

# Экспериментальное исследование двухстадийной пиролизической конверсии биомассы в синтез-газ под давлением

В. А. Лавренов и Ю. М. Фалеева

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2,  
Москва 125412, Россия

E-mail: faleeva.julia@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2025 г.

**Аннотация.** В работе приводятся результаты экспериментальных исследований двухстадийной пиролизической конверсии растительной биомассы в синтез-газ под давлением, объединяющей пиролиз биомассы и последующий высокотемпературный гетерогенный крекинг летучих продуктов пиролиза с образованием синтез-газа. Представлено подробное описание конструкции и принципа действия лабораторного стенда двухстадийного пиролиза биомассы под давлением. В качестве исходного материала для получения синтез-газа были использованы древесные пеллеты. Приведены экспериментальные данные по удельному выходу, компонентному составу и теплоте сгорания синтез-газа, полученного при величине избыточного давления 0, 20 и 40 бар. Представлены данные по изменению удельного выхода твердого остатка в зоне пиролиза. Показано, что увеличение избыточного давления в процессе двухстадийной пиролизической конверсии приводит к снижению удельного выхода синтез-газа и одновременному увеличению его теплоты сгорания за счет изменения компонентного состава. С увеличением величины избыточного давления от 0 до 40 бар содержание углеводов в синтез-газе увеличивается с 1.9 до 7.6% по объему, соотношение водорода к окиси углерода в синтез-газе снижается с 1.03 до 0.95. Удельный выход синтез-газа снижается с 1.28 до 1.11 м<sup>3</sup>/кг, а твердого остатка возрастает с 25.2 до 35.2 масс.%.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития энергетической и химической отраслей считается переработка органических отходов и биомассы в электрическую энергию и ценные химические продукты. Согласно данным Росстата, за 2024 год в России образовалось более 29 млн тонн отходов сельского, лесного хозяйства, охоты, рыболовства и рыбоводства, обработки древесины, производства изделий из дерева и пробки, производства бумаги и бумажных изделий [1]. Данные отходы, как правило, не образуются и не перерабатываются в больших объемах централизованно, однако они обладают существенным потенциалом для энергетики местного значения. Использование местных возобновляемых топливных ресурсов, особенно отходов, является важной задачей развития распределенного энергоснабжения.

Для переработки древесных отходов в электроэнергию или химические продукты в мировой практике чаще всего применяются две группы методов. К первой группе относится сжигание с последующим использованием выделяющейся тепловой энергии в паросиловом цикле или цикле Ренкина, в том числе с использованием низкикипящего органического теплоносителя (ORC). Вторая группа включает преобразование отходов пиролизическими методами (газификацией, пиролизом) в топливный газ или бионефть, которые непосредственно могут использоваться в энергогенерирующем оборудовании или перерабатываться в химические продукты. С точки зрения выработки электроэнергии газификация может считаться более удачным решением по сравнению с технологией ORC, поскольку она позволяет получить более высокое соотношение производимой электроэнергии к теплу [2]. В синтез-газе, полученном с использованием воздуха в качестве газифицирующего агента, содержится большое количество азота, что приводит к снижению его низшей теплоты сгорания до 3–6 МДж/м<sup>3</sup> [3]. Использование такого

низкокалорийного газа приводит к снижению номинальной мощности и КПД двигателей внутреннего сгорания. В синтез-газе также содержится значительное количество (от 50 до 500 мг/м<sup>3</sup>) смолы [4], содержание которой в газообразном топливе, используемом в двигателях внутреннего сгорания, должно быть строго ограничено значением от 10 до 100 мг/м<sup>3</sup> [5]. Смолы представляют собой сложную смесь полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих молекул, спиртов, фенолов и фуранов. Высокая стоимость очистки газа является основным препятствием для широкого внедрения технологий газификации [6]. Разрабатываемые методы должны быть эффективными с точки зрения удаления смол, экономически целесообразными, и не должны влиять на образование полезных газообразных продуктов.

Главным недостатком медленного пиролиза является низкая степень преобразования энергии сырья в газ из-за образования жидкой фракции (бионефти), переработка которой напрямую в ценные химические продукты сильно затруднена и экономически нецелесообразна при малых объемах, характерных для образования древесных отходов. Повышение эффективности пиролизической обработки может быть достигнуто путем преобразования жидкой фракции в дополнительное количество газа, для которого применяются как каталитические, так и некаталитические методы [7]. Среди таких устройств можно упомянуть специальные парогазовые газификаторы с предпиролизом, такие как “Викинг” [8], и хотя они обеспечивают очень низкое содержание смол, синтез-газ при этом остается низкокалорийным.

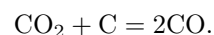
Двухстадийная пиролизическая конверсия сочетает в себе пиролиз органических отходов и последующий высокотемпературный крекинг летучих веществ в неподвижном угольном слое [9]. В предыдущих исследованиях, проведенных на лабораторных установках периодического действия, было показано, что двухстадийный метод пиролизического превращения

обеспечивает высокую степень преобразования энергии сырья в синтез-газ, имеющий низшую теплоту сгорания 10–14 МДж/м<sup>3</sup> и состоящий как минимум на 90 об.% из водорода и оксида углерода в соотношении от 1:1 до 3:1 в зависимости от типа сырья и параметров процесса [10–12]. Полученный с использованием данной технологии синтез-газ также может быть использован для каталитического синтеза метанола, диметилового эфира и биотоплива [13].

