

## Гідротермальна газифікація лігноцелюлозної біомаси до газової сировини для виробництва моторних палив II покоління

Р.В. Корж

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-04-95

Огляд присвячено дослідженню першої стадії газифікації лігноцелюлозної біомаси у рідкі моторні палива II покоління або їх компоненти. Наведено характеристику лігноцелюлозної біомаси, розглянуто загальні питання традиційних процесів газифікації на прикладі вугілля та інноваційних гідротермальних пілотних технологій на прикладі біомаси, досягнення лабораторних досліджень перетворення модельних сполук біомаси, оцінено перспективність, переваги й недоліки гідротермальної газифікації лігноцелюлозної біомаси з метою отримання воденьвмісної газової сировини для виробництва моторних палив.

У XX ст. дослідження були спрямовані на розвиток нафтопереробної, нафтохімічної та хімічної промисловості на основі відносно дешевої і доступної викопної сировини типу нафти, вугілля, природного газу, з яких досі виробляють моторне паливо, хімічні продукти тонкого органічного синтезу, фармацевтичні препарати, детергенти, синтетичні волокна, пластичні маси, пестициди, добрива, мастила, розчинники, віск, кокс, асфальти тощо [1, 2]. Однак нині таке використання викопних палив вже розглядають як необґрунтоване, нерациональне та сумнівне з погляду економічної, екологічної та природоохоронної доцільності [3]. Спалювання викопних палив значно підвищує рівень  $\text{CO}_2$  в атмосфері, що безпосередньо спричинює глобальне потепління, яке спостерігають останніми десятиліттями [4]. Показано [5], що 98 % викидів оксидів вуглецю припадає саме на згоряння викопного палива. Шкідливий вплив парникових газів на навколишнє середовище і зменшення запасів нафти змушують сучасне суспільство звернутись до раціональних і екологічно безпечних джерел енергії для індустріального господарства. Створення технологій отримання такої енергії належить до пріоритетів “sustainable chemistry (technology)” – “хімії (технології) в інтересах стійкого розвитку” [6–8].

У поняття “стійкий розвиток” і “технологія в інтересах стійкого розвитку” покладено ідею заміни викопних ресурсів на відновлювані. Типовим прикладом відновлюваних ресурсів є численна біомаса. У світовому масштабі зі 150 Гт рослинної біомаси можна отримати  $1,08 \cdot 10^{10}$  ГДж енергії [9]. Біомасу як джерело енергії можна використовувати протягом тривалого терміну, допоки вона буде відновлюватись. Нині біомаса забезпечує близько 12 % світових енергетичних потужностей, зокрема для деяких країн вона становить 40–50 % [10].

Енергія біомаси або органічних відходів допоможе

як знизити залежність суспільства від викопної вуглецевої сировини, так і послабити процес глобального потепління. Останнє досягається за рахунок того, що в результаті спалювання палива рослинного походження в атмосферу надходить той самий рівень  $\text{CO}_2$ , що був засвоєний рослиною із атмосфери в процесі фотосинтезу [11, 12]. Суттєвою перевагою біомаси як джерела моторних палив є незначний вміст сірки, азоту і золи, що дає нижчі викиди оксидів сірки і азоту та сажі порівняно з викопними видами палив.

Основним недоліком нинішніх виробництв енергії з біомаси є їх низька ефективність. ККД використання біомаси для теплової переробки або опалювання становить від 10 до 30 % [13]. Ефективнішими шляхами утилізації біомаси може бути її конверсія в електроенергію, водень і газоподібні та рідкі продукти різного призначення. Зокрема, відомо, що біомаса може бути перетворена на рідкі палива трьома основними шляхами (рис. 1): 1) гідролізом до водорозчинних цукрів і лігніну з наступними ферментацією, дегідратацією, водно-фазовим риформінгом чи ушляхетнюванням; 2) піролізом або зрідженням з наступним дегідруванням або ушляхетнюванням; 3) газифікацією для отримання синтез-газу з наступним синтезом алканів, метанолу або водню [14].

До першої групи технологій належать прямий і непрямої біофотоліз, фотоферментація, біокаталіз і біопіроліз, ферментація компонентів рослинних цукрів і крохмалю до спиртів і продуктів їх перетворення як компонентів бензинів [15–20]. Ці процеси добре досліджено і впроваджено в промисловість. Серед продуктів бродіння біопалива та їх похідних на Заході у складі високооктанових бензинів нині широко використовують лише етанол (до 5 %) і трет-етиловий етер (до 15 %) [21]. Недоліком процесів бродіння є те, що сировиною для них є кінцевий рослинний продукт (маса плодів або олія відповідно).

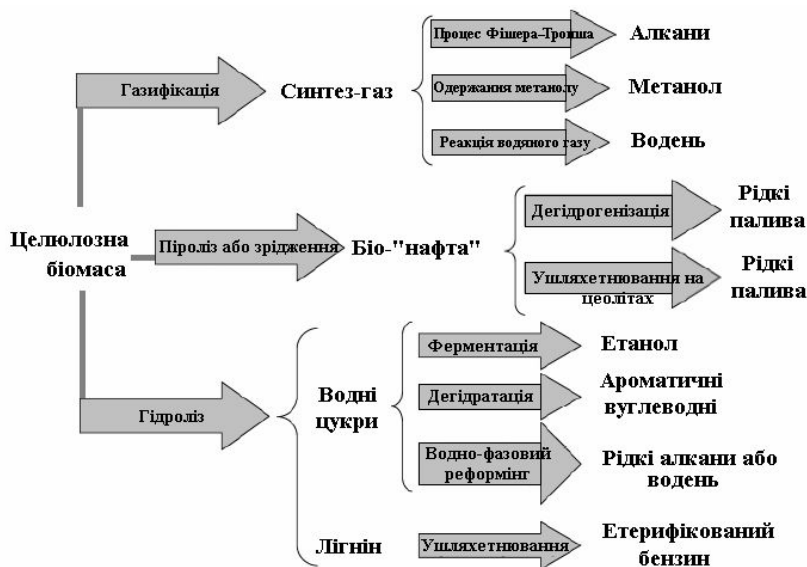


Рис. 1. Шляхи переробки лігноцелюлозної біомаси на моторні палива [14]

Другу групу технологій представлено переестерифікацією олії до дизельного палива і гліцерину [22, 23]; піролізом [24–29] і каталітичним крекінгом [24, 26, 30] біомаси (деревина, солома, рослинні рештки). Світовим лідером з виробництва і споживання продуктів переестерифікації олії є Євросоюз, де побудовано понад 40 заводів з виробництва біодизельного палива як у чистому вигляді, так і в ролі добавок (5–35 %) до традиційного дизельного палива [31–33]. Недоліком процесу переестерифікації є, як і у випадку бродіння, використання як сировини корисного кінцевого рослинного продукту. Палива, отримані із харчової сировини за технологіями бродіння і переестерифікації, належать до палив I покоління. Їх отримання і застосування виправдовується в перехідні періоди для подолання енергетичних криз, циклічність яких пов'язана як із вичерпністю викопних палив, так і з фінансовими “іграми” світової економіки.

Перспективнішими і економічно виправданими для застосування за звичайних економічних умов є палива II покоління. Вони є наступним шаблоном розвитку галузі переробки біологічної сировини, який передбачає включення нехарчових сировинних джерел типу лігноцелюлози, відходів виробництва, сільського господарства, енергетичних аграрних культур, соломи тощо. До основних видів біопалива II покоління належать біоетанол (із целюлози), біодизель (вироблений за методом Фішера–Тропша), біометанол, біометил-трет-бутиловий і біоетил-трет-бутиловий етери, біодиметил-етер (біоДМЕ), біоводень, біосинтез-газ. Біопалива II покоління отримують термхімічним або біохімічним шляхом. Біохімічна переробка біомаси не є предметом цієї роботи і тому її характеристика не наводиться. До термхімічної переробки відносять процеси піролізу, каталітичного крекінгу і газифікації.

