

УДК 66.092-977;544.473

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-540-554>

EDN NAQGZO



## НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Синтез метанола из газообразных продуктов пиролиза осадка сточных вод

О.М. Ларина✉, И.И. Лищинер, О.В. Малова, Ю.М. Фалеева

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Москва, 125412 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [olga.m.larina@ihed.ras.ru](mailto:olga.m.larina@ihed.ras.ru)

### Аннотация

**Цели.** Исследовать влияние непостоянства состава (различное содержание зольности и органической части) осадка сточных вод (ОСВ) на характеристики синтез-газа, определить выход продуктов во всей цепочке превращений осадка сточных вод в метанол через стадию производства синтез-газа методом двухстадийного пиролиза.

**Методы.** Синтез-газ был получен методом двухстадийного пиролиза, заключающимся в нагреве ОСВ от 20 до 1000°C в бескислородной среде с последующим термическим гетерогенным крекингом летучих продуктов в среде биоугля при температуре 1000°C. Конверсия синтез-газа в метанол проходила на CuZnAl-катализаторе в проточном изотермическом реакторе на тепловых трубах с объемной скоростью подачи сырья 600 ч<sup>-1</sup>, при давлении внутри реактора 5 МПа, температурах в слое катализатора 205, 215 и 225°C. В качестве сырья для производства метанола был использован синтез-газ с содержанием CO<sub>2</sub> менее 0.5 об. % и отношением H<sub>2</sub>/CO, равным 1.8.

**Результаты.** Результаты экспериментальных исследований процесса получения синтез-газа из ОСВ установили, что независимо от величины зольности осадка, активное образование синтез-газа при двухстадийном пиролизе происходило в интервале температур 140–600°C. Отношение H<sub>2</sub>/CO в синтез-газе, произведенным методом двухстадийного пиролиза ОСВ, зависело от атомного отношения Н/О в составе осадка. Максимальный выход и чистота метанола-сырца были получены при температуре в слое катализатора равной 225°C. Общая конверсия оксида углерода составила 43.6%.

**Выводы.** Непостоянство состава ОСВ влияло на количественные показатели в значительной степени по удельному объемному выходу синтез-газа и незначительно по его составу. Качественно на протекание процесса получения синтез-газа различие в видах ОСВ влияния не оказывало. Результаты экспериментальных исследований показали, что из 1 кг ОСВ с относительной влажностью до 5 мас. % может быть произведено 1.1 нм<sup>3</sup> синтез-газа и далее 220 г чистого метанола.

### Ключевые слова

осадок сточных вод, синтез-газ, метанол, двухстадийный пиролиз, термический крекинг, каталитическая конверсия, жидкие моторные топлива

**Поступила:** 23.01.2025

**Доработана:** 09.07.2025

**Принята в печать:** 10.11.2025

### Для цитирования

Ларина О.М., Лищинер И.И., Малова О.В., Фалеева Ю.М. Синтез метанола из газообразных продуктов пиролиза осадка сточных вод. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(6):540–554. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-540-554>

RESEARCH ARTICLE

# Synthesis of methanol from gaseous products of pyrolysis of sewage sludge

Olga M. Larina✉, Iosif I. Lishchiner, Olga V. Malova, Yulia M. Faleeva

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS), Moscow, 125412 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: olga.m.larina@ihed.ras.ru

## Abstract

**Objectives.** To study the influence of compositional variability (different ash and organic matter contents) of sewage sludge on the characteristics of synthesis gas (syngas) and to determine the yield of products in the entire chain of conversion of sewage sludge to methanol through the stage of syngas production by two-stage pyrolysis.

**Methods.** Syngas was produced by a two-stage pyrolysis method. After heating sewage sludge from 20 to 1000°C in an oxygen-free medium, heterogeneous thermal cracking of the volatile products was carried out in a biochar medium at 1000°C. The syngas was converted to methanol on a CuZnAl catalyst in an isothermal flow heat-pipe reactor at a feedstock feed rate of 600 h<sup>-1</sup>, an internal reactor pressure of 5 MPa, and temperatures in the catalyst bed of 205, 215, and 225°C. The resultant syngas having a CO<sub>2</sub> content of less than 0.5 vol % and a H<sub>2</sub>/CO ratio of 1.8 was used as feedstock for methanol production.

**Results.** The experimental studies of syngas production from sewage sludge demonstrated the active formation of syngas during two-stage pyrolysis in the temperature range of 140–600°C regardless of the ash content of the sludge. The H<sub>2</sub>/CO ratio in the syngas produced by two-stage pyrolysis of sewage sludge was shown to depend on the H/O atomic ratio in the sludge composition. Crude methanol was obtained at maximum yield and purity at a temperature of 225°C in the catalyst bed. The overall conversion of carbon monoxide was 43.6%.

**Conclusions.** Variability in the composition of sewage sludge significantly influences quantitative parameters to a large extent in terms of the specific volume yield of syngas and insignificantly terms of its composition. No qualitative influence was exerted by the difference in the types of sewage sludge on syngas production. The experimental studies showed that 1 kg of sewage sludge with a relative moisture content up to 5 wt % can produce 1.1 nm<sup>3</sup> of syngas and a further 220 g of pure methanol.

## Keywords

sewage sludge, syngas, methanol, two-stage pyrolysis, thermal cracking, catalytic conversion, liquid motor fuels

Submitted: 23.01.2025

Revised: 09.07.2025

Accepted: 10.11.2025

## For citation

Larina O.M., Lishchiner I.I., Malova O.V., Faleeva Yu.M. Synthesis of methanol from gaseous products of pyrolysis of sewage sludge. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(6):540–554. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-540-554>

## ВВЕДЕНИЕ

Парижское климатическое соглашение 2015 г. направлено на ограничение роста глобальной температуры на 1.5–2°C выше доиндустриального уровня [1]. В первую очередь это достигается снижением выбросов парниковых газов (CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>), по выработке которых Россия, наравне с Китаем и США, занимает лидирующие позиции [2, 3]. Достичь снижения выбросов CO<sub>2</sub> можно за счет частичной замены ископаемых топлив на углерод-нейтральные — биомассу [4, 5].

В последние годы в России активно развивается технология получения синтетических жидких углеводородных продуктов — GTL (Gas-To-Liquid), основными этапами которой являются производство синтез-газа и его каталитическое превращение

в компоненты моторных топлив [6]. В классической схеме синтез-газ образуется за счет паровой конверсии природного газа [7]. Но для каталитического превращения в синтетические углеводороды неважно, каким способом был произведен синтез-газ, главное, чтобы он удовлетворял требованиям по составу, количеству примесей и т.д. В парадигме снижения углеродного следа биомасса может использоваться для производства синтез-газа по методу двухстадийной пиролизической конверсии [8, 9]. Альтернативой традиционному процессу Фишера–Тропша может стать двухстадийный каталитический процесс синтеза жидких углеводородов, в котором на первой стадии синтез-газ каталитическим путем превращается в метанол, а далее метанол также каталитически преобразуется в компоненты жидких моторных топлив [10].

В данной работе осадок сточных вод (ОСВ) рассматривается, как сырье для производства синтез-газа для дальнейшего синтеза жидких углеводородов. Ежегодно в России образуется более 100 млн. м<sup>3</sup> ОСВ при средней влажности 96%. После обезвоживания с территории очистных сооружений он отправляется на подсушку на иловые карты, где и остается, поскольку его использование в качестве удобрения в сельском хозяйстве ограничено наличием ионов тяжелых металлов в составе [11, 12]. В странах Европы применяется более 20 видов технологий переработки ОСВ, среди которых захоронение, использование в качестве удобрения, сжигание, пиролиз и др. [13]. Основным способом является использование в сельском хозяйстве, а из термических способов наиболее активно применяется сжигание [14]. За счет сжигания можно значительно снизить объем ОСВ, получив при этом тепловую энергию, но большой проблемой при этом является образование оксидов серы [15]. Тепловую энергию невозможно передать на большое расстояние. Другое дело, если из ОСВ можно получить какой-то конечный или промежуточный продукт, применимый, например, в химической промышленности.

Целью настоящей работы было исследовать влияние непостоянства состава ОСВ на выход и свойства синтез-газа, а также проследить всю цепочку превращения ОСВ в промежуточный продукт двухстадийного каталитического процесса синтеза жидких углеводородов — метанол.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследованы образцы ОСВ из трех различных очистных сооружений (ОС) России: (1) Люберецких ОС (Московская область), (2) ОС предприятия ООО «Тольяттикаучук» (Самарская область) и (3) ОС г. Альметьевск (республика Татарстан). Образцы представляют собой сыпучий

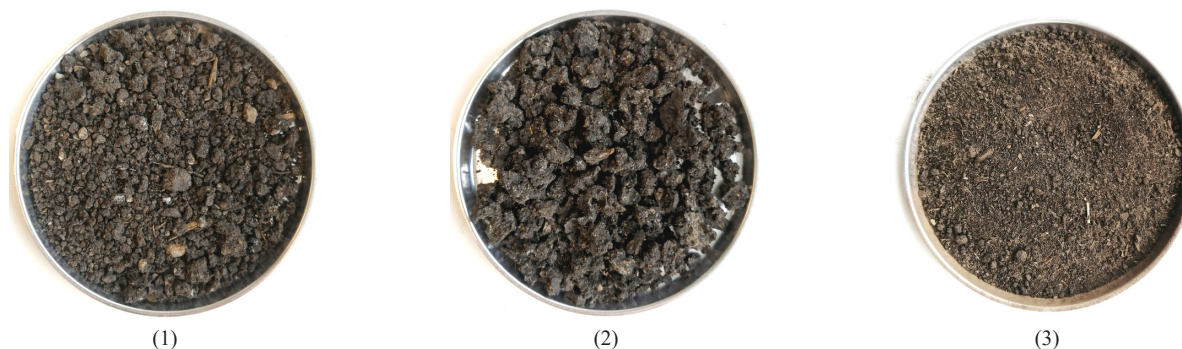
материал серо-коричневого цвета с примесями волокон органического происхождения. Внешний вид образцов показан на рис. 1.