Метанол является одним из важнейших органических продуктов и применяется как в химической промышленности, так и в топливно-энергетических целях [14]. Известен процесс синтеза метанола, происходящий при низком давлении (5–10 МПа) на цинк-медь-алюминиевых или цинк-медь-хромовых катализаторах. При более низких давлениях используются низкотемпературные катализаторы, позволяющие уменьшить энергетические затраты на сжатие газа [14]. В работе [15] экспериментально подтверждена возможность синтеза метанола из обогащенного азотом синтез-газа при давлении 4.0–4.2 МПа. Поскольку двухстадийная пиролизическая конверсия протекает при атмосферном давлении, для дальнейшего синтеза жидких продуктов требуется компримирование синтез-газа. Компрессорное оборудование для водородосодержащего газа является крайне дорогостоящим и энергоемким, что сильно снижает общую эффективность переработки органических отходов в ценные химические продукты [16]. С целью увеличения эффективности может использоваться предложенный ранее метод двухстадийной пиролизической конверсии, осуществляемый под избыточным давлением, что позволит уменьшить размеры зоны крекинга и минимизировать теплотери в окружающую среду, а также сократить или вовсе исключить затраты на компримирование синтез-газа перед подачей в блок синтеза жидких продуктов.

Процесс пиролиза древесины под высоким давлением протекает иначе, чем при атмосферном: изменяется состав пиролизных газов, уменьшается выход жидкой фракции и увеличивается выход твердого остатка [17–19]. Согласно данным, приведенным в [17], при пиролизе сосновых опилок до температуры 600 °С с увеличением давления от атмосферного до 40 бар массовый выход “бионефти” уменьшился с 45 до 23%, в то время как выход воды и неконденсирующихся газов увеличился с 3 до 7% и с 25 до 27%, соответственно. Таким образом можно оценить общее снижение удельного выхода синтез-газа, учитывая пропорциональное снижение суммарной доли жидких и газообразных продуктов. Если при атмосферном давлении удельный выход синтез-газа из сосновых опилок в среднем составляет 1.3 м<sup>3</sup>/кг [11], то в процессе, проводимом под давлением, ожидается снижение данного показателя до 1.14 м<sup>3</sup>/кг при 40 бар. Компонентный состав пиролизных газов согласно [17] также претерпевает существенные изменения: при 50 бар объемная доля СО уменьшается с 48 до 8% с одновременным увеличением доли СО<sub>2</sub> с 24 до 38%, объемная доля водорода увеличивается с 10 до 26%, углеводородов — с 18 до 28%. Высокое давление усиливает реакции деоксигенации и дегидрирования бионефти, что приводит к увеличению содержания СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub> в газе. Проходя через зону крекинга, СО<sub>2</sub> взаимодействует с углеродом биоугля и при атмосферном давлении

активно преобразуется в СО в соответствии с реакцией:



Данная реакция является эндотермической, и поддержание в зоне крекинга температуры порядка 1000 °С существенно смещает равновесие в сторону образования СО, поэтому на выходе остаточная доля СО<sub>2</sub> в синтез-газе обычно составляет менее 2 об.% [11]. Однако следует отметить, что данная реакция протекает в прямом направлении с увеличением объема, поэтому увеличение давления в реакционной зоне будет способствовать сдвигу равновесия в сторону образования СО<sub>2</sub>. Стоит отметить, что снижение доли СО в газе имеет определенный положительный эффект, поскольку происходит увеличение мольного соотношения Н<sub>2</sub>/СО в синтез-газе, что при приближении его значения к 2.0 оказывает благоприятное воздействие на последующий каталитический синтез таких жидких продуктов как метанол и бензин [13].

Помимо изменений в жидких и газообразных продуктах, также меняются свойства твердого остатка (биоугля). При давлении 50 бар существенно улучшается структура поверхности биоугля, приближая его по свойствам к активированным углям [17]. Это позволяет рассматривать биоуголь в качестве второго основного продукта процесса.

Целью работы является получение экспериментальных данных о влиянии величины избыточного давления на количественные и качественные показатели процесса (удельный выход синтез-газа и твердого остатка, компонентный состав и теплота сгорания синтез-газа, эффективность энергетической конверсии), что позволило бы показать принципиальную возможность создания промышленной технологии двухстадийной пиролизической переработки под давлением.

## 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ СТЕНД И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения серии экспериментальных исследований процесса двухстадийной пиролизической переработки органических отходов в синтез-газ под давлением был разработан и сконструирован лабораторный стенд, схема которого представлена на рисунке 1.

Принцип работы лабораторного стенда заключается в осуществлении двухстадийной пиролизической переработки сырья в периодическом процессе в условиях заданного постоянного избыточного давления продувочного газа, в роли которого использовался азот. Реактор (Р) заполняется азотом из баллона до заданного давления при помощи редуктора (РД), после чего шаровой кран КШ-1 закрывается. Поддержание давления постоянным во время проведения эксперимента производится посредством сброса небольшого объема газа после холодильника (Х) путем кратковременного открытия электромагнитного клапана (КЭ) при достижении значения, на 0.05 бар превышающего номинальное избыточное давление в эксперименте. Непосредственно за электромагнитным клапаном следует игольчатый вентиль (ВИ), осуществляющий роль дросселя. Объем сбрасываемого из реактора газа измеряется счетчиком при атмосферном давлении. В конце

