

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2022 009**
(22) Paraiškos padavimo data: **2022-03-15**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2023-02-27**
(45) Patento paskelbimo data: **2023-03-27**

(73) Patento savininkas:
Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT
(72) Išradėjas:
Nerijus STRIŪGAS, LT
Andrius TAMOŠIŪNAS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Gediminas PRANEVIČIUS, 54, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g. 30, LT-01203 Vilnius, LT

LT 6985 B

(54) Pavadinimas:
H₂/CO santykio reguliavimo sintetinėse dujose būdas, panaudojant vienalaikį kietosios ir skystosios biomasės ir (arba) atliekų dujinimą

(57) Referatas:

Išradimas skirtas vandenilio ir anglies monoksido (H₂/CO) santykio sintetinėse dujose reguliavimui, panaudojant vienalaikį kietosios ir skystosios biomasės ir (arba) atliekų terminį dujinimą, derinant skirtingus dujinimo procesus - kietosios biomasės arba atliekų dujinimą deguonies aplinkoje bei skystosios biomasės arba atliekų dujinimą vandens garų plazmocheminiu būdu. Šiame išradime pasiūlytas būdas kaip apjungti skirtingus termocheminius procesus ir parinkti skirtingas biomasės arba atliekų rūšis, siekiant gauti kuo didesnį H₂/CO santykį, tinkamą tolimesnei dujų konversijai į biomedžiagas (biometanas, biometanolis ir kitus bio-C_xH_yO_z angliavandenilius). Šis išradimas besiskiria tuo, kad siūlomas sintetinių dujų gamybos būdas leidžia vienu metu termiškai skaidyti skirtingų frakcijų biomasę, parenkant skirtingas biomasės rūšis su skirtingais H/C santykiais. Vienu metu generuojamos sintetinės dujos su skirtingais H₂/CO santykiais. Skystajai biomasei ir (arba) atliekoms dujinti naudojamas vandens garo terminės plazmos reaktorius, kurio metu generuojamos sintetinės dujos su H₂/CO > 2. Papildomai į plazmocheminį reaktorių įvedant kietosios biomasės dujinimo reaktoriuje generuotas sintetines dujas su H₂/CO < 1 bei keičiant srautų KB/SB santykį, galima reguliuoti H₂/CO santykį išeinančiose dujose ribose nuo KB iki SB srautuose esančio santykio pagal kvadratinę reguliavimo priklausomybę.

TECHNIKOS SRITIS

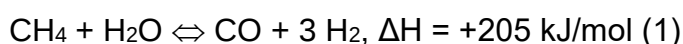
Išradimas skirtas vandenilio ir anglies monoksido (H_2/CO) santykio sintetinėse dujose reguliavimui, panaudojant vienalaikį kietosios ir skystosios biomasės ir (arba) atliekų terminį dujinimą, kombinuojant skirtingus dujinimo procesus - kietosios biomasės ar atliekų dujinimą deguonies aplinkoje bei skystosios biomasės ar atliekų dujinimą vandens garų plazmocheminiu būdu. Šiame išradime pasiūlytas būdas kaip apjungti skirtingus termocheminius procesus ir parinkti skirtingas biomasės ar atliekų rūšis, siekiant gauti kuo didesnį H_2/CO santykį, tinkamą tolimesnei dujų konversijai į biomedžiagas (biometanas, biometanolis ir kitus $bio-C_xH_yO_z$ angliavandenilius).

TECHNIKOS LYGIS

Dabartiniu metu įvairios sudėties sintetinės dujos pramonėje gaminamos, naudojant labai įvairias technologijas:

1. Iš anglies, gamtinių dujų, naftos produktų ir kitų angliavandenilių (vandens garų reformingo procesas, dalinė oksidacija ir pan.);
2. Iš biomasės ir įvairių organinių atliekų, naudojant įvairius katalitinius ir nekatalitinius termocheminius (dujinimas, pirolizės, skystinimas, sausasis reformingas, virš kritinių parametrų vandens garų reformingas, dujinimas aukšta- ar žematemperatūre plazma, mikrobangomis, radijo bangomis ir pan.) procesus;
3. Biologiniai, naudojant įvairiausius mikroorganizmus, sintezės dujų gamybos metodai.

