

УДК 504.064.47:628.475.3-7:533.9.15

## АДДИТИВНЫЕ ЭНЕРГОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ: ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2022 г. А. В. Артемов<sup>1,\*</sup>, А. В. Переславцев<sup>1</sup>, С. А. Вошинин<sup>1</sup>, С. С. Тресвятский<sup>1</sup>,  
С. В. Коробцев<sup>1</sup>, П. И. Петренко<sup>1</sup>, Н. С. Чемоданов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: arsenyart@icloud.com

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 20.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Обобщены результаты расчета базовой плазменной переработки отходов различного морфологического состава. Обсуждаются аддитивные технологии (АТ) – варианты базовой технологии, объединенные с энергетическим блоком (ВТПК), блоком получения водорода (ВТПК + H<sub>2</sub>) и блоком алга-технологий (ВТПК + БАТ). Улучшение АТ ВТПК достигается выделением водорода из пирогаза методом короткоциклового адсорбции (КЦА) и получением водорода с использованием процесса углекислотного риформинга и паровой конверсии монооксида углерода (ВТПК + H<sub>2</sub>). Наиболее перспективной АТ является ВТПК + БАТ, при реализации которой происходит выращивание и переработка микроводорослей *Chlorella vulgaris* в биодизельное топливо, биомассу и глицерин. Проведен технико-экономический анализ работы ВТПК + БАТ. Высокая степень декарбонизации достигается за счет полного извлечения CO<sub>2</sub> из технологических потоков, высокой степени внутреннего использования CO<sub>2</sub> (до 88%) и заменой (до 98%) природного газа вырабатываемым биодизелем и горючими компонентами пирогаза. Показана перспективность переработки побочного продукта (глицерина) в триацетин переэтерификацией триглицеридов жирных кислот метанолом. Предложен вариант агро-промышленно-коммунального кластера (АПКК), перерабатывающего отходы коммунального сектора и региональных промышленных и сельскохозяйственных предприятий и обеспечивающего их сырьем и энергией.

DOI: 10.56304/S2782375X22030044

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Методы исследования
2. Результаты расчета. Базовая технология
3. Результаты расчета АТ1: “Комплекс ВТПК”
4. Результаты расчета АТ2: “Комплекс ВТПК + H<sub>2</sub>”
5. Результаты расчета АТ3: “Комплекс ВТПК + БАТ”

Заключение

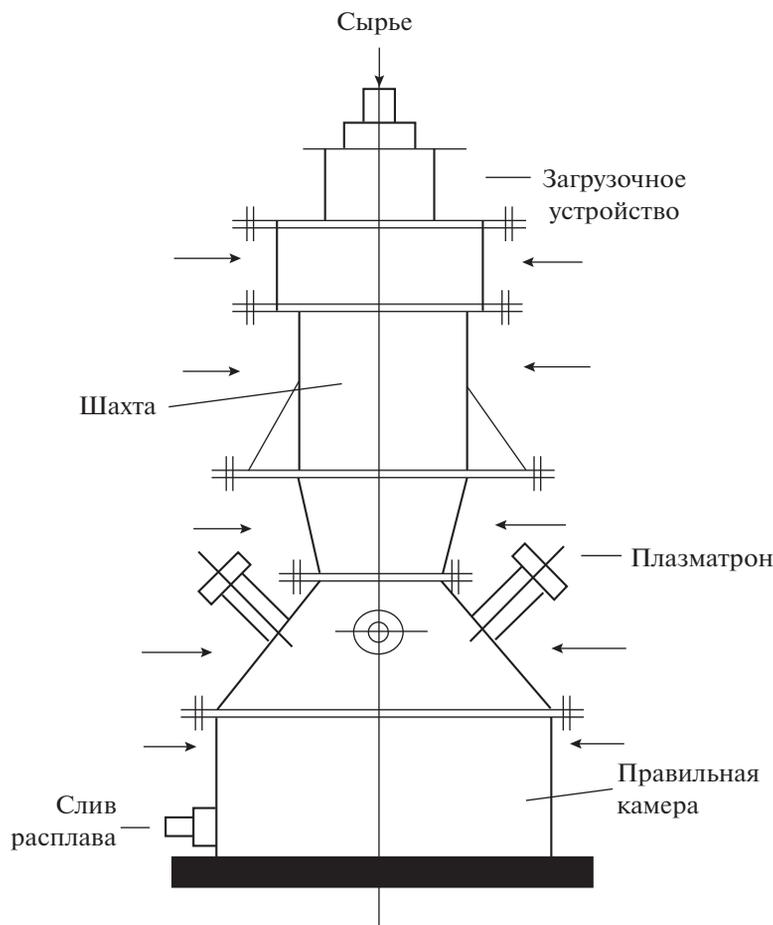
### ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии (АТ) – термин, который появился недавно и относится к базовой технологии, объединенной с технологией, позволяющей улучшить показатели базовой технологии. Впервые термин АТ был предложен Американским международным обществом тестирования материалов в стандарте ASTM F2792.1549323 и описывает АТ как процесс присоединения техно-

логий [1]. Большинство публикаций по АТ касается в основном 3D-печати [2, 3]. Применение АТ эффективно в химической технологии для оптимизации с целью создания энергоэффективных производств с минимизацией отходов [4, 5]. Как будет показано ниже, применение АТ перспективно для плазменной переработки отходов [6–20] как к одному из современных методов термической переработки отходов [21–23]. В настоящем обзоре обобщены данные по АТ плазменной переработки отходов и предпринята попытка оценить их эффективность. Из числа возможных АТ рассматривались те, которые являются энергогенерирующими и позволяют реализовать избыток энергетических ресурсов на внешнем рынке (тепловая и электрическая энергия, водород, дизельное топливо).

### 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В обзоре проанализированы результаты расчетов базовой и различных АТ плазменной перера-



**Рис. 1.** Эскиз унитарного плазменного блока (УПБ). Стрелками показано расположение датчиков контроля температуры в блоке.

ботки отходов, выполненных с помощью алгоритмов и программ расчета, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» и подробно описанных в [6]. В основе расчета лежат энергетический и материальный балансы унитарного плазменного блока (УПБ), рис. 1. УПБ представляет собой плазменный конвертер. Загрузка сырья — отходов производства и потребления (ОПП) — происходит с помощью загрузочного устройства (системы шиберов), расположенного в верхней части конвертера. В нижней части конвертера находится плавильная камера, в которую введены четыре плазматрона и в которую вводится определенное расчетное (в зависимости от морфологического состава ОПП) количество кислорода, необходимого для перевода неорганической части ОПП в базальтоподобный шлак (БПШ). Производительность УПБ по сырью — 12 500 тонн в год. Среднемассовая температура в УПБ 1300–1500°C. БПШ в расплавленном состоянии выгружается из плавильной зоны реактора, расположенной в нижней его части. БПШ является обязательным продуктом плазменной переработки

отходов [7], его количество определяется в основном морфологическим составом отходов [6]. Требуемая производительность по отходам достигается включением в технологическую схему нескольких УПБ. В этом случае производительность будет кратной 12 500 т/г.: 12 500, 25 000, 37 500, 50 000, 62 500 и т.д. Расчет равновесного состава пирогаза проводили по методике [6] с использованием данных о среднем составе ОПП (табл. 1). Обычно производительность комплексов плазменной переработки отходов составляет 20 000–50 000 т/г. [24]. В данном обзоре ориентировались в основном на производительность 25 000 т/г.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА. БАЗОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Расчет базовой технологии проводили в соответствии с принципиальной технологической схемой (рис. 2), согласно которой ОПП подавали в верхнюю часть УПБ, в нижней части которого расположены четыре плазматрона (ПЛ) ЭДП-600

Таблица 1. Средний элементный состав ОПП

ОПП	Элементный состав, мас. %							
	С	Н	О	N	S	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Зола
ТКО	34.84	3.38	28.45	0.15	0.14	14.87	15.45	2.71
ТНО	59.10	7.89	0.70	0.21	2.49	19.74		9.86
АБ	35.50	8.00	2.00	4.44		50.00		0.05
ОПМ	52.10	7.89	28.70	0.21	0.49	8.74		3.86
АП	74.60	12.40			1.00			12.00
ОД	18.00	3.00	24.00	0.10		49.90		5.00
БО	46.08	7.78	17.03	4.00	0.09	20.20		4.80
МО	29.43	4.20	29.43	0.13	0.20	16.18	20.22	0.21

Примечание. ТКО – твердые коммунальные отходы, ТНО – тяжелые нефтяные остатки, АБМ – алга-биомасса, ОПМ – отходы полимерных материалов, АП – автомобильные покрышки, ОД – отходы деревообработки, БО – биологические отходы, МО – медицинские отходы.

(на рис. 2 – один ПЛ). Рабочим газом в ПЛ является CO<sub>2</sub>, подаваемый в ПЛ из хранилища CO<sub>2</sub> (ХРСО<sub>2</sub>). Как будет показано соответствующими расчетами, этого количества CO<sub>2</sub> недостаточно для функционирования ПЛ. Поэтому в ПЛ подается дополнительный CO<sub>2</sub> из внешних источников. Электроэнергию E ПЛ также получают из внешних источников. В плавильную камеру УПБ подают строго расчетное количество кислорода для обеспечения полного превращения неорганических компонентов ОПП в базальтоподобный шлак, который выводится из нижней части УПБ. Расчет этого количества O<sub>2</sub> проводят таким образом, чтобы реальная электрическая мощность одного ПЛ составляла 540 кВт (90% номи-

нальной мощности плазматрона ЭДП-600). Пирогаз из УПБ поступает в котел-утилизатор (КУ), где отдает свое тепло с выработкой теплоносителя (Т) – пара. Охлажденный пирогаз из КУ направляют на стадию очистки пирогаза (ОПИР), после чего очищенный пирогаз направляют на стадию абсорбционного выделения CO<sub>2</sub> (ВСО<sub>2</sub>). Выделенный углекислый газ направляется в ХРСО<sub>2</sub>. Оставшиеся газы после соответствующей очистки (на рис. 2 не показано) поступают в атмосферу. При использовании базовой технологии УПБ производительностью 12500 т/г.:

- часовая производственная мощность – 1679 кг/ч;
- номинальное время эксплуатации – 8760 ч/г.;
- годовая загрузка по времени реальной эксплуатации – 85%;
- реальное время эксплуатации в году – 7446 ч;
- время сервисного и технического обслуживания – 1314 ч.

Увеличение производительности базовой технологии достигается использованием нескольких УПБ.

Выделение CO<sub>2</sub> проводят абсорбционным методом под давлением при температуре ~30°C. В качестве абсорбента используют метилдиэтанол-амин (МДЭА), который зарекомендовал себя эффективным поглотителем CO<sub>2</sub> [25] – при взаимодействии CO<sub>2</sub> с МДЭА происходит быстрая реакция образования карбоната диэтанол-аммония. При снижении давления до 0.1 МПа и повышении температуры насыщенного абсорбента до 120°C происходит разложение образовавшегося карбоната и выделение из раствора CO<sub>2</sub>. Основными этапами этой стадии процесса являются:

- абсорбция CO<sub>2</sub> из пирогаза под давлением 2.25 МПа водным раствором МДЭА;

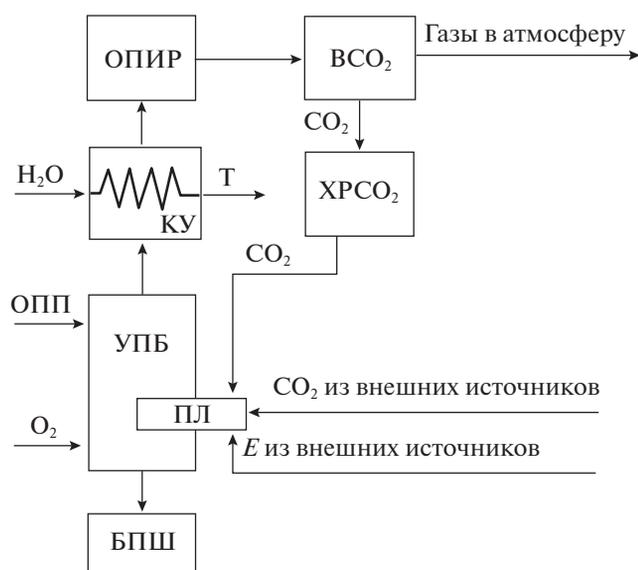
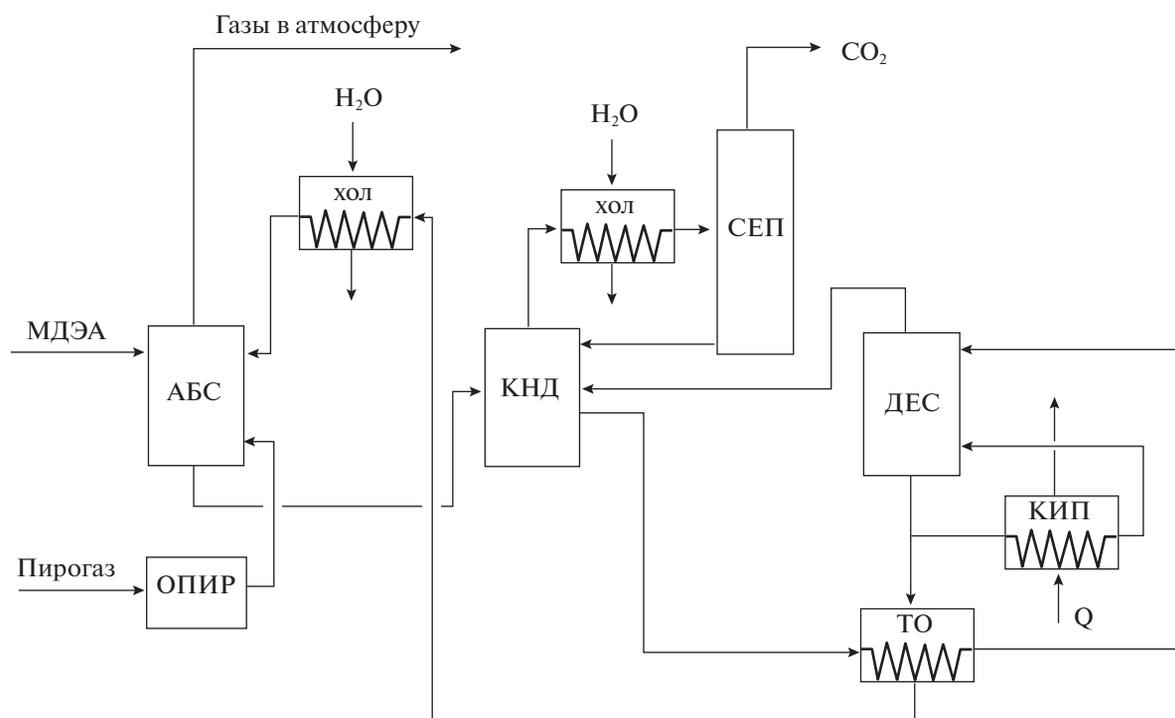


Рис. 2. Принципиальная схема базовой технологии плазменной переработки отходов.



**Рис. 3.** Принципиальная технологическая схема выделения  $\text{CO}_2$  с использованием МДЭА. АБС – абсорбер, КНД – колонна низкого давления (дресселирующая), ДЕС – десорбер-регенератор, СЕР – сепаратор, ХОЛ – холодильник, КИП – кипятильник, ТО – теплообменник. Q – теплоноситель.

– отдувка  $\text{CO}_2$  и регенерация насыщенного  $\text{CO}_2$  раствора МДЭА при температуре около  $120^\circ\text{C}$ ;

– циркуляция раствора МДЭА с использованием теплообменного, холодильного и насосного оборудования.

Степень извлечения  $\text{CO}_2$  составляет не менее 90% (обычно 91–95%). Абсорбцию  $\text{CO}_2$  с использованием в качестве абсорбента МДЭА проводят в насадочной колонне, заполненной насадочными контактными элементами – стальными кольцами Рашига размером  $25 \times 25 \times 0.8$  мм. Слой насадки опирается на опорно-распределительную решетку. В верхней части насадочная колонна оснащена распределителем регенерированного абсорбента (МДЭА). Используемая насадка имеет следующие основные характеристики:

- удельная поверхность –  $220 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ;
- свободный объем –  $0.92 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;
- эквивалентный диаметр – 0.017 м;
- число элементов в  $1 \text{ м}^3$  – 55000;
- насыпная плотность –  $640 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

Принципиальная технологическая схема выделения  $\text{CO}_2$  с использованием МДЭА (насосное и компрессорное оборудование на схеме не показано) приведена на рис. 3 [25].

Результаты расчета базовой технологии плазменной переработки ОПП различного морфологического состава для производительности 12500 т/г. при единичной мощности одного плазматрона 540 кВт приведены в табл. 2.

Наибольшее количество БПШ образуется при переработке медицинских отходов (МО) (2470 т/г.), наименьшее (467 т/г.) – при переработке отходов полимерных материалов. Наибольшее дополнительное дутье кислорода, обеспечивающее единичную мощность плазматрона 540 кВт, в случае переработки автомобильных покрышек (843 кг/ч), наименьшее (238 кг/ч) – при переработке отходов деревообработки. Не наблюдается корреляции между этими двумя параметрами – дополнительным дутьем кислорода в плавильную камеру и выработкой БПШ.

Степень извлечения  $\text{CO}_2$  из пирогаза во всех случаях составила ~95%. Для большинства отходов выполняется соотношение: количество  $\text{CO}_2$  – плазмообразующего газа, необходимого для функционирования ПЛ, больше, чем количество  $\text{CO}_2$ , выделяемого из пирогаза. Для устойчивой работы базовой технологии необходимо, чтобы было обратное соотношение. Это возможно только при дополнительном вводе  $\text{CO}_2$  из внешних источников (рис. 2).

**Таблица 2.** Результаты расчета базовой технологии плазменной переработки ОПП различного морфологического состава. Производительность по отходам 12500 т/г.

Показатель	Морфологические виды отходов						
	ТКО	ТНО	ОПМ	АП	ОД	БО	МО
Дополнительное дутье O <sub>2</sub> в плавильную камеру, кг/ч	294	645	420	843	238	482	252
Выработка базальтоподобного шлака, т/год	1213	1192	467	1450	604	580	2470
Количество CO <sub>2</sub> -плазмообразующего газа, кг/ч	803	1174	950	1373	768	1012	782
Количество CO <sub>2</sub> , выделенное из пирогаза, кг/ч	810	461	552	298	846	555	644
Содержание СО в пирогазе, кг/ч	615	1652	1449	2043	515	1286	913
Содержание Н <sub>2</sub> в пирогазе, кг/ч	47	71	61	90	51	68	40
Мольное отношение Н <sub>2</sub> : СО	1.1	0.6	0.6	0.6	1.4	0.7	0.6
Прибыль/убыток базовой технологии, млн. руб./г.	-216	-171	-186	-163	-227	-221	136

В пирогазе после абсорбционной очистки от CO<sub>2</sub>, в ходе которой удаляется основное количество H<sub>2</sub>O, присутствуют СО, Н<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub>. Количество образующихся СО и Н<sub>2</sub> в пирогазе при переработке отходов различного морфологического состава приведено в табл. 2. Мольное отношение Н<sub>2</sub> : СО для этих отходов изменяется в пределах 0.6–1.4. Количество СН<sub>4</sub> в пирогазе варьируется в пределах 75–571 кг/ч.

Базовая технология не обеспечивает положительных экономических результатов плазменной переработки отходов различного морфологического состава:

- при суммарных годовых капитальных затратах функционирования одного УПБ 2774 млн. руб. срок окупаемости базовой технологии при переработке всех видов отходов более 20 лет (горизонт планирования), за исключением переработки МО;

- при переработке только МО в количестве 12500 т/г. базовая технология окупится через 14.6 г. В течение данного срока годовая прибыль от переработки этих отходов составит 136 млн. руб./г.;

- при переработке других видов отходов по базовой технологии получения прибыли не происходит (табл. 2), технология в таком варианте является дотационной;

- положительные экономические результаты, полученные для МО, связаны в основном с высокой стоимостью переработки (25000 руб./тонна) по сравнению с переработкой других отходов (руб./т): ТКО – 1500, ТНО – 4500, ОПМ – 3500, АП – 5000, ОД – 800, БО – 1200;

- локальная переработка такого количества МО вряд ли возможна, так как количество МО, накопленных за год в одном из крупнейших госпиталей России – госпитале им. Н.И. Бурденко, на порядок меньше ~1600 т/г. [8].

Таким образом, основными недостатками базовой технологии плазменной переработки отходов являются:

- отсутствие экономической эффективности;
- необходимость использования из внешних источников большого количества электроэнергии – 3660 кВт (2160 кВт – потребляемая мощность четырех плазматронов + 1500 кВт для функционирования инфраструктуры);
- необходимость использования из внешних источников дополнительного количества CO<sub>2</sub> для обеспечения функционирования четырех плазматронов;
- не использование газовых энергетических компонентов пирогаза – СН<sub>4</sub>, СО и Н<sub>2</sub>.