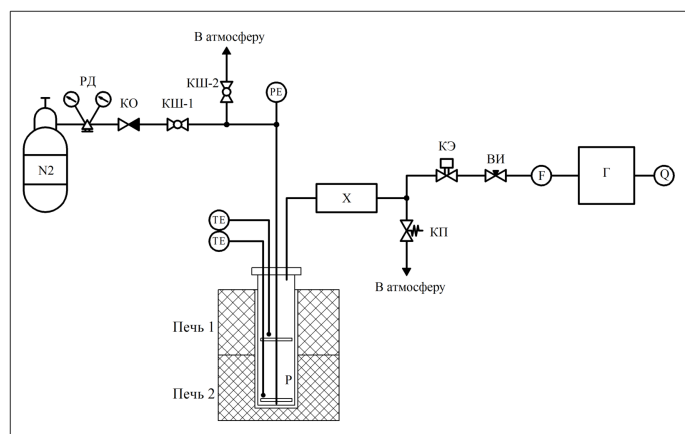


**Рисунок 1.** Схема лабораторного стенда двухстадийной пиролизической переработки органических отходов в синтез-газ под давлением.

ВИ — вентиль игольчатый; Г — газгольдер; КО — клапан обратный; КП — клапан предохранительный; КЭ — клапан электромагнитный; КШ — кран шаровой; Р — реактор; РД — редуктор давления; Х — холодильник; Г — счетчик газа; РЕ — датчик давления; ТЕ — датчик температуры; Q — газоанализатор проточный.

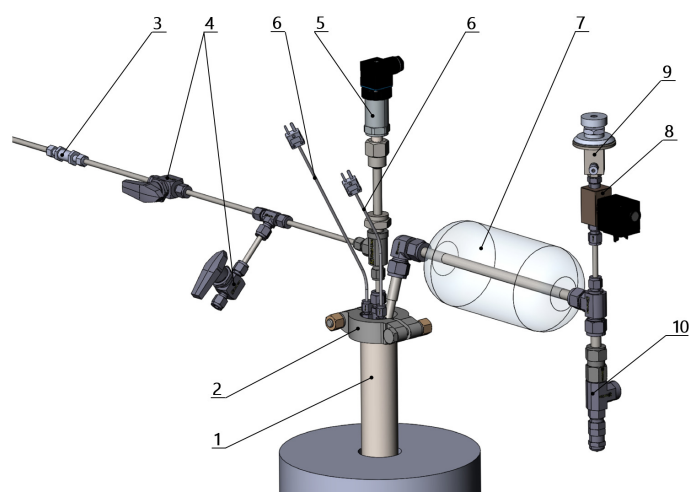


**Рисунок 3.** Основной узел лабораторного стенда.

1 — реактор; 2 — хомут фланцевого соединения; 3 — обратный клапан; 4 — шаровые краны; 5 — датчик давления; 6 — термопары; 7 — холодильник; 8 — электромагнитный клапан; 9 — игольчатый кран; 10 — предохранительный клапан.

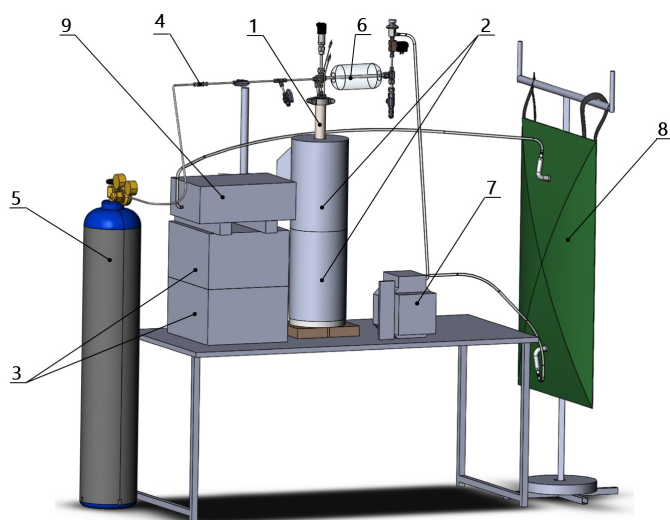


**Рисунок 2.** Общий вид лабораторного стенда двухстадийной пиролизической переработки органических отходов в синтез-газ под давлением.

1 — реактор; 2 — электрические печи; 3 — контроллеры электропечей; 4 — линия подвода газа; 5 — баллон со сжатым газом; 6 — линия отвода и охлаждения газа; 7 — счетчик газа; 8 — газгольдер; 9 — газоанализатор проточный.

эксперимента проводится компонентный анализ газа, собранного в газгольдере. Для обеспечения безопасности предусмотрены шаровый кран КШ-2 (для ручного сброса газа) и предохранительный клапан (КП). Общий вид лабораторного стенда двухстадийной пиролизической переработки органических отходов в синтез-газ под давлением, включая оборудование и контрольно-измерительные приборы, представлен на рисунке 2.

Лабораторный стенд содержит реактор двухстадийной пиролизической переработки (поз. 1), установленный в две трубчатые электрические печи (поз. 2), нагревание рабочего пространства которых осуществля-

ется при помощи контроллеров (поз. 3). Ко входу в реактор через линию подвода газа (поз. 4) подсоединен баллон со сжатым газом — азотом (поз. 5). Реактор через линию отвода и охлаждения газа (поз. 6) соединен с газовым счетчиком (поз. 7). Газовый счетчик с помощью гибкого силиконового шланга соединен с газгольдере (поз. 8), который имеет отвод на газоанализатор (поз. 9).

