



## Badania termo-katalitycznej konwersji mieszaniny gazowej o składzie zbliżonym do gazu ze zgazowania biomasy w reaktorze z przepuszczalną przegrodą ceramiczną

*Labojko G., Stelmach S.*

*Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze*

*telefon: +48 32 271 00 41, fax: +48 32 271 08 09*

*e-mail: office@ichpw.zabrze.pl*

### Streszczenie

Wykorzystanie gazu procesowego ze zgazowania biomasy wymaga jego oczyszczenia do poziomu zawartości zanieczyszczeń zgodnego ze specyficznymi wymogami konkretnego zastosowania. Obecnie głównym problemem w oczyszczaniu gazu procesowego są zawarte w nim substancje smoliste i pyły. Smoła zawarta w surowym gazie ze zgazowania biomasy osadza się na powierzchniach instalacji, co wpływa na obniżenie poprawności działania jej poszczególnych elementów i zwiększa koszty operacyjne. W publikacji przedstawiono wstępne wyniki obliczeń modelowych i badań nad termiczną i katalityczną konwersją wyższych węglowodorów (smół) zawartych w gazie procesowym o składzie zbliżonym do gazu ze zgazowania biomasy, prowadzonych z wykorzystaniem instalacji z inertną przegrodą ceramiczną. Uzyskane wyniki potwierdzają, że konwersja smół z wykorzystaniem reaktorów z inertną przegrodą ceramiczną jest technicznie możliwa i pozwala uzyskiwać wysokie poziomy rozkładu wyższych węglowodorów.

### Abstract

Investigations of thermo-catalytic conversion of the gas mixture with a composition similar to syngas from biomass gasification in a reactor with a ceramic permeable barrier

The use of process gas from the biomass gasification requires gas treatment to the levels of pollutants content which are in accordance with the specific requirements for particular application. Currently, the main problem in the syngas purification are tar and dust. Tar contained in the raw gas from biomass gasification can deposit on the surfaces of the installation, which reduces the efficiency of its individual components, and increases operating costs. The paper presents preliminary results of model calculations and studies on thermal and catalytic conversion of higher hydrocarbons (tar) contained in the process gas with a composition similar to gas from biomass gasification, which have been carried out in reactor with inert ceramic permeable barrier. The results obtained confirm that the conversion of tars using a reactor with inert ceramic permeable barrier is technically feasible and allows to gain high levels of higher hydrocarbons decomposition.

## 1. Wstęp

Unia Europejska stawia sobie za cel uzyskanie do roku 2020 20% udziału energii odnawialnej w całkowitej ilości energii produkowanej w krajach członkowskich. Tak istotne zwiększenie produkcji energii odnawialnej (obecny poziom wynosi ok. 7%), wymagać będzie radykalnego zintensyfikowania energetycznego wykorzystania biomasy (w tym odpadów biodegradowalnych), ponieważ znaczący wzrost wytwarzania energii wodnej, wiatrowej i fotowoltaicznej nie wydaje się w tym przedziale czasowym możliwy.

Interesującym rozwiązaniem technicznym w realizacji rozproszonej energetyki małej mocy opartej na biomase są układy kogeneracji (mikrokogeneracji) energii elektrycznej i ciepła, które pozwalają na największe możliwe wykorzystanie energii chemicznej zawartej w paliwie. Układy te mogą obejmować np. zgazowanie biomasy i wykorzystanie wytworzonego gazu do napędu silników tłokowych lub mikroturbin połączonych z agregatem prądotwórczym.

Koncepcja wytwarzania prądu elektrycznego z gazu otrzymanego ze zgazowania biomasy przyciąga wiele uwagi ze względu na swoją wysoką sprawność oraz aspekty ekologiczne. Przewaga zgazowania nad bezpośrednim spalaniem wynika z faktu, że do produkcji energii elektrycznej używane jest paliwo gazowe, które spala się z wydzieleniem mniejszej ilości zanieczyszczeń niż paliwo stałe. Zgazowanie biomasy prowadzi do otrzymania gazu zawierającego głównie wodór ( $H_2$ ), tlenek węgla ( $CO$ ), metan ( $CH_4$ ), ditlenek węgla ( $CO_2$ ), wodę ( $H_2O$ ), azot (w przypadku zgazowania powietrzem), pył oraz smołę.