Для устранения этих недостатков были разработаны АТ плазменной переработки отходов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА АТ1: “КОМПЛЕКС ВТПК”

Эта АТ, предусматривающая объединение УПБ (одного или нескольких) с одной или несколькими газотурбинными установками (ГТУ), получила название “Комплекс ВТПК”. Принципиальная схема этой АТ приведена на рис. 4. В отличие от базовой технологии в случае АТ1 электроэнергию *E* ПЛ получают от ГТУ. После выделения CO<sub>2</sub> пирогаз, содержащий в основном СО,

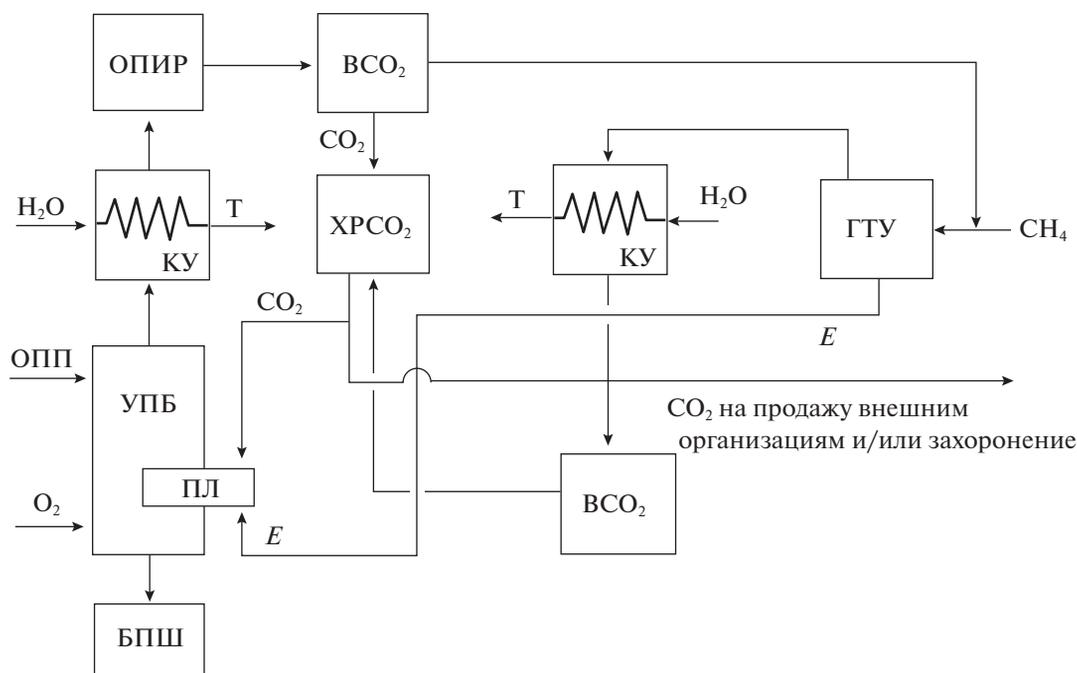


Рис. 4. Принципиальная схема АТ 1 «Комплекса ВТПК» плазменной переработки отходов.

$H_2$  и  $CH_4$ , направляется в ГТУ для смешивания с природным газом.  $CO_2$  выделяется также из газообразных продуктов ГТУ. Из  $ХРСО_2$  часть  $CO_2$  поступает в качестве плазмообразующего газа в ПЛ, а большая часть  $CO_2$  остается в  $ХРСО_2$  и реализуется внешним потребителям или выводится на захоронение. Необходимость выделения  $CO_2$  отдельно из пирогаза и из газообразных продуктов ГТУ обусловлена двумя основными факторами:

- количество  $CO_2$ , выделяемое только из пирогаза, недостаточно для обеспечения всех ПЛ плазмообразующим газом;

- современными экологическими требованиями, предусматривающими снижение выбросов  $CO_2$  в атмосферу [26], высокими эмиссионными квотами для  $CO_2$  (на момент написания данной работы – 63 евро за тонну  $CO_2$ ) и стратегией низкоуглеродного развития России.

В Комплексе ВТПК в качестве ГТУ (рис. 4) предусмотрено использование ГТЭС Урал-6000 производства ОАО «Авиадвигатель» со следующими основными характеристиками:

- номинальный расход природного газа – 2448  $nm^3/ч$ ;
- номинальная мощность 6140 кВт;
- температура газа за силовой турбиной двигателя 474°C.

С использованием АТ1 Комплекса ВТПК ранее был выполнен технико-экономический анализ плазменной переработки:

- тяжелых нефтяных остатков в смеси с твердыми бытовыми отходами [10];
- смеси твердых бытовых отходов, МО и отработанных автомобильных покрышек [10];
- углеводородного сырья и углеводородных отходов [11];
- нефтесодержащих отходов [12];
- стеклосодержащих отходов [13];
- иловых отходов [14];
- отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината [15];
- медицинских отходов [8, 27];
- смеси коммунальных, полимерных и медицинских отходов [28].

В данном обзоре для удобства сопоставления результатов с данными предыдущих исследований [9] были проведены дополнительные расчеты с использованием отходов следующего морфологического состава (мас. %): ТКО – 70, ТНО – 5, ОПМ – 5, АП – 7, ОД – 6, БО – 2, МО – 5. Выбор такой сложной смеси отходов демонстрировал возможность разработанной программы для расчета технико-экономических показателей при проектировании Комплекса с учетом преимущественного состава образующихся отходов в регионе. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Проводили расчет трех вариантов для производительности Комплекса ВТПК 12500, 25000 и

Таблица 3. Результаты расчета АГ1 Комплекса ВГПК по вариантам 1, 2 и 3

Параметр	Вариант 1 12500/1/4				Вариант 2 25000/2/8				Вариант 3 50000/4/16				
	1	2	3	4	0*	2	4	6	8	0*	4	8	12
Производительность по отходам (т./г.) / число УПБ / число ПЛ	5572	9721	13869	18017	11145	19441	27737	36033	22290	38882	55474	72067	
Число ГТУ в Комплексе	0.14	0.08	0.06	0.05	0.14	0.08	0.06	0.05	0.14	0.08	0.06	0.05	
Количество CO <sub>2</sub> из газобразных продуктов ГТУ, кг/ч	6140	12280	18420	24560	12280	24560	36840	49120	24560	49120	73680	98240	
Степень внутреннего использования CO <sub>2</sub> (w), массовые доли	24.2	12.1	8.1	6.1	24.2	12.1	8.1	6.1	24.2	12.1	8.1	6.1	
Суммарная установленная мощность ГТУ, кВт	20453 / 27778	75531 / 27778	130609 / 27778	185678 / 27778	40906 / 55556	151062 / 55556	261218 / 55556	371374 / 55556	81812 / 111111	302124 / 111111	522435 / 111111	742747 / 111111	
Численность населения в зоне Комплекса по обеспечению Еи Т/по переработке отходов, чел.	Более 20 лет	Более 20 лет	18.36	15.16	Более 20 лет	17.18	13.17	11.30	Более 20 лет	13.03	10.44	9.25	
Срок окупаемости, лет	Более 20 лет	Более 20 лет	79.6	161.5	Более 20 лет	119.2	286.2	477.0	Более 20 лет	347.5	729.2	1110.9	
Прибыль/Убыток, млн. руб./г.	-191.5	-158.7	-39.5	-232.4	-119.3	4834	6465	7281	-42.7	7730	9361	10992	
Сумма капитальных затрат, млн. руб.	2774	4641	5052	5462	3399	5649	6465	7281	6099	7730	9361	10992	

0\* – соответствует базовой технологии.

**Таблица 4.** Исходные данные и результаты расчета АГ1 Комплекса ВТПК по вариантам 1, 2 и 3

Параметр	Вариант		
	1	2	3
Производительность по отходам, т/г.	12500	25000	50000
Количество CO <sub>2</sub> , выделенного из пирогаза, кг/ч	733	1466	2932
Количество CO <sub>2</sub> -плазмообразующего газа, кг/ч	871	1741	3483
Дополнительное дутье кислорода в плавильную камеру УПБ, кг O <sub>2</sub> /ч	341	682	1363
Суммарное количество плазматронов	4	8	16
Количество синтез-газа (CH <sub>4</sub> +CO+H <sub>2</sub> ) после выделения CO <sub>2</sub> из пирогаза, кг/ч	1002	2004	4008
Выработка базальтоподобного шлака, т/г.	1205	2410	4821
Поток пирогаза, кг/ч: CO	830	1661	3322
H <sub>2</sub>	52	104	208
CH <sub>4</sub>	73	146	292
H <sub>2</sub> O	645	1290	2580
CO <sub>2</sub>	772	1543	3086
O <sub>2</sub>	0	0	0
N <sub>2</sub>	5	11	21
Сумма	2377	4754	9509

50000 т/г. Для этих производительностей число УПБ соответственно равно 1, 2 и 4, а суммарное количество плазматронов равно 4, 8 и 16 соответственно. Число установок ГТУ ( $N_{ГТУ}$ ) варьировали в пределах от 1 до 16 (табл. 3). Расчеты всех вариантов проводили для электрической мощности одного плазматрона 540 кВт. В табл. 3 для сравнения всех указанных производительностей Комплекса ВТПК приведены результаты расчета базовой технологии ( $N_{ГТУ} = 0$ ). Степень внутреннего использования CO<sub>2</sub> ( $w$ ) рассчитывали по формуле

$$w = A / (C + D), \quad (1)$$

где  $A$  – количество плазмообразующего CO<sub>2</sub>, кг/ч;  $C$  – количество CO<sub>2</sub>, выделенного из пирогаза, кг/ч;  $D$  – количество CO<sub>2</sub>, выделенного из газообразных продуктов ГТУ, кг/ч.

С увеличением  $N_{ГТУ}$  в Комплексе ВТПК для всех вариантов расчета происходит снижение  $w$  (с 0.14 до 0.05) и степени замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа (с 24.1 до 6.1%) – табл. 3. В ходе расчета вариантов 1–3 АГ1 Комплекса ВТПК равные значения, не зависящие от  $N_{ГТУ}$ , имели исходные (расчетные) данные (табл. 4).

По результатам расчетов АГ1 Комплекса ВТПК (табл. 3, 4) можно сделать следующие основные выводы:

– для всех вариантов расчета с увеличением  $N_{ГТУ}$  в Комплексе ВТПК ожидаемо возрастает количество CO<sub>2</sub>, выделяемого из газообразных продуктов ГТУ (табл. 3);

– при увеличении как  $N_{ГТУ}$ , так и производительности Комплекса ВТПК значительно возрастает численность населения региона, обеспеченная тепловой и электрической энергией и возможностью переработки отходов (при норме переработки отходов 450 кг/год/чел) – табл. 3;

– увеличение производительности Комплекса ВТПКкратно увеличивает капитальные затраты (табл. 3). Введение каждой дополнительной ГТУ увеличивает сумму капитальных затрат на 411 млн. руб.;

– положительные экономические показатели Комплекса ВТПК достигаются только при высокой производительности по отходам и больших значениях  $N_{ГТУ}$  (табл. 3). Наилучшие достигаемые показатели (табл. 3) при производительности по отходам 50000 т/г. и сроке окупаемости 9.25 лет: прибыль 1.1 млрд. руб. в год при капитальных затратах 11 млрд. руб.

Анализ вариантов расчета Комплекса ВТПК показывает, что АГ1, обеспечивая решение основной задачи – переработку отходов, не обладает достаточными экономическими преимуществами (высокие капитальные затраты, большой срок окупаемости, относительно низкая прибыль). Более того, в области положительных экономических результатов снижаются экологиче-

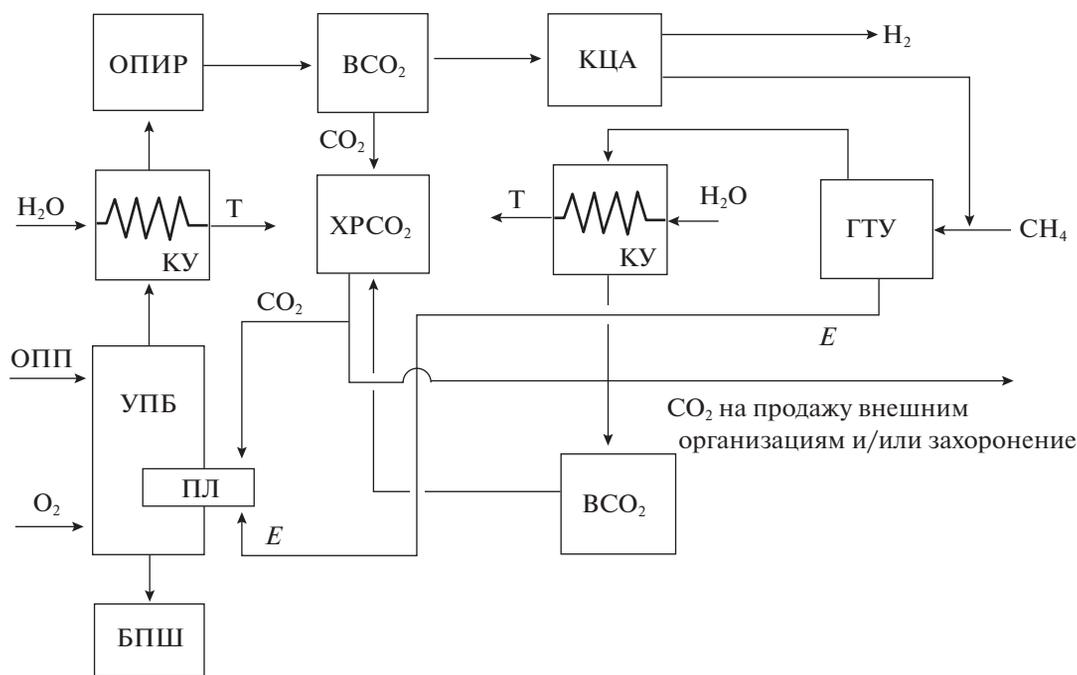


Рис. 5. Принципиальная схема АТ 2 “Комплекс ВТПК + H2”, вариант 1.

ские показатели процесса – минимальные значения имеет степень внутреннего использования  $\text{CO}_2$  ( $w$ ) и степень замещения природного газа горючими компонентами синтез-газа. Нерешенной остается проблема использования большого количества  $\text{CO}_2$ , выделенного из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ. Поэтому поиск АТ, позволяющих улучшить и экономические, и экологические показатели плазменной переработки отходов, был продолжен.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА АТ2: “КОМПЛЕКС ВТПК + H2”

**Вариант 1.** Одним из наиболее простых способов улучшить экономические показатели плазменной переработки отходов является выделение водорода из пирогаза с помощью короткоцикло-вой адсорбции (КЦА) [29] и реализации его на внешнем рынке или использовании внутри агро-промышленно-коммунального кластера (АПКК) в блоке химической переработки (БХП). При производительности Комплекса 25000 т/г. содержание водорода в пирогазе при плазменной переработке отходов различного морфологического состава находится в узком интервале 90–100 кг/ч [30]. Принципиальная схема варианта 1 АТ2 приведена на рис. 5.

Очищенный пирогаз после стадии выделения  $\text{CO}_2$  ( $\text{ВСO}_2$ ), содержащий  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , проходит сероочистку (на рис. 5 не показано). Сероочистку проводят при температуре 30–40°C, дав-

лении 2.2 МПа в трех адсорберах, загруженных цеолитом NaX (первый адсорбер – на стадии очистки, второй – на стадии охлаждения, третий – на стадии регенерации). После сероочистки газовый поток направляют на стадию КЦА, где происходит очистка водородсодержащего газа от примесей ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре 30–40°C и давлении 2.1 МПа. Очистка происходит в четырех адсорберах, замкнутых в периодические циклы адсорбции–десорбции. Каждый из адсорберов имеет три последовательных слоя адсорбента: первый слой (нижний) – корунд для удаления основной массы воды; второй слой (средний) содержит активированный уголь для удаления  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ; третий слой (верхний) содержит цеолиты для удаления  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ . КЦА обеспечивает получение водорода с чистотой 99.9999%. Обычно степень извлечения  $\text{H}_2$  составляет 75–85% [29]. После КЦА кроме водорода получают сбросный газ, содержащий в основном  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  и следы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , который направляют на установку ГТУ и используют для частичной замены природного газа.

Этот вариант при производительности Комплекса по отходам 25000 т/г. позволяет с использованием доступных и отработанных методов выделять из пирогаза водород в количестве ~80 кг/ч. При реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 ч и стоимости водорода 165390 руб./т дополнительная годовая прибыль от реализации водорода может достигать 90–100 млн. руб. Акцент на выделение водорода из

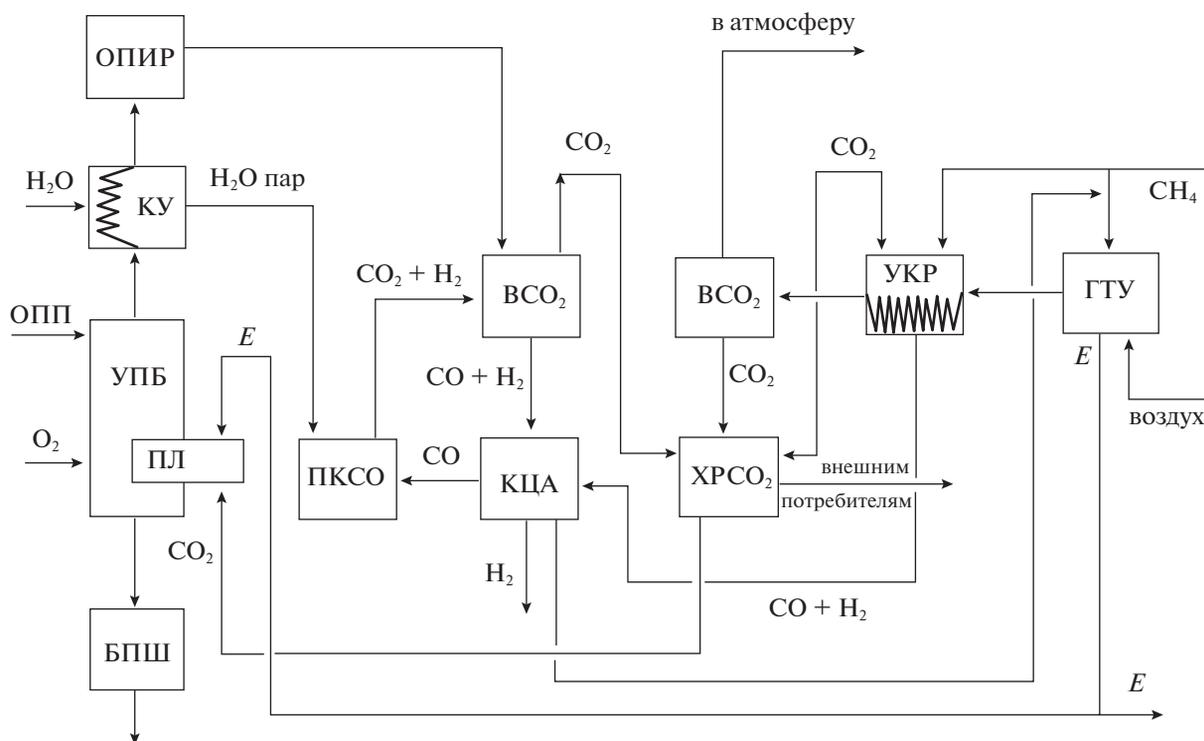


Рис. 6. Принципиальная схема АТ 2 «Комплекс ВТПК + H<sub>2</sub>», вариант 2.

пирогаза сделан не случайно – водород является одним из наиболее востребованных энергоносителей во всем мире, для получения которого обычно используют сложные энергосзатратные технологии [31, 32]. Производство водорода в мире растет на 3–4% в год и в настоящее время составляет ~120 млн. т/г. Диапазон оценок мирового рынка водорода к середине века широкий, верхняя планка находится на уровне 700 млн. т/г. В ближайшие три года Россия планирует направить на развитие водородной энергетики 9 млрд. руб. Преимущества плазменной технологии получения водорода из отходов заключаются в получении дешевого водорода (затраты на его получение связаны в основном с установкой разделения пирогаза методом КЦА и окупаются уже в первый год эксплуатации установки) и использованием возобновляемого сырья (отходов).

Однако вариант 1 Комплекса ВТПК + H<sub>2</sub> не решает задачу утилизации и/или использования CO<sub>2</sub>.

**Вариант 2.** Этот вариант Комплекса ВТПК + H<sub>2</sub>, так же как и вариант 1, предусматривает выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА, а отличием является то, что выделяемый из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ CO<sub>2</sub> последовательно подвергают углекислотному риформингу (УКР) с получением смеси CO + H<sub>2</sub>, разделением этой смеси методом КЦА, паровой

конверсией CO (ПКСО) с получением смеси CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> и выделением CO<sub>2</sub> абсорбционным методом. Принципиальная технологическая схема плазменной переработки отходов по варианту 2 АТ2 приведена на рис. 6. Ниже приведены основные технологические особенности и элементы аппаратного оформления стадий УКР и ПКСО.