Біопіролізом і каталітичним крекінгом можна пере-

робляти не лише лігноцелюлозну біомасу, а й промислові та муніципальні відходи, що є безперечною перевагою цих технологій. Піроліз розглядають як технологію термхімічного розкладання органічних сполук без доступу кисню [25, 34]. Здійснюють піроліз, як правило, за температур 500–800 °C у вакуумованому реакторі. Первинними продуктами піролізу є рідина (“біонафта” з теплою згорання 20 000 – 25 000 кДж/кг), тверда вуглиста речовина (30 000 кДж/кг) і гази різного складу (15 000 – 22 000 кДж/м<sup>3</sup>), вторинними – енергія, паливо і хімічні продукти [35]. Вихід рідини (використовують як котельне паливо з температурою спалаху у відкритому тиглі 50–100 °C) може досягати 80 % маси сухої сировини. Вихід твердого продукту (побутове використання в камінах) досягає 30–35 % маси сухої

сировини під час карбонізації і повільного піролізу. Недоліком процесу є висока вартість обладнання і трудомісткість, а відповідно, і висока собівартість кінцевої продукції, що зумовило непопулярність багатотоннажного виробництва продукції за даною технологією. Застосування каталізаторів у процесі крекінгу дає змогу підвищити питомий вихід палива порівняно з піролізом, переестерифікацією або бродінням, а питоме споживання енергії значно знизити. Серед інших процесів виробництва біогенного палива каталітичний крекінг відрізняється високою загальною рентабельністю: ККД процесу перевищує 70 % [36], а витрати каталізатора становлять 1–2 % вихідної біомаси.

Зростаючим останніми роками інтерес до процесів третьої групи (рис. 1) зумовлений перспективами отримання на першій стадії цінної сировини для хімічної та нафтохімічної промисловості – біосинтез-газу. На другій стадії його можна перетворювати на біометанол та/або спирти C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, біоДМЕ, а через нього за потреби – на високоякісний бензин або прямо у бензинове і дизельне паливо за методом Фішера–Тропша [24, 26, 34]. Показано перспективність процесів газифікації біомаси з наступним очищенням для цільового отримання водню (біоводню) [37–39].

Дану роботу присвячено дослідженню першої стадії газифікації двостадійної термхімічної переробки лігноцелюлозної біомаси у рідкі моторні палива II покоління або їх компоненти. Аналіз включає характеристику лігноцелюлозної біомаси, обговорення загальних питань традиційних процесів газифікації на прикладі вугілля та інноваційних пілотних технологій на прикладі біомаси, досягнення лабораторних досліджень на прикладі модельних сполук біомаси, а також оцінку перспективності, переваг і недоліків гідротермальної газифікації біомаси для отримання воденьвмісної газової сировини для виробництва моторних палив.

## Хімічний склад рослинної біомаси і теплотехнічні характеристики відомих палив [46, 47]

Паливна сировина	Масова частка, %			Теплотворна здатність, кДж/кг
	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін	
Хлібні злаки	35	28	16-21	17 600
Сорго цукрове	27	25	11	15 400
Макуха цукрового буряку	32–48	19–24	23–32	18 100
Тверда деревина	45	30	20	20 500
М'яка деревина	42	21	26	19 600
Тополя гібридна	42–56	18–25	21–23	19 000
Просо	44–51	42–50	13–20	18 300
Міскантус	44	24	4–17	17 100–19 400
Торф	2,4–7,3		7,4–12,3	8 100–15 000
Вугілля (лігнітове, суббітумінозне, буре)	Вільна целюлоза відсутня			14 700–19 000
Вугілля (бітумінозне, деревне, кам'яне, антрацити)	Не застосовують			27 000–31 000
Дизельне паливо	Те саме			42 700
Бензин	“ “			42 000–44 000

## Хімія біомаси

Біомаса – це збірний термін для відновлюваних за короткий термін органічних матеріалів [40]. Ресурси біомаси умовно поділяють на чотири основні категорії [13, 41, 42]:

1. Культури, вирощені для енергетичних потреб: вершки (верхівки) рослинних, деревних і технічних сільськогосподарських культур, водних рослин і водоростей. Відходи та рештки лісового господарства: відходи деревообробних підприємств, рештки лісозаготівлі, дерев і кущів (64 %).

2. Рослинні і тваринні сільськогосподарські рештки і відходи, відходи харчової промисловості (5 %).

3. Промислові та муніципальні рештки (29 %): тверді відходи міст, гуща стічних вод і промислові стоки для енергетичних потреб;

4. Гази органічних відходів (5 %).

Об'єктом аналізу представленої роботи є перша із перелічених категорій, а саме лігноцелюлозна цільова і відхідна біомаса, оскільки саме вона складає “лівову” частку ресурсів біомаси.

Загалом біомаса визначається як будь-який вуглеводневий матеріал, що складається в основному із вуглецю, водню, кисню, азоту. Результати елементного аналізу свідчать, що вміст вуглецю, наприклад, у сухій деревині становить 52 %, водню – 6,3, кисню – 45, азоту – 0,4 % [43]. За даними технічного аналізу, деревина і кора дерев містить 80 і 74,7 % легких речовин, 19,4 і 24,0 % фіксованого вуглецю, 0,65 і 1,3 % золи відповідно [10, 44].

Біомаса рослинного походження складається із целюлози, геміцелюлози, лігніну, екстрактів, ліпідів, біл-

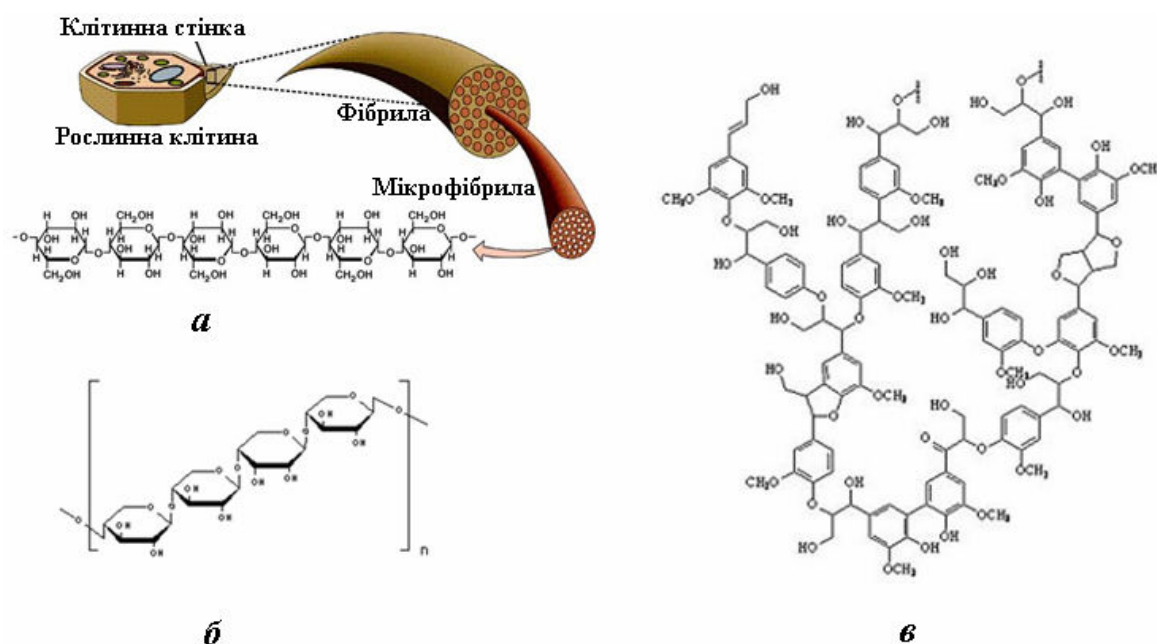


Рис. 2. Хімічна структура целюлози і формування з неї фібрил клітинної стінки (а); фрагмент структури геміцелюлози (б) і лігнінової матриці (в)

ків, простих цукрів, крохмалю, води, вуглеводнів, золи та інших компонентів. Основою біомаси стовбурів, листя і кори є три полімери: целюлоза ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>, геміцелюлоза типу ксилану ( $C_5H_8O_4$ )<sub>m</sub> і лігнін [ $(C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7})$ ]<sub>n</sub>. Співвідношення цих компонентів варіює залежно від сорту рослини – виявлено певні відмінності між твердими та м'якими породами дерев (таблиця). Тверда листопадна деревина має вищий вміст целюлози, геміцелюлози та екстрагентів порівняно з м'якою, яка має вищий вміст лігніну. В середньому деревина твердих порід містить близько 43–47 % целюлози, 16–24 % лігніну, 25–35 % геміцелюлози, 2–8 % екстрагентів. Деревина м'яких порід – близько 40–44 % целюлози, 25–31 % лігніну, 25–29 % геміцелюлози, 1–5 % екстрагентів [45].