Najważniejszym elementem w procesie praktycznego zastosowania gazu procesowego ze zgazowania biomasy jest konieczność jego oczyszczenia do wymagań zgodnych z dalszym zastosowaniem. Wymagany stopień oczyszczenia gazu jest najmniejszy w przypadku jego bezpośredniego spalania dla produkcji ciepła i energii elektrycznej. Jednak wymagania dotyczące stopnia czystości gazu rosną dla jego zastosowań w silnikach gazowych i mikroturbinach, by osiągnąć najwyższy stopień dla zastosowań gazu dla potrzeb ogniw paliwowych i syntezy chemicznej, gdzie oprócz aspektu aparaturowego (zapobieganie korozji) w grę wchodzi zagadnienia żywotności stosowanych katalizatorów. Obecnie główny problem w oczyszczaniu gazu procesowego stanowią substancje smoliste i pyły [1]. Dopuszczalna zawartość substancji smolistych w gazie, w przypadku jego zastosowania do zasilania silnika spalinowego, powinna wynosić poniżej  $50\text{mg/m}^3$ . Niektórzy producenci silników obniżają tę granicę nawet do  $30\text{mg/m}^3$ . W przypadku turbin gazowych substancje smoliste generalnie nie stanowią większego zagrożenia (dopóki są utrzymywane w fazie gazowej).

Dostępne obecnie na rynku gazogeneratory nie zapewniają dotrzymania wymagań odnośnie czystości produkowanego gazu. W związku z tym, gdy rozważa się zastosowanie gazu ze zgazowania biomasy w silniku lub turbinie gazowej, konieczne jest jego oczyszczenie.

Smoły powstające w procesie zgazowania biomasy są często uznawane za główną przeszkodę dla upowszechnienia się tego procesu [2]. Smoła otrzymana z biomasy wykazuje szkodliwe właściwości z powodu osadzania się na powierzchniach, filtrach i wymiennikach ciepła, co wpływa na obniżenie poprawności działania poszczególnych

elementów instalacji i zwiększa koszty operacyjne [3]. Te właściwości smół stają się nawet bardziej niekorzystne, kiedy weźmie się pod uwagę ich skłonność do polimeryzacji, prowadzącej do tworzenia bardziej złożonych struktur cząsteczkowych i aerozoli, jak w przypadku bio-oleju [4].

Usuwanie smół z gazu może być podzielone ogólnie na usuwanie pierwotne oraz usuwanie wtórne. Usuwanie pierwotne polega na krakingu smół do prostszych węglowodorów. Niestety technologie pozwalające na całkowite usuwanie smół z zastosowaniem metod pierwotnych nie są obecnie dostępne na rynku. Usuwanie wtórne jest z kolei głównym sposobem oczyszczania ze smół surowego gazu procesowego ze zgazowania biomasy. Stosuje się tutaj najczęściej następujące procesy: kraking termiczny [5], wypłukiwanie na mokro [6], wypłukiwanie z zastosowaniem cieczy organicznych [7] oraz reforming katalityczny [7,8,9].

W publikacji przedstawiono wstępne wyniki obliczeń modelowych i badań nad termiczną i katalityczną konwersją wyższych węglowodorów (smół) zawartych w gazie procesowym o składzie zbliżonym do gazu ze zgazowania biomasy, prowadzonych z wykorzystaniem instalacji z inertną przegrodą ceramiczną.

Do obliczeń modelowych i badań konwersji wykorzystywano mieszaninę gazów o składzie zbliżonym do gazu ze zgazowania słomy rzepakowej. Przyjęto skład gazu, który wytwarzano w prowadzonych w IChPW testach zgazowania słomy rzepakowej w instalacji z cyrkulującym złożem fluidalnym. Produkcja słomy w Polsce wynosi około 30 mln Mg rocznie, z czego około 25 mln Mg stanowi słoma zbożowa, a około 5 mln Mg - słoma rzepakowa. Z ilości tej do wykorzystania energetycznego służyć może około 30÷50% słomy zbożowej oraz praktycznie cała ilość słomy rzepakowej. Przyjmując te wielkości można oszacować, że potencjał energetyczny słomy w naszym kraju wynosi rocznie około 100÷150 PJ, co przy jej wykorzystaniu w celu wytwarzania energii pozwoliłoby zastąpić około 5÷8 mln Mg węgla, a wynikające z tego zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> wyniosłoby około 12÷15 mln Mg.

Przegrody nieorganiczne /membrany/, które mają zastosowanie w wysokotemperaturowych procesach chemicznych, wykonywane są z nieporowatych /zwartych/ materiałów metalicznych (metale i stopy metali), materiałów porowatych (szkło, ceramika, materiały węglowe, zeolity) lub materiałów kompozytowych. Funkcja, jaką pełnią one w reaktorach chemicznych, polega na usuwaniu produktów reakcji, selektywnym dozowaniu substratów lub też na zapewnieniu kontrolowanego kontaktu reagentów z katalizatorem. Reaktory membranowe można ogólnie podzielić na:

- reaktory z inertną membraną IMR (*ang. inert membrane reactor*), która umożliwia usuwanie produktów ze środowiska reakcji lub kontrolowane dostarczanie reagenta,
- reaktory z katalityczną membraną przepuszczalną lub półprzepuszczalną CMR (*ang. catalytic membrane reactor*), w których katalizator otoczony jest membraną lub umieszczony jest w formie powłoki na jej zewnętrznej stronie.

