

Перспективные технологии: биоуглеродная энергетика

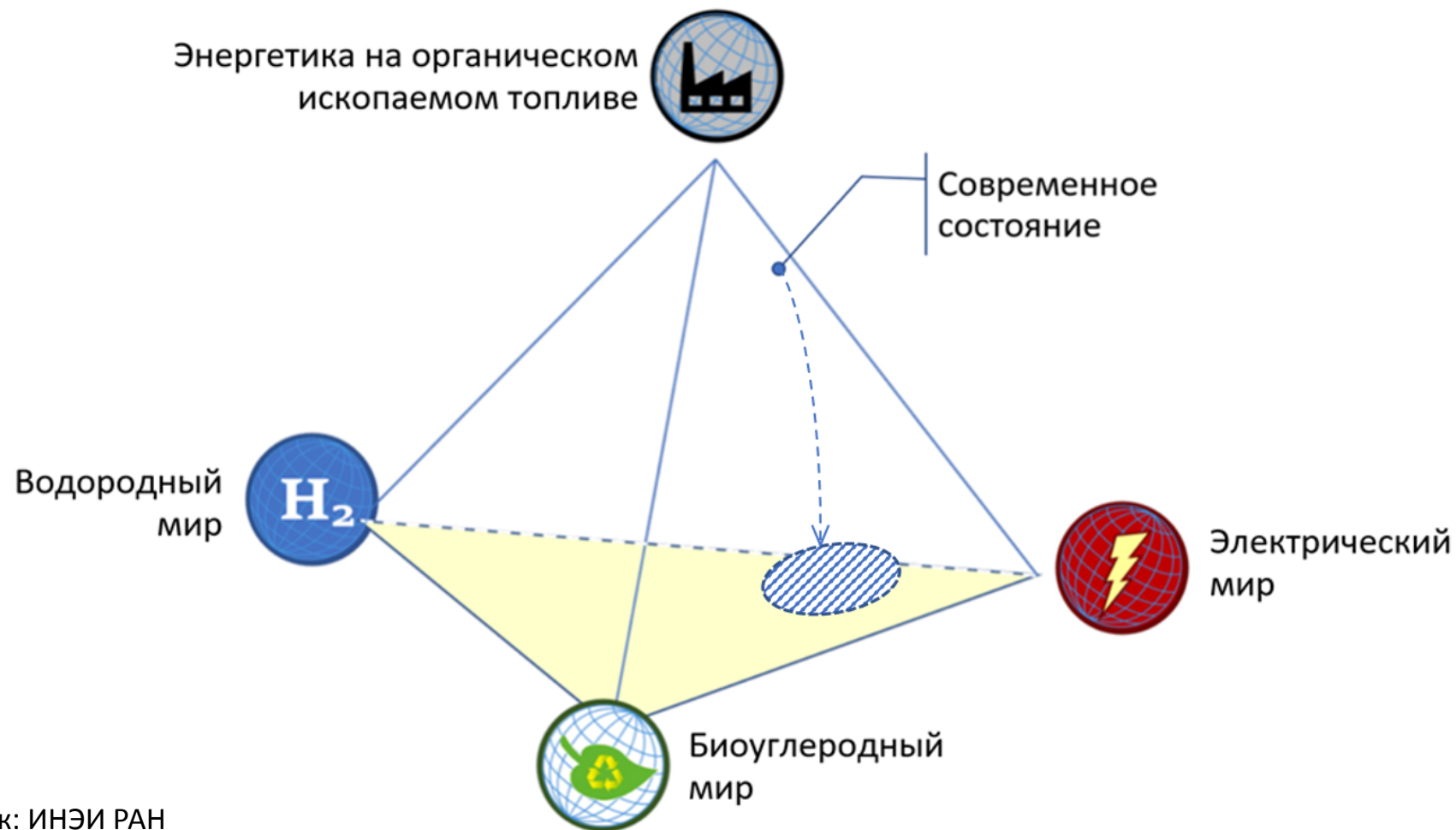
А.В.Кейко · ИНЭИ РАН

Зачем нам нужна биоуглеродная энергетика?

Биоуглерод происходит из возобновляемого сырья, поэтому считается климатически нейтральным энергоносителем.

*Пространство
возможных вариантов
развития структуры
технологий ограничено
тремя крайними
случаями*

Источник: ИНЭИ РАН



Источники биомассы: отходы лесозаготовок



Раскряжевка деревьев



Лесосечные отходы



Производство древесной щепы

Источники биомассы: переработка древесины



Дровяное топливо



Топливные пеллеты и брикеты



Получение древесного угля из отходов деревообработки

Источники биомассы: растениеводство



Тюкование соломы



Полова, лузга,
ореховая скорлупа



Мезга, жом сахароносных культур,
некондиционная продукция

Источники биомассы: плантации, животноводство



Быстрорастущие: сорго, техническая кукуруза, мискантус; сахароносные



Масличные: масличная пальма, рапс (канола), соя, подсолнечник



Птичья подстилка, навоз

Классификация ресурсов для биоэнергетики

Различают 4 поколения биоуглеродного сырья:

1-G. Биомасса, которую можно использовать в пищу

Представители: масличная пальма (19 т/га/год), сахарная свекла, пшеница, картофель и др.

Риски: появление монокультур, снижающих биоразнообразие и способствующих болезням растений

2-G. Несъедобная биомасса

а) Энергетические плантации: ятрофа (2,5 т/га/год, 40% плода - масло), касторовые бобы (55% плода – масло), мискантус (до 25 т/га/год), просо прутьевидное (switchgrass, до 10,2 т/га/год), ива (4-9 т/га/год), эвкалипт (10 т/га/год), кукуруза (3,8 т/га/год), рапс (до 3,7 т/га/год) и канولا (до 4,3 т/га/год), соя (до 3,6 т/га/год) и др.

Риски: конкуренция с продовольствием, если энергетические культуры окажутся выгоднее для фермера; сокращение площади лесов; эвтрофикация водоемов за счет удобрений (их ограничивают для продовольствия)

б) Отходы биомассы: сельскохозяйственные, пищевой промышленности, лесные, пищевые, бытовые

3-G. Микроводоросли

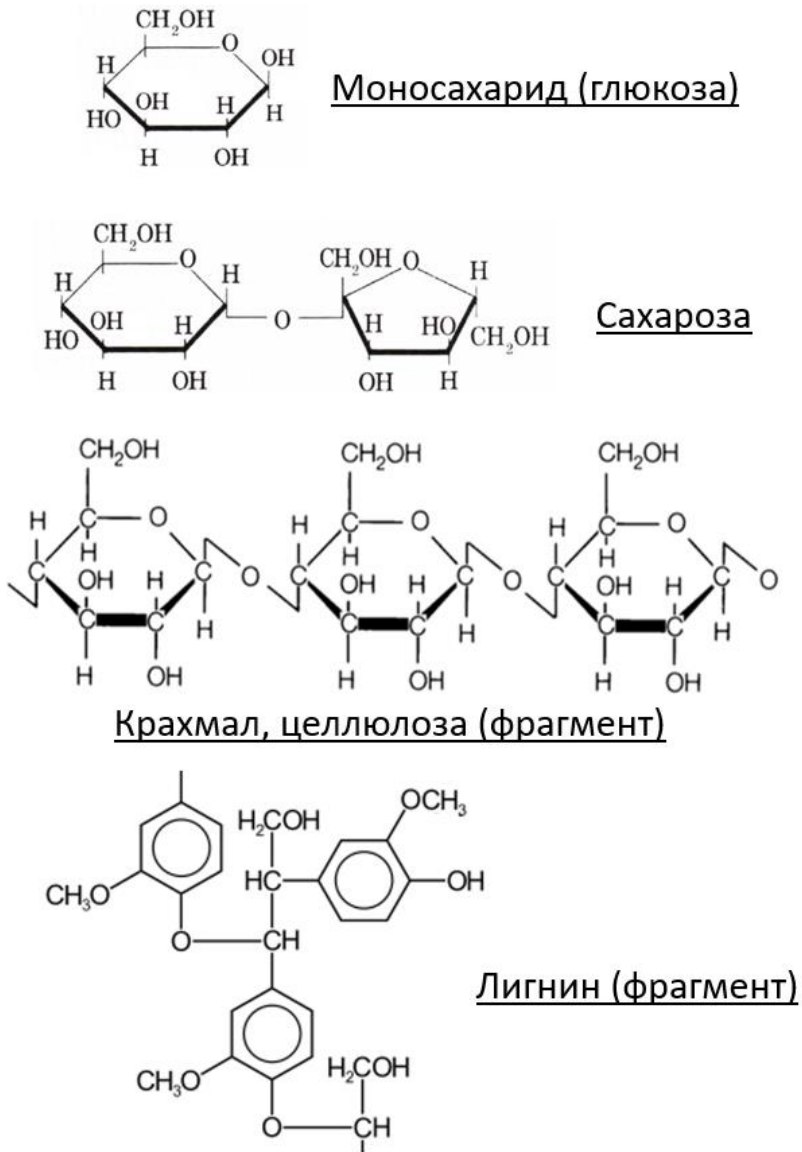
Цианобактерии, хлореллы, диатомовые водоросли (до 100 т/га/год).

