeneous Catalysis, vbl. 4, chapter 3 p. 1801 ff.
- FIS 06 "Der Fischer Weltalmanach" 2006, Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt
- GOU 90 F. Goudrian, D.G.R. Peferoen; Chem. Eng. Science, Vol. 45, No. 8, pp. 2729-2734 (1990)
- HEN 02-1 E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier; DGMK-Tagungsbericht 2002-2, S. 95
- HEN 02-2 E. Henrich, E. Dinjus, F. Weirich; 12th EU Conf. On Biomass, Amsterdam, NL, 17-22 June 2002, Proc. Vol. 1, page 628
- HEN 03-1 E. Henrich, E. Dinjus; Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Proc. of an expert meeting Strasbourg 2002, CPL-press 2003 (ed. A.V. Bridgwater) p. 511-526
- HEN 03-2 E. Henrich, E. Dinjus; Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe" Bd. 24, S. 298-337, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster 2004
- HEN 04-1 E. Henrich, F. Weirich; Pressurised Entrained Flow Gasifiers for Biomass, Environmental Engineering Science 21(1) 2004, 53-64
- HEN 04-2 E. Henrich; Proc. 2nd World Biomass Conf., Rome, Italy, 10-14 May 2004, vol. 1, page 729-733
- HEN 04-3 E. Henrich, F. Weirich; Proc. 2nd World Biomass Conf., Rome, Italy, 10-14 May 2004, vol. 1, page, 982-985

- HEN 04-4 E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier; DGMK-Tagungsbericht 2004-1, S. 105
- HEN 05 E. Henrich, L. Leible, L. Malcher, H.J. Wiemer; Gaserzeugung aus Biomasse, FZK-Abschlussbericht Juni 2005
- HEN 06 E. Henrich, K. Raffelt, R. Stahl, F. Weirich; in A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (eds.), Science in Thermal and Chemical Biomass conversion, CPL press 2006, ISBN 1-872691-97-8
- HIG 03 C. Higman, M. van der Burgt; "Gasification", Elsevier Science, (USA) 2003
- KAM 06 B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (edt's); Biorefineries vol. 1 and 2, Wiley-VCH 2006
- LEI 03 L. Leible et. al.; FZKA-Report 6882 (2003)
- LIE 04 W. Liebner, M. Wagner; Mt Synfuels, the Efficient and Economical Alternative to Fischer-Tropsch Fuels, Erdöl Erdgas Kohle 120. Jg. 2004, Heft 10, S. 323 - 326
- NAB 02 J.E. Naber, F. Goudriaan, J.A. Zeevalkink; 12th EU Biomass Conf., Amsterdam 2002, Proc. Vol. I, p. 537-540
- OAS 03 A. Oasmaa, E. Kuoppala, S. Gust, Y. Solantausta; Energy & Fuels (2003) vol.17/1, 1-12
- OLA 05 G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash; Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Wiley-VCH 2006
- PEA 04 G.V.C. Peacocke, A.V. Bridgwater, J.G. Brammer; in A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock eds., Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Vol. 2, p. 1785
- PYNE www.pyne.co.uk;
- RAF 04-1 K. Raffelt, E. Henrich, J. Steinhardt; DGMK-Tagungsbericht, 2004-1, p. 333-340
- RAF 04-1 K. Raffelt, E. Henrich, A. Kögel, R. Stahl, J. Steinhardt, F. Weirich; Proc. 2nd Word Biomass Conf., Rome, Italy, 10-14 May 2004, vol. 1, page, 914-917
- RAM 81 R.W. Rammler; Oil & Gas Journal, Nov. 9, 1981, p. 291
- RES 00 A.E. Reschke; "The Development of Colloidal Mixer Based CRF Systems" (presented at MINEFILL '98, Brisbane, Australia) Rev. Aug. 2000
- RUD 04 M. Rudloff; 2nd Word Conf. on Biomass for Energy, 10-14 May 2004, Rome, I, p. 1875
- SCH 04 G. Schaub, D. Unruh, M. Rhode; Synfuels from Biomass via Fischer-Tropsch-Synthesis - Basic Process Principles and Perspectives, Erdöl Erdgas Kohle 120. Jg. 2004, Heft 10, S. 327 - 331
- SEI 00 W. Seifert, B. Buttker; DGMK-Tagungsbericht 2000-1, p. 169-197;
- SIN 02 M. Schingnitz; Chemie-Ingenieur Technik (74) p. 776, 7/2002