Spośród reaktorów IMR wyróżnić można reaktory z warstwą cząstek katalizatora PBMR (*ang. packed-bed membrane reactor*) umieszczoną poza strukturą membrany. Wobec braku informacji literaturowych na temat konwersji mieszanin gazowych węglowodorów w reaktorach z przegrodami nieorganicznymi, w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla

(IChPW) podjęto badania rozwojowe w tym obszarze. Reaktor z porowatą przegrodą pełni tu rolę dystrybutora tlenu do strefy reakcji. Dzięki temu następuje zwiększenie strefy reakcyjnej, co zapobiega lokalnym przegrzaniom i zapewnia lepszą kontrolę przebiegu procesu.

## 2. Modelowanie

Przed przystąpieniem do prac eksperymentalnych wykonano obliczenia modelowe konwersji syntetycznie komponowanego gazu, o składzie zbliżonym do gazu uzyskanego w rzeczywistych badaniach zgazowania słomy rzepakowej. Wobec dość prostej geometrii reaktora z porowatą przegrodą zdecydowano się na zastosowanie obliczeń osiowosymetrycznych. Założono (z uwagi na niskie prędkości przepływu), iż charakter przepływu tlenu w porowatej przegrodzie ma charakter laminarny, a tlen penetruje przegrodę prostopadłe do kierunku przepływu gazów poddawanych konwersji.

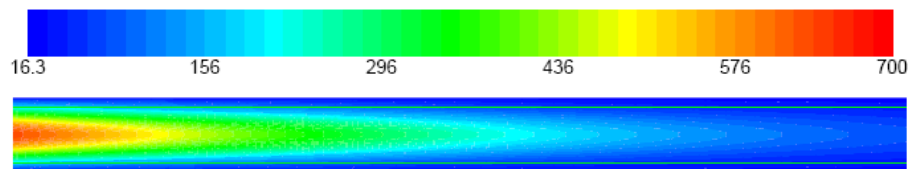
Biorąc pod uwagę charakter przepływu gazu w reaktorze, założono standardowy model turbulencji k- $\epsilon$  dla przepływów wieloskładnikowych. Kluczowym punktem symulacji jest właściwy dobór modelu kinetyki reakcji chemicznej reagującej mieszaniny gazów. Wobec braku tego typu modeli dla wieloskładnikowych mieszanin gazowych zawierających różne węglowodory zdecydowano się na wykorzystanie modeli spalania metanu przy założeniu dużej koncentracji wodoru i dodatkowych składników oraz reakcji chemicznych będących wynikiem obecności wybranego modelowego węglowodoru aromatycznego - benzenu. Przyjęty do obliczeń model powstał z połączenia modelu Gri-mech spalania metanu i modelu Knystautasa spalania benzenu. Zawiera on 52 składniki i 245 reakcji.

W tabeli 2.1 przedstawiono parametry procesowe przyjęte dla przeprowadzenia modelowych obliczeń konwersji.

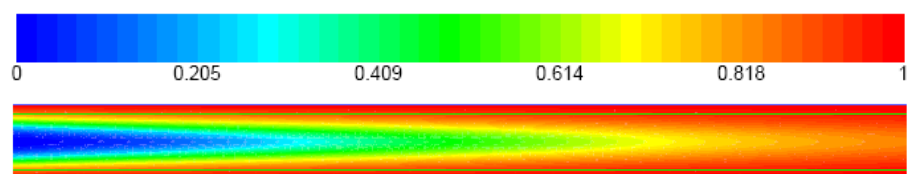
Tabela 2.1. Parametry procesowe wykorzystane w modelowaniu numerycznym konwersji gazu, ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1013,25\text{hPa}$ ).

Wariant	Temp. gazu wlotowego [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Natężenie przepływu tlenu [ $\text{dm}^3/\text{min}$ ]	Skład gazu (natężenia przepływu składników)					
			[ $\text{dm}^3/\text{min}$ ]					
			$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$
1	700	0,5	0,27	0,45	0,90	0,68	1,0	50mg/min
2	700	0,75	0,27	0,45	0,90	0,68	1,0	50mg/min

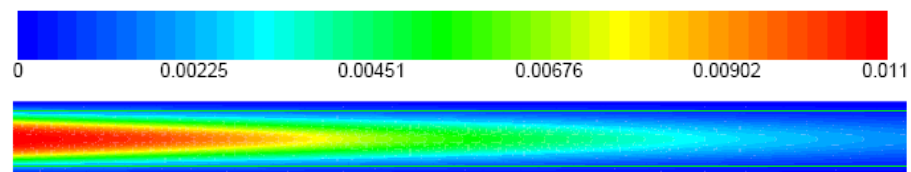
Na rysunkach 2.1-2.8 – ze względu na bardzo dużą ilość uzyskanych danych - przedstawiono jedynie wybrane wyniki modelowania konwersji gazu w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną.