**Углекислотный риформинг.** Использование стадии УКР в процессе плазменной переработки ОПП описано в [11, 33]. Эта стадия включена в состав Комплекса ВТПК с целью получения синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) и дальнейшего его использования только в процессе Фишера–Тропша для получения углеводородов. Не предусматривалось выделение водорода (как товарного продукта) из синтез-газа. В варианте 2 АТ2 выбор УКР для превращения CO<sub>2</sub>, полученного в Комплексе ВТПК + H<sub>2</sub>, был основан на следующем:

- в УКР в качестве исходных реагентов используются CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, которые уже имеются в Комплексе;

- продуктами УКР являются CO и H<sub>2</sub>, разделить которые можно на стадии КЦА, входящей в состав Комплекса;

- CO может быть превращен в водород и CO<sub>2</sub> в процессе ПКСО с разделением H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и возвратом CO<sub>2</sub> на стадию УКР;

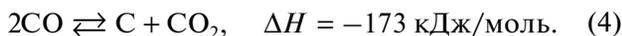
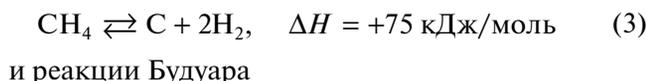
– использование УКР позволяет проводить процесс совместного получения водорода и плазменной переработки ОПП с реализацией замкнутого цикла по  $\text{CO}_2$ , что кратно увеличивает экологическую привлекательность предлагаемой технологии.

УКР подробно описан в [34]. Основной реакцией этого процесса является



Так как реакция сильно эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ) и сопровождается увеличением объема, она протекает в области высоких температур 600–900°C и невысоких давлений – обычно 0.1 МПа (1 атм.). При атмосферном давлении и температуре 900°C выход  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  приближается к 100%.

Реакция (2) каталитическая. Предложено много различных катализаторов этого процесса, которые подробно описаны в [34]. Обычно используют никелевые или платиновые катализаторы. Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов является их легкая дезактивация коксовыми отложениями, образующимися в условиях основной реакции (2) за счет протекающей диссоциации метана



Другой проблемой УКР являются высокие температуры. Однако в условиях работы Комплекса эти проблемы могут быть решены за счет получения высокотемпературных потоков на различных стадиях и возможности организации теплообмена для реализации основной реакции (2).

Среди никелевых катализаторов наибольшее распространение получил Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который проявляет высокую активность на начальной стадии, но достаточно быстро закоксовывается. Никелевые катализаторы Ni/MgO, Ni/CaO, Ni/MnO и Ni/ZrO<sub>2</sub> проявляли большую устойчивость в отношении коксообразования. Никелевый катализатор Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O, представляющий собой твердый раствор NiOиMgO и полученный методом соосаждения солей Ni и Mg, имел значительно более высокую коксоустойчивость [35] по сравнению с катализаторами Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Ni/SiO<sub>2</sub>. Конверсия смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  на катализаторе Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O при 850°C и давлении 0.1–0.2 МПа стабильно составляла 100%. Промотирование этого катализатора благородными металлами (Pt, Pd, Rh) значительно снижает углеотложение и увеличивает стабильность его работы при высоких температурах. Большое влияние на активность, селективность, стабильность и склонность

к коксообразованию оказывает метод приготовления катализатора и выбранные для этого исходные реагенты и модифицирующие добавки. Так, катализатор Ni/MgO, промотированный  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , имеющий состав: 6% Ni, 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 93% MgO, обеспечивал высокую конверсию уже при температуре 700°C. Схожую с никелевыми активностью и стабильностью проявляют кобальтовые катализаторы. Металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) в УКР метана более активны, чем Ni- и Co-катализаторы. Реакция протекает со значительной скоростью уже при 500°C. Из нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO и ZrO<sub>2</sub> металлов наиболее активны Ru и Rh.

В [36, 37] предложено проводить УКР в присутствии алюминидов никеля Ni<sub>3</sub>Al, который готовили самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) из спрессованных порошков Ni и Al с последующим просеиванием катализатора и отбором нужной фракции [37]. При температуре 1223 К этот катализатор обеспечивал конверсию  $\text{CO}_2$  82.2%, а  $\text{CH}_4$  79.6%. Выход синтез-газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) составил 80.9%. Дополнительное введение в состав Ni<sub>3</sub>Al никеля (5–10%) и молибдена (2–10%) [36] улучшает каталитические свойства образцов: конверсия  $\text{CO}_2$  возрастает до 99%, конверсия  $\text{CH}_4$  – до 89%, а выход синтез-газа возрастает до 90%. Дополнительное введение никеля и молибдена улучшало стабильность работы катализатора.

Перспективными катализаторами УКР являются биметаллические катализаторы Ni–Ru и Ni–Rh и карбид молибдена [38, 39].

В настоящее время одним из главных направлений в решении проблемы поиска катализаторов УКР является разработка улучшенных никелевых систем, которые способствовали бы кинетическому ингибированию образования углерода на их поверхности в условиях, термодинамически благоприятных для углеотложения, в результате сочетания с подходящими носителями, такими как  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, с помощью эффективных промоторов, включая  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Li<sub>2</sub>O и др., а также новых методов приготовления, таких как метод кристаллизации в твердой фазе, золь-гель-метод, цитратный метод [40–43].

В [44] в качестве катализаторов УКР использованы керамические Ni–Co-мембраны. Для приготовления катализатора использовали порошки Ni (содержащего 10% Al) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в соотношении 1 : 1. Катализатор получали методом СВС. УКР метана проводили в проточном реакторе с установленной каталитической мембраной или загруженными гранулами катализатора в следующих условиях:  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ ,  $T = 400\text{--}800^\circ\text{C}$ ,  $w = 20\text{--}750 \text{ л/ч}$ ,  $P_{\text{вход}} = 1.1 \text{ атм.}$ ,  $P_{\text{выход}} = 1 \text{ атм.}$  Использова-

ние этого катализатора позволяет значительно снизить содержание углерода в катализаторе.

Среди методов получения нанесенных металлических (никелевых, кобальтовых, платиновых и др.) катализаторов для их использования, в том числе, в процессе УКР эффективным может оказаться электроконденсационный метод получения высокодисперсных металлов (золей металлов) в жидкой фазе в сочетании с гетерокоагуляцией золя металла на поверхности неорганического носителя [45–51].

Добавки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  к  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  улучшают показатели УКР – увеличивают активность и стабильность работы катализатора [52]. Катализатор  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированный  $\text{La}_2\text{O}_3$ , обеспечивает практически 100%-ную селективность по водороду. В процессе УКР использование  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного редкоземельными металлами, позволяет регулировать соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$ . Платиновые катализаторы  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  активны в процессе УКР метана при температурах менее  $650^\circ\text{C}$  [52].

Активными катализаторами в УКР являются  $\text{NdCaCoO}_4$  со слоистой перовскитоподобной структурой и мезопористый  $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ , которые позволяют получать стабильные значения конверсии метана, углекислого газа и выхода синтез-газа [53]. Катализатор  $\text{NdCaNiO}_n$  при  $850^\circ\text{C}$  обеспечивал высокие степени конверсии  $\text{CO}_2$  (86%) при выходе  $\text{CO}$  88%, водорода 78%. При  $940^\circ\text{C}$  выход  $\text{CO}$  приближается к количественному (97%) [54].

Механизм и кинетика УКР подробно описаны в [34, 55] и в настоящем обзоре не обсуждаются.

**Технологические аспекты УКР.** Промышленной реализации УКР препятствуют два основных фактора: высокая эндотермичность процесса (необходимость высоких энергозатрат) и низкая стабильность катализатора по отношению к закоксуыванию [34]. Именно поэтому в литературе имеется ограниченное число публикаций, касающихся технологии УКР, и основное внимание уделяется паровому риформингу метана и автотермическому риформингу как наиболее экономичным методам получения водорода.

Зарубежными фирмами “Caloric” и “Haldor-Torsoe” разработаны две технологии УКР: Calcor и Sparg [56, 57].

Практически отсутствует информация по использованию УКР в процессе плазменной переработки ОПП с целью получения водорода.

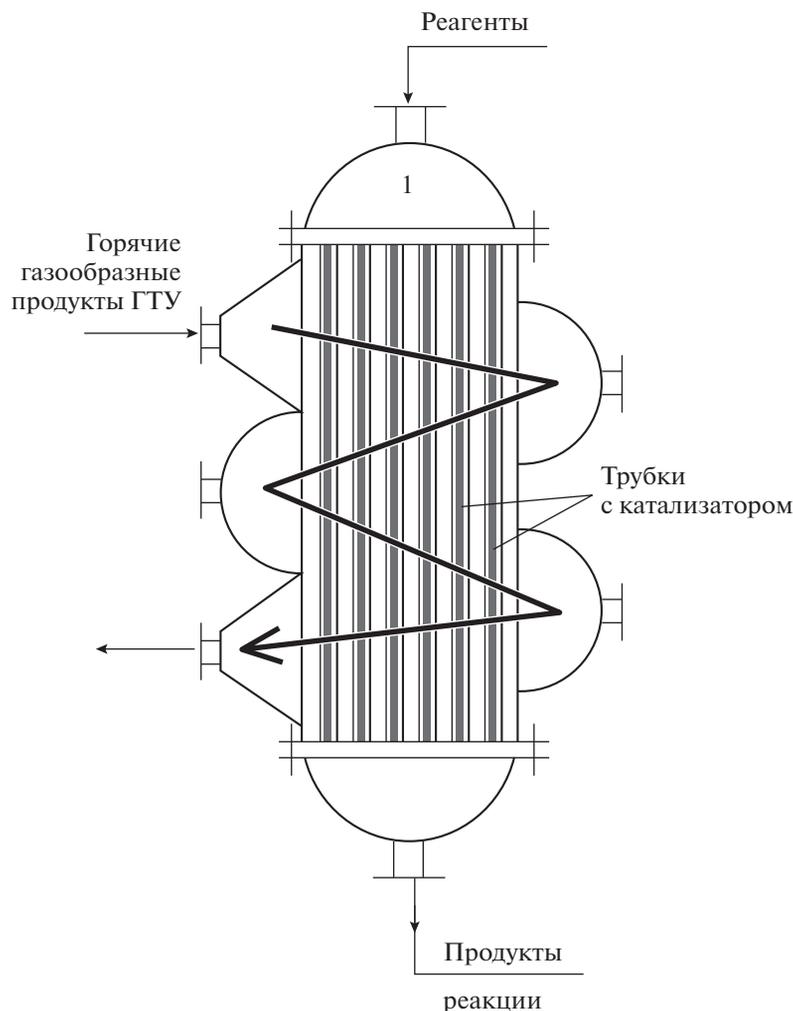
Большинство работ, посвященных УКР, описывают процесс в традиционных проточных реакторах с насыпным катализатором (трубчатые реакторы), в которых высокие конверсии по реагентам достигаются за счет высоких температур ( $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ). Традиционным УКР в синтез-газ

является процесс, осуществляемый в проточном трубчатом реакторе (так называемый трубчатый реактор с внешним обогревом, рис. 7) при  $1073\text{ K}$ , давлении 1 атм и использовании в качестве катализатора  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [58]. В этих условиях удается достичь конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  ~96% при отношении  $\text{H}_2:\text{CO} \sim 0.96$ . Основным недостатком этого процесса является быстрая дезактивация катализатора из-за высокой доли процессов коксообразования. Проведение УКР в присутствии катализаторов на основе благородных металлов ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}, \text{Pd}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}, \text{Pd}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pt}, \text{Pd}/\text{ZrO}_2$ ) на том же традиционном оборудовании позволяет снизить температуру процесса в среднем на  $200^\circ\text{C}$  и уменьшить коксообразование, но высокая стоимость этих катализаторов сдерживает их внедрение. Использование трубчатых каталитических реакторов для проведения эндотермических химических процессов достаточно хорошо известно [59, 60].

Реактор с внешним обогревом использован в [61]. Он представляет собой цилиндр из термостойкого материала (кварц) с расположенным внутри неподвижным слоем катализатора. Для обогрева реактора используют внешний источник – трубчатую печь. УКР метана проводят при температуре  $850^\circ\text{C}$ . В качестве катализатора используют  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этих условиях удается достичь конверсии метана и  $\text{CO}_2$  ~95% при соотношении  $\text{H}_2:\text{CO} \sim 0.95$ .

В [58] в качестве реакторного блока для проведения УКР предложено использовать пористый керамический каталитический модуль, который представляет собой продукт термического синтеза уплотненной методом вибропрессования высокодисперсной экзотермической смеси никеля и алюминия. Смесь содержит (мас. %): никель 56–96 и алюминий 4–44. Пористый керамический каталитический модуль может дополнительно содержать карбид титана в количестве 20 мас. % по отношению к массе модуля, а также каталитическое покрытие в количестве 0.002–6 мас. % по отношению к массе модуля, включающее:  $\text{La}$  и  $\text{MgO}$  или  $\text{Ce}$  и  $\text{MgO}$ , или  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$  и  $\text{MgO}$ , или  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , или  $\text{Pt}$  и  $\text{MgO}$ , или  $\text{W}_2\text{O}_5$  и  $\text{MgO}$ . Синтез-газ получают путем конверсии смеси метана и углекислого газа при температуре  $450\text{--}700^\circ\text{C}$  и давлении 1–10 атм. в фильтрационном режиме на пористом керамическом каталитическом модуле при скорости подачи смеси метана и углекислого газа через модуль, равной  $500\text{--}5000\text{ ч}^{-1}$ . Предложенная технология и оборудование позволяют проводить процесс при более низких температурах и получать селективность по синтез-газу, близкую к 90%.

Применение реакторов из керамических материалов для УКР описано и в других работах. Так, в [62] предложена конструкция каталитического



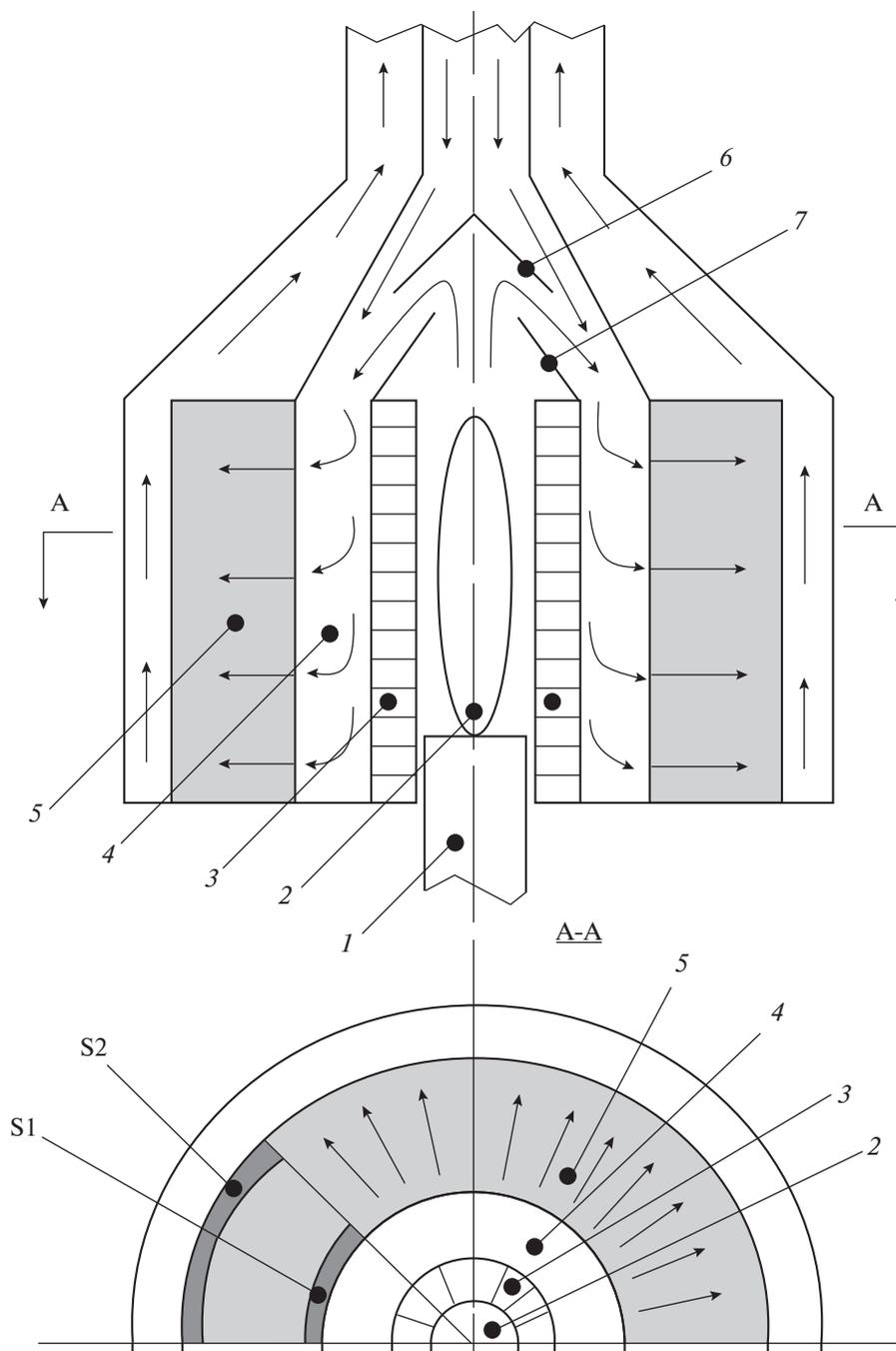
**Рис. 7.** Принципиальная технологическая схема трубчатого каталитического реактора с внешним обогревом для проведения эндотермических реакций. Жирной линией показано движение теплоносителя в межтрубном пространстве.

реактора с керамическими обогревательными трубами, допускающая длительную эксплуатацию при высоких температурах.

Использование для УКР мембранного реактора и мембранного катализатора на основе карбида молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) [63] вряд ли в ближайшее время будет реализовано в промышленности в основном из-за относительно невысокого содержания каталитического компонента в мембранных катализаторах (каталитических мембранах) и, как следствие, невозможности обеспечить необходимую производительность мембранного каталитического реактора. Устранение этого недостатка путем размещения катализатора в виде неподвижного слоя частиц в мембранном реакторе с селективной мембраной [63] значительно усложняет конструкцию реактора. Для синтеза катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}$ , так же как и нитрида алюминия, помимо СВС [37] может быть использован электроэрозионный метод [64].

В [11, 52, 65] предложен кольцевой плазменный реактор (рис. 8) для проведения эндотермических процессов, в том числе УКР. Основными отличительными особенностями этого реактора являются:

- слой катализатора имеет форму кольца, в котором движение реагентов осуществляется в радиальном направлении. Ширина кольца определяется несколькими параметрами, основными из которых являются: невысокий градиент температур в слое катализатора, обеспечивающий протекание реакции в заданном температурном интервале; объем элементарного слоя катализатора должен быть таким, чтобы выполнялось соотношение  $S_2/S_1 = 2$  (рис. 8). Это соотношение вытекает из факта увеличения давления в реакторе приблизительно в 2 раза, для стабилизации давления необходимо соответствующее увеличение объема;



**Рис. 8.** Принципиальная схема кольцевого плазменного реактора для проведения эндотермических каталитических реакций: 1 – плазматрон, 2 – плазмохимическая зона, 3 – термоизоляционная (керамическая) перегородка, 4 – буферная зона, 5 – кольцевой слой катализатора, 6 – отражающая перегородка, 7 – направляющая перегородка.

– устройством, обеспечивающим нагрев реагентов и катализатора, является ПЛ, потребляющий в качестве рабочего газа диоксид углерода. Нагретые продукты плазмохимического превращения диоксида углерода смешиваются в буферной зоне с исходным диоксидом углерода и направляются непосредственно в зону каталитической реакции;

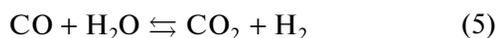
– температура процесса регулируется параметрами работы ПЛ, размером плазмохимической зоны (за счет перемещения плазматрона вдоль своей оси) и соотношением продуктов плазмохимического превращения и сырьевого диоксида углерода.

Увеличение производительности процесса с использованием этого реактора достигается оп-

тимальной организацией теплообмена, радиальным движением реакционной смеси и вовлечением в реакцию продуктов плазмохимического превращения рабочего газа ПЛ, которые инициируют протекание процесса в сторону образования основных продуктов реакции.

Полученный в результате УКР синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) направляют на установку КЦА для выделения  $\text{H}_2$  и объединения его с основным потоком  $\text{H}_2$ , выделенным из пирогаза, а  $\text{CO}$  направляют на установку ПКСО для дополнительного получения водорода.

