

РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СХЕМ ПЕРЕРАБОТКИ В МЕТАНОЛ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

© Е. Г. Галанова¹, М. В. Магомедова¹, К. А. Чистяков²,
М. И. Афокин¹, С. Д. Баженов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20
E-mail: galanova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2023 г.

После доработки 3 мая 2023 г.

Принята к публикации 25 мая 2023 г.

Рассмотрено несколько схем переработки дымовых газов, выбрасываемых теплоэлектростанциями, в метанол товарного качества, различающихся стадиями получения сырья для синтеза метанола. Исследована зависимость выхода метанола, величины энергетического коэффициента полезного действия (КПД) и показателя углеродного следа технологии в целом (от стадии улавливания CO₂ из дымовых газов до стадии выделения метанола) от состава дымовых газов (концентрации CO₂) и температуры их потока. Рассмотрен вариант переработки дымовых газов с высокой исходной температурой потока по схеме, включающей высокотемпературные стадии выделения CO₂ и электролиза. Показано, что данная схема с учетом рекуперации тепла потоков и генерации водяного пара характеризуется высоким энергетическим КПД.

Ключевые слова: дымовые газы; переработка CO₂; метанол из CO₂; технология утилизации CO₂

DOI: 10.31857/S0044461823020032; EDN: OUDMOC

Изменение климата является одной из важнейших экологических проблем. Значительный вклад в существующее климатическое состояние вносят выбросы парниковых газов [Green House Gases (GHG)], например CO₂. Одним из его источников являются дымовые газы, выбрасываемые станциями в сфере теплоснабжения и оказания услуг по передаче тепловой энергии. К таким станциям относятся тепловые электростанции (ТЭС), работа которых основана на эксплуатации газотурбинных и паротурбинных установок.

В нашей стране насчитывается более 370 крупных ТЭС с суммарной установленной мощностью около 163.5 ГВт. В качестве энергоносителя в европейской части России для работы тепловых электростанций преимущественно используют природный газ. Для Сибирского и Дальневосточного федеральных округов характерно использование угля, попутного неф-

тяного газа, коксового газа или торфа. Количество таких электростанций составляет около 25%.*

Кроме того, в России, как в газодобывающей стране, развита сеть газовых транспортных линий. Поэтому в общую картину загрязнения атмосферы CO₂ значительный вклад вносят газоперекачивающие агрегаты. По состоянию на 2020 г. на территории России действовал 3781 газоперекачивающий агрегат суммарной мощностью 46.8 млн кВт.**

Один из способов снижения выбросов CO₂ — его концентрирование и переработка в ценные продукты нефтехимии, например метанол, жидкие углеводоро-

* Системный оператор единой энергетической системы. Отчет о функционировании ЕЭС. <https://www.so-ups.ru/functioning/tech-disc/tech-disc-ups/>

** Справочник «Газпром в цифрах 2016–2020». Отчет ПАО «Газпром» за 2020 г. С. 52.

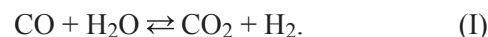
ды, полимочевину. Наиболее перспективным и развивающимся является направление переработки CO_2 в метанол — ключевой полупродукт нефтехимического синтеза, из которого получают метил-*трет*-бутиловый эфир, формальдегид, карбамид-формальдегидный концентрат, пентаэритрит, уксусную кислоту, метилметакрилат, карбонаты, низшие олефины. Процесс переработки дымовых газов в метанол получил название Emission-to-Liquid (ETL-технологии).

В мировой практике существует ряд технологий, реализованных пилотных и промышленных объектов по переработке дымовых газов. Основным разработчиком существующих технологий является компания Carbon Recycling International (CRI), Исландия.*

Технология получения метанола из CO_2 дымовых газов впервые в промышленном масштабе реализована на заводе George Olah Renewable Methanol Plant, расположенном на территории геотермальной электростанции в Svartsengi (Исландия). Производство включает стадии выделения CO_2 методом аминовой очистки, получения водорода электролизом воды с использованием избыточной электроэнергии, вырабатываемой электростанцией, синтеза метанола путем гидрирования CO_2 . Мощность завода составляет 12 т/сут по метанолу (4000 т/год), или 5500 т/год по перерабатываемому CO_2 . Мощность электролизера составляет 6 МВт.

Схожий по технологическим операциям процесс был реализован в рамках проекта MefCO_2 на угольной электростанции в Niederaussem (ФРГ) в 2019 г. мощностью 1 т/сут по метанолу (350 т/год), при этом мощность электролизера составила 0.6 МВт. Отличительной особенностью проекта MefCO_2 является выработка электроэнергии для получения водорода электролизом воды с использованием энергии ветра.**

В масштабе пилотной установки мощностью 1 т/сут по метанолу (350 т/год) реализован также проект FReSMe (From Residual Steel gases to Methanol) на металлургическом заводе Swerea MEFOS (Швеция) для переработки отходящих газов сталелитейного производства. Сырьем для синтеза метанола является смесь CO_2 и H_2 , которую получают по технологии Sorption Enhanced Water-Gas Shift (SEWGS). На практике в технологии SEWGS проводят реакцию «водяного газа» с одновременной адсорбцией CO_2 [1]:



Еще одним примером реализации ETL-технологии является промышленный завод переработки CO_2 в метанол, введенный в эксплуатацию в 2022 г. на заводе по производству кокса для металлургии в г. Аньян (Китай). Мощность завода по метанолу составляет 110 тыс. т/год, или 160 тыс. т/год по CO_2 ***

В мировой практике ETL-технология реализована в основном в масштабе небольших локальных производств мощностью 1 т/сут по метанолу. При этом, несмотря на актуальность темы, возможные комплексные схемы переработки дымовых газов в метанол, включающие сразу несколько стадий (например, улавливание CO_2 , получение из него продукта, выделение продукта товарного качества), практически не рассматриваются, а качественные и количественные оценки для принятия решения о возможности реализации таких схем в литературе не описаны.