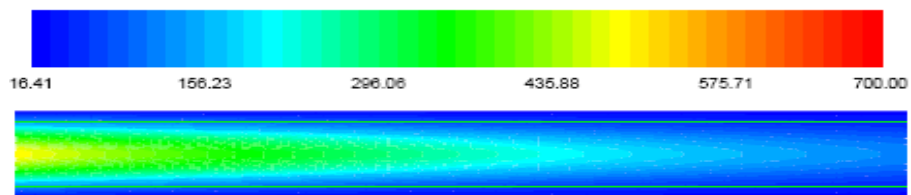
Rysunek 2.1. Rozkład temperatury w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (wariant 1).



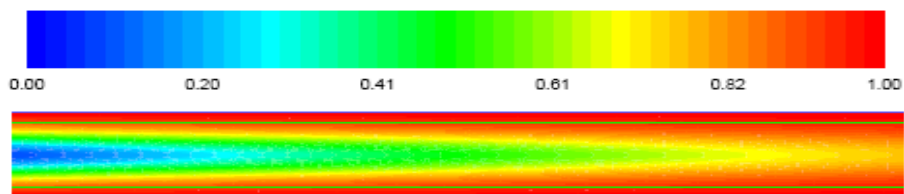
Rysunek 2.2. Rozkład koncentracji tlenu (udział masowy) w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (wariant 1).



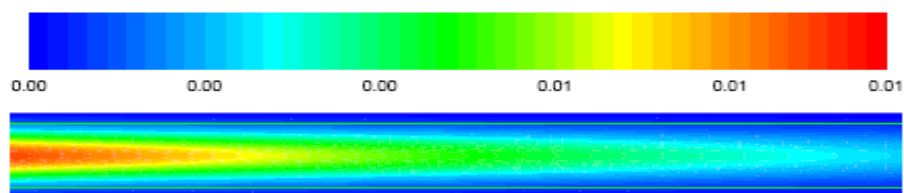
Rysunek 2.3. Rozkład koncentracji wodoru (udział masowy) w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (wariant 1).



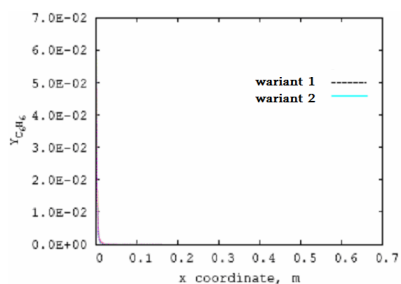
Rysunek 2.4. Rozkład temperatury w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (wariant 2).



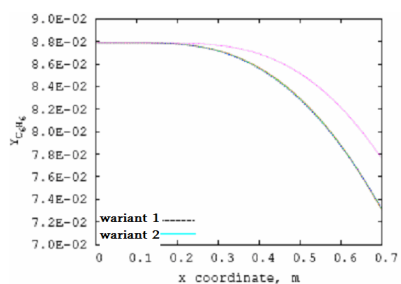
Rysunek 2.5. Rozkład koncentracji tlenu (udział masowy) w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (wariant 2).



Rysunek 2.6. Rozkład koncentracji wodoru (udział masowy) w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (wariant 2).



Rysunek 2.7. Rozkład koncentracji benzenu (udział masowy) wzdłuż przegrody ceramicznej.



Rysunek 2.8. Rozkład koncentracji benzenu (udział masowy) wzdłuż osi reaktora.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń modelowych stwierdzono, że temperatura w reaktorze w ustabilizowanych warunkach procesowych obniża się zarówno wzdłuż osi, jak i promieniowo w kierunku osi reaktora. Obliczone średnie temperatury gazu procesowego na wylocie z reaktora wynosiły dla wariantów 1 i 2 odpowiednio 315,86 i 317,99°C. Wykonane obliczenia modelowe wykazały silną penetrację tlenu w poprzek przepływu gazów poddawanych konwersji. Z tego powodu uzyskuje się dobre wymieszanie tlenu z reagentami, a mieszanie i reakcje chemiczne zachodzą już w samej porowatej przegrodzie. Oś reaktora stanowi obszar, gdzie reakcje chemiczne przebiegają najwolniej.