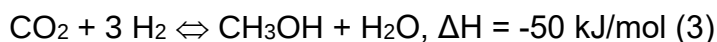
Daugelis iš išvardintų procesų yra komercializuoti ir praktiškai taikomi. Dėl didelio H ir C atominio santykio, labiausiai pasaulyje paplitęs sintetinių dujų gamybos būdas iš iškastinio kuro. Iš iškastinio kuro, daugiausiai anglies ir gamtinių dujų, gautos sintetinės dujos dažnu atveju toliau yra konvertuojamos į didesnę pridėtinę vertę turinčius cheminius produktus, pvz. metanolį. Šiam procesui ypač tinka gamtinių dujų pagrindinis komponentas metanas (CH_4), kuris katalitinio vandens garų reformingo proceso metu skyla į dvi pagrindines sintetinių dujų komponentes - vandenilį (H_2) ir anglies monoksidą (CO) su moliniu H_2/CO santykiu lygiu 3:



Šis santykis ypač priimtinas toliau sintetinant tokį cheminį produktą kaip metanolis:



Kadangi sintetinėse dujose didesnis H_2/CO santykis ne būtinas metanoliui gaminti, tai papildomai įterpiamas CO_2 , kuris sunaudoja perteklinį H_2 :



Didėjant globalinį atšilimą sukeliančių CO_2 dujų koncentracijai atmosferoje, daugelis pasaulio šalių skatina sintetinių dujų gamybą iš atsinaujinančių išteklių, t.y. naudojant biomasę ir (arba) bioskaidžias perdirbimui netinkamas atliekas kaip anglies šaltinį. Dažniausiai biomasės ir atliekų konversija į sintezės dujas vykdoma dujinimo procesu. Sukurta daug ir įvairių šiam procesui vykdyti skirtų įrengimų tipų. Tačiau esminis skirtumas tarp šių procesų yra tik kaip jis vykdomas: autoterminiu (naudojant tik pačios reakcijos metu išsiskiriančią šilumą) ar aloterminiu (šildymas, naudojant išorinį šaltinį) būdu bei tuo, kokia naudojama reakcijos atmosfera - oksidacinė ar inertinė. Šių procesų metu gaunamos įvairios sudėties sintezės dujos su įvairiomis komponentų proporcijomis, todėl labai svarbu suprasti, kad įvairūs veiksniai, įskaitant žaliavos sudėtį, dujinimo įrenginio tipą ir darbo sąlygas, turi įtakos sintetinių dujų sudėčiai, kurios lemia tolesnį jų panaudojimą. Tradicinių dujinimo įrenginių darbo metu dažniausiai generuojamos 1 lentelėje pateiktos sudėties dujos (*Richard Thomson, Philip Kwong, Ejaz Ahmad, K.D.P. Nigam "Clean syngas from small commercial biomass gasifiers; a review of gasifier development, recent advances and performance evaluation, International Journal of Hydrogen Energy", Volume 45, Issue 41, 2020, Pages 21087-21111, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.160>*), kurios dažnu atveju neatitinka aukščiau minėto H_2/CO santykio, būtino tikslinių cheminių medžiagų gamybai.

1 lentelė. Tradicinio dujinimo įrenginių veikimo metu gaunama tipinė H_2 ir CO dujų koncentracija sintetinėse dujose

Dujinimo įrenginio tipas	H_2 , tūrio%	CO , tūrio%	H_2/CO
Žemyn judančio sluoksnio reaktorius (oras)	15-21	10-22	1,5-0,95
Aukštyn judančio sluoksnio reaktorius (oras)	10-14	15-20	0,6-0,7

Verdančio sluoksnio reaktorius (oras)	12-26	15-22	0,8-1,18
Cirkuliuojančio sluoksnio reaktorius (oras)	15-17	15-18	1-0,94
Srovinis reaktorius (oras, vandens garas)	55-58	25-31	2,2-1,87
Dvigubo verdančio sluoksnio reaktorius (oras)	25-40	25-35	1 - 1,14
Dvigubo fiksuoto sluoksnio reaktorius (oras)	30-32	16-20	1,87-1,6
Stratifikuoto žemyn judančio sluoksnio reaktorius	22-23	25-27	0,88-0,85
Stratifikuoto dvigubo degimo žemyn/aukštyn	17	22	0,77
Pakibusio sluoksnio reaktorius (oras)	18	20	0,9
Plazmocheminis reaktorius (oras)	45-55	36-52	1,25-1,05

Siekiant padidinti šį santykį, praktikoje naudojami tokie būdai kaip dalies CO dujų pašalinimas, dujinimo procesuose naudojant vandens garą (būtina sąlyga aukšta temperatūra), katalitinius vandens garų konversijos reaktorius ar pridėti papildomai H₂, kuris dažniausiai generuojamas atsinaujinančiais energijos šaltiniais (AEI).