Основной узел лабораторного стенда, который непосредственно находится под давлением, представлен на рисунке 3 и содержит реактор (поз. 1), хомут фланцевого соединения (поз. 2), линию подвода инертного газа и линию отвода и охлаждения смеси инертного и синтез-газа. Линия подвода включает в себя обратный клапан (поз. 3), предотвращающий течение газа от реактора к баллону, шаровые краны (поз. 4), один из которых закрывает поток продувочного газа после заполнения реактора, а второй служит для ручного аварийного сброса газа, а также датчик давления (поз. 5), позволяющий контролировать величину давления в системе. Холодильник (поз. 7) служит для охлаждения выделяющейся в процессе эксперимента парогазовой смеси, сбора конденсата и для предотвращения попадания последнего в измерительные приборы. Электромагнитный клапан (поз. 8) открывается при превышении давления срабатывания, позволяя поддерживать заданную величину давления в системе с отклонением не более 0.1 бар. Игольчатым краном (поз. 9) осуществляется дросселирование выходящего под давлением газа, за счет чего происходит регулирование и выравнивание скорости сброса газа из системы в счетчик газа. Пружинный предохранительный клапан (поз. 10) является средством аварийного сброса газа при превышении давления срабатывания, устанавливаемого на значение 45 бар.

Корпус реактора представляет собой трубу длиной 780 мм, внешним диаметром 42 мм и толщиной стенки 4 мм, выполненную из хромоникелевой жаростойкой стали аустенитного класса марки 20Х23Н18, с приварным плоским днищем из двойного листа того же материала толщиной 4 мм, и фланцевого соединения

стандарта DIN 32676 из стали марки 03X16H11M3. Расчетный внутренний объем реактора до плоскости крышки составляет 0.685 л. Реактор условно делится на две зоны: на нижней платформе (зона пиролиза, расположена на высоте 90 мм от днища реактора) размещается сырье, на верхней (зона крекинга и газификации, расположена на высоте 452 мм от днища реактора) — предварительно приготовленный биоуголь. Нагрев нижней и верхней зон осуществляется с помощью двух трубчатых печей с независимым регулированием. Для измерения температуры в каждой из зон расположена термопара, герметично введенная через крышку реактора. Подвод газа в реактор осуществляется через трубку диаметром 6×1.5 мм, выполненную из стали марки 08X16H11M3, расположенную на продольной оси реактора, открытый конец которой после сборки находится на расстоянии 2–5 мм от днища реактора.

В качестве исследуемого сырья использовались древесные пеллеты диаметром 6 мм, длиной 5–20 мм. В качестве наполнителя зоны крекинга использовали карбонизированные древесные пеллеты, полученные выдержкой в течение 30 мин при температуре  $1050 \pm 20$  °С в инертной среде. Перед экспериментом исходные и карбонизированные пеллеты высушивали в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С в течение 2 ч. Навески древесных пеллет массой  $10 \pm 0.1$  г ( $m_{\text{низ}}^{\text{нач}}$ ) и карбонизированных пеллет массой  $20 \pm 0.1$  г ( $m_{\text{верх}}^{\text{нач}}$ ) помещали в зону пиролиза и крекинга реактора, соответственно. Одновременно с размещением навесок внутрь реактора производилось измерение относительной влажности используемых материалов в анализаторе Ohaus MB-45. Наполнитель холодильника (тампон из хлопковой ваты) также высушивали и измеряли массу  $m_{\text{хол}}^{\text{нач}}$ , г.

Методика проведения эксперимента под избыточным давлением во многом повторяла методику эксперимента при атмосферном давлении, описанную в [12], однако имелись также существенные отличия. Обязательным пунктом являлась проверка реактора на герметичность при давлении, на 1–2 бара превышающем номинальное значение.

После первичной продувки реактора, счетчика и газгольдера азотом для обеспечения инертной среды реактор заполнялся азотом из баллона до номинального давления в эксперименте. Фиксировались показания счетчика газа  $V_{\text{изм.N}_2}^{\text{нач}}$ , а также значения атмосферного давления  $p_{\text{изм.N}_2}^{\text{атм}}$ , Па, и комнатной температуры  $t_{\text{изм.N}_2}^{\text{комн}}$ , °С. Далее выставилось нулевое давление срабатывания электромагнитного клапана (КЭ), осуществлялся выход газа из реактора, фиксировались показания счетчика газа  $V_{\text{изм.N}_2}^{\text{кон}}$ . Затем производилось повторное заполнение газом реактора до номинального давления, закрывался кран подачи газа КШ-1, давление срабатывания КЭ устанавливалась равное номинальному плюс 0.05 бар. Фиксировалось показание счетчика газа, соответствующее началу проведения эксперимента  $V_{\text{эксп}}^{\text{нач}}$ , а также значения атмосферного давления  $p_{\text{эксп.нач}}^{\text{атм}}$ , Па, и комнатной температуры  $t_{\text{эксп.нач}}^{\text{комн}}$ , °С. Первоначально включали нагрев верхней электропечи. При достижении температуры 950 °С в зоне крекинга (в верхней части реактора) включали нагрев нижней электропечи. Нагрев нижней части реактора осу-

ществляли со скоростью 10 °С/мин до достижения конечной температуры 960 °С. Образование парообразных и газообразных продуктов в процессе нагрева приводило к повышению давления в замкнутом объеме. Кратковременное открытие электромагнитного клапана обеспечивало постоянную величину избыточного давления в реакторе.