Предварительная подготовка сырья включала сушку при температуре 105°C для снижения относительной влажности до значений не выше 3–5 мас. %. Технический анализ (определение зольности (*A*), летучих веществ (*VM*), связанного углерода (*FC*)) выполняли с использованием термогравиметрического анализатора NETZSCH STA 2500 Regulus (NETZSCH Group, Германия). Скорость нагрева сырья составляла 20°C/мин. Элементный состав (C, H, N, S) образцов определяли с помощью элементного анализатора Vario MACRO Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Содержание кислорода (O) вычисляли по остаточному принципу. Высшую теплоту сгорания *HCV* рассчитывали по данным элементного состава. Результаты технического анализа и элементного анализа проб сырья на сухую массу представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Характеристики исследуемого ОСВ (на сухую массу)

**Table 1.** Characteristics of sewage sludge samples (dry basis)

Параметр Parameter	Единица измерения Unit of measure	Образец Sample		
		1	2	3
C	мас. % wt %	27.33	14.88	35.91
H		3.60	3.31	5.15
N		3.59	1.76	6.33
S		1.26	0.78	0.86
O		18.34	28.21	24.03
<i>A</i>		45.88	51.06	27.72
<i>FC</i>	МДж/кг MJ/kg	9.74	5.70	13.23
<i>VM</i>		44.38	43.24	59.05
<i>HCV</i>		11.11	6.21	16.12



**Рис. 1.** Образцы исследуемых ОСВ: (1) Люберецкие ОС, (2) ОС ООО «Тольяттикаучук», (3) ОС г. Альметьевск

**Fig. 1.** Sewage sludge samples: (1) Lyubertsy wastewater treatment facility (WWTF), (2) Tolyattikauchuk WWTF, (3) Almet'yevsk WWTF

Конверсия образцов ОСВ в синтез-газ методом двухстадийного пиролиза проводилась с использованием лабораторного стенда, описание которого представлено в [16]. Суть метода заключалась в том, что сырье (ОСВ) нагревалось от комнатной температуры 20°C до 1000°C с темпом 10°C/мин в бескислородной среде (пиролиз). Образующиеся при этом летучие продукты проходили через зону термического крекинга, заполненную твердым остатком от пиролиза того же вида ОСВ, который находился в зоне пиролиза — биоуглем. Температура в зоне крекинга являлась стабильной в процессе всего эксперимента и составляла 1000°C. За счет протекания различных химических реакций разложения летучих компонентов образовывался синтез-газ. Биоуголь был получен предварительно путем пиролиза ОСВ до 1000°C. Высота слоя биоугля в зоне крекинга была идентична для всех образцов ОСВ и составляла 10 см. Относительная влажность образцов сырья не превышала 1%. Состав синтез-газа определялся проточным газовым анализатором Vario Plus Industrial (MRU, Германия) после исследования отбором пробы из газгольдера (ООО НПФ «Политехника», Россия), куда синтез-газ собирался в процессе эксперимента. Объем измерялся с помощью газового счетчика Shinagawa WS-1A (Shinagawa Corporation, Япония), удельный объемный выход определялся как отношение объема всего выделившегося из ОСВ синтез-газа к массе образца, используемого в экспериментальном исследовании. Низшая теплота сгорания (LCV) синтез-газа рассчитывалась через объемные доли и теплотворную способность горючих газовых компонентов при стандартных условиях (20°C, 101.325 кПа) по формуле:

$$LCV = 10^{-2} \cdot (11.78 \cdot CO + 10.05 \cdot H_2 + 33.367 \cdot CH_4), \quad (1)$$

где CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> — содержание газов в смеси, об. %.

Исследование процесса получения метанола-сырца из синтез-газа проводилось в изотермическом каталитическом реакторе на тепловых трубах (Р-1), описание которого представлено в работе [17]. Синтез-газ с расходом 60 л/ч подавался в проточный реактор синтеза метанола из баллона, в котором предварительно была приготовлена смесь нужного состава (табл. 2). Объемная скорость подачи синтез-газа составляла 600 ч<sup>-1</sup>. Содержание CH<sub>3</sub>OH и H<sub>2</sub>O в составе метанола-сырца определялось хроматографически с использованием программно-аппаратного комплекса «NetChrom» (ООО «НПФ «Мета-хром», Россия), содержание диметилового эфира (ДМЭ) — с помощью хроматографа модели «3700» (ОАО «ХРОМАТОГРАФ», Россия), содержание микропримесей в составе метанола — хроматографически с помощью хроматографа Хромос ГХ-1000 (определялось в лаборатории

ООО «Хромос», г. Дзержинск, Нижегородская область, Россия). Объемный состав синтез-газа на выходе из реактора Р-1 измерялся газоанализатором MRU Vario Plus Industrial.

**Таблица 2.** Состав синтез-газа, подаваемого в реактор получения метанола, об. %

**Table 2.** Composition of synthesis gas (syngas) fed to methanol production reactor, vol %

CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Итого Total
34.30	61.95	0.40	2.70	0.65	100

Для оценки эффективности процесса синтеза метанола рассчитывались следующие показатели:

1. Общая конверсия CO (K<sub>1</sub>, %) вычислялась по следующей формуле:

$$K_1 = \frac{CO_{\text{реак.}} \cdot 100}{G \cdot CO_{\text{исх.}} \cdot \frac{28}{24.04}} \cdot 100, \quad (2)$$

где CO<sub>реак.</sub> — количество прореагировавшего CO, г/ч; CO<sub>исх.</sub> — содержание CO в сырье, об. %; 28 — молярная масса CO, г/моль; 24.04 — молярный объем CO при температуре 20°C, л/моль; G — объемный расход синтез-газа, л/ч.

2. Конверсия CO по углероду в метанол (K<sub>2</sub>, %):

$$K_2 = \frac{CH_3OH_{\text{обр.}} \cdot \frac{12}{32}}{CO_{\text{исх.м}} \cdot \frac{12}{28}} \cdot 100, \quad (3)$$

где CH<sub>3</sub>OH<sub>обр.</sub> — количество образовавшегося метанола, г; CO<sub>исх.м</sub> — масса исходного оксида углерода, г; 12 — молярная масса углерода, г/моль; 32 — молярная масса метанола, г/моль.

3. Конверсия CO по углероду в ДМЭ (K<sub>3</sub>, %):

$$K_3 = \frac{C_2H_6O_{\text{обр.}} \cdot \frac{12}{46}}{CO_{\text{исх.м}} \cdot \frac{12}{28}} \cdot 100, \quad (4)$$

где C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>обр.</sub> — количество образовавшегося ДМЭ, г.

4. Конверсия CO по углероду в CO<sub>2</sub> (K<sub>4</sub>, %):

$$K_4 = \frac{CO_{2\text{обр.}} \cdot \frac{12}{44}}{CO_{\text{исх.м}} \cdot \frac{12}{28}} \cdot 100, \quad (5)$$

где CO<sub>2обр.</sub> — количество образовавшегося диоксида углерода, г.



**Таблица 3.** Условия проведения экспериментальных исследований процесса получения компонентов жидких моторных топлив из синтез-газа**Table 3.** Conditions of experimental studies of the synthesis of components of liquid motor fuels from syngas

Параметр Parameter	Единица измерения Unit of measure	Реактор P-1 Reactor R-1
Температура внутри реактора Temperature inside reactor	°C	205, 215, 225
Давление внутри реактора Pressure inside reactor	МПа MPa	5
Объемная скорость подачи сырья Volumetric feedstock feed rate	ч <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	600
Сырье Feedstock	—	Синтез-газ Syngas
Используемый катализатор Catalyst	—	Металл-оксидный CuO–ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (GL-7, <i>Süid-Chemie</i> , Германия) CuO–ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> metal oxide catalyst (GL-7, <i>Süid-Chemie</i> , Germany)
Свойства катализатора Catalyst properties	—	Загрузка — 100 см <sup>3</sup> , фракция 1.5–2 мл Loading 100 cm <sup>3</sup> , fraction 1.5–2 mL
Высота слоя катализатора Catalyst bed height	мм mm	221

Условия проведения экспериментальных исследований процесса получения метанола из синтез-газа представлены в табл. 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Свойства исходного материала

ОСВ относится ко вторичному виду биомассы, в связи с чем имеет особенности, связанные со своим происхождением. Применительно ко всем ОСВ, значение зольности варьируется от 28 до 57 мас. %, содержание летучих веществ — 38–60 мас. %, величина фиксированного углерода — 3–11 мас. % [15]. Если в среднем пересчитать общее содержание углерода в составе ОСВ на беззольную массу, то значение получится порядка 50%, что сопоставимо с содержанием углерода в древесных опилках (53 мас. % [18]) и чуть меньше, чем в лигните (65–70 мас. % [18, 19]). Этот факт позволяет обеспечить высшую теплоту сгорания ОСВ (на сухую массу) на уровне 22 МДж/кг, в то время данный параметр для древесных опилок находится в интервале 18–20 МДж/кг, для рисовой шелухи — 15–16 МДж/кг, для лигнита — 11.8–21.9 МДж/кг [15].

