



---

---

## Usuwanie toluenu jako modelowego składnika smół w plazmie mikrofalowej – wpływ stężenia reagenta

AUTOR: Mateusz Wnukowski<sup>a,\*</sup>

REKOMENDOWANE PRZEZ: Włodzimierz Kordylewski<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zakład Spalania i Detonacji, Instytut Techniki Ciepłej Mechniki Płynów, Politechnika Wrocławska

\* Adres do korespondencji: mateusz.wnukowski@pwr.edu.pl, tel. 71 320 42 69

---

### STRESZCZENIE

Głównym problemem związanym z procesem zgazowania biomasy i jego szerszym zastosowaniem w skali przemysłowej jest obecność smół w wytworzonym gazie generatorowym. W artykule przedstawiono wyniki pracy związane z usuwaniem smół przy pomocy plazmy mikrofalowej. Jako związek modelowy, symulujący smołę, zastosowano toluen. Badania prezentowane w artykule skupione są na analizie wpływu stężenia toluenu na stopień jego konwersji w plazmie. W artykule umożliwiono również wgląd w budowę reaktora plazmy mikrofalowej oraz jego działanie. Podczas prób toluen podawany był przy pomocy azotu. W atmosferze azotu, który jest gazem plazmotwórczym był również przeprowadzany sam proces dekompozycji. Stężenie toluenu było modyfikowane w zakresie od około 10 do 30 g/m<sup>3</sup>. Wyniki eksperymentu wykazały, że w całym zakresie stężeń stopień konwersji toluenu wynosił około 90% i nie zależał od stężenia reagenta.

**SŁOWA KLUCZOWE:** zgazowanie, usuwanie smół, plazma mikrofalowa

---

### 1. WSTĘP

Wraz ze zwiększającym się zapotrzebowaniem na surowce energetyczne i równoczesnym wyczerpywaniem się ich zasobów kopalnych, coraz większy nacisk kładzie się na alternatywne, odnawialne źródła energii. Biomasa doskonale wpasowuje się w takie założenia i obecnie jest jednym z najważniejszych nowych źródeł energii. Dodatkowo biomasa uważana jest za paliwo niepowodujące wzrostu emisji dwutlenku węgla.

Poza spalaniem i fermentacją, biomasa znalazła powszechne zastosowanie w procesach zgazowania i pirolizy. W wyniku tych ostatnich możliwe jest uzyskanie paliw gazowych i ciekłych, bądź cennych surowców chemicznych używanych do dalszych syntez chemicznych. Procesy te jednak wiążą się powstawaniem dużej ilości smół, które po kondensacji powodują korozję i zatykanie armatury instalacji oraz uszkodze-

nia mechaniczne [1]. Dodatkowo, występowanie smół zmniejsza stopień konwersji w procesach zgazowania. Smoły formują się w wyniku wysokotemperaturowych reakcji depolimeryzacji celuloz, ligniny i hemicelulozy. Smoły charakteryzuje się według kilku zbliżonych klasyfikacji. Jedną z bardziej powszechnych jest klasyfikacja dzieląca smoły na pięć grup [2], w skład których wchodzi węglowodory aromatyczne, zarówno jedno- i wielopierścieniowe, jak i podstawione, oraz związki heterocykliczne. Zawartość smół w produkowanym gazie zależy od typu zgazowarki, w której przebiegał proces zgazowania i waha się w przedziale od 0,5 do 100 g/m<sup>3</sup> [2]. Tak duże stężenie smoły wyklucza zastosowanie gazu w silnikach spalinowych, gdzie dopuszczalne stężenia smół wynoszą od 50 do 100 mg/m<sup>3</sup> dla silników wewnętrznego spalania i poniżej 5 mg/m<sup>3</sup> dla turbin gazowych [1].

Zastosowanie procesów zgazowania na skalę techniczną wymaga więc opracowania niezawodnej technologii rozkładu smół.

Wiele rozwiązań znalazło zastosowanie w próbach usuwania smół. Do metod tych zalicza się metody pierwotne, polegające na odpowiedniej konstrukcji gazogeneratora i doborze biomasy według właściwości [2,3] oraz metody wtórne: mechaniczne [4], termiczne [5,6], katalityczne [7,8], jak i plazmowe [9,10]. Z pośród wszystkich wymienionych metod dwie ostatnie wykazują najwyższą skuteczność ograniczania udziału smół w gazie [11,12].