После достижения в зоне пиролиза (в нижней части реактора) температуры 960 °С производили медленный выпуск газа из реактора. После снижения давления до 3.0 бар закрывали ВИ и фиксировали показания счетчика газа  $V_{\text{эксп}}^{\text{кон}}$ , значения атмосферного давления  $p_{\text{эксп.кон}}^{\text{атм}}$ , Па, и комнатной температуры  $t_{\text{эксп.кон}}^{\text{комн}}$ , °С.

Компонентный состав ( $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{N}_2$ ) собранного в газгольдере синтез-газа измеряли при помощи проточного газоанализатора MRU Vario Industrial “Syngas”. Содержание  $\text{O}_2$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  измеряли проточным газоанализатором MRU Optima 7. Одновременно производился отбор газа для анализа состава углеводородов на хроматографе Кристаллюкс 4000M.

После отключения электропечей охлаждение реактора до комнатной температуры продолжалось порядка 16 часов. После охлаждения в реакторе оставалось небольшое избыточное давление газа (порядка 0.3 бар). Фиксировали значения атмосферного давления  $p_{\text{ост}}^{\text{атм}}$ , Па и комнатной температуры  $t_{\text{ост}}^{\text{комн}}$ , °С, показания счетчика газа  $V_{\text{ост}}^{\text{нач}}$ . Далее производили выпуск остатков газа до достижения нулевого избыточного давления в реакторе, после чего фиксировали показания счетчика газа  $V_{\text{ост}}^{\text{кон}}$ .

Производилось измерение массы  $m_{\text{хол}}^{\text{кон.влаж}}$  наполнителя холодильника. Затем наполнитель выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 2 ч. После высушивания производилось повторное измерение массы  $m_{\text{хол}}^{\text{кон.сух}}$  наполнителя холодильника.

Реактор извлекали из электропечей и фиксировали измеренное значение массы остатка зоны крекинга  $m_{\text{верх}}^{\text{кон}}$  и зоны пиролиза  $m_{\text{низ}}^{\text{кон}}$ . После каждого эксперимента внутренние поверхности реактора и линии отвода газа тщательно очищались. Разница показаний счетчика с учетом температуры и атмосферного давления равна приведенному к стандартным условиям (20 °С, 101325 Па) объему:

- азота, закачанного в реактор сверх атмосферного давления

$$V_{\text{изм.N}_2} = (V_{\text{изм.N}_2}^{\text{кон}} - V_{\text{изм.N}_2}^{\text{нач}}) \cdot \frac{293,15}{273,15 + t_{\text{изм.N}_2}^{\text{комн}}} \cdot \frac{p_{\text{изм.N}_2}^{\text{атм}}}{101325},$$

- азота и синтез-газа, покинувших реактор:

$$V_{\text{эксп}} = (V_{\text{эксп}}^{\text{кон}} - V_{\text{эксп}}^{\text{нач}}) \times \frac{293,15}{273,15 + 0.5(t_{\text{эксп.нач}}^{\text{комн}} + t_{\text{эксп.кон}}^{\text{комн}})} \times \frac{0.5(p_{\text{эксп.нач}}^{\text{атм}} + p_{\text{эксп.кон}}^{\text{атм}})}{101325};$$

- азота, оставшегося в реакторе сверх атмосферного давления:

$$V_{\text{ост}} = (V_{\text{ост}}^{\text{кон}} - V_{\text{ост}}^{\text{нач}}) \cdot \frac{293,15}{273,15 + t_{\text{ост}}^{\text{комн}}} \cdot \frac{p_{\text{ост}}^{\text{атм}}}{101325}.$$

Объемный выход синтез-газа, приведенный к стандартным условиям, рассчитывался по формуле:

$$V_{\text{СГ}} = V_{\text{эксп}} + V_{\text{ост}} - V_{\text{изм. N}_2}.$$

Удельный объемный выход вычислялся как частное от деления объемного выхода на изначальную массу навески исследуемого сырья:

$$v_{\text{СГ}} = \frac{V_{\text{СГ}}}{m_{\text{нач}}^{\text{низ}}}.$$

Компонентный состав синтез-газа приводился к 100% после исключения азота и кислорода, затем вычислялись плотность и низшая объемная теплота сгорания газа при стандартных условиях, а также масса  $m_{\text{СГ}}$  синтез-газа. Содержание сконденсировавшейся влаги в холодильнике вычислялось по формуле:

$$m_{\text{хол}}^{\text{влаги}} = m_{\text{хол}}^{\text{кон. влаж}} - m_{\text{хол}}^{\text{нач}}.$$

Содержание сконденсировавшихся смол и сажи в холодильнике вычислялось по формуле:

$$m_{\text{хол}}^{\text{см+саж}} = m_{\text{хол}}^{\text{кон. сух}} - m_{\text{хол}}^{\text{нач}}.$$

Величина невязки массового баланса вычислялась по формуле:

$$\Delta m = (m_{\text{нач}}^{\text{низ}} + m_{\text{нач}}^{\text{верх}}) - (m_{\text{кон}}^{\text{низ}} + m_{\text{кон}}^{\text{верх}} + m_{\text{СГ}} + m_{\text{хол}}^{\text{влаги}} + m_{\text{хол}}^{\text{см+саж}}).$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

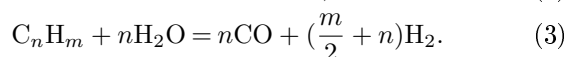
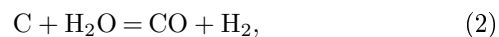
В таблице 1 представлены результаты экспериментальных исследований двухстадийной пиролизической переработки древесных пеллет в синтез-газ при атмосферном давлении и двух значениях величины избыточного давления: 20 и 40 бар. В таблице представлены данные составных частей массового баланса, а также характеристики твердых и газообразных продуктов.