IŠRADIMO ESMĖ

Šis išradimas susijęs su sintetinių dujų gamyba ir reikalingo didesnio H₂/CO santykio jose gavimo būdu, panaudojant kombinuotą kietosios ir skystosios biomasės ir (arba) atliekų dujinimo technologiją. Kaip jau minėta, egzistuoja eilė įvairių atskirų dujinimo technologijų ir darbų, kurie parodo įvairios biomasės panaudojimo sintetinių dujų gamybai tinkamumą. Tačiau, kaip buvo minėta, tik kelios iš jų (žr. 1 lentelę) gali pasiekti H₂/CO santykį, didesnį nei 1,5. Šiems procesams naudojama aukšta, didesnė nei 1100 °C temperatūra ir dažniausiai vandens garas, o tokios sąlygos ne visuomet tinka problematinei kietajai biomasei (pvz.: šiaudai, nuotekų dumblas, pan.), turinčiai didelį pelenų kiekį ir žemą jų lydymosi temperatūrą.

Šiuo išradimu yra siūlomas naujas sintetinių dujų gamybos būdas, panaudojant kombinuotą biomasės ir atliekų dujinimą, kas leidžia vienu metu termiškai skaidyti skirtingų frakcijų biomasę, bei, parenkant biomasės rūšis, reguliuoti H₂/CO santykį dujose. Siūlomas būdas yra susijęs su nauja dviejų skirtingų dujinimo technologijų apjungimo koncepcija: žemyn judančio sluoksnio ar kito tipo dujinimo

įrenginio, kuris skirtas ar galintis dirbti ir termiškai skaidyti kietąją biomasę ir (arba) atliekas deguonies aplinkoje, apjungiant su plazmocheminio dujinimo reaktoriais skirtu ar galinčiu skaidyti skystąją biomasę ir (arba) atliekas vandens garų aplinkoje. Panaudojant šį būdą galima išvengti kitų anksčiau išvardintų būdų H_2/CO santykio reguliavimui sintezės dujose.

Šiame išradime H_2/CO santykio sintetinėse dujose reguliavimui yra siūloma naudoti vandens garų terminę plazmą skystosios atliekų fazės dujinimui, kuri leidžia generuoti didesnio nei 2 vandenilio ir anglies monoksido tūrinio santykio sintetines dujas ir jas maišyti su standartinio tipo dujinimo įrenginiu generuotomis sintetinėmis dujomis. Suformuotas dujų mišinys toliau galėtų būti naudojamas naudingų cheminių (biometano, biometanolio, bio-DME ir pan.) junginių sintezei. Geriausias pasiekiamas rezultatas, t. y. didžiausias H_2/CO santykis būtų gautas, naudojant tik vandens garų terminę plazmą.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas detalai su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius ir lenteles, kuriuose:

- 1 pav. pateikta šio išradimo principinė proceso schema;
- 2 pav. pateikta biomasės rūšių klasifikacija pagal atominę sudėtį ir atominius santykius;
- 3 pav. pateikta kietosios biomasės dujinimo metu generuotų sintetinių dujų įvedimo į skystosios biomasės plazmocheminio dujinimo įrenginį schema.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Principinė išradimo siūloma proceso schema pateikta 1 pav. Procesą sudaro keli technologiniai etapai:

1. Naudojamos žaliavos paruošimas.

Šiame technologiniame etape, priklausomai nuo naudojamo dujinimo įrenginių tipo, biomasė kitais fizikiniais bei cheminiais metodais apdorojama. Šiame išradime sintetinėms dujoms gauti siūlome naudoti dvi skirtingas biomasės ir (arba)