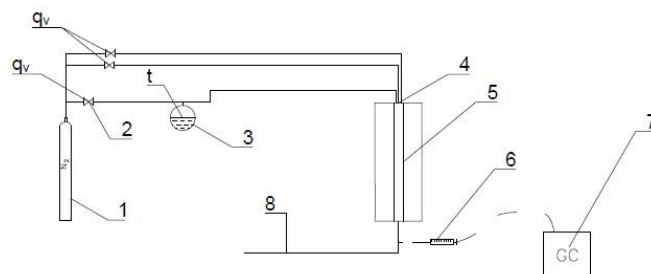
W niniejszym artykule przedstawiono instalację badawczą do plazmowego usuwania smół przy pomocy plazmy mikrofalowej oraz przedstawiono wyniki usuwania toluenu, jako modelowego związku smoły, w zależności od jego stężenia.

## 2. INSTALACJA BADAWCZA

Na rysunku 1 przedstawiono schemat instalacji do usuwania toluenu. Najważniejszym elementem instalacji jest rurowy reaktor plazmy mikrofalowej (5). Reaktor składa się ze dwóch głównych elementów – kwarcowej rury, w której zachodzi proces dekompozycji smół oraz generatorów mikrofal (oba elementy zostały przedstawione na rysunku 2).

Układ zasilania reaktora plazmą wyposażony był w trzy generatory mikrofalowe, każdy o mocy 2 kW z możliwością regulacji mocy w zakresie 33%, 66% i 100%. Inicjacja plazmy w przepływającym przez reaktor (5) gazie nośnym wymaga mocy, co najmniej 4 kW. Częstotliwość generowanych mikrofal wynosi 2,45 GHz. Generatory umieszczone są z dwóch stron reaktora w jego górnej części, są one również wyposażone w cyrkulatory zapobiegające powrotowi fal oraz falowody (rys. 2). Trzeci generator umieszczony jest w tylnej części reaktora.

Mikrofale pochłaniane są przez gaz, dostarczając do niego energię i w konsekwencji prowadząc do wzbudzenia i jonizacji cząstek gazu, a wraz z tym do otrzymania plazmy. Plazma otrzymywana jest w górnej części reaktora i wędruje w dół wraz z gazem. Długość kwarcowego reaktora rurowego (5) wynosi 1200 mm, a strumień plazmy, w zależności od warunków procesu, może dochodzić do jednej trzeciej długości rury.



Rys. 1. Schemat stanowiska instalacji do dekompozycji toluenu

W badaniach, których wyniki są prezentowane, jako gazu plazmotwórczego użyto azotu, który był dostarczany z butli stalowej pod ciśnieniem początkowym 20 MPa (1). Gaz rozdzielany był na trzy strumienie – wszystkie regulowane są przy użyciu przepływomierzy masowych (2) (Aalborg GFM XFM 67 i 47). Dwa z tych strumieni służyły jedynie do zasilania reaktora – celem jednego z nich było dostarczenie cząsteczek gazu do wytworzenia plazmy (strumień ten był wprowadzany do reaktora osiowo), zadaniem drugiego było zabezpieczenie rury kwarcowej przed wysoką temperaturą poprzez stworzenie zawirowanego, osłonowego strumienia gazu. Trzeci strumień służył jako gaz nośny dla toluenu przechowywanego w szklanej kolbie (3). Kolba znajdowała się w zbiorniku, w którym możliwe było umieszczenie lodu. Temperatura toluenu mierzona była przy pomocy termopary typu K. Wszystkie gazy wprowadzane były do reaktora od góry przy pomocy odpowiednich króćców (4).



Rys. 2. Zdjęcie reaktora podczas pracy z widocznymi generatorami i rurą kwarcową

Stężenie toluenu w gazie było analizowane przy pomocy uprzednio wyskalowanego chromatografu (7). Zastosowano chromatograf HP 6890 z kolumną HP-5 i detektorem płomieniowo jonizacyjnym (FID). Analiza GC wymagała pobieranie próbek przy pomocy strzykawki (6) na wyjściu z reaktora, które następnie wprowadzane były do chromatografu. Próbkę pobierano na wylocie z reaktora za pomocą króćca pobierczego zamontowanego w układzie wylotowym (8) prowadzącym do wyciągu.

### 3. METODYKA BADAŃ

W wielu badaniach dotyczących rozkładu smoły używano toluenu jako substytutu smoły [13,14]. Taki wybór jest uzasadniony przede wszystkim tym, że stwierdzono występowanie toluenu w znaczącym udziale w smołach ze zgazowania [14]. Użycie toluenu zamiast smoły w badaniach upraszcza analizy pomiarowe, pozwalając na bardziej precyzyjną interpretację wyników i porównywanie ich z wynikami badań z innych źródeł. Z wymienionych powodów, w prezentowanych badaniach wybrano toluen jako związek modelowy.