Взятые для анализа в данном исследовании образцы являются типичными представителями ОСВ. Из ранее представленного диапазона по содержанию золы, летучих веществ и фиксированного углерода выбивается образец № 3. Содержание связанного

углерода  $FC$  для него на 2.2% больше характерного диапазона (табл. 1). При этом среди образцов есть высокозольные (51.06 мас. %, образец № 2) и с содержанием золы, близким к нижней границе характерного диапазона (27.72 мас. %, образец № 3), что говорит о разном содержании органической части в образцах.

Исходя из состава синтез-газа, основными элементами, определяющими содержание в нем  $H_2$  и  $CO$ , являются углерод, кислород и водород. Образец № 3 имеет максимальное значение летучего углерода (разницы между общим  $C$  и  $FC$ ) — 22.68 мас. %, летучих компонентов и водорода, минимальную величину зольности и чуть меньшее содержание кислорода по сравнению с образцом № 2 (табл. 1), в связи с чем, для данного образца при равных экспериментальных условиях ожидается максимальный объем синтез-газа. Образец № 2 по сравнению с образцом № 1 содержит меньшее количество летучего углерода (9.18 против 17.59 мас. %), но большее количество кислорода (28.21 против 18.34 мас. %). Содержание летучих компонентов и водорода для данных двух образцов практически одинаково (табл. 1). В связи с этим предугадать на данном этапе больший выход синтез-газа из образцов № 1 и 2 не представляется возможным.

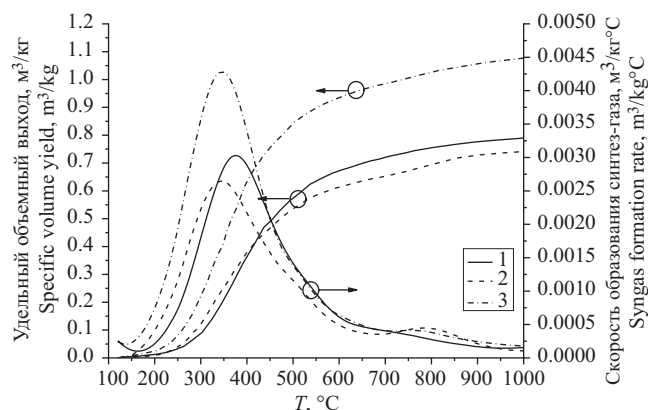
### Получение синтез-газа

На рис. 2 показан график зависимости удельного объемного выхода синтез-газа и скорости его

образования (производной по температуре от удельного объемного выхода синтез-газа) от температуры в зоне пиролиза для трех образцов ОСВ. Выход синтез-газа начинался при температуре 140–160°C, что связано с выходом физической влаги из состава образцов и последующем образованием синтез-газа в зоне крекинга, наполненной биоуглем, по реакции:



Интенсивный выход синтез-газа для образца № 1 находился в интервале температур 160–600°C, для образца № 2 — 150–600°C, для образца № 3 — 140–600°C. Образец № 3 имел максимальное среди рассмотренных ОСВ количество органической части, и более ранний по температуре выход синтез-газа может быть связан с наличием в составе летучих продуктов более легких соединений, например, метанола [20]. Для образца № 1 наблюдался пик скорости образования синтез-газа при температуре 375°C, для образца № 2 — при 345°C, для образца № 3 — при 347°C. Таким образом, независимо от количества минеральной части в составе ОСВ максимум скорости выхода синтез-газа находился в интервале температур 340–380°C, а интенсивный выход синтез-газа заканчивался при температуре 600°C. В работе [21] показано, что в составе летучих продуктов пиролиза ОСВ масса пиролизной жидкости, состоящая из воды и органической части, в интервале температур 200–600°C в 4 раза превосходит массу образующихся неконденсируемых газов, в связи с чем основным исходным «сырьем» для синтез-газа из состава летучих продуктов пиролиза являются смолы и вода. При этом, максимальная скорость образования смол находится в интервале температур



**Рис. 2.** Удельный объемный выход и скорость образования синтез-газа из образцов ОСВ № 1–3 в зависимости от температуры в зоне пиролиза

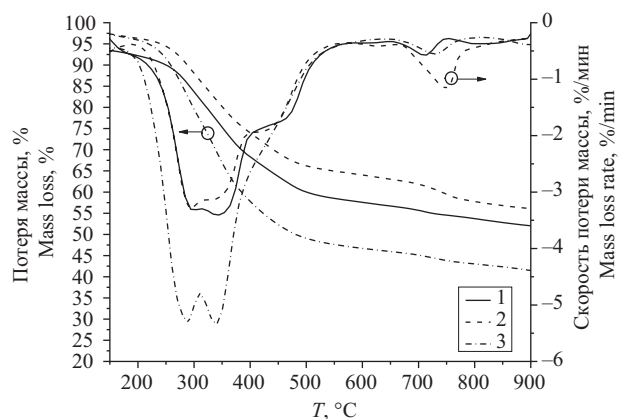
**Fig. 2.** Specific volume yield and formation rate of syngas from sewage sludge samples 1–3 vs temperature in the pyrolysis zone

300–350°C, воды — 290–380°C [21]. В составе пиролизных смол присутствуют кислородсодержащие соединения (основные — кислоты, кетоны, фенолы, спирты, сахараиды), ароматические и алифатические углеводороды, азотсодержащие соединения (нитрилы, пиридины, пироллы, амины, амиды) [22]. Все они в процессе термического крекинга превращаются в синтез-газ. Чем больше органической части в составе ОСВ, тем больше массовый выход воды и смол, и тем выше удельный объемный выход синтез-газа. Образец № 3 имел максимальное содержание органической части, что способствовало получению максимального удельного объемного выхода синтез-газа среди исследуемых образцов. Образец № 2 имел максимальное содержание золы, что отразилось на количественных характеристиках синтез-газа (рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты термогравиметрического анализа (ТГА) образцов ОСВ № 1, 2 и 3 в инертной среде в интервале температур 150–900°C. Интенсивный выход летучих продуктов из образцов ОСВ начинался при 200°C для образцов № 1, 2 и 3. Конец интервала активной потери массы образцов приходился на  $550 \pm 5^\circ\text{C}$ . В данном температурном интервале для образца № 3 присутствовало два пика скорости потери массы — 290 и 340°C, что связано с разложением компонентов гемицеллюлозы и целлюлозы в составе ОСВ [23]. Для образца № 1 в температурном диапазоне разложения гемицеллюлозы наблюдалось некоторое подобие «плеча» в диапазоне 294–314°C, которое являлось комбинацией нескольких пиков, отвечающих за разложение сложных органических соединений, имеющих различную температуру начала деструкции. Второй пик наблюдался при температуре 344°C, что входит в температурный диапазон разложения целлюлозы [23]. Для образца № 2 первый пик наблюдался при температуре 299°C, вместо второго пика присутствовало «плечо» в диапазоне 329–340°C. Для образцов № 1 и 2 в диапазоне температур 394–464°C и 399–419°C, соответственно, на графике скорости потери массы наблюдалось также некоторое подобие «плеча». Из-за перекрывающихся пиков нескольких реакций пик 3 охватывал широкий температурный диапазон со структурой «плечей». В данном температурном диапазоне активно разлагается лигнин, который также присутствует в составе осадков [24, 25]. В работе [26] представлены результаты термогравиметрического анализа образцов ОСВ при различных скоростях нагрева. Согласно представленным данным, наличие «плечей» на кривой скорости потери массы образцов ОСВ является типичной картиной.

Наличие пиков в диапазоне температур 715–750°C для образцов № 1, 2 и 3 (рис. 3) может быть связано с разложением неорганических карбонатов, которые

активно образуются при температурах до 700°C в результате взаимодействия  $\text{CO}_2$  из летучих продуктов пиролиза с  $\text{CaO}$  из состава золы ОСВ [27, 28]. При температурах выше 700°C происходит обратная реакция разложения  $\text{CaCO}_3$  с образованием  $\text{CO}_2$  [29]. Причем, образец № 2, имеющий максимальную зольность, имеет наибольший пик скорости потери массы в данном температурном диапазоне.



