

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 661.961

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ КОНВЕРСИИ БИОГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2022 г. Е. А. Салганский<sup>1\*</sup>, М. В. Цветков<sup>1, 2</sup>, Ю. Ю. Цветкова<sup>1</sup>, А. Ю. Зайченко<sup>1</sup>,  
Д. Н. Подлесный<sup>1</sup>, И. В. Седов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

\*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.10.2021;

после доработки 11.11.2021;

принята в печать 22.11.2021

Проведена термодинамическая оценка режимов конверсии биогаза с получением водорода и синтез-газа. Исследованы режимы воздушной конверсии исходного и осушенного биогаза, а также конверсии при повышенном содержании кислорода в воздухе. Рассмотрены модельные составы высококалорийного (50 об.% метана) и низкокалорийного (25 об.% метана) биогаза. Проведены расчеты для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К. Показано, что при воздушной конверсии низкокалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 22.3 и 20.8 об.% соответственно. При воздушной конверсии высококалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 26.0 и 16.3 об.% соответственно. При содержании кислорода 41 об.% конверсия низкокалорийного сухого биогаза позволяет получать газ с содержанием 31.0 об.% водорода и 28.3 об.% монооксида углерода. При содержании кислорода 41 об.% конверсия высококалорийного сухого биогаза позволяет получать газ с содержанием 39.0 об.% водорода и 25.0 об.% монооксида углерода.

*Ключевые слова:* биогаз, конверсия, синтез-газ, водород, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X22110103

#### ВВЕДЕНИЕ

Помимо использования традиционных энергоносителей широко применяется биомасса с запасенной в ней энергией солнца для получения жидкого и газообразного топлива (биогаза). Биогаз – это горючий газ, состоящий преимущественно из  $\text{CH}_4$  (25–75%) и  $\text{CO}_2$  (20–70%) с незначительными примесями  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Он получается посредством водородного или метанового брожения биомассы и является альтернативой природному газу [1]. Мировое производство биогаза увеличилось на 357% до 59 млрд  $\text{m}^3$  с 2000 по 2014 г. [2]. Энергию, запасенную в биогазе, можно использовать для производства тепла и электроэнергии, а также в транспортных средствах [3, 4]. В зависимости от содержания метана теплотворная способность биогаза составляет 4700–6000 ккал/ $\text{m}^3$  [5]. Влажность биогаза до осушки зависит от многих факторов и составляет ~5–10% [6]. В качестве сырья для производства биогаза используются многие органические отходы: жидкие и твердые отходы агропромышленного комплекса, твердые

коммунальные отходы, сточные воды и отходы лесоперерабатывающей промышленности [7, 8].

Основной способ получения биогаза – брожение биомассы без доступа кислорода при постоянной температуре в присутствии метаногенных микроорганизмов [9, 10]. Объемное содержание метана в получаемом биогазе зависит от многих факторов: типа субстрата и способа его предварительной подготовки, температуры брожения, времени пребывания сырья в биореакторе, типа и количества используемых ферментирующих веществ, типа биогазовой установки и др. [11, 12]. В ходе образования биогаза путем брожения биомассы происходят сложные биохимические процессы, которые можно условно разделить на четыре этапа: гидролиз, кислотогенез, ацетогенез, метаногенез [13, 14]. После очистки от балластных компонентов биогаз используют: для собственных нужд биогазовой установки; в качестве топлива для водогрейных котлов [15]; для получения горячих газов с целью сушки сброженно-го осадка, сельхозпродуктов и отопления зданий;

для синтеза топлива для двигателей транспортных средств [16, 17]; для получения электроэнергии [18]; для получения синтез-газа [19, 20].