Полученные результаты по увеличению удельного выхода твердого остатка зоны пиролиза с ростом величины избыточного давления хорошо согласуются с литературными данными. Так, согласно результатам, представленным в работе [17], при пиролизе сосновых опилок до конечной температуры 600 °С с увеличением давления от атмосферного до 40 бар массовый выход твердого остатка увеличился с 27 до 36%. В данной работе при пиролизе до 960 °С с увеличением давления от атмосферного до 40 бар массовый выход твердого остатка увеличился с 25.15 до 32.54%.

Увеличение избыточного давления в реакторе привело к снижению конечной массы наполнителя зоны крекинга. Повышение давления задерживает летучие продукты пиролиза в реакторе, поскольку объем летучих продуктов, поступающих в зону крекинга, уменьшается обратно пропорционально величине избыточного давления. Таким образом, увеличивается время прохождения летучих продуктов через зону крекинга, что способствует протеканию большего количества гетерогенных реакций взаимодействия летучих с углеродом на поверхности наполнителя зоны крекинга. В результате масса последнего расходуется в большей степени, чем в экспериментах при атмосферном давлении.

Анализ компонентного состава синтез-газа показал значительное влияние, оказываемое величиной избыточного давления. Так, по сравнению с контрольным экспериментом при атмосферном давлении, содержание водорода снизилось на 2.99 и 5.25 об.% с ростом избыточного давления до 20 и 40 бар, соответственно. При этом объемная доля монооксида углерода и диоксида углерода изменялась незначительно. Увеличение избыточного давления с 0 до 20 и 40 бар привело к снижению соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  с 1.032 до 1.010 и 0.949, соответственно. Расчетная низшая теплота сгорания полученного синтез-газа возросла на 5.4 и 8.9% за счет увеличения объемной доли углеводородов. При этом сумма горючих компонентов уменьшилась незначительно и оставалась выше 95 об.%.

Измерение содержания смол и сажи в полученном синтез-газе показало противоречивые результаты по влиянию величины избыточного давления. Удельное содержание смол и сажи составило 2.01 г/м<sup>3</sup> при 20 бар и отсутствие таковых при 40 бар. Удельное содержание влаги в полученном синтез-газе значительно увеличивалось с ростом величины избыточного давления (51.8 г/м<sup>3</sup> при 40 бар). Высокое содержание влаги в получаемом синтез-газе можно объяснить смещением равновесия реакций с участием водяного пара, происходящих в зоне крекинга и газификации:



Поскольку реакция конверсии водяного газа (1) является гомогенной, а общее молярное количество реагентов и продуктов одинаково, давление не может оказывать влияние на положение равновесия. В случае реакции паровой газификации (2) увеличение давления смещает химическое равновесие в сторону образования продуктов с меньшим числом газообразных молекул, в данном случае в сторону продуктов реакции (углерод и водяной пар). То же касается реакции парового риформинга (3), увеличение давления смещает равновесие в сторону образования водяного пара и углеводородов. Последнее также подтверждается экспериментальными данными, показавшими увеличение доли углеводородов с 1.93 до 7.60 об.%.

Наличие избыточного давления отрицательно сказалось на величине удельного выхода полученного синтез-газа. Удельный объемный выход синтез-газа в контрольном эксперименте без избыточного давления составил 1.282 м<sup>3</sup>/кг. Увеличение избыточного давления до 20 и 40 бар привело к снижению удельного объемного выхода синтез-газа на 5.8 и 13.3%, соответственно. На рисунке 4 представлена зависимость удельного выхода синтез-газа от температуры в зоне пиролиза. В контрольном эксперименте при атмосферном давлении интенсивное образование синтез-газа происходило в интервале температур 290–460 °С, после которого наблюдалось медленное газообразование до конца эксперимента (до температуры в зоне пиролиза 960 °С). В случае экспериментов под давлением интервал интенсивного газообразования был более узким и заканчивался при температуре приблизительно 380 °С. При этом удельный

**Таблица 1.** Результаты экспериментальных исследований двухстадийной пиролитической переработки древесных пеллет в синтез-газ при атмосферном и избыточном давлении.

