

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А. Кустовська
« ____ » _____ 2022р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНОВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Утилізація вуглекислого газу в процесі виробництва моторного
палива»**

Виконавець: Туніковська Валентина Олександрівна, група ХП-405 Б

Керівник: доцент, к.х.н. Кустовська А.Д. _____

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

Київ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

«_____» _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Туніковської Валентини Олександрівни

1. Тема роботи: «Утилізація вуглекислого газу в процесі виробництва моторного палива»

затверджена наказом ректора від 20.04.2022 р. № 417/ст

2. Термін виконання роботи: з 23 травня 2022 року по 19 червня 2022 року.

3. Вихідні дані до роботи: чотири конфігурації ССУ для виробництва рідкого моторного палива, дослідження процесу утилізації вуглекислого газу в процесі виробництва моторного палива.

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ. Розділ 1. Зберігання та утилізація CO₂.

Розділ 2. Технологічні процеси, залучені до виробництва палива з утилізацією CO₂.

Розділ 3. Аналіз ефективності процесів залучення CO₂ у виробництво моторних палив.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу рисунки на яких представлені системи утилізації CO₂ для виробництва синтетичного палива, технологічних конфігурацій ССУ, таблиця складові проектів процесу ССУ, зображення капітальних витрат.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.22	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми.	24.05.22	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження	26.05.22	
4.	Проведення експериментальних досліджень	27.05.22	
5.	Обробка експериментальних даних	28.05.22	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи	30.06.22	
7.	Підготовка доповіді та презентації.	31.06.22	
8.	Захист дипломної роботи	15.06.22	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022 року.

Керівник дипломної роботи Кустовська А.Д., д.х.н., доц. _____

Завдання прийняла до виконання Туніковська В.О. _____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи:

«Утилізація вуглекислого газу в процесі виробництва моторного палива»: містить 44 с., 14 рис., 2 табл., 32 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: процес уловлювання та утилізації вуглецю.

Мета роботи: визначення найбільш перспективних проектів виробництва моторних палив шляхом уловлювання та утилізації вуглецю (CCU) з точки зору їх ефективності та вартості.

Методи дослідження: розглядаються чотири технологічні концепції процесу уловлювання та утилізації CO₂ для перетворення осаду стічних вод на рідке вуглеводневе паливо.

В роботі досліджували методи уловлювання та утилізації вуглекислого газу з метою подальшої переробки на рідке вуглеводневе паливо. Використовували чотири технології концепції перетворення осаду стічних вод на паливо. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу.

ВУГЛЕКИСЛИЙ ГАЗ, БЮГАЗ, МОНОЕТАНОЛАМІН, СИНТЕЗ-ГАЗ, СИНТЕЗ ФІШЕРА-ТРОПША, ПАРОВА КОНВЕРСІЯ МЕТАНУ, CCU.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЗБЕРІГАННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ CO ₂	7
1.1 Уловлювання діоксиду вуглецю.....	10
1.2 Транспортування CO ₂	10
1.3 Зберігання діоксиду вуглецю.....	11
1.4 Використання CO ₂	13
1.5 Висновки до розділу.....	14
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЗАЛУЧЕНІ ДО ВИРОБНИЦТВА ПАЛИВА З УТИЛІЗАЦІЄЮ CO ₂	15
2.1 Анаеробне зброджування осаду стічних вод.....	15
2.2 Уловлювання CO ₂ з біогазу абсорбцією моноетаноламіном.....	18
2.3 Виробництво тепла та електроенергії.....	21
2.4 Виробництво синтез-газу паровим риформінгом CH ₄	22
2.5 Конверсія CO ₂ реакцією зворотного водяного зсуву.....	23
2.6 Вилучення водню.....	24
2.7 Синтез Фішера-Тропша.....	26
2.8 Висновки до розділу.....	28
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗАЛУЧЕННЯ CO ₂ У ВИРОБНИЦТВО МОТОРНИХ ПАЛИВ.....	29
3.1. Технологічні схеми процесу.....	29
3.2. Порівняльна характеристика технологій.....	33
3.2.1. Капітальні витрати.....	33
3.2.2. Витрати на експлуатацію та технічне обслуговування.....	34
3.2.3. Витрати виробництва на літр палива.....	35
3.2.4. Ефект масштабу виробництва.....	36
3.2.5. Аналіз чутливості витрат на виробництво палива до ефективності виділення CO ₂ у блоці МЕА.....	38
3.3 Висновки до розділу.....	39
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	41

ВСТУП

Актуальність теми. Уловлювання та утилізація вуглецю - Carbon capture and utilisation (CCU) сьогодні знаходяться у центрі великомасштабної міжнародної уваги. Не тільки тому, що це призводить до скорочення антропогенних викидів CO₂, які сприяють зміні клімату, але й тому, що може створювати зиск від відходів CO₂ шляхом синтезу палива та хімікатів. У всьому світі споживання палива на два порядки вище, ніж хімічних речовин; отже, технології утилізації CO₂ повинні бути зосереджені насамперед на синтезі палива. Успішний вихід на ринок технологій перетворення CO₂ в паливо сильно залежить від їхньої економічної конкурентоспроможності.

Мета роботи. Полягає у встановленні того, чи є виробництво рідкого моторного палива з CO₂ з використанням сучасних технологій економічно доцільним, та визначення шляхів підвищення економічної конкурентоспроможності процесів CCU; визначення найбільш перспективних процесів з точки зору ефективності та вартості.

Об'єкт дослідження. Процес уловлювання та утилізації вуглецю.

Предмет дослідження. Чотири проекти CCU спрямовані на виробництво моторного палива з використанням осаду стічних вод як вихідної сировини.

Методи дослідження: розглядаються чотири технологічні концепції процесу уловлювання та утилізації CO₂ для перетворення осаду стічних вод на рідке вуглеводневе паливо. Також проводиться аналіз впливу різних економічних і технічних параметрів на собівартість виробництва рідкого палива.

РОЗДІЛ 1. ЗБЕРІГАННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ CO₂

Технології уловлювання та зберігання вуглецю - Carbon capture and storage (CCS) в останні роки привертають значну увагу як технології, які спрямовані на пом'якшення змін клімату за рахунок зменшення викидів CO₂ в атмосферу [1]. Однак CCS вимагають великих інвестиційних витрат і створюють ризики, пов'язані потенційним витоком CO₂ при його зберіганні [2]. Уловлювання та використання вуглецю (CCU) пропонується як додаткова технологія до CCS з метою як скорочення викидів CO₂, так і споживання викопних ресурсів шляхом використання CO₂ як сировини для виробництва хімічних речовин і палива [3, 4].

Зараз CO₂ використовується лише для виробництва хімічних речовин, таких як сечовина, саліцилова кислота та полікарбонати. Однак для того, щоб зробити значний внесок у скорочення викидів CO₂, його використання має бути зосереджено на перетворенні в паливо, оскільки ринок хімікатів на два порядки нижчий, ніж ринок палива [3]. Оксигенати та вуглеводні можна отримати шляхом гідрування CO₂, що може складати альтернативу викопному паливу. Гідрування CO₂ для виробництва оксигенатів в даний час є найбільш інтенсивно досліджуваною сферою використання CO₂, так синтез метанолу з CO₂ і H₂ демонструється на стендових і експериментальних заводах в Азії [5] та Європі [6].

Навпаки, виробництво вуглеводневого палива з синтез-газу (H₂ і CO), виробленого з CO₂ і H₂ (наприклад, за допомогою зворотної реакції зсуву вода-газ), висвітлено менше. В основному це пов'язано з тим, що виробництво вуглеводнів із CO₂ та H₂ потребує більшої кількості водню та енергії, ніж одержання оксигенатів [3]. Перевагою також є те, що вуглеводні, отримані з синтез-газу за допомогою синтезу Фішера-Тропша (традиційний промисловий процес перетворення синтез-газу в рідке паливо), є особливо привабливими через свою необмежену сумісність зі звичайними видами палива в будь-яких пропорціях і, таким чином, на відміну від

спиртів і етерів, можуть легко включатися та інтегруватися зі звичайними ринками та ланцюгами поставок.

Однією з головних проблем для застосування технологій пов'язаних з перетворенням CO₂ в паливо є високі потреби у водні та енергії. Щоб зробити такий процес економічно та екологічно вигідним, водень слід отримувати з невикопних ресурсів або виробляти в самому процесі. Останнє також зменшить загальні експлуатаційні витрати, тим більше, що водень, отриманий з викопних джерел, все ще значно дешевший, ніж водень, отриманий за допомогою відновлюваних технологій. Біогаз містить в основному CO₂ і метан, останній можна використовувати для виробництва водню (наприклад, шляхом парового риформінгу) [7], таким чином можна скоротити витрати природного газу, який зараз використовується для виробництва водню. CO₂ з біогазу можна виділити та використати для виробництва палива. Тільки в межах ЄС утворюється близько 10 мільйонів тонн (суха основа) осаду стічних вод на рік, і зброджування кожної тонни може утворити приблизно 590 м³ метану[8]. Зброджування інших відходів може призвести до ще більшого виходу метану; наприклад, харчові відходи можуть утворювати в 3,5 рази більше метану на тонну, ніж мул стічних вод [9]. Тому анаеробне зброджування відходів може бути важливим джерелом водню для процесу гідрогенізації CO₂ до палива. Це також може бути цільовим процесом для технологій утилізації CO₂, оскільки він вимагає помірних капіталовкладень.

Всі речовини містять вуглець - це один з найважливіших будівельних блоків життя і має фундаментальне значення для багатьох хімічних процесів. Більшість повсякденних предметів містять вуглець, як правило, пластмаси - комп'ютери, ліки, автомобілі, одяг, будівлі. Більшість цього вуглецю походить з нафти або вугілля, викопного палива, яке поховане під землею протягом мільйонів років. Вуглекислий газ (CO₂) виробляється шляхом дихання і згоряння і використовується рослинами при фотосинтезі. Однак ми виробляємо більше CO₂, ніж можна природним чином поглинати як частину циклу вуглецю, тому рівень атмосферного CO₂ піднявся до найвищої точки, яка вимірювалася протягом 800 000 років.

Переважає думка, що CO₂ є відпрацьованим і забруднюючим продуктом, хоча невеликі кількості його використовуються для карбонізації газованих напоїв, або для отримання сечовини чи корисних промислових розчинників. Але через використання енергії з викопного палива, утворюються великі обсяги доступного CO₂, які можна використовувати як ресурс. Це може бути зроблено без порушення природного циклу вуглецю, тоді як повторне використання вуглецю для створення нових продуктів також зменшить споживання викопного палива.

CO₂ уловлюють з промислових джерел, таких як електростанції, металургійні або цементні підприємства, потім за допомогою хімічних процесів виділяють вуглець, забезпечуючи сировиною виробництва для нових продуктів. Серед продуктів з CO₂ «відходів» зелене паливо, метанол, піни пам'яті, пластмаси, фармацевтичні препарати, цемент та будівельні матеріали.

Використання CO₂ як сировини для нових продуктів не є новою ідеєю, і він був у центрі уваги досліджень протягом 40 років. У той час як деякі з цих продуктів зараз широко застосовуються і будуть представлені на ринку в найближчі кілька років, інші все ще розробляються. Асортимент продукції, що може бути вироблений з CO₂, величезний. Вибір того, що виробляється, залежить від здатності постачання дешевих, відновлюваних джерел енергії для забезпечення хімічного процесу, географічного розташування та ринкового попиту на продукт.