4-G. Ресурсы «небиологического» происхождения

Генетически модифицированные организмы (цианобактерии, грибы, дрожжи, микроводоросли)

Уловленный из атмосферы CO₂ (DAC = direct atmospheric capture)

Классификация биомассы и способы ее переработки



РАЗНОВИДНОСТЬ	СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ	ПРОДУКТ
Биомасса	термохимическая конверсия биохимическая конверсия химическая конверсия	синтез-газ, уголь, бионефть спирты, биогаз, метан биодизель, биокеросин
Лигноцеллюлозная (полисахариды)		
Сахара		
Сахароза	дрожжи	этанол
Крахмал	клостридии, цианобактерии	бутанол, ацетон, этанол, ...
Гемицеллюлоза	цианобактерии	бутанол, уксусная кислота
Целлюлоза	триходерма (гриб) химический гидролиз газификация, сжигание	сахара сахара синтез-газ, тепловая энергия
Лигнин	сжигание, газификация	тепловая энергия, синтез-газ
Жиры	биохимическая конверсия	
Растительные	реэтерификация	эфиры жирных кислот (биодизель, биокеросин)
Животные		
Белки	энтеробактеры	CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , NH ₃ , H ₂ S, H ₂ O

Сколько у нас ресурсов для биоэнергетики?

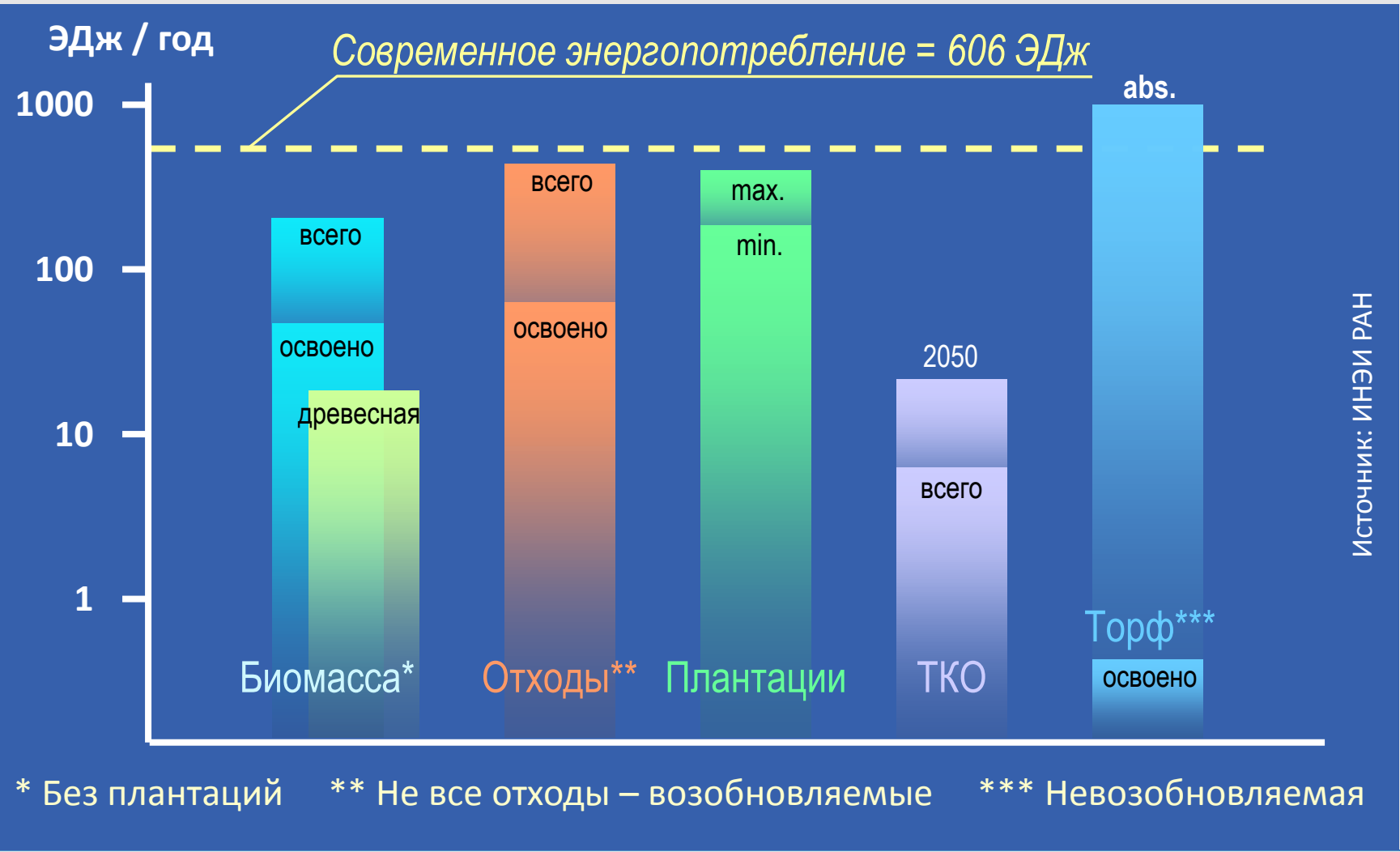
Мировые ресурсы низкосортных твердых топлив в 2019 г.
(технический потенциал):

Потребление всех типов биомассы обеспечивает 10-11% от мирового потребления энергии.

Технический потенциал биосырья освоен на 5,8%, экономический – на 15%.

К 2050 году количество потребляемой биомассы удвоится, но ее доля в суммарном потреблении сократится в 1,5 раза.

К 2050 году биоэнергетика сможет обеспечить не более 26% потребности в энергии.



Где применяется биоуглеродная энергия?

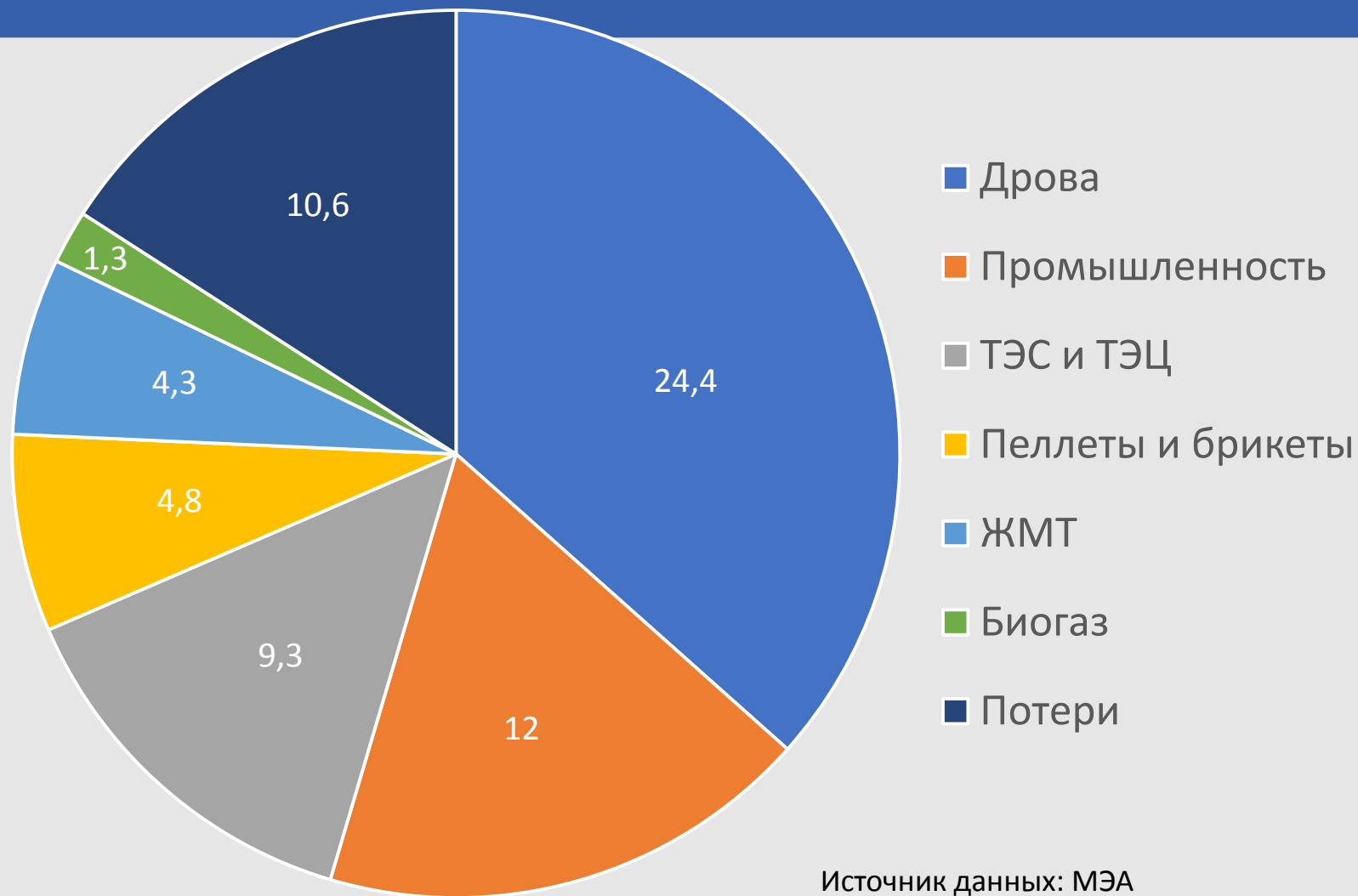
Основные сектора
использования биоуглеродной
энергии в 2021 г., ЭДж:

На долю биомассы приходится
55% возобновляемой энергетики
мира.

С 2010 по 2021 гг. средний темп
прироста биоэнергетики
составил 7% в год.

Ожидается, что с 2021 по 2030 гг.
темп прироста возрастет до 10%
в год, но пока не сбывается.

Сценарий Net Zero требует
среднего прироста на 16% в год.



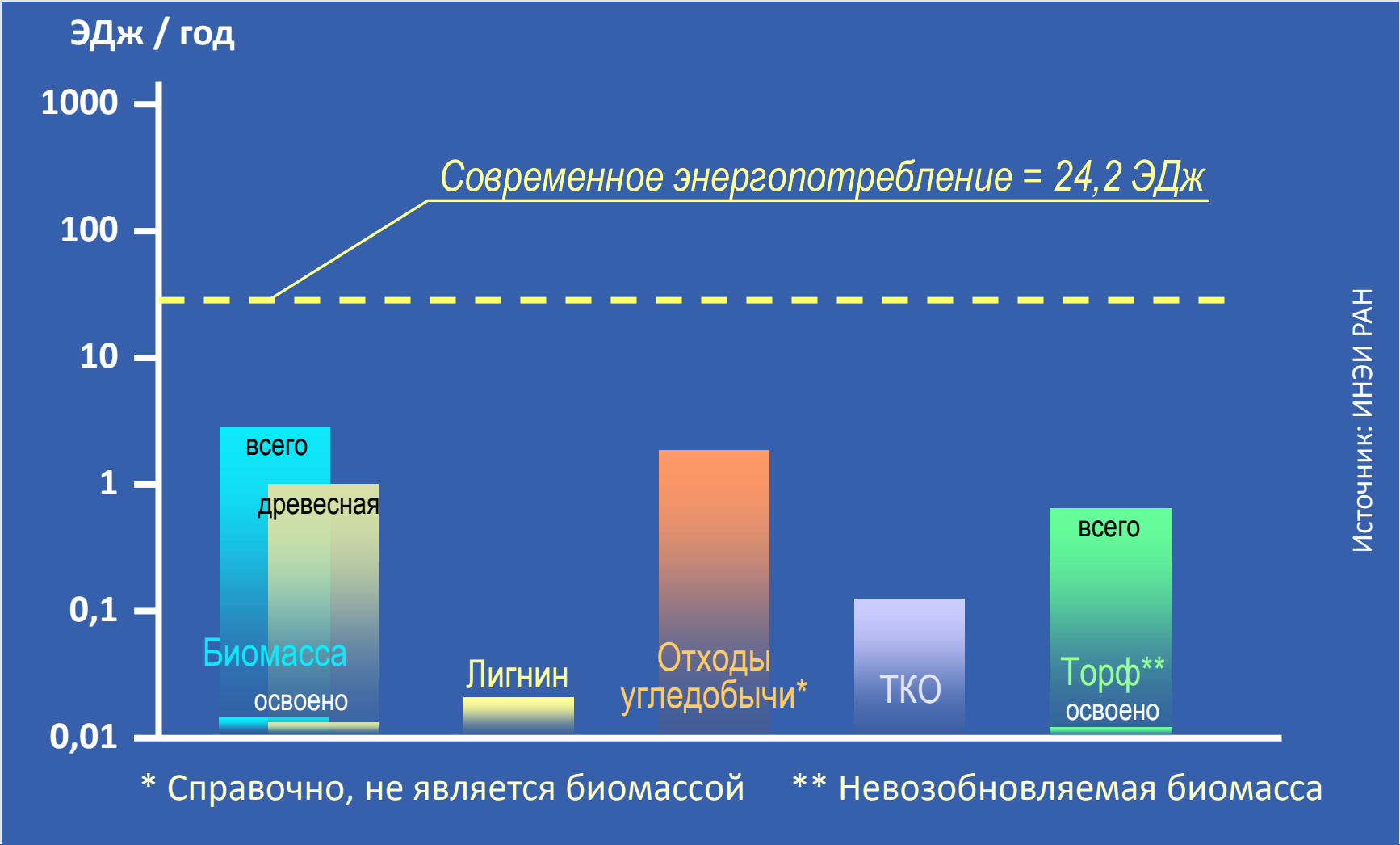
Сколько у нас ресурсов для биоэнергетики?

Ресурсы низкосортных твердых топлив в России в 2020 году, доступные данные (технический потенциал):

Оценки технического потенциала зависят от эффективности наилучших доступных технологий.

Надежных оценок для России нет, поскольку показатели технологий экстраполированы от зарубежных данных.

Судя по пропорциям, *объем ресурсов биосырья в России существенно недооценен*. Многие ресурсы недоступны для освоения географически.



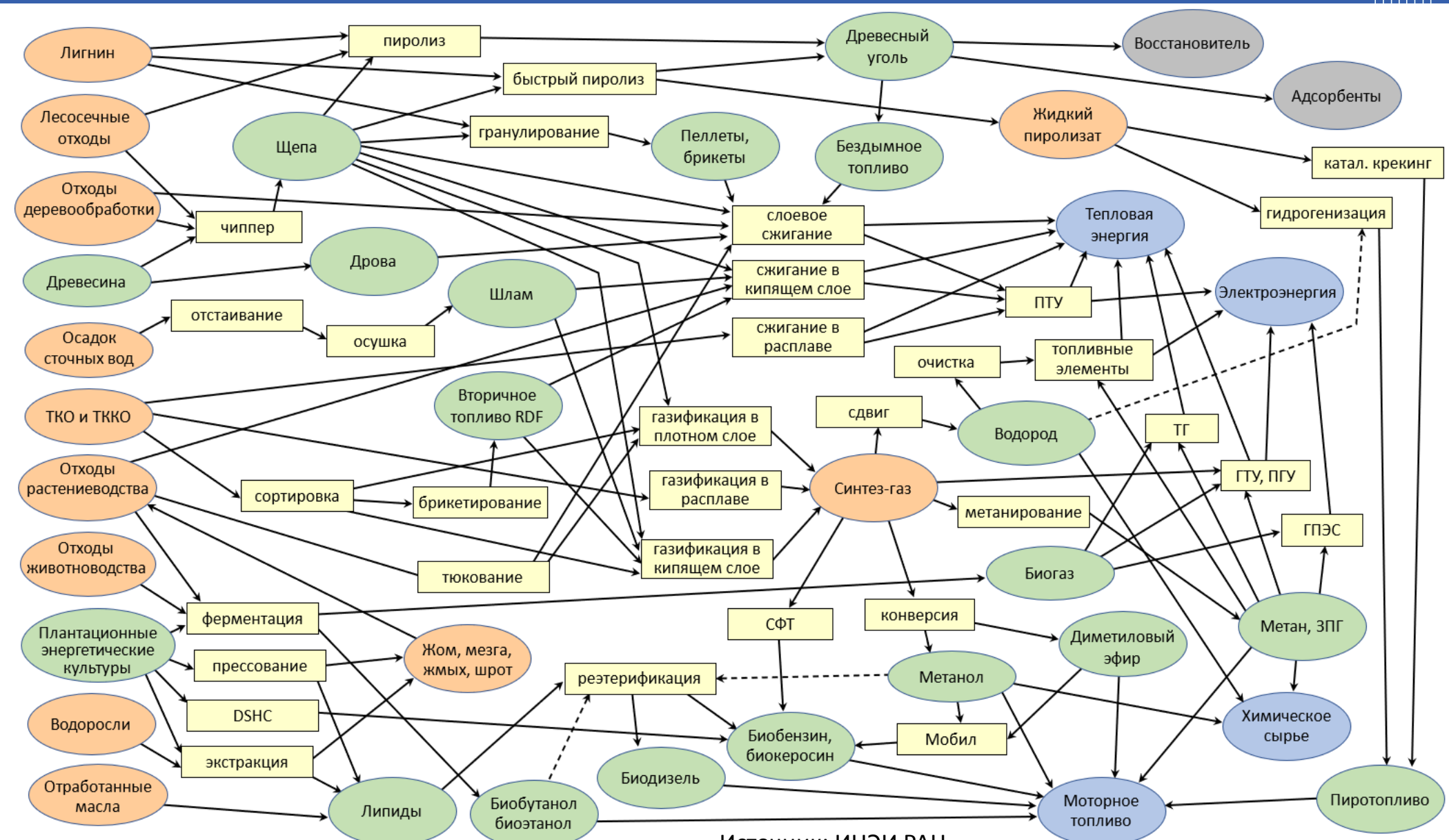
Как устроена биоуглеродная энергетика?