**Паровая конверсия монооксида углерода.** Реакция ПКСО



является обратимой и экзотермической ( $\Delta H_{298}^\circ = -41.1$  кДж/моль в стандартных условиях). Глубина превращения определяется термодинамическим равновесием, которое связано с температурой газовой смеси на выходе из слоя катализатора [66]. Наиболее высокая равновесная конверсия  $\text{CO}$  достигается при низких температурах, поэтому ПКСО обычно осуществляют в двухстадийном процессе. В промышленных реакторах для высокотемпературной паровой конверсии используются катализаторы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а для низкотемпературной – катализаторы  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [67].

**Катализаторы высокотемпературной ПКСО.** Традиционный высокотемпературный катализатор ПКСО, используемый в промышленности, – двойной оксид железа и хрома, интервал рабочих температур 310–480°C. Этот катализатор показывает удовлетворительную активность и хорошую термостойкость, поскольку активатор (хром) действует как структурный стабилизатор. Преимуществами промышленного катализатора являются также низкая стоимость, возможность длительного использования и устойчивость к сере. Активность катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  может быть увеличена путем легирования оксидов железа и хрома небольшими добавками  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$  [68]. Реакция ПКСО значительно ускоряется, если добавить к  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  небольшое количество родия [69]. В [70] был использован катализатор на основе железа, промотированный оксидами  $\text{Ce}$  и  $\text{Al}$ . Его активность и термостойкость оказались такими же, как у коммерческого катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Была показана возможность отказа от  $\text{Cr}$  как высокотоксичного компонента катализатора.

**Катализаторы низкотемпературной ПКСО.** Стандартный катализатор для реакции низкотемпературной ПКСО ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) работоспособен в интервале температур 160–250°C при контакте с воздухом. При температуре 300°C катализатор дезактивируется. В [71] на этой стадии

реакции были испытаны катализаторы  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  с добавками рения, которые проявили высокую активность в основном за счет увеличения реакционной способности адсорбированного монооксида углерода по отношению к водяному пару.

В [72] установили высокую каталитическую активность карбида молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) в реакции паровой конверсии – он более активен, чем коммерческий катализатор  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции, осуществляемой при атмосферном давлении и температуре 220–295°C. Карбид молибдена не катализирует реакцию метанирования. Основным методом синтеза карбида молибдена является окисление молибдена до  $\text{MoO}_3$  с последующим его восстановлением до  $\text{Mo}_2\text{C}$  при 700°C водородом.  $\text{Mo}_2\text{C}$  может быть также получен электроконденсационным или электроэрозионным методом [48, 49]. Карбиды молибдена и вольфрама проявляли высокую каталитическую активность не только в процессе ПКСО, но и в УКР метана.

На современных производствах водорода паровой конверсией  $\text{CO}$  имеется стадия только высокотемпературной (ВТ) конверсии, а оставшееся количество  $\text{CO}$  удаляют в процессе очистки на стадии КЦА [73]. Новые катализаторы стадии ВТ-конверсии проводят при температуре на входе 320–350°C и отношении пар :  $\text{CO}$ , равном 0.4–0.6. Получение медьсодержащего катализатора паровой конверсией  $\text{CO}$  описано в патенте [74].

В последнее время разработана среднетемпературная (СТ) конверсия  $\text{CO}$ , в которой ВТ- и низкотемпературная (НТ) конверсии объединены в одну стадию. Используются катализаторы на основе меди, что позволяет снизить отношение пар/углерод, уменьшить спекание и нежелательные реакции Фишера–Тропша. Однако в одностадийной СТ-конверсии возможны перегревы выше 350°C. Кроме того, особенности кинетики на стадии СТ-конверсии могут приводить к нежелательному процессу образования метанола. Превращение  $\text{CO}$  в СТ-конверсии ниже, чем в ВТ, но значительно выше, чем в НТ, и приближается к равновесию [73].

Процесс ПКСО может быть осуществлен в трубчатом реакторе, схема которого была приведена выше. Теплоносителем могут быть газовые продукты ГТУ, пирогаз или другой приемлемый теплоноситель.

Приведенные выше данные об УКР метана и ПКСО позволили объединить эти каталитические стадии с процессом плазменной переработки отходов для синтеза схемы одновременной переработки отходов и получения водорода, полностью исключаящей (или значительно снижающей) выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу (рис. 6).

Предлагаемая схема получения водорода в процессе плазменной переработки ОПП с включением стадий УКР и ПКСО использует наиболее теплосодержащие газовые потоки (пирогаз и газообразные продукты ГТУ) непосредственно в самой схеме — для обеспечения высоких температур на стадиях УКР и ПКСО, тем самым значительно улучшая технико-экономические показатели процесса.

Другие подобные решения (например, [75]), предусматривающие разработку “высокоэффективного энерготехнологического комплекса по использованию природного газа для производства электроэнергии, тепла и синтетического жидкого топлива с частичным секвестированием выбросов диоксида углерода в атмосферу”, имеют существенные отличия от предлагаемой технологии, основные из которых следующие:

- не предусматривают переработку ОПП;
- не предусматривают получение товарного водорода;
- плазменную технологию используют для проведения комбинированного паро-углекислотного риформинга метана при 1100–1500°C

$\text{CH}_4 + 0.33 \text{CO}_2 + 0.66\text{H}_2\text{O} = 2.66\text{H}_2 + 1.33\text{CO}$  (6)

с получением синтез-газа и последующим каталитическим синтезом метанола;

- снижение выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу составляет лишь ~30%.

Использование АТ2 Комплекса ВТПК +  $\text{H}_2$  по варианту 2 для переработки ОПП с добавлением стадий КЦА, УКР метана и ПКСО и объединение этих стадий в единое целое (рис. 6) позволит значительно снизить затраты на производство водорода по сравнению с процессами электролиза воды, плазменного пиролиза метана и парового риформинга метана (последний считается наиболее дешевым промышленным методом получения водорода) и позволит осуществить практически полную переработку пирогаза.

Получение водорода в процессе переработки ОПП с использованием предлагаемой технологии по схеме: ВТПК → выделение  $\text{CO}_2$  → УКР метана → паровая конверсия  $\text{CO}$  в  $\text{H}_2$  позволяет использовать весь полученный  $\text{H}_2$  в газовых турбинах на метано-водородном топливе для получения энергии (электрической, тепловой) для работы самого Комплекса. Такая организация процесса позволит создать замкнутый цикл не только по  $\text{CO}_2$ , но и по энергоносителям, значительно снижая потребление  $\text{CH}_4$  из внешних источников.

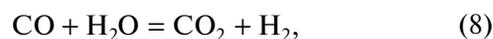
В результате выделения  $\text{CO}_2$  и его переработки по варианту 2 АТ2 Комплекса ВТПК +  $\text{H}_2$  по предлагаемой схеме (рис. 6) с конверсией 90% на обеих стадиях (УКР и ПКСО) может быть получе-

но ~2500 кг/ч водорода (при производительности Комплекса по отходам 25000 т/г.). При стоимости водорода 165390 руб./т и реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 ч дополнительная прибыль от реализации водорода составит ~3 млрд. руб. Одновременно со значительным увеличением прибыли и улучшения экологических показателей процесса за счет более чем 80%-ного внутреннего использования  $\text{CO}_2$  значительно возрастают капитальные затраты (до нескольких десятков млрд. рублей) за счет использования энерго- и материалоемких каталитических технологий, что сдерживает внедрение этой технологии.

НИЦ “Курчатовский институт” имеет опыт в создании плазменных технологий получения водорода с использованием  $\text{CO}_2$ . Еще в 70–80-х гг. прошлого века по инициативе и под руководством акад. В.А. Легасова был разработан процесс “Повод” (“Получение водорода”) для обеспечения постоянной выходной мощности АЭС, что позволяло значительно улучшить работу АЭС в течение всего периода ее работы: при избытке вырабатываемой электроэнергии часть ее использовалась в плазматроне для выработки водорода, который мог сжигаться в газовой турбине той же АЭС при пиковых нагрузках. Получение водорода на установке “Повод” проводили следующим образом.  $\text{CO}_2$  предварительно вводили в установку в требуемом количестве. На первой стадии  $\text{CO}_2$  превращался в плазмохимическом реакторе:



Конверсия  $\text{CO}_2$  составляла 35–40%. При большей конверсии  $\text{CO}_2$  получаемая смесь газов взрывоопасна. Разделение газовой смеси проводили в системе мембранных разделителей. Выделенный  $\text{CO}_2$  возвращали в процесс, а монооксид углерода направляли на стадию ПКСО:



после которой проводили разделение газов, выделяли  $\text{CO}_2$ , который возвращали в процесс, и получали в качестве товарного продукта водород. По этой технологии цикл превращения  $\text{CO}_2$  замкнут (теоретически без потери  $\text{CO}_2$ ), а единственным расходным материалом является вода. Капитальные и энергетические затраты этого метода существенно ниже, чем при прямом электролизе воды, а при оптимизации процессов газоразделения сравнимы с затратами на производство водорода из метана паровой конверсией — наиболее экономичного промышленного метода получения водорода. Выделяющийся в ходе плазменного пиролиза  $\text{O}_2$  направляли в специальную систему для поглощения  $\text{O}_2$ , который может быть затем регенерирован и использован по прямому назначе-

нию. Получаемый на установке водород выделяют из газового потока методом КЦА.

Реакция (7) может быть использована как универсальный метод снижения выбросов  $\text{CO}_2$  [45], обогащения атмосферы кислородом, а после выделения  $\text{CO}$  и для получения водорода с использованием ПКСО по реакции (8).

### 5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА АТЗ: “КОМПЛЕКС ВТПК + БАТ”

АТЗ была разработана как наиболее эффективный и менее затратный способ связывания образующегося  $\text{CO}_2$  с помощью микроводорослей (МВ) [26, 76–78]. Механизм фиксации углекислого газа МВ подробно описан в [77, 79]. Преимущество использования МВ для улавливания  $\text{CO}_2$  заключается в том, что захваченный биомассой МВ углерод доступен для преобразования в продукты с высокой добавленной стоимостью [80].

Среди всех видов зеленых водорослей наиболее коммерчески успешными и широко используемыми в промышленности являются представители рода хлорелла, которые при включении в рацион животных способны оказывать благоприятное воздействие на многие показатели их роста и здоровья. В частности, при добавлении в рацион животных *Chlorella vulgaris* происходит улучшение показателей эффективности использования корма, а также выживаемости за счет повышения иммунитета и устойчивости к болезням. Данные эффекты связаны с наличием у *Chlorella vulgaris* так называемого фактора роста хлореллы (CGF), состоящего из определенного набора сахаров, нуклеиновых кислот, пептидов, белков и витаминов, не встречающегося у других МВ [81]. С точки зрения питательной ценности МВ *Chlorella vulgaris* содержат 61.6% белков, 12.5% жиров, 13.7% углеводов, а также более 20 витаминов и минералов, таких как железо, калий, кальций, фосфор, магний, провитамин А, инозитол, биотин, фолиевую кислоту и все незаменимые аминокислоты, что делает их хорошей пищевой или кормовой добавкой, обеспечивающей естественный цельный рацион. Кроме того, *Chlorella vulgaris* содержит пигменты хлорофиллы и каротиноиды в количестве ~4000 мг в 1 кг биомассы и является одним из немногих среди известных на данный момент видов, способных производить сразу несколько каротиноидов, выполняющих в организме животных функцию антиоксидантов [81].

Помимо использования биомассы МВ в качестве пищи и источника ценных для фармацевтической промышленности веществ МВ могут служить источником сырья для производства различных видов возобновляемого биотоплива, например биодизеля, биоводорода, биометана и

биоэтанола. Биодизельное топливо (БТ) широко известно [82, 83] как один из источников энергии, получаемой из возобновляемого биологического материала путем переэтерификации низшими спиртами.

Для решения проблемы утилизации вырабатываемого в унитарном плазменном блоке и ГТУ  $\text{CO}_2$  было предложено дополнить Комплекс ВТПК блоком алга-технологий (БАТ) [17, 19, 20], в котором  $\text{CO}_2$  использовался для производства микроводорослей *Chlorella vulgaris* с последующей их переработкой в БТ, биомассу и глицерин (ГЛ). Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК + БАТ приведена на рис. 9.

Процесс непрерывного производства биомассы и последующего получения БТ из микроводорослей *Chlorella vulgaris* состоит из трех основных этапов (разведения и выращивания МВ, сбора урожая, получения биомассы и БТ) и заключается в следующем:

- в специальных емкостях (инкубаторах-смесителях, ИС) готовится семенной материал МВ *Chlorella vulgaris*;

- полученный семенной материал направляется в фотобиореакторы (ФБР), наполненные водой, химический состав которой обеспечивает максимальный темп роста МВ;

- в процессе роста рабочих клеток МВ полученная биомасса (водно-водорослевая суспензия) насыщается углекислым газом, что при наличии постоянного освещения и поддержания постоянной положительной температуры способствует ускоренному фотосинтезу и размножению МВ, при котором они активно поглощают углекислый газ и одновременно выделяют в атмосферу кислород как продукт жизнедеятельности.

После достижения МВ максимального прироста по массе (от 30 до 50 раз) вся эта зеленая биомасса автоматически отгружается в сепаратор (СВП), где происходит отделение от нее воды, которая вместе с питательными веществами, оставшимися в ней, через систему восстановления воды (оборотная вода, ОВ) возвращается в ФБР.

Полученная в результате сепарации пастообразная алга-биомасса поступает на пресс (ПР), где под давлением разрушаются стенки клеток МВ и из них выделяется жидкость (масло с остатками воды), а балластная алга-биомасса (отжим, жмых) отделяется. Отжим (жмых) алга-биомассы (АБМ) удаляется, а жидкая масляно-водяная смесь подается на центрифугу (ЦФ), где происходит окончательное отделение алга-масла (МС) от воды. Обратная вода, содержащая питательные вещества, также возвращается через систему восстановления воды в ФБР. Отжим (жмых) АБМ влажностью до 50% отправляется в расходно-накопительный резервуар, откуда он отгружается внешним потребителям как питательная смесь

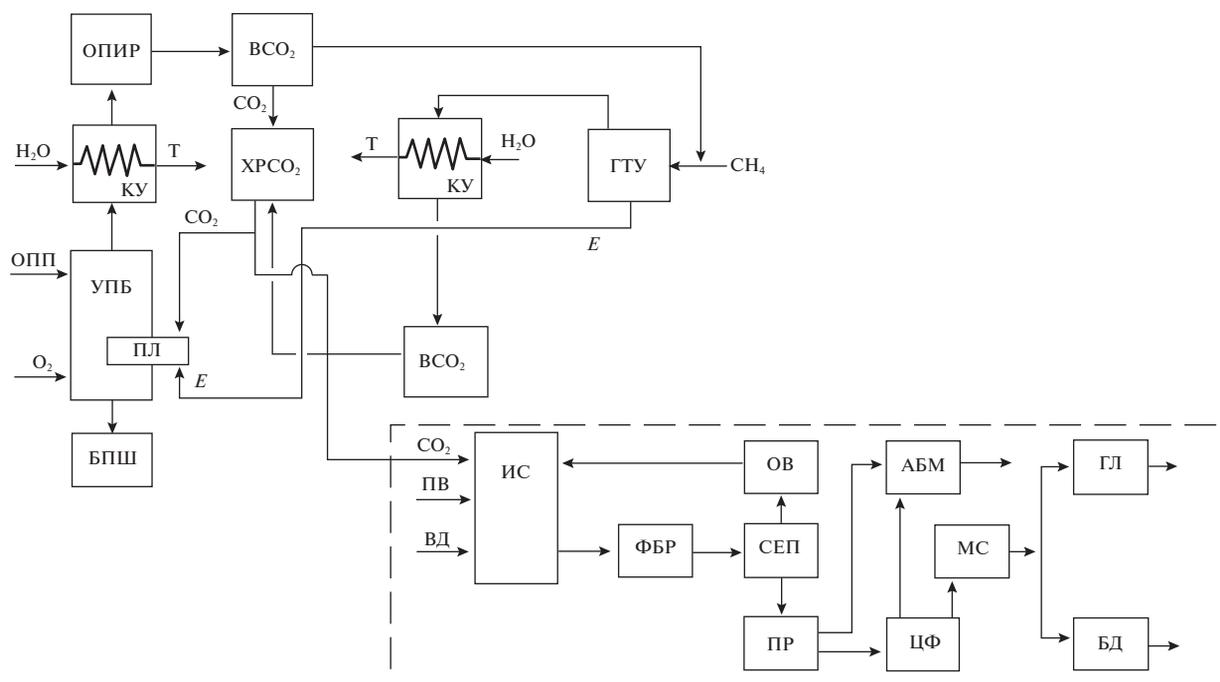
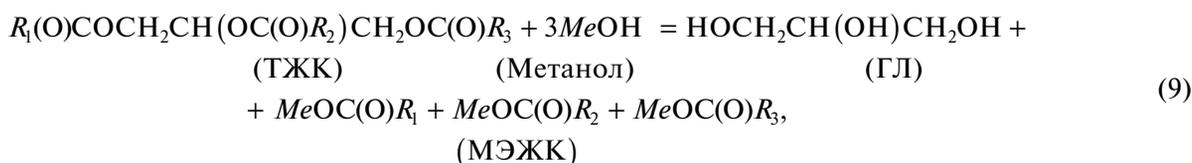


Рис. 9. Принципиальная схема АТЗ «Комплекса ВТПК + БАТ».

для сельскохозяйственных животных, птиц и рыб, как удобрение в различных сферах применения или для другого применения. Подробно процесс получения алга-биомассы и БТ описан в [84–88].

Поскольку жизненный цикл МВ определяется в основном условиями фотосинтеза, расчеты

проводили при различной площади БАТ (4–20 га), обеспечивающей различный выход продуктов фотосинтеза, прежде всего триглицеридов жирных кислот (ТЖК) – исходных веществ для синтеза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), применяемых как эффективная добавка к дизельному топливу:



где  $R_1$ – $R_3$  – углеводородный остаток.

Для увеличения выхода МЭЖК перед переэтерификацией метанолом ТЖК могут быть улучшены гидрированием водородом в присутствии Ni–Cu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>-катализатора под давлением водорода 1.0 МПа в интервале температур 300–380°C [89]. Аналогичное решение было предложено в [90] с использованием промышленных катализаторов гидроочистки MoO<sub>3</sub>(12%) + CoO(4%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co(14.38%) + Mo(3.93%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Гидрирование проводили при температуре 330°C и парциальном давлении водорода 2–5 МПа.

ТЖК помимо переэтерификации метанолом могут непосредственно быть переработаны в компоненты моторных топлив. В [91] гидрировали ТЖК при температуре 420–560°C и давлении

водорода 5 МПа в присутствии модифицированного промышленного алюмоплатинового катализатора марки АП-64 (~0.64 мас. % Pt на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Выход компонентов дизельного топлива (алканов C<sub>17</sub>–C<sub>21</sub>) достигает 48–64%. После переэтерификации метанолом глицеринсодержащие отходы производства МЭЖК могут быть переработаны с использованием различных технологий [92], в том числе в реакторе колонного типа со стационарным слоем катализатора с целью извлечения ГЛ [93].

По сравнению с другими растительными источниками производства БТ (табл. 6) использование МВ позволяет получать значительно большее количество МС с высоким содержанием энергетических компонентов. Кроме того, сырье расти-

**Таблица 5.** Выработка биотоплива из различных источников

Источники получения биотоплива из масла	Удельное содержание масла, л/га/г.	Удельное содержание энергии, МВт · ч/г.
Соя	446	4
Подсолнечник	952	9
Рапс	1190	11
Касторовые семена	1413	13
Пальмовое масло	5950	55
Китайское сальное дерево	6527	61
Микроводоросли при содержании триацилглицеридов 15%	11 204	104
Микроводоросли при содержании триацилглицеридов 50%	100 000	931

тельного происхождения составляет конкуренцию пищевым продуктам. Для производства исходных масел требуются значительная площадь сельскохозяйственных земель и значительные за-

траты энергии на выращивание, сбор и переработку этих культур. Альтернативой животному и растительному сырью являются МВ, которые позволяют снизить стоимость производства БТ из-за более высокого выхода масла (табл. 6). Кроме того, БТ на основе МВ не будет вступать в конкуренцию с производством пищевых продуктов и получением другой сельскохозяйственной продукции.

Для производства МВ использовали трубчатые ФБР, обеспечивающие наибольшую производительность [94, 95]. В качестве примера приведены характеристики БАТ ( $S_{\text{БАТ}} = 4$  га) и ФБР для выращивания МВ *Chlorella vulgaris* и получения БТ, АБМ и ГЛ:

- площадь БАТ – 40 000 м<sup>2</sup>;
- световая площадь ФБР – 37 564 м<sup>2</sup>;
- сухой объем реактора – 9267 м<sup>3</sup>;
- сечение реактора – 0.76 м<sup>2</sup>;
- длина реактора, 12121 м
- объем воды – 6720 м<sup>3</sup>;
- биопродуктивность – 3945 кг/ч;
- производительность – 3834 кг/ч.