**Рис. 3.** Результаты термогравиметрического анализа образцов ОСВ № 1–3: потеря массы (слева), скорость потери массы (справа)

**Fig. 3.** Results of thermogravimetric analysis of sewage sludge samples 1–3: mass loss (left) and mass loss rate (right)

Результаты ТГА рассматриваемых образцов ОСВ, представленные на рис. 3, отлично соотносятся с результатами измерения удельного объемного выхода и расчета скорости образования синтез-газа из данных образцов (рис. 2). Максимальная среди исследуемых образцов скорость образования синтез-газа получена для образца № 3, для которого наблюдается максимальная скорость потери массы при термогравиметрическом анализе. Аналогично совпадают данные по образцам № 1 и 2. Интервал интенсивного выхода синтез-газа для всех трех образцов составил 140–600°C, интервал интенсивной потери массы при термогравиметрическом анализе был определен как 200–550°C. Различие в более раннем начале и более позднем окончании выхода синтез-газа в сравнении с данными ТГА объясняется разностью масс образцов, используемых для двух видов анализа (10–20 мг для ТГА, 10–15 г для экспериментальных исследований), а также небольшой временной задержкой определения объемного выхода синтез-газа в счетчике газа по сравнению с температурой внутри зоны пиролиза при экспериментальном исследовании. Стоит обратить внимание на рост скорости образования синтез-газа для образцов № 2 и 3 при температурах 789 и 761°C (рис. 2). Согласно результатам ТГА, в температурном диапазоне 670–800°C наблюдался

четвертый пик скорости потери массы, который был ассоциирован с образованием  $\text{CO}_2$  в результате разложения неорганических карбонатов. При термическом крекинге в присутствии углерода  $\text{CO}_2$  активно превращался в  $\text{CO}$ . В работе [21] показано, что при температуре пиролиза ОСВ более 550°C наблюдал активный рост образования  $\text{H}_2$  с пиком при температуре 680°C. Кроме того, на протяжении всего нагрева образца ОСВ в бескислородной среде в составе летучих продуктов присутствовала вода с одним из пиков скорости ее образования при температуре 710°C. Согласно реакции (6), при термическом крекинге в среде древесного угля она превращалась в синтез-газ. Все эти обстоятельства и привели к росту скорости образования синтез-газа для образцов № 2 и 3 в температурном диапазоне 760–790°C.

В [30] показан выход синтез-газа из ОСВ, имеющей зольность 22.7%, методом двухстадийного пиролиза. Результаты оказались идентичными полученным в настоящей работе — интенсивный выход синтез-газа продолжался до 570°C. В [31] метод двухстадийного пиролиза применен к растительной биомассе. Результаты исследования показали, что температурный интервал интенсивного выхода синтез-газа для растительной биомассы составлял 200–480°C.

В табл. 4 представлены основные характеристики синтез-газа, полученного из трех видов ОСВ. Основными параметрами синтез-газа, которые необходимо учитывать при его дальнейшем применении

**Таблица 4.** Характеристики синтез-газа, полученного при двухстадийной пиролизической переработке ОСВ

**Table 4.** Characteristics of syngas obtained by two-stage pyrolysis of sewage sludge

Параметр Parameter	Единица измерения Unit of measure	Образец Sample		
		1	2	3
Удельный объемный выход Specific volume yield	$\text{м}^3/\text{кг}$ $\text{m}^3/\text{kg}$	0.8	0.7	1.1
$\text{H}_2$	об. % vol %	59.6	57.2	60.9
$\text{CO}$		39.2	41.6	37.9
$\text{CO}_2$		0.4	0.5	0.2
$\text{CH}_4$		0.8	0.7	1.0
Отношение $\text{H}_2/\text{CO}$ $\text{H}_2/\text{CO}$ ratio	—	1.5	1.4	1.6
$LCV$	$\text{МДж}/\text{м}^3$ $\text{MJ}/\text{m}^3$	11	11	11

для превращения в жидкие продукты, являются отношение  $H_2/CO$  и удельный объемный выход. У всех трех образцов ОСВ содержание  $H_2$  находилось в интервале 57–60 об. %,  $CO$  — 37–41 об. %, что говорит о достаточной однородности состава синтез-газа независимо от различного происхождения ОСВ и массы органической части. Кроме того, синтез-газ из всех трех образцов осадка имел низшую теплоту сгорания 12 МДж/нм<sup>3</sup>, содержание  $CO_2$  менее 0.5 об. %,  $CH_4$  — менее 1 об. %. Величина органической части в составе ОСВ определяет удельный объемный выход синтез-газа: для образца № 3 данный показатель являлся максимальным, для № 2 — минимальным, что соотносится с содержанием минеральной части в данных образцах.

Отношение  $H_2/CO$  находилось в интервале 1.4–1.6. Максимальное отношение  $H_2/CO$ , как и содержание  $H_2$ , было получено для образца № 3. В [32] выдвинуто предположение и доказано экспериментально, что отношение  $H_2/CO$  в составе синтез-газа, полученного методом двухстадийного пиролиза, зависит от атомного отношения  $H/O$  в исходной биомассе — чем оно выше, тем больше  $H_2/CO$ . Для образцов ОСВ, использованных в настоящей работе, атомное отношение  $H/O$  равно 3.1, 1.9 и 3.4 соответственно (табл. 1). Из данных таблицы видно, что максимальное отношение  $H_2/CO$  наблюдалось для образца № 3, минимальное — для образца № 2. На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что предположение, выдвинутое в [32], справедливо и для ОСВ.

Суммарное количество водорода и окиси углерода в получаемом синтез-газе, а также их соотношение, зависят от вида перерабатываемой биомассы. Ранее были выполнены исследования двухстадийного пиролиза различных образцов первичных и вторичных видов биомассы методом двухстадийного пиролиза (табл. 5) [30, 32]. Древесная биомасса (древесные опилки (ДО), не кора) имеет отношение  $H_2/CO$ , близкое к единице. При термохимической конверсии коры березы и осины получаемый синтез-газ имеет соотношение  $H_2/CO$  более 2. Поведение вторичных видов биомассы (пометно-подстилочной массы и ОСВ) отличается в процессе двухстадийного пиролиза. Так, пометно-подстилочная масса имеет удельный выход синтез-газа и отношение  $H_2/CO$  сходные с растительной биомассой (кроме образцов коры). ОСВ же имеет более низкий удельный выход, но более высокое отношение  $H_2/CO$  в составе синтез-газа (табл. 4).

На рис. 4 показана диаграмма, представляющая собой материальный баланс процесса двухстадийного пиролиза. Левый столбец означает сумму масс исследуемого материала в зоне пиролиза и массы древесного угля в зоне крекинга перед экспериментом. Правый столбец показывает массовое распределение продуктов двухстадийного пиролиза по отношению

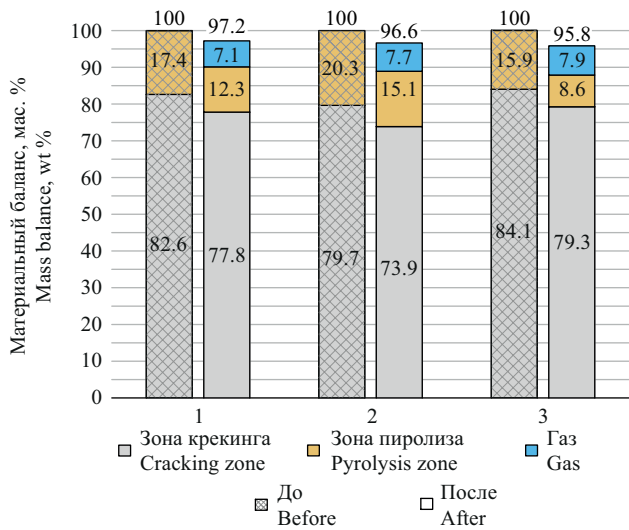
**Таблица 5.** Характеристики синтез-газа, полученного при двухстадийной пиролизической переработке различных видов биомассы

**Table 5.** Characteristics of syngas obtained by two-stage pyrolysis of various types of biomass

Материал Material	Удельный объем, м <sup>3</sup> /кг Specific volume yield, m <sup>3</sup> /kg	$H_2/CO$	Источник Reference
Древесные опилки (ДО) Wood sawdust	1.3*	1.1	[32]
Кора березы Birch bark	1.3*	3	[32]
Кора осины Aspen bark	1.3*	2.1	[32]
Пометно-подстилочная масса Chicken litter	1.2	1.2	[30]

\* Данные по удельному объему представлены на сухое беззольное состояние.

\* Specific volume data are presented on a dry ash-free basis.



**Рис. 4.** Материальный баланс процесса двухстадийного пиролиза образцов ОСВ № 1–3

**Fig. 4.** Mass balance of two-stage pyrolysis of sewage sludge samples 1–3

к суммарной массе материалов до эксперимента. Невязка материального баланса не превышает 4.2%, что связано с погрешностью измерительных приборов (весы, счетчик газа, проточный газовый анализатор), а также с неучтенной массой пироуглерода, который осаждается на внутренней поверхности реактора в процессе гомогенного крекинга летучих продуктов, протекающего параллельно с гетерогенным



крекингом в среде биоугля, в высокотемпературной области. Помимо этого, при термическом крекинге летучих продуктов пиролиза ОСВ в составе синтез-газа присутствуют азот- и серосодержащие компоненты [33]. В данной работе не определялись примеси азотистых и сернистых газов в составе синтез-газа, но они могли сказаться на невязке материального баланса. В полученном синтез-газе отсутствовала жидкая фракция, что говорит о полной конверсии всех летучих продуктов пиролиза в синтез-газ. Таким образом, в отличие от традиционных методов очистки синтез-газа от смол (с применением циклонов, фильтров и скрубберов), технология двухстадийного пиролиза позволяет не терять химическую энергию, содержащуюся в смолах, а конвертировать ее в теплотворную способность синтез-газа.