Наприклад, метанол є ключовим товарним хімічним продуктом, що виробляється з CO₂. Американська фірма Novomer і Bayer MaterialScience в Німеччині використовують процес для створення пластмас. Novomer створює вискоєфективні полімери (на 50% з вторинного CO₂), які використовуються іншими фірмами для виготовлення пластикових пляшок, плівок і ламінатів. Джерело CO₂ у Novomer - це відпрацьовані гази від випробництва етанолу, використовуючи кобальтовий каталізатор, який максимізує кількість повторного використання CO₂. Так званий «процес мрії» компанії Bayer виробляє пінополіуретанові піни з використанням CO₂, що уловлюються від вугільної електростанції RWE [10].

1.1 Уловлювання діоксиду вуглецю

Технологія уловлювання та зберігання вуглецю дозволяє зменшити викиди парникових газів шляхом запобігання виходу в атмосферу двоокису вуглецю, який утворюється на точкових джерелах у великій кількості, до виходу в атмосферу, з наступним транспортуванням та закачуванням його до підземного сховища для постійного безпечного зберігання. Діоксид вуглецю можна уловлювати та зберігати з багатьох точкових джерел, наприклад, таких як електростанції на викопному паливі, нафтопереробні заводи, металургійні заводи, цементні цехи та заводи з виробництва біологічного палива. Технологія може забезпечити виробництво низьковуглецевої електроенергії з викопних видів палива і низьковуглецеву промислову продукцію. Потенційно, з використанням біомаси або біопалива за допомогою технології можна видалити CO₂ з атмосфери, зменшуючи негативні наслідки зміни клімату.

Діоксид вуглецю спочатку необхідно уловити і відокремити від точкового джерела за допомогою використання різних хімічних або фізичних процесів.

Бездомішковий потік CO₂ потім стискається до стану рідини під високим тиском, для зручності транспортування, як правило, в трубопроводах. Потім CO₂ доставляється до відповідного місця зберігання, де він, вловлений вводиться на відстань, більше ніж кілометр нижче поверхні землі, у шари гірських порід. [10]

1.2 Транспортування CO₂

Транспортування CO₂ трубопроводами є перевіреною технологією. CO₂ транспортується в трубопроводах з вуглецевої сталі того ж типу і специфікації, що використовується для транспортування природного газу високого тиску. Зазвичай прийнято використовувати сталь для трубопроводів класу API 5L X65 або X70 через

її високий робочий тиск. Існують і додаткові незручності, в першу чергу це - корозія, закупорювання потоку, що є здебільшого результатом домішок, присутніх в потоці CO₂, таких як H₂O. Корозія є результатом потоку надмірно вологого вуглецю. CO₂ і вода утворюють вугільну кислоту, що з часом може призвести до пошкодження сталевого трубопроводу. Тим не менш, корозії можна уникнути за допомогою простих оперативних заходів і достатнього просушування потоку CO₂. Також шляхом осушення можна уникнути закупорювання трубопроводів, викликане утворенням гідроксидів в потоках вологого CO₂.

Технічні вимоги щодо транспортування.

CO₂ завжди стискається перед транспортуванням у трубопроводі. Це робиться для зменшення об'єму, необхідного для транспортування, а також для його транспортування трубопроводом. Сучасні CO₂ - трубопроводи працюють з показником тиску від 86 бар до приблизно 200 бар при температурі повітря в межах від 4°C до 38°C. Крім того, тиск CO₂, при проходженні до трубопроводу буде варіюватися від місця до місця, в залежності від необхідного тиску низхідної інжекції для зберігання CO₂, зводячи до мінімуму або уникаючи потребу у повторній компресії. [11]

1.3 Зберігання діоксиду вуглецю

CO₂ постійно зберігається глибоко під землею у придатній гірській породі. Відповідні геологічні формації знаходяться в шарах пористої породи, які мають простір, куди можна помістити CO₂, подібно до того, як губка має вільний простір для води. Поверх пористого шару має лежати твердий, непористий шар породи, створюючи "межу", що не дозволяє CO₂ проникати вгору

Підземне зберігання CO₂ потребує практично тих же методів і принципів, які використовуються в нафтовій і газовій промисловості. Процес дуже схожий до

підземного зберігання газу. Геологічне зберігання CO₂ може здійснюватися в різних геологічних умовах в басейнах добування корисних копалин. Формації можливого зберігання в межах цих басейнів є нафтовими родовищами, вичерпаними родовищами газу, глибокими шарами залягання кам'яного вугілля і шарами залягання солончаків. Існують умови для сховищ CO₂ на суші в Україні в Дніпро-Донецькому басейні на Сході та на схилі Львова та Молдови на Заході [11].

Взагалі CO₂ можна зберігати у вичерпаних покладах нафти і газу. Їх перевага у тому, що вони мають досить інформації з виробничих операцій. Однак ємність зберігання CO₂ на вичерпаних покладах вуглеводню в Україні часто обмежена.

Використання шарів залягання солончаків, мають набагато більший потенціал для зберігання CO₂ в Україні. Ці шари представляють собою глибокі осадові породи, насичені пластовими водами або водами із високою концентрацією розчинених солей. Сольові утворення, які розповсюджені на Україні, мають потенціал для постійного зберігання великих обсягів CO₂ [10, 11].

Вимоги до геологічних сховищ:

- достатню ємність і прийомність;
- належний покривний пласт або обмежуючий блок;
- досить стабільне геологічне середовище, щоб уникнути порушення цілісності місця зберігання.

Визначення безпечних місць зберігання CO₂, які відповідають всім цим вимогам є важливим процесом. Лише невелика частина від загального потенціалу зберігання в українських басейнах добування корисних копалин буде придатним місцем зберігання CO₂.

Процес визначення параметрів може бути розділений на три етапи:

- оцінювання структури басейну і обстеження місця;
- детальна характеристика місця;
- обладнання місця або "придатного до обліку" зберігання.

1.4 Використання CO₂

Все частіше використовуються антропогенні джерела CO₂, щоб задовольнити швидко зростаючий попит на вуглецевмісні матеріали, наприклад, CO₂ із заводів по виробництву амонійних добрив [12].

Уловлювання, використання і зберігання (CCU) - це промислові процеси, де вуглець може бути використаний як цінна сировина з корисною метою, наприклад, для підвищення нафтовіддачі пластів у вуглеводневому секторі.

Також можливе використання CO₂ в хімічній промисловості. Однак у випадку хімічної промисловості обсяги CO₂ необхідні, як правило, незначні. Що стосується метану вугільних пластів, залишаються питання щодо здатності українських вугільних родовищ до підвищення віддачі метану з використанням CO₂ - закачування [11, 12].

CO₂ також може вводитися в нафтові і газові родовища для збільшення видобутку нафти або газу. CO₂ використовується в комерційних проектах з підвищення нафтовіддачі пластів з початку 1970-х років. Простіше кажучи, процес включає в себе впорскування CO₂ в зрілий нафтовий резервуар. Тут при належних умовах CO₂ змішується з нафтою, збільшуючи рухливість нафти, що призводить до додаткового видобутку нафти і більшого кінцевого видобутку корисних копалин. Деяка кількість вуглецю, введеного для підвищення нафтовіддачі пластів, буде зберігатися протягом тисяч років, але у поточних операціях CO₂ повертається назад у резервуар.

Використання уловленого CO₂ для підвищення нафтовіддачі пластів визнається основним і найбільш синергетичним методом монетизації великих обсягів CO₂. Дохід, отриманий через видобуток нафти, допоможе забезпечити більш стабільну фінансову підтримку проектів, полегшуючи фінансування та підвищуючи ймовірність позитивного остаточного інвестиційного рішення [11].

CO₂ широко використовується у харчовій промисловості для охолодження та заморожування їжі, карбонізації та розливу напоїв, екстракції харчових продуктів, упаковки в модифікованому газовому середовищі. Також CO₂ використовують для очищення води для обробки питної води та контролю рН стічних вод [13].

1.5 Висновки до розділу

У першому розділі роботи розглянули проблему утилізації та уловлювання CO₂. Описано метод транспортування діоксиду вуглецю та на основі вище викладеного матеріалу запропоновані шляхи використання CO₂.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЗАЛУЧЕНІ ДО ВИРОБНИЦТВА ПАЛИВА З УТИЛІЗАЦІЄЮ CO₂

Загальна система утилізації CO₂, що розглядається в роботі, дозволяє виробляти рідке вуглеводневе паливо з осаду стічних вод (рис. 1).

Вона складається з шести етапів:

1. Анаеробне зброджування осаду стічних вод.
2. Уловлювання CO₂ абсорбцією моноетаноламіном.
3. Виробництво тепла та електроенергії.
4. Виробництво синтез-газу паровим риформінгом CH₄.
5. Перетворення CO₂ в CO реакцією водяного зсуву.
6. Синтез палива Фішера-Тропша.

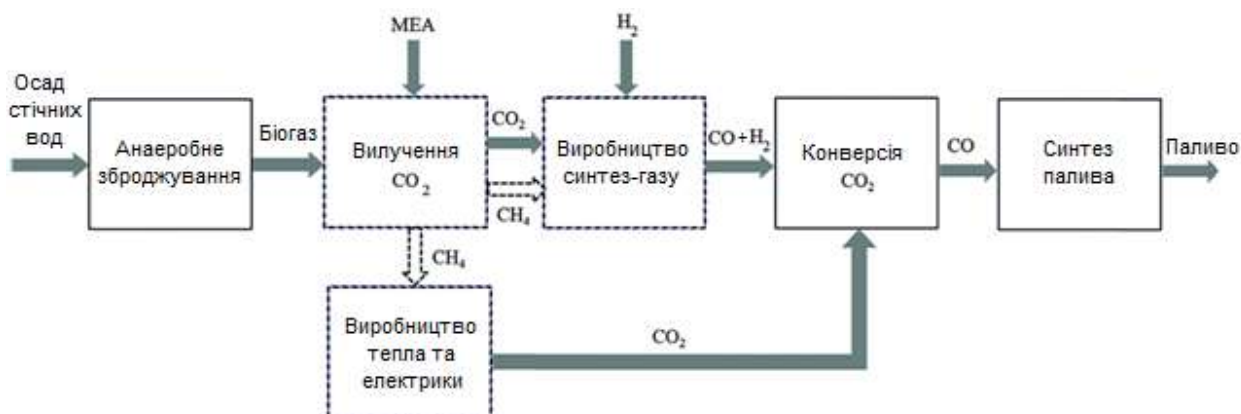


Рис. 1 Система утилізації CO₂ для виробництва синтетичного палива (MEA: моноетаноламін. Пунктирні лінії представляють стадії, які присутні не у всіх технологіях; див. таблицю 1. У деяких проектних випадках установка для виробництва тепла та електроенергії розміщується перед уловлюванням CO₂).