Математическая модель ФБР кольцевого сечения, учитывающая ослабление интенсивности

**Таблица 6.** Результаты расчета АТЗ: Комплекс ВТПК + БАТ

Параметр	Площадь БАТ, м <sup>2</sup> /га	Степень реализации биодизеля на внешнем рынке, %				
		0	25	50	75	100
Суммарная степень замещения природного газа, %	40 000/4	34.96	29.27	23.55	17.84	12.12
	80 000/8	57.84	46.41	34.98	23.55	12.12
	120 000/12	80.71	63.56	46.41	29.27	12.12
	160 000/16	100	80.71	57.84	34.98	12.12
	200 000/20	100	97.85	69.28	40.70	12.12
Степень внутреннего использования CO <sub>2</sub> (w), %	40 000/4	32.35	33.64	35.04	36.56	38.22
	80 000/8	49.98	53.54	57.66	62.45	68.12
	120 000/12	63.47	69.60	77.04	86.27	98.01
	160 000/16	74.11	82.82	93.85	100	100
	200 000/20	78.37	88.95	100	100	100
Срок окупаемости Комплекса ВТПК + БАТ, лет	40 000/4	7.04	5.18	4.82	3.83	3.49
	80 000/8	5.84	4.32	3.86	3.28	3.04
	120 000/12	5.38	4.02	3.45	3.10	2.87
	160 000/16	5.14	3.87	3.32	3.02	2.78
	200 000/20	4.99	3.78	3.25	2.95	2.72
Чистая годовая прибыль Комплекса ВТПК + БАТ, млрд. руб.	40 000/4	1.28	2.30	3.31	4.33	5.35
	80 000/8	2.48	4.51	6.54	8.58	10.61
	120 000/12	3.67	6.72	9.77	12.82	15.87
	160 000/16	4.87	8.93	13.00	17.07	21.14
	200 000/20	6.06	11.15	16.23	21.32	26.40

светового поля, обусловленное удалением от источника излучения, приведена в [96]. Результатом является модель гетерогенного фотохимического реактора на основе двухпоточной аппроксимации уравнения переноса оптического излучения и кинетики фотолитиза. В [97] приведена математическая модель процесса культивирования микроводорослей в ФБР и разработана схема взаимосвязи процессов массопереноса с метаболизмом отдельной клетки.

Подробный обзор работ о математическом моделировании в биотехнологии проведен в [98]. В [99] предложена математическая модель массообменных процессов, сопровождающих рост МВ *Chlorella vulgaris* в аэрируемом ФБР. Получены профили концентраций углекислого газа в среде и пузырьках воздуха и определены параметры модели. Сделан вывод об относительном постоянстве стехиометрии фотосинтеза, что значительно упрощает расчет ФБР. Выбор маршрутов массопереноса углекислого газа и кислорода в процессе культивирования МВ *Chlorella vulgaris* в автотрофном режиме в ФБР с аэрацией описан в [100]. Разработаны математические модели, описывающие пути массопереноса между клетками МВ и соприкасающимися с ними жидкой и воздушной фазами. На основе экспериментальных данных проведен сравнительный анализ моделей. Для углекислого газа и кислорода выбраны маршруты, наиболее корректно описывающие массообмен.

В [101, 102] исследован механизм влияния света на содержание хлорофилла (а) в биомассе МВ методом математического моделирования, основанного на представлениях о синтезе и фотодеструктивном окислении хлорофилла (а). Предложен новый подход к моделированию светозависимого содержания хлорофилла (а) в биомассе МВ, в основе которого лежит представление о двустадийности фотоавтотрофного роста МВ. На первой стадии в процессе фотосинтеза образуется резервная часть биомассы, из которой на второй стадии происходит биосинтез клеточных структур. Для различных условий рассмотрены три частных решения, описывающих зависимость содержания хлорофилла (а) от внешней интенсивности света, и оценены величины кинетических коэффициентов, адекватно описывающих экспериментальные и расчетные данные, в том числе для *Chlorella vulgaris* ( $R^2 = 0.8$ ). Показано, что доля хлорофилла (а) в структурной биомассе МВ составляет 2.5–3.5% и является видоспецифичным параметром.

Расчет проводили при следующих основных параметрах работы Комплекса ВТПК + БАТ:

– использовали отходы морфологического состава (мас. %): ТКО – 70, ТНО – 5, ОПМ – 5, АП – 7, ОД – 6, БО – 2, МО – 5;

– производственная мощность Комплекса по отходам 25 тыс. т/г. Основное технологическое оборудование, входящее в состав Комплекса: газотурбинные модули ГТЭС “Урал-6000” (ГТЭС-6000) суммарной установленной мощности 24560 кВт – 4 шт.; унитарные плазменные модули (УПМ) производительностью 12.5 тыс. т/г. по отходам – 2 шт.; плазматроны номинальной электрической мощности 600 кВт (“ЭДП-600”) – 8 шт. (опытные образцы плазматронов ЭДП-600 спроектированы и созданы в НИЦ “Курчатовский институт”);

– для работы плазматронов в оптимальном режиме (электрическая мощность ~ 540 кВт) дополнительное дутье кислорода в плавильную камеру ВТПК составляет 682 кг  $O_2$  в час (или 203 кг  $O_2$  на 1 т отходов). Расчет количества дополнительного дутья кислорода в плавильную камеру ВТПК проводили по методике, описанной в [15];

– площадь БАТ варьировали в пределах 4–20 га. Минимальная площадь БАТ, равная 4 га, была выбрана из практических соображений как вполне достаточная для получения прибыли от эксплуатации Комплекса ВТПК + БАТ и имеющая большой запас для ее увеличения;

– расчетная влажность биомассы – 50%;

– для указанного выше морфологического состава отходов и других параметров работы Комплекса количество  $CO_2$  из блока ВТПК было постоянным – 1466 кг/ч;

– в качестве плазмообразующего газа использовали  $CO_2$  – постоянное его количество во всех расчетах составляло 1741 кг/ч;

– постоянным также являлось количество получаемого БПШ – 2410 т/г.

В расчетах Комплекса ВТПК + БАТ полагали, что вся полученная АБМ реализуется внешним потребителям, а полученное БТ либо полностью используется в качестве энергоносителя в ГТУ, либо реализуется (весь или часть) внешним потребителям. Расчетами было установлено, что использование всей или части получаемой АБМ в виде добавки к отходам и переработки в Комплексе ВТПК + БАТ не приводит к положительным результатам: значительно возрастает срок окупаемости и уменьшается годовая прибыль.

Сравнение варианта работы Комплекса ВТПК с вариантом работы Комплекса ВТПК + БАТ при полном использовании произведенного биодизельного топлива в ГТУ и при минимальной площади БАТ –  $S_{\text{БАТ}} = 40000 \text{ м}^2$  (4 га) показало значительную эффективность Комплекса ВТПК + БАТ как в экологическом, так и в экономическом плане:

– значительно (почти в 4 раза) возрастает степень использования  $CO_2$  ( $w$ ) в самом Комплексе – с 8.33 до 32.35%. Величину  $w$  рассчитывали (ис-

ходя из эквимолярного поглощения  $\text{CO}_2$  и выделения  $\text{O}_2$  в процессе получения МВ) по формуле

$$w = (A + 1.375B)/(C + D), \quad (10)$$

где  $A$  – поток  $\text{CO}_2$ -плазмообразующего газа, кг/ч,  $B$  – поток  $\text{O}_2$  из БАТ, кг/ч,  $C$  – поток  $\text{CO}_2$ , выделенный из пирогаза, кг/ч;  $D$  – поток  $\text{CO}_2$ , выделенный из газообразных продуктов ГТУ;

– значительно (почти в 3 раза) возрастает степень замещения природного газа пирогазом (после его очистки и выделения из него  $\text{CO}_2$ ) и биодизелем (с 12.12 до 12.12 + 22.84 = 34.96%). Оба этих показателя в полной мере соответствуют тенденции декарбонизации промышленного производства;

– значительно (более чем в 2 раза) сокращается срок окупаемости затрат – с 17.18 до 7.04 лет (горизонт планирования – 20 лет);

– значительно (более чем в 5 раз) возрастает годовая чистая прибыль – с 119 до 1280 млн. руб. При этом капитальные затраты на Комплекс ВТПК + БАТ по сравнению с Комплексом ВТПК возрастают лишь на 56% – с 5649 до 8809 млн. руб.

Улучшенные экономические показатели работы Комплекса ВТПК + БАТ достигаются в основном за счет замещения природного газа собственными энергетическими ресурсами (БТ и горючими компонентами пирогаза) и продажей на внешнем рынке всего производимого глицерина и АБМ.

**Вариант 1** ( $S_{\text{БАТ}} = 40000 \text{ м}^2$ ). Экономические показатели работы Комплекса ВТПК + БАТ при  $S_{\text{БАТ}} = 40000 \text{ м}^2$  могут быть улучшены, если все производимое БТ или его часть реализовывать на внешнем рынке. В этом случае с увеличением степени реализации степень внутреннего использования  $\text{CO}_2$  ( $w$ ) увеличивается с 32.35 до 38.22% (табл. 6), а степень замещения природного газа БТ снижается (табл. 6) с 34.96 до 12.12% (при полной реализации БТ на внешнем рынке). Экономические показатели заметно улучшаются. Чистая годовая прибыль возрастает с 1.28 до 5.35 млрд. руб. (табл. 6) при 100%-ной реализации производимого БТ на внешнем рынке (по сравнению с Комплексом ВТПК возрастание чистой прибыли более чем на порядок – с 0.12 до 5.35 млрд. руб.). Увеличение степени внутреннего использования  $\text{CO}_2$  ( $w$ ) с увеличением степени реализации БТ на внешнем рынке связано с меньшим количеством используемого биодизельного топлива в ГТУ и, как следствие, меньшим количеством образующегося  $\text{CO}_2$  в газообразных продуктах ГТУ.

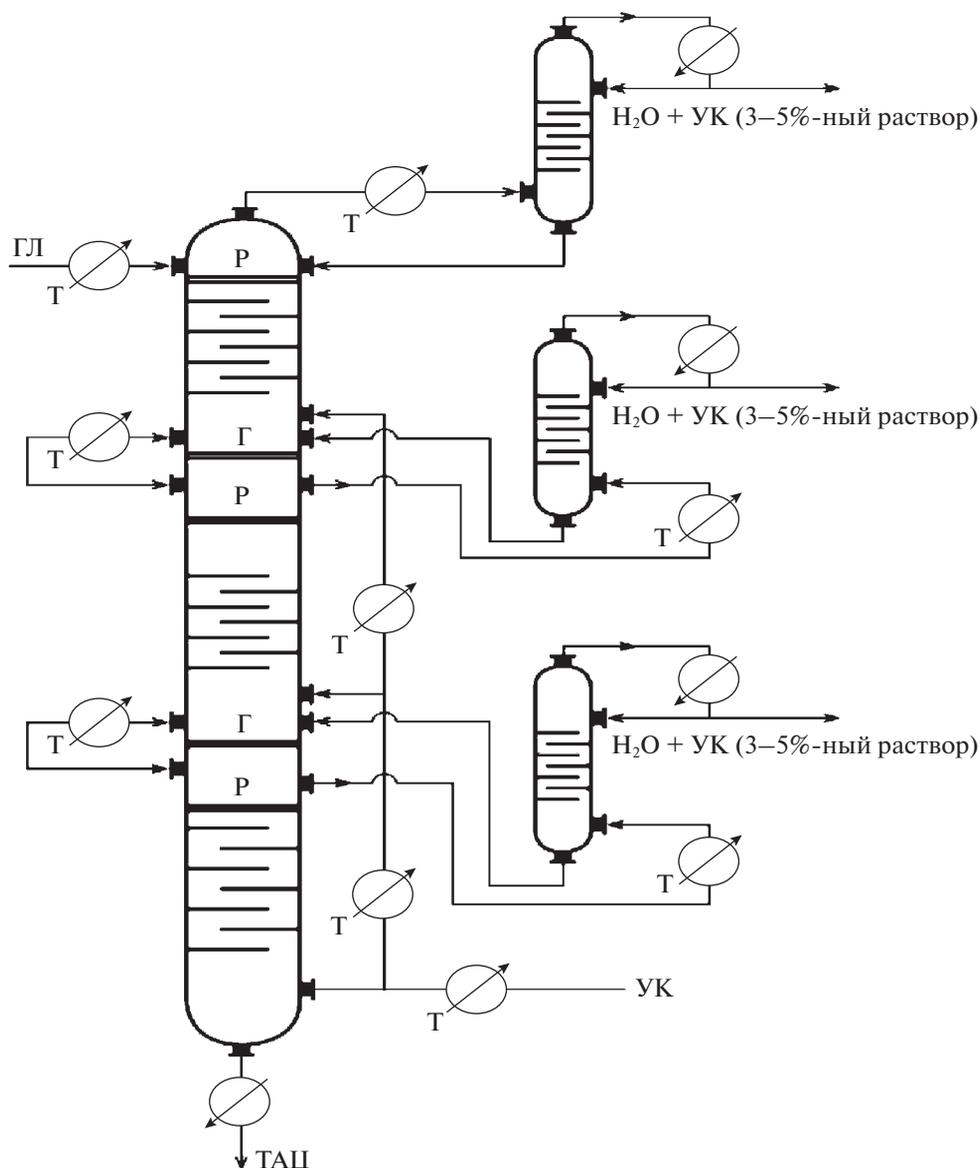
При 100%-ной реализации производимого БТ на внешнем рынке срок окупаемости Комплекса ВТПК + БАТ снижается до 3.5 лет (табл. 6), что делает эту технологию привлекательной для ин-

вестиций даже при минимальной площади БАТ ( $S_{\text{БАТ}} = 40000 \text{ м}^2$ ). Улучшаются и другие экономические показатели: EBITDA, рентабельность и др.

При указанных выше параметрах работы Комплекса ВТПК + БАТ суммарный поток пирогаза (4754 кг/ч) и его компонентный состав во всем исследованном диапазоне изменения  $S_{\text{БАТ}} = 4\text{--}20$  га остаются постоянными (кг/ч):  $\text{CO}$  – 1661,  $\text{H}_2$  – 104,  $\text{CH}_4$  – 146,  $\text{H}_2\text{O}$  – 1290,  $\text{CO}_2$  – 1543,  $\text{O}_2$  – отсутствует,  $\text{N}_2$  – 11. При использовании всего произведенного БТ (14652 т/г.) внутри Комплекса ВТПК + БАТ в качестве энергоносителя в ГТУ количество производимого в ГТУ  $\text{CO}_2$  составляет 23234 кг/ч и линейно уменьшается с уменьшением доли БТ, используемого в ГТУ, до величины 19441 кг/ч при использовании всего произведенного БТ для продажи.

При выборе количества реализуемого БТ внешним организациям необходимо учитывать экономические потери Комплексом – снижение степени декарбонизации и увеличение затрат на квоты по выработке  $\text{CO}_2$ , которые на момент написания обзора составляли 63 евро за 1 т  $\text{CO}_2$ . Как было показано ранее, с увеличением доли БТ, реализуемой внешним организациям, прибыль Комплекса ВТПК + БАТ возрастает. И наоборот, с увеличением доли БТ, реализуемой на внешнем рынке, снижается доля БТ, используемая внутри Комплекса и, как следствие, снижается прибыль предприятия за счет снижения степени декарбонизации и увеличения выплат  $\text{CO}_2$ -квот. Определение экстремума результирующей кривой и выбор оптимальной доли БТ, используемой для продажи, являются задачей оптимального управления Комплексом ВТПК + БАТ.

**Вариант 2** ( $S_{\text{БАТ}} = 80000 \text{ м}^2$ ). Результаты расчета Комплекса ВТПК + БАТ для площади БАТ 80000  $\text{м}^2$  приведены в табл. 6. Увеличение площади БАТ до 8 га приводит к увеличению выработки БТ до 29304 т/г. Реализация всего этого количества БТ на внешнем рынке позволяет получать годовую прибыль 10.61 млрд. руб. (табл. 6). С другой стороны, использование всего произведенного БТ вместе с энергетическими компонентами пирогаза ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) внутри Комплекса позволяет на 57.84% заменить использование природного газа (табл. 6). Количество произведенной электроэнергии, необходимой для годового обслуживания БАТ площадью 8 га, возрастает до 19061 МВт · ч (при количестве электроэнергии, поставляемой на внешний рынок 106330 МВт · ч/г.). Возрастает количество произведенной АБМ до 25559 т/г. Возрастает и количество произведенного ГЛ – до 2233 т/г. Увеличение площади БАТ до 8 га приводит к еще большему снижению срока окупаемости Комплекса ВТПУ + БАТ – до 3.04 лет (при 100%-ной реализации БТ на внеш-



**Рис. 10.** Принципиальная технологическая схема непрерывного получения ТАЧ этерификацией глицерина уксусной кислотой при катализе серной кислотой в реакционно-ректификационной колонне с боковыми ректификационными колоннами (БРК): Р – распределительная тарелка, Г – глухая тарелка. Число БРК – 2. Т – теплоноситель из Комплекса ВТПК.

нем рынке) – табл. 6. При 100%-ной реализации БТ на внешнем рынке при  $S_{\text{БАТ}} = 80000 \text{ м}^2$  степень внутреннего использования  $\text{CO}_2$  возрастает до 68.12%. При увеличении площади БАТ до 8 га стоимость капитальных затрат на строительство Комплекса ВТПК + БАТ возрастает до 12.4 млрд. руб.

**Вариант 3** ( $S_{\text{БАТ}} = 120000 \text{ м}^2$ ). Результаты расчета Комплекса ВТПК + БАТ для площади БАТ 120000  $\text{м}^2$  (12 га) приведены в табл. 6. Увеличение площади БАТ до 12 га приводит к увеличению выработки БТ до 43956 т/г. Реализация всего этого количества БТ на внешнем рынке позволяет получать годовую прибыль 15.87 млрд. руб. (табл. 6).

С другой стороны, использование всего произведенного БТ вместе с энергетическими компонентами пирогаза ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) внутри Комплекса ВТПК + БАТ позволяет на 80.71% заменить использование природного газа (табл. 6). Количество произведенной электроэнергии, необходимой для годового обслуживания БАТ площадью 12 га, составляет 28593 МВт · ч (при количестве электроэнергии, поставляемой на внешний рынок, равном 96799 МВт · ч/г.). Количество произведенной АБМ возрастает до 3833 т/год. Возрастает и количество произведенного ГЛ – до 3349 т/г. Увеличение площади БАТ до 12 га при-

водит к снижению срока окупаемости Комплекса ВТПК + БАТ до 2.87 лет (при 100%-ной реализации БТ на внешнем рынке) – табл. 6. При  $S_{\text{БАТ}} = 12$  га и 100%-ной реализации БТ на внешнем рынке степень внутреннего использования  $\text{CO}_2$  ( $w$ ) практически достигает 100% (98.01% – табл. 6). Стоимость капитальных затрат на строительство Комплекса ВТПК + БАТ возрастает до 16 млрд. руб.

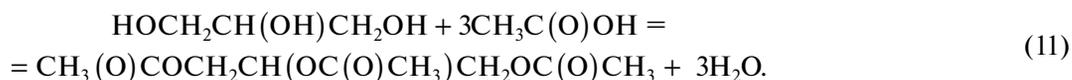
**Вариант 4** ( $S_{\text{БАТ}} = 160000 \text{ м}^2$ ). Результаты расчета Комплекса ВТПК + БАТ для площади БАТ  $160000 \text{ м}^2$  (16 га) приведены в табл. 6. Увеличение площади БАТ до 16 га приводит к увеличению выработки БТ до 58609 т/г. Реализация всего этого количества БТ на внешнем рынке позволяет получать годовую прибыль 21.14 млрд. руб. (табл. 6). Использование всего произведенного БТ вместе с энергетическими компонентами пирогаза ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) внутри Комплекса позволяет полностью (табл. 6) заменить использование природного газа. Количество произведенной электроэнергии, необходимой для годового обслуживания БАТ площадью 16 га, составляет 38 123 МВт · ч (при количестве электроэнергии, поставляемой на внешний рынок, равно 87268 МВт · ч/г.). Количество произведенной АБМ возрастает до 51 117 т/г. Возрастает и количество произведенного ГЛ до 4466 т/г. Как видно из данных табл. 6, уже при реализации ~60% произведенного БТ на внешнем рынке степень внутреннего использования  $\text{CO}_2$  составляет ~100% при приемлемом сроке окупаемости Комплекса (~3.15 лет). Окончательный выбор площади БАТ и степени реализации БТ на внешнем рынке определяется на предпроектной стадии. Стоимость строительства Комплекса ВТПК + БАТ с  $S_{\text{БАТ}} = 16$  га составляет 19.6 млрд. руб.