В настоящее время наиболее популярным и дешевым способом получения водорода и синтез-газа остается их производство из природного газа путем его термокаталитической конверсии [21, 22]. Безусловными лидерами по объему производства и технологической зрелости являются процессы парового и автотермического риформинга [23]. Другой разрабатываемый способ – углекислотная конверсия, преимуществами которой являются использование  $\text{CO}_2$  в качестве окислителя, высокая чистота синтез-газа и снижение эксплуатационных расходов [24]. Однако этот процесс до сих пор не вышел за рамки пилотных испытаний [25] и требует разработки более эффективных катализаторов, устойчивых к закоксовыванию [26]. Также необходимо отметить, что все указанные термокаталитические способы получения синтез-газа основаны на эндотермических реакциях и требуют подвода энергии, которая в традиционных технологиях получается при сжигании части сырьевого топлива [27–29]. Тем не менее интенсивно изучается возможность конверсии биогаза в синтез-газ с использованием традиционных термокаталитических методов или их сочетания [30, 31].

Недостатки термокаталитических процессов конверсии углеводородных газов, а также растущая производительность заводов ведут к повышению интереса к некаталитическим процессам, таким как парциальное окисление [32–34].

Хотя биогаз используется в качестве топлива в различных теплогенерирующих устройствах [35], присутствие углекислого газа значительно снижает пределы воспламенения и делает невозможным горение биогаза с концентрацией  $\text{CO}_2$  более 30%. С использованием термодинамических расчетов показано [36], что увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в биогазе снижает выход целевых продуктов, особенно водорода. И наоборот, повышение температуры увеличивает выход целевых продуктов за счет некоторого снижения соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  [37].

Конверсия биогаза в матричных горелках в условиях блокировки инфракрасного излучения может рассматриваться как эффективный, адаптируемый и довольно простой метод получения синтез-газа или водорода из биологического сырья для различных маломасштабных применений. Экспериментально продемонстрировано, что биогаз с очень низкой теплотворной способностью и содержанием  $\text{CO}_2$  до 50% может быть успешно преобразован в водородсодержащий газ

с концентрациями  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , равными 9.25 и 14.80% соответственно [38].

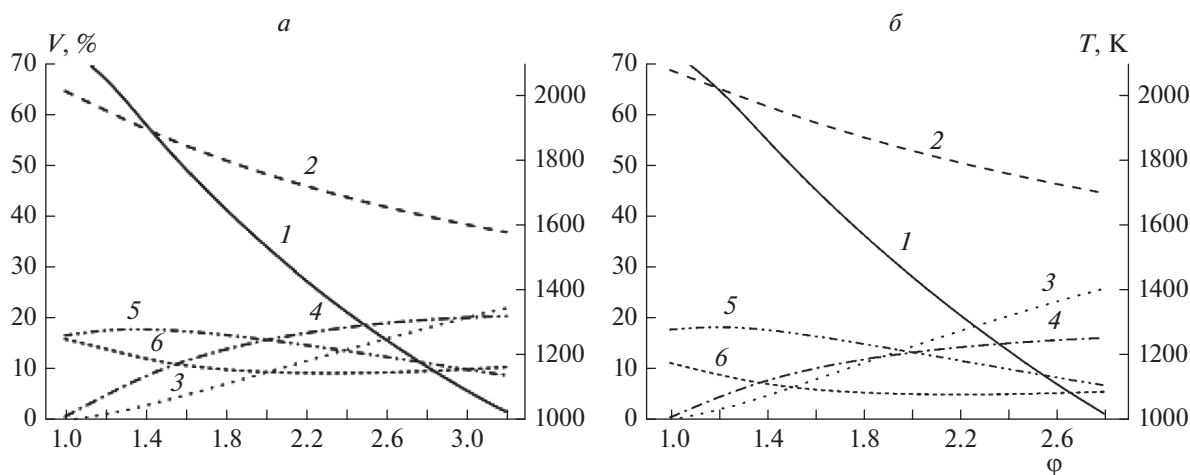
В работе [39] экспериментально исследована конверсия различных смесей метана и углекислого газа, имитировавших синтетический биогаз, с добавками различных количеств водяного пара в реакторе, заполненном сферической насадкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в условиях фильтрационного горения. Было показано, что увеличение мольного соотношения пар/углерод увеличивает количество образующегося водорода и синтез-газа. Максимальный выход водорода при использовании смеси биогаза с воздухом в соотношении 55 : 45 составил 23.34 и 20.40% при значениях коэффициента избытка топлива  $\phi = 1.5$  и 2.0, соответственно, после чего постепенно снижался при использовании смеси с соотношением биогаза 40 : 60. Аналогичные результаты были получены ранее [40] при использовании реактора с инертной пористой средой в стационарном режиме с соотношением  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  50 : 50 и скоростью фильтрации 25.6 см/с. Процесс фильтрационного горения с внутренней рекуперацией тепла позволяет повысить температуру процесса без дополнительного подвода энергии [41–43].