*Целюлоза* як типовий компонент рослин у великій кількості може надходити на переробку у вигляді різних форм побутових і промислових відходів. Це – чистий гомополісахарид, що складається із β-D-глюкопіранозних кілець, поєднаних між собою через (1–4)-глікозидні зв'язки (рис. 2, а) [48, 49]. Основний повторюваний елемент полімеру целюлози – целобіозний фрагмент – складається з двох ангідридів глюкози. Формування внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між ОН-групами відбувається в межах одного целюлозного ланцюга, а міжмолекулярних – в межах оточуючих ланцюгів; ланцюги розміщуються паралельно і формують кристалічну надмолекулярну структуру. Пучок лінійних целюлозних ланцюгів у поздовжньому напрямку формує мікрофібрилу, яка орієнтується у структурі клітинної стінки (рис. 2, а [49]). Целюлоза нерозчинна в більшості розчинників і важко піддається кислотному та ензимному гідролізу [49–51].

*Геміцелюлоза* (рис. 2, б) – другий за вмістом компонент деревини. Вона є сумішшю різних полімерних полісахаридів типу глюкози, маннози, галактози, ксилози, арабінози і залишків 4-*o*-метилглюкуронової та галактуронової кислот [52, 53]. Кількість повторюваних цукрових мономерів геміцелюлоз становить близько 150 на відміну від 5 000–10 000 мономерів у ланцюзі целюлози [52]. Середня молекулярна маса геміцелюлоз менша за відповідні значення для целюлози [54]. На відміну від целюлози геміцелюлози гідролізуються доволі легко [49–51].

Легкорозчинними сполуками, що не входять до нероздільної частини структури лігноцелюлозної біомаси, є екстрагенти. Типові їх представники – крохмаль, терпени і терпеноїди. Вони розчиняються у гарячій і холодній воді, ефірах, метанолі і можуть містити різні типи вуглеводів типу цукрози і амілози. Неосновні компоненти біомаси представлено також тригліциеридами, алкалоїдами, пігментами, смолами, стироллами, воском.

*Лігнін* є ароматичним полімером, який складається із первинних сирингіл-, гваяцил- і *p*-гідроксифенолпропанових прекурсорів, з'єднаних один з одним сіт-

кою зв'язків у складну матрицю (рис. 2, в) [55]. До її складу входять різноманітні функціональні групи типу гідроксильних, метоксильних і карбонільних, які надають макромолекулі лігніну високу полярність [56]. М'яка деревина, як правило, містить більше лігніну, ніж тверда [57].

*Зола* біомаси поділяється на внутрішню, яка міститься в деревній речовині, і зовнішню, яка попадає в паливо під час заготівлі, зберігання і транспортування. Залежно від виду зола має різну плавкість в процесі нагрівання до високої температури. Легкотопкою називають золу, яка має температуру рідинотопкого стану нижче за 1350 °С. Середньотопка зола починає плавитись в межах 1350–1450 °С. Для важкотопкої золи ця температура становить понад 1450 °С.

Внутрішня зола деревини є важкотопкою, а зовнішня – легкотопкою. Вміст внутрішньої золи стовбурової деревини становить від 0,2 до 1,17 %, золи деревинної кори – від 0,5 до 8 %, листя – близько 3,5 %, зольність соломи дорівнює 4,5–6,5 % [58]. Склад золи на прикладі золи міскантуса і тростини звичайної має такий вигляд, мас. частка, %: SiO<sub>2</sub> – 47,6–77,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,57–4,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,29–2,4; CaO – 3,0–12,9; MgO – 1,22–3,8; K<sub>2</sub>O – 2,35–15,8; Na<sub>2</sub>O – 0,4–3,19; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,17–0,3 [59].

Аналіз теплотворної здатності біомаси (таблиця) свідчить, що теплотехнічні характеристики енергетичних культур практично не залежать від породного складу та місця їх проростання, виходячи із розуміння того, що, наприклад, міскантус китайський родом із тропічних, субтропічних і теплопомірних зон Азії, Африки і Австралії має теплотворну здатність на рівні хлібних злаків, вирощених будь-де; вища теплотворна здатність торфів достатньо близька до значень сорго цукрового, хоча ареали їх поширення збігаються мало. Умовний поділ деревини на тверду (як правило, листопадні дерева) і м'яку (хвойні) та неоднозначність даних щодо теплоти згоряння рослин, за свідченнями різних авторів, не дає можливості чітко поділити рослинну біомасу за теплотворною здатністю. Зокрема, теплота згоряння тополі гібридної (типова листопадна рослина), за даними праці [46], ближча за значенням до теплотворної здатності м'якої деревини, а не твердої – відповідні дані наведено у таблиці, згідно з працею [47]. Ці теплоти згоряння біомаси (нижча теплота – 15 400 кДж/кг, вища – 20 500 кДж/кг, середня ~ 18 333 кДж/кг) досить близькі до відповідних даних для торфу (вища теплота згоряння 15 000 кДж/кг близька до відповідних даних щодо сорго цукрового) і бурого вугілля (значення ~ 19 000 кДж/кг зівставимо із середньою теплотою для біомаси), які є похідними біомаси і найближчими за складом до неї. Принципова відмінність хімічного складу біомаси і вугілля полягає у різному відношенні водень/вуглець і кисень/вуглець (рис. 3). Відношення Н/С для вугілля становить близько 0,7, для біомаси – 1,4, відношення О/С досягає для вугілля

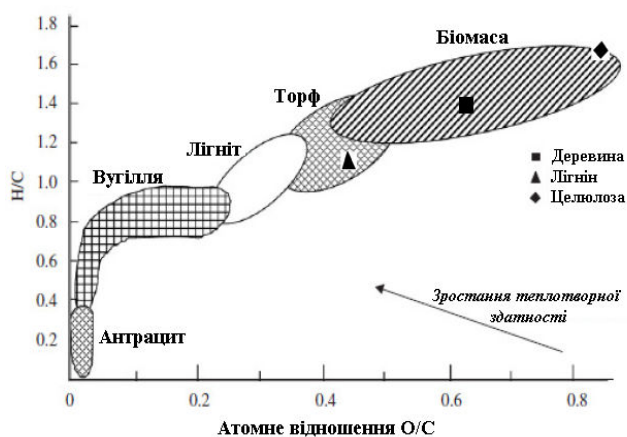


Рис. 3. Діаграма ван Кревелена для різних видів твердого палива [60]

0,2 і для біомаси – 0,8 [60].

Висновок про певну схожість лігноцелюлозної біомаси, торфу і вугілля дає можливість передбачити подібність їх поведінки у процесах газифікації.

### Газифікація біомаси

Газифікація є процесом часткового окиснення вихідної сировини з повним переведенням твердої сировини в генераторний газ або синтез-газ. Отриманий газ складається з монооксиду вуглецю, водню, діоксиду вуглецю, легких вуглеводнів (метан, етан), парів води, азоту в різних співвідношеннях [61, 62]. У результаті реакції утворюються також смоли, частки деревного вугілля і золи. Співвідношення компонентів газової фази, вміст твердих залишків залежать від температури, середовища перебігу реакції й газифікуючого агента.

Типовими прикладами процесів газифікації є піроліз, парціальне окиснення і парова газифікація. Піроліз відрізняється від двох останніх процесів тим, що термічне розкладання сировини здійснюється за відсутності газифікуючого агента. У процесах в ролі газифікуючих агентів використовують повітря, кисень, водяну пару, діоксид вуглецю або їх суміші [63, 64]. Робоча температура традиційних газифікаторів дорівнює 750–1400 °C [65]. ККД процесу газифікації становить близько 80 %. Газифікація має суттєві переваги над прямим спалюванням вихідної біомаси завдяки тому, що дає змогу легше забезпечити повноту і екологічність згоряння сировини, а також надає більші можливості регулювання процесом [66].

### Традиційні процеси газифікації

Хронологічно першими було розроблено і впроваджено у промисловість процеси газифікації не відновлюваної біомаси, а викопного вугілля різних сортів. І лише відносно недавно принципи газифікації вугілля перенесено на розробку технологій газифікації біомаси.