atliekų žaliavos frakcijas - kietąją ir skystąją. Iš principo žinoma, kad kietosios lignoceliuliozinės biomasės ar jos atliekų pagrindinių cheminių elementų (C, H, O) masės dalys sausoje be pelenų žaliavoje mažai priklauso nuo kilmės ir yra visais atvejais daugiau mažiau vienodos (2 pav.). Tokios žaliavos H/C santykis kinta siaurame intervale, kas rodo ribotą vandenilio koncentraciją sintetinėse dujose, dujinant šias žaliavas autoterminiame reaktoriuje su deguonimi. Skystoji biomasė (augaliniai aliejai, gyvuliniai riebalai, bioalkoholiai ir pan.) ar jos perdirbimo procesų atliekos (pvz., glicerolis) pasižymi didesniu vandenilio potencialu ir tuo pačiu H/C santykiu (2 pav.). O jeigu dujinimo agentu būtų vandens garai, bendras proceso H/C santykis dar padidėtų. Todėl, apjungiant šių dviejų tipų biomasės rūšis, galima generuoti sintetines dujas su didesne vandenilio koncentracija jose.

2. Dujinimo procesas.

Kietosios biomasės dujinimui deguonies aplinkoje tinkami visi iki šiol žinomi autoterminiai dujinimo reaktoriai. Dujinimui naudoti orą nerekomenduojama dėl jame esančio didelio kiekio azoto dujų, kuris sintetinėse dujose praskiedžia reaktyviuosius junginius, mažindamas jų koncentraciją ir tuo pačių apkraudamas tolimesnės sintezės įrenginius. Skystosios biomasės dujinimui siūloma naudoti aukštos temperatūros plazminio tipo dujinimo reaktorius. Siekiant generuoti didesnio H₂/CO santykio sintetines dujas, šiuo išradimu siūlome naudoti vandens garą kaip plazmą formuojančias dujas. 2 lentelėje pateikta skirtingos agregatinės būsenos biomasės žaliavos sudėtis, iš kurios buvo gautos sintetinės dujos:

2 lentelė. Eksperimentiniams tyrimams naudotos skirtingos agregatinės būsenos biomasės žaliavos sudėtis

Parametras	Medienos skiedros	Glicerolis
Agregatinė būsena	kieta	skysta
Drėgmė, masės%	10,6	< 0,01
Lakiosios medžiagos, masės%	75,8	97,75
Fiksuota anglis, masės%	12,8	< 0,01
Peleningumas, masės%	0,8	2,27
Aukštutinis šilumingumas, MJ/kg	17,3	15,19

C, masės%	48,77	33,75
H, masės%	5,85	8,96
O (skirt.) , masės%	44,52	54,8
N, masės%	0,05	0,06
S, masės%	0,01	0,011

Dujinimas buvo atliekamas skirtingais dujinimo įrenginiais atskirai. Kaip parodyta 3 lentelėje, dujinant kietąsias medienos skiedras, H_2/CO santykis dujose vidutiniškai buvo 0,71. Tuo tarpu skystosios biomasės atliekos, glicerolio, atveju šis santykis gali būti net 2,74 kaip nustatyta bandymu ar net didesnis, didinant vandens kiekį ir plazmotrono galią.

3 lentelė. Pagrindiniai eksperimentinių kietosios ir skystosios biomasės dujinimo tyrimų parametrai

Parametras	Kietosios biomasės dujinimo įrenginys	Skystosios biomasės plazmocheminis dujinimo įrenginys
Žaliavos kiekis, kg/h	34,1	7,88
PG galia, kW	-	57,9
Deguonies kiekis, Nm^3/h :	8,3	-
- pirminis srautas	5,1	-
- antrinis srautas	3,2	-
Vandens garo kiekis, kg/h	-	14,76
Deguonies pertekliaus koeficientas	0,25	-
Generuotų dujų kiekis, Nm^3/h	46	16,56
Dujų išeiga, Nm^3/kg	1,35	2,10
Sausų dujinių produktų sudėtis:		
H_2	32,60	58,11
CO	46,01	21,16
CH_4	3,29	3,24

C ₂ H ₂	0,15	0,14
C ₂ H ₆	0,01	0,02
C ₃ H ₈	0,02	0,03
CO ₂	17,61	18,21
N ₂	0,17	-
H ₂ /CO	0,71	2,74
H ₂ /CO ₂	1,85	3,19
H ₂ /(CO+CO ₂)	0,51	1,46
Dujų šilumingumas, MJ/Nm ³	10,54	10,13
Dervų koncentracija (>C ₁₀ H ₈), g/Nm ³	4,98 (1,76)	0,37 (0,03)
Ištekančių dujų temperatūra, °C	600	770