На сегодняшний день термодинамический подход широко используется для изучения влияния рабочих условий (температуры, давления, состава сырья) на оптимизацию конверсии углеводородного сырья [44]. Цель данной работы – термодинамическая оценка оптимальных условий получения водорода и синтез-газа при конверсии биогаза при атмосферном давлении.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для исследования многокомпонентных химических систем используются расчеты на основе моделей термодинамического равновесия, которые широко описаны в литературе [45, 46]. Как правило, для расчета параметров термодинамического равновесия изолированных многокомпонентных систем применяются два подхода: поиск минимума свободной энергии Гиббса [47, 48] или решение задачи установления состояния системы, характеризующегося максимальной энтропией. Оба эти подхода являются равнозначными.

Для определения оптимальных условий получения синтез-газа с максимальным содержанием водорода и монооксида углерода проведен термодинамический расчет состава продуктов конверсии биогаза с помощью программного комплекса TERRA [45] при варьировании состава и энтальпии смеси. Рассчитывали систему, состоящую из метана, диоксида углерода, азота и кислорода, варьируя содержание водяного пара ( $[\text{H}_2\text{O}] = 0$  и



**Рис. 1.** Зависимости адиабатической температуры горения ( $T$ ) и объемного содержания газов ( $V$ ) от коэффициента избытка топлива  $\phi$  при  $[\text{H}_2\text{O}] = 0$  и  $[\text{O}_2] = 21$  об.% для биогаза:  $a - [\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$ ,  $b - [\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 3$ . Кривые 1 – температура, 2 –  $\text{N}_2$ , 3 –  $\text{H}_2$ , 4 –  $\text{CO}$ , 5 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 –  $\text{CO}_2$ .

5 об.%) и кислорода в смеси с азотом ( $[\text{O}_2] = 21$  и 41 об.%). Рассматривали два модельных состава биогаза с объемным соотношением метан/диоксид углерода, равным 3 : 1 (высококалорийный состав) и 1 : 1 (низкокалорийный состав). Коэффициент избытка топлива  $\phi$ , равный отношению количества кислорода, необходимого для полного окисления метана, к подаваемому количеству кислорода, изменяли в диапазоне от 1 до 3.6. Богатые топливные смеси имеют  $\phi > 1$ , а при  $\phi = 1$  происходит полное окисление метана до углекислого газа и воды. В расчетах задавали значение давления, равное 0.1 МПа. Энтальпию исходной смеси газов рассчитывали по закону Кирхгофа. Полагали, что вода находится в газообразном состоянии. Для заданной смеси газов в результате расчетов получали адиабатическую температуру горения и равновесный состав продуктов. Адиабатическую температуру горения снизу ограничивали значением в 1000 К, так как при низких значениях температуры скорости химических реакций снижаются и термодинамическое равновесие устанавливается довольно долго [49, 50]. Для оценки полноты конверсии биогаза рассчитывали выход водорода и монооксида углерода как отношение количества вещества в продуктах к максимально возможному стехиометрическому количеству, исходя из состава биогаза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Конверсия сухого биогаза с воздухом

Рассмотрим случай воздушной конверсии очищенного от примесей и осушенного биогаза. Закономерности изменения концентраций основных продуктов конверсии и адиабатической

температуры горения схожи для обоих рассмотренных составов биогаза:  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$  (рис. 1а) и 3 (рис. 1б), а именно, с ростом  $\phi$  снижается адиабатическая температура горения, уменьшаются концентрации водяного пара, углекислого газа и азота, а концентрации водорода и монооксида углерода растут.