Pierwszym etapem badań było wyznaczenie stężeń toluenu przy różnych temperaturach i różnych przepływach gazu nośnego. We wszystkich próbach strumienie gazu plazmotwórczego i osłonowego wynosiły 15 l/min. Strumień gazu nośnego (F) wynosił 5 bądź 20 l/min. Zwiększenie strumienia gazu nośnego powodowało rozcieńczenie mieszaniny i zmniejszenie stężenia toluenu. Drugim sposobem zmniejszenia zawartości toluenu była zmiana temperatury ciekłego węglowodoru, a tym samym obniżenie prężności par. Pierwszą serię pomiarów wykonano w temperaturze pokojowej – około 20 °C. Drugą serię wykonano w obniżonej temperaturze. Dokonano tego poprzez wprowadzenie kostek lodu do zbiornika, w którym znajdowała się kolba z toluenem. W ten sposób obniżono temperaturę do około 3 °C. Próbkę pobrano przy pomocy strzykawki na wlocie do reaktora i przepuszczono przez chromatograf. Ilość wykonanych prób, w zależności od powtarzalności wyników, wynosiła od dwóch do trzech. Uśrednione wyniki ze skalowania podajnika przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia początkowe toluenu w gazie  $C_0$

t °C	F l/min	$C_0$ ppm	$C_{m,0}$ g/m <sup>3</sup>
20	5	7637	28,84
20	20	4527	17,10
3	5	3272	13,26
3	20	2635	10,68

Próby rozkładu toluenu wykonano przy zastosowaniu dwóch generatorów plazmowych, a więc przy ich łącznej mocy 4 kW<sub>e</sub>. Po „zapaleniu” plazmy w reaktorze rurowym (5) odczekano pewien czas w celu ustabilizowania warunków w reaktorze – wyznacznikiem tego była temperatura na wylocie z reaktora. Po osiągnięciu 100 °C wprowadzano toluen. Po osiągnięciu 150 °C zaczęto dokonywać poboru próbek. Ilość próbek wynosiła od trzech do sześciu w zależności od powtarzalności wyników. Przy każdej zmianie warunków podawania toluenu reaktor uruchamiano na nowo i procedurę przeprowadzano od początku – zapobiegało to ewentualnemu przegrzaniu reaktora. Próbkę pobraną na wylocie z reaktora wprowadzano do chromatografu. Parametry pracy chromatografu (takie same dla badania stężenia początkowego jak i końcowego) ustawione były na temperaturę kolumny wynoszącą 70 °C (izoterma), a czas analizy wynosił 3 min – czas retencji toluenu wynosił 2,310 minuty. Stopień konwersji wyznaczono na podstawie stosunku stężeń początkowych  $C_{m,0}$  i końcowych  $C_m$  zgodnie

z równaniem (1):

$$X = \left( 1 - \frac{C_m}{C_{m,0}} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

#### 4. WYNIKI I WNIOSKI

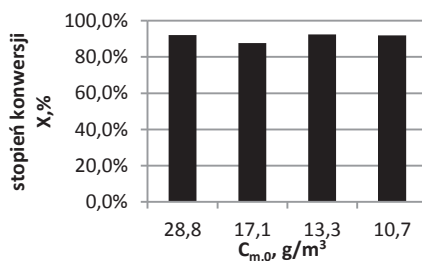
Wyniki pomiarów otrzymane dla procesu rozkładu plazmowego toluenu w reaktorze rurowym przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Stężenie toluenu wraz ze stopniem konwersji ( $X$ ) po przejściu przez reaktor

	C ppm	$C_m$ g/m <sup>3</sup>	X %
20 °C, 5 l/min	598	2,26	92,17
20 °C, 20 l/min	557	2,10	87,70
3 °C, 5 l/min	267	1,01	92,40
3 °C, 20 l/min	228	0,86	91,92

Na podstawie otrzymanych wyników widać, że stężenie toluenu po przejściu przez reaktor plazmowy znacząco malało z poziomu kilkunastu do 2-1 g/m<sup>3</sup>. Świadczy to o dużej skuteczności plazmowego procesu rozkładu toluenu.

Na rysunku 3 przedstawiono zależność stopnia konwersji toluenu  $X$  w od jego stężenia początkowego  $C_{m,0}$  w kondycjonowanym gazie.



