

## ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ (обзор)

© М. В. Цветков, В. М. Кислов, Е. А. Салганский

Институт проблем химической физики РАН,  
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1  
E-mail: tsvetkov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2019 г.

После доработки 20 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

*В обзоре рассмотрены основные достижения и способы каталитической термической переработки биомассы. Описано получение различных ценных жидких продуктов каталитическим пиролизом биомассы. Показано влияние различных катионов и анионов на выход жидких и газообразных продуктов пиролиза биомассы. Использование каталитического облагораживания паров пиролиза биомассы позволяет улучшить качество жидких продуктов. Приведен анализ современных способов каталитической газификации биомассы с получением синтез-газа. Для получения бессмольного синтез-газа необходимо введение дополнительных стадий его обработки. Обсуждены проблемы использования катализаторов при термической переработке биомассы.*

Ключевые слова: биомасса; катализ; газификация; пиролиз; синтез-газ; термическая переработка  
DOI: 10.1134/S004446181911001X

### Введение

Одним из важнейших аспектов развития термической переработки биомассы является использование катализаторов для интенсификации процесса переработки, повышения выхода полезных продуктов, снижения температуры используемого процесса переработки. Реализации процесса каталитической переработки препятствуют несколько причин: природа взаимодействия реагентов; сложность диффузии исходных веществ, катализатора и продуктов реакции; неоднородность состава сырья; примеси, дезактивирующие катализатор, и др.

По получаемым продуктам каталитическую термопереработку биомассы можно разделить на два вида: получение жидких продуктов и получение синтез-газа. Отдельно следует выделить пиролиз биомассы,

при котором получают как жидкие, так и газообразные продукты. Кроме того, важен вид сжигаемой биомассы: древесина, кора, сельскохозяйственные культуры и их отходы, а также торф. Необходимо учитывать, что биомасса содержит различные органические вещества. Например, растительная биомасса древесных пород состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрагируемых веществ и неорганических примесей [1]. Для термического превращения компонентов древесины в жидкие продукты необходимо осуществить деструкцию макромолекул, предотвратить рекомбинацию образующихся радикалов, увеличить содержание водорода и уменьшить содержание кислорода в образующихся продуктах. Растительная биомасса отличается от нефтяного сырья пониженным содержанием углерода и водорода и более высоким содержанием кислорода. Пиролиз

древесной биомассы используют для получения активного угля, жидких продуктов пиролиза, синтез-газа, левоглюкозана, олефинов и др.

Совместные термические превращения биомассы с синтетическими полимерами повышают выход и качество жидких продуктов пиролиза. Использование железорудных катализаторов, активированных путем механохимической обработки, при совместном пиролизе приводит к неаддитивному увеличению выхода жидких продуктов [2, 3].

Для ожижения биомассы могут быть использованы следующие методы: каталитическая гидрогенизация под давлением водорода или синтез-газа, каталитическое разложение в растворе, пиролиз. В процессах гидрогенизации биомассы применяют металлические катализаторы гидрирования (никелевые и палладиевые), а также различные гомогенные каталитические системы (Fe, Mo, Co, Cu). Для удаления кислорода из биомассы при ее ожижении экономически целесообразнее использовать монооксид углерода, а не водород.

В литературе представлены несколько обзоров по пиролизу биомассы. Например, в обзоре по быстрому пиролизу биомассы основное внимание уделяется характеристикам полученных биомасел, которые являются основными продуктами быстрого пиролиза древесины [4]. Научные основы подбора катализаторов для глубокой переработки органического сырья и примеры успешного использования катализаторов приведены в обзорах [5–7].

### **Каталитический пиролиз биомассы с получением жидких продуктов**

Традиционным методом получения жидких продуктов из древесины является пиролиз. Пиролиз биомассы — это процесс деструкции высокомолекулярных компонентов древесины с образованием низкомолекулярных продуктов, сопровождающийся реакциями усложнения молекул с образованием нелетучего углеродистого остатка, под действием тепла в среде, практически не содержащей кислорода. В результате пиролиза образуются твердые (углеродный остаток), жидкие (смесь воды и органических соединений) и газообразные продукты. В основе пиролиза биомассы лежат свободнорадикальные реакции термодеструкции основных содержащихся в ней компонентов: гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, протекающие соответственно при 200–260, 240–350 и 250–400°C [8].

Целлюлоза — углевод, полисахарид с формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , является главной составной частью кле-

точных стенок растений. Ее содержание в древесине составляет 40–55%, в камышах, злаках, подсолнечнике — 30–40%.

Все протекающие при пиролизе целлюлозы реакции можно свести к двум типам: реакции деструкции, приводящие к образованию низкомолекулярных соединений; реакции конденсации, сопровождающиеся возникновением углерод-углеродных связей, включая образование карбоциклических структур. Среди продуктов пиролиза целлюлозы присутствует ряд веществ, сохранивших углеродный скелет звена целлюлозы из шести атомов (например, левоглюкозан), так и вещества, являющиеся результатом деградации углеродной цепи элементарного звена целлюлозы с тремя (глицериновый альдегид, ацетон, диоксиацетон), с двумя (глиоксаль, ацетальдегид, уксусная кислота) и одним (формальдегид, CO, CO<sub>2</sub>) углеродным атомом. Вещества с большим, чем в элементарном звене целлюлозы, количеством атомов углерода (циклооктатриен, толуол, крезолы, ксиленолы), вероятнее всего, образуются при взаимодействии первичных продуктов термораспада [9].

Под гемицеллюлозами подразумевают группу углеводных веществ, которые в отличие от целлюлозы более доступны воздействию разбавленных минеральных кислот, а также слабых растворов щелочей. В состав гемицеллюлоз входят полисахариды, содержащие элементарные звенья из пяти и шести атомов углерода (звенья пентоз и гексоз). Содержание гемицеллюлоз в биомассе составляет от 17 до 43%. Выход и состав продуктов пиролиза гемицеллюлоз и целлюлозы довольно близок [10].

Лигнин представляет собой нерегулярный полимер с разветвленными макромолекулами, построенный в основном из остатков различно замещенных фенолоспиртов. Это не индивидуальное вещество, а смесь ароматических полимеров родственного строения. Содержание лигнина в биомассе составляет от 18 до 30%. Лигнин более устойчив к нагреву, чем целлюлоза. Его распад происходит при температуре 350–450°C. Термическое разложение лигнина протекает преимущественно по свободнорадикальному механизму, при этом одновременно может протекать значительное количество последовательных и параллельных реакций, приводящих к образованию жидких (главным образом одно-, двух и трехатомные фенолы), газообразных и твердых продуктов. По сравнению с целлюлозой при пиролизе лигнина образуется в 1.5 раза больше кокса, в 2 раза больше жидких продуктов и в 2 раза меньше водного дистиллята. Состав газообразных продуктов также существенно различается: при пиролизе целлюлозы и древесины

преобладает  $\text{CO}_2$ , а при пиролизе лигнина —  $\text{CO}$  и углеводороды [8, 11].

Состав и количество продуктов пиролиза зависят не только от вида используемой биомассы, но и ряда других факторов. Среди них в качестве основных выделяют температуру и скорость нагревания, условия окружающей среды и влияние добавок химических веществ. При медленном нагреве с увеличением температуры пиролиза выход углеродного остатка снижается, газообразных продуктов увеличивается, а выход жидких продуктов имеет максимум примерно при  $500^\circ\text{C}$ . При быстром нагреве выход угля меньше, а жидких и газообразных продуктов выше, чем при медленном [12].

Снижение давления приводит к уменьшению выхода углеродного остатка и увеличению выхода газообразных продуктов и жидкой фракции, а повышение давления способствует увеличению выхода углеродного остатка [4, 13, 14].

Химические добавки уменьшают энергии активации реакций пиролиза биомассы и ее компонентов, снижают температуру начала их разложения и могут направлять процесс в сторону преимущественного образования какого-либо продукта [15, 16]. Селективность получаемых продуктов при пиролизе древесины можно регулировать подбором соответствующих катализаторов.

Биомасса сама по себе содержит ряд неорганических минеральных веществ (обычно в форме карбонатов, сульфатов, фосфатов и хлоридов), содержащих  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Типичный состав золы биомассы приведен в таблице. В зависимости от типа биомассы и метода ее заготовки полное содержание этих разновидностей колеблется от 0.5 до 15% биомассы [17].

Для успешного применения катализаторов при термической переработке биомассы необходимо знать, как влияет отдельный ион (катион или анион) на протекание процесса. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, такие как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , являются наиболее распространенными неорганическими ионами в биомассе, и они проявляют

заметный каталитический эффект при пиролизе биомассы. Присутствие солей калия уменьшает температуру, соответствующую максимальному разложению и энергии активации термического разложения [18]. Калий и натрий, остающиеся в древесном угле после пиролиза биомассы, снижают температуру плавления золы и становятся причиной проблем при его сжигании [19]. Достигнуты более высокие выходы газа, воды и древесного угля при пиролизе биомассы, катализируемой солями калия [20]. Установлено, что соли калия способствуют деполимеризации и фрагментации компонентов биомассы, которые приводят к формированию компонентов низкой молекулярной массы, 2(5H)-фуранона, фурфурола и полученных из лигнина фенолов [21, 22]. В то же время соли калия не благоприятствуют формированию карбонильных соединений и спиртов, но способствуют формированию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Подобно влиянию  $\text{KCl}$ , добавка в биомассу  $\text{NaCl}$  ускоряет термическое разложение углеводов в низкомолекулярные продукты, что приводит к низкому выходу жидких продуктов [23]. Однако Жао и др. [24] сообщили о противоречивом результате, когда выход жидких продуктов при пиролизе рисовой шелухи увеличился с 53.81 до 57.61 мас% при добавлении 3 мас%  $\text{NaCl}$ . Он также наблюдал уменьшение концентраций органических кислот, эфиров, кетонов, гваякола и альдегидов.