2.1. Анаеробне зброджування осаду стічних вод

Анаеробне зброджування (АЗ) – це процес, в якому органічний матеріал розщеплюється мікроорганізмами за відсутності повітря[14]. Вироблений біогаз, що складається з приблизно на 65 об.% CH₄, 35 об.% CO₂ і слідів газів, таких як H₂S, H₂,

N_2 і NH_3 , зазвичай використовується в установках для когенерації тепла та електроенергії [8]. У цьому дослідженні умови зброджування: мезофільні ($35\text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм), які пов'язані з нижчими витратами на обладнання та енергоресурсами в порівнянні з термофільними системами ($>50\text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм) [15]. Розглядається установка стандартного розміру, яка зазвичай використовується в промисловості стічних вод у Великобританії з подвійними варіаторами по 2000 м^3 кожен з часом перебування 15 днів.

Процес анаеробного зброджування органічних речовин відбувається трьома етапами:

- 1) ферментативний гідроліз – розкладання високомолекулярних сполук на низькомолекулярні під дією кислотоутворюючих бактерій;
- 2) кислотогенна стадія – утворення органічних кислот, їх солей, спиртів, сірководню, аміаку, двоокису вуглецю і водню;
- 3) метаногенез – бактеріальне перетворення органічних речовин у CO_2 та CH_4 , додаткова кількість CH_4 та H_2O утворюється з CO_2 та H_2 .

На першому етапі анаеробного зброджування органічних речовин шляхом біохімічного розщеплення (гідролізу) високомолекулярні (вуглеводи, жири, білкові речовини) розкладаються на низькомолекулярні речовини.

На другому етапі за участю кислототворних бактерій відбувається подальше розкладання з утворенням органічних кислот і їх солей, а також спиртів, вуглекислого газу (CO_2) і водню (H_2), сірководню (H_2S) і аміаку (NH_3).

На третьому етапі органічні речовини остаточно перетворюються у вуглекислий газ (CO_2) і метан (CH_4) (метанове бродіння). Надалі із CO_2 і H_2 утвориться додаткова кількість метану (CH_4) і води (H_2O).

Метанотворні бактерії можуть існувати тільки в анаеробному середовищі, для їх відтворення потрібен більш тривалий час, ніж для кислототворних бактерій. Швидкість анаеробного зброджування метанотворних бактерій залежить від їх метаболічної активності. На метаболічну активність і репродуктивну здатність мікроорганізмів впливає температура. Найвища активність спостерігається при температурі біля 33°C і 54°C . З підвищенням її приблизно до 54°C умови для

утворень біогазу поліпшуються, з пониженням до 15°C мікробіологічна активність майже припиняється. При зміні температури, особливо при її різкому пониженні, метаболічна активність і здібність до відтворювання знижуються [14].

Анаеробна переробка осадів стічних вод дає змогу отримувати не тільки біогаз як локальне джерело енергії, а також покращити якість органічних відходів каналізаційних очисних споруд і захистити навколишнє середовище від забруднень [16]. Внаслідок метаногенезу забруднені речовини перегазовуються до 90-95 % біогазу (CH₄) та ферментуються в 5-10 % біомаси метантенків. Кількість біогазу, що виділяється під час бродіння, та вміст метану в ньому залежать від виду субстрату, ступеня забруднення, умов ведення процесу та деяких інших факторів.

Для стабілізації процесів анаеробного зброджування осадів стічних вод та інтенсифікації роботи метантенків необхідно забезпечити [17]:

- попередню підготовку осаду, яка складається з видалення грубо дисперсних включень (проціджування осаду) та вдосконалення роботи піскоуловлювачів для зменшення мінеральної складової осаду первинних відстійників;
- безперервне завантажування-розвантажування осадів, що дасть змогу стабілізувати швидкість анаеробного розкладання органічної складової зброджуваного осаду і забезпечить рівномірне виділення біогазу протягом доби;
- перемішування осаду в резервуарах метантенків з оптимальною інтенсивністю, що забезпечить ефективне використання всього об'єму резервуара, виключить утворення мертвих зон, розшарування осаду, відкладання мінералізованого осаду та утворення кірки, а також сприятиме вирівнюванню температурного поля та покращенню газоутворення;
- підтримання оптимальної температури режиму зброджування (мезофільного 32-35 °C, термофільного 52-55 °C);
- завантажування попередньо підігрітого осаду вважається за краще, тому що надходження холодного осаду сповільняє процес анаеробного зброджування;
- нагрівання завантажуваного осаду краще робити в теплообмінниках, тому що подача пари до резервуара метантенків збільшує вологість зброджуваного

осаду, веде до повної втрати конденсату та збільшує експлуатаційні витрати. Крім того, висока температура пари (вище ніж 100°C) негативно впливає на анаеробні мікроорганізми.

2.2 Уловлювання CO₂ з біогазу абсорбцією моноетаноламіном

Абсорбційні способи очищення горючих газів від кислих компонентів засновані на використанні рідких поглиначів - фізичних або хімічних абсорбентів або їх сумішей (комбінованих абсорбентів).

Серед доступних технологій для уловлювання CO₂ з газового потоку, регенераційні системи на основі аміну були визначені як найбільш підходяща технологія, яка досягла комерційного успіху [4].

Найбільш відомими етаноламінами, що використовуються в процесах очищення газу від сірководню та вуглекислого газу є:

- моноетаноламін (МЕА)
- діетаноламін (ДЕА)
- триетаноламін (ТЕА)
- дигліколамін (ДДА)
- диізопропаноламін (ДІПА)
- метилдиетаноламін (МДЕА)

З амінів переважне застосування знайшли в нашій країні моноетаноламін (МЕА), а за кордоном — діетаноламін (ДЕА). Серед амінів МЕА є більш дешевий і має такі переваги, як висока реакційна здатність, стабільність, висока поглинальна ємність, легкість регенерації.

Присутність гідроксильної групи знижує тиск насиченої пари і підвищує розчинність аміну у воді, а аміногрупа надає водним розчинам лужність, необхідну для взаємодії з CO₂.

Процес реалізується в абсорберах тарільчастого (Рис. 2) або насадочного (Рис. 3) типів.

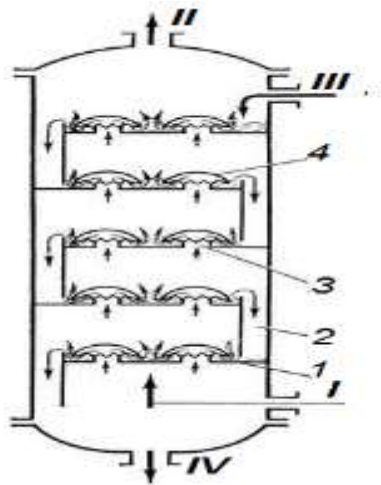


Рис. 2. Абсорбер тарільчастого типу.
 1 – тарілки, 2 – канали протікання абсорбенту, 3 – канали проходження газу, 4 – ковпачки. I – забруднений газ, II – очищений газ, III – чистий абсорбент, IV – забруднений абсорбент

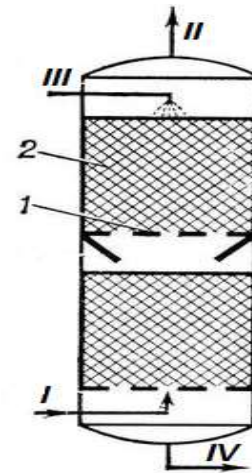
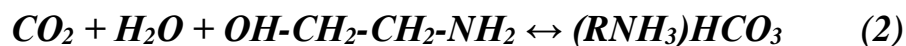
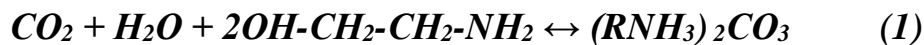


Рис. 3. Абсорбер насадочного типу.
 1 – решітка, 2 – насадки. I – забруднений газ, II – очищений газ, III – чистий абсорбент, IV – забруднений абсорбент

Етаноламіни (аміноспирти), що мають лужні властивості і при взаємодії з кислотами утворюють солі. При абсорбції CO_2 розчинами етаноламінів утворюються карбонати і бікарбонати:



При підвищенні температури і зниженні тиску рівновага хімічних реакцій (1, 2), що протікають при абсорбції, зміщується вліво. Тому відпрацьовані етаноламіни легко регенеруються, при нагріванні віддаючи кислі гази. На цьому заснована регенерація розчину моноетаноламінів, насиченого кислими газами при абсорбції. Насичений розчин нагрівають, при цьому відбувається розкладання хімічних сполук і десорбція кислих газів з розчину, супроводжувана також випаровуванням з розчину води.

У процесі етаноламінового очищення газу від CO_2 протікають побічні реакції, що викликають незворотні зміни складу розчину, що знижують його поглинальну здатність і призводять до втрат аміну. Розчини етаноламінів викликають корозійне

руйнування устаткування у певних умовах, особливо при високих ступенях насичення кислими газами. Подібно до розчинів аміаку, вони руйнівні діють на мідь, цинк і їхні сплави. Тому апарати і труби, що стикаються з розчинами амінів, не можна виготовляти з цих металів.

Схема блоку уловлювання CO_2 показана на рис. 4.

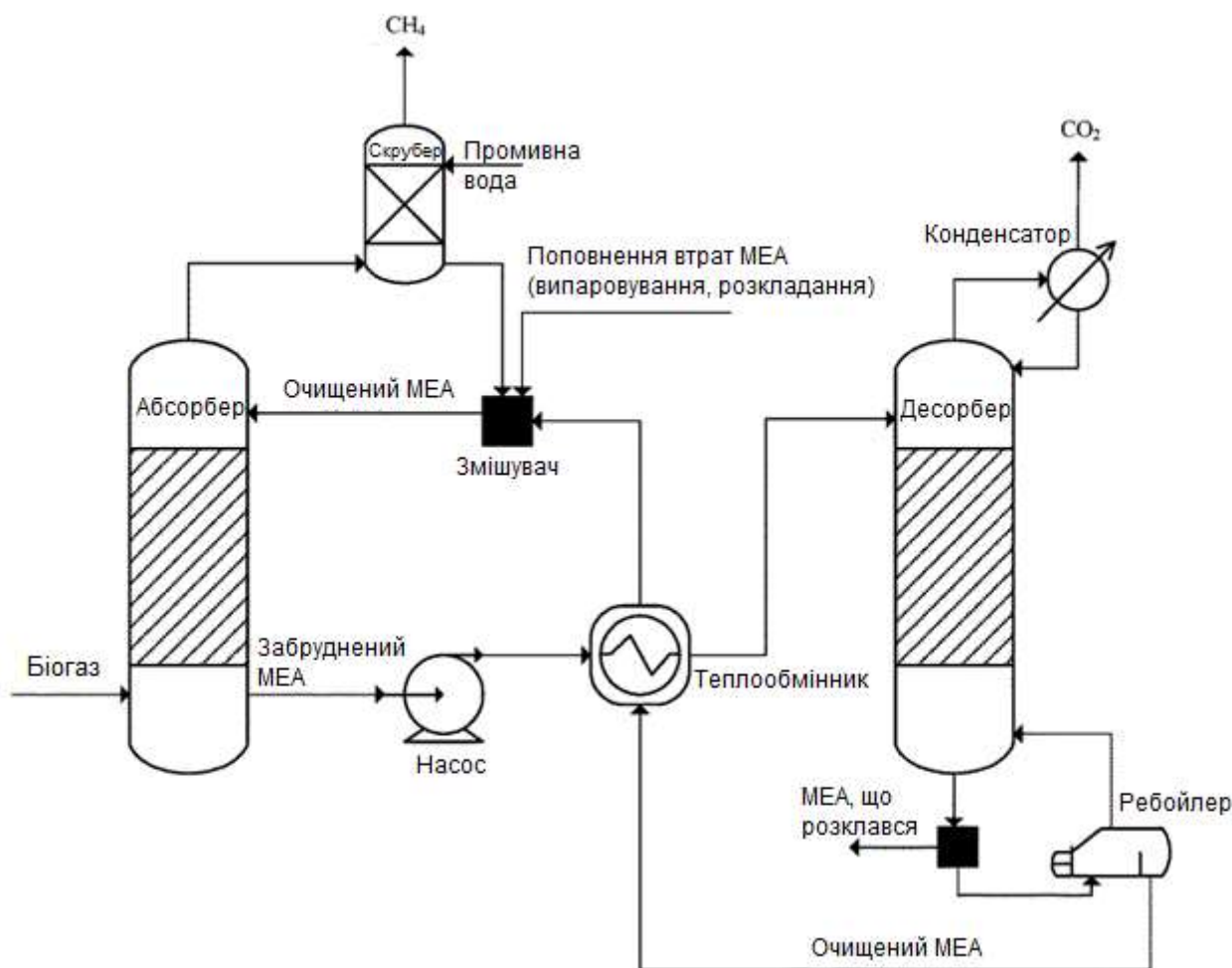


Рис. 4. Схема процесу уловлювання CO_2

Для перетворення CO_2 в рідке паливо необхідно утворити концентрований потік CO_2 , ізолюючи його від газової суміші.

