

Milovan Jotanović, Vladan Mičić*,
Stefan Pavlović

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik,
Zvornik, BiH

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:661.96:628.042

doi:10.5937/ZasMat1702228J



Zastita Materijala 58 (2)
228 - 234 (2017)

Proizvodnja vodonika gasifikacijom biomase

IZVOD

Vodonik bi u narednom periodu mogao postati značajan izvor energije jer su njegova proizvodnja, transport i skladištenje uglavnom riješeni. U ovom radu se daje pregled proizvodnje vodonika iz lignoceluloznih obnovljivih izvora. Proces je obrađen u svim njegovim fazama i alternativnim rješenjima. Tako su obrađene dva različita, alternativna, procesa gasifikacije biomase – direktna i indirektna i dva različita, alternativna, reforming modela – parcijalna oksidacija i reformiranje vodenom parom. Prečišćavanje gasa je, takođe, dato sa dvije različite, alternativne, koncepcije – hladno i toplo prečišćavanje gasa. Konverzija radnog gasa i razdvajanje vodonika od CO₂ i drugih primjesa se danas radi u membranskom cijevnom reaktoru – sve na jednom mjestu što je znatno smanjilo cijenu koštanja 1 kg vodonika. U svim ovim procesima je posebno vođeno računa o integraciji energije u procesu što je takođe znatno doprinijelo ekonomski povoljnijoj cijeni vodonika.

Ključne reči: vodonik, gasifikacija, biomasa, energija.

1. UVOD

Danas u savremenom svijetu postoje više nego dovoljni razlozi za intenzivna istraživanja novih izvora energije koji utiču na promjenu postojećeg energetskog sistema. Tome naročito doprinose nedovoljna raspoloživost fosilnih goriva i njihov ograničen vijek trajanja, ekološki problemi vezani za eksploataciju fosilnih goriva i sve veća potražnja za energijom. Ekološki problemi i uticaji na okolinu stalnim povećanjem koncentracije CO₂ u atmosferi animirali su međunarodnu zajednicu na akciju [1], a kao rezultat su Kyoto protokol i drugi međunarodni sporazumi. Svi oni nastoje da osiguraju redukciju globalne emisije CO₂. Danas se već koriste alternativni energetski resursi kao npr. nuklearna energija i obnovljivi energetski resursi. U oblasti transporta, koji troši 18% primarne energije u svijetu, ima više alternativnih rješenja koja zamjenjuju fosilna goriva a jedno od njih su biogoriva. Potražnja za energijom je tako velika da traži više alternativnih rješenja za proizvodnju energije i veću proizvodnju u postojećim rješenjima. Jedno od novih rješenja su vodonikove gorive ćelije koje mogu biti dobro rješenje za motore sa unutrašnjim sagorevanjem.

*Autor za korespondenciju: Vladan Mičić

E-mail: micicvladan@yahoo.com

Rad primljen: 26. 02. 2017.

Rad prihvaćen: 27. 04. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

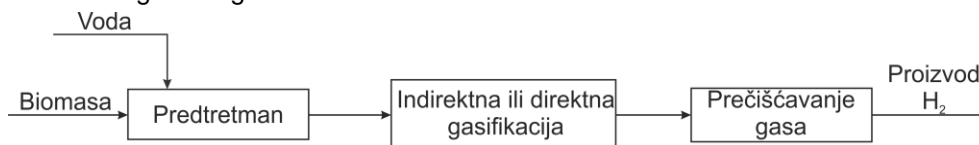
Ukoliko bi se, u budućnosti, proizvodnja struje dobijala iz nuklearne energije, obnovljivih izvora i vodonika a energija za transport samo iz vodonika, imali bi čist energetski sistem zasnovan, pored ostalih na vodoniku [2].

Vodonik kao ekološki čisto i u ogromnoj količini rasprostranjeno gorivo, proučava se još od 1820 godine kada je William Cecil predložio da se parna mašina zamijeni sa mašinom pogonjenom vodonikom. Ipak, vodonik se nije koristio kao gorivo sve do 1939 godine kada je Rudolf Erren modifikovao motore sa unutrašnjim sagorijevanjem da rade na smjesu tečno gorivo – vodonik ili čist vodonik. Tragedija sa Hindenburg cepelinom je pokazala koliko je vodonik opasan u praktičnoj primjeni. Zato se on i dalje ne koristi u praksi. Razvoj tehnologije gorivih ćelija počinje 1950 godine kada je Francis T. Bacon konstruisao prvu gorivu ćeliju. Od tada do danas razvoj gorivih ćelija vidno napreduje iako je znatno usporavan niskom cijenom fosilnih goriva [3, 4].