Відомо понад 60 процесів газифікації вугілля, однак у промисловому масштабі реалізовано лише такі: газифікація в рухомому шарі (процес фірми “Lurgi”), у псевдозрідженому шарі (процес фірми “Winkler”) і в

завислому потоці газифікуючого агента (процес компанії “Koppers–Totzek”) [67], а також газифікація водовугільних суспензій [68].

За технологією фірми “Lurgi” (принципову схему газифікатора наведено на рис. 4, А) газифікацію вугілля здійснюють в низхідному щільному шарі під тиском 2–3 МПа при 450–600 °C з використанням водяної пари і кисню [69–71]. Ступінь газифікації досягає 99 %. Процес вдосконалювався в напрямі розробки конструкції генераторів з рідким шлаковидаленням і підвищенням робочого тиску до 8–10 МПа. Основна перевага процесу полягає у його гнучкості і можливості забезпечення кращих технологічних умов, що дає змогу скоротити витрати кисню; недоліки – в утворенні смол і фенолів, які ускладнюють технологічну схему, а також у необхідності застосування лише грудкового вугілля. ККД газифікації – 75–80 %.

Процес газифікації фірми “Winkler” (принципову схему газифікатора наведено на рис. 4, Б) здійснюють у псевдозрідженому шарі при 800–1100 °C і тискові, близькому до атмосферного [72–74]. Ступінь газифікації вугілля (лігніт, буре, кам’яне, буровугільний кокс, напівкокс) досягає 90 %. Вдосконалення процесу йшло в напрямі підвищення тиску і температури газифікації, що дає змогу знизити витрати кисню і зменшити утворення побічних продуктів. Основна перевага процесу полягає в тому, що до вугілля можна добавляти рідкі вуглеводні, а в самому процесі не утворюються рідкі побічні продукти; недоліки – необхідність осушування вугілля, значне винесення палива, обмеженість за температурою (зола не повинна розм’якшуватись). ККД газифікації – 58–65 %.

Реактор із псевдозрідженим шаром каталізатора застосовують у процесі компанії “Exxon”, спрямованому

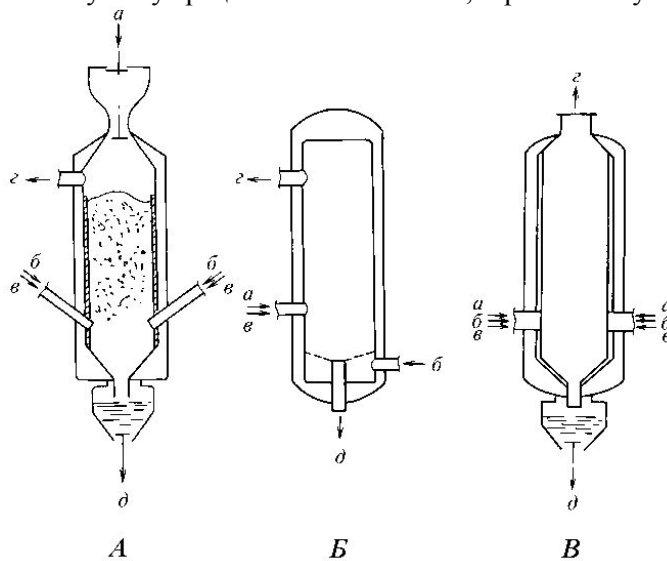
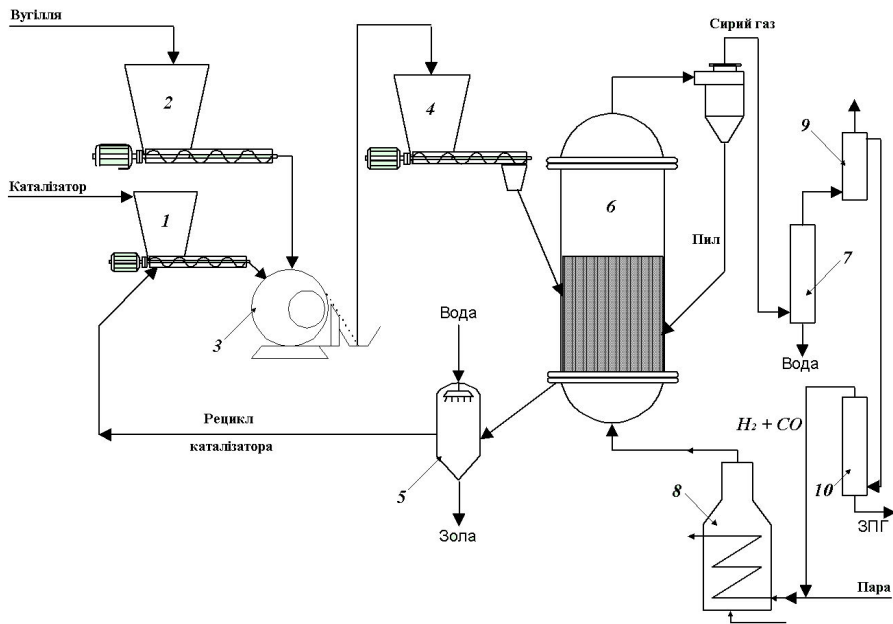


Рис. 4. Принципові схеми газифікаторів за технологіями: А – фірми “Lurgi” (у стаціонарному шарі); Б – фірми “Winkler” (в киплячому шарі); В – компанії “Koppers–Totzek” (в супутньому потоці): а – вугілля; б – повітря або кисень; в – пара; з – генераторний газ; д – зола або рідкий шлак [74]



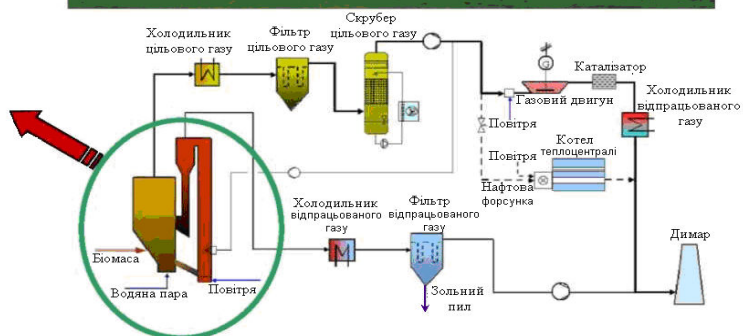
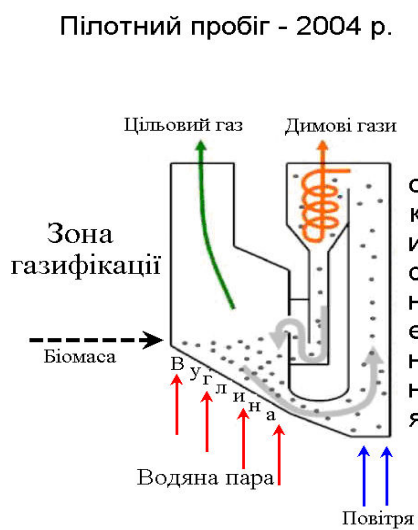
**Рис. 5.** Газифікація вугілля за технологією компанії “Еххон” [68]: 1 – катализатор; 2–4 – бункери; 5 – зола + катализатор; 6 – реактор; 7 – холодильник; 8 – підігрівач; 9 – відмивання кислих газів; 10 – низькотемпературне відокремлення

на цільове отримання із вугілля метану (схему подано на рис. 5). Сировину просочують катализатором ( $K_2CO_3$ , 20 % маси вугілля) і вводять до реактора, куди подають водяну пару і гарячий газ [68, 75]. Процес реалізують при 650–750 °С під тиском від 0,7 до 7,0 МПа. Ступінь конверсії вугілля становить 80–95 %, водяної пари – 40–60 %.

Процес у псевдозрідженому шарі з циркуляцією (модифікація технології фірми “Winkler”) запущений консорціумом “Renewable Energy Network” в м. Гьоссінг (Австрія, будівництво у 2000–2004 рр.) для газифікації саме біомаси, а не вугілля [76]. Установа (рис.

б), яка складається із системи подачі біомаси, газифікатора, холодильників, фільтрів і скрубберів цільового і димових газів, характеризується ККД 81,5 %.