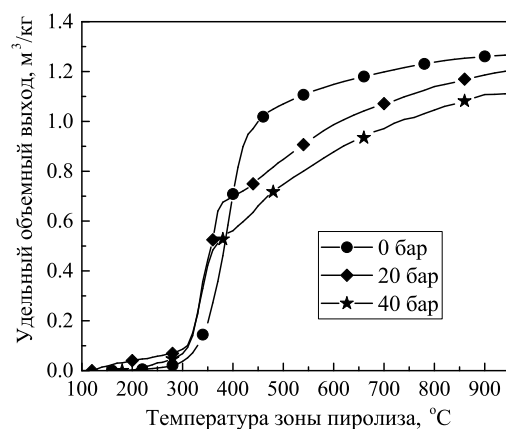
| Наименование параметра                                 | Величина избыточного давления, бар |        |       |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------|--------|-------|
|                                                        | 0                                  | 20     | 40    |
| Масса образца сырья исходная, г                        | 10.08                              | 10.04  | 10.08 |
| Массовая доля влаги, масс. %                           | 0.6                                | 0.5    | 0.63  |
| Масса наполнителя зоны крекинга исходная, г            | 20.00                              | 20.12  | 20.04 |
| Масса образца сырья конечная, г                        | 2.52                               | 3.06   | 3.28  |
| Масса наполнителя зоны крекинга конечная, г            | 19.04                              | 18.40  | 18.26 |
| Масса влаги в конденсаторе, г                          | 0.26                               | 0.48   | 0.58  |
| Масса смол в конденсаторе, г                           | 0.01                               | 0.02   | 0.00  |
| Масса газообразных неконденсирующихся продуктов, г     | 8.68                               | 8.32   | 7.90  |
| Невязка массового баланса, г                           | −0.487                             | −0.129 | 0.099 |
| Удельный выход твердого остатка зоны пиролиза, масс. % | 25.15                              | 30.48  | 32.54 |
| Компонентный состав синтез-газа (приведенный), об. %:  |                                    |        |       |
| H <sub>2</sub>                                         | 47.79                              | 44.80  | 42.54 |
| CO                                                     | 46.30                              | 44.35  | 44.84 |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>                          | 1.93                               | 6.11   | 7.60  |
| CO <sub>2</sub>                                        | 3.14                               | 3.97   | 4.10  |
| Сумма горючих газов, об. %                             | 96.25                              | 95.45  | 95.26 |
| Соотношение H <sub>2</sub> /CO                         | 1.032                              | 1.010  | 0.949 |
| Низшая теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup>            | 11.2                               | 11.8   | 12.2  |
| Удельное содержание смол и сажи, г/м <sup>3</sup>      | 0.78                               | 2.01   | 0.00  |
| Удельное содержание влаги, г/м <sup>3</sup>            | 1.96                               | 39.7   | 51.8  |
| Удельный объемный выход синтез-газа, м <sup>3</sup>    | 1.282                              | 1.208  | 1.111 |

выход синтез-газа на момент окончания интенсивного газообразования при 20 и 40 бар составлял лишь 65 и 50% от того же значения при атмосферном давлении. Как показано в работе [20], выход основной массы летучих веществ при пиролизе древесных пеллет при атмосферном давлении происходит в интервале температур 220–380 °С. А в работе [21] было установлено, что с увеличением давления выход летучих веществ при пиролизе угля ускоряется и смещается в сторону низких температур. Такая же картина наблюдалась и в данной работе, поскольку образование синтез-газа напрямую связано с выходом летучих веществ. После заметного перегиба газообразование продолжалось более активно, чем при атмосферном давлении, и продолжалось так же до конца эксперимента.

В таблице 2 представлено соотношение массовых долей углеводородных компонентов синтез-газа в зависимости от величины избыточного давления.

В контрольном эксперименте без избыточного давления массовая доля метана составила чуть больше половины (56.784 масс. %). Основными компонентами помимо метана являлись изопентан (19.421 масс. %), пентан (8.502 масс. %), 1-бутен (6.425 масс. %) и t-бутен-2 (4.988 масс. %). В экспериментах с избыточным давлением более 95 масс. % углеводородов были представлены метаном. Таким образом, увеличение давления в реакторе способствовало протеканию реакций образования метана, что хорошо соотносится с данными, представленными в [17].

Для оценки эффективности метода двухстадийного пиролиза под избыточным давлением по сравнению с тем же методом, проводимым при атмосферном дав-

**Рисунок 4.** Удельный выход синтез-газа в зависимости от температуры в зоне пиролиза.

лении, была рассчитана эффективность конверсии (Cold Gas Efficiency), включающая затраты на сжатие синтез-газа, по формуле:

$$\eta = \frac{Q_{\text{сг}} \cdot V_{\text{сг}}}{Q_{\text{исх}} \cdot m_{\text{нач}}^{\text{нач}} + N_{\text{сжат}}},$$

где  $Q_{\text{сг}}$  — низшая теплота сгорания синтез-газа, МДж/м<sup>3</sup>;  $V_{\text{сг}}$  — объем полученного синтез-газа (при стандартных условиях), м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{исх}}$  — низшая теплота сгорания исходного материала, МДж/кг;  $N_{\text{сжат}}$  — энергия, требуемая для сжатия полученного объема синтез-газа до избыточного давления 40 бар, МДж (для процесса под давлением 40 бар данная величина равнялась

**Таблица 2.** Соотношение массовых долей углеводородных компонентов синтез-газа в зависимости от величины избыточного давления.

| Массовая доля компонента, % | Величина избыточного давления, бар |        |        |
|-----------------------------|------------------------------------|--------|--------|
|                             | 0                                  | 20     | 40     |
| Метан                       | 56.784                             | 98.210 | 95.690 |
| Этан                        | 0.031                              | 0.082  | 0.185  |
| Этилен                      | 0.206                              | 0.012  | 0.020  |
| Пропан                      | 0.071                              | 0.027  | 0.347  |
| Пропен                      | 0.370                              | 0.030  | 0.017  |
| Изобутан                    | 0.020                              | 0.230  | 0.166  |
| Бутан                       | 0.061                              | 1.060  | 0.518  |
| t-бутен-2                   | 4.988                              | 0.116  | 0.039  |
| 1-бутен                     | 6.425                              | 0.028  | 0.499  |
| Изобутилен                  | 3.122                              | 0.098  | 0.079  |
| c-бутен-2                   | 0.00                               | 0.066  | 0.917  |
| Изопентан                   | 19.421                             | 0.023  | 1.449  |
| Пентан                      | 8.502                              | 0.018  | 0.073  |