Цель работы — оценка энергетической эффективности возможных комплексных производств метанола из дымовых газов.

Экспериментальная часть

В качестве источника дымовых газов рассмотрены дымовые газы, состав которых соответствует газам, выбрасываемым ТЭС, работающим на природном газе (вариант 1) и угольной крошке (вариант 2), а также на дымовых газах, выбрасываемых газоперекачивающим агрегатом (вариант 3).

Дымовые газы, образующиеся при сжигании природного газа на ТЭС, характеризуются низкой концентрацией CO_2 — 5–8 об%; содержат азот — 72–75 об%, кислород — 5–10 об%, водяной пар — 9–13 об%. Дымовые газы, образующиеся при сжигании угля на ТЭС, характеризуются концентрацией CO_2 — 12–15 об%, N_2 — 75–78 об%, O_2 — 2–7 об%. Температура дымовых газов ТЭС на выходе из дымовой трубы составляет 150°C [2–4].

Дымовые газы, образующиеся при работе газоперекачивающего агрегата, характеризуются низкой концентрацией CO_2 — 1.5–5 об%. Однако температура газов после силовой турбины газоперекачивающего агрегата перед системой охлаждения составляет 400–450°C [5].****

* Carbon Recycling International. Technology. <https://www.carbonrecycling.is/technology>

** Ayala P. Methanol Fuel from CO_2 . Synthesis of methanol from captured carbon dioxide using surplus electricity. Материалы конференции Horizon 2020 European Union Funding for Research & Innovation. Брюссель, 13 сентября 2018. <https://etipwind.eu/wp-content/uploads/MefCO2-slides.pdf>

*** Carbon Recycling International. Technology. <https://www.carbonrecycling.is/technology>

**** СТО Газпром 2-3.5-039–2005. Каталог удельных выбросов вредных веществ газотурбинных газоперекачивающих агрегатов.

В качестве товарного продукта при переработке дымовых газов принят метанол, соответствующий ГОСТ 2222–95 «Метанол технический» марка А (содержание воды 0.05 мас%).

Расчет энергетических затрат и снижение углеродного следа при работе ТЭС проведен для двух вариантов комплексной переработки дымовых газов (схемы 1, 2). На схеме 3 рассмотрен также вариант переработки дымовых газов газоперекачивающего агрегата, имеющих высокую температуру. Мощность газового потока при расчете энергетических и экологических характеристик каждой схемы соответствует $1 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$ по CO_2 .

Схема 1 включает стадии выделения CO_2 из дымовых газов, электролиза воды, синтеза метанола из

CO_2 и H_2 в проточно-циркуляционном режиме работы адиабатического реактора, выделения метанола товарного качества.

Схема 2 включает стадии выделения CO_2 из дымовых газов, электролиза воды, выделения метанола товарного качества, но предполагает получение метанола из синтез-газа — смеси H_2 , CO , CO_2 . С целью получения синтез-газа из CO_2 и H_2 в схему 2 включена стадия обратной реакции водяного газа [уравнение (II)]. Следует отметить, что аналогичное решение реализовано в технологии CAMERE (Carbon Dioxide Hydrogenation to form Methanol via a Reverse-Water Gas Shift Reaction), разработанной в Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) [6].

Схема 1

Блок-схема переработки дымовых газов тепловой электростанции в метанол, включающая стадии выделения CO_2 , электролиза воды, синтеза метанола

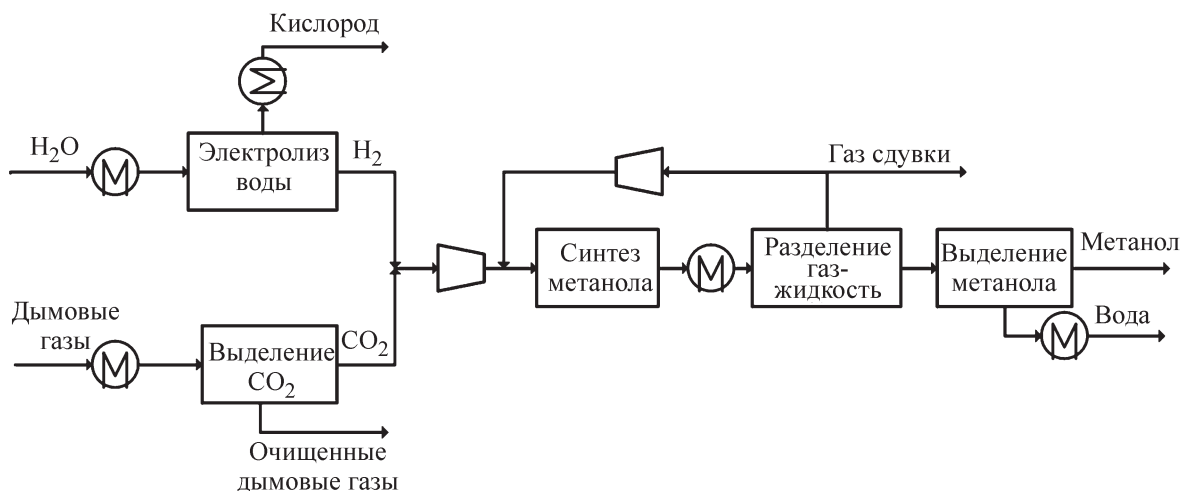
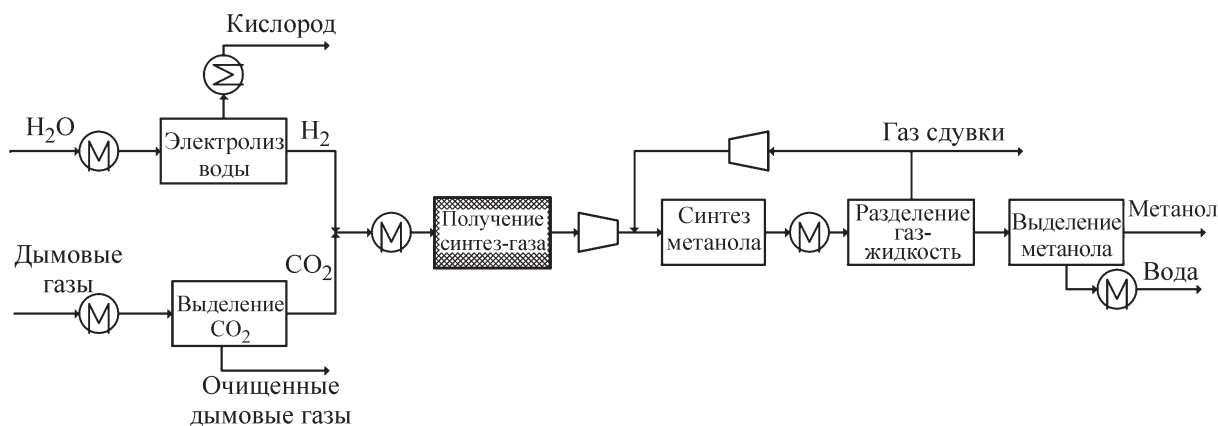


