

Гідротермальна конверсія біомаси у сировину для виробництва моторних палив

В.А. Бортишевський, Р.В. Корж

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

Розроблено спосіб гідротермальної конверсії біомаси у вигляді водної суспензії при 330–450 °С і 24,0 МПа в присутності каталітичних систем, які містять катіони M^{n+} ($n = 1\div 3$), при інжекції в зону гідротермальної газифікації додаткових гідроксильних іонів, одержуваних поза реакційною зоною, що дає змогу отримувати воденьвмісний газ паливно-енергетичного призначення.

Доступність і відновлюваність рослинної біомаси робить її перспективною сировиною для виробництва синтетичного моторного палива. Технології використання в ролі паливних компонентів рослинних естерів і жирів або продуктів піролізу клітковини вже достатньо відпрацьовані, а тому очікувати значного якісно-кількісного стрибка в розвитку цього напрямку поки що не доводиться. Найближчими роками очікується сталий розвиток у галузі переробки біомаси до газоподібної сировини для виробництва як продуктів тонкого органічного синтезу, так і моторних палив, яка представлена термохімічними процесами з використанням як газифікуючих агентів кисню, повітря, води та їх сумішей. Серед них найперспективнішою є гідротермальна газифікація [1], зумовлена тим, що її здійснення не потребує додаткових витрат на кисень — донором водню і кисню для перетворень біомаси у таких процесах є вода, одночасно найдешевший і екологічно чистий енергоносій.

Розробка гідротермальних процесів ґрунтується на ідеї отримання вигоди із особливих властивостей води, які декілька разів змінюються при температурах понад 200 °С і тиску вище критичного ($P_{\text{крит}} = 22,1$ МПа) [2]. Так, рідка вода за стандартних умов ($T = 25$ °С, $P = 0,1$ МПа) має високу діелектричну сталу ($\epsilon = 78,5$) за високої густини $\rho = 997$ кг/м³. Вона дуже слабо зміщується з вуглеводнями та газами, але добре розчиняє солі. При нагріванні до 200–300 °С під тиском 25 МПа густина гарячої стисненої води повільно зменшується до 840–730 кг/м³; діелектрична проникність ϵ знижується від 40 до майже 20 при зростанні на 3 порядки константи дисоціації K_d (з 10^{-14} до 10^{-11}) [3, 4]. Подальше нагрівання від 300 °С до критичної температури ($T_{\text{крит}} = 374$ °С) знижує густина води більше ніж удвічі, з подальшим зменшенням діелектричної сталості до $\epsilon = 10$ (субкритична вода). Остання виявляє підвищену розчинність органічних сполук. Величина K_d в межах означеного температурного діа-

пазону повертається до попереднього рівня. За умов надкритичних температури і тиску густина води стає нижчою за 300 кг/м³, діелектрична стала знижується до 6 [3, 5], що близько до відносної діелектричної сталості метиленхлориду за стандартних умов. Через це надкритична вода є поганим розчинником іонних сполук типу неорганічних солей [6], але повністю зміщується з багатьма органічними сполуками і газами [4, 7, 8]. Вище критичної температури K_d різко знижується до 10^{-21} , але наростатиме з підвищенням тиску вище критичного $P_{\text{кр}}$. Аналіз зміни K_d у вказаних температурних межах дає змогу передбачити, що у субкритичному стані вода є джерелом іонів H_3O^+ і OH^- , які ініціюють іонні реакції, а в надкритичному стані молекули води вступають в реакції, які ідуть за радикальним механізмом через утворення радикалів $H\cdot$ і $\cdot OH$ [9, 10].

Залежно від умов реакції і складу цільових продуктів гідротермальна газифікація біомаси поділяється на три основних типи (рис. 1) [1]:

I. *Водно-фазний риформінг*, який передбачає газифікацію сполук біомаси (глюкоза, сорбітол, гліцерин, метанол, гліколь) в температурному діапазоні 215–265 °С під тиском до 7 МПа, головним чином до водню і діоксиду вуглецю, в присутності каталізаторів Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir на носіях [11–13]. Процеси цього типу ще знаходяться на стадії лабораторних розробок.

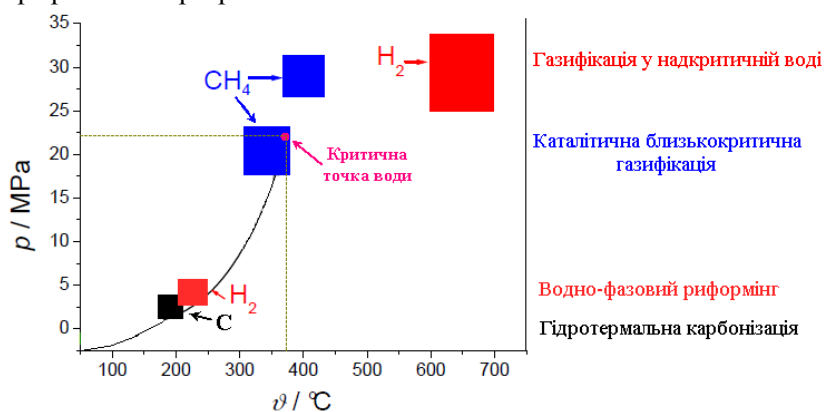


Рис. 1. Класифікація гідротермальних процесів переробки біомаси залежно від умов реакції і складу продуктів [1]

II. *Каталітична газифікація до метану близько критичної точки води* (близько 350 °C у рідкій фазі або приблизно 400 °C у надкритичному стані). Біомаса або органічні сполуки газифікуються в основному до метану і діоксиду вуглецю в присутності твердих каталізаторів. Як приклад можна навести процес газифікації біомаси до метан-вмісного газу у проточному режимі при 350 °C і 24,0 МПа в присутності нікелевого каталізатора у відновленій формі, здійснений в укрупненому масштабі в Pacific Northwest Lab. [14, 15].