## Синтез метанола

Погрешность объемного содержания компонентов при приготовлении смеси газов в баллоне составляет 15%. На приготовление смеси был отправлен синтез-газ, полученный из образца № 3. С учетом погрешности содержания компонентов отношение  $H_2/CO$  в исходной для синтеза метанола смеси синтез-газа из баллона оказалось завышенным и составило 1.8.

Состав продуктов синтеза метанола представлен на рис. 5. Массовый выход метанола-сырца составил 9.6, 10.3 и 12.3 г/ч для температур в слое катализатора 205, 215 и 225°C соответственно.

Выходящий из реактора синтеза метанола синтез-газ содержал меньшее количество оксида углерода и водорода, что связано с проведением основной реакции синтеза метанола:



Отношение  $H_2/CO$  для таких газовых смесей также снижалось до 1.71, 1.69 и 1.61 соответственно для разных температур в слое катализатора. Содержание диоксида углерода выросло по сравнению с исходным газом вследствие проведения реакции равновесия водяного газа:



Азот и метан являлись балластными газами и не участвовали в протекании химических реакций, в связи с чем их объемные расходы не изменились, а концентрации в составе выходящих продуктов увеличились, поскольку часть синтез-газа превратилась в метанол. Это привело к общему снижению объема продуктов реакции. ДМЭ в данном случае являлся

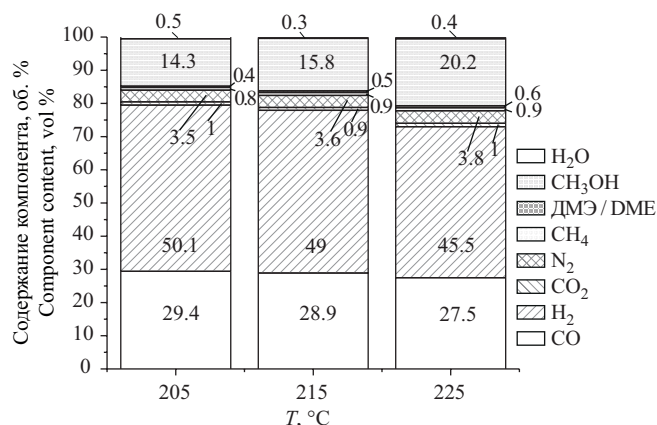


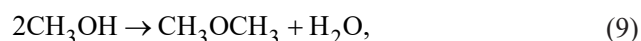
Рис. 5. Состав продуктов синтеза метанола.

ДМЭ — диметилловый эфир

Fig. 5. Composition of methanol synthesis products.

DME — dimethyl ether

побочным продуктом, образующимся в результате реакции дегидратации метанола:



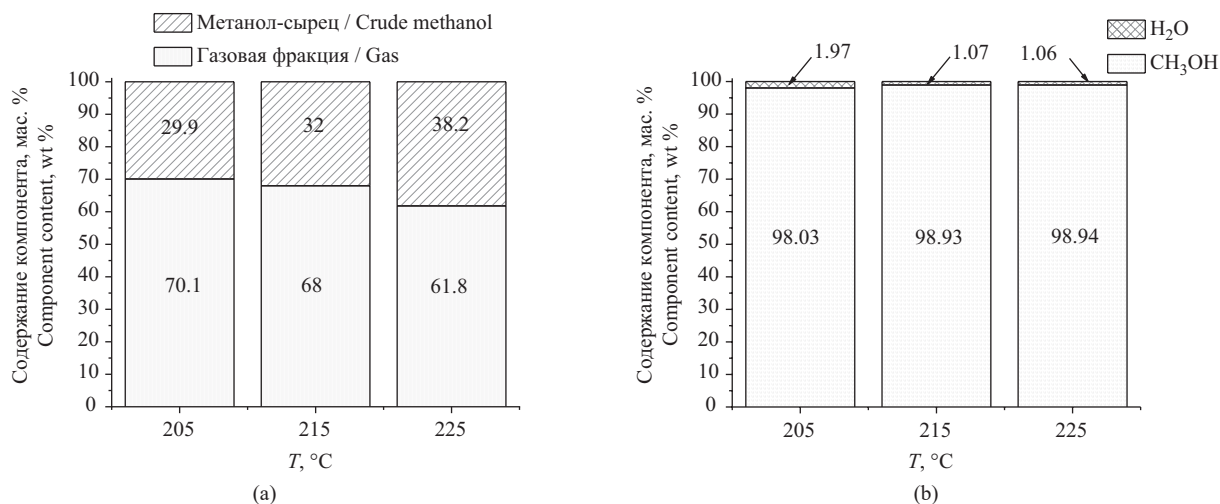
который снижал выход метанола. При росте температуры внутри слоя катализатора снижалось количество непрореагировавших  $CO$  и  $H_2$  и увеличивалось содержание ДМЭ. При этом возрастал выход метанола. Максимальный выход метанола (38.2% от массы продуктов синтеза) наблюдался при температуре внутри слоя катализатора 225°C (рис. 6а). При температурах 215 и 225°C метанол-сырец на более чем 98.9% состоял из чистого метанола (рис. 6б).

Содержание примесей в составе метанола представлено в табл. 6.

Содержание примесей в метаноле снижалось при росте температуры в слое катализатора. В составе технического метанола контролировалось содержание воды, ацетона, муравьиной кислоты, этанола. После снижения содержания воды, муравьиной кислоты и этанола полученный метанол может быть отнесен к техническим метанолам марки Б в соответствии с ГОСТ 2222-95<sup>1</sup>.

Изменение конверсии  $CO$  в зависимости от температуры в слое катализатора представлено на рис. 7. С ростом температуры внутри слоя катализатора снизилась конверсия  $CO$  в  $CO_2$ . При этом возросла конверсия  $CO$  в ДМЭ и метанол. Максимальное значение общей конверсии оксида углерода составило 43.6% при температуре внутри слоя катализатора равной 225°C. В настоящее время в промышленных условиях конверсия синтез-газа в метанол за один проход не превышает 20% [34].

<sup>1</sup> ГОСТ 2222-95. Межгосударственный стандарт. Метанол технический. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 2000, 19 с. [GOST 2222-95. Interstate Standard. Technical methanol. Specifications. Moscow: Izdatelstvo standartov; 2000, 19 p. (In Russ.).]



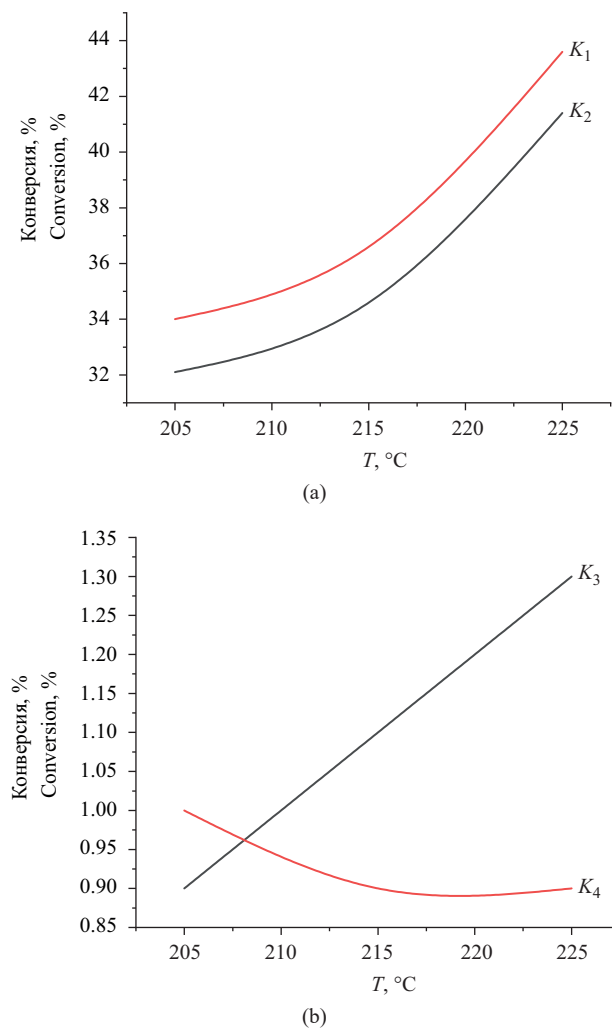
**Рис. 6.** Материальный баланс процесса синтеза метанола (а) и состав метанола-сырца (б) при различных температурах в слое катализатора

**Fig. 6.** (a) Mass balance of methanol synthesis and (b) the composition of crude methanol at various temperatures in the catalyst bed

**Таблица 6.** Микропримеси в составе метанола (мас. %)

**Table 6.** Microimpurities in methanol (wt %)

Компонент Component	Температура в слое катализатора Temperature in catalyst bed		
	$T_1 = 205^{\circ}\text{C}$	$T_1 = 215^{\circ}\text{C}$	$T_1 = 225^{\circ}\text{C}$
Ацетальдегид Acetaldehyde	0.20997	0.00457	0.03351
Муравьиная кислота Formic acid	0.04779	0.01956	0.04226
Ацетон Acetone	0.00073	0.00020	0.00176
Метилацетат Methyl acetate	0.00387	0.00145	0.00120
Этанол Ethanol	0.15065	0.08668	0.04937
Пропанол-1 Propan-1-ol	0.03830	0.02716	0.01452
<i>n</i> -Бутанол <i>n</i> -Butanol	0.00583	0.00415	0.00175
Бутанол-1 Butan-1-ol	0.03662	0.01756	0.01321
Уксусная кислота Acetic acid	0.00457	0	0
Итого Total	0.50	0.16	0.16



**Рис. 7.** Зависимость конверсии CO от температуры внутри слоя катализатора: (а) K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>; (б) K<sub>3</sub> и K<sub>4</sub>

**Fig. 7.** Dependence of CO conversion on the temperature inside the catalyst bed: (a) K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub>; (b) K<sub>3</sub> and K<sub>4</sub>

Используемый для экспериментальных исследований процесс получения метанола синтез-газ из баллона имел соотношения  $H_2/CO$  большее, чем синтез-газ, полученный экспериментально из осадка сточных вод (табл. 2 и 4). Снижение отношения  $H_2/CO$  в синтез-газе привело к уменьшению конверсии  $CO$ , и, как следствие, к уменьшению массового выхода метанола и увеличению количества органических примесей [35].