Схема 2

Блок-схема переработки дымовых газов тепловой электростанции в метанол, включающая стадии выделения CO_2 , электролиза воды, получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа, синтеза метанола



В случае схемы 2 расчет реактора получения синтез-газа проведен в предположении следующих условий процесса: атмосферное давление и температура 350°C. Выбранная температура не является термодинамически оптимальной с точки зрения достижения высокой конверсии CO_2 [7], но при проведении процесса в этих условиях не требуется дополнительного использования электрической энергии или технологической печи, которые являются вторичными источниками выбросов CO_2 . Конверсия CO_2 при проведении обратной реакции водяного газа при 350°C и атмосферном давлении составила 20.3%.



Схема 3 для переработки дымовых газов, выбираемых газоперекачивающим агрегатом, включает стадии компримирования дымовых газов, выделения CO_2 с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературного электролиза смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ с получением синтез-газа, синтеза метанола, выделения метанола товарного качества.

Таким образом, все представленные схемы имеют основные технологические различия в части получения сырья для синтеза метанола и использования тепла потоков, а стадии получения и выделения метанола как товарного продукта для всех схем одинаковы. Но поскольку состав исходного сырья различается, количество получаемого продукта будет разным, и схемы можно сравнивать по удельным характеристикам энергопотребления и выбросов CO_2 .

При расчете отдельных стадий в каждом комплексном решении переработки дымовых газов приняты следующие допущения.

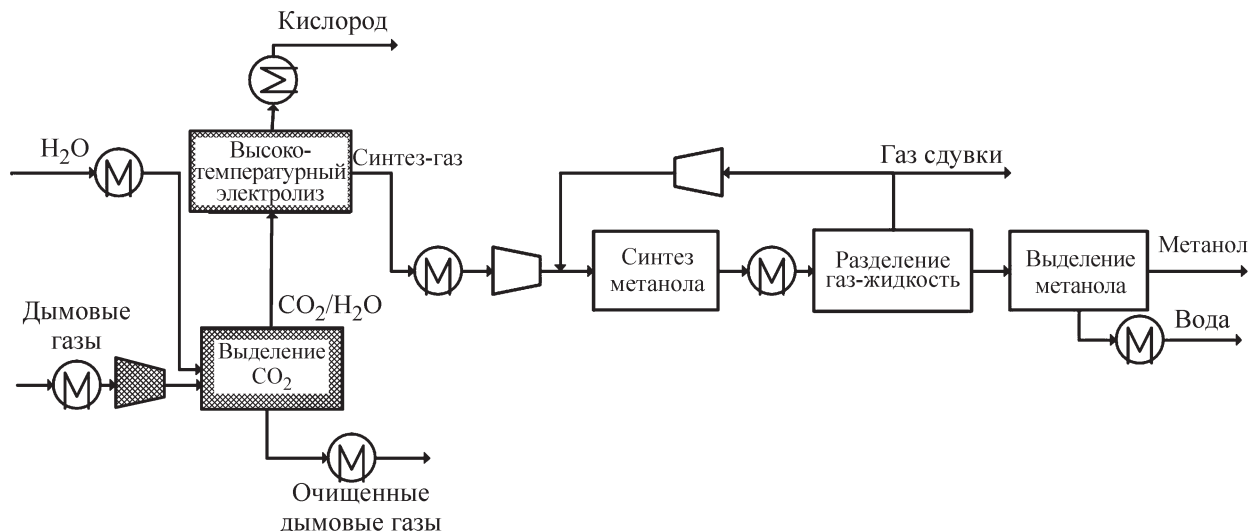
На стадии выделения CO_2 с целью его поглощения из дымовых газов может быть использован один из методов, известных в промышленности, например абсорбция с использованием различных абсорбентов (вода, амины) или адсорбция. При проведении расчета в случае схем 1 и 2 принята схема выделения CO_2 из дымовых газов с применением аминов в качестве абсорбента со степенью извлечения CO_2 50%. В случае расчета схемы 3 использовано выделение CO_2 с применением высокотемпературного адсорбента на основе оксидов кальция или магния — кальциевая петля [8]. Емкость адсорбента по CO_2 принята равной 50%.