Процес компанії “Koppers-Totzek” є практично єдиним способом газифікації пилоподібного вугілля за атмосферного або дещо підвищеного (до 0,2 МПа) тиску [72, 77]. Принципову схему газифікатора, створеного за цією технологією, наведено на рис. 4, В. Газифікація відбувається шляхом прямоточного контактування сировини з киснем і водяною парою при 1500–2000 °С. Основна перевага технології полягає у відсутності побічних продуктів, крім шлаку і сірки, різнома-



**Рис. 6.** Принципова схема установки газифікації біомаси консорціуму RENET (Австрія) [76]

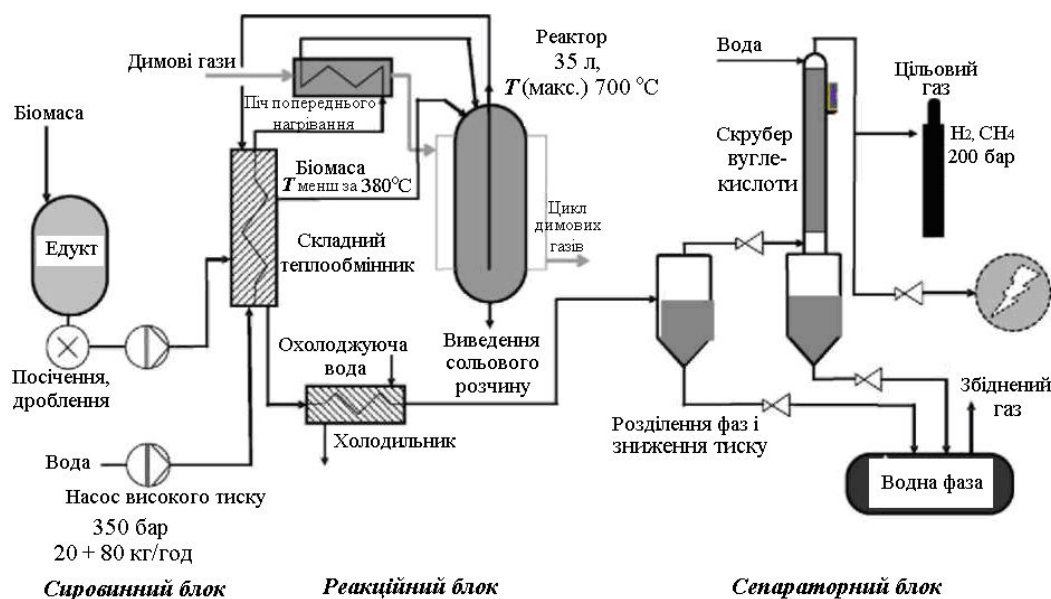


Рис. 7. Схема стенової установки "Verena" [87]

нітності використаної сировини, легкого керування вмістом  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ . Її недоліки – необхідність кисневого заводу, висока температура (до  $1650^\circ\text{C}$ ). ККД газифікації – 69–75 %.

Таким чином, традиційні процеси передбачають термохімічну газифікацію вуглецевої викопної або відновлюваної сировини водяною парою і окисником (киснем або повітрям) за умов високих температур у газогенераторах різних типів. Знизити робочу температуру до  $550\text{--}800^\circ\text{C}$  і підвищити загальну конверсію біомаси і вміст цільових продуктів ( $\text{H}_2$ , синтез-газу) у кінцевому продукті дає змогу застосувати каталізatori.

Використання лігноцелюлозної біомаси порівняно з вугіллям знижує робочу температуру традиційних процесів газифікації з газифікуючими агентами типу кисню і повітря на  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ . Проте ефективність цих процесів сильно знижується за рахунок високої вологості біомаси (часто мас. частка до 80 %). Ефективне здійснення таких процесів потребує додаткової стадії досить глибокого осушування вихідної сировини.

#### Гідротермальна газифікація біовідновлюваної сировини

Необхідності такого осушування позбавлені процеси газифікації водяною парою, в яких можна переробляти вихідну сировину з масовою часткою води до 80 %. Перспективність гідротермальної газифікації посилюється тим, що донором водню і кисню для вугільної і рослинної маси є вода – найдешевший і екологічно чистий енергоносіє [78]. "Друге дихання" технології парової газифікації відкрилось з початком досліджень властивостей води у суб- і надкритичному стані, які стають визначальними у механізмі перебігу реакцій газифікації. Перспективність парової газифікації визначається також замкненістю процесу й можливістю виділення і консервування рідкого  $\text{CO}_2$ , пошуку нових факторів впливу як на активні центри (перешко-

джання дезактивації, структурування активних центрів), так і на механізм реакцій процесу газифікації [79].

Перевагою гідротермальних процесів є достатньо високі виходи газів за низького смоло- і коксоутворення. Зниження температури субкритичних процесів в присутності каталізаторів дає змогу значного зниження капітальних витрат. Іншою вигодою гідротермального процесу є вказана можливість конвертувати відновлювану сировину з високим вмістом вологи (масова частка більше 80 %). На відміну від процесів "сухого" конвертування, гідротермальна газифікація не потребує попереднього осушування сировини. Переважне утворення за умов знижених температур діоксиду вуглецю, розчинного у воді, на відміну від високотемпературного формування монооксиду вуглецю, дозволяє легко відокремлювати його від продуктів і знизити витрати на додаткове стиснення у процесі видалення  $\text{CO}$ .

Залежно від умов реакції і складу цільових продуктів парова газифікація біомаси поділяється на три основних типи [79]:

I – *водно-фазний риформінг*, який передбачає газифікацію сполук біомаси (глюкоза, сорбітол, гліцерол, метанол, гліколь) в діапазоні  $215\text{--}265^\circ\text{C}$ , в основному до водню і діоксиду вуглецю в присутності твердих каталізаторів (Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir) [80–82];

II – *каталітична близькокритична газифікація до метану* (близько  $350^\circ\text{C}$  у рідкій фазі або майже  $400^\circ\text{C}$  у надкритичному стані). Біомаса чи органічні сполуки газифікуються в основному до метану і діоксиду вуглецю в присутності добавлених твердих каталізаторів [81, 83];

III – *газифікація у надкритичній воді*: біомаса або органічні сполуки газифікуються здебільшого до водню і діоксиду вуглецю без каталізаторів або в присутності вуглецю чи інших твердих каталізаторів [81, 84–86].

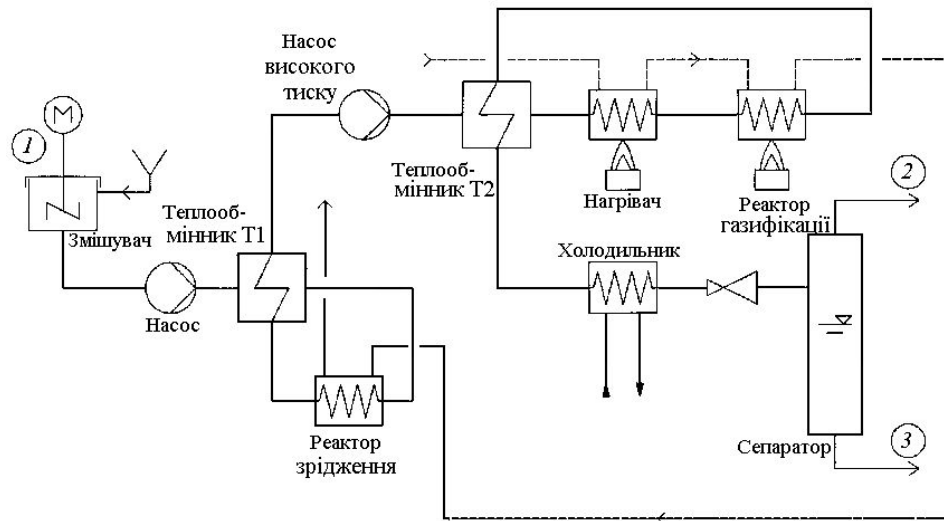


Рис. 8. Схема пілотної установки газифікації у надкритичній воді із суспендованим вуглецевим катализатором [97]: М – мішалка; 1 – водна суспензія курячого посліду із вуглецевим катализатором; 2 – газовий продукт; 3 – рідка і тверда фази

Найважливішою проблемою гідротермальної конверсії є необхідність витрат на нагрівання значної кількості води. Це означає, що у процес повинен бути включений теплообмінник, ефективність якого буде визначальною в енергетичній ефективності процесу в цілому. Іншою вадою гідротермальних процесів з економічного погляду є значні капітальні витрати на забезпечення високого тиску в комбінації з підвищеними температурами.