**Вариант 5** ( $S_{\text{БАТ}} = 200000 \text{ м}^2$ ). Результаты расчета Комплекса ВТПК + БАТ для площади БАТ  $200000 \text{ м}^2$  (20 га) приведены в табл. 6. Увеличение площади БАТ до 20 га приводит к увеличению вы-

работки БТ до 73261 т/г. Реализация всего этого количества БТ на внешнем рынке позволяет получать годовую прибыль 26.40 млрд. руб. (табл. 6). Использование всего произведенного БТ вместе с энергетическими компонентами пирогаза ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) внутри Комплекса ВТПК + БАТ позволяет полностью заменить использование природного газа. Более того, остается еще ~25% произведенного БТ для его реализации на внешнем рынке (табл. 6). Количество произведенной электроэнергии, необходимой для годового обслуживания БАТ площадью 20 га, составляет 47654 МВт · ч (при количестве электроэнергии, поставляемой на внешний рынок, равно 77737 МВт · ч/г.). Количество произведенной АБМ возрастает до 63897 т/г. Возрастает и количество произведенного ГЛ до 5582 т/г. Как видно из данных табл. 6, уже при 50%-ной реализации произведенного БТ на внешнем рынке степень внутреннего использования  $\text{CO}_2$  составляет 100% при вполне приемлемом сроке окупаемости Комплекса (3.25 лет). Окончательный выбор площади БАТ и степени реализации БАТ на внешнем рынке определяется на предпроектной стадии с учетом полученных закономерностей. Стоимость строительства Комплекса ВТПК + БАТ с  $S_{\text{БАТ}} = 20$  га составляет 23.19 млрд. руб.

**Переработка глицерина.** Одним из основных продуктов при реализации АТЗ: Комплекса ВТПК + БАТ является ГЛ. В последние годы из-за повышенного интереса к “зеленым” технологиям объем производства БТ в Европе вырос в 25 раз и достиг уровня 25 млн. т/г., и на мировом рынке сложилась ситуация с перепроизводством ГЛ. Поэтому появился интерес к технологиям, перерабатывающим ГЛ-содержащее сырье в продукты с высокой добавленной стоимостью [103, 104].

Перспективным методом переработки ГЛ является получение триацетина (ТАЦ) по реакции этерификации ГЛ с уксусной кислотой (УК):



Этот процесс каталитический и использует различные гомогенные или гетерогенные кислотные катализаторы [105–112]. ТАЦ известно как вещество с широким спектром применения:

– в качестве безопасной пищевой добавки (E1518), в том числе как возможный источник питания для систем искусственного питания при длительных космических перелетах;

– в косметической и фармацевтической промышленности в качестве увлажняющего агента, пластификатора и растворителя;

– в качестве добавки к топливу как антидетонационная присадка, снижающая стук двигателя при использовании бензина, улучшающая устойчивость к низким температурам и вязкостные характеристики биодизеля. Является связующим веществом твердого ракетного топлива;

– в химической промышленности используется в качестве пластификатора и отвердителя при литье пластиков и в производстве различных смол.

При разработке технологии получения ТАЦ в условиях гомогенного катализа необходимо учитывать, что реакция взаимодействия глицерина с УК протекает последовательно через равновесные стадии образования моноацетина (МАЦ) и диацетина (ДАЦ):



Кинетические закономерности этих стадий в присутствии в качестве катализатора серной кислоты подробно описаны в [105]. В случае использования гомогенного катализатора процесс обычно проводят либо в реакторе смешения (РС), либо в колонном реакционно-ректификационном реакторе (РРР). Синтез ТАЦ как в РС, так и в РРР не приводил к удовлетворительным показателям процесса даже при больших мольных соотношениях ГЛ : УК (1 : 6), и выход ТАЦ в обоих реакторах составлял 10–15% при конверсии ГЛ 95–96% [106]. Низкий выход ТАЦ обусловлен отсутствием технологических приемов по сдвигу химического равновесия в сторону ТАЦ – отводом воды из зоны реакции. Другой причиной низкого выхода целевого продукта являются значительные потери тепла и не оптимальный температурный режим в реакторах – процесс проводят при температуре до 120°C, а УК начинает испаряться уже при 118°C, в то время как в реакционной зоне должен быть ее избыток.

Для смещения равновесия в сторону образования целевого продукта (ТАЦ) в соответствии с уравнениями реакций (12)–(14) необходимо выводить воду из реакционной зоны. Для этого вместо УК предложено использовать уксусный ангидрид (УА): при его взаимодействии с реакционной водой образуется УК, которая реагирует с МАЦ и ДАЦ с образованием ТАЦ. Таким образом вода выводится из зоны реакции. Этот прием был использован в патентах [113, 114]. Процесс проводили в РРР следующим образом. Жидкий ГЛ, нагретый до температуры реакции (~150°C), подают на верхнюю тарелку РРР. В середину РРР подают УА. Перегретые пары УК (при температуре реакции ~150°C) подают в низ РРР. С низа РРР отводят охлажденный ТАЦ в смеси с УК и УА. В качестве катализатора используют *n*-толуолсульфоновую кислоту в количестве 0.1–0.5 мас. % от количества ГЛ при давлении до 3 атм. и температуре 100–180°C. Катализатор вводят вместе с ГЛ. Процесс проводят при мольном соотношении УК : ГЛ от 2.5 : 1 до 5 : 1 и мольном соотношении

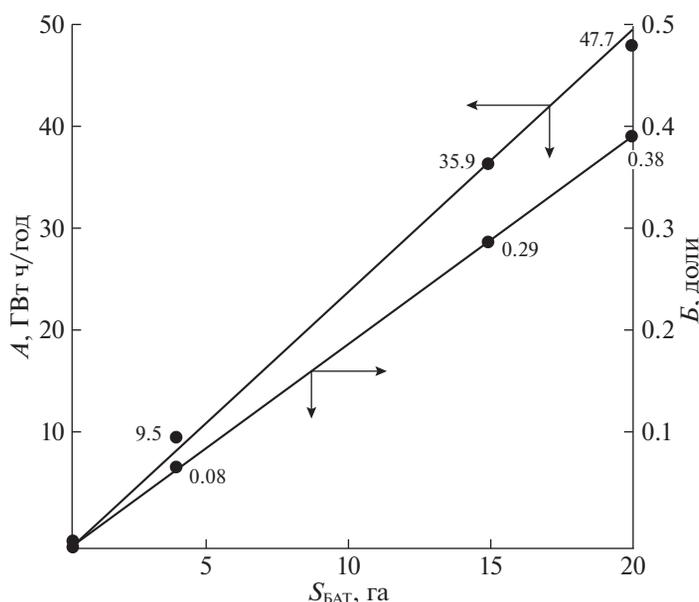
УА : ГЛ от 0.1 : 1 до 1.5 : 1. Общее время контакта реагентов – не менее 1 ч.

С верха РРР отбирают реакционную воду, содержащую 3–5% УК. Смесь ТАЦ, УК и УА, отбираемую с низа РРР, подвергают ректификации с получением чистого ТАЦ. Выделенные УА и УК рециркулируют. В присутствии катализатора из 100 кг/ч ГЛ, 139 кг/ч УК и 50 кг/ч УА получают 237 кг/ч ТАЦ (выход 82%). Недостатком этой технологии является использование в качестве дополнительного реагента УА, что значительно увеличивает себестоимость продукции и усложняет процесс ректификации целевого продукта с необходимостью дополнительного выделения и рециркуляции УА.

Для реализации АТЗ: Комплекс ВТПК + БАТ была предложена технология непрерывного получения ТАЦ этерификацией глицерина уксусной кислотой в реакционно-ректификационной колонне с боковыми ректификационными колоннами в присутствии в качестве гомогенного катализатора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 10). Эта технология не предусматривает использования в качестве реагента УА [19].

Процесс проводят при давлении до 2 атм., температуре до 180°C, мольном соотношении УК : ГЛ до 10 : 1, количестве катализатора до 0.5 мас. % по отношению к ГЛ и температуре паров УК на входе в колонны до 130°C. Проведение процесса при указанных выше условиях по предложенной технологии позволяет сместить равновесие целевой реакции в сторону образования ТАЦ за счет постоянного многократного отбора воды из реакционной зоны. Регулирование температуры в боковых ректификационных колоннах и в системах внешнего теплообмена между Р- и Г-тарелками (рис. 10) позволяет оптимизировать температурный режим и получать высокие показатели по выходу ТАЦ. Наилучшие показатели по выходу ТАЦ (94%) были достигнуты в реакционно-ректификационной колонне с тремя боковыми ректификационными колоннами.

Преимуществом предложенной технологии синтеза ТАЦ из глицерина, полученного при производстве БТ с использованием МВ *Chlorella vulgaris*, является возможность использования теплоносителя (пара) – Т, полученного в ГТУ Комплекса ВТПК + БАТ в количестве ~370 тыс Гкал/г. для обеспечения тепловой энергией реакционно-ректификационной колонны (рис. 10). Использование этого теплоносителя не скажется на работе БАТ, так как проектом предусматривается обеспечение этого блока только электроэнергией, без использования тепловой энергии, получаемой в КУ и ГТУ. Количество вырабатываемой в ГТУ электрической энергии вполне достаточно для обеспечения БАТ (рис. 11).



**Рис. 11.** Зависимость количества электроэнергии (А) и доли электроэнергии от суммарного избыточного количества электроэнергии, вырабатываемой комплексом ВТПК, необходимой для функционирования БАТ (Б) от площади БАТ. Цифрами указаны результаты расчета.

При выборе гомогенного катализатора процесса необходимо иметь в виду, что применение серной кислоты ведет к значительной интенсификации процесса и хорошему выходу целевого продукта. Но при этом велика вероятность протекания побочных процессов: дегидратации спирта, образования сложных эфиров сульфокислот, осмоления и др. Селективными гомогенными катализаторами являются бензол- и толуолсульфокислоты. Эти катализаторы более дорогие и имеют температуру плавления выше комнатной, что усложняет технологический процесс введения их в реакционную массу. Применение соляной кислоты требует особой осторожности из-за вероятности выделения хлороводорода при нагревании. Наиболее безопасным и селективным катализатором является ортофосфорная кислота.

Известны различные гетерогенные катализаторы для интенсификации процесса взаимодействия глицерина с УК с целью получения ТАЦ. В [109] в качестве катализатора предложено использовать мезопористый силикагель SBA с нанесенным на его поверхность иттрием (3%).

Известно [110] использование в качестве катализатора активированного угля с предварительной активацией его поверхности серной кислотой (85°C, 4 ч). Использование этого катализатора при 120°C, мольном отношении ГЛ : УК = 1 : 8 и продолжительности процесса 3 ч позволило получить 91%-ную конверсию ГЛ.

В [111] в качестве гетерогенного катализатора исследован MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Наилучшие результаты

были получены при 118°C и мольном отношении ГЛ:УК = 1:10. Через 20 ч конверсия ГЛ составила 100%, селективность по ТАЦ – 76%.

Перспективными гетерогенными катализаторами являются ионообменные смолы. Так, при использовании в качестве катализатора А-15 (ионообменная смола Амберлист А-15) при температуре 120°C в течение 120 мин при молярном отношении ГЛ : УК = 1 : 6 (использовали 5% А-15 на 1 моль ГЛ) была достигнута 100%-ная степень превращения ГЛ. Продукты реакции: МАЦ – 3.5%, ДАЦ – 8.7%, ТАЦ – 87.8%. Увеличить выход ТАЦ при этерификации глицерина УК в присутствии ионообменных смол можно, изменив условия реакции и используя прием дополнительного введения образующего азеотроп вещества (толуола) для удаления из реакционного объема воды. В [112] процесс проводили при 105°C, начальном мольном соотношении ГЛ : УК = 1 : 6 в присутствии катализатора в количестве 5% от количества ГЛ. В присутствии катализаторов А-15 и А-70 при использовании в качестве образующего азеотроп с водой толуола были получены высокие результаты по выходу ТАЦ (табл. 7).

Еще одним преимуществом ионообменных смол является возможность формирования из них различных типов насадок (например, колец Рашига) и использование их не только в качестве катализатора, но и массообменного элемента. Промышленная реализация процесса получения ТАЦ этерификацией глицерина УК в присутствии гетерогенного катализатора (в том числе ионообменной смолы) может быть осуществлена

**Таблица 7.** Этерификация глицерина УК в присутствии А-15 и А-70 с использованием образующего азеотроп с водой толуола

Катализатор	Продолжительность реакции, ч	Конверсия ГЛ, %	Селективность, %			
			МАЦ	ДАЦ	ТАЦ	Высококипящие примеси <sup>1</sup>
А-15	10	100	0	12.3	83.9	3.8
А-15	24	100	0	0	95.3	4.7
А-70	10	100	0	7.5	87.6	4.9
А-70	24	100	0	0	94.1	5.9

<sup>1</sup> Тетрацетатдиглицерин.

в двух типах трехфазных (жидкая фаза – ГЛ, газовая фаза – перегретые пары УК, твердая фаза – катализатор) реакторов: реактор с неподвижным слоем катализатора типа насадочной колонны и РС (“сларри-реактор”). Возможна также реализация процесса в каскаде трехфазных РС. Процесс проводят при температуре 120°C, при которой реакционные пары воды и частично пары УК вместе с другими высококипящими компонентами удаляются из зоны реакции. Высококипящие компоненты конденсируются в холодильнике и возвращаются в зону реакции. Вода (содержащая 3–5 мас. % УК) выводится из системы. Процесс проводят в течение 2–3 ч. После окончания реакции из выделенного продукта под вакуумом отгоняют УК, МАЦ и ДАЦ.

Получение достаточно большого количества ГЛ (до 6500 т/г.) при производительности по отходам 25000 т/г. закладывает основу для развития Комплекса ВТПК + БАТ в направлении получения химическими и физико-химическими методами кроме ТАЦ другой химической продукции [115], например:

1) Получения водорода путем конверсии ГЛ с водяным паром в присутствии катализатора на основе никеля, оксида магния и титана [116]:



При 650°C максимальный выход водорода составлял 56.5%. Этот процесс хорошо сочетается с АТЗ (Комплекс ВТПК + БАТ): полученный CO<sub>2</sub> после абсорбционного выделения может быть рециркулирован на стадию БАТ, а необходимый пар может быть получен в блоке ВТПК в КУ. Из 6500 т/г. глицерина при 50%-ном выходе водорода может быть получено ~500 т/г. водорода. А с учетом водорода, выделяемого из пирогаза (80 кг/ч или 596 т/г. при реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 ч при годовой загрузке по времени 85%), годовая производительность по водороду может достигать 1096 т/г. Этот процесс может быть реализован в стандартном трубчатом реакторе [59] с непосред-

ственным обогревом газообразными продуктами ГТУ (рис. 12).

2) Парофазной дегидратацией ГЛ на катализаторе 0.5В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>/Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> может быть получен акролеин – ценное химическое сырье, используемое в производстве сложных эфиров акриловой кислоты [117]. Для проведения дегидратации водного раствора ГЛ в проточном реакторе при 280°C использовали алюмофосфатные катализаторы на основе оксидов металлов (Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, V, W), нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наилучшей селективностью к образованию акролеина обладают W- и Mo-катализаторы [118].

3) При взаимодействии ГЛ с ацетоном или формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов могут быть получены ацетали и кетали, являющиеся эффективными присадками к топливам: происходит увеличение октанового числа и стабильности топлив при одновременном уменьшении образования нагара и смолообразования в двигателе [119, 120].

4) В [121] исследовано каталитическое дегидроксилирование ГЛ в 1,2-пропандиол в проточном реакторе – один из способов утилизации избытка ГЛ, накапливающегося при производстве БТ. В качестве катализатора использовали никель Ренея. Этот катализатор проявляет большую активность: при 220°C и давлении водорода 2 МПа конверсия ГЛ и выход 1,2-пропандиола составляют соответственно 88 и 35%. При использовании катализатора кобальта Ренея при 200°C и давлении водорода 3 МПа выход 1,2-пропандиола составил 44% при конверсии ГЛ ~97% [122]. 1,2-Пропандиол может быть получен также гидрогенолизом ГЛ [123, 124]. ГЛ с чистотой не менее 95% гидрируют водородом при давлении 20–100 атм. и температуре 180–240°C в присутствии катализатора, содержащего (мас. %): CuO 20–60, ZnO 30–70, MnO 1–10. Процесс проводят в автоклаве. Целевой продукт 1,2-пропандиол используется в качестве компонента тормозных и гидравлических жидкостей, смазочных материалов и антифризов, в косметических препаратах, в пищевой промышленности и в качестве растворите-

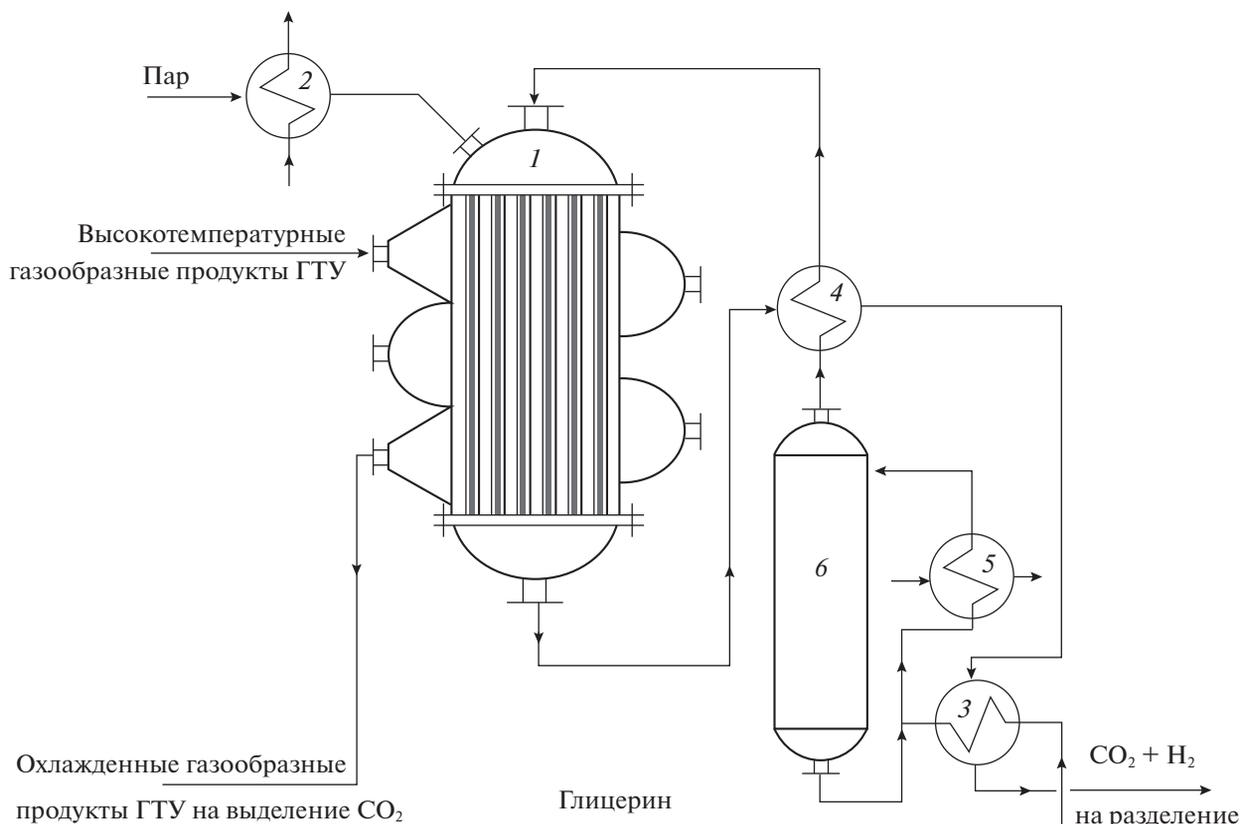


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема паровой конверсии глицерина: 1 – трубчатый реактор, 2 – паропрегреватель, 3–5 – теплообменники, 6 – сепаратор.

лей для жиров, смол, масел и красок. Этот же процесс может быть реализован в трехфазном реакторе [125] при давлении 20–30 атм. в присутствии медьсодержащего катализатора. ГЛ и водород подаются в верхнюю часть реактора, при этом ГЛ течет по поверхности частиц катализатора при удельном расходе 0.2–0.7 ч<sup>-1</sup>.

5) В [126] исследована реакция паровой конверсии ГЛ (в том числе его 80%-ного водного раствора) на катализаторе Ni/C для получения синтез-газа и водорода. В области умеренных температур (520°C) были получены высокие значения конверсии ГЛ. Состав образующегося синтез-газа удовлетворяет требованиям синтеза метанола. При практически полной конверсии ГЛ (температура более 700°C) наблюдается высокая селективность по водороду (до 60%).