Расчет стадии электролиза воды в составе схем 1 и 2 проведен в предположении следующих условий процесса: температура 90°C и атмосферное давление. Затраты электричества на проведение электролиза в соответствии с литературными данными составляют 4.3–4.7 кВт·ч·нм⁻³(H_2) [9, 10]. В случае расчета схем 1 и 2 это значение принято равным 4.5 кВт·ч·нм⁻³(H_2), при этом расход воды подобран таким образом, чтобы объемное отношение H_2/CO_2 в газе после смешения потоков составляло 3 моль/моль.

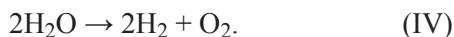
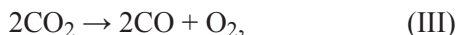
Расчет стадии высокотемпературного электролиза смеси CO_2 –водяной пар (схема 3) проведен в предположении следующих условий процесса: давление, близкое к атмосферному, и температура 800°C. Исследование этого процесса достаточно подробно

Схема 3

Блок-схема переработки дымовых газов газоперекачивающего агрегата в метанол, включающая стадии выделения CO_2 с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературного электролиза смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ с получением синтез-газа, синтеза метанола



приведено в работах [11, 12]. Энергетические затраты на проведение высокотемпературного электролиза рассчитаны на основе литературных данных — $3.7 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{нм}^{-3}(\text{H}_2)$ [10]. При проведении моделирования стадии получения синтез-газа в программе AspenPlus использованы стехиометрические уравнения реакций



В заданных условиях работы высокотемпературного электролиза конверсия CO_2 составила 79.0% при конверсии H_2O 81.2%.

Расчет стадии синтеза метанола проведен при следующих условиях процесса: давлении 5.0 МПа и температуре на входе в реактор 240°C . В качестве реактора для моделирования выбран трехступенчатый реактор адиабатического типа. Охлаждение контактного газа между слоями катализатора осуществляли холодным потоком исходного газа. Расчет реактора проводили с использованием кинетической модели процесса, разработанной в ИНХС РАН для промышленного катализатора Megamax 507 (Clariant).

Выделение метанола товарного качества осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили отпарку компонентов синтез-газа, растворенных в метаноле-сырце, на второй стадии — ректификацию смеси метанол–вода. В водном конденсате содержание метанола не превышало 0.03 мас%.

В качестве основных показателей работы схем использовали выход метанола и энергетические показатели — подвод тепла, отвод тепла и затраты электроэнергии.

Выход метанола ($Y_{\text{метанол}}$, мас%) рассчитывали по уравнению

$$Y_{\text{метанол}} = \frac{m_{\text{C(метанол)}}}{m_{\text{C(CO}_2(\text{вх}))}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $m_{\text{C(метанол)}}$ — масса углерода в полученном метаноле ($\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$), $m_{\text{C(CO}_2(\text{вх}))}$ — масса углерода CO_2 в потоке дымовых газов на входе в систему ($\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Подвод тепла ($+Q$, $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) — энергия в виде насыщенного водяного пара ($T = 212^\circ\text{C}$, $P = 2.0 \text{ МПа}$) при работе кипятильников ректификационных колонн, а также энергия от сжигания топлива для нагрева газа для стадии получения синтез-газа (схема 2).

Отвод тепла ($-Q$, $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) — энергия в виде оборотной воды при работе конденсаторов, холодильников, дефлегматоров ректификационных колонн.

Затраты электроэнергии (W , $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) — энергия, затрачиваемая при работе электрооборудования — компрессоров, насосов и электролизера.

Для общей энергетической оценки каждой схемы использовали КПД (%) технологии, который представляет собой соотношение полезной ($W_{\text{пол}}$, $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) и затраченной энергии ($W_{\text{затр}}$, $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) — уравнение (2). Полезная энергия является суммой химической энергии продукта, равной низшей теплоте сгорания ($6.31 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$), и энергии вырабатываемого насыщенного водяного пара ($T = 212^\circ\text{C}$).

$$\text{КПД} = \frac{W_{\text{пол}}}{W_{\text{затр}}} \cdot 100. \quad (2)$$

Затрачиваемая энергия включает затраты электричества на проведение электролиза и компримирование газа, а также дополнительный подвод тепла в кипятильники ректификационных колонн. Выбранный показатель характеризует затраты на осуществление технологического процесса по получению целевого энергоносителя и является составной частью параметра энергетической рентабельности технологий [Energy Return On Investment (EROI)].

В качестве экологической характеристики рассматриваемых комплексных схем переработки дымовых газов рассмотрен показатель углеродного следа технологии ($УС$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$). Он рассчитывается на единицу произведенной продукции и представляет собой сумму прямых ($\text{GHG}_{\text{прям}}$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) и косвенных ($\text{GHG}_{\text{косв}}$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$) выбросов парниковых газов, за исключением тех, которые были поглощены на стадии производства ($\text{GHG}_{\text{полг}}$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$):*

$$УС = \text{GHG}_{\text{прям}} + \text{GHG}_{\text{косв}} - \text{GHG}_{\text{полг}}. \quad (3)$$

Применительно к нашей задаче прямые выбросы представляют собой CO_2 , который выделяется в результате работы электрооборудования ($\text{GHG}_{\text{эл}}$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$), в результате сжигания топлива для работы теплового оборудования ($\text{GHG}_{\text{то}}$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$), а также CO_2 , который не был утилизирован в рамках используемой технологии ($\text{GHG}_{\text{тех}}$, $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$):

$$\text{GHG}_{\text{прям}} = \text{GHG}_{\text{эл}} + \text{GHG}_{\text{то}} + \text{GHG}_{\text{тех}}. \quad (4)$$

* ПНСТ 646–2022. «Зеленые» стандарты. «Зеленая» продукция и «зеленые» технологии. Методика оценки снижения углеродного следа.