Vodonik je jedno od najperspektivnijih alternativnih goriva zbog čistije emisije i energetske efikasnosti [3], ali njegova primjena nije još obezbijeđena zbog energetske vrijednosti i sigurnosti tečnih fosilnih goriva i zbog više cijene vodonika u odnosu na fosilna goriva. Osnovno pitanje vezano za transformaciju vodonika u alternativno gorivo je optimizacija proizvodnog procesa u kojem se dobija vodonik [4]. Vodonik se može dobiti u mnogim hemijskim procesima kao što su reforming fosilnog goriva, elektroliza vode, fotoelektroliza,

gasifikacija biomase i reforming metanola i etanola vodenom parom, [5]. Povećan interes istraživača u svijetu danas je proizvodnja vodonika iz biomase i proizvodnja vodonika elektrolizom ako se električna struja dobija iz obnovljivih izvora, [6, 7].

Dobijanje gasa bogatog vodonikom transformacijom biomase je veoma praktičan izvor za proizvodnju energije. To proizilazi iz nekoliko karakteristika biomase koji nju čine podesnom, a to su: obnovljivost biomase, neto emisija CO₂ bliska nuli, mogućnost korišćenja otpadne biomase nastale eksploatacijom agrarnih biljaka. Evropska zajednica je posvećena korišćenju biomase u primarnoj energiji. Ipak, danas se još uvijek transformacija biomase u energiju koristi manje nego što bi trebalo. Proizvodnja vodonika gasifikacijom biomase je naučno-istraživački dobro objašnjena, publikovano je dosta radova u kojima se proučava uticaj parametara procesa, kao što su pritisak, temperatura, odnos biomasa-para, protok pare, upotreba katalizatora i veličina čestice na iskorišćenje i na čistoću vodonika [8-10]. Neka područja u svijetu raspolažu ogromnim količinama otpadnog palminog ulja koje je odlična sirovina za proizvodnju vodonika [11]. Druga područja raspolažu velikim količinama otpadnog maslinovog ulja (Španija npr.) koja je takođe odlična sirovina za gasifikaciju, a mnoge oblasti u svijetu raspolažu drugim vrstama biomase. Sve te vrste biomase mogu se gasifikacijom prevesti u gas bogat vodonikom. Pri



Slika 1. Šema procesa gasifikacije biomase

Figure 1. Block scheme for process of biomass gasification

Postoje dvije tipične konfiguracije procesa gasifikacije a samim time i dva tipa gasifikatora: gasifikacija pod pritiskom ili direktna gasifikacija sa gasifikatorom tipa „Renugas gasifikator“ i gasifikacija atmosferska ili indirektna sa gasifikatorom tipa BCL.

Direktna ili gasifikacija pod pritiskom povećanjem udjela vodene pare u smjesi vodena para – vazduh omogućava maksimalnu proizvodnju vodonika [13]. Renugas gasifikator proizvodi gas koji sadrži i CO₂ dok se sadržaj CH₄ može reformiranjem prevesti u vodonik. Ovaj tip gasifikacije omogućava visok protok kroz reaktor i visok prinos gasa. Ovako proizvedeni gas sa maksimalnim sadržajem vodonika može da se koristi i za proizvodnju metanola jer je povoljan odnos H₂:CO u njemu. Ako bi se zahtijevalo smanjenje veličine gasifikatora tada bi se koristio kiseonik umjesto vazduha.

Gasifikator niskog pritiska se indirektno zagrijava pa se koristi vazduh za sagorijevanje nastale

gasifikaciji biomase, konverzija u gasoviti produkt je bolja izvođenjem procesa na visokoj temperaturi i korišćenjem za gasifikaciju vazduha, vodene pare ili smjese vazduh-para [12]. Čista para se koristi kao gasifikaciono sredstvo kada se želi dobiti veći sadržaj vodonika u gasu. U ovom visokoenergetskom procesu integracija toplote unutar procesa sistematski se izučava u cilju stvaranja toplotno efikasnog procesa. Ako je gasifikacija biomase energetski intenzivan proces onda stvaranje konkurentnog procesa sa stanovišta troškova pretpostavlja potpunu integraciju toplote u njemu.

2. PROIZVODNJA VODONIKA GASIFIKACIJOM BIOMASE

Proces proizvodnje vodonika gasifikacijom biomase sastoji se od sljedećih faza: predtretman biomase, gasifikacija biomase i prečišćavanje gasa. Biomasa se prvo tretira radi stvaranja odgovarajućih veličina čestica i iz nje se eliminiše voda. Zatim tretirana biomasa se podvrgava gasifikaciji gdje nastaje gas. Gasifikacija biomase može biti atmosferska ili pod pritiskom a može biti direktna ili indirektna. Vrsta gasifikacije direktno utiče na sastav gasa i sadržaj u njemu vodonika. Zatim slijede različite opcije prečišćavanja gasa u zavisnosti od sastava gasa i stepena onečišćenja pepelom. Jedna pojednostavljena blok šema procesa gasifikacije biomase prikazana je na slici 1.