3. Dujinimo įrenginių apjungimas ir H₂/CO santykio reguliavimas.

Šiame proceso etape siūlomas dujinimo procesų apjungimas, kurio eiga tokia: kietosios biomasės dujinimo reaktoriuje generuotos sintetinės dujos 1 po aukštos temperatūros kietųjų dalelių šalinimo įrenginio (pvz. ciklono ar porėto keraminio, ar metalinio filtro) tiekiamos į plazmocheminį reaktorių 3. Galimi du generuotų dujų 1 įvedimo būdai: į plazmos generatorių 2 arba tiekiant tiesiai į plazmocheminį reaktorių 3 (3pav.). Ankstesniais tyrimais buvo nustatyta, kad plazmos stabilumas sumažėja, įvedant papildomas dujas kartu su plazmą formuojančiomis dujomis tiesiai į plazmos generatorių 2 (*Nerijus Striūgas, Andrius Tamošiūnas, Liutauras Marcinauskas, Rolandas Paulauskas, Kęstutis Zakarauskas, Raminta Skvorčinskienė „A sustainable approach for plasma reforming of tail biogas for onsite syngas production during lean combustion operation, Energy Conversion and Management”, Volume 209, 2020, 112617, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112617>*). Todėl dėl stabilesnio plazmos generatoriaus veikimo generuotas sintetines dujas 1 siūloma įvesti už degančio elektros lanko, t.y. tiesiai į plazmocheminį reaktorių 3. Patekęs į reaktorių 3 dujų mišinys dalyvauja termocheminiuose procesuose, kuriuose vyksta tolesnis nesuskilusių aukštesniųjų angliavandenilių skaidymas iki galutinių produktų, daugiausiai susidedančių iš H₂ ir CO dujų. Tuo pačiu metu plazmocheminiame

reaktoriuje 3 vykdomas skystosios biomasės, pvz., glicerolio, įvesto per įvadą 4, dujinimas vandens garų plazmos aplinkoje. Vandens garų plazma suformuojama, tiekiant perkaitintą vandens garą 5 į atmosferinio slėgio nuolatinės elektros srovės (DC) lanko linijinį plazmos generatorių 2, kuris leidžia generuoti plazmos srautą su ištekiančio srauto vidutine 2800 - 3100 K temperatūra. Skystoji biomasė tiekama į plazmocheminį reaktorių 3, naudojant mechaninius skysčių purkštuvus, kurie sugeba tolygiai ir smulkiais lašeliais paskirstyti žaliavą visame reaktoriaus tūryje. Tai leidžia skaidomai medžiagai geriau susimaišyti su aukštos temperatūros plazmos suformuotomis aktyviosiomis dalelėmis ir tuo pačiu su patiektu sintetinių dujų srautu 1 iš kietosios biomasės dujinimo reaktoriaus. Įvykus kompleksinėms termocheminėms reakcijoms, susiformuoja sintetinės dujos 6 su H_2/CO su santykiu didesniu už 2. Degimo proceso metu susiformavęs šlakas pašalinamas per plazmocheminio reaktoriaus apačią

4 lentelėje pateikiamas eksperimentinių tyrimų rezultatas, įrodantis, kad, priklausomai nuo naudojamų tarpusavio maišymo dalių, gaunamas reikalingas H_2/CO santykis.

4 lentelė. Pagrindiniai eksperimentinių apjungtos kietosios ir skystosios biomasės dujinimo tyrimo parametrai

Parametras	Apjungtas technologinis įrenginys, Eksperimentas Nr. 1	Apjungtas technologinis įrenginys, Eksperimentas Nr. 2	Apjungtas technologinis įrenginys, Eksperimentas Nr. 3
Kietosios biomasės kiekis, kg/h	28	28	28
Deguoies kiekis, Nm^3/h :	6,74	6,74	6,74
- pirminis srautas	4,16	4,16	4,16
- antrinis srautas	2,58	2,58	2,58
Kietosios biomasės dujinimo metu generuotų dujų kiekis (KB), Nm^3/h	36	36	36
Skystosios biomasės kiekis, kg/h	1,8	1,8	1,8