W przeprowadzonych obliczeniach stwierdzono bardzo wysoki stopień konwersji wodoru i metanu, będący bezpośrednią konsekwencją znacznego udziału tlenu w stosunku do ilości gazu poddawane go utlenianiu. Nieco niższe konwersje wodoru i metanu odnotowano dla wariantu 2, czego przyczyną było większe natężenie przepływu gazów przez reaktor, a więc krótszy czas przebywania reagentów w strefie reakcji. Proces konwersji zachodzi praktycznie już na wlocie gazów do reaktora i w jego początkowej części. Potwierdzają to również rozkłady temperatur, z których wynika, iż gaz procesowy znacznie się ochładza, co świadczy o praktycznie zupełnym spalaniu składników palnych.

Z wykonanych obliczeń wynika, że konwersja benzenu w pobliżu przegrody zachodzi bardzo szybko. W odległości ok. 2÷3cm od wlotu do reaktora, wzdłuż przegrody ceramicznej, stężenie benzenu spada praktycznie do zera (rysunek 2.7). W osi reaktora reakcja ta przebiega wolniej i część benzenu zawartego w gazie opuszcza reaktor (rysunek 2.8). Proces konwersji benzenu można zintensyfikować poprzez lepsze promieniowe wymieszanie gazu z tlenem, np. poprzez zastosowanie kierownic gazu lub wypełnienie rury ceramicznej kształtkami inertnymi bądź katalizatorem.

### 3. Badania konwersji gazu

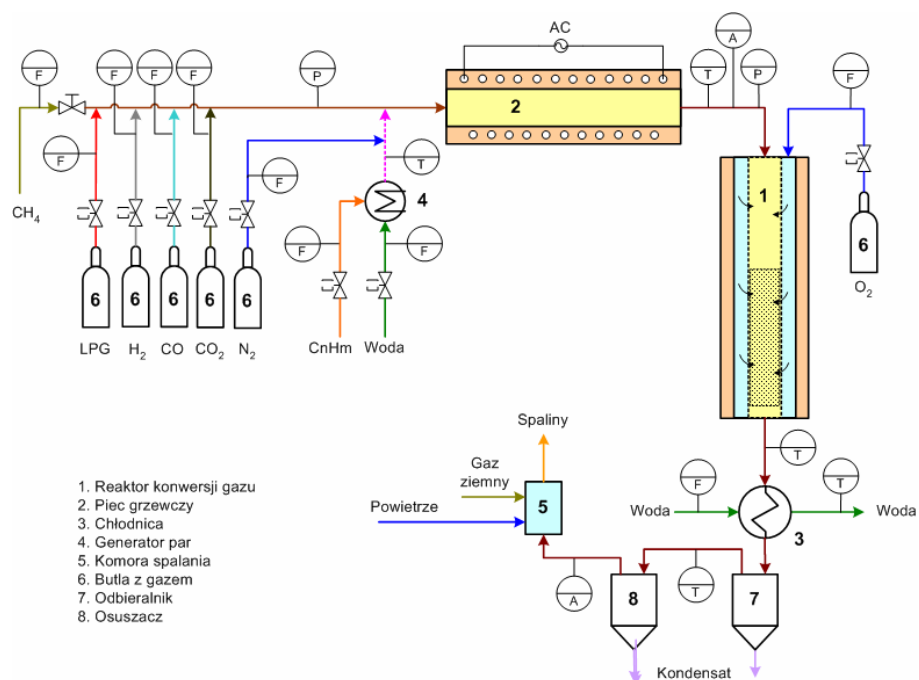
Badania konwersji termicznej i katalitycznej węglowodorów zawartych w gazie o składzie podobnym do gazu ze zgazowania słomy rzepakowej prowadzono na stanowisku wyposażonym w rurowy reaktor z inertną przegrodą ceramiczną, którego schemat prezentuje rysunek 3.1, a widok - rysunek 3.2.

Główne elementy stanowiska badawczego to: reaktor rurowy (1), piec grzejny (2) oraz generator pary wodnej i par ciężkich węglowodorów (4). Dodatkowe, elementy to: chłodnica gazów poreakcyjnych (3), odbieralnik (7), osuszacz (8) oraz komora spalania (5).

Gazy H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, LPG, z niezależnego stanowiska gazów technicznych (butle (6) wyposażone w reduktory i zawory) i sieci centralnej (CH<sub>4</sub>), transportowane są układem przewodów do mierników przepływu, a następnie do elektrycznego pieca grzewczego (2). Woda i ciekłe węglowodory transportowane są do ogrzewanego elektrycznie generatora par (4), a powstałe opary, łącznie z N<sub>2</sub>, kierowane są do pieca grzewczego (2). Mieszanina gazów i par, nagrzana w piecu (2) do pożądanej temperatury, wprowadzana jest do rurowej części reaktora (1). Do części zewnętrznej reaktora (1) wprowadzany jest O<sub>2</sub> z butli.