III. *Газифікація у надкритичній воді*: біомаса газифікується, головним чином, до водню і діоксиду вуглецю без або в присутності твердих каталізаторів. Процеси цього типу представлені установками дослідницької групи Дослідного Центру Карлсруе (Німеччина) під назвою Verena [16–18]. У Карлсруе побудована установка гідротермальної газифікації біомаси продуктивністю 100 кг/год суспензії (масова частка сухої речовини становить до 20 %). Максимальні температура і тиск дорівнюють 700 °C і 35 МПа.

Швидкість усіх типів гідротермальної газифікації зростала в разі введення каталізаторів. Так, у результаті досліджень водно-фазового риформінгу (тип I) показано, що в присутності каталізатора Pt/Al₂O₃ кисневмісні сполуки біомаси за дуже низьких концентрацій (мас. частка близько 1 %) перетворювалися на газ з високим вмістом водню [11]. Різні каталізатори, досліджені в газифікації етиленгліколю, розташувалися у такій послідовності (210 °C, за кількістю металу, необхідного для повної газифікації вуглецю): Ru >> Pt > Rh ~ Ni > Pd [14].

У процесі газифікації поблизу критичної точки (тип II) в ролі каталізаторів гідрогенізації досліджували нікель, платину або паладій [19], оскільки процес отримання метану є процесом гідрогенізації. У ранніх роботах не виявлено будь-якого каталітичного впливу нікельвмісних оксидних змішаних контактів на газифікацію біомаси [14]. D. Elliot зі співавторами [14] вважають, що активність була нульовою через окиснену форму, в той час як у відновленій формі вони істотно підвищували вихід газу в діапазоні 350–400 °C. Показано також, що нікелевий каталізатор забезпечує високий вихід газу саме в процесі газифікації біомаси з великим вмістом вологи. У багатьох дослідженнях як співкаталізатори використовували також солі лужних металів для запобігання відкладення вуглецю і забезпечення утворення газу [14].

На жаль, каталізатори, використані у ранніх дослідженнях, практично повністю втрачали активність при тривалому застосуванні. D. Elliot та інші виявили [14, 19, 20], що для цього процесу придатними є матеріали носії такі як вуглець, моноклінні модифікації оксиду цирконію або титану, а також α -Al₂O₃. Вони зауважили, що лише у відновленій формі нікель впливає на процес газифікації. Для того щоб досягти високих виходів газу в разі використання відносно сухої речовини

(мас. частка 10–20 %), температура процесу має бути вище критичної. Досліджено також рутенієві каталізатори у різних контактах, деякі з них є навіть активнішими і тривалішими за нікелеві [14, 21].

Вуглець-каталітичну газифікацію в надкритичній воді (тип III) досліджував A. Nakamura зі співавторами [22]. У пілотній установці продуктивністю 0,76 дм³/хв суспендований вуглецевий каталізатор разом із курячим послідом як модельною сировиною біомаси подавали в реактор зрідження (180 °C, 1,2 МПа, тривалість реакції 26,7 хв). У ньому тверді часточки біомаси конвертувалися в олію, яка спрямовувалася в реактор газифікації (600 °C, 25 МПа, тривалість реакції 1,7 хв). Суміш продуктів відводили із реактора газифікації і розділяли на газову фазу і водну суспензію. Порівняння результатів газифікації з і без вуглецевого каталізатора показало, що в присутності останнього вихід газу подвоївся. Повна газифікація курячого посліду (10 %, г/г) досягалась за підвищення масової частки вуглецевого каталізатора до 5 %. Суспензія продукту розділялася на золівмісний і вуглецьвмісний шари.

На додачу до вуглецевих каталізаторів у процесі газифікації висококонцентрованої біомаси (мас. частка глюкози <5 і 10 %) в надкритичній воді (тип III) було протестовано також каталізатори благородних металів [14, 23, 24]. У деяких дослідженнях (наприклад, у випадку надкритичної газифікації метанолу [25]) як каталізатор використовували внутрішню поверхню реактора, каталітичний ефект якої зростав внаслідок корозії.

Дійсно, з технологічного погляду, гідротермальна конверсія характеризується значною корозією обладнання, тому для гальмування проблем зі зносом обладнання необхідно застосовувати корозійностійкі нікелеві сплави або аустенітні сталі з масовою часткою хрому не нижче 30 %, леговані титаном (наприклад, ODS-сплав Ducrolloy Cr44Fe5Al0,3Ti0,5Y₂O₃) [26]. Іншою вадою гідротермальних процесів, з економічного погляду, є високі капітальні витрати на виготовлення обладнання під високий тиск у комбінації з підвищеними температурами. Найважливішою ж проблемою гідротермальної конверсії є необхідність витрат на нагрівання значної кількості води. Це означає, що широке впровадження таких процесів потребує пошуку джерел дешевої енергії.

Однак гідротермальна газифікація має і важливі достоїнства. По-перше, застосування води як реакційного середовища гальмує перебіг побічних процесів смоло- і коксоутворення. По-друге, зниження температури гідротермальної газифікації в присутності каталізаторів порівняно із температурами традиційного піролізу має перспективу істотного зниження капітальних витрат. По-третє, на відміну від процесів “сухого” конвертування гідротермальна газифікація не потребує попереднього осушування сировини до масової частки вологи менше ніж 10 %, мас., а дає можливість конвертувати сировину з масовою часткою води до 80 %.