При расчете выбросов CO_2 от работы электрооборудования учитывают региональный коэффициент энергетических выбросов EF :

$$\text{GHG}_{\text{эл}} = W \cdot EF, \quad (5)$$

где W — удельные затраты электричества в технологической схеме ($\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$); EF — региональный коэффициент энергетических выбросов CO_2 , образующихся при потреблении организацией, расположенной в одной из региональных энергосистем Российской Федерации, электрической энергии, полученной от внешних генерирующих объектов ($\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Для центрального региона, в котором расположены в основном ТЭС, работающие на природном газе, коэффициент EF составляет $0.621 \text{ кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для объединенной энергетической системы Сибири, где в основном расположены угольные ТЭС, коэффициент EF составляет $0.893 \text{ кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Расчет выбросов CO_2 от сжигания топлива для работы теплового оборудования проведен по уравнению

$$\text{GHG}_{\text{то}} = V Q_{\text{н}} K, \quad (6)$$

где V — удельный расход природного газа ($\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$); $Q_{\text{н}}$ — низшая теплота сгорания природного газа, $Q_{\text{н}} = 31.8 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$; K — коэффициент выбросов CO_2 от топлива (природный газ — $K_{\text{ПГ}} = 54.4 \text{ кг} \cdot \text{МДж}^{-1}$, уголь — $K_{\text{уголь}} = 94.2 \text{ кг} \cdot \text{МДж}^{-1}$).

Выбросы CO_2 непосредственно от самой технологии ($\text{GHG}_{\text{тех}}, \text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$) представляют собой CO_2 , который выбрасывают в атмосферу вместе с дымовыми газами после стадии выделения CO_2 , а также вместе с газами сдувки стадии синтеза метанола.

Косвенные выбросы представляют собой сумму количества парниковых газов, образующихся при транспортировке ($\text{GHG}_{\text{тр}}, \text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$), потреблении электрической ($\text{GHG}_{\text{электр}}, \text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$) и тепловой ($\text{GHG}_{\text{топ}}, \text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$) энергии для обеспечения нужд изготовителя:

$$\text{GHG}_{\text{косв}} = \text{GHG}_{\text{тр}} + \text{GHG}_{\text{электр}} + \text{GHG}_{\text{топ}}. \quad (7)$$

Все величины, входящие в уравнения (3)–(7), являются удельными и рассчитываются на единицу произведенной продукции.

Поскольку в рамках данного исследования рассматриваются схемы переработки CO_2 в один продукт

(метанол) с привязкой только к одному возможному заводу-изготовителю с определенными производственными площадями и потребностями для их обеспечения, косвенные выбросы при производстве единицы продукции для разных схем будут одинаковы.

Поглощенные выбросы CO_2 представляют собой CO_2 , который связывается и выводится в виде карбонатов. В процессах, проводимых по рассматриваемым технологиям, поглощенные выбросы CO_2 отсутствуют, $\text{GHG}_{\text{погл}} = 0$.

Таким образом, в настоящей работе оценка углеродного следа технологии приведена по упрощенной методике, в которой учтены только прямые выбросы CO_2 , $\text{UC} = \text{GHG}_{\text{прям}}$.

Обсуждение результатов

Выход метанола в расчете на поданный в схему углерод вместе с дымовыми газами для схем 1 и 2 составляет 42–44% (табл. 1). Применение в качестве исходного сырья смеси H_2/CO_2 для синтеза метанола в схеме 1 приводит к некоторому снижению выхода метанола (на 1–2%) в сравнении со схемой 2, использующей синтез-газ.

Наибольшее потребление тепла $4.5\text{--}4.6 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ в схемах 1 и 2 характерно для стадии выделения CO_2 , что связано с выбором метода выделения CO_2 из дымовых газов. В этом случае основная нагрузка приходится на обеспечение работы колонны регенерации абсорбента — $4.2 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$. В целом удельные энергетические характеристики схем 1 и 2 близки.

Основной недостаток схемы 2 — необходимость нагрева смеси H_2/CO_2 до 350°C перед стадией получения синтез-газа. Затраты энергии при проведении этой стадии небольшие и составляют $0.4 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$, однако стадия нагрева требует сжигания природного газа, которое сопровождается выделением CO_2 , что отрицательно отразится на углеродном следе технологии (табл. 2).

Поскольку все представленные схемы, с одной стороны, характеризуются достаточно высоким потреблением внешней тепловой энергии, а с другой — требуют отвода тепла, путем рекуперации части тепловой энергии была проведена оптимизация схем. Так, например, тепло дымовых газов частично было использовано для нагрева воды перед стадией электролиза, а тепло регенерированного потока абсорбента на выходе из десорбера — для нагрева потока на входе в ректификационную колонну. В случае схемы 2 тепло продуктов стадии получения

Таблица 1

Выход метанола и удельные энергетические показатели схем 1 и 2 при переработке дымовых газов тепловых электростанций, работающих на природном газе

Стадия энергопотребления	Схема 1			Схема 2		
	подвод тепла	отвод тепла	затраты электроэнергии	подвод тепла	отвод тепла	затраты электроэнергии
	кВт·ч·кг ⁻¹ _(метанол)			кВт·ч·кг ⁻¹ _(метанол)		
Охлаждение дымовых газов	—	2.8	—	—	2.8	—
Выделение CO ₂	4.6	3.8	0.2·10 ⁻²	4.5	3.7	0.2·10 ⁻²
Электролиз воды	0.2	—	11.4	0.2	—	11.2
Обратная реакция «водяного газа»	—	—	—	0.4	0.3	—
Сжатие контактного газа	—	0.7	0.7	—	0.7	0.6
Синтез метанола	1.4	2.6	0.02	1.3	2.5	0.02
Выделение продукта	0.8	0.7	—	0.7	0.7	—
Итого	7.0	10.6	12.1	7.1	10.7	11.8
Выход метанола, %	42.6			43.4		

Примечание. «—» — отсутствие энерго- и электропотребления.