- SIN 94 M. Schingnitz in J. Carl, P. Fritz (eds.); "Noell Konversionverfahren zur Verwertung und Entsorgung von Abfällen", EF-Verlag; Berlin 1994, S. 24-53
- SIN 04 M. Schingnitz, D. Volkmann; DGMK-Tagungsbericht 2004-1, p. 29-38
- SKR 94 J. Skrzypek, J. Sloczynski, S. Ledakowicz; Methanol Synthesis, Polish Scientific Publishers, Warszawa 1994
- SOL 03 Y. Solantausta, A. Oasmaa, K. Sipilä; Fast pyrolysis of forestry residues, "Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste"; Proc. of an expert meeting, Strasbourg 2002, CPL-press 2003 (ed. A.V.Bridgwater) p. 271-276
- STA 04 R. Stahl, E. Henrich, A. Kögel, K. Raffelt, J. Steinhardt, F. Weirich; Proc. 2nd Word Biomass Conf., Rome, Italy, 10-14 May 2004, vol. 1, page, 813-816
- STE 03 W. Steiger, H. Heinrich; "Synthetische Kraftstoffe: Strategie für die Zukunft", Sonderdruck, VDA-Technischer Kongress 2. und 3.04. 2003, Wolfsburg
- TET 05 [K.H. Tetzlaff; Bio-Wasserstoff, Norderstedt, D, 2005, ISBN 3-8334-2616-0]
- THO 97 J.M. Thomas, W.J. Thomas; Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, N.Y. 1997, p. 515-545
- WEI 00 H. Weis, V. F. Pagel; "Satcon, a novel process for refinery residue conversion", 16th World Petroleum Congress, Calgary (CA), 2000
- WIE 06 H.J. Wiemer et al., p. 1559, in HEN 06
- WEN 96 I.Wender; Reaction of Synthesis Gas Fuel Processing Technology 48(1996) 189-297
- WIN 81 Winnacker-Küchler; „Chemische Technologie“, Bd. 5, 1981
- WOL 00 B. Wolf, B. Meyer; Verfahrenstechnik und Hauptausrüstungen der mehrstufigen Vergasung von Kohle und Biomasse nach dem Carbo-V-Verfahren, DGMK-Tagungsbericht 2000-1, p. 205; ISBN 3-931850-65-X
- WOL 01/1 B. Wolf; 2nd Eurosolar Konferenz 2001 Bio-Methanol as a Fuel Available from Regiona/Source
- WOL 01/2 B. Wolf; VDI-Berichte Nr. 1588, (2001) p. 247
- WOL 02 B. Wolf; Wasserstoff aus Biomasse, BWK Bd. 54 (2002) Nr. 12, S. 57

Appendix

Im Forschungszentrum Karlsruhe wird ein neues Verfahren zur Kraftstoff- und Chemikalienherstellung aus Biomasse entwickelt. Strom, Hochdruckdampf und Wärme sind Nebenprodukte. Schlüsselkomponente ist ein grosser Flugstrom-Druckvergaser mit flüssigem Schlackenabzug, der aus pumpbaren heissen Biomasse-Slurries ein teerfreies und CH₄-armes Roh-Synthesegas erzeugt. Die Vorbereitung von Biomasse wie Holz oder Stroh für eine Flugstrom-Druckvergasung erfolgt durch Verflüssigung mit Schnellpyrolyse unter Luftabschluss bei 500°C. Dabei werden grosse Mengen Schwelteer und Schwelwasser erzeugt, in denen die kleinere Menge an Schwelkokspulver zu einem pumpbaren Slurry oder einer steifen Paste mit hoher Dichte eingeschlämmt wird. Das Pyrolysegas mit knapp 10% der Bioenergie wird zum Erzeugen der benötigten Prozesswärme verbrannt. Die kompakten Slurries oder Pasten lassen sich einfacher handhaben, lagern und transportieren als die ursprüngliche Biomasse. Vorgeheizte Slurries können ohne technisch aufwendige Druckschleusen in einen Hochdruckvergaser gepumpt und dort pneumatisch in Spezialdüsen mit heissem Sauerstoff zerstäubt werden. Ein hoher Vergaserdruck oberhalb des Synthesedrucks macht eine aufwendige Syngaskompression unnötig und erleichtert die Syngasreinigung.

Biomasse-Slurries haben bis zu 10-mal höhere Energiedichten als die ursprüngliche Biomasse und können zur Vergasung und Synthese aus vielen dezentralen Anlagen z.B. per Bahn kostengünstig zu einer wirtschaftlicher betreibbaren zentralen Grossanlage transportiert werden. Die Technologie zur Herstellung von hochwertigen Synthese-Kraftstoffen wird in CTL- und GTL-Anlagen (coal bzw. gas to liquids) von SASOL und SHELL bereits seit vielen Jahren mit Produktionskapazitäten bis in den Megajato Bereich technisch erfolgreich praktiziert. Für BTL (biomass to liquid)-Anlagen müssen vor allem die Eingangsstufen der Verfahren noch an die verschiedenen Bio-Rohstoffe angepasst werden. In den Anlagen-Endstufen nach der Herstellung eines Rein-Synthesegases sind die Syntheseschritte und die Aufarbeitung der Syntheseprodukte in den XTL-(G-, C-, BTL) Anlagen praktisch gleich.

Durch ein breites Spektrum von Einsatzstoffen werden die Anlagenauslastung, Flexibilität und Wirtschaftlichkeit erheblich verbessert. Die Einsatzstoffe sind keineswegs auf Biomasse beschränkt. Alle pumpbaren und pneumatisch zerstäubbaren Schlämme aus Biomasse, fossilen Brennstoffen oder organischen Abfällen, sowie beliebigen Mischungen mit Heizwerten über 10 MJ/kg sind geeignet. Durch Integration des Vergasers in einen Anlagenverbund der chemischen Industrie, kann die Diversifikation der nutzbaren Produkte verbreitert werden.

Der vorliegende Bericht basiert auf einen Vortrag beim Deutsch - Russischen Experten Meeting "Waldbiomasse: Möglichkeiten zur Produktion alternativer Kraftstoffe" am 26.09.2006 in Jekaterinenburg, Russland, organisiert vom Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg und von der Bezirksregierung der Svetlovsker Region.