čađi iz biomase. Proizvodi se gas sa niskim sadržajem CO₂ ali zato sadrži teške ugljovodonike. Reformiranje ugljovodonika daje još veći sadržaj H₂. Reaktor se obično gradi sa fluidizovanim slojem što omogućava maksimalno iskorišćenje.

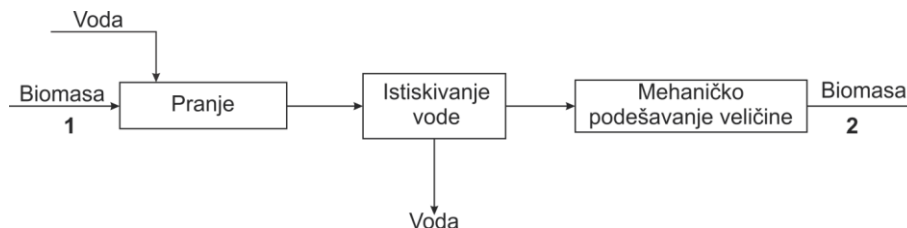
Sljedeći korak u procesu gasifikacije biomase je reforming gasa radi povećanja prinosa vodonika. Reforming gasa se vrši ili sa vodenom parom ili parcijalnom oksidacijom, [4, 13]. Nakon reformiranja gas mora biti očišćen. Postoje konvencionalne tehnologije prečišćavanja gasa kao hladno ili toplo prečišćavanje. U hladnom prečišćavanju gas se hladi u skruberu a dovod vode omogućava uklanjanje čvrstih čestica iz gasa i drugih nečistoća. Toplo prečišćavanje gasa u keramičkim filterima dodavanjem različitih reagenasa obavlja se na 500°C. Ako se gasifikacija vodi pod pritiskom bira se toplo prečišćavanje gasa.

Ugljenmonoksid sadržan u prečišćenom gasu se može konverzijom vodenog gasa prevesti u vodonik. To se obično realizuje u membranskom

diferencijalnom konvertoru. Zahtijeva se viša temperatura radi povećanja prinosa hemijske reakcije pa se zato koristi vodena para kao nosilac toplote. Danas se izvode istraživanja za osmišljavanje konvertora sa permeabilnom membranom [14-17].

2.1. Predtretman biomase

Predtretman biomase čine faza pranja, faza istiskivanja vode i faza redukcije biomase na određenu veličinu čestica, slika 2.



Slika 2. Šema predtretmana biomase

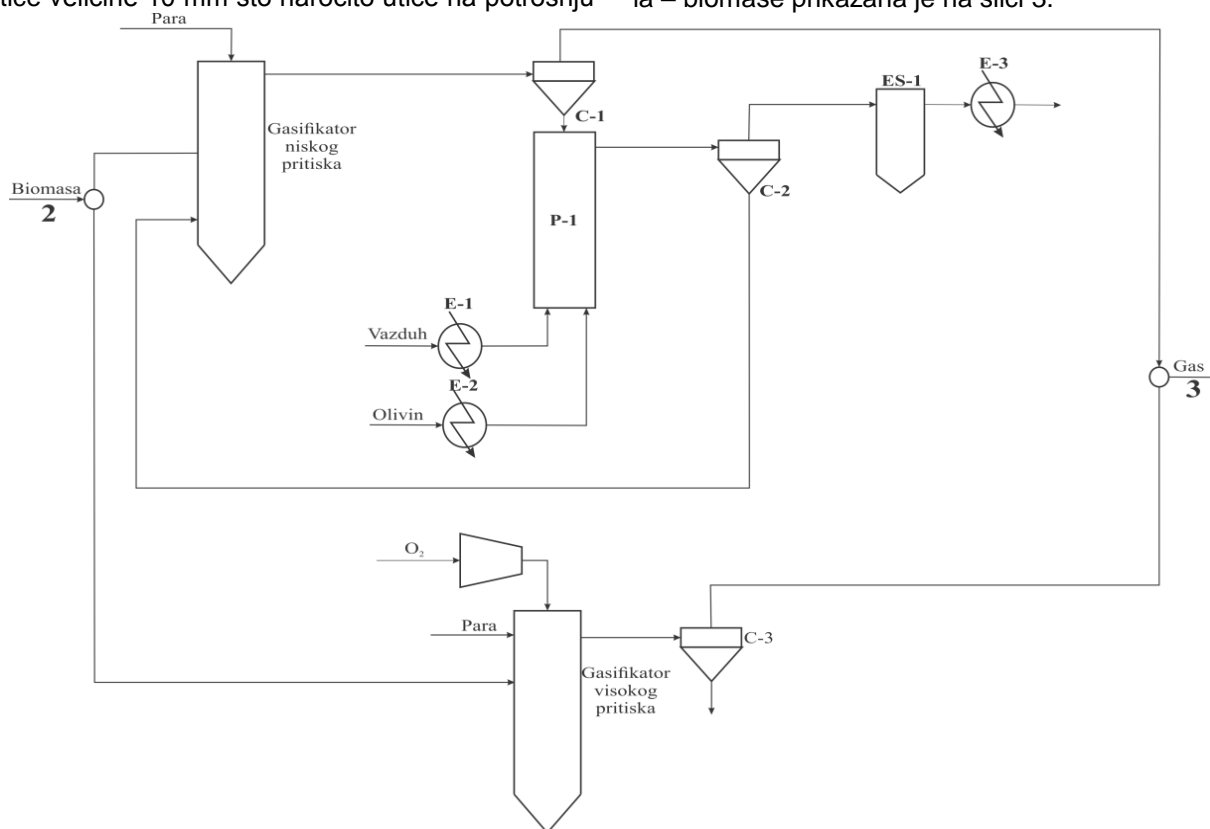
Figure 2. Block scheme for biomass pretreatment