Rys. 3. Wpływ stężenia początkowego toluenu na stopień jego plazmowej konwersji

Widać na nim, że stężenie toluenu nie ma wpływu na stopień dekompozycji – niezależnie od stężenia konwersja wynosi około 90%, nie wykazując tendencji wzrostowych czy spadkowych w żadnym kierunku. Pewne niewielkie odstępstwo widoczne jest przy stężeniu 17 g/m<sup>3</sup>, gdzie stopień konwersji wynosi ok. 88% - najprawdopodobniej wynika to z błędów pomiarowych i niedoskonałości metody pomiarowej.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że reaktor dostarcza odpowiednio dużo energii by rozłożyć toluen nawet przy stężeniu blisko 30 g/m<sup>3</sup>, co mieści się w stężeniach odnotowanych w badaniach nad zgazowaniem biomasy (0,5-100 g/m<sup>3</sup>) [1].

Należy również zwrócić uwagę na fakt, iż mimo tego, że efektywność procesu usuwania toluenu jest dość duża, to w celu oczyszczenia gazu w stopniu umożliwiającym

cym zastosowanie go w silnikach czy turbinach (poniżej  $100 \text{ mg/m}^3$ ) wymagana byłaby konwersja na poziomie 99,9% (dla stężenia początkowego  $100 \text{ g/Nm}^3$ ). W dalszych badaniach, w celu sprostania temu wymaganiu, podjęta zostanie próba zwiększenia skuteczności procesu poprzez zwiększenie mocy reaktora, wprowadzenie pary wodnej i zastosowanie złoża katalitycznego w środku reaktora rurowego.

#### LITERATURA

- [1] **Samsudin Anis, Z.A. Zainala:** *Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, 5, 2355-2377, 2011, DOI: 10.1016/j.rser.2011.02.018.
- [2] **Lopamudra Devi Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen:** *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, Biomass and Bioenergy*, Vol. 24, 2, 125-140, 2003, DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [3] **X.T. Li J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, J.R. Kim:** *Biomass gasification in a circulating fluidized bed, Biomass and Bioenergy*, Vol. 26, 2, 171-193, 2004, DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00084-9.
- [4] **Wiebren de Jong Omer Unal, Jans Andries, Klaus R.G. Hein:** *Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning, Biomass and Bioenergy*, Vol. 25, 1, 59-83, 2003, DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00186-1.
- [5] **Bridgwater A. V:** *The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, Fuel*, Vol. 74, 5, 631-653, 1995, DOI: 10.1016/0016-2361(95)00001-L.
- [6] **Peder Brandt, Ulrik Henriksen:** *Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking, 1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain, 5-9.06.2000, 1756-1758.*
- [7] **Ruiqin Zhang Robert C. Brown b, Andrew Suby, Keith Cummer:** *Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, Energy Conversion and Management*, Vol. 45, 7-8, 995-1014, 2004, DOI: 10.1016/j.enconman.2003.08.016.
- [8] **Jumluck Srinakruang, Kazuhiro Sato, Tharapong Vitidsant, Kaoru Fujimoto:** *Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam, Fuel*, Vol. 85, 17-18, 2419-2426, 2006, DOI: 10.1016/j.fuel.2006.04.026.
- [9] **Waclawiak Krzysztof:** *Research area for reactors with electric spark discharge, producing low-temperature plasma for cleaning of gas, Archives of Waste Management and Environmental Protection*, Vol. 16, 1, 69-76, 2014.
- [10] **Pikoń K., Czekalska Z., Stelmach S., Ścierański W.:** *Zastosowanie metod plazmowych do oczyszczania gazu procesowego ze zgazowania biomasy, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Vol. 12, 2, 61-72, 2010.
- [11] **Tiejun Wang, Jie Chang, Xiaoqin Cui, Qi Zhang, Yan Fu.** *Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts, Fuel Processing Technology*, Vol. 87, 5, 421-428, 2006, DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.10.006.
- [12] **Tippayawong N., Inthasan P.:** *Investigation of light tar cracking in a gliding arc plasma system, International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 8, 1, 1-16, 2010, DOI: 10.2202/1542-6580.2181.
- [13] **Kai Tao Naoko Ohta, Guiqing Liu, Yoshiharu Yoneyama, Tiejun Wang, Noritatsu Tsubaki:** *Plasma enhanced catalytic reforming of biomass tar model compound to syngas, Fuel*, Vol. 104, 53-57, 2013, DOI: 10.1016/j.fuel.2010.05.044.
- [14] **Mikhail Granovskii Regan Gerspacher, Todd Pugsley, Francisco Sanchez:** *An effect of tar model compound toluene treatment with high-temperature flames, Fuel*, Vol. 92, 1, 369-372, 2012, DOI: 10.1016/j.fuel.2011.08.004.