У насадкову абсорбційну колону біогаз і водний розчин MEA (зазвичай 15–35 мас %) подається протитоком. MEA реагує з CO_2 в біогазі з утворенням солі. Збіднений CO_2 біогаз, виходить з верхньої частини абсорбера, тоді як розчин MEA, збагачений CO_2 , перекачується в теплообмінник, в якому розчин нагрівається приблизно до $120\text{ }^\circ\text{C}$, а потім подається в відпарювальну колону. MEA

відновлюється в десорбері і повертається в абсорбер для повторного використання (рис. 4). Умови регенерації підтримуються ребойлером, який використовує пару низького тиску. Пара, яка діє як відпарювальний газ у колоні, відновлюється з конденсатора подається назад до відпарювача, а концентрований потік CO₂ виходить з верхньої частини відпарювача для подальшої обробки. Умови процесу на установці уловлювання підсумовані в таблиці 1.

Таблиця 1. Умови процесу в блоці видалення CO₂ [18,19]

Параметри	Значення
Ефективність видалення CO ₂ (%)	70
Розчин MEA (мас.%)	30
Тиск абсорбера (бар)	1,013
Тиск знімача (бар)	2.1

2.3 Виробництво тепла та електроенергії

Схема когенераційної установки (ТЕЦ) показана на рис. 5. Спочатку біогаз стискають від 1 бар до 8 бар. Потім його змішують з парою (8 бар) і стисненим повітрям (10% надлишку), а потім спалюють у камері згоряння з отриманням гарячого газу (583°C). Для зниження температури горіння (нижче 750°C) , щоб мінімізувати утворення NO_x використовується пара.

Гарячий газ спочатку пропускається через газову турбину для виробництва електроенергії, а потім у зону виробництва пари для одержання тепла. У зоні парогенерації газ проходить через п'ять теплообмінників і охолоджується водою або паром. Таким чином, утворюється пара різних сортів: пара низького тиску (LP) при 1,013 бар, пара середнього тиску (MP) при 5 барах і пара високого тиску (HP) при 24 бар.

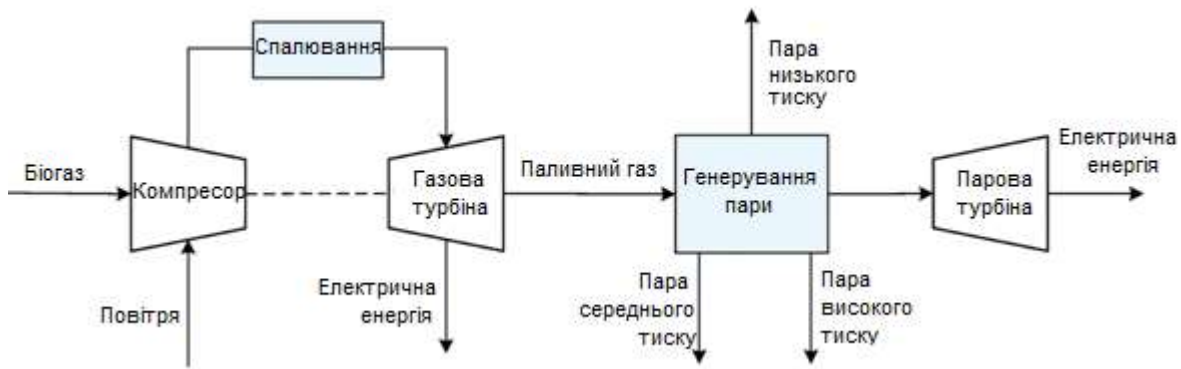
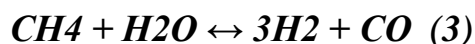


Рис. 5 Технологічна схема ТЕЦ.

2.4 Виробництво синтез-газу паровим риформінгом CH_4

Синтез-газ складається з суміші CO і H_2 та є багатопрофільною речовиною. Він здатний бути сировиною для більшості хімічних реакцій [1]. Джерелом для виробництва синтез-газу може бути будь-яка вуглецевмісна сировина. Найбільш поширеними є метан або природний газ, рідкі фракції нафти та вугілля.

Основним процесом виробництва синтез-газу, який використовується в синтезі Фішера-Тропша, є традиційна технологія парового риформінгу метану [20]. Основна реакція парової конверсії вуглеводнів



відбувається на каталізаторі $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Реакція сильно екзотермічна і рівновага зсувається в бік продуктів реакції при збільшенні температури. Тому процес ведуть при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ та надлишку водяної пари. При цьому паралельно протікає екзотермічна реакція конверсії оксиду вуглецю, яка при підвищенні температури зміщує рівновагу до вихідних реагентів, а надлишок водяної пари збільшує CO_2 в продуктах реакції.

Особливості процесу:

- При 800°C рівноважний ступінь перетворення 90 - 92%.
- Співвідношення $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2 - 5$ залежно від кінцевого продукту, у який перетворюють потім синтез-газ.

- Надлишок водяної пари підвищує ступінь перетворення метану і перешкоджає коксоутворенню.
- Побічним продуктом є діоксид вуглецю, що утворюється в кількості декількох відсотків.

Переваги та недоліки процесу.

Переваги:

- це найстаріший відпрацьований метод.

Недоліки:

- значна витрата природного газу на зовнішній обігрів реакційних трубок з каталізатором відкритим вогнем спалюваного природного газу для підтримки необхідної температури і споживання енергії;
- склад синтез-газу не відповідає оптимальному складу, що забезпечує в наступному каталітичному процесі високий вихід цільових продуктів.

В даному дослідженні використовується схема одержання синтез газу з метану (реакція 3) в якій потік газу, багатого на CH_4 , що виходить з абсорбційної колони МЕА, змішується з парою (2,6 МПа), отримана суміш попередньо нагрівається до $500\text{ }^\circ\text{C}$ і вводиться в трубчастий реактор каталітичного риформінгу [7] з нікелевим каталізатором, де він перетворюється в CO і H_2 при $900\text{ }^\circ\text{C}$ і 25 бар відповідно до такої реакції.

Хоча теоретичне молярне відношення пари до метану становить 1:1, надлишок пари ($\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 1,2 : 1$) використовується для запобігання дезактивації каталізатору від осадження вуглецю [7].

2.5 Конверсія CO_2 реакцією зворотного водяного зсуву

Реакція зворотного водяного зсуву (RSWR) на сьогоднішній день є одним із перспективних напрямків утилізації CO_2 та отримання синтез-газу. В останні десятиліття вона стала однією з основних тем багатьох досліджень у зв'язку із зростаючою потребою розробки методів зниження викидів та утилізації парникових

газів, а також розглядом CO₂ у вигляді нового джерела сировини для отримання синтез-газу. Вона протікає в будь-якій системі, де є вуглекислий газ і водень[23].



Ця реакція є оборотною. При протіканні у зворотному напрямку вона називається реакцією конверсії водяної пари (WGS). Каталізатори на основі міді, найбільш вивчені реакції WGS, так само з успіхом застосовуються і для зворотної реакції RWGS.

Технологія перетворення CO₂, що оцінюється в цьому дослідженні, є реакційним процесом, заснованим на пілотній установці CAMERE, що керується Корейським інститутом енергетики та досліджень (KIER) і Korea Gas Corporation (KOGAS) [12]. Процес CAMERE виробляє метанол з CO₂ у два етапи:

- перетворення CO₂ в CO і воду
- синтез метанолу після проміжного видалення води.

Реактор із зсувом (RWGS) працює на каталізаторі ZnAl₂O₄ при 650°C та атмосферному тиску з подачею газової суміші CO та H₂, попередньо нагрітої перед реактором. Основна реакція показана в рівнянні (3):

Надлишок водню (H₂ : CO₂ = 3 : 1) використовується для запобігання відкладення вуглецю (коксу) на поверхні каталізатора.

2.6 Вилучення водню

Вилучення водню з газової суміші позитивно позначається на екології довкілля. Отримуючи водень з паливних, залишкових та скидних газів, можна значно підвищити економічну ефективність виробництва.

В даний час вилучення водню найчастіше виконується двома способами:

- Концентрування водню з допомогою мембранних установок.

Даний метод поділу газоподібних сумішей дозволяє з мінімальними втратами виділяти водень із газових потоків.

До основних переваг мембранних установок, що дозволяють концентрувати водень, можна віднести низькі витрати на технічне обслуговування, просте

апаратне оформлення та тривалий термін служби мембран. Варто окремо відзначити, що мембранні установки відрізняються високою гнучкістю, що реалізується під час створення модульних систем, що дозволяють швидко змінювати масштаб виробництва водню.

Ще однією перевагою цього способу отримання водню є доступна вартість обладнання, обумовлена цілою низкою особливостей виробництва та монтажу мембранних установок;

- Кріогенний поділ є набагато більш капітало- та енергоємним процесом у порівнянні з двома перерахованими вище методами виділення очищеного водню, а також характеризується складнощами при експлуатації, тому цей процес менш популярний.

Зазвичай такий метод застосовують для виділення та очищення синтез-газу зі значною кількістю домішок, зокрема, кріогенна сепарація має високу ефективність при виділенні водню з синтез-газу. У цьому випадку застосовуються дві основні схеми процесу: парціальна конденсація метану та відмивання метану.

При парціальній конденсації водень відокремлюється від діоксиду вуглецю в серії сепараторів дегазування, після яких встановлено колону по розділенню суміші CO/H_2 для досягнення високої чистоти виділеного водню. Вирішальним фактором для використання цієї методики є наявність таких домішок, як метан та вуглеводні, без присутності яких для виділення водню більш ефективно застосовувати мембранні технології.

Вибір методу отримання водню залежить від складу сировини, необхідної чистоти водню, і навіть від режиму експлуатації, виробничої потужності та інших чинників, роботи конкретного підприємства.