PG galia, kW	60	60	60
Skystosios biomasės dujinimo metu generuotų dujų kiekis (SB), Nm ³ /h	3,78	3,78	3,78
Vandens garo kiekis, kg/h	11,88	11,88	11,88
Kietosios biomasės dujinimo metu generuotų dujų kiekis į PCHR, Nm ³ /h	6,3	9,0	15,0
Dujų kiekis iš PCHR, Nm ³ /h	10,08	12,78	18,78
KB/SB	1,67	2,38	3,96
Sausų dujinių produktų sudėtis (% pagal tūrį):			
H ₂	50,61	42,82	39,79
CO	24,98	33,38	40,02
CH ₄	1,33	2,34	4,15
C ₂ H ₂	0,10	0,29	0,57
C ₂ H ₆	0,01	0,01	0,06
C ₃ H ₈	-	-	0,01
CO ₂	25,83	25,31	20,29
N ₂	-	-	-
H ₂ /CO	2,02	1,28	1,00
H ₂ /CO ₂	1,96	1,69	1,96
H ₂ /(CO+CO ₂)	1,0	0,73	0,66

Šio bandymo metu buvo keičiamas kietosios biomasės dujinimo įrenginiu generuotas sintetinių dujų kiekis (KB), o skystosios biomasės dujinimo srautas (SB) išlaikytas nekintantis. Iš pateiktų rezultatų galima matyti, kad mažėjant KB/SB santykiui, H₂/CO santykis didėja. Taip pat nustatyta, kad, tiekiant skirtingo KB/SB santykio dujų mišinį į plazmocheminį reaktorių, H₂/CO santykis keičiasi netiesine priklausomybe, kas rodo papildomų termocheminių reakcijų vyksmą.

4. Sintetinių dujų valymas ir kondicionavimas.

Paskutinis proceso etapas priklauso nuo tolimesnio sintetinių dujų panaudojimo. Tačiau prieš bet kokį kitą proceso etapą (pvz.: sintetinių angliavandenilių sintezė) būtinas dujų aušinimas, sausinimas, valymas nuo likutinių kietųjų, skystųjų ar dujinių priemaišų. Šie procesai užtikrins tolimesnių įrenginių stabilų ir patikimą darbą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

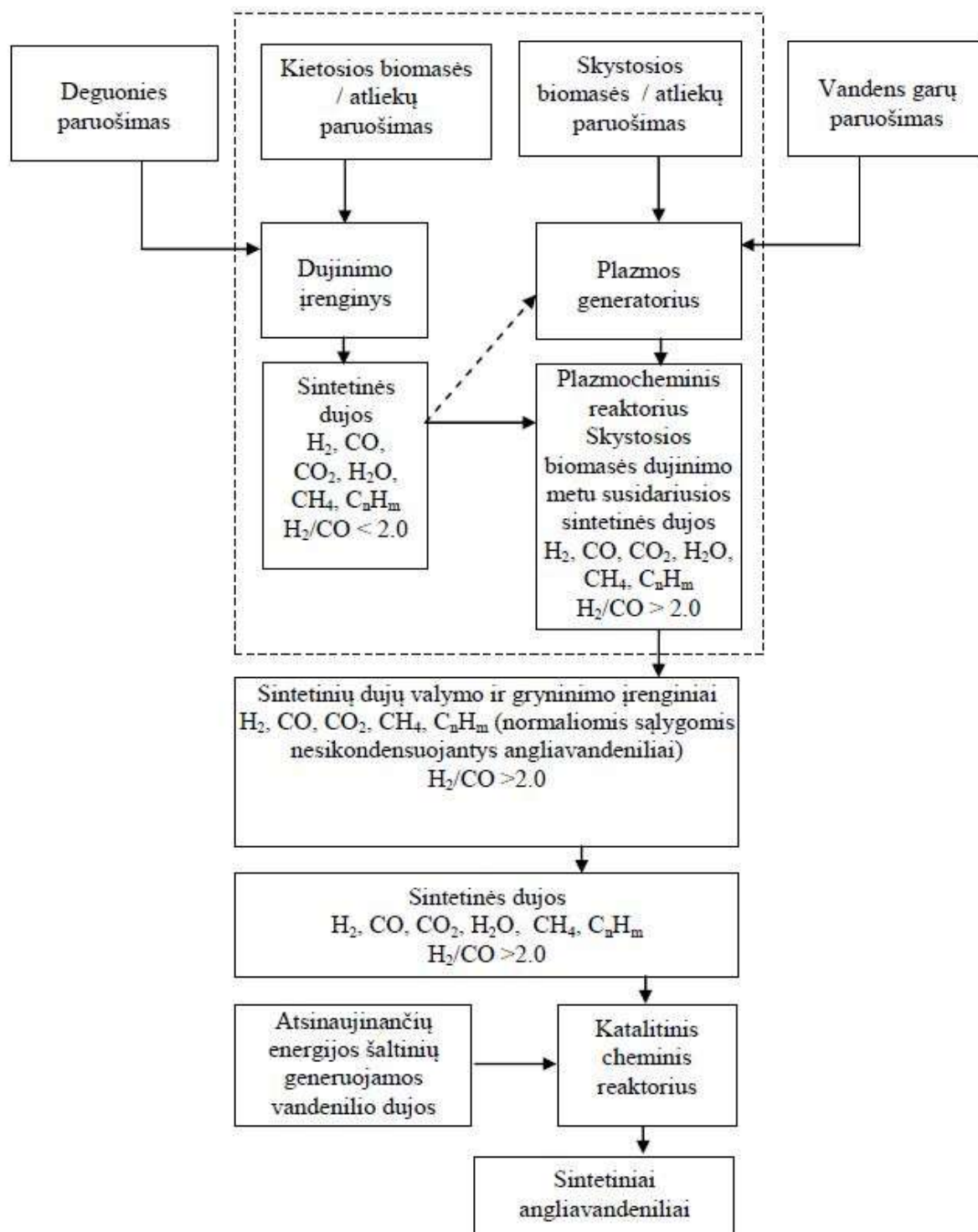
1. H_2/CO santykio reguliavimo sintetinėse dujose būdas, panaudojant kombinuotą kietosios ir skystosios biomasės ir (arba) atliekų dujinimą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad

(a) naudoja vienalaikį kombinuotą, kietosios ir skystosios biomasės ir (arba) atliekų dujinimą, kad vienu metu termiškai suskaidytų skirtingų frakcijų biomasę;

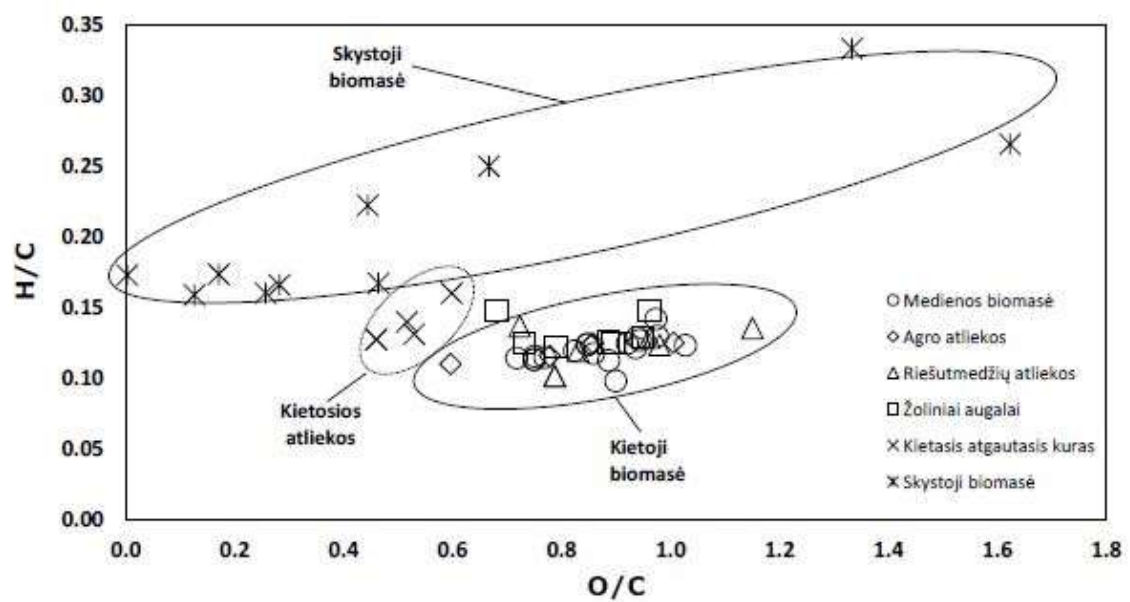
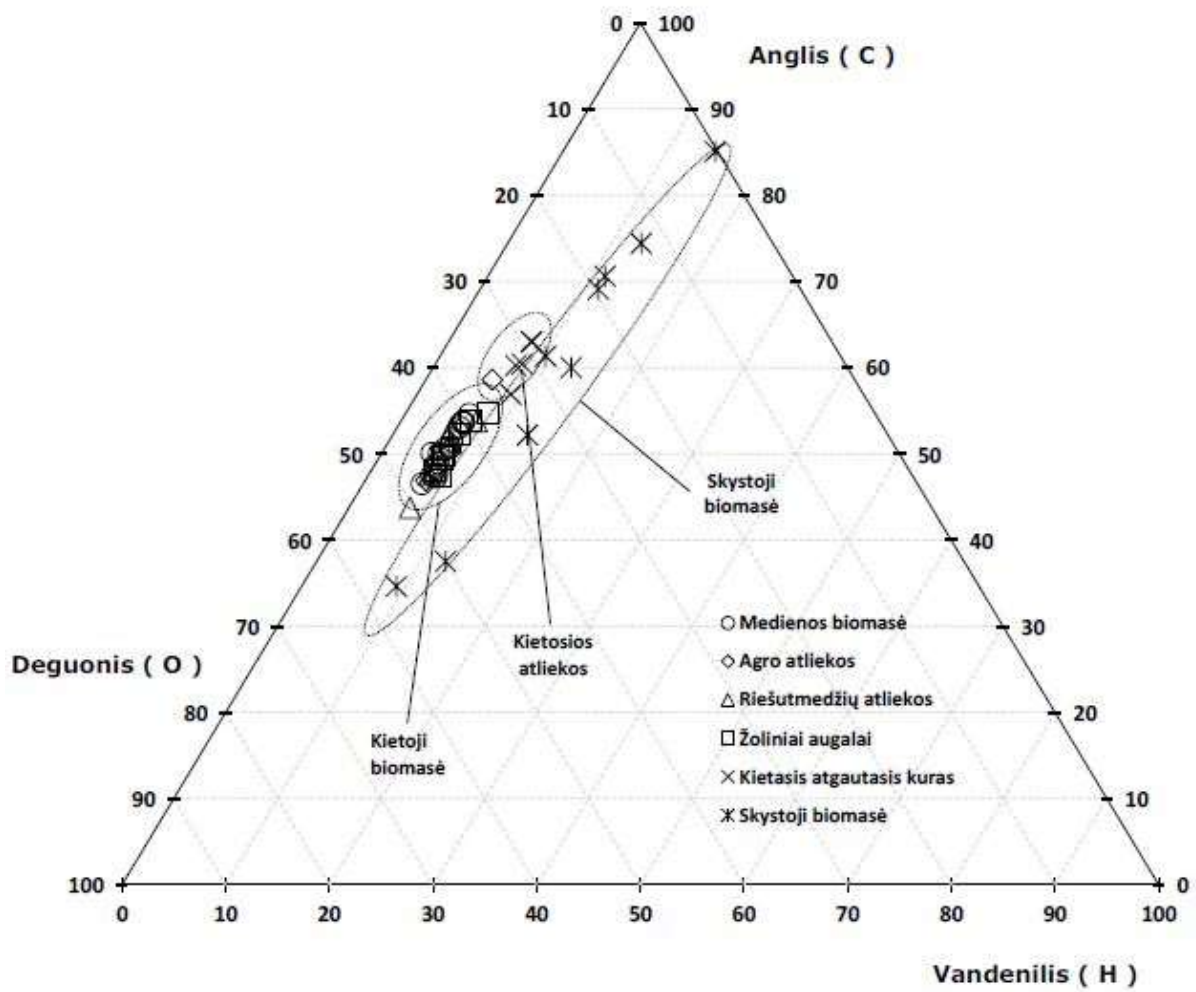
(b) parenka biomasės rūšis su skirtingais H/C santykiais, tokiu būdu vienu metu generuojamos sintetinės dujos su skirtingais H_2/CO santykiais;

(c) naudoja vandens garo terminės plazmos reaktorių skystajai biomasei ir (arba) atliekoms dujinti, tokiu būdu generuojamos sintetinės dujos su H_2/CO santykiu didesniu už 2;

(d) papildomai į plazmocheminį reaktorių įveda kietosios biomasės dujinimo reaktoriuje generuotas sintetines dujas su H_2/CO santykiu mažesniu už 1 bei keičia srautų KB/SB santykį, tokiu būdu reguliuojant H_2/CO santykį išeinančiose dujose ribose nuo KB iki SB srautuose esančio santykio pagal kvadratinę reguliavimo priklausomybę.



Pav. 1



Pav. 2