Процеси газифікації типу I ще знаходяться на стадії лабораторних розробок; прикладом газифікації типу II є охарактеризований вище процес компанії “Еххон” (рис. 5). Процеси типу III представлено установками дослідницької групи Дослідного Центру Карлсруе (Німеччина) під фірмовою назвою “Verena” (рис. 7). У Карлсруе побудовано установку гідротермальної газифікації біомаси продуктивністю 100 кг/год суспензії (мас. частка сухої речовини – до 20 %) [87]. Максимальні температура і тиск становлять 700 °C і 35 МПа відповідно. Після реакції суміш продуктів охолоджується у теплообміннику і додатковому холодильнику. Газова фаза відокремлюється від рідкої ще під тиском. У цьому випадку велика частина CO<sub>2</sub> залишається розчиненою у водній фазі. Воденьвмісний газ очищують від CO<sub>2</sub> у скрубєрі. Водну фазу доводять до нормального тиску з одночасним вивільненням CO<sub>2</sub> [87–90].

#### Лабораторні дослідження парової газифікації модельних сполук біомаси

З термодинамічного погляду, за умов воднофазового риформінгу (тип I) (за відносно низьких температур до 300 °C) основним продуктом процесу є метан, крім випадків подачі в реактор дуже низької концентрації вихідної сировини (нижче за 10 %) [91]. Виконаними каталітичними дослідженнями показано, що в присутності катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кисневмісні сполуки біомаси в дуже низьких концентраціях (масова час-

тка близько 1 %) перетворювались на газ з високим вмістом водню [81, 84]. Різні катализатори, досліджені в газифікації етиленгліколю, поділились у такій послідовності (210 °C, повна газифікація вуглецю відносно кількості каталітичного металу): Ru >> Pt > Rh ~ Ni > Pd [84].

Згідно з термодинамічними розрахунками, вихід метану буде вищим у процесі газифікації близько критичної точки (тип II, 374 °C, 22,1 МПа). Сприятливим для виходу метану є масова частка сухої речовини 10–20 % [81]. Логічним є застосування у процесі газифікації катализаторів гідрогенізації типу нікелю, платини або паладію, запропоноване у праці [92], оскільки отримання метану із вуглецевих сполук за своє суттю є їх гідруванням.

У ранніх роботах M. Modell [93] не виявив будь-якого каталітичного впливу нікельвмісних оксидних змішаних контактів на газифікацію біомаси. D.C. Elliot та співавт. [81] передбачають, що їх активність була нульовою через окислену форму, в той час як у відновленій формі вони істотно підвищували вихід газу в діапазоні температур 350–400 °C. Також показано, що нікелевий катализатор забезпечує високий вихід газу саме в разі газифікації біомаси з високим вмістом вологи. У багатьох дослідженнях як співкатализатори добавляли також солі лужних металів для запобігання відкладення вуглецю і забезпечення газоутворення [81].

На жаль, катализатори ранніх досліджень швидко втрачали свою активність, що було суттєвим недоліком розроблюваного процесу. Кроком вперед стали дослідження стабільності нанесених катализаторів у гарячій воді [81, 92]. Знайдено, що придатними для цього процесу є такі носії, як вуглець, моноклінні модифікації оксиду цирконію або титану, а також α-глинозем. D.C. Elliot та співавтори наголошували на тому, що лише у відновленій формі нікель поліпшує



процес газифікації. Для того щоб досягти високих виходів газу при використанні відносно сухої речовини (мас. частка 10–20 %), необхідно підвищувати температуру (тип III, газифікація у надкритичній воді). Дослідженнями рутенієвих каталізаторів у різних контактах показано, що деякі з них є навіть активнішими і витривалішими за нікелеві [81, 85, 94].

Згідно з першими спостереженнями авторів праці [95], вихід водню під час газифікації знижувався з підвищенням концентрації глюкози у вихідній суспензії. Це основна перепона, яку необхідно було подолати у технічній розробці. Група працювала у напрямі розробки вуглецевих каталізаторів, які виявили високу ефективність. Наприклад, повна конверсія глюкози (22 % г/г сухої речовини) у синтез-газ, збагачений воднем (2,24 моль водню/моль глюкози), досягалась за масової швидкості подачі сировини  $22,2 \text{ год}^{-1}$  у надкритичній воді за  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $34,5 \text{ МПа}$  в присутності активного вугільного каталізатора із шкаралупи кокосового горіха [95]. Досягали також повної газифікації осаду стічних вод до газу, збагаченого воднем [95, 96]. Недоліком процесу стало закупорювання пор каталізатора золою і коксом [84].

Вуглець-каталітичну газифікацію в надкритичній воді досліджували А. Nakamiga та співавт. [97]. У пілотній установці (рис. 8) продуктивністю  $0,76 \text{ дм}^3/\text{хв}$  водну суспензію курячого посліду подавали разом із суспендованим вуглецевим каталізатором в реактор, у якому за  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  під тиском  $25 \text{ МПа}$  послід конвертував у цільовий газ. Порівняння результатів газифікації з вуглецевим каталізатором і без нього показало, що в присутності каталізатора вихід газу подвоївся. Повну газифікацію суспензії курячого посліду у воді (мас. частка 10 %) досягали з підвищенням масової частки вуглецевого каталізатора до 5 %. Суспензію продукту розділяли на попелю- і вуглецевмісний шари.

Відомо, що у процесі газифікації водних суспензій біомаси різної концентрації (масова частка глюкози <5 і 10 %) в надкритичній воді успішно протестовані і каталізатори на основі благородних металів [81, 98, 99]. У деяких дослідженнях (наприклад, у разі надкритичної газифікації метанолу) як каталізатор використовували внутрішню поверхню реактора [100]. Каталітичний ефект стінок зростає через корозію і пригнічувався отруєнням деякою сировиною.

#### **Проблеми і перспективи гідротермальної газифікації біомаси**

Загальними проблемами гідротермальної газифікації біомаси є корозія обладнання і потреба створити високий тиск з одночасним обмеженням за вмістом сухої речовини у суспензії [79, 101–103]. Перша проблема має бути незабаром розв'язана подібно до корозійних проблем окиснення в надкритичній воді [104]. Друга поки що розв'язується під конкретну сировину: для кожного джерела біомаси підбирають “свою” концентрацію суспензії і під неї – тип насоса (мембран-

ний, плунжерний тощо). Під час впровадження процесів переробки біомаси особливу увагу слід приділити розвитку інфраструктури збирання, зберігання і транспортування біомаси, а також вирощуванню швидкорослих сільськогосподарських культур.

На додачу до цих двох “універсальних” проблем кожен із типів гідротермальної газифікації має свої перепони, для подолання яких ведуться інтенсивні розробки:

– при водно-фазовому риформінгу (тип I) високий вихід водню досягається лише в разі використання суспензій воденьвмісних сполук низьких концентрацій; газифікація висококонцентрованих суспензій успішною не була;

– за каталітичної близькокритичної гідротермальної газифікації (тип II) біомаси до метану спостерігали отруєння каталізатора солями, що входять до складу вихідної біомаси;

– за надкритичної газифікації з нерухомим шаром вуглецевого каталізатора (тип III) відбувалось закупорювання його пор золою біомаси і коксом.

Дослідження процесів газифікації останнього десятиліття показали перспективність газифікації лігноцелюлозної біомаси з метою отримання транспортних палив другого покоління [105, 106]. Проте нині ці дослідження ще й досі знаходяться на пілотній стадії через незадовільну економічність процесів. Підраховано, що економічна доцільність технологій отримання моторних палив газифікацією досягається лише за умов потужності заводу  $1000 \text{ МВт}$  за високих початкових інвестиційних витрат [107]. Разом з тим за високих капітальних витрат на процес газифікації лігноцелюлозної біомаси з наступною переробкою газів у бензин або дизельне паливо поточні витрати на сировину і переробку порівняльні з відповідними витратами для кислотного і ферментативного гідролізів і навіть менші за витрати для процесів переестерифікації (отримання біодизелю) і ферментації (одержання біоетанолу) [108].