- Вилучення водню за допомогою адсорбційних установок.

В основі цього методу одержання чистого водню лежить технологія короткоциклової або надкороткоциклової адсорбції при змінному тиску. Ця технологія використовує принцип поглинання домішок водневмісного газу на поверхні спеціально розроблених матеріалів, що адсорбують. Кількість утримуваних адсорбентом домішок залежить від тиску, тому дані установки з виробництва водню

дозволяють проводити процес адсорбції домішок і регенерації адсорбенту зміною тиску. Цим способом одержують дуже чистий водень, з мінімальними втратами тиску.

Єдиним недоліком цього способу одержання водню можна назвати досить високу вартість[24].

Система адсорбції зі змінним тиском pressure swing adsorption (PSA), що використовується у даному дослідженні – це усталений промисловий процес, який широко використовується для поділу газу або рідини. При цьому адсорбція реалізується при 30°C і високому тиску (40 бар) [25]. Адсорбент відновлюють шляхом зниження тиску трохи вище атмосферного. В установці досягається 85% виділення високої чистоти (99,999%)[25].

2.7 Синтез Фішера-Тропша

Процес Фішера-Тропша - це каталітичний процес гідрування монооксиду вуглецю з утворенням суміші рідких вуглеводнів. Призначення цього процесу - виробництво синтетичних вуглеводнів для використання як синтетичного мастильного матеріалу або синтетичного палива.

Синтез Фішера-Тропша - процес отримання вуглеводнів з різним числом атомів вуглецю із синтез-газу. Синтез ФТ – важлива складова частина комплексної технології GTL.

Головні особливості синтезу:

- невисока продуктивність (потребує більшого часу контакту)
- вкрай високий тепловий ефект

Для збереження високої селективності необхідно жорстко контролювати температури шару та забезпечення його ізотермічності.

Газоподібні реагенти розчиняються у рідкій фазі, а продукти повинні випаровуватись – необхідна високорозвинена поверхня поділу газ-рідина, інтенсивний масоперенос всередині рідинної фази.

Продукти реакції заповнюють пори каталізатору і перешкоджають руху сировини, тому необхідні зерна каталізатору мінімального розміру.

Термодинамічні закономірності для продуктів синтезу Фішера-Тропша:

1. Можливість утворення з CO та H₂ вуглеводнів будь-якої молекулярної маси, виду та будови, окрім ацетилену.
2. Ймовірність утворення вуглеводнів зменшується в ряду: метан > інші алкани > алкени. Ймовірність утворення алканів зменшується, а алкенів зростає зі збільшенням довжини ланцюга.
3. Підвищення загального тиску в системі сприяє утворенню важких продуктів, а збільшення парціального тиску водню в синтез-газі сприяє утворенню алканів[26].

Синтез Фішера-Тропша перетворює суміш CO та H₂ (синтез-газ) у присутності каталізатора на різні органічні сполуки, переважно вуглеводні зі змінною довжиною ланцюга. Реакції FT є дуже екзотермічними і можуть бути представлені таким основним рівнянням реакції:



Рівняння (5) описує утворення парафінів, які є основними продуктами синтезу FT. Олефіни, оксигенати та ароматичні сполуки також утворюються, хоча і в набагато менших кількостях [27]. Реакція зсуву вода-газ (RWGS) також має місце під час синтезу FT, але її можна звести до мінімуму при використанні кобальтового каталізатора. І навпаки, залізні каталізатори демонструють значну активність WGS і, як правило, призводять до нижчої селективності рідини, ніж каталізатори кобальту [28].

Як правило, процес синтезу FT слід проводити при відносно низьких температурах, високому робочому тиску та з молярним співвідношенням H₂:CO приблизно 2 для досягнення високого виходу рідини [29].

У цьому дослідженні реактор FT працює при 30 бар і 220 °C. Відхідний газ FT, який в основному складається з легких вуглеводнів (C₁–C₄) і неперетвореного синтез-газу, спалюється для утворення пари низького тиску для анаеробних

реакторів, тоді як рідке паливо направляється на центральний нафтопереробний завод для подальшої модернізації.

Синтез FT призводить до виробництва різноманітних продуктів, тому це не дуже селективний процес. Однак він дає можливість охопити весь спектр нафтохімічних продуктів, щоб бензин, реактивне паливо та дизельне паливо можна було виробляти з належним контролем процесу. Продукція FT є високоякісним і ультрарідинним паливом, не містить сірки та ароматичних сполук, і, на відміну від інших видів палива, таких як диметиловий етер та спирти, вони можуть бути легко задіяні в існуючій транспортній інфраструктурі, як щодо двигунів транспортних засобів, так і для каналів розподілу.

2.8 Висновки до розділу

У другому розділі розглянуто шляхи використання CO₂ за допомогою різних синтезів: Фішера-Тропша, парового риформінгу CH₄ та інші.

Можна зробити висновок, що при утилізації CO₂ отримують синтез – газ, з якого можна отримати інші цінні продукти.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗАЛУЧЕННЯ CO₂ У ВИРОБНИЦТВО МОТОРНИХ ПАЛИВ

3.1. Технологічні схеми процесу

У роботі досліджується техніко-економічна доцільність чотирьох технологічних конфігурацій ССУ для виробництва рідкого моторного палива. Розглянуті технології базуються на перетворенні джерела вуглецю, у даному випадку осаду стічних вод, на паливо.

Перша технологія (Т1) включає відділення CO₂ від біогазу за допомогою абсорбції моноетаноламіном (МЕА) та паровий риформінг для перетворення метану в синтез-газ, тоді як інші три технології (Т2, Т3, Т4) включають когенераційну установку для спільного виробництва тепла та електроенергії з біогазу та перетворення метану в CO₂.

Газ, багатий на CO₂, виробляється на стадії МЕА в технологічних концепціях Т1, Т3 і Т4, тоді як у Т2 CO₂ утворюється на ТЕЦ.

Збагачений біогаз із секції видалення CO₂ використовується або в установці риформінгу метану (Т1, рис. 2) або в когенераційній установці (Т3, рис. 4).

Усі чотири технології включають реактор для перетворення CO₂ в синтез-газ і його подальшого перетворення на паливо за допомогою синтезу Фішера-Тропша.

Загальна система утилізації CO₂, що розглядається в роботі, складається з шести етапів:

1. Анаеробне зброджування осаду стічних вод.
2. Уловлювання CO₂ абсорбцією моноетаноламіном.
3. Виробництво тепла та електроенергії.
4. Виробництво синтез-газу паровим риформінгом CH₄.
5. Перетворення CO₂ в СО реакцією водяного зсуву.
6. Синтез Фішера-Тропша.

Ця загальна концепція реалізована в чотирьох різних конфігураціях. Вони підсумовані в таблиці 2.

Різні технології і та їх етапи детально зображені на рис. 6–9.

Перша технологія (Т1, таблиця 2 і рис. 6) включає установку обробки біогазу моноетаноламіном (МЕА), яка використовується для підвищення калорійності біогазу до показників природного газу, шляхом видалення CO_2 та інших домішок [30].

Таблиця 2. Технологічні блоки проектів процесу ССУ

<i>Процеси</i>	<i>Проекти</i>			
	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>	<i>T4</i>
Анаеробне зброджування	✓	✓	✓	✓
Уловлювання CO_2 моноетаноламіном (МЕА)	✓		✓	✓
Виробництво тепла та електроенергії (ТЕЦ)		✓	✓	✓
Виробництво синтез-газу паровим реформінгом метану	✓			
Перетворення CO_2 реакцією зворотного водяного зсуву	✓	✓	✓	✓
Виділення водню	✓	✓	✓	✓
Синтез палива синтезом Фішера–Тропша	✓	✓	✓	✓

Друга технологія (Т2, таблиця 2 і рис. 7) заснована на спалюванні сирого низькокалорійного біогазу в установці комбінованого виробництва тепла та електроенергії (ТЕЦ).

Третя технологія (Т3, таблиця 2, рис. 8) містить систему уловлювання CO_2 МЕА, розміщену перед ТЕЦ, яка в даному випадку живиться висококалорійним біогазом (тобто з підвищеною концентрацією CH_4), а не сирим біогазом, як у Т2. Таким чином, це система уловлювання CO_2 перед спалюванням.

Четверта технологія (Т4, таблиця 2, рис. 9) подібна до Т2, але блок МЕА тепер розміщений після ТЕЦ, так що цей процес ґрунтується на уловленні CO_2 після спалювання [4].

У цьому випадку МЕА блок також дозволяє видалити надлишок повітря, що використовується на установці ТЕЦ, який знижує ефективність подальших процесів і вимагає більшого споживання енергії для стиснення синтез-газу.