Tlen przenika przez porowatą ścianę do wnętrza rury ceramicznej, wchodząc w reakcję częściowego utlenienia gazów, co objawia się wzrostem temperatury reakcji i zmianą składu gazu procesowego. W wyniku przepływu mieszaniny gazów przez wypełnienie

reaktora następuje wymieszanie poprzeczne reagentów, co zwiększa wydajność reakcji. Reakcja utlenienia zachodzi lokalnie, przy powierzchni wewnętrznej przegrody. W przypadku, gdy wypełnienie jest również katalizatorem, proces utlenienia zachodzi w niższych temperaturach z wytworzeniem innych produktów.



Rysunek 3.1. Schemat instalacji badawczej z reaktorem z inertną przegrodą ceramiczną.



Rysunek 3.2. Widok instalacji badawczej z reaktorem z inertną przegrodą ceramiczną.



Gazy poreakcyjne podlegają schłodzeniu w zasilanej wodą chłodnicy (3), a po wydzieleniu ewentualnej pozostałości ciekłych węglowodorów w odbieralniku (7) i osuszaczu (8) kierowane są do spalania w komorze spalania (5). Stanowisko wyposażone jest w punkty pomiarowe temperatury, ciśnienia, przepływów oraz punkty poboru gazów do analizy chromatograficznej.

Badania konwersji gazu prowadzono komponując syntetyczny gaz o składzie zbliżonym do składu gazu ze zgazowania słomy rzepakowej. W charakterze czynnika symulującego składniki smołowe (wyższe węglowodory) wybrano benzen. Wykonano dwa testy niekatalitycznej i dwa testy katalitycznej konwersji gazu przy następujących parametrach procesowych:

#### Test 1:

- natężenie przepływu gazów do reaktora (mierzone za pomocą masowych kontrolerów przepływu firmy BRONCKHORST):

H <sub>2</sub>	–	0,45 dm <sup>3</sup> /min
CH <sub>4</sub>	–	0,27 dm <sup>3</sup> /min
CO	–	0,90 dm <sup>3</sup> /min
CO <sub>2</sub>	–	0,68 dm <sup>3</sup> /min
N <sub>2</sub>	–	2,20 dm <sup>3</sup> /min
O <sub>2</sub>	–	0,50 dm <sup>3</sup> /min

- natężenie przepływu benzenu (benzen znajdował się w termostатовanej płuczce w temperaturze 24°C, przez którą przepuszczano azot z prędkością 0,5 dm<sup>3</sup>/min; stężenie benzenu podawane do reaktora oszacowano z prężności par benzenu w danej temperaturze oraz zmierzono ubytek masy benzenu w płuczce po zakończeniu eksperymentu):

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	–	36 mg/min
-------------------------------	---	-----------

- temperatura podgrzewacza – 250°C
- temperatura reaktora – 700°C
- ciśnienie w układzie – 37 mbar
- nadciśnienie po stronie tlenowej przegrody – 10 mmH<sub>2</sub>O
- katalizator – brak

#### Test 2:

- natężenie przepływu gazów do reaktora:

H <sub>2</sub>	–	0,45 dm <sup>3</sup> /min
CH <sub>4</sub>	–	0,27 dm <sup>3</sup> /min
CO	–	0,90 dm <sup>3</sup> /min
CO <sub>2</sub>	–	0,68 dm <sup>3</sup> /min

- |  |                           |  |                       |
|--|---------------------------|--|-----------------------|
| N <sub>2</sub> –                             | 2,20 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| O <sub>2</sub> –                             | 0,75 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| • natężenie przepływu benzenu:               |                           |  |                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> –              | 36 mg/min                 |  |                       |
| • temperatura podgrzewacza                   | –                         |  | 250°C                 |
| • temperatura reaktora                       | –                         |  | 700°C                 |
| • ciśnienie w układzie                       | –                         |  | 45 mbar               |
| • nadciśnienie po stronie tlenowej przegrody | –                         |  | 12 mmH <sub>2</sub> O |
| • katalizator                                | –                         |  | brak                  |

Test 3:

- |  |                           |  |                       |
|--|---------------------------|--|-----------------------|
| • natężenie przepływu gazów do reaktora:     |                           |  |                       |
| H <sub>2</sub> –                             | 0,45 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| CH <sub>4</sub> –                            | 0,27 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| CO –   | 0,90 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| CO <sub>2</sub> –                            | 0,68 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| N <sub>2</sub> –                             | 2,70 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| O <sub>2</sub> –                             | 0,50 dm <sup>3</sup> /min |  |                       |
| • natężenie przepływu benzenu:               |                           |  |                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> –              | 36 mg/min                 |  |                       |
| • temperatura podgrzewacza                   | –                         |  | 250°C                 |
| • temperatura reaktora                       | –                         |  | 700°C                 |
| • ciśnienie w układzie                       | –                         |  | 37 mbar               |
| • nadciśnienie po stronie tlenowej przegrody | –                         |  | 10 mmH <sub>2</sub> O |
| • katalizator                                | –                         |  | G-0117-7H/C           |