В результате проведенных исследований получено, что для объемной скорости подачи синтез-газа  $600 \text{ ч}^{-1}$  максимальный выход метанола и максимальную конверсию  $CO$  в метанол удалось достичь при температуре внутри слоя катализатора  $225^\circ\text{C}$ .

В настоящее время в мире активно проводятся исследования, направленные на получение метанола, как промежуточного продукта для дальнейшего синтеза моторных топлив. При этом в условиях политики декарбонизации фокус исследований смещен в сторону получения биометанола [36]. В зависимости от аппаратного оформления все технологические схемы делятся на три группы: синтез при высоком давлении на  $Zn/Cr$ -катализаторах ( $370\text{--}420^\circ\text{C}$ ,  $20\text{--}35 \text{ МПа}$ ); синтез при низком давлении на  $Zn/Cu/Cr$  или  $Zn/Cu/Al$ -катализаторах ( $210\text{--}270^\circ\text{C}$ ,  $5\text{--}10 \text{ МПа}$ ); синтез в трехфазной системе «газ–жидкость–твердый катализатор» [34]. Кроме того, активно проводятся не только экспериментальные исследования, но и моделирование процессов с помощью различных программных пакетов. Например, в работе [37] представлены результаты моделирования процесса каталитического превращения синтез-газа в метанол в реакторе непрерывного действия с мешалкой при температуре  $270^\circ\text{C}$  и давлении  $40 \text{ бар}$  с помощью программного обеспечения Aspen Plus. Результаты расчета показали, что рециркуляция водорода в системе дает увеличение производительности по метанолу на  $50.4\%$  по сравнению с результатами процесса без рециркуляции  $H_2$ . Конверсия  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2$  при этом составила  $50.4\%$ ,  $99.8\%$  и  $100\%$  соответственно. Одним из вариантов сырья для производства метанола рассматривается синтез-газ, смешанный из отдельно произведенного водорода и  $CO_2$ , улавливаемого в локально доступных точечных источниках. В связи с этим проводятся исследования, направленные на оценку роли  $CO$  и  $CO_2$  для реакции синтеза метанола, катализируемой  $Cu$ . В работе [38] показано, что скорость синтеза метанола из  $CO_2$  более чем на порядок выше, чем скорость синтеза из  $CO$ , что помогает обосновать, что  $CO_2$  является непосредственным источником углерода для метанола на  $Cu$ -содержащем катализаторе. Роль  $CO$  заключается в связывании воды, образующейся в процессе синтеза метанола с образованием  $CO_2$  по реакции

конверсии водяного газа. Обычно для запуска реакции получения метанола из синтез-газа требуется, чтобы содержание  $CO_2$  в газовой смеси составляло не менее  $5 \text{ об. } \%$ . В [39] представлен способ увеличения выхода метанола за счет создания каскада из трех проточных каталитических реакторов, в которых синтез-газ, непрореагировавший в первом реакторе, поступает во второй, а затем в третий. На каждом этапе происходит отбор метанола-сырца.

В настоящей работе, результаты которой представлены выше, используемый для превращения в метанол синтез-газ имел содержание  $CO_2$   $0.4 \text{ об. } \%$  (табл. 2). Публикаций по синтезу метанола, основанному на использовании синтез-газа с низким содержанием  $CO_2$  (менее  $0.5 \text{ об. } \%$ ), не было найдено в открытом доступе, что определяет новизну полученных результатов. А использование осадка сточных вод, как сырья для производства метанола, определяет актуальность проводимых исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований, представленных в настоящей работе, показали, что ОСВ является подходящим сырьем для синтеза метанола. Независимо от величины зольности осадка, интенсивный выход синтез-газа при двухстадийном пиролизе начинался при  $140^\circ\text{C}$  и заканчивался до  $600^\circ\text{C}$ . Картина образования синтез-газа из рассматриваемых образцов ОСВ отлично соотносилась с результатами их термогравиметрического анализа. С ростом зольности образцов снижался удельный объемный выход синтез-газа. Отношение  $H_2/CO$  в синтез-газе, полученном методом двухстадийного пиролиза из ОСВ так же, как и для растительной биомассы, зависело от атомного отношения  $H/O$  в составе осадка. Для образца с наименьшим атомным отношением  $H/O$  был получен синтез-газ с наименьшим отношением  $H_2/CO$ . Такая же аналогия прослеживалась и в отношении образца с наибольшим атомным отношением  $H/O$ . Таким образом, неоднородность состава ОСВ в случае его переработки методом двухстадийного пиролиза влияет только на количественные характеристики синтез-газа и не влияет на то, как непосредственно протекает процесс.

Максимальный выход и чистота метанола-сырца были получены при температуре в слое катализатора, равной  $225^\circ\text{C}$ . При данной температуре удалось достичь общей конверсии  $CO$ , равной  $43.6\%$ . После снижения содержания воды, муравьиной кислоты и этанола полученный метанол может быть отнесен к техническим метанолам марки Б.

Если рассмотреть всю цепочку превращения ОСВ в метанол, то из  $1 \text{ кг}$  ОСВ может быть получено

1.1 нм<sup>3</sup> синтез-газа и далее 220 г чистого метанола. Увеличить выход метанола можно за счет создания каскада из трех проточных каталитических реакторов синтеза метанола.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075–00270–24–00).

### Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment No. 075–00270–24–00).

### Вклад авторов

**О.М. Ларина** — обработка и анализ результатов экспериментальных исследований по получению синтез-газа и его дальнейшего синтеза в метанол, написание текста статьи.

**И.И. Лищинер** — проведение экспериментальных исследований по превращению синтез-газа в метанол, анализ результатов.

**О.В. Малова** — проведение экспериментальных исследований по превращению синтез-газа в метанол, анализ результатов.

**Ю.М. Фалеева** — проведение экспериментальных исследований по получению синтез-газа из осадка сточных вод.

### Authors' contributions

**O.M. Larina** — processing and analysis of experimental research results on obtaining syngas and its further synthesis into methanol, writing the text of the article.

**I.I. Lishchiner** — conducting experimental research on converting syngas into methanol, analysis of results.

**O.V. Malova** — conducting experimental research on converting syngas into methanol, analysis of results.

**Yu.M. Faleeva** — conducting experimental research on obtaining syngas from sewage sludge.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pachauri R.K., Meyer L.A. (Eds.). *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva; 2015, 151 p. ISBN 978-92-9169-143-2
2. Filonchik M., Peterson M.P., Zhang L., Hurynovich V., He Y. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O. *Sci. Total Environ.* 2024;935:173359. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173359>
3. Braide D., Panaritis C., Patience G., Boffito D.C. Gas to liquids (GTL) microrefinery technologies: A review and perspective on socio-economic implications. *Fuel.* 2024;375:132385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132385>
4. Kjärstad J., Johnsson F. The role of biomass to replace fossil fuels in a regional energy system: The case of West Sweden. *Thermal Science.* 2016;20(4):1023–1036. <https://doi.org/10.2298/TSCI151216113K>
5. Yana S., Nizar Irhamni M., Mulyati D. Biomass waste as a renewable energy in developing bio-based economies in Indonesia: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022;160:112268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112268>
6. Базаров Б.И., Одилов О.З., Отабаев Н.И. Получение синтетических углеводородов из природного газа по технологии GTL. *Механика и технологии.* 2022;6:122–132.
7. Миргаязов И.И., Абдуллин А.И. Современные методы получения синтез-газа и процесс Фишера-Тропша. *Вестник Казанского технологического университета.* 2014;17(9):258–261. <https://elibrary.ru/sfm1an>
8. Батенин В.М., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А. Пиролитическая конверсия биомассы в газообразное топливо. *Доклады Академии наук.* 2012;446(2): 179–182. <https://elibrary.ru/pbwfrt>
9. Kosov V., Kosov V., Sinelschikov V., Zaichenko V. *High-Calorific Gas Mixtures Produced from Biomass*. In: Oral A., Bahsi Z., Oze M. (Eds.). *International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2013). Springer Proceedings in Physics*. Cham: Springer; 2014. V. 155. P 77–383. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-05521-3\\_48](https://doi.org/10.1007/978-3-319-05521-3_48)