В-четвертих, переважне утворення за умов знижених температур діоксиду вуглецю, на відміну від високо-температурного формування монооксиду вуглецю, дає змогу легко відокремлювати його від цільових газів розчиненням CO_2 у воді під тиском.

Реалізація технологій із застосуванням води за надкритичного тиску при температурах вище 200°C допоможе вирішувати екологічні проблеми (очищення стічних вод і ґрунту), перероблювати промислові відходи (нафтові шлами, відходи металообробної промисловості), залучати як вихідну сировину деревину і деревинні компоненти як ще одне джерело природно відновлюваної сировини, в широкому діапазоні варіювати напрям і глибину їх перетворень. Поряд із глибоким розщепленням рослинної сировини до вуглекислоти і водню можливим є її часткове (суміщене з екстракцією) розщеплення, яке забезпечує отримання таких необхідних народногосподарських продуктів, як довговолокониста целюлоза, каніфоль, терпени, вищі жирні кислоти, низькомолекулярні феноли, вітамін С, каротин, протеїни тощо. Перспективність розвитку таких технологій пов'язана з високою економічною ефективністю та виключною екологічною чистотою, яка відповідає вимогам, сформульованим у світовій концепції "зеленої хімії".

Мета нашої роботи полягає у пошуку нових каталітичних систем для гідротермальної газифікації біомаси різного ступеня генезису і спрямована на розширення сировинної бази для виробництва моторних палив. Для досягнення поставленої мети було створено лабораторну установку дослідження гідротермальної конверсії біомаси в потоці протонів за надкритичних умов; досліджено цей процес за умов надкритичного тиску і різних температур та інтенсивності потоку протонів; вибрано оптимальні параметри гідротермальної конверсії – температуру, тиск, концентрації суспензії вихідної сировини, об'ємну швидкість її подачі та інтенсивність протонного потоку; оцінено перспективність отриманих сумішей газів як сировини для процесів одержання диметилового етеру і бензину.

Матеріали і методи дослідження

Як модельну вуглецеву сировину досліджували цукрозу в складі цукру-піску (ДСТУ 2316-93) і меляси

бурякової (ДСТУ 3696-98), крохмаль у вигляді крохмалю картопляного (ДСТУ 4286:2004) і буре вугілля Олександрійського родовища (Україна) з масовою часткою вологи 2,7%. Масова частка органічної частини бурого вугілля становила 72,5%, золи — 24,8%. Елементний склад вугілля був таким: С – 62,66; Н – 6,0; S – 4,96; N – 0,98; O (за різницею) – 25,4%.

Цукрозу і крохмаль газифікували у вигляді водних суспензій з масовою часткою від 0,48 до 4,9%. Вугілля у вигляді водної суспензії (мас. частка 30%) газифікували без і в присутності каталізаторів двох типів: промислових лужних – гідроксидів натрію (масова частка NaOH у вугіллі 5%) і кальцію (масова частка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у вугіллі 10%) та синтезованого в лабораторних умовах біфункціонального – алюмонікельмолібденового (масова частка АНМ у вугіллі 10%).

Методом рентгенофотоелектронної спектроскопії показано, що у зразках АНМ окисно-відновна складова представлена оксидом нікелю Ni_2O_3 , кислотна — оксидами молібдену MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11} та алюмінію Al_2O_3 [27].

Дослідження гідротермальної конверсії водної суспензії вуглецевої сировини виконували на лабораторній установці, конструкція якої дає змогу інжектувати в зону газифікації гідроксильні групи, отримувати поза реакційною зоною. ОН-групи генерували із води у вертикальному електролізері, підключеному знизу реактора, і подавали до реактора газифікації, а протони відводили через протонопровідний матеріал і відновлювали на катоді електролізера. Детальний опис установки і методика інжекції гідроксилів подані у [33] на сторінці 71 цього збірника.

В ролі протонопровідного матеріалу були запропоновані як відомі, так і синтезовані органічні полімери, а також їх композити (табл. 1). Після визначення питомої протонної провідності розроблених матеріалів як ключового параметра роботи електролізера було показано, що такими матеріалами можуть бути Nafion та його аналоги, полі(2,2'-(*m*-фенілен)-5,5'-бібензімідазол та його композит із продуктом дегідрополіконденсації ацетилену. Композит на основі полі(пара)фенілентерефталаміду і титанату барію розглядається як перспективний.

Таблиця 1. Характеристики досліджених протонопровідних матеріалів

Група матеріалів	Полімер	Питома провідність, См/см	Термостійкість полімерів, $^\circ\text{C}$
Торгові	Сульфований політетрафторетилен (Nafion-400)	$10^{-2} \div 10^{-1}$	85
	Полі(пара)фенілентерефталамід (Kevlar)	$2 \cdot 10^{-7}$	550
	Барію титанат	$2 \cdot 10^{-7}$	850
Синтезовані	Продукт окислювальної дегідрополіконденсації ацетилену (ДГПКА)	$4,1 \cdot 10^{-4}$	450
	Полі(2,2'-(<i>m</i> -фенілен)-5,5'-бібензімідазол (ПБІ)	$2 \cdot 10^{-5}$	550
Розроблені	Композит ДГПКА/ПБІ (масове відношення 3/1)	$1 \cdot 10^{-4}$	550
	Композит Kevlar/барію титанат (масове відношення 1/1)	$4,3 \cdot 10^{-5}$	550