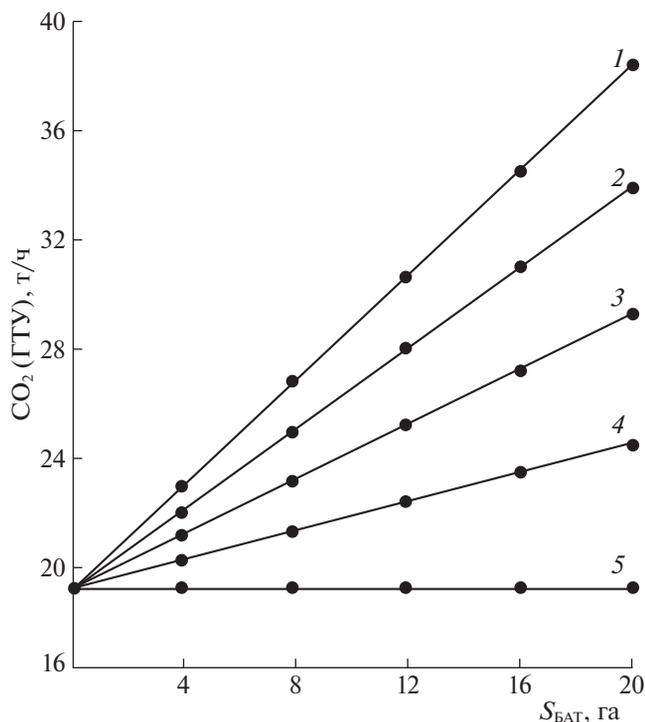
6) Перспективным методом переработки является синтез эпихлоргидрина (ЭПХГ) гидрохлорированием ГЛ [127, 128]. ЭПХГ является крупнотоннажным химическим продуктом, мировое производство которого превышает 1.6 млн. т/г. Он применяется в качестве сырья в производстве эпоксидных и ионообменных смол, ПАВ, каучуков и др. ЭПХГ востребован атомной промышленностью. Синтез проводят в присутствии в ка-

честве катализатора УК (~5% от ГЛ) при температуре 120–140°C при мольном соотношении HCl : ГЛ = 2.14–2.16 : 1 в каскаде реакторов смешения с подачей хлористого водорода и ГЛ противотоком. При конверсии ГЛ 75–76% селективность образования целевого продукта составляет 89–94%. После ректификации получают целевой ЭПХГ чистотой не менее 99.5%.

7) Еще один способ переработки глицерина – его гетерогенно каталитическая конденсация с *n*-бутиловым и другими спиртами с получением простых эфиров [129]. Простые эфиры ГЛ обладают рядом уникальных физико-химических свойств и представляют огромный интерес для лакокрасочных материалов и процессов тонкого органического синтеза.

С использованием вырабатываемой в Комплексе ВТПК + БАТ избыточной тепловой и электрической энергии возможно создание производства не только по переработке глицерина в ТАЦ, но и других химических производств, перерабатывающих компоненты пирогаза (H<sub>2</sub>, CO) в продукцию, выделив эти производства в отдельный БХП.

**Обобщение результатов АТЗ:** Комплекс ВТПК + БАТ. На рис. 13 приведены данные о количе-



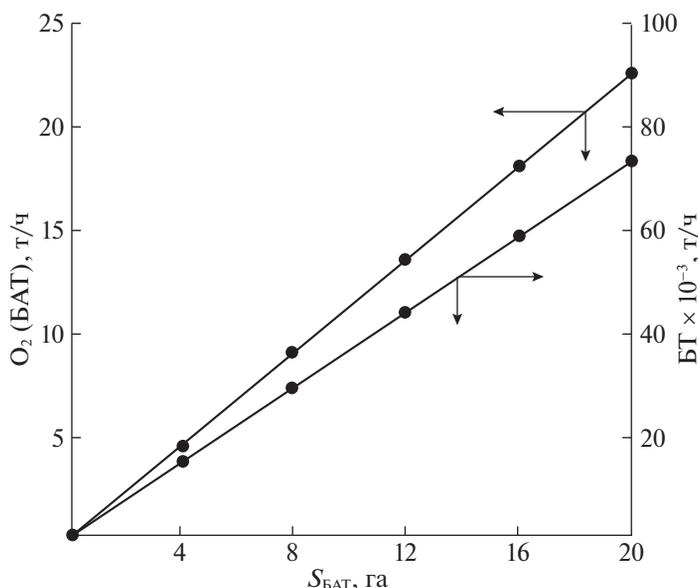
**Рис. 13.** Зависимость количества  $\text{CO}_2$ , выделяемого из газообразных продуктов ГТУ, от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ. Степень реализации БТ внешним организациям (%): 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100.

стве  $\text{CO}_2$ , выделяемого из газообразных продуктов пиролиза. В зависимости от площади БАТ и степени реализации БТ внешним организациям

это количество  $\text{CO}_2$  изменяется в интервале 19.441–38.408 т/ч. С увеличением площади БАТ и уменьшением степени реализации БТ внешним организациям количество  $\text{CO}_2$  увеличивается. Наименьшее количество  $\text{CO}_2$  (19.441 т/ч) образуется при 100%-ной степени реализации БТ внешним организациям. Такой характер зависимости объясняется тем, что чем меньше количество произведенного в Комплексе БТ реализуется на внешнем рынке, тем большее его количество замещает природный газ в ГТУ, увеличивая количество  $\text{CO}_2$  в составе газообразных продуктов ГТУ (другого пути использования БТ в предложенной модели Комплекса ВТПК + БАТ не существует). Количество  $\text{CO}_2$ , выделяемое из ГТУ, во всем интервале (19.441–38.408 т/ч) удовлетворяет количеству  $\text{CO}_2$ , необходимому для производства МВ *Chlorella vulgaris* на площади БАТ 4–20 га. Конкретное количество  $\text{CO}_2$  определяется на предпроектной стадии после выбора площади БАТ.

На рис. 14 приведены зависимости количества  $\text{O}_2$ , выделяемого в БАТ, и количества БТ, вырабатываемого в Комплексе ВТПК + БАТ, от площади БАТ. Оба этих параметра (и количество  $\text{O}_2$ , и количество БТ) возрастают с увеличением  $S_{\text{БАТ}}$ . Реализация АТЗ помимо отмеченных экологических преимуществ:

- высокой степени использования  $\text{CO}_2$  внутри Комплекса;
- высокой степени замены природного газа энергетическими компонентами, вырабатываемыми в самом Комплексе;



**Рис. 14.** Зависимость количества  $\text{O}_2$ , выделяемого в БАТ, и количества производимого биодизеля от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ.

- полной декарбонизацией (извлечением CO<sub>2</sub>) из газообразных продуктов;
- в атмосферу поступает O<sub>2</sub> в количестве ~4–22 т/ч в зависимости от S<sub>БАТ</sub>.

Кислород, вырабатываемый в БАТ, может быть уловлен и использован в самом Комплексе для дополнительного дутья O<sub>2</sub> в плавильную камеру ВТПК (0.682 т/ч) и/или в БХП АПКК (рис. 21) для производства химической продукции, например для прямого синтеза пероксида водорода из элементов [130].

Зависимость степени внутреннего использования CO<sub>2</sub> (w) от площади БАТ при различной степени реализации БТ внешним организациям приведена на рис. 15. С увеличением S<sub>БАТ</sub> при прочих равных условиях величина w возрастает, что связано прежде всего с большим количеством CO<sub>2</sub>, необходимым для производства МВ на большей площади.

При постоянной S<sub>БАТ</sub> с увеличением степени реализации БТ внешним организациям величина w также возрастает, что связано с уменьшением доли БТ, используемого как энергоноситель в ГТУ и, как следствие, образованием меньшего количества CO<sub>2</sub> в газообразных ГТУ и большей степени использования CO<sub>2</sub> в БАТ. При S<sub>БАТ</sub> = 12 га и 100%-ной реализации БТ внешним организациям достигается почти 100%-ная степень внутреннего использования CO<sub>2</sub>. Для S<sub>БАТ</sub> = 8 и S<sub>БАТ</sub> = 4 га максимальная степень внутреннего использования CO<sub>2</sub> также достигается при 100%-ной реализации БТ внешним организациям и составляет 68.12 и 38.22% соответственно. По-видимому, оптимальной является S<sub>БАТ</sub> = 12 га, которая позволяет варьировать величину w в диапазоне 60–100% и реализовывать БТ внешним организациям во всем допустимом интервале (до 100%).

Данные о количестве произведенной электроэнергии и АБМ для продажи внешним организациям в зависимости от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ приведены на рис. 16. С увеличением S<sub>БАТ</sub> величина E линейно уменьшается, что связано в основном с энергозатратами в БАТ при увеличении его площади. Наоборот, с увеличением S<sub>БАТ</sub> возрастает количество произведенной

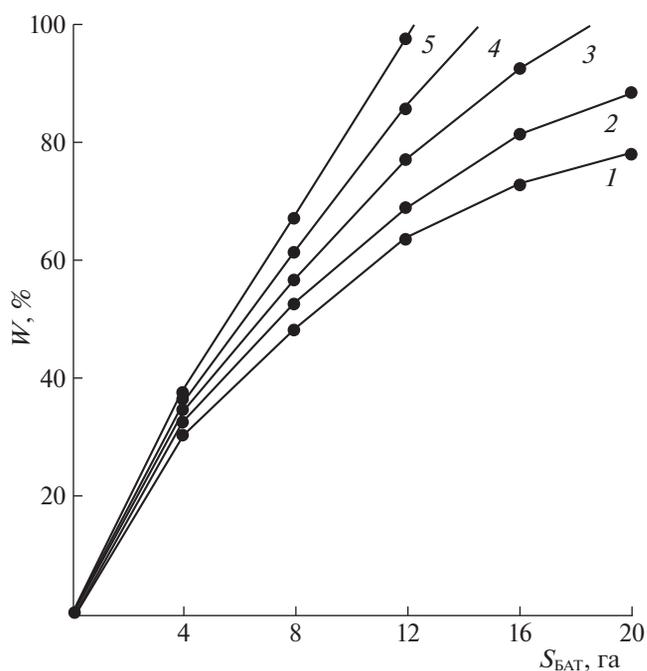


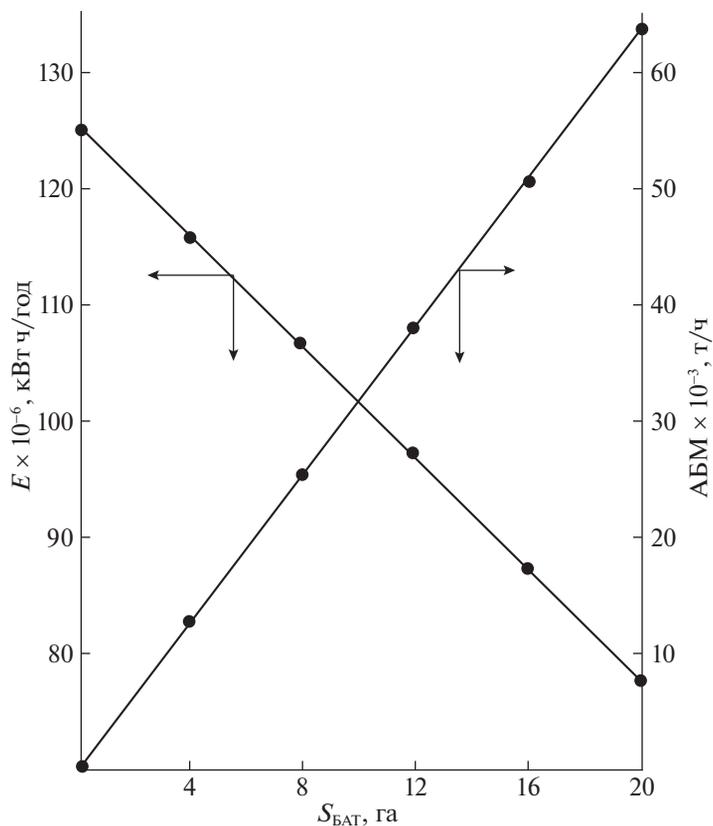
Рис. 15. Зависимость степени внутреннего использования CO<sub>2</sub> (w) от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ. Степень реализации БТ внешним организациям (%): 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100.

АБМ. Знание количества произведенной АБМ важно при определении S<sub>БАТ</sub> в предпроектный период – количество производимой АБМ должно соответствовать потребностям животноводства в регионе функционирования Комплекса (табл. 8). В противном случае при перепроизводстве АБМ необходимо будет либо уменьшить S<sub>БАТ</sub>, что приведет к снижению выработки БТ и ухудшению экономических показателей процесса, либо искать другие пути реализации АБМ.

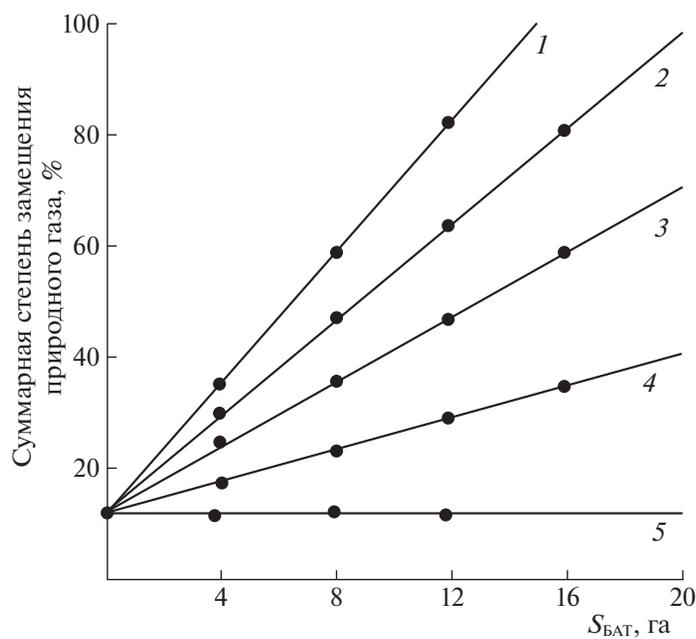
На рис. 17 приведена зависимость суммарной степени замещения природного газа (α + β) газообразными горючими продуктами пирогаза (α) и биодизелем (β) от площади БАТ при различной степени реализации БТ внешним организациям. Как видно из рисунка, 100%-ной степени замещения природного газа удастся достичь при полном использовании БТ внутри Комплекса и S<sub>БАТ</sub> ~ 16 га. При этом ~25% БТ остается для реа-

Таблица 8. Количество голов свиней, дойных коров и яичных кур при ежесуточном кормлении их АБМ в течение года в зависимости от площади БАТ

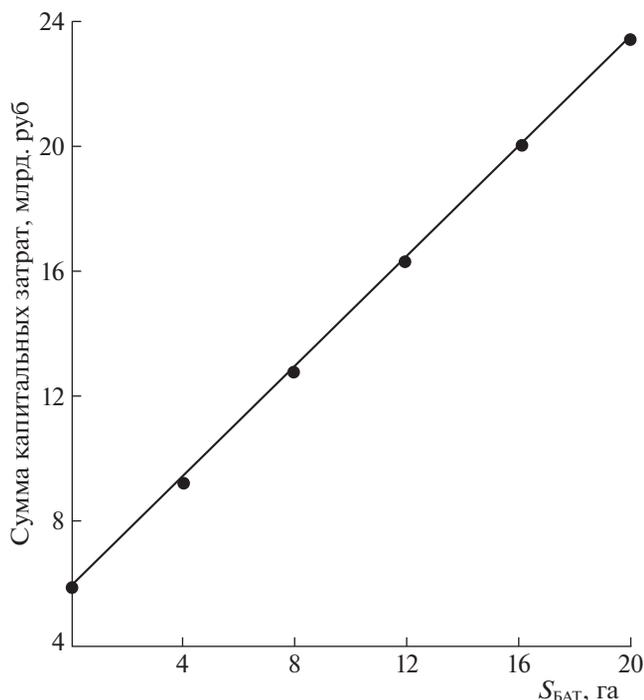
Объект	Площадь БАТ, га				
	4	8	12	16	20
Свиньи	17716	35433	53149	70865	88582
Дойные коровы	4811	9621	14432	19242	24053
Яичные куры	2746036	5492073	8238109	10984145	13730182



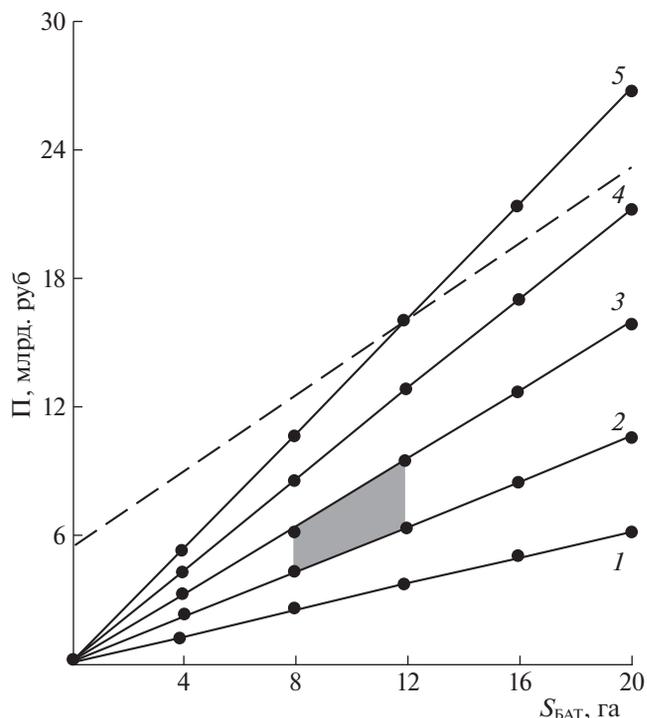
**Рис. 16.** Зависимость количества произведенной электроэнергии и алга-биомассы для продажи внешним организациям от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ.



**Рис. 17.** Зависимость суммарной степени замещения природного газа от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ. Степень реализации БТ внешним организациям (%): 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100.



**Рис. 18.** Зависимость суммы капитальных затрат на строительство Комплекса ВТПК + БАТ от площади БАТ.



**Рис. 19.** Зависимость чистой годовой прибыли (П) от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ. Степень реализации БТ внешним организациям (%): 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100. Пунктиром показана зависимость суммы капитальных затрат на строительство Комплекса ВТПК + БАТ.

лизации на внешнем рынке. При других условиях при меньшей площади БАТ не удастся достичь 100%-ной степени замещения природного газа:

- для  $S_{\text{БАТ}} = 4$  га  $(\alpha + \beta)_{\text{max}} = 34.96\%$ ;
- для  $S_{\text{БАТ}} = 8$  га  $(\alpha + \beta)_{\text{max}} = 57.84\%$ ;
- для  $S_{\text{БАТ}} = 12$  га  $(\alpha + \beta)_{\text{max}} = 80.71\%$ .

Выбор  $S_{\text{БАТ}}$  на предпроектной стадии должен проводиться с учетом всех факторов, в том числе суммарной степени замещения природного газа газообразными горючими продуктами пирогаза и биоизделем.

Основные экономические показатели работы Комплекса ВТПК + БАТ:

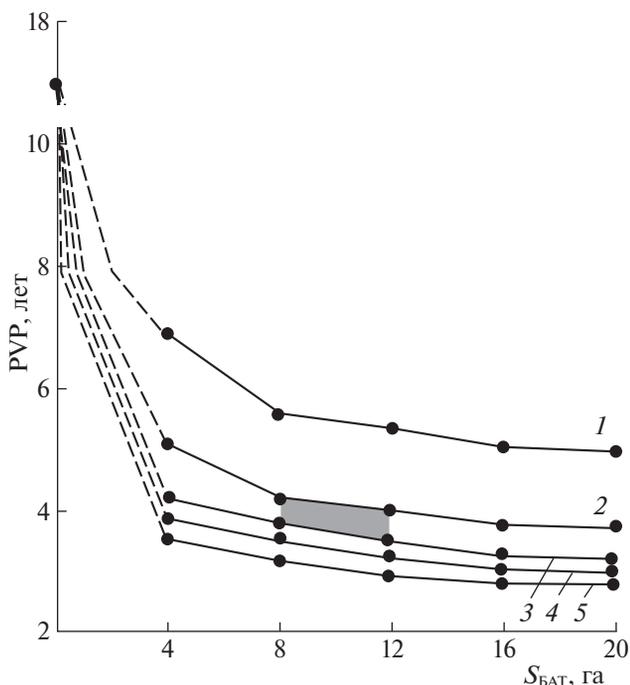
- сумма капитальных затрат на строительство Комплекса (рис. 18),
- чистая годовая прибыль Комплекса (рис. 19),
- простой срок окупаемости (рис. 20),

определяются для данной структуры и производительности Комплекса в основном двумя факторами – величиной площади БАТ и степенью реализации БТ внешним организациям. Приемлемый срок окупаемости 3.5–4.5 года (выделенная область на рис. 20) достигается при  $S_{\text{БАТ}} = 8–12$  га и степени реализации БТ на внешнем рынке 25–50%. При этих условиях чистая годовая прибыль Комплекса составляет 4.5–10 млрд. руб., а суммарные капитальные затраты составляют 12–

16 млрд. руб. (рис. 18). Полученные результаты по экономическим показателям Комплекса ВТПК + БАТ необходимо использовать на предпроектной стадии. Из приведенных зависимостей видно, что уже при  $S_{\text{БАТ}} = 16$  га годовая прибыль перекрывает суммарные капитальные затраты (рис. 19). При этой же величине  $S_{\text{БАТ}} = 16$  га весь требуемый природный газ может быть замещен собственными внутренними энергетическими источниками Комплекса.