Biomasa se pere tokom svježe vode i tako se uklanja prljavština i prašina iz biomase. Dio vode za pranje će ostati sa biomasom. Otpadna voda sa pranja biomase može da se tretira i upotrebljava dalje u procesu. Oprana biomasa se djelimično "suši" mehaničkim presovanjem u kome se može ukloniti čak 90% vode. Naravno ovo zavisi od vrste biomase. Redukcija čestica biomase je naročito potrebna jer direktno utiče na efikasnost gasifikacije. Obično se redukcijom biomasa svodi na čestice veličine 10 mm što naročito utiče na potrošnju

energije. Prema istraživanjima Manija i saradnika, potrebna energija u ovom slučaju je 30 kW/t [18]. Biomasa, tretirana u postrojenju za predtretman, kao tok 2 odlazi na gasifikaciju u gasifikatore.

2.2. Gasifikacija biomase

Već je navedeno da gasifikacija biomase može biti indirektna i direktna. Oba ova procesa detaljno su razmatrana u odgovarajućoj literaturi [19]. Procesna šema gasifikacije lignoceluloznih materijala – biomase prikazana je na slici 3.



Slika 3. Šema gasifikacije biomase

Figure 3. Process flowsheet for biomass gasification

Indirektna gasifikacija se odvija pod atmosferskim pritiskom u gasifikatoru u koji se, pored biomase, uvodi i vodena para. Energija, potrebna za gasifikaciju, se obezbjeđuju recirkulacijom određene mase pijeska – olivina koji se zagrijava u izmjenjivaču E-2 i peći za spaljivanje čađi P-1. Gasovi nastali u gasifikatoru se u ciklonu C-1 prečišćavaju od čvrstih čestica, većinom čađi i olivina. Odvojene čestice u ciklonu se odvođe u peć P-1 gdje sagorijeva čađ i obezbjeđuje se dio energije za zagrijavanje pijeska – olivina. Za sagorijevanje čađi u peći koristi se vazduh zagrijan u izmjenjivaču E-1. Zbog gubitaka, nadoknada pijeska se obezbjeđuje u kontinuitetu prethodnim zagrijavanjem u izmjenjivaču E – 2. Gas iz peći za sagorijevanje odvođi se u ciklon C-2 gdje se odvaja čvrsti olivin i vraća u gasifikator. Gas se dalje prečišćava od sitnih čestica pepela i hladi u izmjenjivaču E-3. Ovako rekuperisana energija se može koristiti u procesu.

Za efikasnost gasifikacije važan je odnos vodena para – olivin koji su istraživali Philips i saradnici [20]. Masa proizvedenog gasa u gasifikatoru direktno zavisi od temperature u gasifikatoru i takođe je istraživana u navedenoj literaturi, kao i sastav gasa i udio čađi u njemu [20]. Sastav gasa, prvenstveno vodonika, zavisi od uslova i parametara odvijanja gasifikacije. Sagorijevanje čađi u peći sa fluidizovanim slojem pijeska i zagrijavanje pijeska je obrađeno u literaturi [21].