З нашого погляду, головна перевага гідротермальних процесів переробки біомаси, в тому числі й її суб- і надкритичної газифікації, полягає у використанні доступної та екологічної води як джерела водню. Перетворення “негорючої” води на паливний водень у процесі газифікації вуглецевої сировини можна розглядати і з точки зору ушляхетнювання палив деоксигенацією, яка в перспективі, згідно з працею [109], після становлення і розвитку цього напрямку за масштабами зрівняється з великотоннажною переробкою нафти.

Додатковою причиною, на нашу думку, є розподіл газових продуктів парової газифікації біомаси. Зокрема, у праці [113] показано, що гази парової газифікації містять лише 3–4 % (за об'ємом) азоту на відміну від газифікації з повітрям, коли утворюється до 50 % газоподібного азоту, тому синтетичні гази парової газифікації у працях [110, 111] рекомендовано як вихідну сировину для твердооксидних паливних комірочок.

Отже, перспективність парової газифікації біомаси за суб- і надкритичних умов води не викликає сумнівів, хоча значна кількість проблем, пов'язаних з економічністю і технологічністю цього процесу, ще потребує детальних досліджень та інноваційних розробок.

1. Bender M., *Res. Conservat. and Recycl.*, 2000, **30**, 49–58.
2. Demirbas M.F., *Energy Sources, Part A*, 2006, **28**, 1181–1188.
3. Kamm B., Gruber P.R., Kamm M., *Biorefinery Industrial Processes and Products. Status and Future Directions*, Weinheim: Wiley-Verlag GmbH and Co KGaA, Vol. 1 and 2, 2006.
4. [http://www.shell.com/home/content/environment\\_society/environment/climate\\_change/](http://www.shell.com/home/content/environment_society/environment/climate_change/)
5. Demirbas M.F., *Energy Sources, Part B*, 2006, **1**, 421–427.
6. Mabee W.E., Gregg D.G., Saddler J.N., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, **121–124**, 765–778.
7. Голубина Е.В., [www.greenchemistry.ru/education/files/questions.pdf](http://www.greenchemistry.ru/education/files/questions.pdf).
8. Anastas P.T. *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York, Oxford Univ. Press, 1988.
9. Larminie J., Dicks A, *Fuel Cell System Explained*, Toronto, Wiley, 2000.
10. Demirbas A., *Energy Convers. and Manag.*, 2001, **42**, 1357–1378.
11. Osamu K., Carl H.V., *Biomass Handbook*, New York, Gordon Breach Sci. Publ., 1989.
12. Zhang O., Chang J., Wang T., Xu Y., *Energy Convers. and Manag.*, 2007, **48**, 87–92.
13. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K., *Fuel Proc. Technol.*, 2006, **87**, 461–472.
14. Huber G.W., Dumesic J.A., *Catal. Today*, 2006, **111** (1-2), 119–132.
15. Williams R.B., Jenkins B.M., Nguyen D., *Final Report, California Integrated Waste Management Board, Interagency Agreement – IWM-C0172, December*, 2003.
16. Волков В.В., Фадеев А.Г., Хотимский В.С. и др., *Росс. хим. журн.*, 2003, **47**, (6), 71–82.
17. Genon G., *Proc. of II Int. IAWQ Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste. Barcelona 15–17 June*, 1999, 282–289.
18. Vieitez E.R., Ghosh S., *Biomass and Bioenergy*, 1999, **16** (5), 299–309.
19. Yetis M., Gunduz U., Eroglu I. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000, **25**, 1035–1043.
20. Lin C.Y., Jo C.H., *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 2003, **78**, 678–685.
21. [http://www.fuelalternative.com.ua/show\\_analytics.phtml?id=107](http://www.fuelalternative.com.ua/show_analytics.phtml?id=107).
22. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., *Росс. хим. журн.*, 2003, **47** (6), 48–52.
23. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., *Там же*, 2003, **47** (6), 4–11.
24. Кузнецов Б.Н., *Там же*, 2003, **47** (6), 83–91.
25. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*. Ed. A.V. Brigwater, G. Grassi, London, Elsevier Applied Sci., 1990.
26. Кузнецов Б.Н., *Соросовский образовательный журн.*, 1996, (12), 47–55.
27. [http://www.chem.asu.ru/conf-2007/pdf/kniga3/sbornik\\_tezis-2007-kniga-III-027.pdf](http://www.chem.asu.ru/conf-2007/pdf/kniga3/sbornik_tezis-2007-kniga-III-027.pdf).
28. Brown A.L., Dayton D.C., Daily J.W., *Energy and Fuels*, 2001, **15** (5) (September/October), 1286–1294.
29. Zhang R., Ren H., Sun D., Bi J., *J. Fuel Chem. Technol.*, 2008, **36** (2), 129–133.
30. <http://orel3.rsl.ru/books07/Reports/Kislov.pdf>.
31. Панцхава Е.С., *Академия энергетики*, 2005, (6), 4–7.
32. <http://www.woodbusiness.ru/article.php?id=259>.
33. [http://reenergy.by/index.php?option=com\\_content&task=view&id=89&Itemid=88888941](http://reenergy.by/index.php?option=com_content&task=view&id=89&Itemid=88888941).
34. Обзор современных технологий использования биомассы, *Вестн. энергосбережения Южного Урала*, 2004, (3(14)), [http://www.energobser.74.ru/Vestnik/3\\_2004/3\\_04\\_4.htm](http://www.energobser.74.ru/Vestnik/3_2004/3_04_4.htm).
35. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/50.html>.
36. Беляев А.А., *Газификация высокозольных топлив в кипящем слое: учеб. пособие*. – Москва: МЭИ, 2006.
37. Yesodharan S., *Curr. Sci.*, 2002, **82** (9), 1112–1122.
38. Bjorklund A., Melaina M., Keoleian G., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26** (11), 1209–1221.
39. Bhandarkar P.G., *Chem. Ind. Dig.*, 2001, 14 (3), 62–71.
40. Биомасса – доступная возобновляемая энергия, <http://www.budynok.kiev.ua/енергия-из-биомассы>.
41. Demirbas M.F., *Energy Sources, Part A*, 2007, **29**, 303–312.
42. Balat M., *Energy Sources, Part A*, 2008, 30, 620–635.
43. Yaman S., *Energy Convers. and Manag.*, 2004, **45**, 651–671.
44. Demirbas A., *Energy Educ. and Sci. Technol.*, 2000, **5**, 21–45.
45. Rydholm S.A., *Pulping Processes*, New York, Wiley, 1965.
46. Scurlock J. *Bioenergy Feedstock Characteristics*, [http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/biochar\\_factsheet.html](http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/biochar_factsheet.html).
47. *Занаци торфу в свімі та в Україні*, <http://richland.net.ua/articles/1>.
48. Hashem A., Akasha R.A., Ghith A., Hussein D.A., *Energy Educ. Sci. Technol.*, 2007, **19**, 69–86.
49. [http://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/biologiya/TSELLYULOZA.html?page=0,0#part-119](http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/biologiya/TSELLYULOZA.html?page=0,0#part-119).