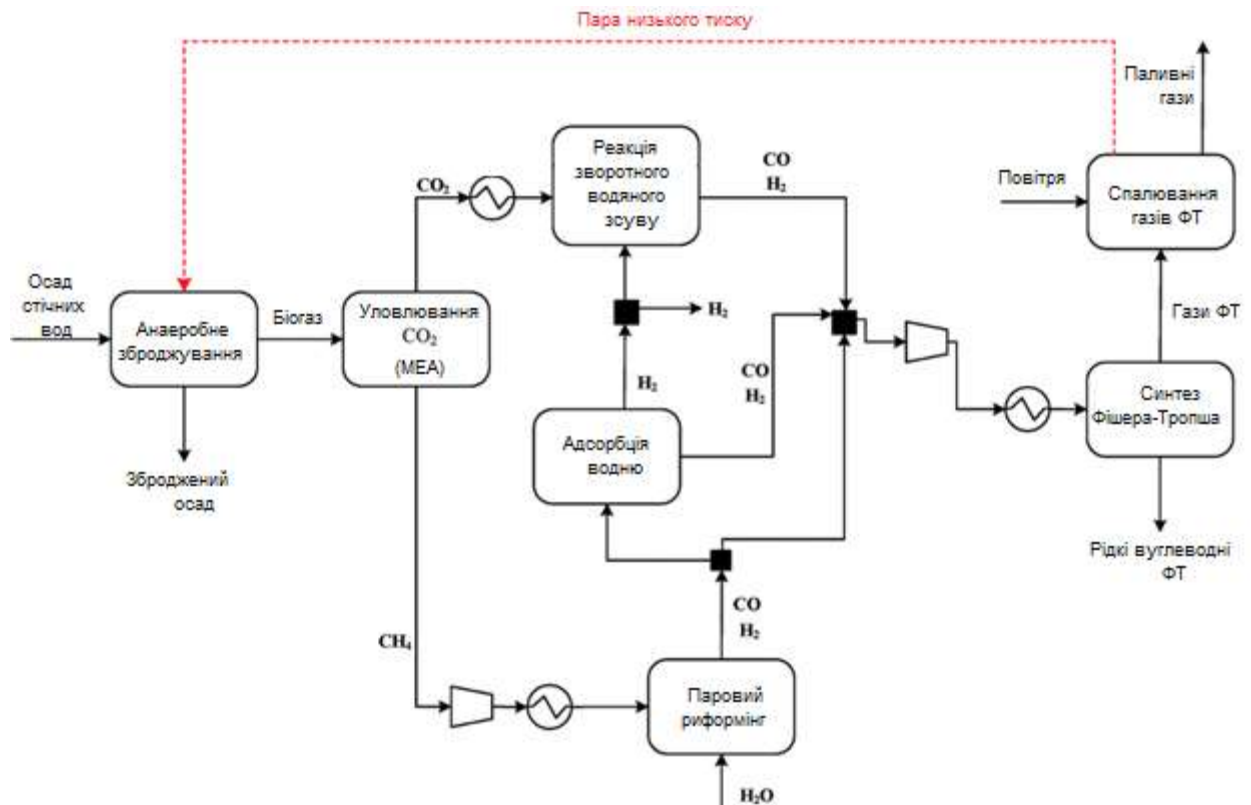


Рис. 6 Технологічна схема Т1

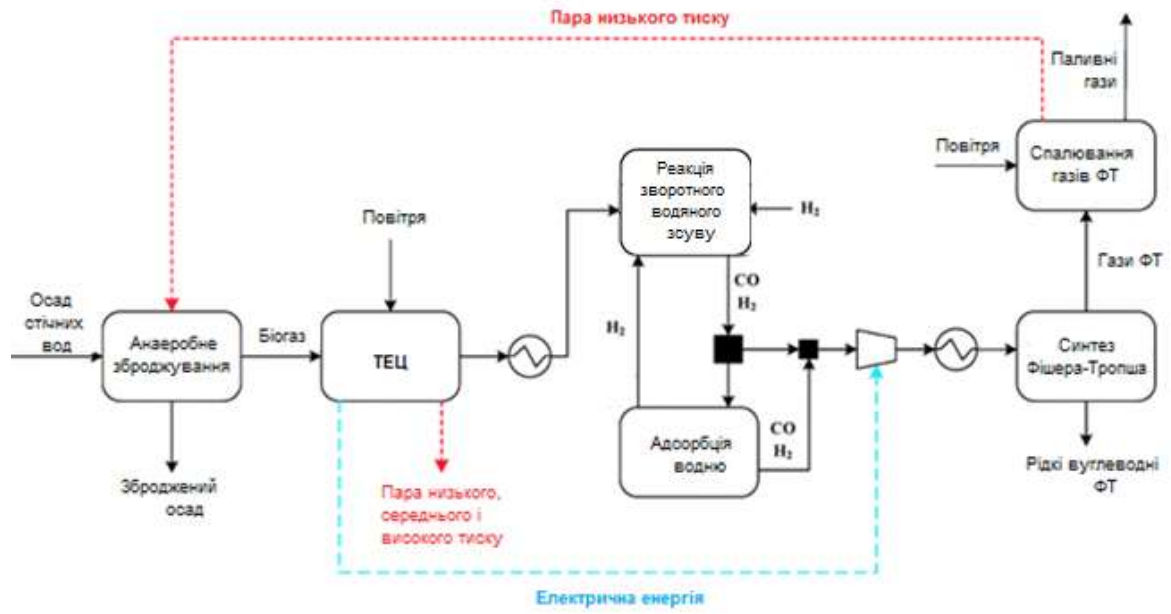


Рис. 7 Технологічна схема Т2

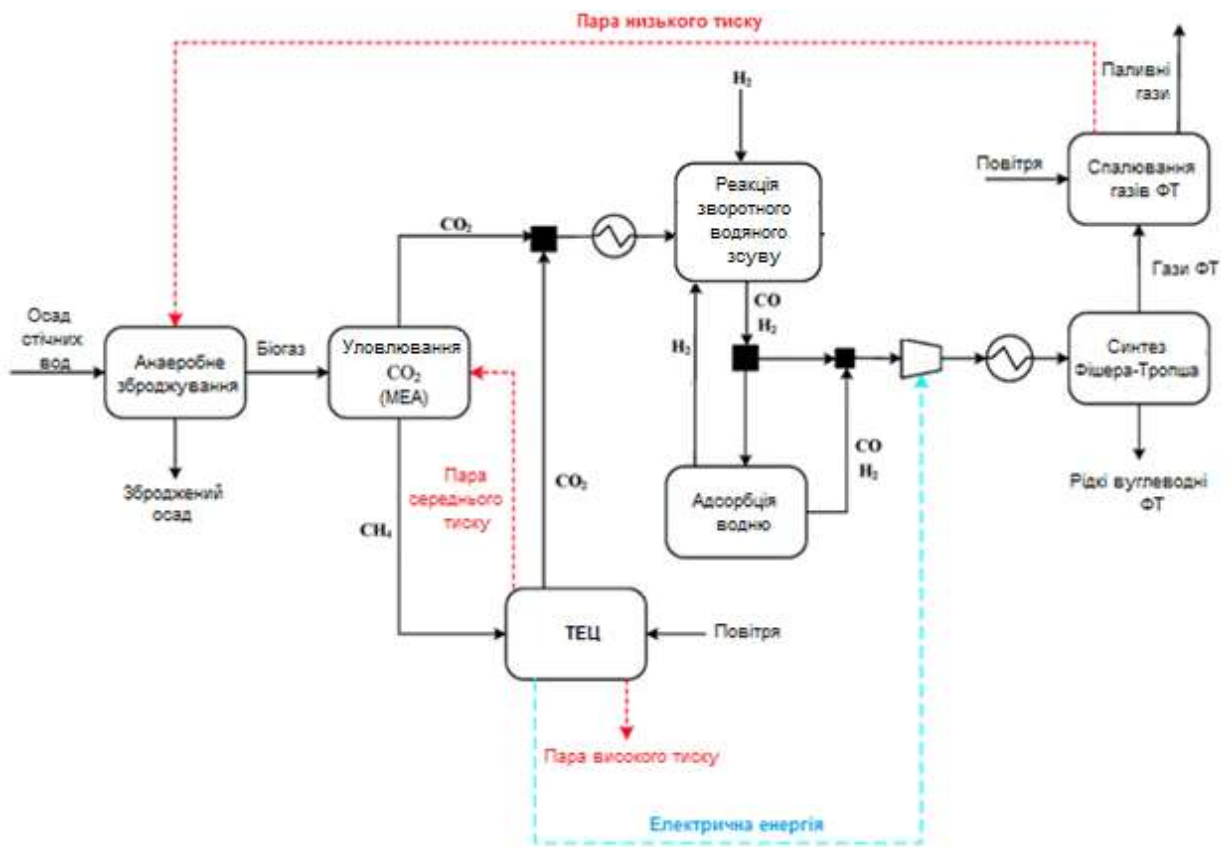


Рис. 8 Технологічна схема Т3

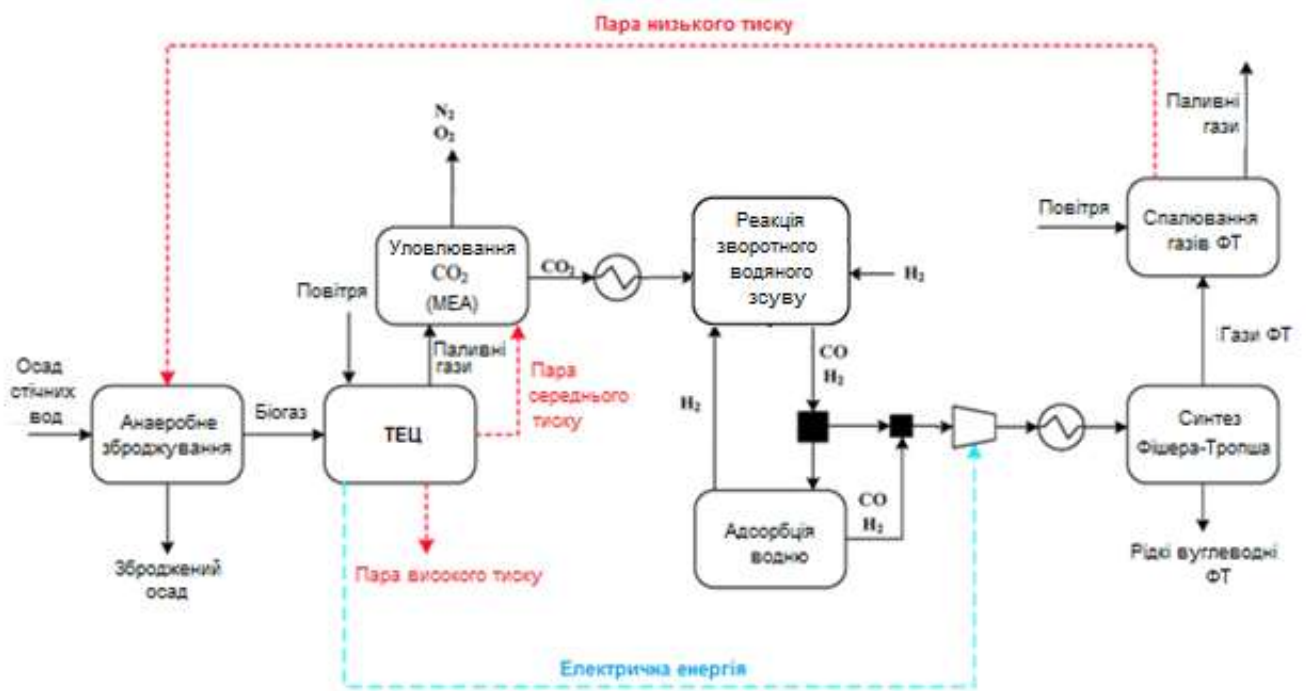


Рис. 9 Технологічна схема Т4

Вихідною сировиною для всіх концепцій процесу є осад стічних вод, побічний продукт очищення стічних вод. У всіх чотирьох випадках завод виробляє рідке вуглеводневе паливо (бензин і дизельне паливо).

3.2 Порівняльна характеристика технологій

Порівняна характеристика технологій проводилась на основі моделювання різних одиничних операцій з використанням термодинамічних методів, що були виконані в роботі [31].

3.2.1. Капітальні витрати

На рис. 10 показано розподілення капітальних витрат для різних технологічних блоків заводу для чотирьох проектів процесу CCU. Технології на основі ТЕЦ (Т2, Т3, Т4), пов'язані з більшими капітальними витратами, ніж Т1, через когенераційну установку, що збільшує витрати на обладнання, а отже і

експлуатаційні витрати. Як показано на рис. 10, анаеробне зброджування складає 41–45% загальних витрат. Це пов'язано з двома реакторами зброджування, які обробляють великий об'єм осаду стічних вод. Когенераційна установка є другою найдорожчою технологічною секцією, на неї припадає 19–22%. Секції парового риформінгу, синтезу RWGS та FT потребують подібних капіталовкладень у межах 13–19% загальних витрат заводу. Капітальні витрати T1 нижче, ніж в інших технологіях на 10-20%.