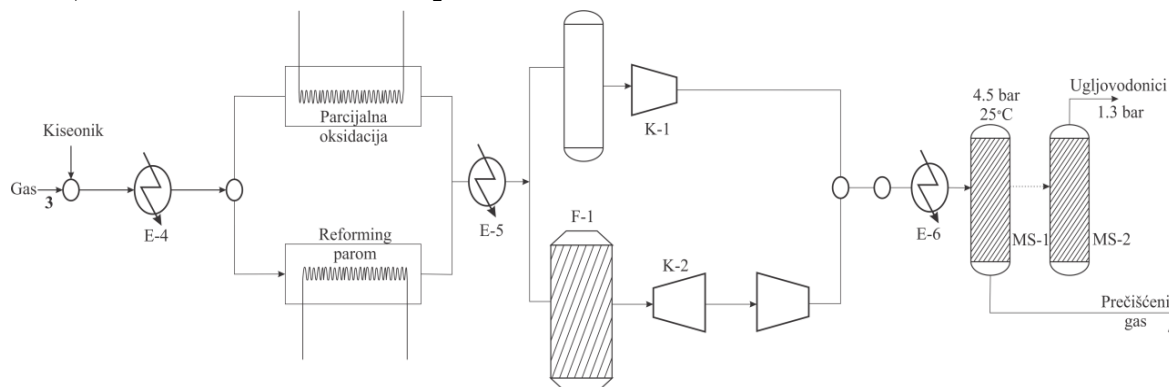
J. F. Gonzales i saradnici [22] su u svom radu istraživali uticaj biomase na gasifikaciju uz učešće vazduha i smjese vodena para – vazduh. Određivana je i energetska vrijednost dobijenog gasa. Vršena je gasifikacija otpadnog maslinovog ulja na atmosferskom pritisku. Odnos para/biomasa je iznosio 1,2. Dobijeni rezultati pokazuju da povećanje temperature utiče pozitivno na proizvodnju vodonika, jer je na 900°C dobijen molarni udio vodonika 0,7. Dodatak katalizatora $ZnCl_2$ i dolomita

daje pozitivan efekat na 800°C dok na 900°C nema uticaja. Uticaj svakako ima odnos para/biomasa koji se sada intenzivno istražuje. Sljedeća istraživanja će se bazirati na proizvodnju vodonika u najmanje dva koraka u procesu: prvi korak je gasifikacija biomase vodenom parom pri optimalnim uslovima definisanim u radu [22] a drugi korak je uklanjanje katrana i čađi iz gasa termičkim ili katalitičkim krekovanjem. Kasnije se vrši prevođenje CO u CO₂ i eliminisanje CO₂ iz gasa različitim sorbentima. Sadržaj energije proizvedenog gasa se određuje sljedećim parametrima: prinosom gasa, gornjom toplotnom moći i prinosom energije koja je odnos energetske vrijednosti proizvedenog gasa (kJ/kg) i energetske vrijednosti početne biomase (kJ/kg).

Direktna gasifikacija omogućava projektovanje odgovarajućeg gasifikatora i pratećih aparata i uređaja u nešto jednostavnijem obliku nego indirektna gasifikacija, slika 3. Za proizvodnju vodonika direktnom gasifikacijom biomase Hamelinck i saradnici [13] su došli do sljedećih optimalnih parametara procesa: temperatura 920°C, pritisak – 25 bar, sastav gasa u molarnim udjelima – H₂O 0,48, H₂ – 0,24, CO – 0,115, CO₂ – 0,16, CH₄ – 0,005. U režimu gasifikacije pri visokom pritisku odnos vodena para – biomasa ima sasvim mali uticaj na sastav gasa [23]. U gasifikator visokog pritiska se dodaje biomasa, vodena para i kiseonik. Nakon odvijanja reakcije gasifikacije iz gasifikatora izlazi tok gasa različitog sastava ali i određeni sadržaj čađi i katrana. Za određivanje sastava gasa koriste se korelacije obezbijedene u literaturi na bazi eksperimenata ili u najnovijim studijama Eggemana i saradnika [24]. Nastala gasifikacijom i sadržana u gasu, čađ se u ciklonu C-3 odvođa iz gasa i uklanja potpuno iz procesa.

2.3. Prečišćavanje gasa

Šema tehnološkog procesa prečišćavanja gasa prikazana je na slici 4.



Slika 4. Šema procesa prečišćavanja gasa

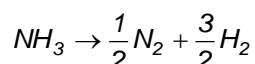
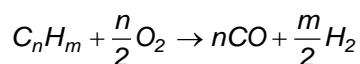
Figure 4. Process flowsheet for gas cleaning

Važno je odmah uočiti da su na šemi procesa navedene dvije alternative za razlaganje ugljovo-

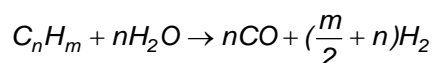
donika u gasu: reformiranje vodenom parom i parcijalna oksidacija. Postoje i drugi procesi raz-

gradnje ugljovodonika kao što su korišćenje CO₂ umjesto vodene pare ili kiseonika i autotermičko reformiranje, [4].