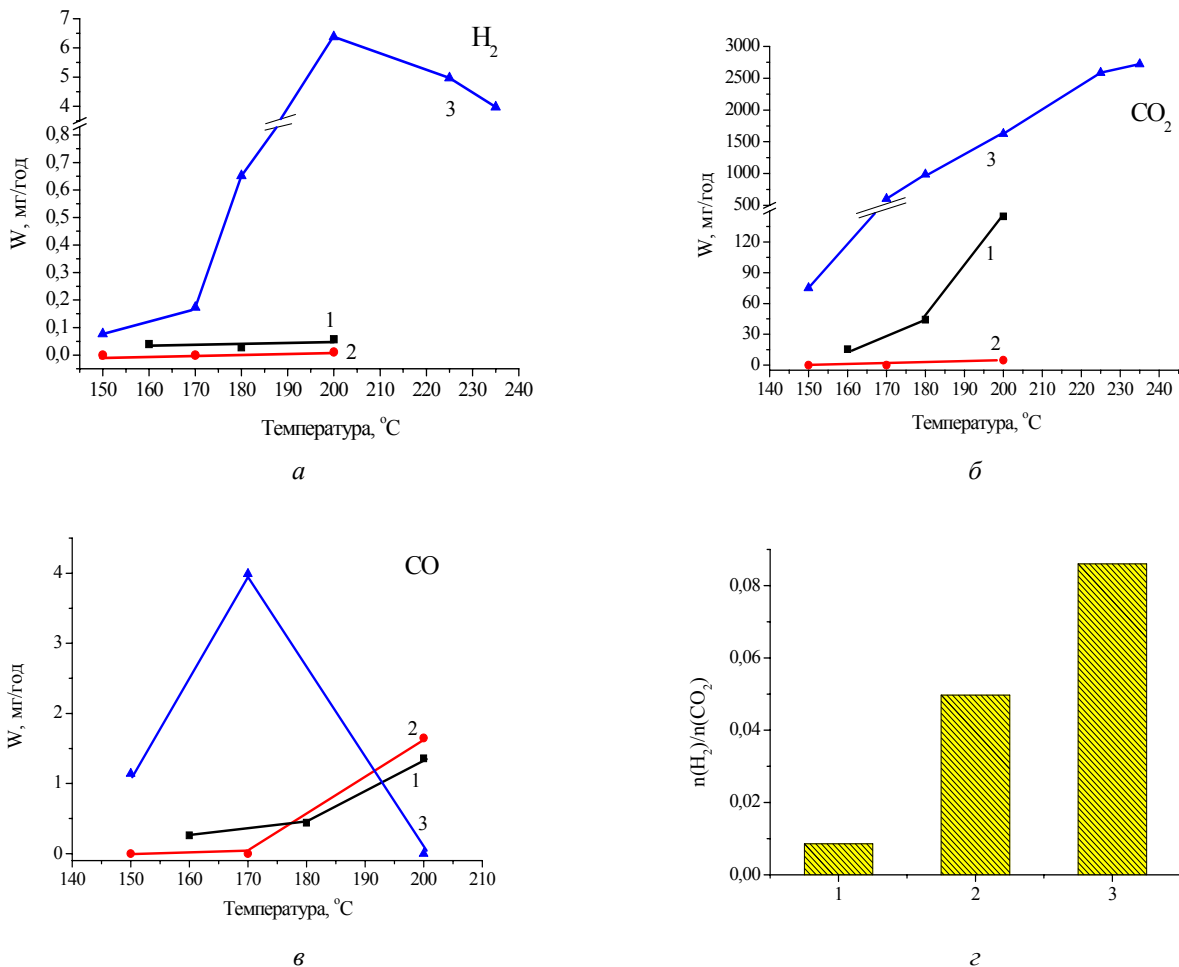


Рис. 3. Залежність швидкості утворення H₂ (а), CO₂ (б), CO (в) і мольного співвідношення H₂:CO₂ при 200 °С (г) від концентрації біомаси у водній суспензії: 1 – цукроза (0,48 %) у вигляді меляси бурякової; 2 – цукроза (4,9 %) у вигляді цукру; 3 – цукроза (9,11 %) у вигляді меляси бурякової

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження впливу концентрації вихідної сировини на перебіг некаталітичної конверсії цукрози як модельної сполуки біомаси виконували в діапазоні температури 150–240 °С під тиском 24,0 МПа при пропусканні водної суспензії цукрози крізь реакційну зону без інжекції гідроксилів; об'ємна швидкість подачі суспензії – 27 см³/год. Результатами виконаних експериментів показано, що чіткої залежності виходу газоподібних продуктів від вмісту сировини у водній суспензії не простежується (рис. 3). Зокрема, підвищення швидкості утворення водню і діоксиду вуглецю для концентрації цукрози в суспензії 0,48 і 9,11 % у складі меляси (рис. 3, а, б, криві 1 і 3 відповідно) перевершують відповідні дані для 4,9 % суспензії цукрози із цукру, що може бути пов'язане з впливом на перебіг газифікації пентоз, рафінози і нецукрової частини меляси, яка містить золу та органічні кислоти (аскорбінова, глютамінова, глютарова, оксиглютарова, глюцинова, молочна, меласинова, сахаринова, мурашина, оцтова, янтарна і їх солі [29]), здатні каталізувати газифікацію. Ці ж спо-

луки, очевидно, забезпечують і основний внесок у швидкість утворення CO (рис. 3, в).

На відміну від продуктивності, мольне відношення H₂:CO₂ чітко залежить від вмісту цукрози у вихідній сировині (рис. 3, г): збільшення масової частки цукрози з 0,48 до 9,11 % забезпечує приріст мольного відношення на порядок.

Дослідження впливу складу і ступеня генезису біомаси на перебіг некаталітичної конверсії біомаси виконували в діапазоні 150–330 °С під тиском 24,0 МПа при пропусканні водної суспензії модельних сполук біомаси крізь реакційну зону; масова частка біомаси у суспензії – від 1 до 30 %, об'ємна швидкість подачі суспензії – 27 см³/год.

Принципова відмінність хімічного складу використаних модельних сполук полягає у різному відношенні водень:вуглець і кисень:вуглець (рис. 4). Нанесення досліджуваних модельних сполук на діаграму ван Кревелена, взяту із праці [30] показує, що мольне відношення Н:С дорівнює 0,57 для дослідженого бурого вугілля та 1,83 і 1,67 – для цукрози і крохмалю, мольне

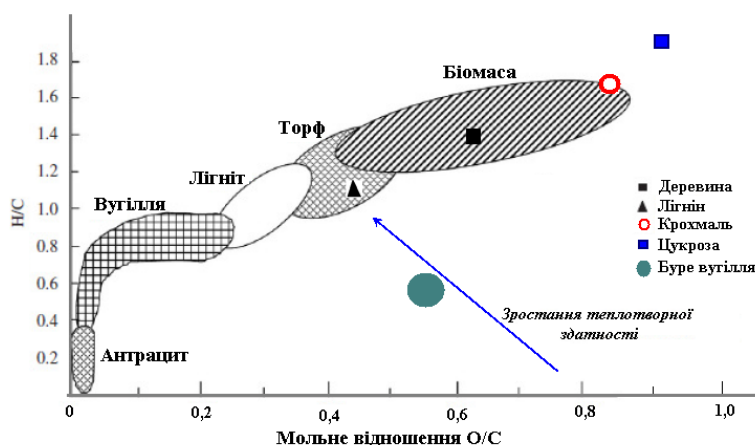


Рис. 4. Положення досліджених модельних сполук біомаси на діаграмі ван Кревелена

відношення O:C досягає 0,53 для бурого вугілля та 0,83 і 0,91 – для полі- та олігоцукрів. У результаті досліджень гідротермальної газифікації показано, що зі “старінням” сировини зростає початкова температура їх перетворення. Так, однаковий порядок швидкості утворення водню досягається для олігоцукрів при 160–180 °C, для поліцукрів – при 220–240 °C, а для бурого вугілля – при 270–290 °C (рис. 5, а). Вивільнення CO₂, вочевидь, прискорюється для неочищених продуктів, (б): з очищеної цукрози, що походить із товарного цукру, утворилося до 5 мг/год CO₂, а із цукрози, що походить з меляси, яка містить рівну кількість домішкових компонентів типу олігоцукрів і органічних кислот до маси цукрози, – у 29 разів більше (до 145 мг/год CO₂).

Для перетворення моно- і поліцукрів під тиском 24,0 МПа характерне утворення монооксиду вуглецю (рис. 5, в), який для бурого вугілля не був детектований навіть у слідових кількостях. Зате при газифікації бурого вугілля в значній кількості утворювався метан (рис. 5, г). Можливо, такий розподіл компонентів газового продукту залежить від ступеня генезису біомаси, а саме від величини відношення O:C (0,4 для бурого вугілля і 0,9 для поліцукрів). За умови надлишку кисню у молекулі за інших рівних умов відбувається переважне утворення CO, за умови нестачі кисню — метану.

Розрахунок мольного відношення H₂:CO₂ і H₂:CO отриманих газів (рис. 5, д, е) свідчить про те, що їх можна використовувати лише як джерело синтез-газу (CO + H₂) із мольним відношенням від 1 до 2 (рис. 5, д, е, стовпчики 2). Цей газ можна отримати конверсією олігоцукрів за надкритичного тиску при 160–180 °C, але продуктивність такого процесу надзвичайно низька, а застосування цінного цукру як сировини економічно не виправдано, тому цільове промислове одержання такого газу не викликає інтересу.

Отже, серед досліджених модельних сполук біомаси перспективною для розробки процесів надкритичної переробки є буровугільна суспензія, з якої можна

отримувати синтетичний газ складу CO₂ + H₂ + CH₄ з метою доведення їх мольного відношення щонайменше до 1. На основі наведених даних можна спрогнозувати, що на заміну дослідженого бурого вугілля як сировини для надкритичної конверсії можна використовувати також лігнітову або торф'яно-вугільну масу.

У результаті дослідження каталітичної газифікації буровугільної водної суспензії було показано, що в діапазоні температур 330–450 °C за тиску 24,0 МПа найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю (20,44; 95,73; 201,56 мг/год відповідно) досягаються при 400–450 °C в присутності Ca(OH)₂ (мас. частка 10 %). Детальний розгляд каталітичної газифікації подано у [28] на сторінці 65 цього збірника. Отриманий газ має склад, об. частка, %: H₂ — 45–49, CH₄ — 28–30 і CO₂ — 21–27 і мольне відношення H₂:CO₂ рівне 2. Катализатори NaOH і алюмонікельмолібденовий ведуть себе відповідно вдвічі і в 7 разів гірше за гідроксид кальцію. Особливістю введення лужних катализаторів порівняно з кислотним процесом є жорстке пригнічення утворення діоксиду вуглецю за температури 330 °C і різке прискорення його формування при 450 °C.

У досліджуваному діапазоні можливе формування каталітично активних часточок газифікації як типу іонів, так і типу радикалів [9–10]. У зв'язку з цим конкретизація типу і структури активних часточок, їх участі в механізмі реакції дала б змогу відкрити нові шляхи пошуку катализаторів і технологій, які б забезпечували високу конверсію вуглецю у важливі цільові газові продукти H₂, CO, CH₄ тощо.

Останнє судження було прийняте до уваги при дослідженні газифікації водно-вугільної суспензії. Проте, на відміну від відомих досліджень [14, 31, 32], OH⁻ групи вводили не у складі основ або солей, а шляхом інжекції їх в реакційну зону з вертикального електролізера, де вони генерувалися в результаті електролізу води. Одним із завдань дослідження ставилося з'ясувати еквівалентність каталітичних властивостей гідроксильних груп, які вносяться в зону газифікації у складі основних катализаторів, і таких же груп, інжекттованих з електролізера.

Вплив інжекції гідроксилів на поведінку катализаторів у процесі газифікації водної суспензії бурого вугілля оцінювали за зміною швидкості утворення газоподібних продуктів у режимах “без інжекції гідроксилів” і “з інжекцією гідроксилів”. У [33] на стор. 72–73 цього збірника наочно показано, що інжекція гідроксилів дещо знижує загальну конверсію процесу газифікації. Негативний вплив інжекції OH⁻ і високий вміст діоксиду вуглецю в разі введення Ca(OH)₂ порівняно з NaOH не підтвердило початкового припущення про гідроксильний іон як активну частинку газифікації. Та-

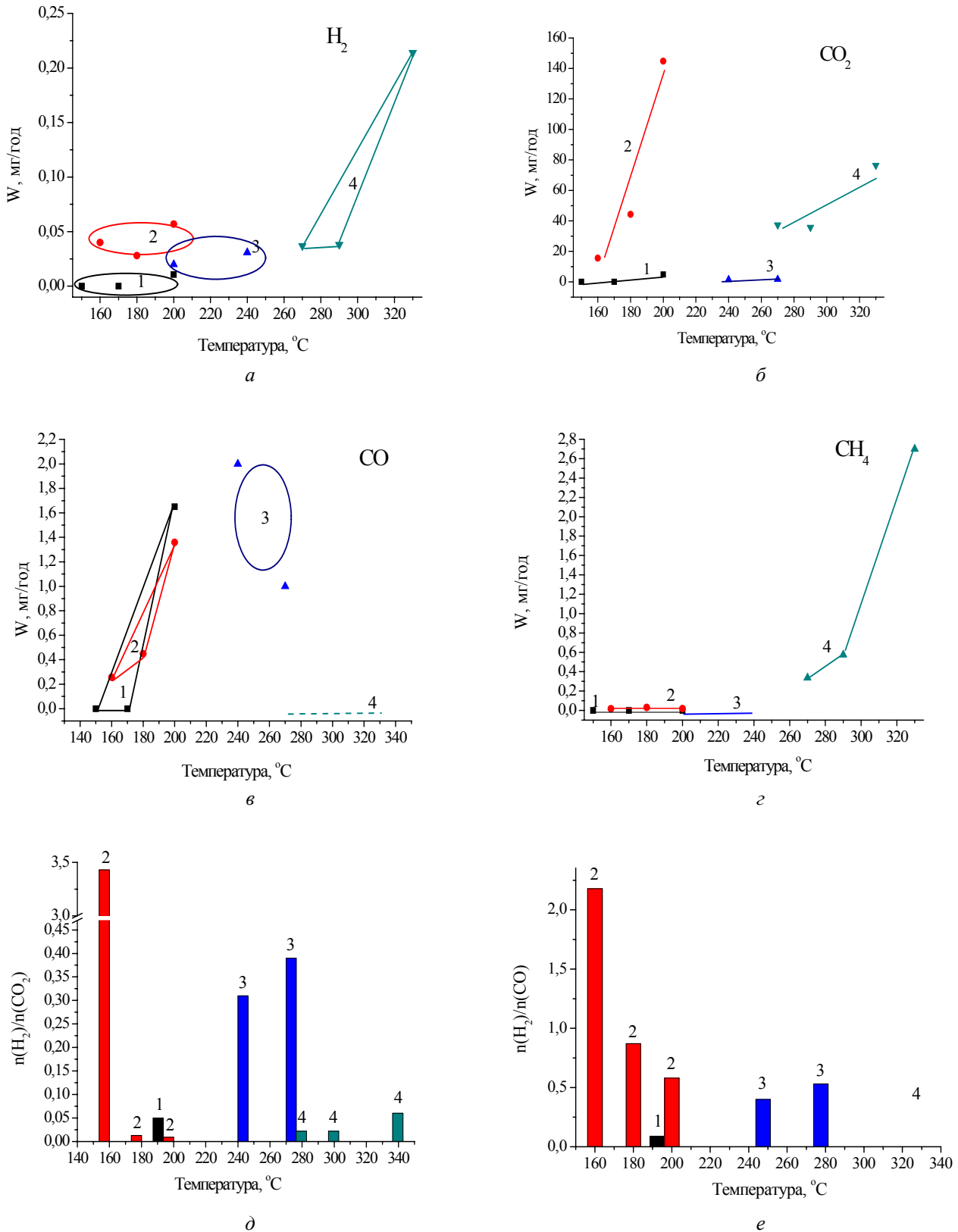


Рис. 5. Залежність швидкості утворення H_2 (а), CO_2 (б), CO (в) і CH_4 (г) і залежність мольного співвідношення H_2/CO_2 (д) і H_2/CO (е) від походження модельної сировини: 1 – цукроза (5 %) у вигляді цукру; 2 – цукроза (0,5 %) у вигляді меляси бурякової; 3 – крохмаль (1 %) картопляний; 4 – буре вугілля (30 %).

кими активними частинками, відповідальними за катализ, можуть бути катіони M^{n+} (Ca^{2+} , Na^+). Перевірка цього припущення потребує додаткових експериментів.

Для газів, отриманих в присутності усіх досліджених катализаторів в режимах без інжекції і з інжекцією гідроксилів, розраховували мольне відношення водень:діоксид вуглецю, яке є критерієм оцінки отриманого газу як вихідної сировини одержання синтетичних моторних палив. Показано, що додавання алюмо-нікельмолібденового катализатора в зону газифікації за температур вище $400^\circ C$ дає змогу отримувати газ із мольним відношенням $H_2:CO_2$ до 5, який може бути використаний як сировина для цільового отримання водню. При введенні лужних катализаторів здійснення газифікації при $450^\circ C$ створює передумови для отримання газу з мольним співвідношенням $H_2:CO_2$ близько 1–2. Отримуваний газ може бути використаний як сировина для процесів отримання спиртових компонентів синтетичних моторних палив. Спільним для двох представників лужних катализаторів при інжекції гідроксилів в зону газифікації водно-вугільної суспензії є різке гальмування утворення CO_2 за температури $330^\circ C$, що дозволяє отримувати газ з об'ємною часткою водню до 80–90 %.

Порівняння отриманих результатів із відомими патентними даними свідчить про перспективність розробки нового способу гідротермальної конверсії біомаси у сировину, придатну для одержання моторних палив. Зокрема, відомий спосіб безкисневої переробки біомаси (наприклад, ліпідних відходів) на безсірчисту сиру нафту та леткі гази C_2 – C_5 за умов близько- та надкритичної води у автоклаві й реакторі напівперіодичної дії [34]. У такий спосіб за температури вище $320^\circ C$ і тиску вище 200 бар в присутності співреагентів (H_2 , CH_4 , $Na_2H_2BO_4$) або інертних добавок (N_2 , Ar) як вихідну сировину можна конвертувати широку гаму органічних сполук і біомаси, в тому числі целюлозу, хітин, крохмаль, жири, білки, лігнін, одноклітинні мікроорганізми. Тривала близько- та надкритична газифікація (36–72 год) призводила до утворення продуктів конденсації та диспропорціонування типу полімерів, асфальтенів, карбонізованих залишків. Ці процеси супроводжувалися утворенням CO_2 , CO, CH_4 , H_2 , легких алканів і алкенів (від C_1 до C_{10}) з виходом летких продуктів близько 60 %. Такий спосіб потребує стадії попереднього осушування біомаси і характеризується невисокою ефективністю.

Відомий спосіб конвертування біомаси у газові продукти у реакторі з надкритичною водою і розплавами солей лужних металів під тиском вище 22,5 МПа при 550 – $700^\circ C$ [35]. Попередньо підігріта біомаса з вологістю не нижче масової частки 50 % зміщується із розплавом солі. Отримана суміш догрівається в реакторі з вивільненням газових продуктів і наступною регенерацією катализатора. Як катализатори пропонують використовувати нітрати, карбонати, гідроксиди

натрію, калію або літію та їх суміші з температурою плавлення нижче реакційної. Недоліком газифікації у розплавах є висока температура (до $700^\circ C$), використання проміжного теплоносія – евтектичної суміші солей і лугів, необхідність його утилізації.

Відомий спосіб каталітичної надкритичної газифікації вологої біомаси [36] в присутності катализатора активованого деревного вугілля із шкаралупи кокосового або австралійського горіха у вигляді порошку або гранул. Процес газифікації здійснюють у реакторі проточного типу без додавання кисню за жорстких надкритичних умов (близько $600^\circ C$ і 34,5 МПа). За цих умов модельні вуглецеві сполуки (глюкоза, метанол, оцтова кислота) у складі водних суспензій практично повністю розкладаються за 34 с, але зі значеннями конверсії вище 100 %, що свідчить про перехід вуглецю катализатора в газову фазу, а отже, про нестабільність катализатора в процесі експлуатації внаслідок зменшення його маси та винесення з продуктами газифікації. Навіть у разі меншої конверсії однозначно твердити про відсутність переходу вуглецю катализатора у газову фазу не можна.

В представленій роботі отримано експериментальні дані із вдосконалення гідротермальної газифікації біомаси за параметрами температури і тиску, підбору високоактивних в умовах знижених температур і водночас дешевих каталітичних контактів кислотної чи основної природи зі стабільними показниками експлуатації, інноваційного застосування в газифікації інжектування в реакційну зону активних частинок, генерованих поза зоною газифікації у спеціальному пристрої. Це дозволило розробити новий спосіб гідротермальної газифікації відновлюваної біомаси у вигляді водної суспензії у температурному діапазоні 330 – $450^\circ C$ під тиском 24 МПа у присутності гомогенних і гетерогенних каталітичних систем, які містять катіони M^{n+} ($n = 1$ – 3), в кількості 0,1–10,0 %, мас., за одночасної інжекції в зону надкритичної газифікації додаткових гідроксильних іонів, одержуваних поза реакційною зоною, що дає змогу отримувати синтетичний газ складу (об. частка, %): H_2 45–49, CH_4 28–30 і CO_2 21–27, який можна використовувати для виробництва диметилового етеру як альтернативи традиційного дизельного палива або чистого водню, який користується великим попитом на хімічному ринку (ракетне паливо, паливні елементи, харчова та хімічна галузі промисловості).

1. Kruse A., *J. Supercrit. Fluids*, 2009, **47**, 391–399.
2. Franck E.U., *Endeavour*, 1968, **27**, 55–59.
3. Meyer C.A., McClintock R.B., Silvestri G.J., Spencer R.C., Jr., *ASME Steam Tables—Thermodynamic and Transport Properties of Steam*, New York, Amer. Soc. Mech. Eng., 1992.
4. Marshall W.L., Franck E.U., *J. Phys. Chem. Ref.*

- Data*, 1981, **10**, 295–304.
5. Franck E.U., Rosenzweig S., Christoforakos M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 199–203.
6. Tester J.W., Marrone A., DiPippo M.M. et al., *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**, 225–240.
7. Weingartner H., Franck E.U., *Angew. Chem (Int. Ed. Engl.)*, 2005, **44**, 2672–2692.
8. Heilig M., Franck E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 27–35.
9. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др., *Химия твердого топлива*, 2007, (6), 6–14.
10. Kruse A., Dinjus E., *J. Supercrit. Fluids*, 2007, **39**, 362–380.
11. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, **418**, 964–967.
12. Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, **56**, 171–186.
13. Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., et al., *Catal. Lett.*, 2003, **88**, 1–8.
14. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefin.*, 2008, **2**, 254–265.
15. Elliot D.C., Neuenschwander G.G., Phelps M.R. et al., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 879–883.
16. Boukis N., Galla U., Müller H., Dinjus E., *15th Eur. Conf. and Exhib.*, 2007, 1013.
17. Boukis N., Galla U., D'Jesus P., Dinjus E., *Joint 20th AIRAPT–43rd EHPRG*, 2005.
18. Boukis N., Galla U., Diem V., et al., *Chem. Eng. Transact.*, Ed. S. Pierucci, 2004, Vol. 4, 131–136.
19. Elliot D.C., Sealock L.J., Baker E.G., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 1542–1548.
20. Sealock L.J., Elliot D.C., Butner R.C., Neuenschwander G.C., *Topical Report January 1984–January 1988. PNL–6726*, Pacific Northwest Lab., 1988.
21. Osada M., Sato T., Watanabe M., et al., *Combustion Sci. and Technol.*, 2006, **178**, 537–552.
22. Nakamura A., Kionaga E., Yamamura Y. et al., *J. Chem. Eng. Jap.*, 2008, **41**, 433–440.
23. Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 3574–3579.
24. Kersten S.R.A., Potic B., Prins W., VanSwaaij, *Ibid.*, 2006, **45**, 4169–4177.
25. Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E., *Ibid.*, 2003, **42**, 728–735.
26. Пышин А.В., Белов И.А., Седов А.А. и др. <http://www.gidropress.podolsk.ru/files/proceedings/mntk2011/documents/mntk2011-152.pdf>
27. Каменських Д.С., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2011.
28. Корж Р.В., Бортишевський В.А., *Каталіз и нефтехимия*, 2012, (21), 63–69.
29. http://www.sergey.osetrov.narod.ru/Raw_material/melases.htm.
30. Prins M., Ptasinski Kr., Janssen F., *Energy*, 2007, **32** (7), 1247–1259.
31. Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K., *Fuel*, 1998, **77**, 1209–1219.
32. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environm. Science*, 2008, **1**, 32–65.
33. Корж Р.В., Бортишевський В.А., *Каталіз и нефтехимия*, 2012, (21), 70–75.
34. *Pat.* 6180845 USA, IPC C07C 1/00, C02F 11/10. Catallo W.J., Junk T., Appl. # 09/414755; Appl. 10/07/1999; Publ. 01/30/2001.
35. *Pat.* 20100037520 A1 USA, IPC C10J 3/00, C10J 3/57. Goldacker H., Kruse A., Dahmen N., Appl. # 12/522833; Appl. 12/20/2007; Publ. 02/18/2010.
36. *Pat.* 9630464 USA, IPC C10J 3/00. Antal M.J.; Appl. # 96/04439; Appl. 03/28/1996; Publ. 10/03/1996.

Надійшла до редакції 05.11.2012 р.

Гидротермальная конверсия биомассы в сырье для получения моторных топлив

В.А. Бортышевский, Р.В. Корж

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

Разработан способ гидротермальной конверсии возобновляемой биомассы в виде водной суспензии при 330–450 °С и давлении 24,0 МПа в присутствии каталитических систем, содержащих катионы M^{n+} ($n = 1-3$), при инъекции в зону гидротермальной газификации дополнительных гидроксильных ионов, получаемых вне реакционной зоны, что позволяет получать водородсодержащий газ топливно-энергетического назначения.

Hydrothermal Conversion of Biomass into Crude for Production of Motor Fuels

V.A. Bortyshevskyy, R.V. Korzh

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

The method of hydrothermal conversion of biomass as aqueous suspension at temperature of 330–450 °С under the pressure of 24,0 МПа in the presence of catalytic systems containing the M^{n+} cations ($n = 1-3$) with the injection of additive hydroxyl ions generated out of the reactive zone has been developed. This enables to produce the hydrogen containing gas for fuel and energy purpose.