Предложенная АТЗ: Комплекс ВТПК + БАТ получения БТ с использованием МВ *Chlorella vulgaris* позволяет не только проводить процесс с высокой степенью внутреннего использования  $\text{CO}_2$  (до 88%), практически полной заменой природного газа производимым БТ и горючими компонентами пирогаза и высокими экономическими показателями, но и гарантированно обеспечивает (помимо решения основной задачи – переработки ОПП) сбыт всей производимой продукции:

- электроэнергии: для функционирования Комплекса ВТПК + БАТ и поставок внешним потребителям;
- тепловой энергии: для функционирования установки получения ТАЦ и поставок внешним потребителям;



**Рис. 20.** Зависимость простого срока окупаемости (PVP) от площади БАТ Комплекса ВТПК + БАТ. Степень реализации БТ внешним организациям (%): 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100.

- БПШ: для производства базальтовых волокон;
- углекислого газа: для выращивания МВ;

- АБМ: для корма КРС в животноводстве;
- БТ: для использования внутри Комплекса ВТПК + БАТ и/или для поставок внешним потребителям;
- ГЛ: для переработки в химические продукты.

На основе АТЗ: Комплекс ВТПК + БАТ предложена структура АПКК, вариант которого приведен на рис. 21. АПКК перерабатывает отходы региональных предприятий и обеспечивает их сырьем и энергоносителями. Производственная мощность Комплекса на предпроектной стадии определяется на основе численности населения и усредненного морфологического состава отходов с учетом некоторого коэффициента запаса. Так, при норме ТКО на одного человека 450 кг/г. и производственной мощности Комплекса 25 тыс. т/г. численность населения (Н) в зоне функционирования Комплекса составляет

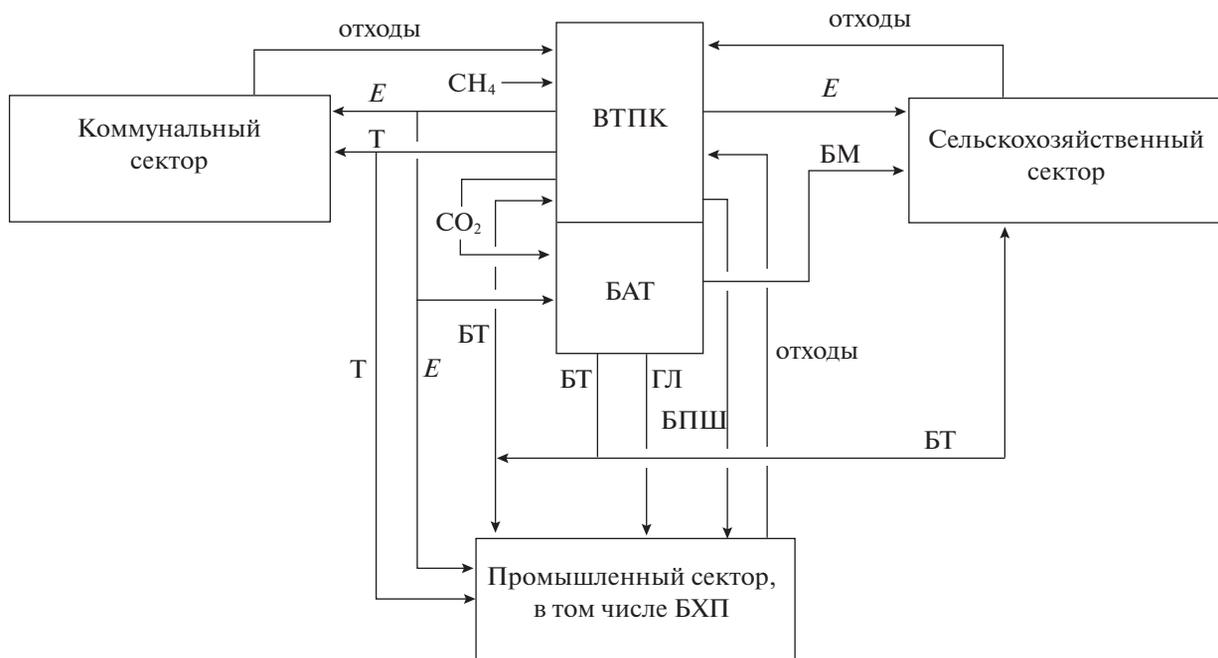
$$N = 25\,000\,000 / (450 \cdot 0.7 \cdot 1.2) = 66\,138 \text{ чел.}, \quad (16)$$

где 0.7 – доля ТКО в составе отходов, 1.2 – коэффициент запаса.

### ВЫВОДЫ

Использование аддитивных технологий позволяет значительно улучшить экономическую и экологическую составляющую базовой технологии плазменной переработки отходов.

Реализация рассмотренных аддитивных технологий плазменной переработки ОПП позволит не только организовать экономически эффектив-



**Рис. 21.** Принципиальная схема регионального агро-промышленно-коммунального кластера.

ную (с малым сроком окупаемости) переработку отходов с выработкой тепловой и электрической энергии, но и позволит при достаточно больших площадях БАТ полностью исключить использование углеводородного топлива (природного газа) и значительно декарбонизировать данную технологию.

Аддитивные технологии плазменной переработки отходов полностью закрывают вопрос о востребованности производимой продукции.

Использование получаемого в Комплексе ВТПК + БАТ CO<sub>2</sub> в самом Комплексе и замена природного газа БТ и газообразными продуктами переработки возобновляемого сырья (отходов) позволяет отнести получаемые продукты (в том числе водород) и саму технологию к числу “зеленых”, что делает ее более привлекательной как в экономическом, так и в экологическом плане по сравнению с традиционной технологией колосникового сжигания.

Работа выполнена в рамках внутренней субсидии НИЦ “Курчатовский институт” № 1569 “Развитие гетерогенных плазменно-пучковых технологий для объемной модификации и создания новых материалов, экологически чистой энергетики и переработки отходов”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апостолов А.Г.* // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 6. С. 29.
2. *Kitson P.J., Marie G., Francoia J.P. et al.* // Science. 2018. № 359 (6373). P. 314.
3. *Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 47. № 1. P. 209.
4. *Тарасова Н.П., Зайцев В.А., Кузнецов В.А.* // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 4. С. 19.
5. *Мешалкин В.П., Ходченко С.М.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 6. С. 2.
6. *Переславцев А., Воишин С., Артемов А.* Плазменная переработка отходов производства и потребления. London: Lambert Academic Publishing, 2020. 351 p.
7. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Химическая технология. 2021. Т. 22. № 7. С. 294.
8. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Военно-медицинский журнал. 2021. Т. 342. № 4. С. 59.
9. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Экология промышленного производства. 2021. № 3. С. 2.
10. *Артемов А.В., Бульба В.А., Воишин С.А. и др.* // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 6. С. 26.
11. *Артемов А.В., Бульба В.А., Воишин С.А. и др.* // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 6. С. 9.
12. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 1874.
13. *Артемов А.В., Воишин С.А., Переславцев А.В. и др.* // Твердые бытовые отходы. 2018. № 3. С. 39.
14. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Твердые бытовые отходы. 2019. № 11. С. 28.
15. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Вода: химия и экология. 2019. № 1012. С. 114.
16. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Военно-медицинский журнал. 20207. № 4. С. 59.
17. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Экология промышленного производства. 2021. № 3. С. 2.
18. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Вода: химия и экология. 2019. № 10–12. С. 114.
19. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Экология промышленного производства. 2022. № 1. С. 2.
20. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Биотехнология. 2022. № 7. С. 55.
21. *Ducharme Caroline.* Technical and economic analysis of Plasma-assisted Waste-to-Energy processes (Dissertation). Earth Engineering Center. Columbia University. USA. 2010. 79 p.
22. *Qinglin Zhang.* Mathematical modeling of municipal solid waste plasma gasification in a fixed-bed melting reactor (Dissertation). Royal Institute of Technology. Stockholm. Sweden. 2011. 196 p.
23. *Umberto Arena* // Waste Management. 2012. V. 32. P. 625.
24. *Потравный И.М., Баах Д.* // Управленческие науки / Management Science in Russia. 2021. Т. 11. № 3. С. 6.
25. *Привалова Е.И., Мяки-Арвела П., Мурзин Д.Ю. и др.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 5. С. 435.
26. *Смолбоун Э.* // 10 прорывных идей в энергетике на следующие 10 лет. Глобальная энергия. 2021. С. 4.
27. *Артемов А., Переславцев А., Воишин С. и др.* // Русский инженер. 2020. № 4 (69). С. 30.
28. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Экология промышленного производства. 2021. № 2. С. 7.
29. *Мельгунов М.С.* // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8. С. 62.
30. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Воишин С.А. и др.* // Энергия: экономика, техника, экология. 2021. № 6. С. 30.
31. *Журавлев И.Б., Залужный А.А., Птицын П.Б.* Технико-экономические исследования (ТЭИ) по теме приоритетного направления научно-технического развития “Водородная энергетика”. М.: ЦАИР, частное учреждение “Наука и инновации”. 2021. 150 с.
32. *Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., Финк А.В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 54.
33. *Артемов А.В., Переславцев А.В., Крутяков Ю.А. и др.* // Экология и промышленность России. 2011. № 9. С. 20.
34. *Крылов О.В.* // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19.
35. *Tomishige K., Chen Y.-G., Fujimoto K.* // J. Catal. 1999. V. 181. № 1. P. 91.

36. *Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Кутлер В.Д. и др.* Патент РФ 2349380 МПК В01J 37/00, В01J 21/02, В01J 23/705, В01J 23/88, С07С 1/04. Катализатор и способ получения синтез-газа углекислотной конверсией метана., опублик. 20.03.2009. БИ № 8.
37. *Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. №8. С. 1403.
38. *Crisafulli C., Scire S., Minico S.* // Appl. Catal. 2002. № 225. P. 1.
39. *Shested J., Jacobsen C.J., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R.* // J. Catal. 2001. № 201. P. 206.
40. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
41. *Hu Y.H., Ruckenstein E.* // Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 297.
42. *Tomishige K.* // Catal. Today. 2004. № 89. P. 405.
43. *Hao Z., Zhu H.Y., Lu G.Q.* // Appl. Catal. 2003. № 242. P. 275.
44. *Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И. и др.* // Док. РАН. 2014. Т. 459. № 3. С. 309.
45. *Артемов А.В.* // Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 18.
46. *Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 4. С. 150.
47. *Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В. и др.* // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 34.
48. *Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. и др.* Патент РФ 2437741 МПК В22F 9/14, В82В 3/00. Способ получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. опублик. 27.12.2011. БИ № 36.
49. *Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. и др.* Патент РФ 2430999 МПК С25С 7/00, В82В 3/00. Устройство для получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. опублик. 10. № 28. <https://doi.org/10.2011.БИ>
50. *Артемов А.В., Брыкин А.В., Арсеньева Д.Ю.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 11.
51. *Артемов А.В., Брыкин А.В., Кочнев А.М. и др.* Патент РФ на полезную модель 153579 МПК В01J 37/02, В82В 1/00. Установка для получения нагруженных веществами из нанодисперсий тел носителей. опублик. 27.07.2015. БИ № 21.
52. *Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А.* // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 7.
53. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н. и др.* // Докл. РАН. 2015. Т. 462. № 1. С. 58.
54. *Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С. и др.* // Докл. РАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 425.
55. *Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 54.
56. *Крылов О.В.* // Катализ в промышленности. 2007. № 2. С. 13.
57. *Ferreira-Aparicio H., Venito M.J.* // Catal. Rev. 2006. V. 47. P. 491.
58. *Цодиков М.В., Тепляков В.В., Магсумов М.И. и др.* Патент РФ 2325219 МПК В01D 71/02, С01В 3/38. Пористый керамический каталитический модуль и способ получения синтез-газа в его присутствии. опублик. 27.05.2008. БИ № 15.
59. Производство капролактама / Под ред. Овчинникова В.И., Ручинского В.Р. М.: Химия, 1977. С. 118.
60. *Чернышев А.К., Герасименко В.И., Сокол Б.А. и др.* Капролактамы: свойства, производство, применение. М.: ЗАО "МНИК "ИНФОХИМ", 2016. Т. 1. С. 396.
61. *Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В., Шикина Н.В. и др.* Патент РФ 2350386 МПК В01J 23/83, В01J 21/04, В01J 37/02, В01J 37/04, С01В 3/26, С01В 3/38. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа из метана. опублик. 27.03.2009. БИ № 9.
62. *Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А.* // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 4. С. 181.
63. *Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В.* // Катализ в промышленности. 2015. № 4. С. 14.
64. *Брыкин А., Артемов А., Арсеньева Д.* // Современная электроника. 2015. № 2. С. 2.
65. *Артемов А.В., Крутяков Ю.А., Переславцев А.В. и др.* Международная заявка WO 2012/112065 МПК С01В 3/34, В01J 19/08, С01В 3/38. Способ и устройство для получения синтез-газа. дата междуна. публ. 23.08.2012.
66. *Юрьева Т.М., Демешкина Н.П., Хасин А.А. и др.* Патент РФ 2314870 МПК С01В 3/16, В01J 23/86, В01J 37/04. Катализатор паровой конверсии монооксида углерода, способ его приготовления и способ его использования. опублик. 20.01.2008. БИ № 2.
67. *Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Рябов Е.В. и др.* // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55. № 2. С. 43.
68. *Burke L.D., Nugent P.F.* // Gold Bull. 1998. № 31. P. 39.
69. *Lei Y., Cant N.W., Trimm D.L.* // Chem. Eng. J. 2005. V. 114. P. 81.
70. *Liu Q., Ma W., He R., Mu Z.* // Catal. Today. 2005. V. 106. P. 52.
71. *Tida H., Igarashi A.* // Ibid. 2006 V. 303. P. 48.
72. *Patt J., Moon D.J., Philips C. et al.* // Catal. Lett. 2000 V. 65. P. 193.
73. *Крылов О.В.* // Катализ в промышленности. 2004. № 8. С. 48.
74. *Копова З.В., Фирсов О.П., Вейнбендер А.Я. и др.* Патент РФ 2282496 МПК В01J 21/02, В01J 23/80, В01J 37/04. Способ приготовления медьцинк-алюминиевого катализатора (варианты). опублик. 27.08.2006. БИ № 24.
75. *Батенин В.М., Масленников В.М., Штеренберг В.Я. и др.* // Докл. РАН. 2018. Т. 483. № 5. С. 506.
76. *Singh J., Dhar D.W.* // Front. Mar. Sci. 2019. № 6. article № 29.
77. *Zhou W., Wang J., Chen P. et al.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 76. P. 1163.
78. *Варфоломеев С.Д., Вассерман Л.А.* // Биотехнология. 2011. № 2. С. 9.
79. *Vuppaladadiyam A.K., Yao J.G., Florin N. et al.* // Chemsuschem. 2018. V. 11. № 2. P. 334.
80. *Khan M.I., Shin J.H., Kim J.D.* // Microbial Cell Factories. 2018. V. 17. article № 36.
81. *Ahmad M.T., Shariff M., Yusoff F. et al.* // Rev. Aquac. 2020. V. 12. № 1. P. 328.

82. *Saeedi Dehaghani A.H., Pirouzfard V.* // Нефтехимия. 2018. V. 58. № 4. P. 496.
83. *Kwon E.E., Jeon Y.J., Yi H.* // Bioresour. Technol. 2013. V. 129. P. 672.
84. *Fukuda H., Kondo F., Noda H.* // J. Biosci. Bioeng. 2001. V. 92. № 5. P. 405.
85. *Yuzhong L., Cruz-Morales P., Zargar A. et al.* // Cell. 2021. V. 184. № 6. P. 1636.
86. *Rene H.N., Barbosa M.J.* // Science (N.Y.). 2010. V. 329. P. 796.
87. *Voloshin R.A., Rodionova M.V. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 17257.
88. *Rahman M.A., Aziz M.A. et al.* // J. Radiat. Res. Appl. Sci. 2017. V. 10. P. 140.
89. *Селищева С.А., Лебедев М.Ю., Решетников С.И. и др.* // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 63.
90. *Воропаев П.А., Золотарева М.С., Штена О.И. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 7. С. 66.
91. *Цодиков М.В., Яндиева Ф.А., Чистяков А.В. и др.* // Докл. РАН. 2012. Т. 447. № 5. С. 534.
92. *Джабаров Г.В., Биккулова А.И., Воронов М.С. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 12. С. 42.
93. *Козеева И.С., Густякова С.И., Макаров А.А. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 11. С. 19.
94. *Campbell M.N.* // Guelph Eng. J. 2008. № 1. P. 2.
95. *Chisti Y.* // Biotechnol. Adv. 2007. V. 25. P. 294.
96. *Петренко А.В., Макаров В.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 1. С. 21.
97. *Скичко А.С., Лукьянова А.В., Крыцковина Н.Г. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 1. С. 33.
98. *Кулов Н.Н., Гордеев Л.С.* // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.
99. *Болдырева В.Г., Скичко А.С.* // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 11. С. 20.
100. *Аркадьева И.Н., Скичко А.С.* // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 1. С. 12.
101. *Лелеков А.С., Тренкеншу Р.П.* // Математическая биология и биоинформатика. 2020. Т. 15. № 2. С. 158.
102. *Лелеков А.С., Тренкеншу Р.П.* // Математическая биология и биоинформатика. 2021. Т. 16. № 1. С. 101.
103. *Зорин В.В., Петухова Н.И., Шахматов Р.Н.* // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55. № 1. С. 77.
104. *Плетнев М.Ю.* // Биотехнология. 2009. № 1. С. 3.
105. *Mufrodi Z., Rochmadi S., Budiman A.* // Int. J. Chem. 2012. V. 4. № 2. P. 101.
106. *Mufrodi Z., Sutijan R., Budiman A.* // Eng. J. 2013. V. 18. № 2. P. 29.
107. *Печенев Ю.Г., Савинова М.А., Анкудимов В.А. и др.* Патент РФ 2047596 МПК С07С 69/18, С07С 67/08. Способ получения триацетина. опубл. 10.11.1995.
108. *Bremus N., Dieckelmann G., Jeromin L. Et al.* Патент США 4381407 МПКС07С 69/18, С07С 67/08. Process for the continuous production of triacetin. опубл. 26.04.1983.
109. *Khayoon M.S., Triwahyono S., Hameed B.H., Jalil A.A.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 243. P. 473.
110. *Khayoon M.S., Hameed B.H.* // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 9229.
111. *Kotbagi T.V., Pandhare S.L., Dongare M.K., Umbarkar S.B.* // J. Environ. Anal. Chem. 2015. № 2. P. 2380.
112. *Rfle S., Armbruster U., Umbarkar S. et al.* 10-th Green Chemistry Conference. Barselona. Spain. 2013.
113. *Печенев Ю.Г., Савинова М.А., Анкудимов В.А. и др.* Патент РФ 2047596 МПК С07С 69/18, С07С 67/08. Способ получения триацетина. опубл. 10.11.1995.
114. *Bremus N., Dieckelmann G., Jeromin L. et al.* Патент США 4381407 МПКС07С 69/18, С07С 67/08. Process for the continuous production of triacetin. опубл. 26.04.1983.
115. *Hersecki Z., Marton G.* // Proc. 10-th Intern. Conf. Environ. Sci. Tech. Greece. 2007. P. B-284.
116. *Adhikarri S., Fernando S.D., Haryanto A.* // Renew. Energy. 2009. V. 33. P. 109.
117. *Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С. и др.* // Катализ в промышленности. 2017. № 2. С. 102.
118. *Сунпун В., Панн Ч.* // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 7.
119. *Mota C.J.A., da Silva C.X.A., Rosenbach N. et al.* // Energy Fuels. 2010. № 10. P. 2733.
120. *Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Усачев С.В. и др.* // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 39.
121. *Королев Ю.А., Грейш А.А., Козлова Л.М., Кустов Л.М.* // Катализ в промышленности. 2010. № 4. С. 34.
122. *Королев Ю.А., Грейш А.А., Козлова Л.М. и др.* // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 63.
123. *Штанковиак Ф., Франке О.* Патент РФ 2436761 МПК С07С 31/20, С07С 29/60. Способ получения 1,2-пропандиола гидрогенолизом глицерина. опубл. 20.12.2011. БИ 35.
124. *Штанковиак А., Франке О.* Патент РФ 2439047 МПК С07С 31/20, С07С 29/60. Способ получения 1,2-пропандиола гидрогенолизом глицерина. опубл. 10.01.2012. БИ 1.
125. *Меньщиков В.А., Ачильдиев Е.Р., Семенов И.П.* Патент РФ 2663419 МПК С07С 29/60, С07С 31/20, С07С 29/60. Способ получения 1,2-пропандиола из глицерина. опубл. 06.08.2018. БИ 22.
126. *Михайлов Ю.М., Кустов Л.М., Алешин В.В. и др.* // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 73.
127. *Dmitriev G., Zaveskin L.* // Chem. Eng. Trans. 2011. V. 24. Pt. 1. P. 43.
128. *Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н.* // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 3. С. 8.
129. *Самойлов В.О., Рамазанов Д.Н., Нехаев А.И., Максимов А.А.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 144.
130. *Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Трипольская Т.А. и др.* // Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 7.