Parcijalna oksidacija se odvija oksidacijom čađi i ugljovodonika koji su stvarani u procesu gasifikacije biomase i zajedno sa gasom ušli u dio procesa prečišćavanja gasa. Ovim postupkom se dobija više CO i H₂ a eliminišu ugljenik (čađ) i ugljovodonici. Kiseonik potreban za parcijalnu oksidaciju se dodaje gasu ispred izmjenjivača E-4. Potreban kiseonik se izračunava u stehiometrijskom odnosu za konverziju raznih ugljovodonika a prema istraživanjima specificiranim u literaturi [20, 25, 26]. Izmjenjivač E-4 se koristi samo ako se u prethodnim fazama procesa koristio gasifikator niskog pritiska. Peć za sagorevanje čađi može raditi pri niskoj ili pri visokoj temperaturi [27]. Proces se zasniva na jednačinama:



Reformiranje vodenom parom. Gas i vodena para iz gasifikatora se uvode u reformer (peć). Ako se reformiranje odvija vodenom parom, izmjenjivač toplote E-4 nije potreban. Hemijska reakcija, koja definiše proces reformiranja vodenom parom ima sljedeći oblik:



Razgradnja amonijaka na azot i vodonik prati ista hemijska reakcija kao i u prethodnom slučaju. U slučaju reformiranja ugljovodonika vodenom parom reakcije su endotermne. Obično se koristi reformer koji radi adijabatski a potrebna energija se uvodi direktno u katalitički sloj reaktora. Nakon reforminga, postoje opet dvije alternative za dalje prečišćavanje gasa od čestica i to hladno prečišćavanje i toplo prečišćavanje. Ako se prethodno u procesu koristi visoki radni pritisak onda se i ovdje koristi toplo prečišćavanje gdje je temperatura na keramičkom filteru F-1 oko 500°C. Ako se prethodno radi pri niskom pritisku ovdje je dovoljan

mokri skruber u kome je temperatura 40°C a dobro pomaže za uklanjanje nečistoća, [28].

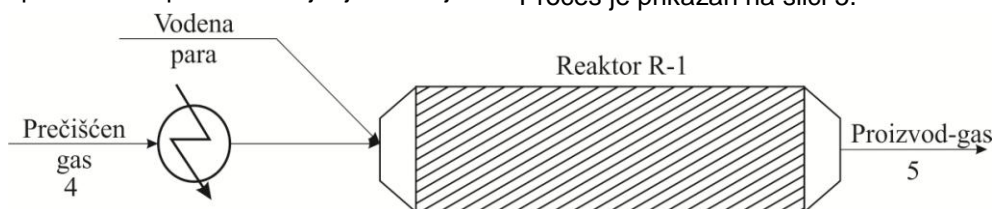
Hladno prečišćavanje. Gas dolazi iz indirektnog gasifikatora niskog pritiska i hladi se u E-5 na 40°C. Rezultat je kondenzacija vode pri specifičnoj vlažnosti gasa računatoj pri pritisku skubera 1,2 bar i radnoj temperaturi 40°C. Za rad skruberu potrebna je određena količina vode shodno preporuci [29] u kojoj je odnos L/G u skruberu jednak 0,25 kg/m³ gasa. U skruberu se uklone čestice i NH₃ iz gasa. Kompresor K-1 povećava pritisak gasa do visine radnog pritiska u PSA koji iznosi 4,5 bar.

Toplo prečišćavanje. Prečišćavanje gasa se obavlja tako što se odstranjivanje čestica iz gasa vrši na keramičkom filteru F-1, pri temperaturi gasa od 500°C. Ako je potrebno, temperaturu gasa obezbijedi izmjenjivač E-5. Energiju, potrebnu za dio procesa PSA (adsorpcija sa naizmjeničnom promjenom pritiska), obezbjeđuje kompresija gasa (politropska) u kompresoru K-2 a zatim ekspanzija pri kojoj se obezbijedi zahtjevana, niža, temperatura gasa T. Na taj način se obezbijedi potrebna energija W za rad PSA.

Potpuna eliminacija ugljovodonika (Final HBC elimination) je krajnja faza procesa prečišćavanja gasa dobijenog gasifikacijom biomase i proizvodnje vodonika, u kojoj se odstrane i poslednje količine ugljovodonika, amonijaka i azota u drugim oblicima. U ovom dijelu procesa za odstranjivanje navedenih sastojaka (nečistoća) gasa koristi se PSA sistem. Optimalni radni uslovi PSA sistema su niska temperatura obično 25°C i srednji pritisak oko 4,5 bar pri kojima se nečistoće iz gasa adsorpcijom na katalizovanom sloju u PSA odstrane, [28]. Sloj adsorbensa u PSA sistemu najčešće je katalizovan silika – gel koji je najpogodniji za odstranjivanje ugljovodonika iz gasa ali i odstranjivanje amonijaka. Prethodno gas se hladi do temperature 25°C u izmjenjivaču E-6 i odstrani se kondenzovana voda iz gasa.

2.4. Konverzija vodenog gasa

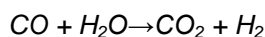
Konverzija vodenog gasa ili odstranjivanje CO iz gasa se odvija reakcijom CO i vodene pare. Proces je prikazan na slici 5.