синтез-газа было направлено на нагрев потока смеси H₂/CO₂ на входе в реактор RWGS (Reverse Water Gas Shift). Установлено, что применение приема рекуперации тепла потоков позволяет снизить суммарные затраты внешнего источника тепла на 28.5% — с 7.0 до 5.0 кВт·ч·кг⁻¹_(метанол), затраты оборотной воды на 18% — с 10.6 до 8.7 кВт·ч·кг⁻¹_(метанол).

Аналогичный расчет удельных энергетических показателей для схем 1 и 2 был проведен для ТЭС, работающей на угле, и осуществлено их сопоставление с энергетическими показателями работы ТЭС,

использующей в качестве энергоносителя природный газ (рис. 1).

При использовании в качестве энергоносителя для ТЭС угля в сравнении с природным газом происходит снижение энергозатрат — как внешнего подвода тепла, так и отвода тепла. Количественно подвод от внешнего источника тепла сократился на 32% — с 5.0 до 3.4 кВт·ч·кг⁻¹_(метанол), затраты оборотной воды на 41% — с 8.7 до 5.1 кВт·ч·кг⁻¹_(метанол). Такой эффект обусловлен снижением затрат энергии на стадии выделения CO₂ методом аминовой очистки благодаря

Таблица 2

Энергетический коэффициент полезного действия технологии и углеродный след тепловых электростанций

Показатель	Сырье — природный газ		Сырье — уголь	
	схема 1	схема 2	схема 1	схема 2
Коэффициент полезного действия технологии, %	37.0	37.5	40.8	41.9
Углеродный след (УС), кг(CO ₂)·кг ⁻¹ _(метанол) , в том числе:	10.2	10.0	13.5	13.1
CO ₂ , который не был утилизирован при работе технологии (GHG _{тех})·кг(CO ₂)·кг ⁻¹ _(метанол) :	1.8	1.7	1.8	1.7
— стадия выделения CO ₂	1.61	1.56	1.61	1.55
— стадия синтеза метанола	0.18	0.12	0.19	0.12
CO ₂ , выделяющийся в результате работы электрооборудования (GHG _{эл}), кг(CO ₂)·кг ⁻¹ _(метанол)	7.5	7.4	10.7	10.4
CO ₂ , выделяющийся в результате сжигания топлива для работы теплового оборудования (GHG _{то}), кг(CO ₂)·кг ⁻¹ _(метанол)	0.9	0.9	1.0	1.0

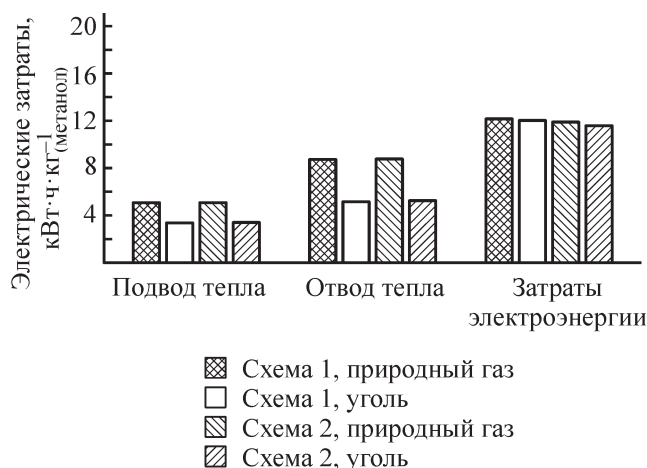


Рис. 1. Сравнение энергетических затрат (подвод и отвод тепла, затраты электроэнергии) при переработке дымовых газов в метанол с использованием технологических схем, включающих стадии выделения CO_2 , электролиза воды, получения метанола (схема 1), а также с использованием дополнительной стадии получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа (схема 2), для тепловых электростанций, использующих в качестве энергоносителя природный газ и уголь, с учетом рекуперации тепла.

более высокой концентрации CO_2 в дымовых газах угольных электростанций. Этот же аспект косвенно повлиял на энергетический КПД схемы и величину углеродного следа (табл. 2).

КПД для схем 1 и 2 для каждого варианта сырья примерно одинаковы. В случае использования природного газа энергетический КПД составляет 37.0–37.5%, в случае использования угля — 40.8–41.9%. Полученные результаты близки к литературным данным, в которых проведен расчет схемы переработки дымовых газов в метанол без учета стадии выделения CO_2 — 58.8% [13].

Прямые выбросы CO_2 от реализации технологии (от стадии выделения CO_2 до стадии выделения метанола товарного качества) составляют 10.0–10.2 $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ для сырья на основе природного газа и 13.1–13.5 $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ для угля. При этом основной вклад в их величину 73.5–79.3% вносят выбросы CO_2 в результате генерации электричества, которые могут быть равны нулю при использовании возобновляемых источников энергии (например, ветра).

Но если рассматривать выбросы CO_2 только от технологии ($\text{GHG}_{\text{тех}}$), то в этом случае ключевой в плане углеродного следа является стадия выделения CO_2 . При атмосферном давлении сложно достичь сте-

пени выделения CO_2 из дымовых газов больше 0.5. Поэтому из 1000 кг CO_2 , поданных в систему вместе с дымовыми газами, 500 кг CO_2 выбрасывают в атмосферу вместе с очищенными дымовыми газами. В этом случае вклад выбросов CO_2 от стадии выделения в технологическую составляющую углеродного следа составляет 89–94%. При этом выбросы CO_2 непосредственно от стадии синтеза метанола в виде газов сдувки составляют 0.12–0.19 $\text{кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$, или 6–11% от $\text{GHG}_{\text{тех}}$.

Наименьший углеродный след, оцененный на основе прямых выбросов CO_2 , наблюдается для технологии, включающей промежуточное получение синтез-газа (схема 2).

Таким образом, принимая во внимание выход метанола, энергетический КПД и величину углеродного следа, можно сказать, что схема 2 является предпочтительной для переработки дымовых газов ТЭС в метанол.

Как было отмечено выше, дополнительным источником выбросов CO_2 являются газоперекачивающие агрегаты, установленные в точках газотранспортной сети РФ. Дымовые газы газоперекачивающих агрегатов по своему составу близки к дымовым газам ТЭС, работающей на природном газе, но характеризуются более высокой температурой — 410°C. В связи с этим нами было проведено исследование влияния изменения температуры исходного сырья на изменение энергетических характеристик схемы 2, а также рассмотрена схема, которая позволяет эффективно использовать тепло дымовых газов газоперекачивающих агрегатов для проведения стадий высокотемпературного выделения CO_2 и высокотемпературного электролиза смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ — схема 3 (рис. 2).

Увеличение температуры исходного потока в схеме 2 практически не приводит к изменению удельного количества подводимой энергии — оно составляет 4.9 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ и удельного количества электрической энергии — 11.8 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$. При этом наблюдается значительное увеличение расхода оборотной воды — с 8.7 до 15 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$. Это связано с необходимостью отведения большого количества энергии при охлаждении исходного потока дымовых газов газоперекачивающего агрегата с 410 до 150°C, а также утилизацией тепла дымовых газов после стадии высокотемпературной адсорбции. Следует отметить, что поскольку состав дымовых газов для ТЭС и газоперекачивающего агрегата одинаков, выход метанола в схеме 2 при переработке дымовых газов газоперекачивающего агрегата составляет 43.4%.

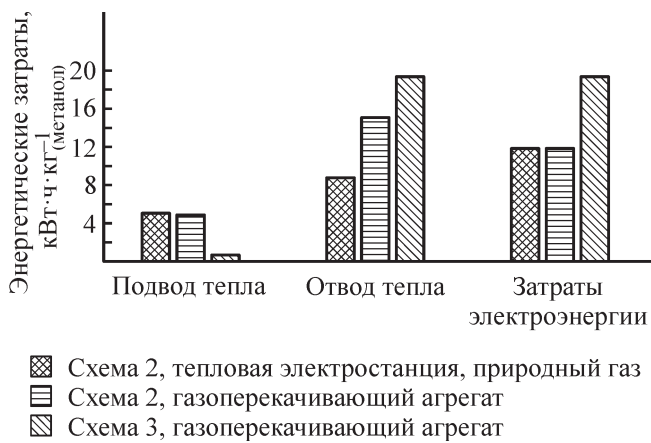


Рис. 2. Сравнение энергетических затрат (подвод и отвод тепла, затраты электроэнергии) при переработке дымовых газов в метанол с использованием технологических схем, включающих стадии выделения CO_2 , электролиза воды, получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа, получения метанола (схема 2) и стадии выделения CO_2 с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературного электролиза смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ с получением синтез-газа, синтеза метанола (схема 3), для тепловой электростанции и газоперекачивающего агрегата с учетом рекуперации тепла.

Переработка дымовых газов газоперекачивающего агрегата по схеме 3 отличается значительно меньшими затратами подводимой к системе энергии в сравнении со схемой 2 — 0.6 против 5.0 $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$. Это достигается благодаря применению высокотемпературного адсорбента для

выделения CO_2 . Но в то же время в случае использования схемы 3 нужно отметить увеличение энергозатрат, которые связаны с отводом тепла с 15.0 до 19.4 $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ и потреблением электричества с 12.1 до 19.4 $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$. В этом случае основным потребителем электроэнергии является компрессор дымовых газов 12.3 $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$, вклад которого составляет 63%.

Часть тепла, утилизируемого в схеме 3, может быть использована для выработки насыщенного водяного пара ($T = 212^\circ\text{C}$, $P = 2.0$ МПа). Это позволяет не только достичь полной автономности технологии по теплу, но и дополнительно получить 11.2 $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ пара, который может быть использован для нужд производства. Оставшееся после рекуперации тепло 7.6 $\text{кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ является низкопотенциальным и может быть удалено из системы только с использованием водяного или воздушного охлаждения.

Энергетический КПД схемы 3 составляет 31.2%, что ниже КПД схемы 2 — 37.7%. Однако использование тепловой энергии схемы 3 для выработки водяного пара позволяет увеличить энергетический КПД до 90.1%. Несмотря на это, схема 3 имеет ряд недостатков, в частности высокие затраты электроэнергии, а следовательно, высокое значение углеродного следа — 13.7 $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$ (табл. 3). Кроме того, технология с применением высокотемпературных стадий требует разработки высокотемпературного компрессора дымовых газов, отработки технологии изготовления адсорбента, электродов и электролизера.

Таблица 3

Энергетический коэффициент полезного действия технологии и углеродный след технологий для дымовых газов, выбрасываемых газоперекачивающими агрегатами

Показатель	Схема 2	Схема 3	Схема 3 + + генерация пара
Коэффициент полезного действия технологии, %	37.7	31.2	90.1
Углеродный след (УС), $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$, в том числе:	9.9	13.7	13.6
CO_2 , который не был утилизирован при работе технологии ($\text{GHG}_{\text{тех}}$), $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$:	1.7	1.6	1.6
— стадия выделения CO_2	1.58	1.53	1.53
— стадия синтеза метанола	0.13	0.05	0.05
CO_2 , который выделяется в результате работы электрооборудования ($\text{GHG}_{\text{эл}}$), $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$	7.4	12.0	12.0
CO_2 , который выделяется в результате сжигания топлива для работы теплового оборудования ($\text{GHG}_{\text{то}}$), $\text{кг}(\text{CO}_2)\cdot\text{кг}^{-1}_{(\text{метанол})}$	0.8	0.1	0

Выводы

Переработка дымовых газов теплоэлектростанций, работающих на природном газе или угле, в метанол включает стадии выделения CO_2 , получения водорода или синтез-газа, а также непосредственно синтез метанола. Выход целевого продукта для технологии в расчете на углерод, поданный в систему в виде CO_2 с дымовыми газами, в различных вариантах составляет 42–44% при энергетическом КПД 37–38%. Включение в схему стадии получения синтез-газа обратной реакцией водяного газа оказывает незначительное влияние на показатели процесса. Использование угля в качестве сырья ТЭС способствует увеличению КПД до 42% при одновременном увеличении углеродного следа технологии до $135 \text{ кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$. При этом основной вклад в общий углеродный след технологии вносят выбросы CO_2 в результате выработки электричества, а в технологическую составляющую углеродного следа — выбросы CO_2 после стадии его выделения из дымовых газов. Увеличение температуры дымовых газов приводит к существенному увеличению затрат охлаждающей воды. В случае использования схемы, включающей стадии высокотемпературной адсорбции CO_2 и высокотемпературного электролиза при генерации насыщенного пара, удастся достичь увеличения КПД процесса до 90.1%, однако при этом отмечается значительное увеличение углеродного следа до $13.7 \text{ кг}(\text{CO}_2) \cdot \text{кг}^{-1}(\text{метанол})$ за счет увеличения затрат на электроэнергию.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0004 Улавливание и утилизация диоксида углерода № 1022090100031-1-1.4.3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. Д. Баженов — литературный поиск; М. И. Афокин — разработка технологических схем; Е. Г. Галанова и М. В. Магомедова — расчет технологических схем процесса в программе AspenPlus, оптимизация тепловых потоков, анализ полученных результатов; К. А. Чистяков — расчет углеродного следа технологий.

Информация об авторах

Галанова Екатерина Геннадьевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4570-0548>
Магомедова Мария Владимировна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1008-1580>
Баженов Степан Дмитриевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>
Чистяков Константин Андреевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3593-4714>
Афокин Михаил Иванович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7182-2229>

Список литературы

- [1] Gentile G., Bonalumi D., Pieterse J. A. Z., Sebastiani F., Lucking L., Manzolini G. Techno-economic assessment of the FReSMe technology for CO_2 emissions mitigation and methanol production from steel plants // *J. CO_2 Util.* 2022. V. 56. P. 101852. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101852>
- [2] Беликов С. Е., Котлер В. Р. // Котлы тепловых электростанций и защита атмосферы. М.: Аква-Терм, 2008. С. 25–210.
- [3] Зверева Э. Р., Фарахов Т. М. // Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах / Под ред. А. Г. Лаптева. М.: Теплотехник, 2012. С. 37–50.
- [4] Грибков А. М. Выбор оптимальных размеров дымовых труб и внешних газоходов: учеб. пособие. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2016. 83 с.
- [5] Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Хворов Г. А., Юмашев М. В., Юров Е. В., Мохов В. П., Мохов О. В. Повышение энергетической эффективности магистрального транспорта газа ПАО «Газпром» на основе реализации высокоэффективных технологий утилизации тепловой энергии выхлопных газов газотурбинных установок газоперекачивающих агрегатов // *Газ. пром-сть*. 2017. № S1 (750). С. 64–69. EDN: YTKZPB
- [6] Joo O.-S., Jung K.-D., Moon I., Rozovskii A. Y., Lin G. I., Han S.-H., Uhm S.-J. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1808–1812. <https://doi.org/10.1021/ie9806848>
- [7] Joo O.-S., Jung K.-D., Jung Y. CAMERE Process for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 153. P. 67–72. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80221-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80221-0)
- [8] Dunstan M. T., Donat F., Bork A. H., Grey C. P., Müller C. R. CO_2 capture at medium to high temperature using solid oxide-based sorbents: Fundamental aspects, mechanistic insights, and recent advances // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. N 20. P. 1268–12745. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00100>

- [9] *Sebbahi S., Nabil N., Alaoui-Belghiti A., Laasri S., Rachidi S., Hajjaji A.* Assessment of the three most developed water electrolysis technologies: Alkaline Water Electrolysis, Proton Exchange Membrane and Solid-Oxide Electrolysis // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 66. N 1. P. 140–145.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.264>
- [10] *Buttler A., Spliethoff H.* Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A Review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 2440–2454.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>
- [11] *Stoots C. M., O'Brien J. E., Condie K. G., Hartvigsen J. J.* High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy-Experimental investigations // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. P. 4861–4870.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.045>
- [12] *Zhang W., Zheng Y., Yu B., Wang J., Chen J.* Electrochemical characterization and mechanism analysis of high temperature Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in a solid oxide electrolysis cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 29911–29920.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.225>
- [13] *Parigi D., Giglio E., Soto A., Santarelli M.* Power-to-fuels through carbon dioxide Re-Utilization and hightemperature electrolysis: A Technical and economical comparison between synthetic methanol and methane // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 226. P. 679–691. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.087>
-