Топология технологических связей в биоэнергетике:

Одна из самых сложных отраслевых технологических топологий. Много альтернативных путей и взаимозаменяемых продуктов.

В составе конечных ТЭР много моторных топлив.

Не все пути одинаково освоены в промышленной практике.



Новые энергоносители

Спирты и эфиры

Биоэтанол. Высокооктановый компонент моторного топлива, ОЧ 107, $Q_n = 30,6$ МДж/кг

Достоинства: снижает выброс NO_x , CO, HC и PM от ДВС, используется в бензинах E10 (в Бразилии есть E100)

Недостатки: летуч; вызывает набухание полимеров; расслаивается в смесях, содержащих УВ и воду

Получение: ферментация - спиртовое брожение (дрожжевое анаэробное) – η 48% по массе, 63,8% по энергии.

Биобутанол. Высокооктановое моторное топливо с ОЧ 96, $Q_n = 36,8$ МДж/кг

Достоинства: дешевле этанола; бензиновый ДВС не требует переделки; кандидат в авиатопливо; эмульгатор ЖМТ

Недостатки: низкий выход в биохимической конверсии – η 34-38%, из водорослей немного выше

Получение: ферментация крахмал-содержащих субстратов (кlostридии); вых.: BuOH : $(CH_3)_2O$: EtOH = 6 : 3 : 1

Метанол. Компонент моторных топлив, сырье для биодизеля и биокеросина, ОЧ 109, $Q_n = 21,1$ МДж/кг

Достоинства: служит для получения УВ-ИЖТ, присадка MeOH снижает выбросы NO_x , CO, HC и PM от ДВС

Недостатки: ядовит; при использовании в качестве топлива разъедает топливную аппаратуру

Получение: синтез на основе синтез-газа – I: 400°C 180 атм. 40 с cat. Zn; II: 260°C 6 атм. 30 с cat. Cu; η 15 (96,5%)

Диметиловый эфир (ДМЭ). Премияльное дизельное топливо с цетановым числом 55 (ДТ – 45-55), $Q_n = 30$ МДж/кг

Достоинства: выбросы SO_x 0,0, NO_x 10% от уровня бензинового ДВС; отсутствует нагар в цилиндрах

Недостатки: требуется переоборудование дизельного ДВС на газовое топливо; слабый наркотик

Получение: прямой синтез на основе синтез-газа – 260°C 10 атм. η 90% cat. Cu/Zn/Cr

или дегидратация метанола $2 CH_3OH = CH_3OCH_3 + H_2O$ – 350°C, 30 атм., η 60%, рец., cat. Al_2O_3

Новые энергоносители

Искусственное жидкое топливо (ИЖТ, СЖТ, СМТ) – $Q_H = 42-43$ МДж/кг

Биодизель. Дизельное топливо из возобновляемого сырья с цетановым числом 51 (стандарт для ДТ – 45-55)

Достоинства: углеродная нейтральность, +50% к сроку службы ДВС за счет лучших смазочных свойств

Недостатки: потребность в посевных площадях, конкуренция с продовольствием, замерзает зимой

Получение: реэтерификация триглицеридов (липидов) в эфиры жирных кислот

Биобензин. Углеводородное моторное топливо для искровых ДВС из возобновляемого сырья

Достоинства: углеродная нейтральность; сохранение инфраструктуры ЖМТ, включая заводы, сервисы, заправки

Недостатки: высокая стоимость – примерно втрое выше цены бензина из ископаемого сырья

Получение: синтез Фишера-Тропша на основе (а) газификации биомассы или (б) углерода из атмосферы

Биокеросин. Авиационное топливо из растительного сырья

Достоинства: углеродная нейтральность; сохранение авиационной заправочной инфраструктуры

Недостатки: сложная логистика поставок; сложность кондиционирования реактивных топлив

Получение: (а) из диатомовых водорослей; (б) из растительных масел; (в) от переработки продуктов СФТ

Новые энергоносители

Искусственное газовое топливо

Заменитель природного газа (ЗПГ, SNG). Искусственный горючий газ, по свойствам близкий к природному
Достоинства: углеродная нейтральность, сохранение газотранспортной инфраструктуры и ДВС на ГМТ
Недостатки: стоимость зависит от цен на сырье, ЗПГ из угля 3,6 USD²⁰¹⁹/ГДж, природный газ – мир 5,5, РФ 2,1
Получение: метанирование сингаза $\text{CO}_x + 2+x \text{H}_2 = \text{CH}_4 + x \text{H}_2\text{O} + Q$ (р. Сабатье) – 400°C P↑ cat. Ni/Fe η 60-65%
Заводы: CN 140+ (до 28 тыс. т/д), US 8 (до 8 тыс. т/д), в SE 2 (91 и 750 т/д), по 1 – DE (220 т/д) и UK (30 т/д)

Водородное топливо

Компримированный водород (CH₂). Сжатый водород под давлением от 350 до 700 атм.; $Q_H = 120$ МДж/кг
Достоинства: отсутствие выбросов; в ТЭ $\eta_{эл}$ до 80% (достигнуто 60%) $\Rightarrow$ vs. $1/0,6 \cdot 1,21/0,68 = 2,97$ КИТ 33,7% (?)
Недостатки: много балласта (8-12% масс./25-39% энерг.); 21% тратится на сжатие; 3X рост потребления ТЭР
Получение: на заправочных станциях – электролиз + компримирование; ПКМ, АТК, БХК, в перспективе АПМ

Сжиженный водород (LH₂). Криогенная жидкость при температуре -253°C; $Q_H = 120$ МДж/кг
Достоинства: отсутствие выбросов при сжигании (и... и всё?) $\Rightarrow$ vs. $1/0,6 \cdot 1,25/0,68 = 3,06$ КИТ 32,6% (?)
Недостатки: криогенное хранение, высокие потери (1%/день); сжижение (25%) и регазификация (2%)
Получение: [ПКМ, АТК, БХК, электролиз, АПМ] + криогенное сжижение

Аммиак. Высокооктановое моторное топливо с ОЧ 130, $Q_H = 18,6$ МДж/кг, жидкий при -33,4°C или 7 атм.
Достоинства: углеродная нейтральность; объемное энергосодержание в 1,5 раза выше, чем у LH₂
Недостатки: расход энергии – 11 ГДж(э)/т NH₃ = 28 ГДж(т) η 40%; расход связанного азота при сжигании
Получение: синтез $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3 + Q$; $Q = 91,8$ кДж (р. Габера) – 500°C 350 атм. cat. Fe/Al₂O₃/K₂O η 30% рец.

Новые энергоносители

Жидкие органические носители водорода (ЛОНС)

Достоинства: можно транспортировать в канистрах, цистернах, по продуктопроводам при н.у.