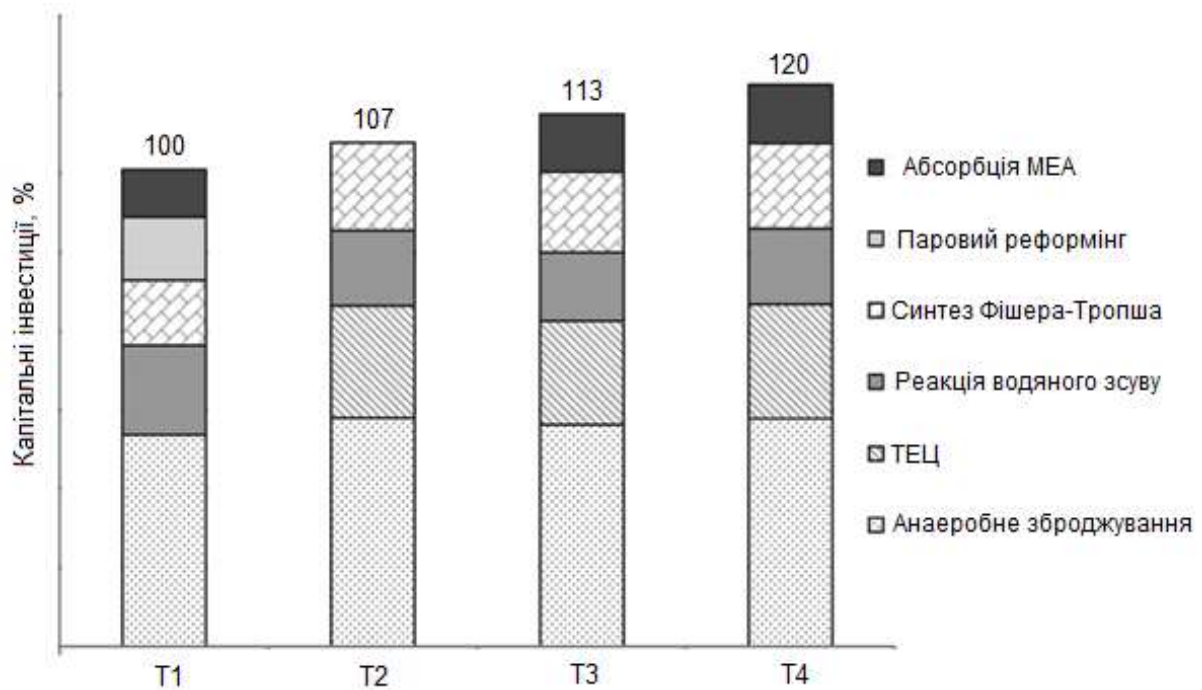


Рис. 10 Загальні капіталовкладення для оцінених проектів процесу CSU

3.2.2. Витрати на експлуатацію та технічне обслуговування

Річні витрати на експлуатацію та технічне обслуговування наведені на рис. 11. Операційні витрати включають витрати на матеріали (наприклад, каталізатори, водень), комунальні послуги (наприклад, електроенергію, природний газ), оплату праці, технічне обслуговування та інші витрати (наприклад, накладні витрати, страхування). T1 характеризується найнижчими витратами на експлуатацію та технічне обслуговування через менші вимоги до обладнання та комунальних послуг, пов'язаних із цією конфігурацією процесу. Витрати на оплату праці є найбільшим внеском у витрати і становлять 37–45% загальних витрат на експлуатацію та

технічне обслуговування. Інші витрати становлять 31–39%, включаючи витрати на установки MEA та ТЕС. Водень становить 12–17% у загальних експлуатаційних витратах технологій на основі ТЕЦ. Витрати на каталізатор і електроенергію вищі для Т2 і Т3 через більший обсяг переробленого газу в порівнянні з двома іншими. Нарешті, комунальні послуги охолодження та опалення становлять невелику частку від загальних експлуатаційних витрат (2–5%).

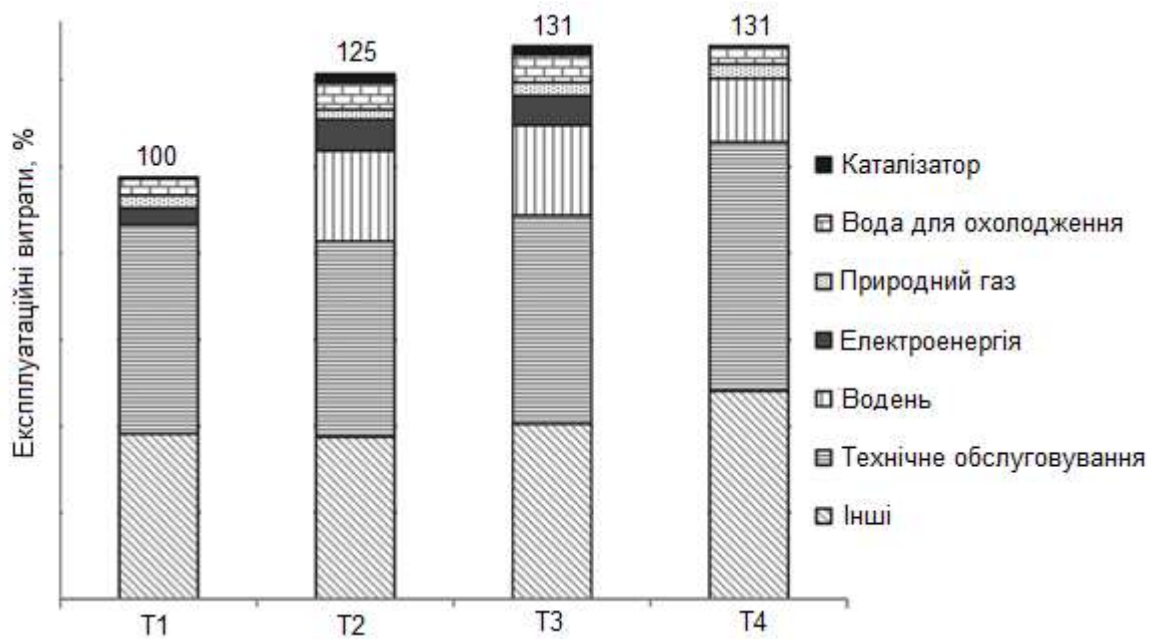


Рис. 11 Річні витрати на експлуатацію та технічне обслуговування оцінених проектів ССУ

3.2.3. Витрати виробництва на літр палива

Порівняльні витрати виробництва на літр палива представлені на рис. 12 для чотирьох технологій ССУ враховуючи внесок капітальних витрат та витрат на експлуатацію та технічне обслуговування.

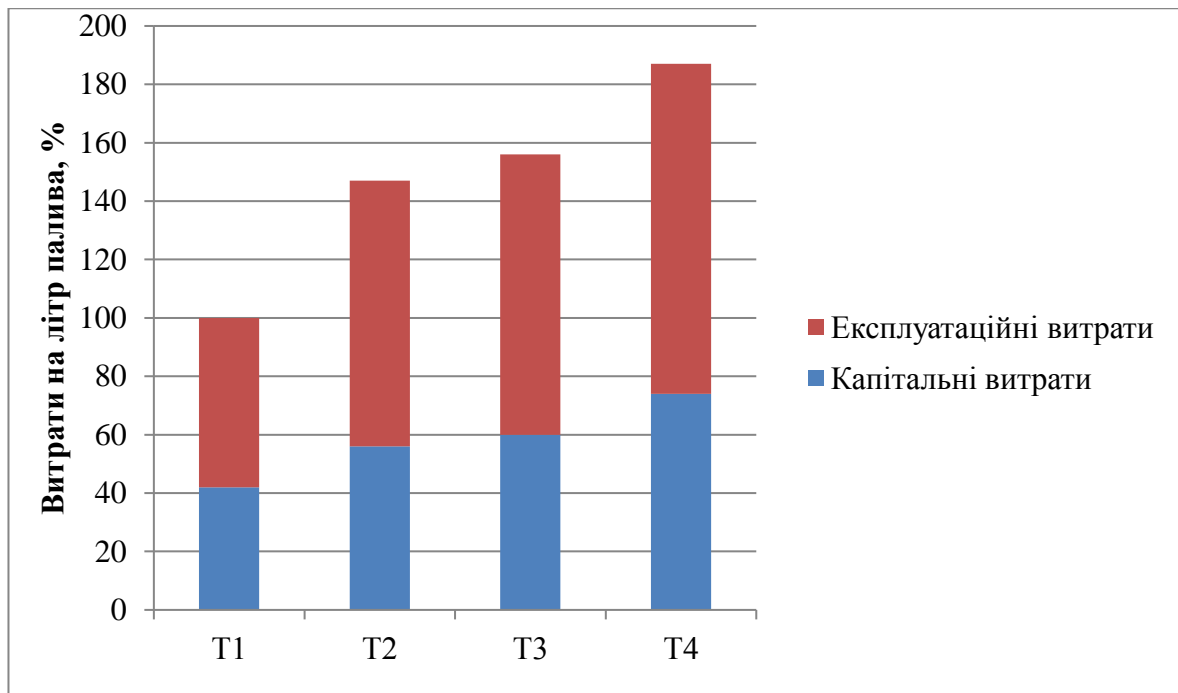


Рис.12. Витрати на виробництво рідкого палива

Як видно з рис. 12, витрати на експлуатацію та технічне обслуговування є більш важливим фактором витрат виробництва, ніж капітальні інвестиції, оскільки вони становлять 58–62% загальних витрат виробництва. T1 забезпечує найнижчу вартість палива за літр через менші капітальні та експлуатаційні витрати, а також більший обсяг виробництва палива в порівнянні з іншими трьома випадками. Наступним найкращим варіантом є T2, який має найнижчі виробничі витрати серед трьох конструкцій на основі ТЕЦ. T4 пов'язаний з найвищими витратами на виробництво палива, що приблизно на 87% вище, ніж у T1. Основна причина цього полягає в тому, що ця концепція виробляє значно меншу кількість рідкого палива, ніж T1. З цього видно, що кількість виробленого палива (і, отже, ефективність перетворення) є дуже важливим елементом виробничих витрат.

3.2.4. Ефект масштабу виробництва

Розглядається лише концепція T1, оскільки така технологія процесу має найнижчі витрати виробництва. Оцінюються дванадцять потужностей заводів від 1 тонни (базовий варіант) до 1670 тонн рідкого палива, що виробляється на добу.

Остання потужність відповідає заводу Bintulu gas-to-liquids (GTL) в Малайзії, одному з найбільших заводів FT у світі, що належить Shell [32].

Капітальні інвестиції для заводу T1 з найбільшою потужністю, що розглядається (1670 тонн на добу), оцінюються втричі більше, ніж капітальні інвестиції заводу Bintulu.

На рис. 13 показано вплив масштабу на вартість палива CCU.