50. Demirbas A., *Progr. Energy and Combust. Sci.*, 2007, **33**, 1–18.
51. Demirbas A., *Energy Sources, Part B*, 2007, **2**, 391–401.
52. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., *Energy Fuels*, 2006, **20**, 848–889.
53. Demirbas A., *Energy Convers. and Manag.*, 2000, **41**, 533–446.
54. Demirbas A., *Energy Sources, Part B*, 2008, **3**, 177–185.
55. Лисовский Е. *Интернет-газета NewsLab.ru*, 8.04.2010, <http://www.newslab.ru/blog/310819>.
56. Feldman D., Banu D., Natansohn A., Wang J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **42**, 1537–1550.
57. Demirbas A., *Energy Sources, Part A*, 2008, **30**, 27–37.
58. Понятие “биомасса”. Свойства твердого биотоплива: цифры и факты, <http://www.agrotoplivo.ru/biomassa.html>.
59. Вихтман В., Таннебергер Ф., Использование растительной биомассы на повторно заболоченных торфяниках как вклад в сохранение климата и биологического разнообразия в Беларуси – декабрь, 2009, [http://www.succowstiftung.de/tl\\_files/pdfs\\_downloads/Berichte/Wichtmann&Tanneberger\\_biomass%20study%20BY\\_2009\\_RU\\_300dpi.pdf](http://www.succowstiftung.de/tl_files/pdfs_downloads/Berichte/Wichtmann&Tanneberger_biomass%20study%20BY_2009_RU_300dpi.pdf).
60. Prins M., Ptasiński K., Janssen F., *Energy*, 2007, **32** (7), 1247–1259.
61. Bauen A., *Biomass Gasification, Encyclopedia of Energy*, Ed. C.J. Cleveland, Amsterdam, Elsevier, 2004. – Vol. 1.
62. Hos J.J., Groeneveld M.J., *Biomass Gasification, Biomass: Regenerable Energy*, Eds. D.O. Hall, R.P. Overend, Chichester, UK, Wiley and Sons, 1987.
63. Шмидт Ю. *Окись углерода, ее значение и применение в технической химии*, Москва, ОНТИ, 1936, 31–41.
64. Гойрах И.М., Пинягин Н.Б., *Химия и технология искусственного жидкого топлива*, Москва, Гостоптехиздат, 1954.
65. Radmanesh R. Biomass Gasification: a Route toward Fuel and Energy, Queen’s Univ., October 23, 2008, <http://www.chemeng.queensu.ca/courses/integratedDesign/Resources/documents/BiomassGasificationforQueensURaminRadmanesh.pdf>.
66. Гелетуа Г.Г., Железная Т.А., *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 1998, (2), 21–30.
67. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К., *Синтезы на основе оксидов углерода*, Москва, Химия, 1987.
68. Кузнецов Н.Б., Щипко Л.В. *Одностадийный процесс получения метана газификацией отходов переработки древесины*, [http://incot.ru/www/docs/exh\\_acc/09\\_waste\\_tech/26\\_15.pdf](http://incot.ru/www/docs/exh_acc/09_waste_tech/26_15.pdf).
69. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, 1979, (1), 80.
70. Загруднинов Р.Ш., дис. ... канд. техн. наук, Барнаул, 2008.
71. Котлер В.Р., Рябов Г.А., *Газификация твердого топлива, Технологии сжигания органических топлив на ТЭС со сниженным уровнем образования вредных выбросов в атмосферу*, <http://nst.e-apbe.ru/book/1.5.2.pdf>.
72. *Химические вещества из угля*, Под ред. Ю. Фальбе, Москва, Химия, 1980.
73. *Gas Eng. and Manag.*, 1976, **16** (9), 336.
74. Зеленский В.Ф., Одейчук Н.П., Зима Г.В., *Вопр. атом. науки и техники*, 2009, (2), 144–150.
75. Cormier G.M., Rusu J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, **34**, 2798–2803.
76. Hofbauer H., *Possible Role of Gasification in Biorefineries*, [http://www.energytech.at/pdf/biorefinery\\_hofbauer.pdf](http://www.energytech.at/pdf/biorefinery_hofbauer.pdf).
77. Гребенник В.Н., Пономарёв-Степной Н.Н., Лебедев В.В., Давыдов В.П., *Атомно-водородная энергетика и технология*, Москва, Энергоиздат, 1982, Вып. 4, 23–59.
78. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю. и др., *Химия твердого топлива*, 2007, (4), 29–38.
79. Kruse A., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **47**, 391–399.
80. Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, **56**, 171–186.
81. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefin.*, 2008, **2**, 254–265.
82. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, (418), 964–967.
83. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environ. Sci.*, 2008, (1), 32–65.
84. Antal M.J., Allen S.G., Schulman D. et al., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 4040–4053.
85. Yamamura T., Mori T., Park K.C. et al., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **51** (1), 43–49.
86. Roubaud A., Moussiere S., Fournel B., Boissonet G., *The Papers of 16<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conf. (WHEC-16), 13–16 June 2006, Lyon, France*, <http://hydrogen-ambassadors.org/meet-aae/lyon2006.inlex.php>.
87. Boukis N., Galla U., Muller H., Dinjus E., *The Papers of 15<sup>th</sup> Eur. Conf. and Exhibit.*, 2007, 1013.
88. Boukis N., Galla U., D’Jesus P., Dinjus E., *The Papers of Joint 20<sup>th</sup> AIRAPT-43<sup>rd</sup> EHPRG*, 2005.
89. Boukis N., Galla U., Diem V. et al., *Chemical Engineering Transactions*, Ed. S. Pierucci, 2004, **4**, 131–136.
90. Boukis N., Galla U., Müller H., Dinjus E., *15<sup>th</sup> Eur. Biomass Conf. and Exhibit.*, Germany, Berlin, 7–11 May 2007, 1013–1016.
91. Lu Y., Guo I., Zhang X., Yan Q., *Chem. Eng. J.*, 2007, **131**, 233–244.
92. Elliot D.C., Sealock L.J., Baker E.G., *Industr. and Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 1542–1548.
93. Modell M., *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Eds. R.P. Overend, T.A. Milne, L.K.

Mudge, 1985, 95.

94. Osada M., Sato T., Watanabe M. et al, *Combust. Sci. and Technol.*, 2006, **178**, 537–552.

95. Xu X., Matsumura Y., Stenberg J., Antal M.J.J., *Industr. And Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 2522–2530.

96. Antal M.J.J., Xu X., *Environ. Progr.*, 1998, **17**, 215–220.

97. Nakamura A., Kionaga E., Yamamura Y. et al., *J. of Chem. Eng. Japan*, 2008, **41**, 433–440.

98. Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B., *Industr. and Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 3574–3579.

99. Kersten S.R.A., Potic B., Prins W., VanSwaaij, *Ibid.*, 2006, **45**, 4169–4177.

100. Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E., *Ibid.*, 2003, **42**, 728–735.

101. Demirbas A., *Progr. Energy and Combust. Sci.*, 2005, **31**, 305–315.

102. Fernando S., Adhikari S., Chandrapal C., Murali N., *Energy and Fuels*, 2006, **20**, 1727–1737.

103. Savage P.E., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **47**, 407–414.

104. Kritzer P., Boukis N., Dinjus E., *Corrosion*, 2000, **56**, 1093–1104.

105. Faaij A.P.C., *Energy Policy*, 2006, 322–342.

106. Faaij A., *Mitigation and Adaptat. Strategies Global Change*, 2006, 343–375.

107. Kirkels A.F., Verbong G.P.J., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15** (1), 471–481.

108. Labastida R.R., *BTL Investment Trends and Levelled Costs of Production*, Bloomberg New Energy Finance, 2010.

109. Пармон В.Н., *Материалы I Науч. Конф. фонда “Сколково”*, Санкт-Петербург, 24–25 мая 2011, <http://www.skolkovoconference.ru>

110. Seitarides Th., Athanasiou C., Zabaniotou A., *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2008, **12**, 1251–1276.

111. *Influence of Fuel Composition on Solid Oxide Fuel Cell Hybrid System Layout and Performance*, Austria, Vienna, 2004. – ASME Turbo Expo GT2004-53853.

Надійшла до редакції 22.06.2011 р.

## Гидротермальная газификация лигноцеллюлозной биомассы в газовое сырье для производства моторных топлив II поколения

*Р.В. Корж*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Обзор посвящен исследованию первой стадии газификации лигноцеллюлозной биомассы в жидкие топлива II поколения или их компоненты. Приведена характеристика лигноцеллюлозной биомассы, рассмотрены общие вопросы традиционных процессов газификации на примере угля и инновационных гидротермальных пилотных технологий на примере биомассы, достижения лабораторных исследований превращения модельных соединений биомассы, оценены перспективность, преимущества и проблемы гидротермальной газификации лигноцеллюлозной биомассы с целью получения водородсодержащего газового сырья для производства моторных топлив.

## Hydrothermal Gasification of Lignocellulose Biomass into Gaseous Feedstock for the 2nd Generation Motor Fuels Production

*R. V. Korzh*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The review is focused on the first stage investigation of the double-stage thermo-chemical conversion of lignocellulose biomass for the 2nd generation fuels production. The lignocellulose mass characteristics have been listed, the general issues of conventional gasification processes through the example of coal and innovative hydrothermal pilot technologies through the example of biomass, as well as progress of laboratory studies on conversion of biomass model compounds have been reviewed. The viability, advantages and challenges of the hydrothermal gasification of lignocellulose biomass for obtaining of hydrogen containing gaseous feedstock for motor fuels production have been estimated.