Недостатки: катализаторы гидрирования – дегидрирования Ru, Pd, Pt, Ir

Толуол – 120°C 30 атм. cat. Pt (200°C 20 атм. cat. Ni-Co-Mo) η 100%/450°C 1 атм. η 92%

толуол $C_7H_8 + 2,5 H_2 + Q \rightleftharpoons$ метилциклогексан C_7H_{13} ; $Q = 68,3$ кДж/моль H_2 (5,5 % масс./16% энер.*)

Дибензилтолуол. Органический теплоноситель – 150°C 50 атм. 3 ч η 100%/310°C 1 атм. 2 ч η 97%

дибензилтолуол $C_{21}H_{20} + 9 H_2 + Q \rightleftharpoons C_{21}H_{38}$; $Q = 65,4$ кДж/моль H_2 (6,2 %/18%*)

Нафталин – 300°C 69 атм. 2,5 ч/280°C 1 атм. 2 ч

нафталин $C_{10}H_8 + 5 H_2 + Q \rightleftharpoons$ декалин $C_{10}H_{18}$; $Q = 66,3$ кДж/моль H_2 (7,2%/20,6%*)

N-этилкарбазол – 150°C 50 атм. 3 ч η 100%/270°C 1 атм. 0,5 ч η 100%

N-этилкарбазол $C_{14}H_{13}N + 6 H_2 + Q$; $Q = 53,2$ кДж/моль H_2 (6,6 %/19%*)

жидкий при 68-270°C, перевозить под давлением

Дигидроазаборин – 80°C 10 атм. η 95%/80°C 1 атм. η 99%

1,2-дигидро-1,2-азаборин $C_4H_6NB + 3 H_2 + Q$; $Q = 35,9$ кДж/моль H_2 (7,1 %/20,3%*); cat. $FeCl_2$, $CoCl_2$

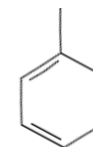
Муравьиная кислота (формиатно-бикарбонатный цикл) – 100°C 40 атм. η 96,6%/80°C 1 атм. η 96,8%

$HSOOC + H_2O \rightleftharpoons H_2 + KHCO_3 + Q$; время превращения 10 и 2 ч (K 2,4%/6,9%*; Na 2,9%/8,4%*)

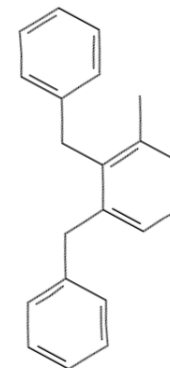
Метанол – 220-270°C 20-80 атм. η 15% cat. Cu/100-420°C 1 атм. 23 ч η 84%

$CO_2 + 3 H_2 + Q + E \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$; $Q = 16,5$ кДж/моль H_2 (12,1 %/34,6%*)

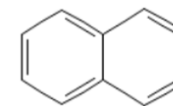
* доля полезной нагрузки: относительно ЛОНС и в сравнении с СНП с $Q_H = 42$ МДж/кг



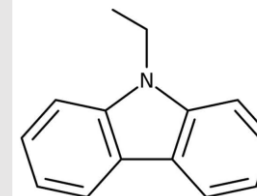
толуол



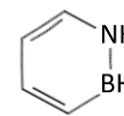
дибензилтолуол



нафталин



N-этилкарбазол



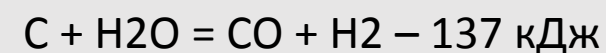
дигидроазаборин

Технологии биоэнергетики: газификация

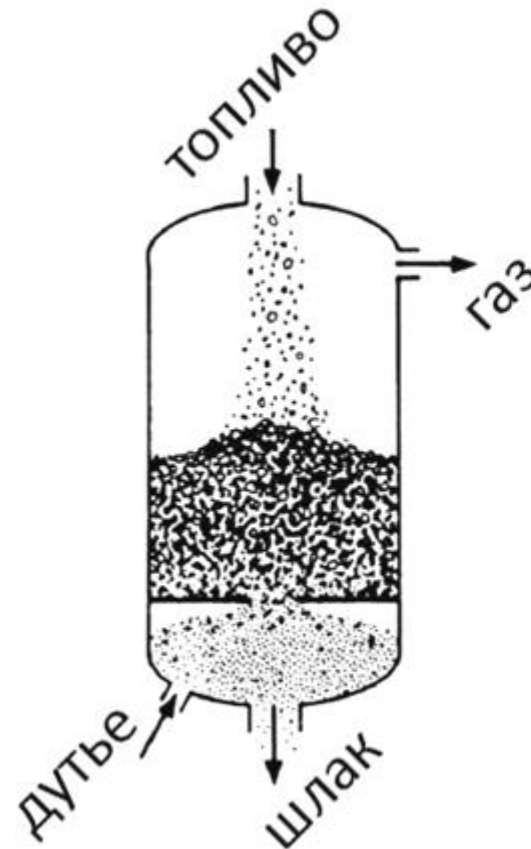
Основные типы твердотопливных газогенераторов, слева-направо:
плотного слоя, кипящего слоя,
потоковый:

Газификация – производство горючих газов из углерод-содержащего сырья. Содержание углерода в сырье от 4 до 100%.

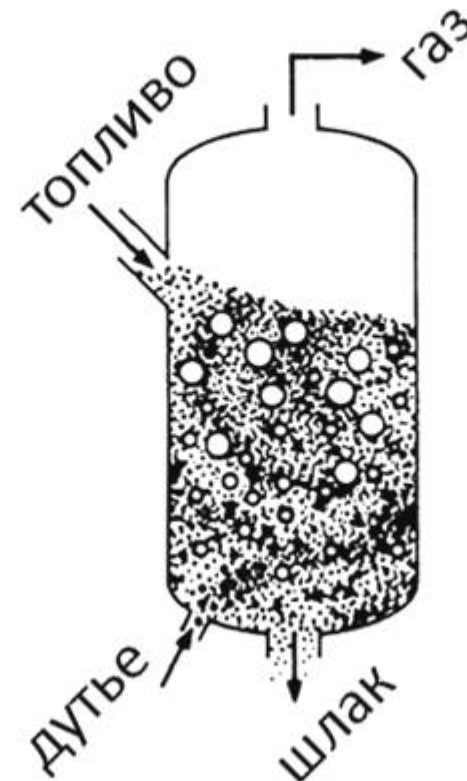
Основные реакции:



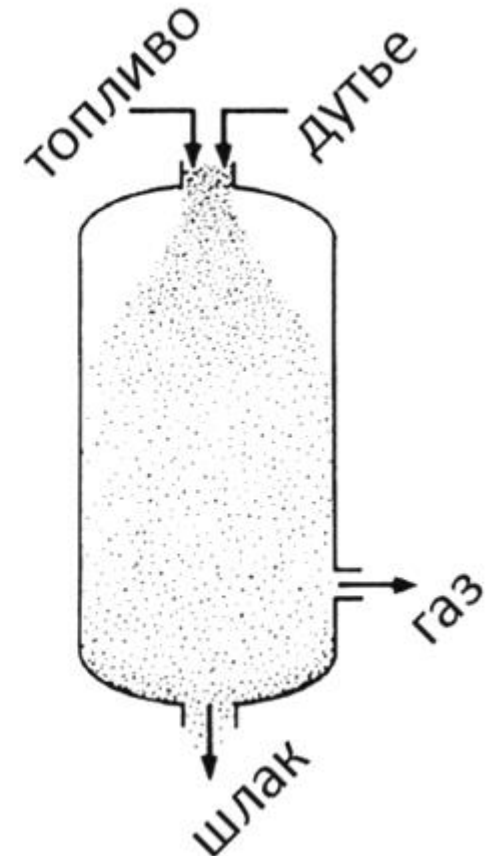
В зависимости от назначения газа организуют паро-воздушное, воздушное, паро-кислородное или паровое дутье; $\eta_{\text{хим}}$ 80%.



$P = 1..2 \text{ атм.}$ $T = 600-800^\circ\text{C}$



$P = 5..8 \text{ атм.}$ $T = 800-950^\circ\text{C}$



$P = 20..30 \text{ атм.}$ $T = 1000-1400^\circ\text{C}$

Технологии биоэнергетики: газификация

Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией и улавливанием CO₂ (ПГУ-ВЦГ-CCS), принципиальная схема:

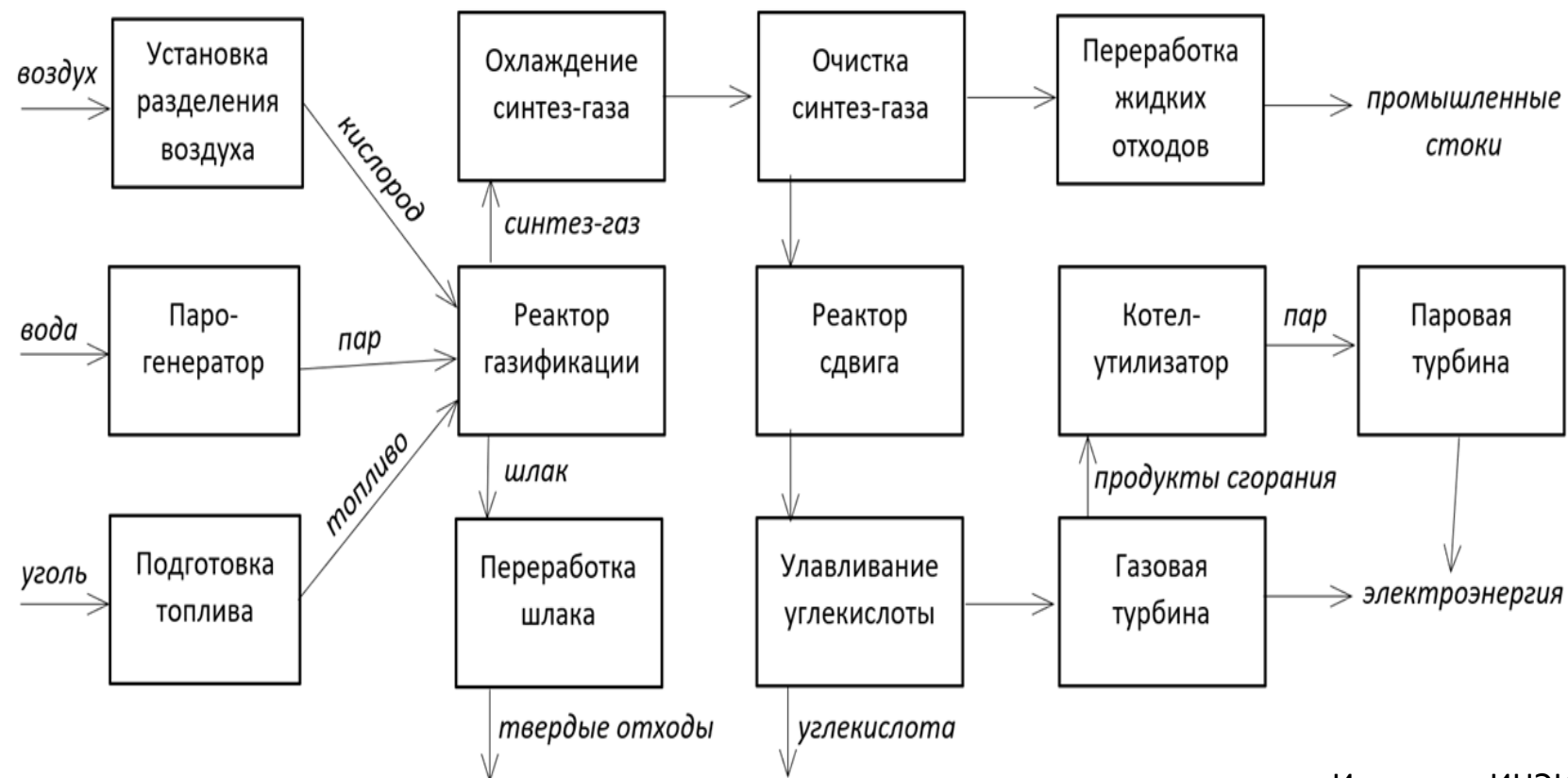
По сравнению с ПГУ на природном газе втрое увеличивается число технологических стадий.

Воздухоразделение увеличивает собственные нужды станции на 16-18%, а ее стоимость на 20-25%.

Улавливание CO₂ после сжигания увеличивает собственные нужды на 8-10%, а стоимость на 15-20%.

Преимущество ВЦГ: возможность улавливать CO₂ до сжигания, что удешевляет процесс улавливания.

TRL 7-9

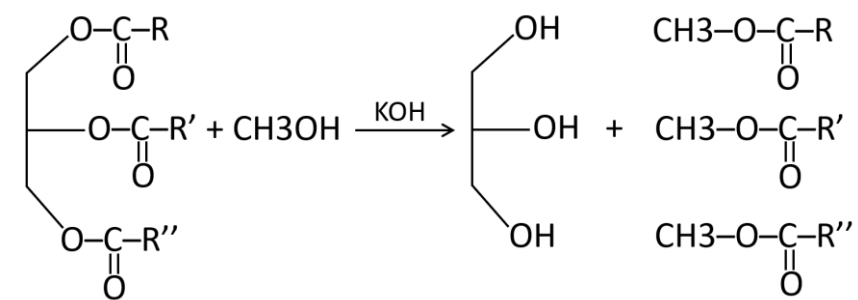


Источник: ИНЭИ РАН

Из 126 крупных ГГ-станций на биомассе: 70% ГПЭС, 5% ПТУ, 5% химия, остальные - котельные

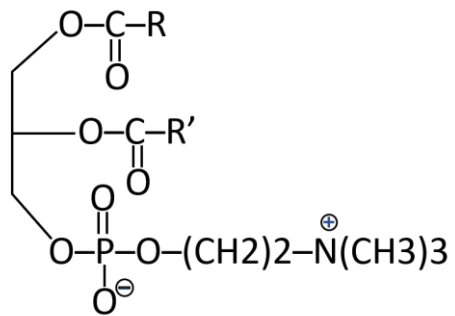
Технологии биоэнергетики: реэтерификация

Реэтерификация – переработка триглицеридов в эфиры жирных кислот. TRL 8-9



R, R', R'' –радикалы жирных кислот с длиной цепи C12..C21.

верх – триглицерид растительный, низ – животный (фосфолипид)



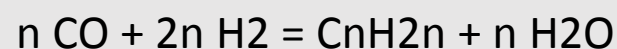
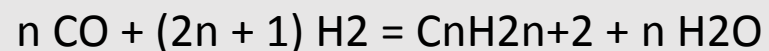
Производство биодизеля – процесс не особо зрелищный:



Технологии биоэнергетики: синтез Фишера-Тропша

Синтез Фишера-Тропша – олигомеризация монооксида углерода до углеводородов C₁..C₁₀₀. TRL 7-8

Основные реакции:



процесс экзотермический 160 кДж/моль CO

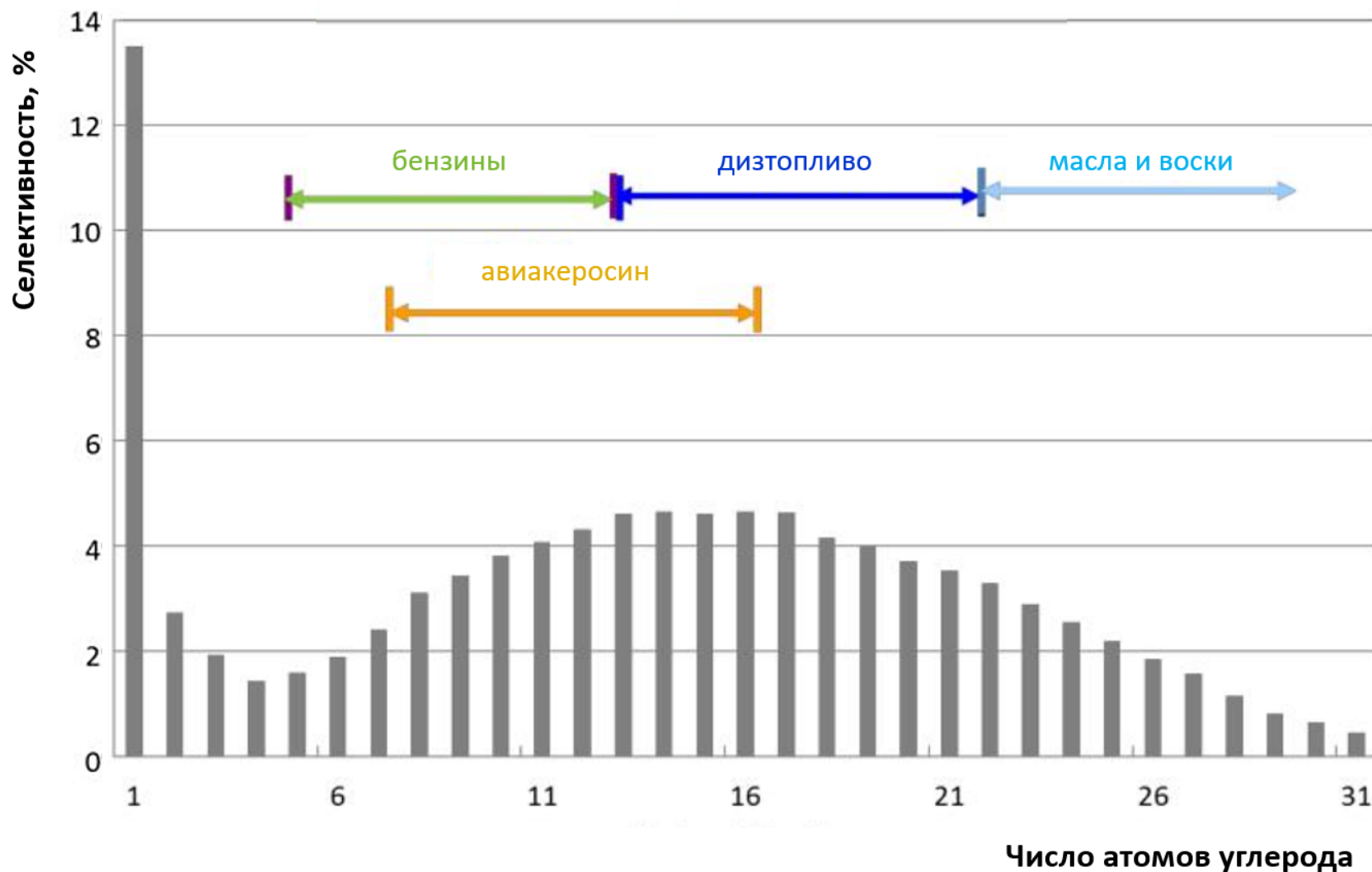
P = 1..30 атм. T = 200..500°C

cat. Co, Fe, Ni, Ru; носители ThO₂, MgO, ZrO₂

$\eta_{\text{СФТ}} = 70\%$, $\eta_{\text{ГГ}} = 80\%$, $\eta_{\text{ОБЩ}} = 49\text{-}54\%$

Получаемый продукт – смесь углеводородов (алканов, олефинов и спиртов). Состав продуктов меняют подбором катализатора, экспозицией и последующим облагораживанием.

Типичный состав продуктов СФТ:



Технологии биоэнергетики: синтез Фишера-Тропша

Конструкции реакторов СФТ:
стационарный слой, кипящий слой,
суспензионный слой (в воске).

С 2010 г. катализаторы СФТ на мировом рынке подешевели втрое. Причина – разработка новых, т.н. наплавленных катализаторов на основе Fe на носителе $MgO+Al_2O_3$ с промотором K_2O . Прогресс в области катализаторов СФТ продолжается.

В 2023 г. мировая мощность СФТ превысила 10 млн ббл/год. Справочно: мировая добыча нефти – ок. 80 млн ббл/сут.

Общий вид установки СФТ 75 ббл/сут.
на природном газе, Уортон, Техас:

Конкурентоспособные установки СФТ имеют мощность ок. 1 ГВт (топл.) или 8000 ббл/сут. продуктов СФТ (3 млн/год).



Источник: Globe Newswire, 2019

Технологии биоэнергетики: прямое преобразование

Методы прямого преобразования включают три группы технологий с общим названием *power-to-gas*:

Power-to-hydrogen (P2H)

Power-to-methane (P2M)

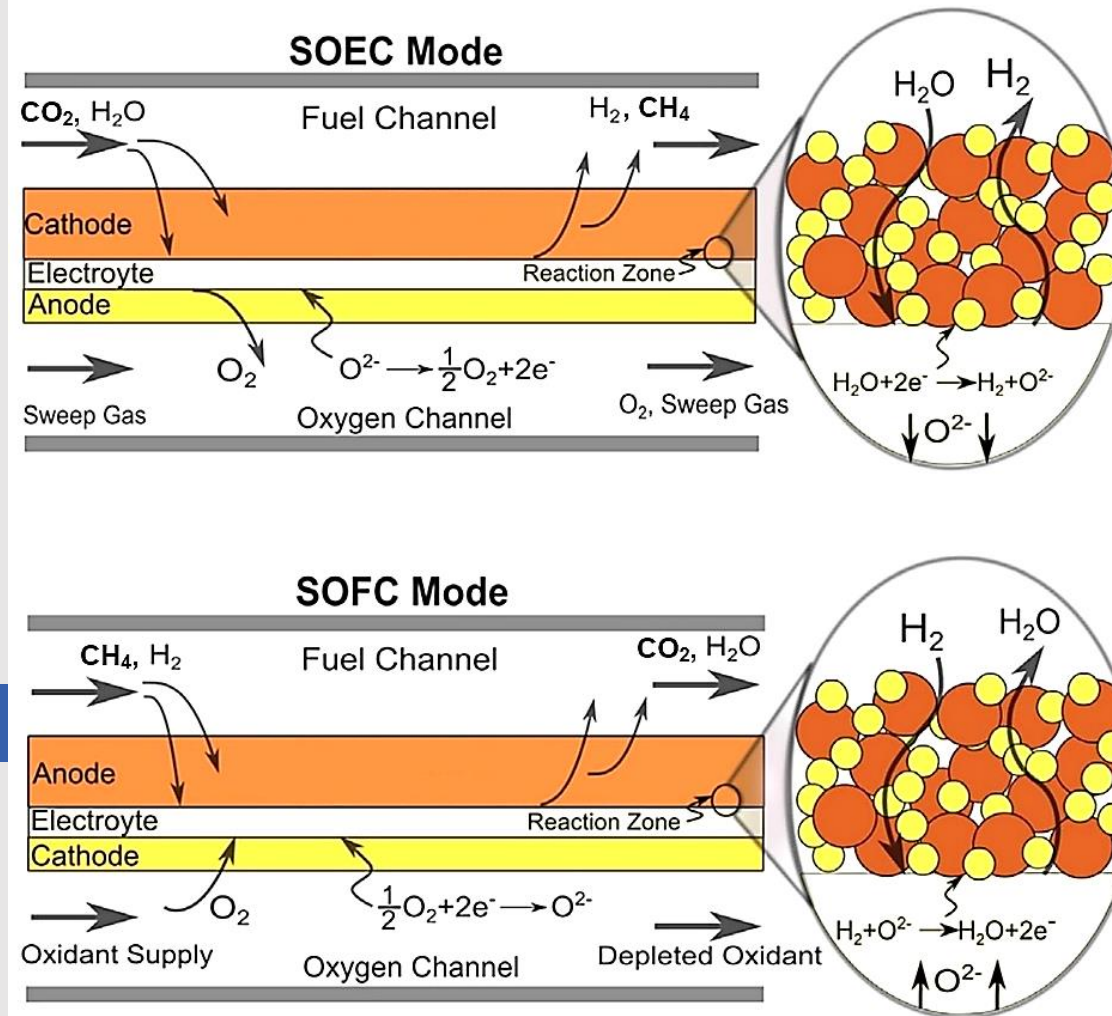
Power-to-syngas (P2S)

Электроэнергию используют для получения газообразного топлива.

Среди методов P2G только P2H – одностадийный (электролиз воды), остальные используют реакцию Сабатье. Маркетинговый ход?

единственное исключение:

Технология твердооксидной электрохимической ячейки (rSOC) реализует обратимый процесс получения H_2 и CH_4 :



Источник: Wendel C.H. 2015

Cat. Ni-YSZ; электролит:
 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$
 $T\ 600..800^\circ C$, $P\ 20\ atm$.

Образующиеся реагенты можно накапливать и сохранять в газгольдерах, получив систему аккумуляции энергии для компенсации суточной неравномерности нагрузки.

Показатель эффективности обратимого процесса – roundtrip efficiency или КПД замкнутого цикла.

Для лучших разработок rSOC этот показатель составляет на водороде 60%, на метане 70%, а теоретически и больше.

TRL = 3-4

Технологии биоэнергетики: прямое преобразование

Методы прямого преобразования включают три группы технологий с общим названием power-to-gas:

Power-to-hydrogen (P2H)

Power-to-methane (P2M)

Power-to-syngas (P2S)

Электроэнергию используют для получения газообразного топлива.

Среди методов P2G только P2H – одностадийный (электролиз воды), остальные используют реакцию Сабатье. Маркетинговый ход?

единственное исключение:

Технология твердооксидной электрохимической ячейки (rSOC) реализует обратимый процесс получения H_2 и CH_4 :

Пилотная установка обратимого электролиза от Sunfire GmbH (DE-FR)



Источник: Bioenergy Magazine

Установка обратимого электролиза (rSOC) мощностью 50 кВт(э). КПД электролиза в режиме SOEC 80%, КПД в режиме SOFC 55% (2016 г.).

Цена вопроса?

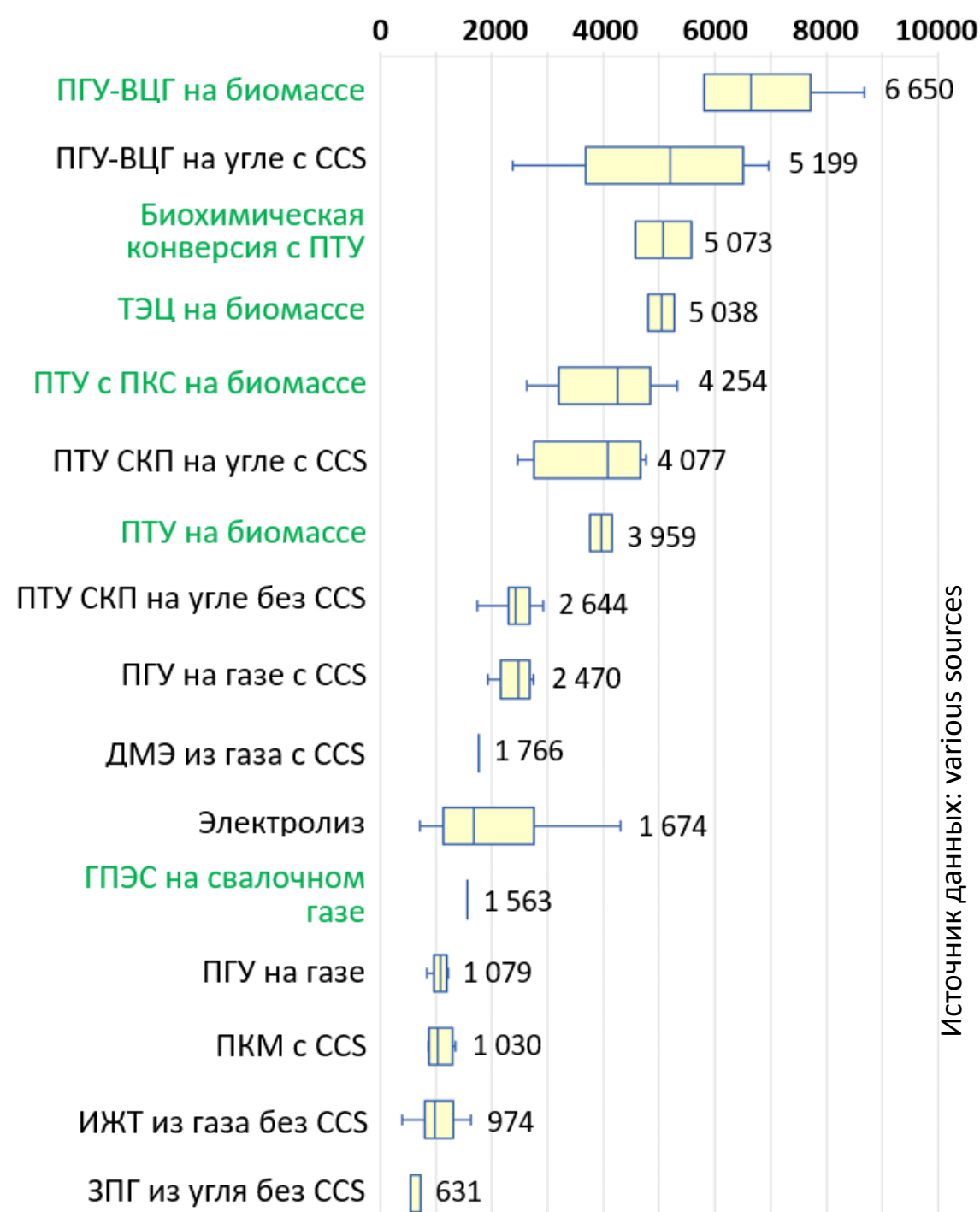
Удельная стоимость установленной мощности (CAPEX) для некоторых технологий биоэнергетики в сравнении с альтернативными технологиями, USD/кВтч (USD²⁰¹⁹):

Технологии биоэнергетики систематически проигрывают аналогичным технологиям на ископаемом топливе.

Во многом это обусловлено эффектом масштаба: единичная мощность установок на биомассе меньше, чем у установок на ископаемом топливе.

Другой фактор – выделение значительного количества смол, с которыми необходимо правильно обращаться.

Углеродное регулирование должно уравнивать условия для конкуренции «зеленых» технологий.



Источник данных: various sources

Цена вопроса?

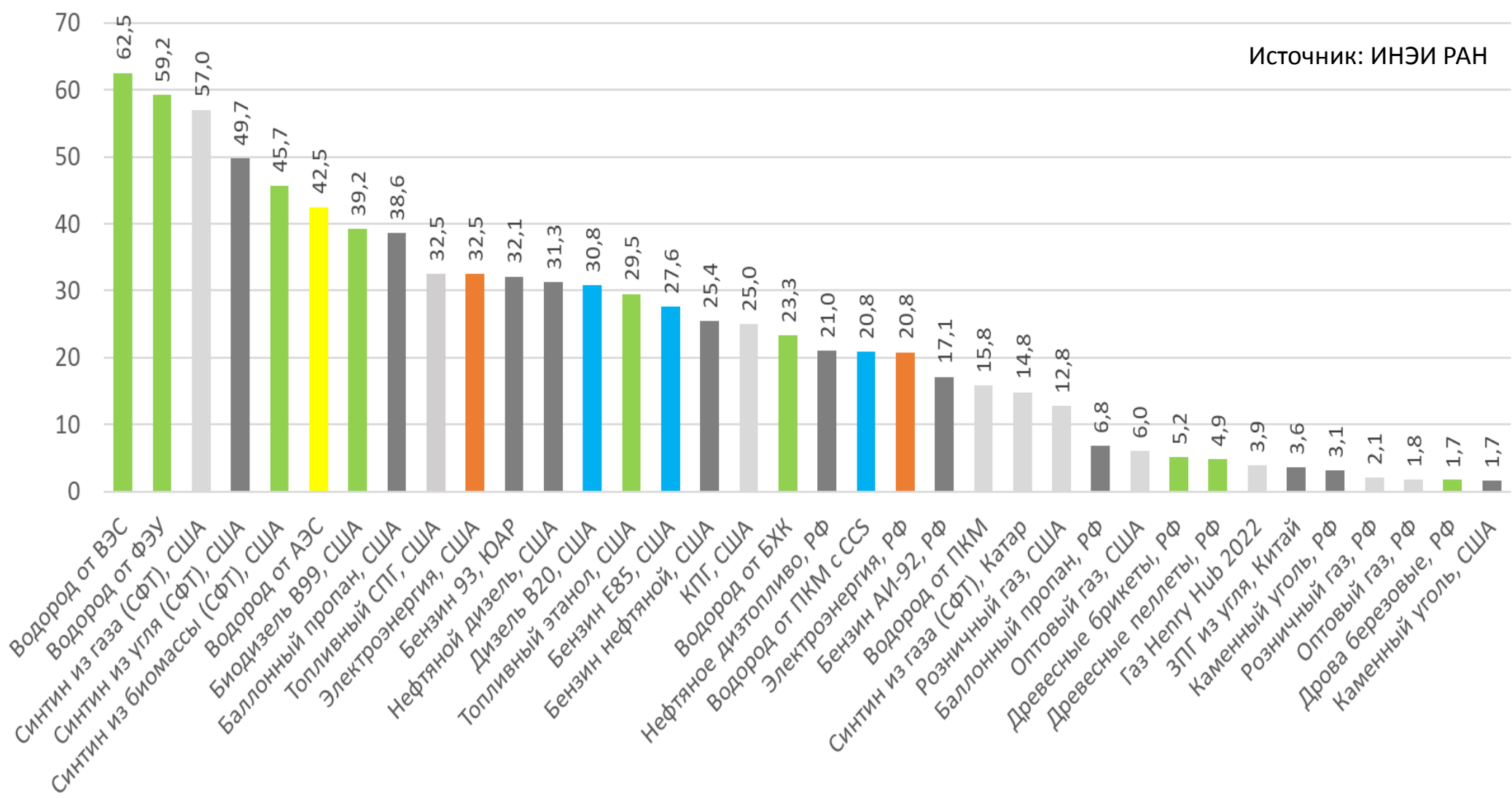
Средняя стоимость
энергоносителей в
2022 г., USD²⁰¹⁹/ГДж:
(климатическая маркировка)

Наиболее дорогие
позиции – водород от
электролиза, еще до
его использования в ТЭ.

Моторные биотоплива
пока не конкурируют с
нефтяными без
господдержки или
углеродных штрафов.

Гранулированное
биотопливо не может
конкурировать ни с
газом, ни с углем, ни с
дровами.

Источник: ИНЭИ РАН



Заключение

1. Современный экономический потенциал биоуглеродной энергетики освоен на 15%.
2. Биоуглеродная энергетика способна обеспечить не более 26% мировой потребности в энергии к 2050 году. Современная доля биоэнергетики в мировом ТЭБ – 10-11%.
3. Основное ограничение в использовании естественной биомассы – экономически эффективный радиус ее сбора.
4. Основное ограничение в использовании плантационной биомассы – конкуренция с продовольственными сельскохозяйственными культурами за плодородные земли.
5. Наиболее вероятная область применения зеленых энергоносителей – моторное топливо. Моторное биотопливо позволяет сохранить инфраструктуру нефтяного топлива, включая заправки, двигатели внутреннего сгорания и др., что существенно удешевляет энергопереход.
6. В условиях декарбонизации мировой экономики и энергетики область применения биотоплива, где альтернативы ему нет, – авиация.
7. Отдельные виды биотоплива могут конкурировать с нефтяным топливом по цене.

Спасибо за внимание!

 www.eriras.ru