Slika 5. Šema konverzije vodenog gasa

Figure 5. Schema of water gas conversion

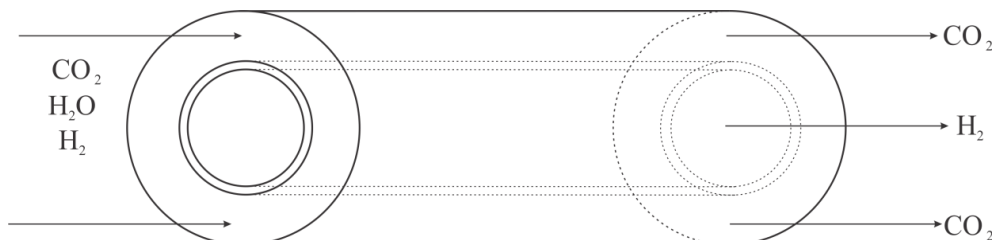
Opšte poznata je hemijska reakcija koja se odvija u procesu konverzije vodenog gasa:



Kinetika ove reakcije i stepen konverzije zavise od molskog odnosa reaktanata CO i H₂O i od temperature u reaktoru. Koristeći eksperimentalne podatke, [30] razvijen je redukovani kinetički model

u kome je konverzija funkcija koncentracija oba reaktanta. To omogućava rješavanje matematičkih funkcija u modelu za stacionarno stanje reaktora. U reaktoru, u kome se odvija reakcija konverzije vodenog gasa, moguće je konceptijski odvojiti vo-

donik od ostalih sastojaka gasa. Ti reaktori nove konstrukcije su membranski reaktori u kojima je membrana porozna i propušta samo vodonik., slika 6.



Slika 6. Šema cijevnog reaktora za konverziju vodenog gasa i izdvajanje vodonika iz gasa
Figure 6. Schema of tubular reactor for conversion water gas and separation hydrogen

Istraživanja procesa konverzije vodenog gasa i razdvajanje H₂ od nastalog CO₂ u jednom te istom membranskom reaktoru naročito su u poslednje vrijeme intenzivno radili Killmeyer i Ji [31, 32].

3. ZAKLJUČAK

Gasifikacija biomase može biti proces za proizvodnju vodonika. Taj vodonik je interesantan kao obnovljivo gorivo npr. za napajanje gorivih ćelija. Naravno, vodonik mora biti očišćen od primjesa katrana i čađi, CO i CO₂. U nastojanju da razumijemo zbivanja u ovoj oblasti, dat je pregled svih alternativnih puteva procesa gasifikacije do sada istraženih. Sve faze procesa, predtretman biomase, gasifikacija biomase (indirektna i direktna), prečišćavanje gasa (parcijalna oksidacija, reforming vodenom parom, hladno i toplo prečišćavanje gasa, PSA sistem) i konverzija vodenog gasa u novim membranskim reaktorima, su alternativno obrađene u mjeri u kojoj to dosadašnja istraživanja u svijetu omogućavaju. Naravno, istraživanja nisu završena nego se intenzivno nastavljaju jer treba još napraviti mnogo na usavršavanju procesa kako bi se cijena koštanja 1 kg vodonika smanjila a on postao konkurentan fosilnim gorivima. Do sada je proces proizvodnje vodonika gasifikacijom biomase dostigao cijenu koštanja vodonika od 0,68 \$/kg H₂.

4. LITERATURA

- [1] S.Pacala, R.Socolow (2004) Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies, *Science* 305, 968–972.
- [2] G.Marban, T.Valdes-Solis (2007) Towards the hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1625–1637.
- [3] D.E.Cole (2007) Issues facing the Auto industry: Alternative Fuels, Technologies and Policies ACP Meeting Eagle Crest Conference Center, 20, p.2007.
- [4] D.A.J.Rand, R.M.Dell (2007) Hydrogen Energy: Challenges and Prospects, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK.
- [5] A.Haryanto, F.Sandun, M.Naveen, A.Sushil (1998) Current status of Hydrogen Production Techniques by steam reforming of ethanol, *Energy & Fuels*, 19, 2098–2106.
- [6] R.Kothari, D.Buddhi, R.L.Sawhney (2006) Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable & sustainable energy reviews*, 12 (2), 553-563.
- [7] R.C.Saxena, D.Seal, S.Kumar, H.B.Goyal (2008) Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(7), 1909-1927.
- [8] C.Franco, P.Pinto, I.G.Cabrita (2003) The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, *Fuel*, 82, 835–842.
- [9] P.G.Ibáñez, A.Cabanillas, J.M.Sánchez (2004) Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidized bed reactor, *Biomass and Bioenergy*, 27, 183–194.
- [10] P.Lv, Z.Yuan, L.Ma, C.Wu, Y.Chen, J.Zhu (2007) Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier, *Renewable Energy*, 32, 2173–2185.
- [11] S.Sumathi, S.P.Chai, A.R.Mohamed (2008). Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2404-2421.
- [12] J.F.González, S.Román, D.Bragado, M.Calderón (2008) Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production, *Fuel Processing Technology*, 89(8), 764-772.
- [13] C.N.Hamelinck, A.P.C.Faj (2002) Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power Sources*, 111, 1-22.
- [14] S.Dong, M.Roberts, F.Lan (2005) Direct hydrogen production from biomass gasifier using hydrogen selective membrane, *Renewable Hydrogen Initiative Forum*, Minnesota, p. 243 -252.
- [15] C.H.Fu, J.C.S.Wu (2007) Mathematical simulation of hydrogen production via methanol steam reforming using double – jacketed membrane reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4830-4839.
- [16] M.E.Adrover, E. Lopez, D.O.Borio, M.N.Pedernera (2009) Simulation of a membrane reactor for the