Для случая конверсии низкокалорийного состава ( $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$ ) при одинаковых значениях  $\phi$  наблюдается повышение адиабатической температуры горения примерно на 150–200 К во всем исследуемом диапазоне изменения коэффициента избытка топлива по сравнению с высококалорийным составом ( $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 3$ ). Это объясняется тем, что при температурах выше ~1100 К происходит взаимодействие водорода с диоксидом углерода (обратная реакция конверсии водяного газа) с небольшим экзотермическим эффектом [51]. Видно, что для случая низкокалорийного состава пороговое значение температуры горения в 1000 К наблюдается для более богатых смесей ( $\phi = 3.2$ ), чем для высококалорийного биогаза ( $\phi = 2.8$ ).

Максимальное объемное содержание водорода в продуктах составляет 22.3% при  $\phi = 3.2$  для низкокалорийного биогаза и 26.0% при  $\phi = 2.8$  для высококалорийного. Максимальное объемное содержание оксида углерода в продуктах составляет 20.8% для низкокалорийного и 16.3% для высококалорийного. Максимальный выход водорода и оксида углерода из одного моля биогаза составляет соответственно 0.28 и 0.26 моль/моль для низкокалорийного состава и 0.33 и 0.21 моль/моль для высококалорийного (см. табл. 1). Таким образом, для низкокалорийного

Таблица 1. Выход основных горючих газов,  $Y(\text{CO})$ ,  $Y(\text{H}_2)$ , из одного моля биогаза

$[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2]$ , моль/моль	$\varphi$	$[\text{H}_2\text{O}]$ , об.%	$[\text{O}_2]$ , об.%	$Y(\text{H}_2)$ , моль/моль	$Y(\text{CO})$ , моль/моль
1	3.2	0	0.21	0.28	0.26
1	2.8	5	0.21	0.24	0.19
1	3.6	0	0.41	0.41	0.38
3	2.8	0	0.21	0.33	0.21
3	2.4	5	0.21	0.28	0.16
3	3.2	0	0.41	0.61	0.39

состава выход оксида углерода выше, а выход водорода ниже, чем для высококалорийного биогаза. Оптимальное отношение  $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$  составляет 1.07 для низкокалорийного и 1.6 для высококалорийного биогаза.

Рассчитанные концентрации целевых продуктов близки к концентрациям, полученным в расчетах при адиабатических условиях и атмосферном давлении [52]: например, при  $\varphi = 3$  для низкокалорийного газа ( $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$ ) концентрация водорода составляет 25%, а монооксида углерода – 17%, для высококалорийного газа ( $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 3$ ) эти значения составляют 28 и 16% соответственно.

В нашем случае при  $\varphi = 3.2$  для низкокалорийного биогаза соотношение  $[\text{O}_2]/[\text{CH}_4] = 0.625$ . Сравнив рассчитанные нами значения  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{CO}]$  с результатами из работы [53], полученными при численном моделировании конверсии свалочного газа в реакторе типа Swiss-roll (исходный состав близок к нашему составу при  $\varphi = 3.2$  и  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 1$  и  $[\text{O}_2]/[\text{CH}_4] = 0.62$ , получим аналогичные результаты: 25%  $\text{H}_2$  и 19%  $\text{CO}$ .

В случае воздушной конверсии биогаза максимальный выход водорода из одного моля метана составляет 0.35 моль/моль. По сравнению с воздушной конверсией метана выход водорода из биогаза в пересчете на один моль метана увеличивается с ростом содержания диоксида углерода.

**Конверсия влажного биогаза с воздухом**

Рассмотрим воздушную конверсию исходного влажного биогаза. При производстве биогаза содержание влаги в нем составляет примерно 5 об.%, а содержание примесных газов менее 1%, поэтому в расчетах их учитывать не будем. Наличие влаги в биогазе в количестве 5% приводит к тому, что адиабатическая температура горения снижается приблизительно на 150–200 К. Это приводит к снижению оптимального значения  $\varphi$  с 3.2 до 2.8 для низкокалорийного (рис. 2а) и с 2.8 до 2.4 для высококалорийного биогаза (рис. 2б) при рассматриваемой нами нижней температурной границе в 1000 К.

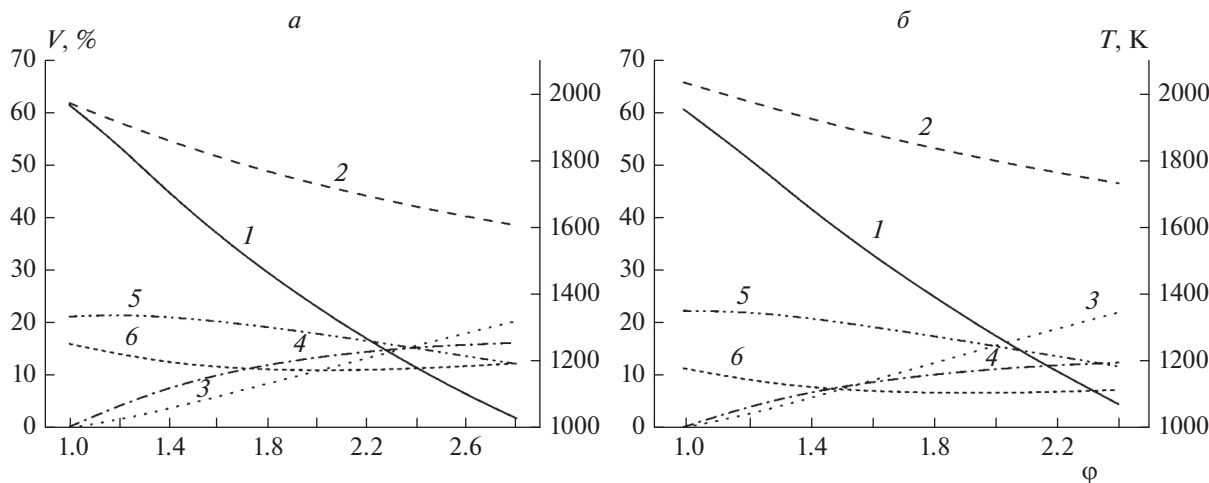


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при  $[\text{H}_2\text{O}] = 5$  об.%. Обозначения те же, что и на рис. 1.