нулю). Данные по низшей теплоте сгорания для исследуемого материала взяты из [10]. Количество энергии, требуемой для сжатия синтез-газа до избыточного давления 40 бар (при стандартных условиях) рассчитывалось как отношение потребляемой энергии к производительности компрессорного оборудования, помноженное на объем полученного синтез-газа. Потребляемая энергия и производительность были взяты для компрессорной станции Ковинт КСВД-М 1-8.6/0.5-40-Н2, предназначенной для сжатия водорода до избыточного давления 40 бар. Рассчитанная эффективность процесса, проводимого при атмосферном давлении и требующего дальнейшего сжатия синтез-газа, составила 0.61, в то время как тот же показатель процесса, проводимого при избыточном давлении 40 бар, составил 0.66. Таким образом, увеличение эффективности процесса составило 5%.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ОИВТ РАН создан лабораторный стенд и проведены перспективные экспериментальные исследования процесса двухстадийной пиролизической переработки биомассы в высококачественный синтез-газ, осуществляемого под избыточным давлением до 40 бар. Полученные результаты хорошо соотносятся с прогнозируемыми на основании открытых литературных данных в части удельного выхода синтез-газа (1.14 м<sup>3</sup>/кг прогноз, 1.111 м<sup>3</sup>/кг результат) и твердого остатка (36% прогноз и 32.54% результат).

Осуществление переработки под давлением позволит увеличить эффективность процесса за счет снижения теплопотерь, а также за счет снижения или полного исключения энергозатрат на компримирование синтез-газа перед подачей в блок синтеза жидких продуктов. Кроме того, уменьшение размеров реакционной зоны крекинга позволит разработать значительно более компактные аппараты по сравнению с работающими при близком к атмосферному давлению аналогами. Применение футеровки и электрического нагрева зоны кре-

кинга позволят полностью отказаться от дефицитных и дорогостоящих нержавеющих сталей и сплавов. Полученные результаты подтверждают перспективность широкого применения метода и его потенциально высокую эффективность. Проведение цикла экспериментальных исследований процесса двухстадийной пиролизической переработки под давлением позволит создать научный задел для разработки технологии и аппаратов пилотного масштаба.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-00269-25-00 от 26 декабря 2024 г.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РФ Федеральная служба государственной статистики 2025 Образование отходов производства и потребления по видам экономической деятельности (по ОКВЭД2) URL [https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/oxr\\_otxodi\\_okved2\\_2024.xls](https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/oxr_otxodi_okved2_2024.xls)
2. Rentizelas A, Karellas S, Kakaras E and Tatsiopoulos I 2009 *Energ. Convers. Manage.* **50** 674–81
3. Basu P 2010 *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (Burlington, MA, USA: Academic)
4. Martínez J D, Mahkamov K, Andrade R V and Lora E E S 2012 *Renewable Energy* **38** 1–9
5. Thapa S, Bhoi P, Kumar A and Huhnke R L 2017 *Energies* **10** 349
6. Singh R N, Singh S P and Balwanshi J B 2014 *Res. J. Eng. Sci.* **3** 16–22
7. Makwana H V, Upadhyay D S, Barve J J and Patel R 2018 Strategies for producer gas cleaning in biomass gasification: A review *Proc. of the Second Int. Conf. on Recent Advances in Bioenergy Research* (Singapore: Springer) pp 115–27
8. Heidenreich S and Foscolo P U 2015 *Prog. Energy. Combust.* **46** 72–95
9. Батенин В М, Зайченко В М, Косов В Ф и Синельщиков В А 2012 *Докл. РАН* **446** 179–82
10. Lavrenov V A, Larina O M, Sinelshchikov V A and Sytchev G A 2016 *High Temp.* **546** 892–8
11. Sinelshchikov V A, Sytchev G A and Faleeva Y M 2022 *High Temp.* **60** 532–5
12. Zaichenko V M, Lavrenov V A, Sinelshchikov V A and Faleeva Y M 2022 *Solid Fuel Chem.* **56** 448–55
13. Kachalov V V, Lavrenov V A, Lishchiner I I, Malova O V, Tarasov A L and Zaitchenko V M 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012136
14. Гимаева А Р и Хасанов И И 2019 *НефтеГазоХимия* **3–4** 26–30
15. Загашвили Ю В, Кузьмин А М, Имшенецкий В В, Лищинер И И и Малова О В 2021 *Изв. ТПУ. Инж. геосурс.* **332** 140–7
16. Масгутова В А, Потемкин Д И, Курочкин А В и др. 2018 *Теоретические основы химической технологии* **52** 606–13
17. Xu B and Li A 2017 *AIP Conf. Proc.* **1864** 020116
18. Basile L, Tugnoli A, Stramigioli C and Cozzani V 2014 *Fuel* **137** 227–84
19. Mok W S L and Antal Jr M J 1983 *Thermochim. Acta* **68** 155–64
20. Faleeva J M, Sinelshchikov V A, Sytchev G A and Zaichenko V M 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012033
21. Zhu Y, Wang Q, Yan J, Cen J, Fang M and Ye C 2022 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **167** 105682