## REFERENCES

1. Pachauri R.K., Meyer L.A. (Eds.). *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva; 2015, 151 p. ISBN 978-92-9169-143-2
2. Filonchik M., Peterson M.P., Zhang L., Hurynovich V., He Y. Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O. *Sci. Total Environ.* 2024;935:173359. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173359>
3. Braide D., Panaritis C., Patience G., Boffito D.C. Gas to liquids (GTL) microrefinery technologies: A review and perspective on socio-economic implications. *Fuel.* 2024;375:132385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132385>
4. Kjärstad J., Johnsson F. The role of biomass to replace fossil fuels in a regional energy system: The case of West Sweden. *Thermal Science.* 2016;20(4):1023–1036. <https://doi.org/10.2298/TSCI151216113K>
5. Yana S., Nizar Irhamni M., Mulyati D. Biomass waste as a renewable energy in developing bio-based economies in Indonesia: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022;160:112268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112268>
6. Bazarov B.I., Odilov O.Z., Otabaev N.I. Production of synthetic hydrocarbons from natural gas using GTL technology. *Mekhanika i tekhnologii = Mechanics and Technologies.* 2022;6:122–132 (in Russ.).
7. Mirgayazov I.I., Abdullin A.I. Modern methods of producing synthesis gas and the Fischer-Tropsch process. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University.* 2014;9:258–261 (in Russ.).
8. Batenin V.M., Zaichenko V.M., Kosov V.F., et al. Pyrolytic conversion of biomass to gaseous fuel. *Dokl. Chem.* 2012;446(1): 196–199. <https://doi.org/10.1134/S0012500812090030> [Original Russian Text: Batenin V.M., Zaichenko V.M., Kosov V.F., Sinel'shchikov V.A. Pyrolytic conversion of biomass to gaseous fuel. *Doklady Akademii nauk.* 2012;446(2):179–182 (in Russ.). <https://elibrary.ru/pbwfrt> ]



10. Kachalov V.V., Lavrenov V.A., Lishchiner I.I., Malova O.V., Tarasov A.L., Zaichenko V.M. Scientific bases of biomass processing into basic component of aviation fuel. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016;774:012136. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012136>
11. Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р. Способы утилизации осадков городских сточных вод (обзор). *Российский журнал прикладной экологии*. 2020;4:52–63. <https://doi.org/10.24411/2411-7374-2020-10034>
12. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. Effect of sewage sludge-based fertilizers on biomass growth and heavy metal accumulation in plants. *J. Environ. Manage.* 2022;305:114417. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114417>
13. Chang H., Yuan J., Zhao Y., Bisinella V., Damgaard A., Christensen T.H. Carbon footprints of incineration, pyrolysis, and gasification for sewage sludge treatment. *Resour., Conserv. Recycl.* 2025;212:107939. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107939>
14. Kelessidis A., Stasinakis A.S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Manage.* 2012;32(6):1186–1195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>
15. Syed-Hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017;80:888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>
16. Faleeva Y.M., Zaichenko V.M. Two-stage pyrolytic conversion of coffee husk and parchment into synthesis gas. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020;1683(5):052017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/5/052017>
17. Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М., Имшенецкий В.В., Лищинер И.И., Малова О.В. Экспериментальные исследования синтеза метанола из забалластированного азотом синтез-газа. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2021;332(7):140–147. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/7/3272>
18. Xu C., Hu S., Xiang J., Zhang L., Sun L., Shuai C., Chen Q., He L., Edreis E.M.A. Interaction and kinetic analysis for coal and biomass co-gasification by TG–FTIR. *Bioresour. Technol.* 2014;154:313–321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.101>
19. He Q., Wan K., Hoadley A., Yeasmin H., Miao Z. TG–GC–MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis. *Fuel*. 2015;156:121–128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.043>
20. Caballero J.A., Front R., Marcilla A., Conesa J.A. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1997;40-41:433–450. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00045-4)
21. Nowicki L., Ledakowicz St. Comprehensive characterization of thermal decomposition of sewage sludge by TG–MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014;110:220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.004>
22. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Artetxe M., Barbarias I., Arregi A., Bilbao J., Olazar M. Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 2016;149:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.015>
23. Chen W.-Hs., Wang Ch.-W., Ong Hw.Ch., Show P.L., Hsieh Tz.-Hs. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel*. 2019;258:116168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116168>
24. Oh D.Yo., Kim D., Choi H., Park K.Yo. Syngas generation from different types of sewage sludge using microwave-assisted pyrolysis with silicon carbide as the absorbent. *Heliyon*. 2023;9(3):e14165. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14165>
9. Kosov V., Kosov V., Sinelschikov V., Zaichenko V. *High-Calorific Gas Mixtures Produced from Biomass*. In: Oral A., Bahsi Z., Oze M. (Eds.). *International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2013). Springer Proceedings in Physics*. Cham: Springer; 2014. V. 155. P. 377–383. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-05521-3\\_48](https://doi.org/10.1007/978-3-319-05521-3_48)
10. Kachalov V.V., Lavrenov V.A., Lishchiner I.I., Malova O.V., Tarasov A.L., Zaichenko V.M. Scientific bases of biomass processing into basic component of aviation fuel. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016;774:012136. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012136>
11. Valiev V.S., Ivanov D.V., Shagidullin R.R. Methods for urban wastewater sludge disposal (Review). *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ehkologii = Russian Journal of Applied Ecology*. 2020;4:52–63 (in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2411-7374-2020-10034>
12. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. Effect of sewage sludge-based fertilizers on biomass growth and heavy metal accumulation in plants. *J. Environ. Manage.* 2022;305:114417. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114417>
13. Chang H., Yuan J., Zhao Y., Bisinella V., Damgaard A., Christensen T.H. Carbon footprints of incineration, pyrolysis, and gasification for sewage sludge treatment. *Resour., Conserv. Recycl.* 2025;212:107939. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107939>
14. Kelessidis A., Stasinakis A.S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Manage.* 2012;32(6):1186–1195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>
15. Syed-Hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017;80:888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>
16. Faleeva Y.M., Zaichenko V.M. Two-stage pyrolytic conversion of coffee husk and parchment into synthesis gas. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020;1683(5):052017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/5/052017>
17. Zagashvili Yu.V., Kuz'min A.M., Imshenetskii V.V., Lishchiner I.I., Malova O.V. Experimental studies of methanol synthesis from nitrogen-ballasted synthesis gas. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2021;332(7):140–147 (in Russ.). <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/7/3272>
18. Xu C., Hu S., Xiang J., Zhang L., Sun L., Shuai C., Chen Q., He L., Edreis E.M.A. Interaction and kinetic analysis for coal and biomass co-gasification by TG–FTIR. *Bioresour. Technol.* 2014;154:313–321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.101>
19. He Q., Wan K., Hoadley A., Yeasmin H., Miao Z. TG–GC–MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis. *Fuel*. 2015;156:121–128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.043>
20. Caballero J.A., Front R., Marcilla A., Conesa J.A. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1997;40-41:433–450. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00045-4)
21. Nowicki L., Ledakowicz St. Comprehensive characterization of thermal decomposition of sewage sludge by TG–MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014;110:220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.004>
22. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Artetxe M., Barbarias I., Arregi A., Bilbao J., Olazar M. Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 2016;149:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.015>

25. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016;121:84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005>
26. Liang W., Feng Yu., Wang K., Wang C., Yang H. Investigation on pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge with different heat-mass transfer rates. *Fuel.* 2024;372:132192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132192>
27. Florin N.H., Maddocks A.R., Wood S., Harris A.T. High-temperature thermal destruction of poultry derived wastes for energy recovery in Australia. *Waste Manage.* 2009;29(4): 1399–1408. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.002>
28. Герасимов Г.Я., Хасхачих В.В., Сычев Г.А., Зайченко В.М. Исследование миграционной активности тяжелых металлов при пиролизе высушенного осадка сточных вод в реакторе с неподвижным слоем. *Инженерно-физический журн.* 2023;96(1):114–122. <https://elibrary.ru/uzglct>
29. Larina O.M., Pudova Ya.D. Chicken Litter Pyrolysis and Composition of Gaseous Products Formed. *Solid Fuel Chem.* 2024;58(6):441–451. <https://doi.org/10.3103/S0361521924700344>
30. Kosov V.F., Lavrenov V.A., Larina O.M., Zaichenko V.M. Use of Two-stage Pyrolysis for Bio-waste Recycling. *Chem. Eng. Transact.* 2016;50:151–156. <https://doi.org/10.3303/CET1650026>
31. Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А. Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях. *Теплоэнергетика.* 2010;11:36–42. <https://elibrary.ru/nbkpbt>
32. Зайченко В.М., Лавренов В.А., Синельщиков В.А., Фалеева Ю.М. Сравнительный анализ переработки различных видов биомассы в синтез-газ методом двухстадийной пиролизической конверсии. *Химия твердого топлива.* 2022;6:42–50. <https://doi.org/10.31857/S0023117722060111>
33. Larina O.M., Zaichenko V.M. Thermal cracking in charcoal and ceramics of pyrolysis liquid from sewage sludge. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018;94:012034. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012034>
34. Liu G., Hagelin-Weaver H., Welt B. A Concise Review of Catalytic Synthesis of Methanol from Synthesis Gas. *Waste.* 2023;1(1):228–248. <https://doi.org/10.3390/waste1010015>
35. Лищинер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л., Масленников В.М., Выхубенко Ю.А., Толчинский Л.С., Долинский Ю.Л. Получение метанола из забалластированного азотом синтез-газа. *Катализ в промышленности.* 2010;4:50–55.
36. Kanan S.M., Mohamed Ahm.A., Shabnam A., Habiba Sh. Methanol Production from Bio-syngas. *Comprehensive Methanol Science.* 2025;2:711–724. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15740-0.00008-2>
37. Timsina R., Thapa R., Moldestad Br., Eikeland M.S. Methanol Synthesis from Syngas: a Process Simulation. In: *Proceedings of The First SIMS EUROSIM Conference on Modelling and Simulation, SIMS EUROSIM 2021, and 62nd International Conference of Scandinavian Simulation Society.* 2022;444–449. <https://doi.org/10.3384/ecp21185444>
38. Nielsen N.D., Jensen A.D., Christensen J.M. The roles of CO and CO<sub>2</sub> in high pressure methanol synthesis over Cu-based catalysts. *J. Catal.* 2021;393:324–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.035>
39. Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А., Мишанова В.А. Синтез метанола с двумя трубчатыми реакторами и отбором продуктов синтеза после каждого реактора. *Башкирский химический журнал.* 2012;19(1):113–115. <https://www.elibrary.ru/oyeyrb>
23. Chen W.-Hs., Wang Ch.-W., Ong Hw.Ch., Show P.L., Hsieh Tz.-Hs. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel.* 2019;258:116168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116168>
24. Oh D.Yo., Kim D., Choi H., Park K.Yo. Syngas generation from different types of sewage sludge using microwave-assisted pyrolysis with silicon carbide as the absorbent. *Heliyon.* 2023;9(3):e14165. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14165>
25. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016;121:84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005>
26. Liang W., Feng Yu., Wang K., Wang C., Yang H. Investigation on pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge with different heat-mass transfer rates. *Fuel.* 2024;372:132192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132192>
27. Florin N.H., Maddocks A.R., Wood S., Harris A.T. High-temperature thermal destruction of poultry derived wastes for energy recovery in Australia. *Waste Manage.* 2009;29(4): 1399–1408. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.002>
28. Gerasimov G.Y., Khaskhachikh V.V., Sychev G.A., et al. Migration Activity of Heavy Metals During Pyrolysis of Dried Sewage Sludge in a Fixed-Bed Reactor. *J. Eng. Phys. Thermophy.* 2023;96:112–119. <https://doi.org/10.1007/s10891-023-02667-3> [Original Russian Text: Gerasimov G.Ya., Khaskhachikh V.V., Sychev G.A., Zaichenko V.M. Migration Activity of Heavy Metals During Pyrolysis of Dried Sewage Sludge in a Fixed-Bed Reactor. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal.* 2023;96(1): 114–122 (in Russ.). <https://elibrary.ru/uzglct> ]
29. Larina O.M., Pudova Ya.D. Chicken Litter Pyrolysis and Composition of Gaseous Products Formed. *Solid Fuel Chem.* 2024;58(6):441–451. <https://doi.org/10.3103/S0361521924700344>
30. Kosov V.F., Lavrenov V.A., Larina O.M., Zaichenko V.M. Use of Two-stage Pyrolysis for Bio-waste Recycling. *Chem. Eng. Transact.* 2016;50:151–156. <https://doi.org/10.3303/CET1650026>
31. Batenin V.M., Bessmertnykh A.V., Zaichenko V.M., et al. Thermal methods of reprocessing wood and peat for power engineering purposes. *Therm. Eng.* 2010;57(11):946–952. <https://doi.org/10.1134/S0040601510110066> [Original Russian Text: Batenin V.M., Bessmertnykh A.V., Zaichenko V.M., Kosov V.F., Sinel'shchikov V.A. Thermal methods of reprocessing wood and peat for power engineering purposes. *Teploenergetika.* 2010;11:36–42 (in Russ.). <https://elibrary.ru/nbkpbt> ]
32. Zaichenko V.M., Lavrenov V.A., Sinel'shchikov V.A., et al. Comparative Analysis of the Processing of Various Types of Biomass into Synthesis Gas by Two-Stage Pyrolytic Conversion. *Solid Fuel Chem.* 2022;56(6):448–455. <https://doi.org/10.3103/s0361521922060118> [Original Russian Text: Zaichenko V.M., Lavrenov V.A., Sinel'shchikov V.A., Faleeva Yu.M. Comparative Analysis of the Processing of Various Types of Biomass into Synthesis Gas by Two-Stage Pyrolytic Conversion. *Khimiya tverdogo topliva.* 2022;6:42–50 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0023117722060111> ]
33. Larina O.M., Zaichenko V.M. Thermal cracking in charcoal and ceramics of pyrolysis liquid from sewage sludge. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018;94:012034. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012034>
34. Liu G., Hagelin-Weaver H., Welt B. A Concise Review of Catalytic Synthesis of Methanol from Synthesis Gas. *Waste.* 2023;1(1):228–248. <https://doi.org/10.3390/waste1010015>

35. Lishchiner I.I., Malova O.V., Tarasov A.L., Maslennikov V.M., Vyskubenko Yu.A., Tolchinskii L.S., Dolinskii Yu.L. Methanol producing from synthesis gas ballasted by nitrogen. *Kataliz v promyshlennosti*. 2010;4:50–55 (in Russ.).
36. Kanan S.M., Mohamed Ahm.A., Shabnam A., Habiba Sh. Methanol Production from Bio-syngas. *Comprehensive Methanol Science*. 2025;2:711–724. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15740-0.00008-2>
37. Timsina R., Thapa R., Moldestad Br., Eikeland M.S. Methanol Synthesis from Syngas: a Process Simulation. In: *Proceedings of The First SIMS EUROSIM Conference on Modelling and Simulation, SIMS EUROSIM 2021, and 62nd International Conference of Scandinavian Simulation Society*. 2022; 444–449. <https://doi.org/10.3384/ecp21185444>
38. Nielsen N.D., Jensen A.D., Christensen J.M. The roles of CO and CO<sub>2</sub> in high pressure methanol synthesis over Cu-based catalysts. *J. Catal.* 2021;393:324–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.035>
39. Meshcheryakov G.V., Komissarov Yu.A., Mishanova V.A. Synthesis of methanol with two tubular reactors and selection of products of synthesis after each reactor. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2012;19(1):113–115 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/oyeyrb>

## Об авторах

**Ларина Ольга Михайловна**, к.т.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ОИВТ РАН) (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). E-mail: [olga.m.larina@ihed.ras.ru](mailto:olga.m.larina@ihed.ras.ru). Scopus Author ID 57190050879, ResearcherID D-3336-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2023-6806>

**Лищинер Иосиф Израилевич**, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ОИВТ РАН) (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). E-mail: [lii48@bk.ru](mailto:lii48@bk.ru). Scopus Author ID 6507439331, ResearcherID J-7291-2018, SPIN-код РИНЦ 6397-8903, <https://orcid.org/0000-0002-8437-1532>

**Малова Ольга Васильевна**, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ОИВТ РАН) (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). E-mail: [mov58rus@yandex.ru](mailto:mov58rus@yandex.ru). Scopus Author ID 57190617511, ResearcherID J-7261-2018, SPIN-код РИНЦ 5345-4581, <https://orcid.org/0000-0001-6081-926X>

**Фалеева Юлия Михайловна**, научный сотрудник, ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ОИВТ РАН) (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). E-mail: [faleeva.julia@mail.ru](mailto:faleeva.julia@mail.ru). ResearcherID AAY-2189-2021, SPIN-код РИНЦ 1862-6715, <https://orcid.org/0000-0002-7424-5137>

## About the Authors

**Olga M. Larina**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS) (13-2, Izhorskaya ul., Moscow, 125412, Russia). E-mail: [olga.m.larina@ihed.ras.ru](mailto:olga.m.larina@ihed.ras.ru). Scopus Author ID 57190050879, ResearcherID D-3336-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2023-6806>

**Iosif Iz. Lishchiner**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS) (13-2, Izhorskaya ul., Moscow, 125412, Russia). E-mail: [lii48@bk.ru](mailto:lii48@bk.ru). Scopus Author ID 6507439331, ResearcherID J-7291-2018, RSCI SPIN-code 6397-8903, <https://orcid.org/0000-0002-8437-1532>

**Olga V. Malova**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS) (13-2, Izhorskaya ul., Moscow, 125412, Russia). E-mail: [mov58rus@yandex.ru](mailto:mov58rus@yandex.ru). Scopus Author ID 57190617511, ResearcherID J-7261-2018, RSCI SPIN-code 5345-4581, <https://orcid.org/0000-0001-6081-926X>

**Yulia M. Faleeva**, Researcher, Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS) (13-2, Izhorskaya ul., Moscow, 125412, Russia). E-mail: [faleeva.julia@mail.ru](mailto:faleeva.julia@mail.ru). ResearcherID AAY-2189-2021, SPIN-код РИНЦ 1862-6715, <https://orcid.org/0000-0002-7424-5137>