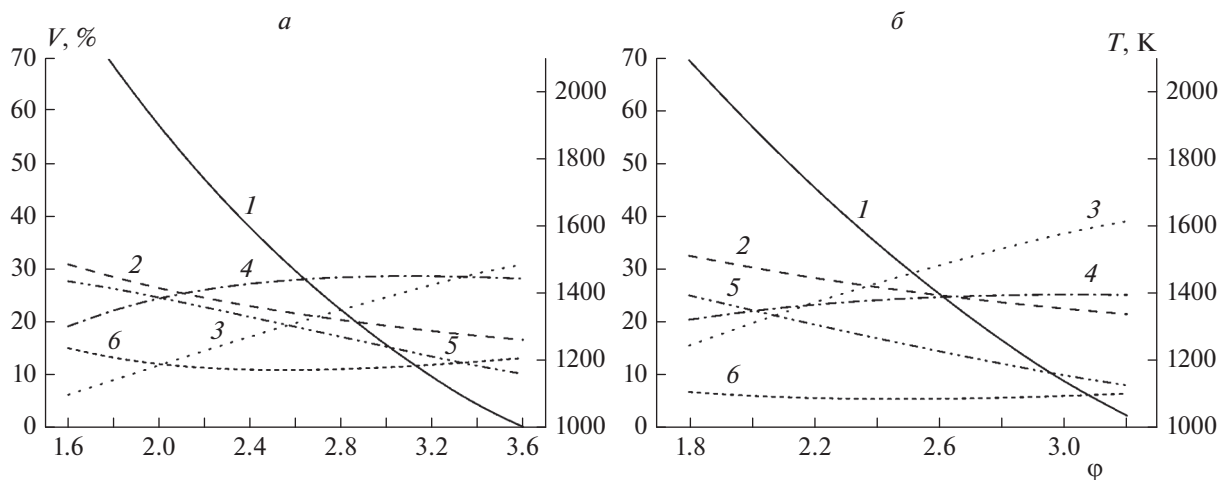


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но при  $[O_2] = 41$  об.%. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Характер зависимостей основных параметров процесса от коэффициента избытка топлива не отличается от случая конверсии сухого биогаза. Максимальное объемное содержание водорода в продуктах составляет 20.4% при  $\phi = 2.8$  для низкокалорийного биогаза и 22.0% при  $\phi = 2.4$  для высококалорийного. Максимальное объемное содержание оксида углерода в продуктах составляет 16.3% для низкокалорийного и 12.5% для высококалорийного биогаза. Оптимальный выход водорода и оксида углерода из одного моля низкокалорийного биогаза составляет соответственно 0.24 и 0.19 моль/моль (см. табл. 1). Максимальный выход водорода и оксида углерода из одного моля биогаза составляет соответственно 0.24 и 0.19 моль/моль для низкокалорийного и 0.28 и 0.16 моль/моль для высококалорийного составов (см. табл. 1).

Наличие влаги в биогазе приводит к снижению выхода водорода и монооксида углерода по сравнению с конверсией сухого биогаза. Как отмечалось в работе [54], при конверсии метана в продуктах образуется достаточное количество водяного пара, поэтому его добавление нецелесообразно.

#### **Конверсия сухого биогаза с воздухом, обогащенным кислородом**

На практике существует верхняя температурная граница процесса, связанная с термической стойкостью огнеупоров, и нижняя температурная граница, связанная с неполным окислением топлива. При повышении концентрации кислорода в воздухе в случае конверсии биогаза увеличиваются температура горения и концентрации компонентов синтез-газа:  $H_2$  и CO. При повышении

концентрации кислорода в воздухе от 21 до 41% адиабатическая температура горения увеличивается на 100–500 К в зависимости от мольного соотношения реагентов: чем ближе  $\phi$  к единице, тем разница больше (рис. 3).

С ростом  $\phi$  снижается адиабатическая температура горения, уменьшаются концентрации водяного пара и азота, а концентрации водорода и монооксида углерода растут. Концентрация диоксида углерода сначала снижается с ростом  $\phi$ , а потом начинает повышаться. В области повышения концентрации диоксида углерода наблюдается замедление роста концентрации CO. Это объясняется тем, что при высоких температурах происходит взаимодействие водорода с диоксидом углерода (обратная реакция водяного газа) с образованием CO.

Повышение концентрации кислорода в воздухе позволяет использовать более богатые смеси, которые при конверсии с воздухом имеют адиабатические температуры горения ниже 1000 К. В случае низкокалорийного биогаза ( $[CH_4]/[CO_2] = 1$ ) при повышении содержания кислорода до 41% и максимальном значении  $\phi = 3.6$  содержание водорода в продуктах увеличивается до 31%, а монооксида углерода – до 28.3%; при этом температура горения равняется 1004 К. Максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.41 и 0.38 моль/моль биогаза соответственно (см. табл. 1).

В случае высококалорийного биогаза ( $[CH_4]/[CO_2] = 3$ ) при повышении содержания кислорода с 21 до 41% и  $\phi = 3.2$  содержание водорода в продукт-газе увеличивается до 39%, а монооксида углерода – до 25%; при этом температура горения равняется 1034 К. Максимальный вы-

ход водорода и монооксида углерода составляет 0.61 и 0.39 моль/моль биогаза соответственно.

Термодинамический анализ частичного окисления биогаза с соотношением  $[\text{CH}_4]/[\text{CO}_2] = 3/2$  обогащенным кислородом воздуха при температуре 800°C показал, что  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{CO}]$  в синтез-газе равны 35 и 27% соответственно [55]. Эти значения находятся посередине между рассчитанными нами значениями содержания водорода и оксида углерода, равно как и исходный состав биогаза.