Test 4:

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| • natężenie przepływu gazów do reaktora: |                           |
| H <sub>2</sub> –                         | 0,45 dm <sup>3</sup> /min |
| CH <sub>4</sub> –                        | 0,27 dm <sup>3</sup> /min |
| CO –                                     | 0,90 dm <sup>3</sup> /min |
| CO <sub>2</sub> –                        | 0,68 dm <sup>3</sup> /min |
| N <sub>2</sub> –                         | 2,70 dm <sup>3</sup> /min |
| O <sub>2</sub> –                         | 0,75 dm <sup>3</sup> /min |
| • natężenie przepływu benzenu:           |                           |

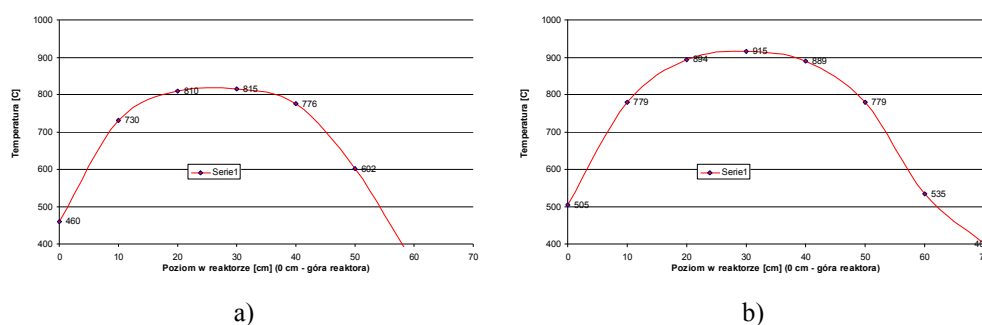
$C_6H_6$	–	36 mg/min	
• temperatura podgrzewacza	–		250°C
• temperatura reaktora	–		700°C
• ciśnienie w układzie	–		45 mbar
• nadciśnienie po stronie tlenowej przegrody	–		12 mmH <sub>2</sub> O
• katalizator	–		G-0117-7H/C

Wykorzystany w teście 3 i 4 katalizator G-0117-7H/C otrzymano do testów z Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach. Katalizator ten zawierał minimum 17% NiO. Przed testami konwersji gazu ze zgazowania został on uwodorniony w 700°C przez 1h gazem zawierającym 50%v/v wodoru i 50%v/v azotu.

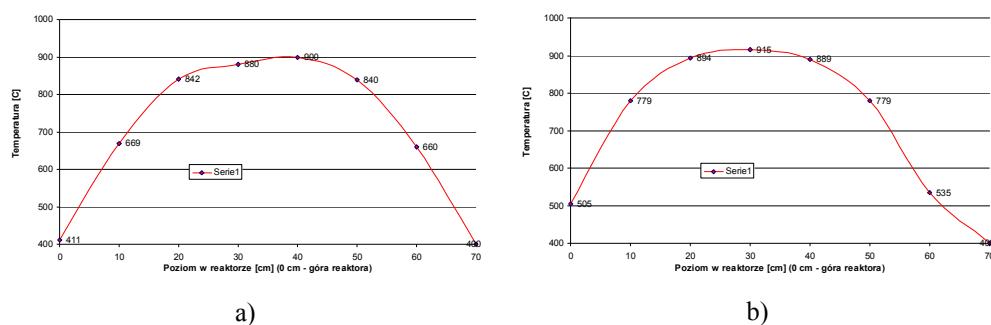
Po ustabilizowaniu się parametrów procesowych (stężenia gazów na wylocie, temperatura w reaktorze), przeprowadzano próbę bilansową trwającą 60 minut. Podczas próby mierzono stężenie metanu, wodoru, tlenu i dwutlenku węgla oraz tlenu na wylocie z instalacji. Stężenie gazu było mierzone „on-line” za pomocą uprzednio skalibrowanego analizatora gazów S-700 firmy SICK. Gaz wylotowy był pobierany do analizatora z natężeniem przepływu około 40dm<sup>3</sup>/h. Za pomocą gazomierza miechowego mierzono sumę objętości gazów opuszczających instalację. Kondensat (woda) był zbierany w separatorze po schłodzeniu gazu w chłodnicy do około 20°C, a jego ilość była określana za pomocą cylindra miarowego. Zawartość benzenu w gazie wylotowym określana była chromatograficznie w próbkach gazu pobieranego do tedlarów.

Na rysunkach 3.3 i 3.4 przedstawiono rozkłady temperatury wzdłuż osi reaktora określone podczas przebiegu opisywanych testów.