По сравнению с ионами щелочных металлов ( $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ) ионы щелочноземельных металлов ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) являются более сильными кислотами Льюиса, которые ускоряют реакции дегидратации сахаров. При пиролизе большая часть  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  переходит в водонерастворимую форму, и соответственно снижается их активность [25]. Патвардхан и др. [26] показали, что влияние катионов на выход левоглюкозана, образующегося при пиролизе целлюлозы, уменьшается в ряду  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Также отмечено, что наличие  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  благоприятствует образованию производных фурана (2-фуральдегида, 5-гидрокси-метилфурфурола и левоглюкозена). В целом катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  оказывали незначительное влияние на пиролиз лигнина, за исключением подавления

Состав золы типичных видов биомассы (приведенный к 100%) [17]

Биомасса	Содержание, %									
	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
Древесина и древесная биомасса	22.22	43.03	10.75	3.48	5.09	6.07	3.44	2.78	2.85	0.29
Растительная и сельскохозяйственная биомасса	33.39	14.86	26.65	6.48	3.66	5.62	3.26	3.61	2.29	0.18

образования 3-метоксикатехола и незначительного ускорения образования 4-винилгваякола.

В дополнение к щелочным и щелочноземельным металлам некоторые переходные металлы также катализируют пиролиз биомассы.  $ZnCl_2$ , являясь типичной кислотой Льюиса, катализирует разрыв C–C- и C–O-связей и активно действует в реакциях разложения, включая дегидратацию, деполимеризацию и разрыв циклов. Добавка  $ZnCl_2$  снижает максимальную скорость разложения как гемицеллюлозных, так и целлюлозных фракций, а также способствует образованию углерода и газов за счет снижения выхода жидких продуктов [27]. Кроме того, выход фурфурола значительно увеличивается при катализе с  $ZnCl_2$ , катализирующего основные и вторичные реакции при пиролизе для получения большего количества фурфурола через дегидратацию остатков пентоз, глюкоз и ангидросахаров [28].  $ZnCl_2$  может химически взаимодействовать с субстратом и (или) может быть частично гидролизован образующейся водой с получением HCl, который и катализирует дальнейшие реакции. Кроме того, хлорид цинка может действовать как дегидратирующий агент, способствующий карбонизации [29].

Добеле и др. [30] установили влияние добавления фосфорной кислоты и  $Fe^{3+}$  на содержание 1,6-ангидросахаридов, левоглюкозана и левоглюкозанона в летучих продуктах быстрого пиролиза древесины. Методика заключалась в нагревании образцов массой 50 мг в кварцевой лодочке при  $500^\circ C$  и скорости нагревания  $60 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$ . Содержанием 1,6-ангидросахаридов и соотношением левоглюкозан/левоглюкозанон можно управлять концентрацией введенной фосфорной кислоты. При добавлении  $Fe_2(SO_4)_3$  увеличивается выход и левоглюкозана, и левоглюкозанона по кислотному каталитическому механизму. Предварительная пропитка древесины методом ионного обмена ( $Fe^{3+}$ ) может быть эффективным способом для получения бионефти, которая содержит высокое количество левоглюкозана: 44.8% из целлюлозы и 27.3% из древесины.

В работе [31] рассмотрено влияние катионов металлов, введенных в древесину тополя с помощью ионного обмена, на вакуумный пиролиз. Добавление катионов  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  способствовало образованию кокса и уменьшению количества жидких продуктов, причем последние содержали низкое количество левоглюкозана. Остальные катионы влияли противоположно, особенно катионы переходных металлов, увеличивая выход левоглюкозана (15.8% при использовании  $Fe^{2+}$ ). Это соответствует 32% конверсии целлюлозы в левоглюкозан. В случае обычной пропитки

древесины выход левоглюкозана был меньше, чем при пропитке древесины методом ионного обмена. Предварительная промывка кислотой древесины до пропитки катализатором повышает выход левоглюкозана.

В работе [32] экспериментально исследовано влияние катализаторов на выход продуктов термообработки древесины в режиме фильтрационного горения. В качестве катализаторов были использованы природный цеолит марки ЦПС и  $K_2CO_3$ . Частицы цеолита и древесины смешивали в различном соотношении,  $K_2CO_3$  вводился в древесину путем пропитки водным раствором соли с последующей сушкой. Установлено, что в случае использования катализаторов температура горения снижается на  $100\text{--}200^\circ$ . Показано, что выход жидких продуктов пиролиза древесины при использовании цеолита ниже, чем без него. Состав газообразных продуктов при использовании цеолита изменяется незначительно, а выход газообразных продуктов на 10–20% выше. Выявлено, что газификация древесины, пропитанной  $K_2CO_3$ , приводит к изменению состава газообразных продуктов: с увеличением содержания карбоната калия содержание диоксида углерода и водорода растет, а содержание монооксида углерода снижается. При этом наблюдается увеличение недогоревшего углерода в твердых продуктах сгорания, заметно снижается выход жидких продуктов и увеличивается количество образующейся воды; выход газообразных продуктов увеличивается примерно на 30%.

Гулабом и коллегами исследован совместный каталитический пиролиз водяного гиацинта (Эйхорния) и отходов полиэтилена с применением в качестве катализаторов отходов металлического железа в виде порошка, полученных от различных механических процессов, и карбоната кальция ( $CaCO_3$ ) [33]. Был сделан вывод, что с точки зрения получения жидких продуктов железосодержащие катализаторы показали высокую эффективность и при пиролизе водяного гиацинта, и при совместном пиролизе с отходами полиэтилена, давая выход жидких продуктов 34.4 и 28.7% соответственно. В случае использования  $CaCO_3$  каталитический и некаталитический пиролиз дал выход жидких продуктов 26.8 и 23.9% соответственно. Высокие скорости нагрева и уменьшение размера частиц приводят к увеличению количества жидкой фракции. Установлено, что оптимальными условиями пиролиза являются температура  $450^\circ C$ , скорость нагрева  $1 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$  и размер частиц 0.4 мм. Также было отмечено, что жидкие продукты, полученные совместным пиролизом, имеют меньшую теплоту сгорания, чем жидкие продукты при пиролизе биомассы.



Нитрат никеля влияет на пиролиз целлюлозы и лигнина подобно нитрату железа [34]. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  способствуют реакциям дегидратации и декарбонирования, приводя к высокому выходу углерода. При пиролизе лигнина  $\text{Fe}^{3+}$  может катализировать некоторые реакции перегруппировки, такие как дегидратация и декарбонирование, а начиная со  $180^\circ\text{C}$  способствует образованию ароматических циклов и тем самым ингибирует деполимеризацию целлюлозы. Как следствие снижается количество СО и жидкой фракции и увеличивается количество кокса,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Пропитка растворами, содержащими ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , увеличивала деполимеризацию микрокристаллической целлюлозы и лигнина, повышая выход фурфурола в 27 раз.

В работе [35] исследовали каталитический пиролиз зерен пшеницы, необработанных или пропитанных растворами нитрата никеля, применяя в качестве окислителя диоксид углерода в присутствии потока  $\text{CO}_2$ . Максимальные массы масла были достигнуты при низкой скорости газового потока и низкой концентрации нитрата никеля — 0 и  $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . Скорость пиролиза увеличивалась с повышением любого из трех факторов.

Эйбнер и др. [36] исследовали каталитическое влияние нитратов  $\text{Ce}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  на пиролиз эвкалипта. Добавление солей  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ce}$  и  $\text{Zn}$  приводило к повышению выхода углерода, тогда как  $\text{Ni}^{2+}$  влиял на снижение выхода жидких продуктов и повышение выхода газа. Обнаружено, что при использовании  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  было получено больше ангидросахаров по сравнению с образцом без катализатора. Количество образующегося 1-гидрокси-(1R)-3,6-диоксибицикло[3.2.1]октан-2-она было больше, чем левоглюкозана. Выход уменьшался в следующем порядке:  $\text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ ,  $\text{Mn} > \text{Ce} > \text{Fe} \gg \text{Cu}$ . Таким образом, пропиткой древесины нитратами переходных металлов можно регулировать количество образующихся ангидросахаров и  $\text{CO}_2$ .

Анионы также влияют на выход и состав продуктов пиролиза биомассы. Например, древесина ивы, пропитанная сульфатами металлов ( $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$ ), при пиролизе имеет более низкую скорость и степень разложения, чем образцы древесины, пропитанные нитратами металлов [37]. Патвардхан и соавторы показали, что выход левоглюкозана снижается в ряду  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \approx \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} \approx \text{PO}_4^{3-}$  при пиролизе целлюлозы, катализируемой различными солями кальция [26]. Количество 2-фуральдегида, 5-гидрокси-метилфурфурала и левоглюкозенона росло при добавлении хлорида кальция. Дегидратация является важной стадией при образовании этих соединений, поэтому

хлорид кальция способствовал этой стадии больше, чем другие соли кальция. Влияние любой минеральной соли зависит от ее ионной природы, кислотных/основных свойств и (или) способности образовывать комплексы, которые стабилизируют определенные промежуточные продукты реакции.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и алюмосиликаты являются наиболее распространенными оксидами, используемыми при каталитическом пиролизе биомассы. Они способствуют дегидратации, декарбонизации и крекингу органических молекул, снижению содержания кислорода в бioneфти и конверсии органических высокомолекулярных веществ в низкомолекулярные. Наличие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижало выход жидких продуктов пиролиза с 58 до 40 мас% и способствовало образованию углеводородов и СО при пиролизе буковой древесины [38].

Атуш с соавторами изучали каталитический пиролиз многолетнего кустарника *Euphorbia rigida* (молодой двужелезковый), используя катализатор на основе  $\text{Co}$  и  $\text{Mo}$  — Criterion-534 в атмосфере водяного пара в реакторе полного вытеснения с неподвижным слоем катализатора. Исследуемую смесь нагревали со скоростью  $7 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$  до  $550^\circ\text{C}$ , варьируя скорость водяных паров ( $0.6, 1.3, 2.7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и количество катализатора (5, 10, 20 и 25 мас%). Выход жидкой фракции (21.7% без катализатора) постепенно увеличивался до 29.4–30.9% в статической атмосфере. Максимум выхода жидкой фракции был достигнут при содержании катализатора 20%. При скорости потока пара  $0.6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  выход жидкой фракции составлял 38.8% с 5% катализатора, 39.4% с 10% катализатора, 39.7% с 20% катализатора. При скорости потока пара  $1.3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  выход жидких продуктов достиг значений 40.6, 42.1, 42.6% соответственно. При добавлении большего количества катализатора (25%) выход жидких продуктов не изменился для обеих скоростей потока пара [39–41]. Выход полярной фракции с добавлением потока пара намного выше, чем без него. Это можно объяснить природой биомассы и влиянием пара на пиролиз.

Обработка серной кислотой оксидов металлов увеличивает кислотность катализатора и селективность катализа [42]. Катализаторы значительно изменили распределение пиролитических продуктов. Количество первичных пиролитических продуктов (левоглюкозан и гидроксиацетальдегид) значительно уменьшилось. Между тем катализ значительно увеличил выход 5-метилфурфурола, фурфурола и фурана. Что касается селективности трех катализаторов:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  был наиболее эффективным катализатором для получения 5-метилфурфурола, тогда как

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  способствовал образованию фурфурола, а  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  — образованию фурана.

Оксиды магния ( $\text{MgO}$ ) и кальция ( $\text{CaO}$ ), используемые при каталитическом пиролизе биомассы, являются эффективными для удаления кислорода из продуктов пиролиза. Кроме того, оксиды магния и кальция способствуют реакциям фрагментации, приводящим к образованию продуктов с низкой молекулярной массой [43].

Путун изучал влияние температуры пиролиза, скорости потока газа и катализатора  $\text{MgO}$  на каталитический пиролиз биомассы [44]. Источником биомассы были семена хлопка, которые пиролизовали в трубчатом реакторе неподвижного слоя. Удалось получить 48.3% жидких продуктов при температуре  $550^\circ\text{C}$  со скоростью потока газа (азота)  $200 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  без использования катализатора. При оптимальных условиях добавляли катализатор  $\text{MgO}$  в количестве 5, 10, 15 и 20% на сырую массу. Добавление катализатора уменьшало выход жидких продуктов, но улучшало их качество (увеличение теплотворной способности, удаление кислородсодержащих групп). Установили, что топливо, полученное каталитическим пиролизом, главным образом состоит из низших углеводов. Теплотворная способность полученных жидких углеводов очень близка к показателям нефтяных фракций.

Добавление  $\text{CaO}$  благоприятствует образованию алкилированного циклопентенона, фенолов и полиароматических углеводов, в то время как количество катехолов, кислот и ангидросахаров значительно уменьшается [45].

Оксиды переходных металлов широко исследуются при каталитическом пиролизе биомассы с различными влияниями на распределение продуктов [46]. Различные ценные соединения с высоким выходом могут быть получены селективно с использованием подходящих катализаторов и условий реакции. В исключительных случаях селективность направлена на один продукт, например, ванилин при использовании оксида меди (максимальная селективность 35%) и гваякол — над оксидом никеля (25%). Ванилин является одним из основных продуктов переработки лигнина [47].

Обработка разбавленной соляной или серной кислотой является общим методом для удаления минеральных веществ из биомассы. После кислотной обработки биомасса имеет меньший объем пор и площадь поверхности, при этом увеличивается диаметр пор [48]. Вместе с тем кислотная обработка перед пиролизом растворяет большинство гемицеллюлоз, существенно снижает содержание гидроксид- и оксикислот, альдегидов и кетонов в жидкой

фракции. Однако последующее отмывание не может полностью удалить кислоту из поровой структуры биомассы после кислотной обработки. Некоторое количество кислоты остается в биомассе и влияет на пиролиз биомассы. Под каталитическим влиянием  $\text{H}^+$  целлюлоза превращается в ангидросахара, которые становятся одной из причин уменьшения выхода карбоновых кислот и кетонов [49].

Фенолиз коры средиземноморских деревьев в кислой среде при умеренных температурах ( $130\text{--}150^\circ\text{C}$ ) рассматривали в работе [50]. Исследовали влияние концентрации кислоты и влияние температуры процесса на химический состав жидких продуктов и твердого остатка. Первичные продукты фенолиза содержали фенольные соединения и фураны. Более высокая концентрация кислоты способствовала образованию меньшего количества углеводов и большего количества фенольных фрагментов. Продукты фенолиза могут быть использованы для производства фенолформальдегидных смол.

Предварительная обработка основаниями [ $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NH}_3$ ] используется для частичного удаления лигнина и гемицеллюлозы. Она проводится при комнатной температуре в течение 2 сут и при высокой концентрации основания [51]. Однако некоторые основания преобразуются в нерастворимые соли, и в результате содержание золы в биомассе может значительно увеличиваться. Например, Ванг и соавторы обнаружили, что при предварительной обработке сосновой древесины 0.5%-ным раствором  $\text{NaOH}$  содержание золы увеличилось с 0.39 для необработанной древесины до 2.49 мас%, что привело к более низкому выходу жидких продуктов и более высокому выходу древесного угля [52]. Остатки щелочи катализируют реакции дегидратации и приводят к почти двойному увеличению содержанию воды в жидких продуктах. Удаление некоторых кислых групп, таких как ацетильные и уроновые кислотные группы в гемицеллюлозе, во время предварительной обработки основаниями привело к более высокому значению рН для жидких продуктов.

#### **Каталитическое облагораживание паров пиролиза биомассы для улучшения качества жидких продуктов**

Жидкие продукты пиролиза биомассы представляют собой сложную смесь различных кислородсодержащих соединений. Недостатками жидких продуктов пиролиза являются низкая теплотворная способность, коррозионная активность, нестабильность при длительном хранении и в условиях транспортировки,

вызванные кислородсодержащими соединениями [53–55].

Каталитическое облагораживание паров пиролиза биомассы считается многообещающим процессом производства жидких продуктов улучшенного качества. Проводятся исследования для разработки селективных катализаторов для достижения производства химических веществ с высокой добавленной стоимостью (например, фенола) или минимизации образования нежелательных компонентов жидких продуктов (кислоты и карбонильные соединения) [56].

Облагораживание паров пиролиза следует проводить до их конденсации. Обычно пиролизный газ пропускают через слой катализатора при атмосферном давлении и 350–500°C. Пиролизный газ должен пройти процессы стабилизации и удаления кислорода без внешней подачи водорода. В этих условиях компоненты пиролизного газа подвергаются крекингу, ароматизации и дегидратации. В результате этих реакций кислород удаляется в форме воды, CO<sub>2</sub> и CO. Следовательно, жидкие продукты пиролиза превращаются в смесь ароматических и алифатических углеводородов, хотя большая часть органического углерода образует коксовые отложения над катализатором [4, 57].

Цеолиты являются наиболее изученными твердыми кислотными катализаторами для каталитического облагораживания паров пиролиза биомассы. Отрицательный заряд тетраэдрального [AlO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> может быть компенсирован катионом H<sup>+</sup>, при этом увеличивается кислотность по Бренстеду [58]. Обычно цеолиты имеют многомерную микропористую структуру, которая позволяет небольшим молекулам реагентов диффундировать к внутренним кислотным участкам структуры цеолита. Эта микропористая система показывает еще одну главную особенность цеолитов, проявляющуюся в субстратной селективности. Поры цеолитов подразделяются на три основные категории: микропористые (размер пор <2 нм), мезопористые (2–50 нм) и макропористые (> 50 нм) [59]. Микропористые материалы были в значительной степени изучены при каталитическом быстром пиролизе лигноцеллюлозной биомассы в последние десятилетия из-за их хороших деоксигенирующих свойств и субстратной селективности для ценных углеводородов. В частности, цеолит ZSM-5, особенно протонированный HZSM-5, оказался самым эффективным катализатором для получения ароматических углеводородов [60].

Кислотность и пористость цеолитов значительно влияют на механизм химических реакций и распределение продуктов при каталитическом пиролизе био-

массы [61]. Увеличение общей кислотности способствует образованию незамещенных ароматических (бензол, нафталин, антрацен и др.) и полициклических ароматических соединений (с 2 и с 3 кольцами), в то же время подавляет образование алкилированных ароматических соединений (ксилол, диметилнафталин, метилантрацен и др.) [62]. Регулировка кислотности ZSM-5 позволяет получить различные продукты пиролиза биомассы.

Пористость цеолитов может влиять и на промежуточные звенья реакции, и на продукты за счет субстратной селективности [63]. Каталитический пиролиз биомассы с использованием цеолитов с мелкими порами производит в основном CO, CO<sub>2</sub> и кокс. Цеолиты с крупными порами дают высокие выходы кокса и низкие выходы ароматических веществ и оксигенатов. Только цеолиты со средними размерами пор 5–6 Å, особенно ZSM-5, дают умеренный выход желательных ароматических и олефиновых углеводородов.

Адам и др. [64] проводили пиролиз еловой древесины с алюмосиликатными катализаторами типа Al-MCM-41 (размер пор 2–50 нм, Si/Al = 20), которые помещали сверху на слое древесины, и через этот слой катализатора проходил пиролизный газ. Всего исследовали 4 вида катализаторов: немодифицированный Al-MCM-41, модифицированный переходным металлом (Cu) и два этих же катализатора, но с укрупненными порами. Пиролиз проводили при температуре 500°C. Продукты пиролиза анализировали с помощью PY-GC/MS (Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry). Кроме того, использовали TG/MS (Thermogravimetric Analysis — Mass Spectrometry), медленно нагревая с 50 до 800°C со скоростью 20 град·мин<sup>-1</sup>. Левоглюкозан был полностью расщеплен, тогда как уксусная кислота, фурфурол и фураны стали основными продуктами пиролиза целлюлозы при использовании немодифицированного катализатора Al-MCM-41. Количество высокомолекулярных фенольных соединений резко снижается среди продуктов лигнина. Можно сделать вывод, что катализаторы способствуют расщеплению алифатических боковых цепей производных фенола. Этот эффект наиболее выражен в присутствии немодифицированного катализатора Al-MCM-41.

В присутствии крупнопористых катализаторов происходило увеличение содержания фуранов в уксусной кислоте и уменьшение количества метокси-фенолов. Использование рассматриваемых катализаторов снижает выход альдегидов, но способствует образованию фуранового кольца, что может быть причиной увеличения выхода фурфурола. Помимо

альдегидов органические кислоты также играют важную роль в определении качества жидких продуктов пиролиза. Чем больше количество кислот, тем больше проблем может возникнуть в двигателях при сгорании из-за коррозии. Поскольку выход уксусной кислоты увеличивается при использовании катализатора, образование кислоты является недостатком применения этих катализаторов.

Атукса и др. [65] исследовали кинетику процесса каталитического пиролиза биомассы в коническом реакторе кипящего слоя (Conical Spouted Bed Reactor). В качестве катализатора использовали высококремнеземный цеолит HZSM-5. Изучали процесс флеш-пиролиза древесных опилок при температуре 400°C. Присутствие катализатора сильно изменяло выход газообразных и жидких продуктов и древесного угля. Увеличение количества катализатора увеличивало выход газообразных, сильно уменьшало количество жидких продуктов и незначительно уменьшало количество древесного угля. В работе были рассчитаны кинетические константы в соответствии с кинетическими схемами каталитического пиролиза.

Пиролиз сосновой древесины в реакторе псевдоожиженного слоя с диаметром 7.5 см и длиной 100 см проводили с инертным газом — азотом [66]. Над кипящим слоем помещали катализатор ZSM-5, алюмосиликат общей формулы  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ). Полученные жидкие продукты собрали, сконденсировали и проанализировали. Без использования катализатора жидкие продукты пиролиза содержали много кислорода, а после катализа количество кислорода и высокоароматических веществ в жидких продуктах уменьшилось и увеличилось количество ПАУ (полиароматических углеводородов). Выделяющийся при пиролизе газ состоял из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , а также небольших количеств других углеводородов. Количество  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  увеличилось при добавлении катализатора. Кислород из кислородсодержащих соединений переходил в воду при низкой температуре, а при высокой температуре — в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Количество ПАУ увеличивалось с повышением температуры. Среди кислородсодержащих соединений были фенолы и карбоновые кислоты. При повышении температуры процесса количество фенолов и карбоновых кислот уменьшалось.

Применение цеолита H-Beta-25 в реакторе с псевдоожиженным слоем позволяет снизить количество кислорода в получаемых продуктах пиролиза по сравнению с некаталитическим пиролизом (в присутствии кварцевого песка) [67].

Деактивация катализатора является одним из сложных вопросов каталитического пиролиза биомассы с использованием цеолитов. На процесс деактивации влияют многие факторы, включая состав исходного сырья, условия реакции и свойства цеолитов. Во время каталитического пиролиза углеводороды преобразуются в углерод (кокс). Однако небольшая их часть может испаряться при пиролизе и оседать на катализаторе, ухудшая его работу вплоть до деактивации. Ванг и др. [68] исследовали влияние щелочных и щелочноземельных металлов на каталитический пиролиз биомассы с использованием цеолитового катализатора. Даже следовые количества щелочных и щелочноземельных металлов резко уменьшают выход углеводородов в ряду  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Подобный результат наблюдали Махадеван и др. [69], которые изучали прямой каталитический пиролиз сосновой древесины с HZSM-5 и нашли, что щелочные и щелочноземельные металлы уменьшают выход ароматических углеводородов и олефинов и увеличивают выход углерода и газообразных продуктов. Положительный эффект дает выщелачивание минеральных соединений из исходной биомассы или удаление отложений древесного угля из катализатора перед этапом регенерации, чтобы преодолеть мешающее влияние золы биомассы при каталитическом пиролизе.

Кроме традиционных методов каталитического пиролиза биомассы также идет разработка новых методов и подходов. В работе [70] исследованы различные методы термического разложения биомассы (одно-, двух- и трехстадийные процессы) с целью оптимизации процесса получения максимального выхода древесного угля и проведено сопоставление их эффективности. Было показано, что трехстадийный процесс более перспективен по сравнению с обычным одностадийным быстрым пиролизом. Полученные на первой и второй стадиях жидкие продукты подвергаются гидрогенизации и после удаления неконденсирующихся газов алкилированию. Жидкие продукты, полученные на третьей стадии, последовательно подвергают парциальному окислению (кислородом и парами воды) и кетонизации. Полученные на всех трех стадиях жидкие продукты после отстаивания подвергали гидродеоксигенации и получали моторные биотоплива. Показано, что с точки зрения качества жидких продуктов и экономических параметров многоступенчатый каталитический пиролиз биомассы имеет значительные преимущества перед обычным одноступенчатым каталитическим пиролизом. Затраты на усложнение процесса компенсируются улучшением качества жидких продуктов.



### Каталитическая газификация и пиролиз биомассы с получением синтез-газа

Синтез-газ, получаемый из биомассы пиролизом и газификацией, является важным промежуточным продуктом для синтеза большого числа промышленных продуктов (например, метанола и аммиака). Вплоть до наших дней исследователи, получавшие синтез-газ из биомассы, главным образом уделяли внимание технологиям газификации. В соответствии с различными технологиями удаления (разделения) жидких продуктов из газа газификацию биомассы можно разделить на 2 группы методов. Первая заключается в том, что процесс газификации и удаления жидких продуктов происходит в одном устройстве (газификаторе), в то время как вторая группа методов состоит в том, чтобы очистка газа от жидкой фракции происходила в отдельном реакторе, находящемся после газификатора.

Первая группа методов привлекла больше внимания. Например, Мохтадери [71] исследовал низкотемпературную газификацию с паром сосновых опилок с использованием катализатора  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследование было направлено на изучение влияния температуры и скорости нагрева биомассы на состав продуктов. Установлено, что с увеличением температуры и количества пара увеличивается выход газообразных продуктов. Получен максимум выхода водорода —  $1.6 \text{ Нм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  биомассы при относительно низкой температуре ( $600^\circ\text{C}$ ) и высоком содержании пара (90%).

Чен и Йошикава исследовали пиролиз рисовой шелухи, предварительно пропитанной соединениями никеля  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  [72]. После предварительной обработки с добавлением  $\text{NaBH}_4$  и сушки шелуха подвергалась пиролизу. Было установлено, что при температуре пиролиза  $800^\circ\text{C}$  выход жидкой фракции из предварительно обработанной рисовой шелухи значительно ниже, чем из исходной, а объем образующихся газообразных продуктов, которые в основном состояли из  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и некоторого количества  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ , увеличивался (мольное соотношение  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{CH}_4$  равно 4:3:2:1). Эффективность конверсии жидких продуктов с лучшим из полученных катализаторов составила 96.5%. Использование оригинального способа приготовления катализатора и дальнейшее его применение при пиролизе позволяет ингибировать полимеризацию жидких продуктов пиролиза на микромолекулярном уровне в момент ее образования, тем самым уменьшая образование макромолекулярных соединений. Отмечается также увеличение удельной поверхности образующегося

углеродного остатка рисовой шелухи, подвергшейся обработке.

Вторая группа методов эффективна для снижения количества жидких продуктов в продукт-газе, т. е. улучшения качества синтез-газа, однако использование дополнительного оборудования требует больших инвестиций.

Используя газификатор псевдоожиженного слоя с последующим реактором неподвижного слоя, Лв и др. [73] изучали паровоздушную каталитическую газификацию сосновых опилок: выход синтез-газа увеличивался с  $1.87$  до  $2.41 \text{ Нм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  биомассы при повышении температуры с  $650$  до  $850^\circ\text{C}$  в реакторе неподвижного слоя. В качестве катализатора использовали доломит (в газификаторе псевдоожиженного слоя) и катализаторы на основе никеля (в реакторе неподвижного слоя). Рабочие условия для реактора с псевдоожиженным слоем поддерживались постоянными (например, температура  $800^\circ\text{C}$ ). Главными изменяемыми параметрами в реакторе неподвижного слоя были температура и отношение массы потока (паровоздушной смеси) к массе катализатора. Максимальное количество водорода в синтез-газе составило 52.47%. Отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  варьировалось от 1.87 до 4.45 в зависимости от температуры в реакторе. Результаты показывают, что оптимальное значение температуры в реакторе неподвижного слоя составило  $750^\circ\text{C}$  и большее количество катализатора благоприятно для получения максимального отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

В аналогичной работе при использовании никелевых катализаторов получен синтез-газ с лучшим составом: содержание водорода 61–62%, и монооксида углерода 22–23%, диоксида углерода 15%, а также низкое количество углеводородов, жидких продуктов и метана [74]. Отмечается значительное осаждение углерода на слоях катализатора, контактирующих с входящим газом.

В работе [75] была предложена двухстадийная технология получения синтез-газа пиролизом и газификацией с использованием катализаторов на основе никеля. Исследовали влияние температуры пиролиза и газификации на состав полученного синтез-газа. Экспериментальные результаты показали, что большее количество синтез-газа и древесного угля высокого качества можно получить при температуре  $750^\circ\text{C}$  на стадии пиролиза, а на последующей стадии газификации жидкие продукты (полученные при  $750^\circ\text{C}$ ) реагируют с паром, и максимальное количество синтез-газа образуется при температуре  $850^\circ\text{C}$ . Достигнут высокий выход синтез-газа, который составляет  $3.29 \text{ Нм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  биомассы. Анализы твердого

остатка, проведенные методом рентгеновской дифрактометрии, показали, что образование  $Mg_{0.4}Ni_{0.6}O$  и увеличение размеров пор кристаллического  $Ni^0$  — две причины, по которым происходила дезактивация катализаторов на основе никеля.

Курсон и др. [76] исследовали каталитическую конверсию метана, толуола, 1-метилнафталина (продуктов газификации биомассы) с паром в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов использовали соединения на основе никеля (для парового риформинга) и обожженный доломит ( $CaO \cdot MgO$ ) — для поглощения  $CO_2$ . Исследовали две системы катализаторов: смесь обожженного доломита и коммерческого никелевого катализатора и новый комбинированный никелево-доломитовый катализатор с сорбентом. Эксперименты проводили в кварцевом микрореакторе неподвижного слоя (внутренний диаметр 8 мм) при атмосферном давлении, помещенном в электрическую печь, и в кварцевом лабораторном реакторе псевдоожиженного слоя (внутренний диаметр 60 мм, длина 660 мм). У обеих систем степень конверсии была близка к 100%. Поглощение обожженным доломитом  $CO_2$  оказывало существенное влияние на ход процесса, улучшая производительность каталитической системы, которая после насыщения сорбента значительно уменьшается.

Шульман и др. [77] изучали влияние природных и синтетических алюмосиликатных катализаторов на низкотемпературный пиролиз торфа. Использование катализаторов (каолин, бентонит, кембрийская глина, глина мергеля, H-Beta-25-IE, H-Beta-150-IE, H-Y-12-IE, H-ZSM-5-IE и H-Mord-20-IE) увеличило выход жидких и газообразных продуктов в 1.3–1.5 раза по сравнению с некаталитическим процессом. Цеолиты модифицировались железом путем ионного обмена. Самая высокая теплота сгорания синтез-газа ( $23.88 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ ) была достигнута с бентонитовой глиной при  $460^\circ\text{C}$  и концентрации катализатора 30 мас%. Важно отметить, что все эксперименты проводились при заранее определенных оптимальных условиях: температуре  $460^\circ\text{C}$  и содержании катализатора 2 мас% для цеолитов и 30 мас% для глины. Значительная разница между алюмосиликатами и цеолитами скорее всего связана с различной структурой этих материалов, характеристики которых тоже представлены в работе.

Добавление углекислого газа при газификации топлив позволяет снизить выбросы  $CO_2$  в атмосферу [78]. Газификация смесью азота и  $CO_2$  ивовый древесины, пропитанной раствором нитрата никеля, в диапазоне температур от  $450$  до  $950^\circ\text{C}$  изучена в статье Саида и др. [79]. Добавка катализатора приво-

дит к существенному увеличению выхода  $CO$  и незначительному росту выхода водорода. Наибольшее влияние катализатор оказывает в интервале температур  $450$ – $600^\circ\text{C}$ . Исследование показало, что концентрация 0.5 мас%  $Ni^{2+}$  в пропитывающем растворе обеспечивает максимальную эффективность газификации древесины.

Отмечена привлекательность доломита и других веществ, содержащих оксиды кальция и магния, для паровой конверсии жидких продуктов пиролиза биомассы в газообразные продукты. Каталитическая активность минералов убывает в ряду доломит ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) > магнезит ( $MgCO_3$ ) > кальцит ( $CaCO_3$ ). Добавка оксида кальция при газификации биомассы способствует получению синтез-газа с высоким содержанием водорода и поглощению диоксида углерода. Использование  $CaO$  также благоприятно для снижения концентрации жидких продуктов (примерно до  $1 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ ), хотя его влияние ограничено [80]. Применение трехстадийного процесса каталитической газификации биомассы, в котором циркулирующий  $CaO$  играет роль теплоносителя, катализатора и сорбента  $CO_2/H_2S$ , аналогично приводит к низкому содержанию жидких продуктов в продукт-газе ( $5.7 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) [81].

Сравнение каталитической газификации, пиролиза и некаталитической газификации жидких продуктов с промышленной свалки исследовали в работе [82]. Использовали дешевый катализатор доломит:  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ . В случае каталитической газификации был получен хороший продукт-газ: 56%  $H_2$ , 9%  $CO$ , 11%  $CH_4$  и 12%  $CO_2$  (мол%), в то время как без добавления катализатора состав газа был следующим: 20%  $H_2$ , 13–15%  $CO$ , 26–30%  $CH_4$  и 2–3%  $CO_2$  (мол%), 15–17% углеводороды  $C_2$ . Особенность работы заключается в том, что перед подачей в реактор жидкие продукты испаряли, однако контролировать их подачу оказалось непросто. Удалось достигнуть высокой степени конверсии жидких продуктов в случае каталитической газификации. Без добавления пара или воздуха катализатор быстро дезактивировался.

Ким и др. [83] предложили кинетическую модель парогазовой газификации бурого угля, пропитанного  $Ca^{2+}$ . Модель количественно описывает изменение конверсии угля в процессе работы реактора. Каталитическая и некаталитическая газификации описываются механизмом Ленгмюра–Хиншельвуда. Кинетические исследования подтверждаются экспериментальными данными. Найдена оптимальная концентрация катализатора — 2% при конверсии угля 99%. При увеличении концентрации катализатора с 4 до 13% конверсия угля падает с 99 до 95%

и уменьшается скорость газификации. Обнаружено, что более активные (наноразмерные) кальциевые катализаторы деактивируются быстрее, чем менее активные (диспергированные в атомном масштабе)  $\text{Ca}^{2+}$  катализаторы.

Минерал оливин (двойной силикат магния-железа) проявляет активные каталитические свойства при газификации древесины в псевдоожоженном слое. В частности, предотвращает образование жидких продуктов на ранней стадии их образования, а также препятствует маршрутам циклизации углеводородов [84].

В работе [85] исследовано влияние добавки щелочных и щелочноземельных металлов путем напыления на поверхность основного катализатора, состоящего из Ni и  $\text{ZrO}_2$ , при каталитическом пиролизе целлюлозы (300–700°C). Установлено, что введение щелочных и щелочноземельных металлов на поверхность никеля в катализаторе из Ni/ $\text{ZrO}_2$  значительно увеличивает выход водорода по сравнению с исходным катализатором из никеля и оксида циркония. Это происходит из-за более медленной дезактивации частиц NiO отложениями углерода.

Изучалась каталитическая газификация с использованием редкоземельных металлов и молибдена. Например, в работе по катализу сырого газа, полученного при пиролизе древесных опилок, сравнивали эффективность катализаторов M–Ni–Co на основе алюмосиликата магния и железа (минерал кордиерит, Cor), где M — La, Ce, Sm, Y и Mo [86]. Катализатор с молибденом показал лучшую производительность — коэффициент конверсии жидких продуктов и выхода газа достиг 96.6% и  $1.22 \text{ Нм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  соответственно при среднечасовой объемной скорости  $706 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Катализатор  $1\text{Mo}3\text{Ni}1\text{Co}/\text{Cor}$  (в формуле показано мольное соотношение компонентов) был более стабилен по сравнению с  $1\text{Sm}3\text{Ni}1\text{Co}/\text{Cor}$ , поскольку конверсия жидких продуктов с молибденовым катализатором всегда оставалась выше 90%, тогда как показатель катализатора на основе самария уменьшился до 73.1% после 4-часового катализа. Это объясняется образованием на поверхности катализатора  $1\text{Sm}3\text{Ni}1\text{Co}/\text{Cor}$  отложений углерода.

Российскими учеными разработаны катализаторы термического разложения биомассы и глицерина — смешанные хромиты магния и меди на оксиде алюминия с эффективностью окисления 99.3–99.9% [87]. При пиролизе древесины катализатор способствует превращению жидких продуктов в легкие газообразные продукты ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). В работе рассматриваются процессы парового риформинга в виброожоженном и кипящем слоях. Наиболее эффективно

окисление протекает в присутствии катализатора ИК-12-73.

В некоторых случаях для осуществления каталитической газификации биомассы введение дополнительного катализатора не требуется. В составе золы биомассы уже имеется ряд щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут сами играть роль катализатора [88]. Установлено, что при совместной газификации биомассы (отходы проса, сосновые опилки) и каменного угля  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , содержащиеся в биомассе, способствуют реакциям углерода с водяным паром и  $\text{CO}_2$ . Показано, что следует избегать образования алюмосиликатов (например,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), которые ингибируют газификацию. Для достижения каталитического влияния  $\text{K}^+$  необходимо, чтобы мольное отношение  $\text{K}/\text{Al} > 1$ .

Влияние минеральных компонентов золы топлива на его каталитическую газификацию парами воды также отмечается в работе [89], в которой проведено исследование газификации кокса индонезийских углей с добавкой  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Установлено, что оптимальный режим каталитической газификации для получения мольного отношения  $\text{H}_2/\text{CO} = 2.07$  в синтез-газе соответствовал температуре газификации 675°C, а мольное отношение выхода газообразных продуктов к углероду равнялось 1.13. Увеличение температуры снижало каталитический эффект. Следует отметить, что каталитическое влияние достигалось только при малом содержании золы (2–10%), так как при более высоком содержании минеральной компоненты возможно взаимодействие каолинита  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , содержащегося в золе, с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с образованием  $\text{KAlSiO}_4$ , ингибирующего процесс.

Примером успешной реализации использования золы древесины в качестве катализатора является получение бессмоляного синтез-газа газификацией древесины бука парами воды или  $\text{CO}_2$  [90]. Изначально древесину пропитывали раствором нитрата никеля, а золу после газификации использовали циклически, что позволяет значительно снизить количество отходов золы.

В работе Хаяши и др. [91] рассмотрены газификаторы пяти типов для увеличения эффективности газификации за счет увеличения степени превращения топлива в синтез-газ, снижения температуры газификации, снижения температуры выходящего газа (рекуперации тепла), использования катализаторов, использования экстремального каталитического окисления лигнина в докритической воде. Предложен конкретный тип газификатора с неподвижным слоем, который отделен от пиролизера, характеризующийся низкими потерями энергии.



## Заключение

В обзоре рассмотрены важнейшие современные достижения в области каталитической термопереработки биомассы. Одним из важнейших аспектов развития термической переработки биомассы является использование катализаторов для интенсификации процесса переработки, повышения выхода полезных продуктов, снижения температуры используемого процесса переработки. Обычно при использовании катализаторов температура процесса снижается на 100–200°. По получаемым продуктам каталитическую термопереработку биомассы можно разделить на два вида: получение жидких продуктов и получение синтез-газа. Отдельно следует выделить пиролиз биомассы, при котором получают как жидкие, так и газообразные продукты.

При получении жидких продуктов из биомассы основным представляется следующий механизм: кислотнo-основнoй катализ запускает деполимеризацию компонентов биомассы, дегидратацию сахаров с получением глюкозанов. Варьирование природы переходных металлов позволяет селективно управлять процессами вторичных превращений левоглюкозана. Обработка серной кислотой оксидов металлов увеличивает кислотность катализатора и селективность катализа. В зависимости от температуры далее можно проводить дегидратацию первичных пиролитических продуктов до фурановых производных, окисление (на солях переходных металлов) с получением соответствующих карбонильных соединений и их конденсацией и при необходимых условиях проводить дальнейшую ароматизацию.

Каталитическое облагораживание паров пиролиза биомассы считается многообещающим процессом производства жидких углеводородов улучшенного качества. Микропористые цеолитные катализаторы в значительной степени изучены при каталитическом быстром пиролизе лигноцеллюлозной биомассы в последние десятилетия из-за их хороших деоксигенирующих свойств и субстратной селективности для ценных углеводородов. Увеличение общей кислотности цеолитов способствует образованию незамещенных ароматических (бензол, нафталин, антрацен и др.) и полициклических ароматических соединений (с 2 и с 3 кольцами), в то же время подавляет образование алкилированных ароматических соединений (ксилол, диметилнафталин, метилантрацен и др.). Таким образом, применение цеолитов позволяет получать довольно узкий набор продуктов.

При получении синтез-газа из биомассы, как правило, используются стандартные никелевые катали-

заторы и их аналоги, которые катализируют реакции паровой конверсии и водяного сдвига. Катализаторы можно модифицировать добавками, например, введение щелочных и щелочноземельных металлов на поверхность никеля в катализаторе из Ni/ZrO<sub>2</sub> значительно увеличивает выход водорода по сравнению с исходным катализатором из никеля и оксида циркония. Это происходит из-за медленной деактивации частиц NiO отложениями углерода.

Реализации процесса каталитической переработки препятствуют несколько причин: природа взаимодействия реагентов; сложность диффузии исходных веществ, катализатора и продуктов реакции; неоднородность состава сырья; примеси, дезактивирующие катализатор, и др. Несмотря на достаточно давно проводимые исследовательские работы и уже достигнутые успехи, необходимы дальнейшие исследования. Во-первых, необходимо проводить работы по установлению детального механизма и проведению оптимизации по виду катализирующей добавки и ее содержанию. Во-вторых, проводить поиск высокоактивных, стабильных, воспроизводимых и недорогих катализаторов для комплексной энергоэффективной переработки биомассы. В-третьих, на основе полученных данных провести работы по проектированию реакторов нового типа для каталитической газификации и пиролиза биомассы.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 0089-2019-0018 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 15.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

Цветков Максим Вадимович, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0797-0419>

Кислов Владимир Михайлович, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0374-9733>

Салганский Евгений Александрович, д.ф.-м.н., в.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0243-9992>

## Список литературы

- [1] Rubin E. M. Genomics of cellulosic biofuels // Nature. 2008. V. 454. N 7206. P. 841–845. <https://doi.org/10.1038/nature07190>



- [2] *Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Kuznetsov B. N., Baryshnikov S. V., Cebolla V. L., Weber J. V., Collura S., Fiqueneisel G., Zimny T.* Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures: Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2006. V. 76. N 1. P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.12.006>
- [3] *Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Kuznetsov B. N., Baryshnikov S. V., Weber J. V.* The scope for distillable liquids generation from biomass and plastics waste via pyrolysis // *J. SibFU.* 2008. V. 1. N 1. P. 15–23.
- [4] *Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H.* Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy Fuels.* 2006. V. 20. N 3. P. 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- [5] *Кузнецов Б. Н.* Научные основы подбора катализаторов для процессов, глубокой переработки твердого ископаемого и возобновляемого органического сырья // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 6. С. 886–894 [*Kuznetsov B. N.* Principles of searching for catalysts for deep conversion of fossil solid fuels and renewable organic raw materials // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. N 6. P. 851–859. <https://doi.org/10.1134/S0023158409060081>].
- [6] *Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В., Яценкова О. В., Шарыпов В. И.* Новые гетерогенно-каталитические методы конверсии лигноцеллюлозной биомассы в химические продукты // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 7. С. 1493–1503 [*Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Yatsenkova O. V., Sharypov V. I.* New methods of heterogeneous catalysis for lignocellulosic biomass conversion to chemicals // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. N 7. P. 1493–1502. DOI: 10.1007/s11172-013-0213-z].
- [7] *Murphy B. M., Xu B.* Foundational techniques for catalyst design in the upgrading of biomass-derived multifunctional molecules // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2018. V. 67 P. 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.01.003>
- [8] *Lédé J.* Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2012. V. 94. P. 17–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.019>
- [9] *Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z.* Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 62. P. 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>
- [10] *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // *Fuel.* 2007. V. 86. N 12–13. P. 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- [11] *Sharma R. K., Wooten J. B., Baliga V. L., Lin X., Chan W. G., Hajaligol M. R.* Characterization of chars from pyrolysis of lignin // *Fuel.* 2004. V. 83. N 11–12. P. 1469–1482. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>
- [12] *Манелис Г. Б., Глазов С. В., Лемперт Д. Б., Салганский Е. А.* Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 7. P. 1278–1294 [*Manelis G. B., Glazov S. V., Lempert D. B., Salgansky E. A.* Filtration combustion of solid fuel in countercurrent reactors // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. N 7. P. 1301–1317. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0198-4>].
- [13] *Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б.* Особенности фильтрационного горения пиролизующегося твердого топлива // *ФГВ.* 2010. V. 46. № 5. P. 42–47 [*Salganskii E. A., Kislov V. M., Glazov S. V., Zholudev A. F., Manelis G. B.* Specific features of filtration combustion of a pyrolyzed solid fuel // *Combust. Explos. Shock. Waves.* 2010. V. 46. N 5. P. 528–532. DOI: 10.1007/s10573-010-0069-6].
- [14] *Кислов В. М., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б., Салганский Е. А.* Влияние стадии пиролиза на фильтрационное горение твердых органических топлив // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 1. С. 61–67. DOI: 10.1134/S0044461819010080 [*Kislov V. M., Zholudev A. F., Kislov M. B., Salgansky E. A.* Effect of the pyrolysis step on the filtration combustion of solid organic fuels // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 1. P. 57–63. <https://doi.org/10.1134/S1070427219010087>].
- [15] *Ciddor L., Bennett J. A., Hunns J. A., Wilson K., Lee A. F.* Catalytic upgrading of bio-oils by esterification // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. N 5. P. 780–795. <https://doi.org/10.1002/jctb.4662>
- [16] *Salgansky E. A., Kislov V. M., Glazov S. V., Salganskaya M. V.* Formation of liquid products at the filtration combustion of solid fuels // *J. Combust.* 2016. V. 2016. Article ID 9637082. 7 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9637082>
- [17] *Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G.* An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification // *Fuel.* 2013. V. 105. P. 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- [18] *Zhao D., Dai Y., Chen K., Sun Y., Yang F., Chen K.* Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2013. V. 102. P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.007>
- [19] *Цветков М. В., Зюкин И. В., Фрейман В. М., Салганская М. В., Цветкова Ю. Ю.* Возможные пути предотвращения шлакования золы при газификации торфа в режиме фильтрационного горения // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 10. С. 1392–1398 [*Tsvetkov M. V., Zyukin I. V., Freiman V. M., Salganskaya M. V., Tsvetkova Y. Y.* Possible ways to prevent ash slagging in peat gasification in the filtration combustion mode //

- Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 10. P. 1706–1711. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100226>.
- [20] *Trendewicz A., Evans R., Dutta A., Sykes R., Carpenter D., Braun R.* Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics // *Biomass Bioenergy*. 2015. V. 74. P. 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.001>
- [21] *Banks S. W., Nowakowski D. J., Bridgwater A. V.* Impact of potassium and phosphorus in biomass on the properties of fast pyrolysis bio-oil // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. N 10. P. 8009–8018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01044>
- [22] *Hwang H., Oh S., Cho T. S., Choi I. G., Choi J. W.* Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 150. P. 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.132>
- [23] *Zhou X., Mayes H. B., Broadbelt L. J., Nolte M. W., Shanks B. H.* Fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates with added NaCl part 1: Experiments and development of a mechanistic model // *AIChE J.* 2016. V. 62. N 3. P. 766–777. <https://doi.org/10.1002/aic.15106>
- [24] *Zhao N., Li B. X.* The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk // *Appl. Energy*. 2016. V. 178. P. 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.082>
- [25] *Liu D., Yu Y., Hayashi J. I., Moghtaderi B., Wu H.* Contribution of dehydration and depolymerization reactions during the fast pyrolysis of various salt-loaded celluloses at low temperatures // *Fuel*. 2014. V. 136. P. 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.025>
- [26] *Patwardhan P. R., Satrio J. A., Brown R. C., Shanks B. H.* Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. N 12. P. 4646–4655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.112>
- [27] *Carvalho W. S., Cunha I. F., Pereira M. S., Ataíde C. H.* Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: effect of addition of inorganic salts // *Ind. Crops Prod.* 2015. V. 74. P. 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.020>
- [28] *Lu Q., Dong C. Q., Zhang X. M., Tian H. Y., Yang Y. P., Zhu X. F.* Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl<sub>2</sub> to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2011. V. 90. N 2. P. 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.007>
- [29] *Branca C., Di Blasi C., Galgano A.* Pyrolysis of corncobs catalyzed by zinc chloride for furfural production // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 20. P. 9743–9752. <https://doi.org/10.1021/ie101067v>
- [30] *Dobele G., Rossinskaja G., Dizhbite T., Telysheva G., Meier D., Faix O.* Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2005. V. 74. N 1–2. P. 401–405. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.031>
- [31] *Richards G. N., Zheng G.* Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: applications to thermochemical processing of newsprint and biomass // *J. Anal. Appl. Pyr.* 1991. V. 21. N 1–2. P. 133–146. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80021-Y](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80021-Y)
- [32] *Кислов В. М., Салганский Е. А., Цветков М. В., Цветкова Ю. Ю.* Влияние катализаторов на выход продуктов газификации биомассы // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 5. С. 579–584 [*Kislov V. M., Salganskii E. A., Tsvetkov M. V., Tsvetkova Yu. Yu.* Effect of catalysts on the yield of products formed in biomass gasification // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 5. P. 716–720. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050081>].
- [33] *Gulab H., Hussain K., Malik S., Hussain Z., Shah Z.* Catalytic co-pyrolysis of Eichhornia Crassipes biomass and polyethylene using waste Fe and CaCO<sub>3</sub> catalysts // *Int. J. Energy Res.* 2016. V. 40. N 7. P. 940–951. <https://doi.org/10.1002/er.3489>
- [34] *Collard F. X., Bensakhria A., Drobek M., Volle G., Blin J.* Influence of impregnated iron and nickel on the pyrolysis of cellulose // *Biomass Bioenergy*. 2015. V. 80. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.032>
- [35] *Dobre T., Parvulescu O. C., Iavorschi G., Stoica A., Stroescu M.* Catalytic effects at pyrolysis of wheat grains impregnated with nickel salts // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2010. V. 8. N 1. Article A103. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1968>
- [36] *Eibner S., Broust F., Blin J., Julbe A.* Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2015. V. 113. P. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.024>
- [37] *Mayer Z. A., Apfelbacher A., Hornung A.* A comparative study on the pyrolysis of metal-and ash-enriched wood and the combustion properties of the gained char // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2012. V. 94. P. 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.04.007>
- [38] *Stefanidis S. D., Kalogiannis K. G., Iliopoulou E. F., Lappas A. A., Pilavachi P. A.* In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. N 17. P. 8261–8267. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.032>
- [39] *Ateş F., Pütün A. E., Pütün E.* Catalytic pyrolysis of perennial shrub, Euphorbia rigida in the water vapour atmosphere // *J. Anal. Appl. Pyr.* 2005. V. 73. N 2. P. 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.02.007>
- [40] *Gerçel H. F., Pütün A. E., Pütün E.* Hydrolysis of extracted Euphorbia rigida in a well-swept fixed-bed tubular reactor // *Energy Sources*. 2002. V. 24. N 5. P. 423–430. <https://doi.org/10.1080/00908310252889924>

- [41] Ateş F., Pütün A. E., Pütün E. Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts // *Energy Convers. Manag.* 2005. V. 46. N 3. P. 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.03.011>
- [42] Lu Q., Xiong W. M., Li W. Z., Guo Q. X., Zhu X. F. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: a promising method for obtaining high yield of light furan compounds // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. N 20. P. 4871–4876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.068>
- [43] Nolte M. W., Shanks B. H. A perspective on catalytic strategies for deoxygenation in biomass pyrolysis // *Energy Technol.* 2017. V. 5. N 1. P. 7–18. <https://doi.org/10.1002/ente.201600096>
- [44] Pütün E. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst // *Energy.* 2010. V. 35. P. 2761–2766. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.024>
- [45] Case P. A., Truong C., Wheeler M. C., DeSisto W. J. Calcium-catalyzed pyrolysis of lignocellulosic biomass components // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 192. P. 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.028>
- [46] Ma Z., Custodis V., van Bokhoven J. A. Selective deoxygenation of lignin during catalytic fast pyrolysis // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. N 3. P. 766–772. DOI: 10.1039/C3CY00704A
- [47] Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 7. С. 988–997. DOI: 10.1134/S0044461818070095 [Tsvetkov M. V., Salganskii E. A. Lignin: applications and ways of utilization // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 7. P. 1129–1136. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070108>].
- [48] Asadieraghi M., Daud W. M. A. W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physicochemical structure: effects of demineralization by diverse acid solutions // *Energy Convers. Manag.* 2014. V. 82. P. 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.007>
- [49] Das P., Ganesh A., Wangikar P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products // *Biomass Bioenergy.* 2004. V. 27. N 5. P. 445–457. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.04.002>
- [50] Alma M. H., Kelley S. S. The application of pyrolysis-molecular beam mass spectrometry for characterization of bark phenolysis products // *Biomass Bioenergy.* 2002. V. 22. N 5. P. 411–419. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00018-1)
- [51] Carrillo F., Lis M. J., Colom X., López-Mesas M., Valldeperas J. Effect of alkali pretreatment on cellulase hydrolysis of wheat straw: Kinetic study // *Process Biochem.* 2005. V. 40. N 10. P. 3360–3364. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.003>
- [52] Wang H., Srinivasan R., Yu F., Steele P., Li Q., Mitchell B. Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. N 8. P. 3758–3764. <https://doi.org/10.1021/ef2004909>
- [53] Hicks J. C. Advances in C–O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. N 18. P. 2280–2287. <https://doi.org/10.1021/jz2007885>
- [54] Lehto J., Oasmaa A., Solantausta Y., Kytö M., Chiaramonti D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass // *Appl. Energy.* 2014. V. 116. P. 178–190. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040>
- [55] Lu Q., Li W.-Z., Zhu X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils // *Energy Convers. Manag.* 2009. V. 50. N 5. P. 1376–1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- [56] Asadieraghi M., Daud W. M. A. W. In-situ catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor: Co-feeding with methanol in a multi-zone fixed bed reactor // *Energy Convers. Manag.* 2015. V. 92. P. 448–458. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.082>
- [57] Czernik S., Bridgwater A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil // *Energy Fuels.* 2004. V. 18. N 2. P. 590–598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- [58] Taarning E., Osmundsen C. M., Yang X., Voss B., Andersen S. I., Christensen C. H. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals // *Energ. Environ. Sci.* 2011. V. 4. N 3. P. 793–804. DOI: 10.1039/C004518G
- [59] Asadieraghi M., Daud W. M. A. W., Abbas H. F. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review // *RSC Advances.* 2015. V. 5. N 28. P. 22234–22255. DOI: 10.1039/C5RA00762C
- [60] Carlson T. R., Tompsett G. A., Conner W. C., Huber G. W. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks // *Top. Catal.* 2009. V. 52. N 3. P. 241–252. DOI: 10.1007/s11244-008-9160-6
- [61] Ben H., Ragauskas A. J. Influence of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on the properties of lignin pyrolysis products // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013. V. 1. N 3. P. 316–324. <https://doi.org/10.1021/sc300074n>
- [62] Engtrakul C., Mukarakate C., Starace A. K., Magrini K. A., Rogers A. K., Yung M. M. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors // *Catal. Today.* 2016. V. 269. P. 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>
- [63] Jae J., Tompsett G. A., Foster A. J., Hammond K. D., Auerbach S. M., Lobo R. F., Huber G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for