Таким образом, можно заключить, что при обогащении воздуха кислородом с 21 до 41% максимальные выходы водорода и оксида углерода увеличиваются почти в 1.5 раза для низкокалорийного биогаза и почти в 2 раза для высококалорийного. В случае конверсии метана максимальный выход водорода из одного моля метана составляет 0.66 моль/моль при содержании кислорода в смеси с азотом 41%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены режимы воздушной конверсии исходного и осушенного биогаза, а также конверсии с повышенным содержанием кислорода в воздухе. Рассмотрены модельные составы высококалорийного (50 об.% метана) и низкокалорийного (25 об.% метана) биогаза. Проведены расчеты для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, так как при более низких температурах в продуктах содержится непрореагировавший метан.

Согласно результатам расчетов можно сделать вывод, что при воздушной конверсии низкокалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 22.3 и 20.8 об.%, соответственно, при значении  $\phi = 3.2$ . В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.28 и 0.26 моль соответственно. При воздушной конверсии высококалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 26.0 и 16.3 об.%, соответственно, при значении  $\phi = 2.8$ . В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.33 и 0.21 моль соответственно.

Наличие влаги в биогазе приводит к снижению температуры процесса, объемного содержания в продуктах водорода и монооксида углерода, а также их выхода. Однако происходит увеличение соотношения  $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$  по сравнению с конверсией сухого биогаза, что предпочтительнее при использовании полученного синтез-газа в процессе Фишера–Тропша или синтезе метанола.

Повышая концентрацию кислорода в воздухе при конверсии биогаза с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, можно увеличить содержание и выход водорода в продуктах. При содержании кислорода 41 об.% конверсия низкокалорийного сухого биогаза с  $\phi = 3.6$  позволяет получать газ с содержанием 31.0 об.% водорода и 28.3% монооксида углерода. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0.41 и 0.38 моль соответственно. При содержании кислорода 41 об.% конверсия высококалорийного сухого биогаза с  $\phi = 3.2$  позволяет получать газ с содержанием 39.0 об.% водорода и 25.0 об.% монооксида углерода. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0.61 и 0.39 моль соответственно.

Исследование выполнено в рамках госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119022690098-3).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gomez C.D.C. Biogas as an energy option: an overview / Eds. Wellinger A., Murphy J., Baxter D. The Biogas Handbook. Oxford: Woodhead Publ., 2013. P. 1; <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1>
2. Scarlat N., Dallemand J. F., Fahl F. // Renew. Energy. 2018. V. 129. Pt. A. P. 457; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
3. Kasinath A., Fudala-Ksiazek S., Szopinska M. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 150. ID 111509; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509>
4. Prabhu A.V., Sivaram A.R., Prabhu N., Sundaramahalingam A. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 45. P. 7994; <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1009>
5. Wu L., Wei W., Song L. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 150. ID 111448; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111448>
6. Cristiano D.M., Mohedano R.D.A., Nadaletti W.C. et al. // Renew. Energy. 2020. V. 154. P. 151; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.054>
7. Mishra A., Kumar M., Bolan N. S. et al. // Bioresour. Technol. 2021. V. 338. ID 125514; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125514>
8. Zhang M., Wang Z., Zhang X. et al. // Ibid. 2020. V. 11. ID 100509; <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100509>
9. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. № 3. P. 1462; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>
10. Zhao B., Ma J., Zhao Q. et al. // Bioresour. Technol. 2014. V. 161. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.079>
11. Wu D., Peng X., Li L. et al. // Fuel. 2021. V. 303. ID 121282; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121282>