W tabeli 3.1 zestawiono składy gazu wylotowego z każdego wykonanego testu, a w tabeli 3.2 przedstawiono stopnie konwersji benzenu uzyskane podczas przeprowadzonych eksperymentów.



Rysunek 3.3. Rozkład temperatury wzdłuż osi reaktora podczas testów niekatalitycznej konwersji gazu; a) 0,5dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/min, b) 0,75dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/min.



Rysunek 3.4. Rozkład temperatury wzdłuż osi reaktora podczas testów katalitycznej konwersji gazu; a)  $0,5\text{dm}^3\text{ O}_2/\text{min}$ , b)  $0,75\text{dm}^3\text{ O}_2/\text{min}$ .

Tabela 3.1. Składy gazów po konwersji.

Składnik	Zawartość [%]			
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
H <sub>2</sub>	5,09	2,40	12,55	10,23
O <sub>2</sub>	1,49	2,21	0,35	3,62
CO	15,69	15,79	7,58	6,97
CH <sub>4</sub>	5,38	4,42	0,03	0,02
CO <sub>2</sub>	7,42	7,54	17,18	15,75

Tabela 3.2. Stopień konwersji benzenu.

Parametr	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Stopień konwersji benzenu [%]	52,3%	93,6%	91,9%	97,8%

Przeprowadzone testy konwersji syntetycznego gazu o składzie podobnym do gazu ze zgazowania słomy rzepakowej w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną wykazały, że zastosowanie takiego rozwiązania technicznego do realizacji rozkładu wyższych węglowodorów (smół) jest możliwe. W testach niekatalitycznej konwersji odnotowano obniżenie się zawartości wodoru w gazie wylotowym. Stężenia tlenku węgla i metanu pozostają na poziomie zbliżonym do zawartości tych związków w gazie wlotowym. Uzyskany stopień konwersji benzenu – szczególnie przy zwiększonym dozowaniu tlenu – był wysoki, ponad 90%.

W trakcie testów katalitycznej konwersji gazu przy obydwu natężeniach przepływu tlenu przez przegrodę ceramiczną uzyskano wysokie stopnie konwersji benzenu – powyżej 90%. W trakcie tych testów odnotowano zwiększenie się udziału wodoru w gazie, przy jednoczesnym obniżeniu się stężenia metanu. Oczywistym jest, że fakt ten miał miejsce wskutek zachodzenia reformingu metanu na zastosowanym katalizatorze.

#### 4. Podsumowanie

Porównując wyniki obliczeń modelowych z rezultatami przeprowadzonych eksperymentów można zauważyć, że dla konwersji niekatalitycznej opracowany model wskazuje na silne przereagowanie wodoru i metanu, co tylko częściowo potwierdzają dane z badań prowadzonych w układzie testowym. Lepszą zgodność modelu z układem badawczym uzyskano w przypadku termicznej konwersji benzenu. Dla uzyskania zadowalającej zgodności wyników modelowania z rezultatami badań eksperymentalnych niezbędne jest zmodyfikowanie opracowanego modelu konwersji gazów w reaktorze z inertną przegrodą ceramiczną (najlepiej z uwzględnieniem procesów katalitycznych).

Uzyskane wyniki badań potwierdzają, że prowadzenie konwersji wyższych węglowodorów (smół) z wykorzystaniem reaktorów z inertną przegrodą ceramiczną jest technicznie możliwe, a proces ten powinien być w dalszym ciągu intensywnie badany dla osiągnięcia poziomu technologicznego umożliwiającego jego komercyjne wdrożenie.

#### Literatura

- [1] L. Bander, M. Mikosz. Instal 11, 2007.
- [2] L.P.L.M. Rabou, R.W.R. Zwart, B.J. Vreugdenhil, and L. Bos. Energy & Fuels, 2009, 23 (12), pp. 6189-6198.
- [3] R. Zhang, R. Brown, A. Suby, K. Cummer. Energy Conversion Management 45 (2004) 995.
- [4] T.L. Chew, S. Bhatia. Bioresource Technology 99 (2008) 7911.
- [5] N. Kuhn, Z. Zhao, L.G. Felix, U.S. Ozkan. Appl. Catal. B: Environ. 81 (2008) 14.
- [6] H.A.M. Knoef et al.: Handbook biomass gasification, BTG biomass technology group BV, 2005, ISBN: 90-810068-1-9.
- [7] T.A. Milne, N. Abatzoglou: Biomass Gasifier Tars: NREL Report, NREL/TP-570-25357 (1989).
- [8] P.A. Simell, J.B.-son Bredenberg. Fuel 69 (1990) 1219.
- [9] C.M. Kinoshita, Y. Wang, J.C. Zhou. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2949.