- biomass conversion // *J. Catal.* 2011. V. 279. N 2. P. 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>
- [64] Adam J., Blazso M., Meszaros E., Stocker M., Nilsson M. H., Bouzga A., Hustad J. E., Grønli M., Øye G. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts // *Fuel*. 2005. V. 84. N 12–13. P. 1494–1502. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.006>
- [65] Atutxa A., Aguado R., Gayubo A. G., Olazar M., Bilbao J. Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. N 3. P. 765–774. <https://doi.org/10.1021/ef040070h>
- [66] Williams P. T., Horne P. A. Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading // *Biomass Bioenergy*. 1994. V. 7. N 1–6. P. 223–236. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00064-Z](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00064-Z)
- [67] Aho A., Kumar N., Eränen K., Backman P., Hupa M., Salmi T., Murzin D. Yu. Catalytic pyrolysis of woody biomass // *Biofuels*. 2010. V. 1. N 2. P. 261–273. <https://doi.org/10.4155/bfs.09.26>
- [68] Wang K., Zhang J., Shanks B. H., Brown R. C. The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation // *Appl. Energy*. 2015. V. 148. P. 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.034>
- [69] Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., Wang K., Dayton D., Lehrich M., Taylor S. E. Effect of alkali and alkaline earth metals on in-situ catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: a microreactor study // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. N 4. P. 3045–3056. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02984>
- [70] Won W., Maravelias C. T. Thermal fractionation and catalytic upgrading of lignocellulosic biomass to biofuels: Process synthesis and analysis // *Renew. Energ.* 2017. V. 114. P. 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.023>
- [71] Moghtaderi B. Effects of controlling parameters on production of hydrogen by catalytic steam gasification of biomass at low temperatures // *Fuel*. 2007. V. 86. N 5. P. 2422–2430. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.012>
- [72] Shen Y., Yoshikawa K. Tar conversion and vapor upgrading via in situ catalysis using silica-based nickel nanoparticles embedded in rice husk char for biomass pyrolysis/gasification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 27. P. 10929–10942. <https://doi.org/10.1021/ie501843y>
- [73] Lv P.M., Yuan Z., Wu C., Ma L., Chen Y., Tsubaki N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification // *Energ. Convers. Manag.* 2007. V. 48. N 4. P. 1132–1139. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.10.014>
- [74] Wang Y., Song H., Peng L., Zhang Q., Yao S. Recent developments in the catalytic conversion of cellulose // *Biotechnol. Biotech. Eq.* 2014. V. 28. N 6. P. 981–988. <https://doi.org/10.1080/13102818.2014.980049>
- [75] Xie Q., Kong S., Liu Y., Zeng H. Syngas production by two-stage method of biomass catalytic pyrolysis and gasification // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 110. P. 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.028>
- [76] Di Felice L., Courson C., Jand N., Gallucci K., Foscolo P. U., Kiennemann A. Catalytic biomass gasification: Simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO<sub>2</sub> capture in a fluidised bed reactor // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 154. N 1–3. P. 375–383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.054>
- [77] Sulman M., Kosivtsov Yu., Sulman E., Alfyorov V., Lugovoy Yu., Molchanov V., Tyamina I., Misnikov O., Afanasjev A., Kumar N., Murzin D. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 154. N 1–3. P. 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.001>
- [78] Кислов В. М., Глазов С. В., Салганский Е. А., Колесникова Ю. Ю., Салганская М. В. Газификация угля смесью воздуха и углекислого газа в режиме фильтрационного горения // *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. № 3. С. 72–78. DOI: 10.15372/FGV20160310 [Kislov V. M., Glazov S. V., Salgansky E. A., Kolesnikova Y. Y., Salganskaya M. V. Coal gasification by a mixture of air and carbon dioxide in the filtration combustion mode // *Combust. Explos. Shock. Waves*. 2016. V. 52. N 3. P. 320–325. <https://doi.org/10.1134/S0010508216030102>].
- [79] Said M., Cassayre L., Dirion J. L., Joulia X., Nzihou A. Effect of nickel impregnation on wood gasification mechanism // *Waste Biomass Valorization*. 2017. V. 8. N 8. P. 2843–2852.
- [80] Han L., Zhang Y., Lin K., Jia X., Zhang H., Zhong Y., Wang Q., Li Z. Developing a novel CaO-based sorbent for promoted CO<sub>2</sub> capture and tar reduction // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 5. P. 5306–5317.
- [81] Lin S. Y. Development of Ca looping three-towers CFB biomass/coal gasification // *Energy Procedia*. 2014. V. 63. P. 2116–2121.
- [82] Gašparovič L., Šugár L., Jelemenský L., Markoš J. Catalytic gasification of tars from a dumping site // *J. Mater. Cycle Waste Manag.* 2013. V. 15. N 4. P. 581–591.
- [83] Kim H. S., Kudo S., Tahara K., Hachiyama Y., Yang H., Norinaga K., Hayashi J. I. Detailed kinetic analysis and modeling of steam gasification of char from Ca-loaded lignite // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. N 11. P. 6617–6631.
- [84] Berdugo Vilches T., Seemann M., Thunman H. Influence of in-bed catalysis by ash-coated olivine on tar formation in steam gasification of biomass // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 9. P. 9592–9604.
- [85] Ryczkowski R., Niewiadomski M., Michalkiewicz B., Skiba E., Ruppert A. M., Grams J. Effect of alkali and



- alkaline earth metals addition on Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst activity in cellulose conversion // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 126. N 1. P. 103–110.
- [86] *Lu M., Xiong Z., Lu P., Yuan Z., Fan G., Chen Y.* Effect of additives on the performance of monolithic catalyst for tar cracking // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. N 5. P. 2599–2607.
- [87] *Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Симонов А. Д., Яковлев В. А.* // *Химия в интересах устойчив. развития.* 2013. Т. 21. № 4. С. 411–418 [*Dubinina Y. V., Yazykov N. A., Simonov A. D., Yakovlev V. A.* Thermal decomposition of biomass and glycerol in vibro-liquefied bed in the presence of the catalysts of deep oxidation // *Chem. Sustain. Develop.* 2013. V. 21. N 4. P. 389–395].
- [88] *Masnadi M. S., Grace J. R., Bi X. T., Lim C. J., Ellis N.* From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels // *Appl. Energy.* 2015. V. 140. P. 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.006>
- [89] *Tristantini D., Supramono D., Suwignjo R. K.* Catalytic effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in steam gasification of lignite char on mole Ratio of H<sub>2</sub>/CO in syngas // *Int. J. Technol.* 2015. V. 6. P. 22–30. <http://dx.doi.org/10.14716/ijtech.v6i1.208>
- [90] *Richardson Y., Tanoh S. T., Julbe A., Blin J.* Improving the kinetics of the CO<sub>2</sub> gasification of char through the catalyst/biomass integration concept // *Fuel.* 2015. V. 154. P. 217–221. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.059>
- [91] *Hayashi J. I., Kudo S., Kim H. S., Norinaga K., Matsuoka K., Hosokai S.* Low-temperature gasification of biomass and lignite: Consideration of key thermochemical phenomena, rearrangement of reactions, and reactor configuration // *Energy Fuels.* 2013. V. 28. N 1. P. 4–21. <https://doi.org/10.1021/ef401617k>
-