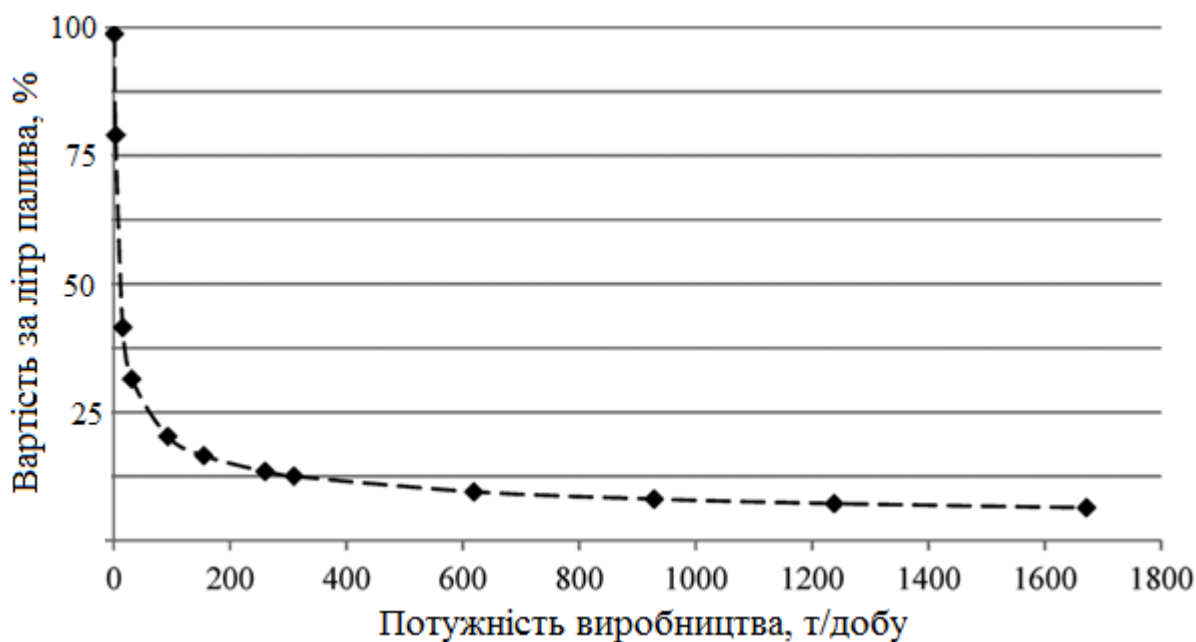


Рис. 13 Відносна вартість рідкого палива за літр для різних потужностей установок для T1

Для найбільшої потужності заводу витрати на виробництво палива майже в 16 разів нижчі, ніж у базовому варіанті T1. При цьому ефект економії від масштабу вирівнюється для потужностей понад 620 тонн на добу з набагато меншим скороченням витрат після цього. Для порівняння, вартість виробництва звичайного дизельного палива приблизно вдвічі нижче, ніж витрати на паливо CCU. Тому, якщо не буде досягнуто значних покращень у ефективності конверсії технологій CCU, а також запровадження державних субсидій та стимулів, малоймовірно, що паливо CCU зможе конкурувати зі звичайним транспортним паливом, яке, незважаючи на свій внесок у зміну клімату, є все ще відносно дешевим у виробництві.

3.2.5. Аналіз чутливості витрат на виробництво палива до ефективності виділення CO₂ у блоці MEA

На рис. 14 показана залежність витрат на виробництво палива від ефективності виділення CO₂ блоку MEA для T1, T3, та T4.

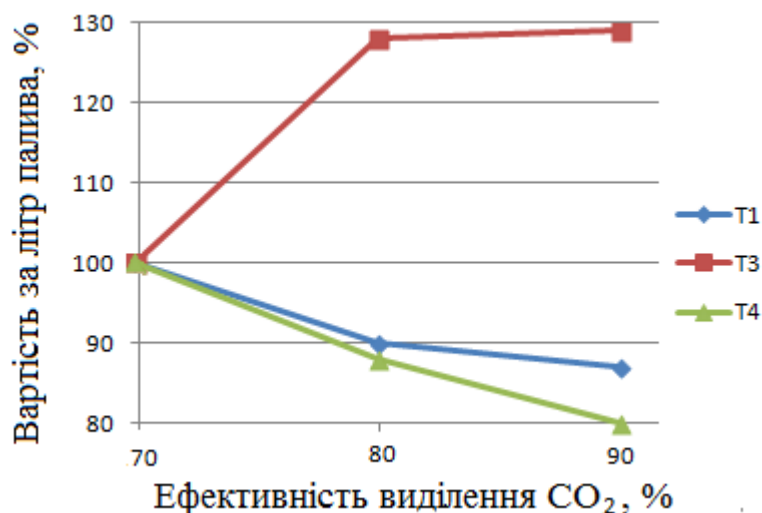


Рис. 14. Чутливість вартості виробництва палива до ефективності видалення CO₂ установкою для уловлювання CO₂ MEA.

При 90% ефективності видалення CO₂ виробничі витрати за літр зменшуються на 20 і 14 % для T1 і T4 відповідно, оскільки більше CO₂ перетворюється на CO в реакторі RWGS, що призводить до збільшення виробництва палива (і таким чином знижуються витрати виробництва).

Це не стосується T3, де витрати виробництва на 29 % вищі за базову вартість із збільшенням ефективності видалення CO₂. Як правило, по мірі збільшення ефективності видалення CO₂ об'єм газу, який передається до відпарювача в блоці уловлювання CO₂, також збільшується, що призводить до підвищення потреби в енергії, а також до вищих витрат на обладнання та експлуатацію. Для T1 і T4 це збільшення витрат переважає збільшення виробництва палива. Однак у T3 однакова кількість CO₂ в біогазі буде проходити до реактора RWGS незалежно від ефективності поглинання блоку MEA, оскільки димовий газ з ТЕЦ та концентрований потік газу CO₂ змішуються безпосередньо перед секцією RWGS.

(див. рис. 8). Таким чином, у випадку ТЗ витрати на виробництво зростуть, оскільки немає збільшення виробництва, яке потенційно може перевищити вищі капітальні та експлуатаційні витрати на блок уловлювання CO₂ MEA, оскільки ефективність видалення CO₂ зростає.

3.3 Висновки до розділу

У третьому розділі досліджується техніко-економічна доцільність чотирьох технологічних конфігурацій для виробництва рідкого моторного палива. Для кожної технології підраховані витрати капітальні, на експлуатацію та технічне обслуговування та ефективність кожного варіанту перетворення CO₂ у біогаз.

ВИСНОВКИ

Проведено порівняльний аналіз чотирьох CCU проектів одержання рідкого моторного палива через стадії одержання біогазу, синтез-газу та синтезу Фішера-Тропша з використанням осаду стічних вод як сировини.

Показано:

- перевагою CCU проектів є можливість додаткового доходу від продажу побічних продуктів та уникнення викидів парникових газів.
- різниця капітальних і виробничих витрат різних CCU проектів коливаються в межах 30%
- проекти, які включають когенераційну установку, призводять до значно нижчої ефективності та вищих витрат, ніж проект процесу з уловлюванням CO₂ MEA та паровим риформінгом. Основними причинами цього є більший видобуток синтез-газу в процесі парового риформінгу та високі капітальні та експлуатаційні витрати ТЕЦ.
- різниця собівартості палива одержаного в різних CCU проектах коливається в межах 80%
- збільшення масштабів виробництва від однієї до 1700 тон на добу за технологією T1 призводить до зниження собівартості більше ніж на 90%. При цьому ефект економії від масштабу вирівнюється для потужностей понад 620 тонн на добу з набагато меншим скороченням витрат після цього.
- при підвищенні ефективності видалення CO₂ від 70 до 90% виробничі витрати за літр зменшуються на 20 і 14 % для T1 і T4 відповідно. оскільки більше CO₂ перетворюється на CO в реакторі RWGS, що призводить до збільшення виробництва палива (і таким чином знижуються витрати виробництва)
- В проекті T3 витрати виробництва на 29 % вищі за базову вартість із збільшенням ефективності видалення CO₂, оскільки більше CO₂

перетворюється на CO в реакторі RWGS, що призводить до збільшення виробництва палива (і таким чином знижуються витрати виробництва)

- Виробництво палива за допомогою сучасних технологій CCU поки не є економічно вигідним, насамперед через:
 - a. низьку конверсію CO₂ в процесі RWGS,
 - b. низьку селективність синтезу Фішера-Тропша та
 - c. відносно низьку ефективність виділення CO₂ в поглинач MEA.

Це підкреслює потребу в нових технологіях CCU, деякі з яких зараз розробляються (наприклад, іонні рідини для уловлювання CO₂, коелектроліз і води, сухий риформінг метану).

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T. E. Muller, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7281–7305
2. N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah and P. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1645–1669
3. G. Centi and S. Perathoner, *Catal. Today*, 2009, **148**, 191–205 .
4. A. J. Hunt, E. H. K. Sin, R. Marriott and J. H. Clark, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 306–322 .
5. International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives – Scenarios Strategies to 2050*, Paris, 2010 .
6. Mitsui Chemicals, <http://http://www.mitsuichem.com/>, 2014.
7. O. Joo, K. Jung and Y. Jung, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, ed. S.-E. Park, J.-S. Chang and K.-W. Lee, Elsevier, 2004 .
8. Carbon Recycling International, <http://www.carbonrecycling.is/>, 2014.
9. R. B. Gupta, *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2009 .
10. <https://ukr.line-magazine.com/explainer-what-is-carbon-capture-840901>
11. Уловлювання та зберігання вуглецю: Українські перспективи для промисловості та енергетичної безпеки.
file: /UKRAINE_CCS_Energy_Security_Industry_Ukrainian.pdf
12. <https://bellona.org/pro-tekhnologiyu-uzv/yak-pratsyuye-uzv/vykorystannya-co2>
13. <https://www.linde-gas.com.ua/uk/products-and-supply/carbon-dioxide/co2.html>
14. Обладнання анаеробного зброджування осадів стічних вод з метою отримання та утилізації біогазу на комунальних очисних спорудах водовідведення

- <https://core.ac.uk/download/pdf/11336775.pdf>
15. L. Appels, J. Lauwers, J. Degreè, L. Helsen, B. Lievens, K. Willems, J. Van Impe and R. Dewil, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, **15**, 4295–4301 .
 16. D. Gray, P. Suto and C. Peck, *Anaerobic Digestion of Food Waste*, Report EPA-R9-WST-06-004, US Environmental Protection Agency, Oakland, 2008 .
 17. E. Ryckebosch, M. Drouillon and H. Vervaeren, *Biomass Bioenergy*, 2011, **35**, 1633–1645 .
 18. Metcalf and Eddy Inc., *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, 4th edn, 2003 .
 19. L. Zhu, G. W. Schade and C. J. Nielsen, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 14306–14314 .
 20. T. L. Sonderby, K. B. Carlsen, P. L. Fosbol, L. G. Kiorboe and N. von Solms, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2013, **12**, 181–192 .
 21. S. Wang, G. Q. M. Lu and G. J. Millar, *Energy Fuels*, 1996, **10**, 896–904.
 22. The Linde Group, <http://www.linde-engineering.com/>, 2014.
 23. О. В. Крилов. Вуглекислотна конверсія метану в синтез-газ.
 24. <https://www.oxymat.ru/primenenie/kak-poluchajut-vodorod-v-promyshlennosti/>
 25. The Linde Group, <http://www.linde-engineering.com/>, 2014.
 26. Газохімія. Синтез Фішера-Тропша – Юр'єв Е.М.
 27. T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray, M. Tamura and K. Li, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
 28. R. L. Espinoza, A. P. Steynberg, B. Jager and A. C. Vosloo, *Appl. Catal., A*, 1999, **186**, 13–26 .
 29. A. De Klerk, Y.-W. Li and R. Zennaro, in *Greener Fischer–Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*, ed. P. M. Maitlis and A. De Klerk, John Wiley & Sons, Inc., 2013 .
 30. J. Eilers and S. T. Sie, *Catal. Lett.*, 1990, **7**, 253–270 .
 31. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ee/c4ee04117h>

32.E. A. Quadrelli, G. Centi, J.-L. Duplan and S. Perathoner, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1194–1215 CrossRef CAS PubMed.