12. Kovalev A.A., Kovalev D.A., Littl Y.V., Katraeva I.V. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. № 51. P. 26831; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.124>
13. Сулов Д.Ю., Куцев Л.А. // Хим. и нефт. машиностроение. 2010. № 5. С. 44.
14. Abraham A., Mathew A. K., Park H. et al. // Bioresour. technol. 2020. V. 301. ID 122725; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122725>
15. Scarlat N., Dallemand J.F., Monforti-Ferrario F., Banja M., Motola V. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 51. P. 969; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.062>
16. Quinn J.C., Smith T.G., Downes C.M., Quinn C. // Algal Res. 2014. V. 4. P. 116; <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.11.002>
17. Sánchez-Bayo A., López-Chicharro D., Morales V. et al. // Renew. Energy. 2020. V. 146. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.148>
18. Nadaleti W.C. // Ibid. 2019. V. 131. P. 55; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.014>
19. Chein R.Y., Chen W.H., Ong H.C., Show P.L., Singh Y. // Chem. Eng. J. 2021. V. 426. ID 130835; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130835>
20. Rosha P., Rosha A.K., Ibrahim H., Kumar S. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 41. P. 21318; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.246>
21. Niu J., Guo F., Ran J., Qi W., Yang Z. // Ibid. 2020. V. 45. № 55. P. 30267; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.067>
22. Siang T.J., Jalil A.A., Hamid M.Y.S. et al. // Fuel. 2020. V. 278. ID 118360; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118360>
23. Cherif A., Nebbali R., Sheffield J.W., Doner N., Sen F. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 75. P. 37521; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.032>
24. Uribe-Soto W., Portha J.F., Commenge J.M., Falk L.A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 74. P. 809; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.008>
25. Tullo A.H. // Chem. Eng. News. 2016. V. 94. № 17. P. 30; <https://doi.org/10.1021/cen-09417-bus2>
26. Jung S., Lee J., Moon D.H., Kim K.H., Kwon E.E. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 143. ID 110949; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>
27. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 53; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040101>
28. Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 525; <https://doi.org/10.7868/S0040357117050153>
29. Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N. et al. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 17270; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.177>
30. Zhao X., Joseph B., Kuhn J., Ozcan S. // Science. 2020. V. 23. № 5. ID 101082; <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101082>
31. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
32. Лугвищук Д.С., Кульчаковский П.И., Мумберг Э.Б., Мордкович В.З. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 324; <https://doi.org/10.7868/S0028242118030103>
33. Savchenko V.I., Zimin Y.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2021. V. 47. ID 101490; <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
34. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 57. P. 30039; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
35. Шмелев В.М. Николаев В.М. // Газохимия. 2010. № 5. С. 54.
36. Shapovalova O.V., Chun Y.N., Lim M.S., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. № 19 P. 14040; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.002>
37. Aasberg-Petersen K., Dybkær I., Ovesen C.V. et al. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2011. V. 3 № 2. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>
38. Arutyunov V., Nikitin A., Strekova L., Savchenko V., Sedov I. // Catal. Today. 2020. V. 379. P. 23; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057>
39. Guerrero F., Espinoza L., Ripoll N. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 145; <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00145>
40. Aziz N.I.H.A., Hanafiah M.M., Ali M.Y.M. // Renew. Energy. 2019. V. 132. P. 363; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.149>
41. Podlesniy D.N., Zaichenko A.Yu., Tsvetkov M.V. et al. // Fuel. 2021. V. 298. ID 120862; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120862>
42. Ripoll N., Salgansky E., Toledo M. // Intern. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 177. ID 121472; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121472>
43. Fierro M., Requena P., Salgansky E., Toledo M. // Chem. Eng. J. 2021. ID 130178; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
44. Turpeinen E., Raudaskoski R., Pongrácz E., Keiski R.L. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2008. V. 33. № 22. P. 6635; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.037>
45. Трусов Б.Г. // Матер. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. Спб: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
46. Петров В.В., Варзарев Ю.Н., Старникова А.П., Абдуллин Х.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 37; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020089>
47. Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H. // Energy Convers. Manage. 2015. V. 103. P. 1065; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
48. Antzara A., Heracleous E., Bukur D.B., Lemonidou A.A. // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 6576; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.694>

49. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58;  
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19080120>
50. *Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N.* // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 653;  
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.045>
51. *Adelung S., Maier S., Dietrich R.U.* // Sustain. Energy Technol. Assess. 2021. V. 43. P. 100897;  
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100897>
52. *Nourbakhsh H., Shahrrouzi J.R., Zamaniyan A., Ebrahimi H., Nasr M.R.J.* // Intern. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 33. P. 15703;  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.134>
53. *Chen W.H., Lin S.C.* // Appl. Energy. 2018. V. 217. P. 113;  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.123>
54. *Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 1;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2111008X>
55. *Rafiq M.H., Hustad J.E.* // Renew. Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 2878;  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.04.012>