- WGS reactor: Pressure and thermal effects, Chem. Eng. J., 154(15), 196-202.
- [17] S.Sa, H.Solva, J.M.Sousa, A.Mendes (2009) Hydrogen production by methanol steam reforming in a membrane reactor: Palladium vs carbon molecular sieve membranes, Journal of Membrane Sciences, 339, 160 – 170.
- [18] S.Mani, L.G.Tabil, S.Sokhansanj (2007) Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass, Biomass and Bioenergy, 27, 339-352.
- [19] A.V.Bridgwater (2003) Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87 - 102.
- [20] S.Philips, A.Aden, J.Jechura, T.Eggeman (2007) Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass, Technical Report, NREL/TP-510-41168, <https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f14/41168.pdf>, 25.12.2016.
- [21] C.Di Blasi (2004) Modeling wood gasification in a countercurrent fixed – bed reactor, AIChE J., 50(9), 2306 - 2319.
- [22] J.F.Gonzales, S.Roman, D.Bragado, M.Calderon (2008) Investigation on the reaction influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production, Fuel Processing Technology, 89, 764 – 772.
- [23] N.Li Gao, I.Aimin, C.Quan (2009) A novel reforming method for hydrogen production from biomass steam gasification, Bioresource Technology, 100, 4271- 4277.
- [24] T.Eggeman (2005) Updated Correlations for GTI Gasifier – WDYLD8" Technical memorandum for Pam Spath, Natural Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado
- [25] P.D.F.Vernon, M.L.H.Green, A.K.Cheetham (1990) A.T. Ashcroft, Partial oxidation of methane to synthesis gas, Catalysis Letters, 6 (2), 181-186.
- [26] O.Deutschmann, L.D.Schmidt (1998) Two-dimensional modeling of partial oxidation of methane on rhodium in a short contact time reactor, Twenty – seventh Symposium (International) on Combustion, 27(2), 2283 – 2291.
- [27] M.D. Brenes (2006) Biomass and bioenergy, Nova Science Publishers,
- [28] I.Olofson, A.Nordin, U.Soderlinol (2005) Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost – Efficient, Medium – Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels, Energy Technology & Thermal Process Chemistry, University of Umeå.
- [29] E.Martelli, T.Kreutz, S.Consoni (2009) Comparison of coal IGCC with and without CO₂ capture and storage: Shel gasification with standard vs. Partial water quench, Energy Procedia, 1, 607 – 614.
- [30] Y.Choi, H.G.Stenger (2003) Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen, Journal of Power Sources, 124, 432 - 439.
- [31] R.Killmeyer, K.Rothenberg, B.Howard, M.Ciocco, B.Morreale, R.Erick, F. Bustamante (2003) Water – Gas shift Membrane Reactor Studies Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies, Progress Report. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/ia9_killmeyer.pdf, 05.01.2017.
- [32] P.Ji, W. Feng, B.Chen (2009) Comprehensive Simulation of an Intensified Process for H₂ production from Steam gasification of Biomass, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 3909 – 3920.

ABSTRACT

HYDROGEN PRODUCTION BY BIOMASS GASIFICATION

Hydrogen could be the important energy sources of the next period provided that its production, transportation, and storage are solved. In this paper review of the production of hydrogen from lignocellulosic feedstock is given. The process is analyzed in all its phases and alternative solutions. Two different, alternative biomass gasification process - direct and indirect, and two different, alternative reforming model - partial oxidation and steam reforming are described. Gas cleaning is also provided with two different, alternative concepts - cold and hot cleaning. Conversion of the working gas and the separation of hydrogen from CO₂ and other impurities are still used as a method in the tubular membrane reactor - all in one place which significantly reduced the cost of 1 kg of hydrogen. In all these processes is especially taken into consideration on the integration of energy in the process, which is also significantly contributed to the better price of hydrogen.

Keywords: hydrogen, gasification, biomass, energy.

Scientific paper

Paper received: 26. 02. 2017.

Paper accepted: 27. 04. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal