

Piotr BABIŃSKI*, Grzegorz ŁABOJKO**

Wykorzystanie wysokotemperaturowej konwersji związków smołowych w procesie oczyszczania surowego gazu ze zgazowania paliw stałych

STRESZCZENIE. Związki smołowe stanowią istotny składnik surowego gazu ze zgazowania paliw stałych. Niestety, w tego rodzaju procesach stanowią one zbędny odpad, który należy poddać utylizacji. Obecnie szeroko stosowane metody niskotemperaturowe oczyszczania surowych gazów ze zgazowania paliw stałych ze związków smołowych polegają na schłodzeniu syngazu i zastosowaniu fizycznych metod wydzielenia związków smołowych. Nowoczesne metody polegają na rozkładzie związków smołowych w surowym gazie ze zgazowania paliw stałych w procesach wysokotemperaturowych. Metody te polegają na termicznym krakingu w środowisku beztlenowym lub utleniającym, jak również katalitycznym reformingu parowym lub autotermicznym związków smołowych zawartych w surowym gazie syntezowym. Jednym z rozwiązań aparaturowych wykorzystywanym w tym celu jest reaktor z porowatą przegrodą. Umożliwia on bezprzeponowe dostarczanie ciepła dla endotermicznych reakcji rozkładu związków smołowych poprzez dystrybucję tlenu przez porowatą przegrodę. Rozwiązanie to zapewnia również zwiększone bezpieczeństwo pracy dzięki obniżeniu ciśnienia parcjalnego tlenu w reaktorze.

W niniejszej publikacji przedstawiono wyniki badań wysokotemperaturowej i tlenowej konwersji modelowych związków smołowych (toluenu, α -metylonaftalenu i ich mieszaniny) w syntetycznym gazie ze zgazowania węgla o składzie 50% CO, 25% H₂, 20% CO₂ i 5% CH₄. Zawartość związku modelowego wynosiła około 15 g/m³, natomiast pary wodnej około 100 g/Nm³ w przeliczeniu na suchy gaz. Badania przeprowadzono w reaktorze z porowatą przegrodą służącą do dystrybucji tlenu we wnętrzu reaktora. Zakres badawczy obejmował

* Mgr inż., ** Dr. inż. – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze; e-mail: pbabinski@ichpw.zabrze.pl, labojko@ichpw.zabrze.pl

temperatury 700–1000°C, czas przebywania reagentów w reaktorze 1,5 s i 3,0 s i dodatek tlenu na poziomie 5, 10 i 20% obj. w stosunku do ilości gazu procesowego. Wykazano, że rozkład związków aromatycznych przebiegał w całym zakresie przyjętych w badaniach parametrów eksperymentalnych osiągając stopnie ubytku związków aromatycznych ponad 50% dla temperatury 1000°C.

SŁOWA KLUCZOWE: konwersja związków smołowych, gaz ze zgazowania węgla, reaktor z porowatą przegrodą

Wprowadzenie

Procesy usuwania składników smołowych z gazów procesowych dzielą się na dwie główne metody: niskotemperaturowej oraz wysokotemperaturowej konwersji. Procesy niskotemperaturowe są szeroko stosowane w przemyśle i polegają na schłodzeniu gazu procesowego i wymywaniu smół w skruberze wodnym bądź z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych (Parekh 1982). Procesy te generują duże ilości ścieków, przez co są uciążliwe dla środowiska naturalnego jak również mało efektywne. Ponadto w celu dokładnego usunięcia smół stosuje się filtry ze złożem stałym, np. węglem lub koksem aktywnym, które adsorbują pozostałości kondensujących składników lub wykorzystuje się w tym celu elektrofiltry. Wydzielone z gazu substancje smoliste w większości procesów traktowane są jako odpad. W przypadku projektowania procesów ich utylizacji – jak na przykład spalarnie czy oczyszczalnie ścieków – konieczne jest oznaczenie ich składu pod kątem zawartości związków o dużej toksyczności.

1. Rodzaje smół i metody wysokotemperaturowego oczyszczania surowego gazu ze zgazowania paliw stałych

Definicja smoły jest pojęciem dosyć szerokim i przede wszystkim określa się ją jako mieszaninę węglowodorów głównie aromatycznych o masie molowej przekraczającej 60 g/mol, zawierających od pojedynczego do wielokrotnych (skondensowanych) pierścieni (Devi 2005). Pojęciem tym określa się wszelkie ciekłe produkty uboczne z procesów pirolizy i zgazowania paliw stałych (węgla, biomasy i odpadów) (Milne i Evans 1998). Produkty te różnią się składem i w konsekwencji właściwościami fizycznymi i chemicznymi w zależności od pochodzenia.

Klasyfikacja według ECN TNO UT bazująca na rozpuszczalności i intensywności kondensacji dzieli smoły na pięć grup – scharakteryzowanych w tabeli 1.

TABELA 1. Klasyfikacja smół według ECN TNO UT

TABLE 1. Classification of tars according to ECN TNO UT

Lp.	Nazwa grupy	Właściwości	Reprezentanci
1.	Niewykrywalne na GC	bardzo ciężkie smoły, nie wykrywalne metodą GC	brak
2.	Heterocykliczne	zawierające heteroatomy, rozpuszczalne w wodzie	benzonieryl, fenol, chinolina
3.	Lekkie aromaty	lekkie węglowodory jednopierścieniowe	toluen, etylobenzen, ksyleny, styren
4.	Lekkie poliaromaty	dwu lub trój pierścieniowe, kondensujące w niskich temperaturach nawet w niskich stężeniach	naftalen, inden, metylonaftaleny, acenaftylen, fluoren, fenantren
5.	Ciężkie poliaromaty	powyżej trzech pierścieni, kondensujące w wysokich temperaturach w małych stężeniach	fluoranten, piren, chryzen, trifenylen benzopireny, benzofluoranteny, benzoftenantreny

Źródło: Devi 2005

Badania porównawcze przeprowadzone przez Pindoria i wsp. (Pindoria i in. 1997) na temat smół o różnym pochodzeniu wykazały znaczne różnice w ich właściwościach. W badaniach opierano się na trzech rodzajach smół: ze zgazowania węgla, smoły koksowniczej i pozostałości po destylacji ciężkich olejów. Wykazano, iż smoła ze zgazowania węgla zawiera stosunkowo dużą zawartość frakcji wrzającej powyżej 400°C (>60%) czyli ciężkich poliaromatów, które z większą wydajnością wytwarzają się w ostrzejszych warunkach zgazowania węgla. Ponadto obecne jest w smole do 9% sadzy. Analiza spektroskopii fluorescencyjnej wykazała silnie zdealkilowaną formę związków aromatycznych (>90% węgla aromatycznego, >85% wodoru aromatycznego). Dla porównania wartości te dla smoły koksowniczej są o około 50% niższe. Różnice te są przede wszystkim wynikiem czasu przebywania, który dla zgazowania węgla jest stosunkowo krótki, przez co skondensowane struktury aromatyczne nie ulegają rozkładowi. Przeciwnie, w procesie koksowania węgla ze względu na długi czas przebywania następują wtórne reakcje rozkładu związków smołowych, przez co zwiększa się wydajność składników o mniejszej masie molowej. Wynika z tego, iż smoła ze zgazowania węgla jest mieszaniną głównie wysoce skondensowanych węglowodorów poliaromatycznych, mających wysoką tendencję do intensywnego odkładania się w rurociągach nawet w podwyższonych temperaturach, a w złożach katalitycznych reaktorów łatwo prowadząc do wydzielania się znacznych ilości depozytu węglowego.

Stosowane obecnie metody usuwania produktów smołowych z surowego gazu ze zgazowania węgla polegają na ich wymywaniu w skruberach wodnych i/lub Venturiego (Parekh 1982). W procesie zgazowania węgla metodą Lurgi, w którym wytwarza się stosunkowo największa ilość smół oczyszczanie gazu ze zgazowania jest operacją skomplikowaną, generującą duże ilości ścieków i stosunkowo duży strumień smoły, która zazwyczaj zwracana jest do reaktora zgazowania.

Nie bez powodu zainteresowanie badaczy w ostatnich latach skupia się na procesach wysokotemperaturowej konwersji produktów smołowych jako efektywnej metody oczyszczania gazu procesowego. Dotyczy to nie tylko oczyszczania gazu ze zgazowania węgla, ale również gazu koksowniczego i biogazu (Karcz 2009; Strugała i in. 2011). Wśród metod wysokotemperaturowych można wymienić:

- a) pirolizę surowego gazu,
- b) reforming parowy węglowodorów (*Steam Reforming* – SMR),
- c) reforming autotermiczny (*Autothermal Reforming* – ATR),
- d) częściowe utlenienie (*Partial Oxidation* – POX).

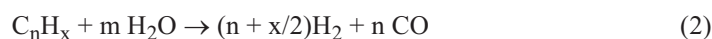
Procesy wysokotemperaturowego oczyszczania surowego gazu można prowadzić niekatalitycznie (Jess 1996) w temperaturze do 1400°C lub katalitycznie w niższej temperaturze (600–900°C) (Devi 2005; Jess 1996; Kijeński, Ściażko, red. 2010). Procesy katalityczne są powszechnie stosowane w przemyśle jako metody produkcji gazu syntezowego z gazu ziemnego bądź lekkich węglowodorów, nie służą jednak do oczyszczania strumieni gazów (Grzywa, Molenda, red. 1995). Ze względu na właściwości surowego gazu ze zgazowania węgla (zawartość związków siarki) zastosowanie katalizatorów jest ograniczone ze względu na szybką ich dezaktywację.

Podczas konwersji produktów smołowych następuje szereg reakcji chemicznych pomiędzy wszystkimi składnikami gazu. Główne reakcje można zapisać za pomocą poniższych schematów (Devi 2005; Jess 1996):

✧ kraking termiczny



✧ reforming parowy



✧ suchy reforming

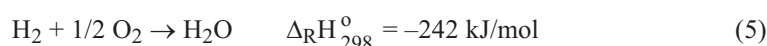


✧ tworzenie sadzy



(C_nH_x reprezentuje smoły, natomiast C_mH_y węglowodory o mniejszej liczbie atomów węgla w strukturze niż C_nH_x).

Wszystkie wymienione reakcje są endotermiczne i wymagają tym samym dostarczenia energii do układu reakcyjnego. Zapotrzebowanie na energię może zostać uzyskane za pomocą reakcji egzotermicznych spalania oraz półspalania:



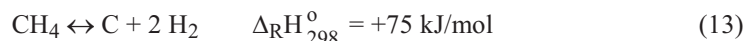
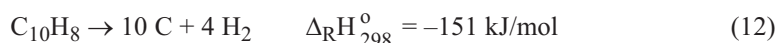


Oczywiście przebiegać mogą wszelkie reakcje będące kombinacją całkowitego oraz częściowego utleniania.

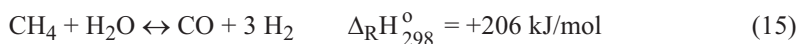
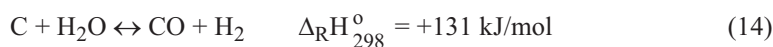
W strumieniu surowego gazu ze zgazowania węgla stężenie wodoru jest bardzo wysokie. Węglowodory, które nie przereagowały z tlenem, mogą ulegać min. reakcjom hydrokrakingu (Jess 1996):



bądź ulegać reakcjom z odszczepieniem wodoru i wytworzeniem wysokocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych, aż do sadzy (dla uproszczenia przedstawione jako „C”):



Powstała w wyniku tych reakcji sadza lub utworzone produkty organiczne mogą ulegać zgazowaniu za pomocą pary wodnej, która w surowym gazie ze zgazowania znajduje się w znacznych ilościach.



Z powyższych rozważań wynika, iż w układzie reakcyjnym zachodzi skomplikowana równowaga pomiędzy reagentami. Reakcje mogą przebiegać w różnych kierunkach lub według różnych mechanizmów.

Prowadzenie procesu niekatalitycznej konwersji przebiega w wysokich temperaturach (do 1400°C), co wiąże się z dostarczeniem określonej energii potrzebnej do przeprowadzenia żądanych reakcji. Typowym rozwiązaniem procesowym jest przeponowe dostarczanie ciepła potrzebnego do przeprowadzenia endotermicznych reakcji krakingu i reformingu.

Logicznym w tym przypadku wydaje się zastosowanie częściowego utleniania (POX – *Partial Oxidation*) produktów smołowych i gazu procesowego w celu zaspokojenia potrzeby energetycznej endotermicznych reakcji konwersji produktów smolistych z H_2O i CO_2 . Podczas półspalania składników gazowych następuje wydzielanie ciepła i jego bezprzeponowe dostarczenie do układu (Jess 1996).

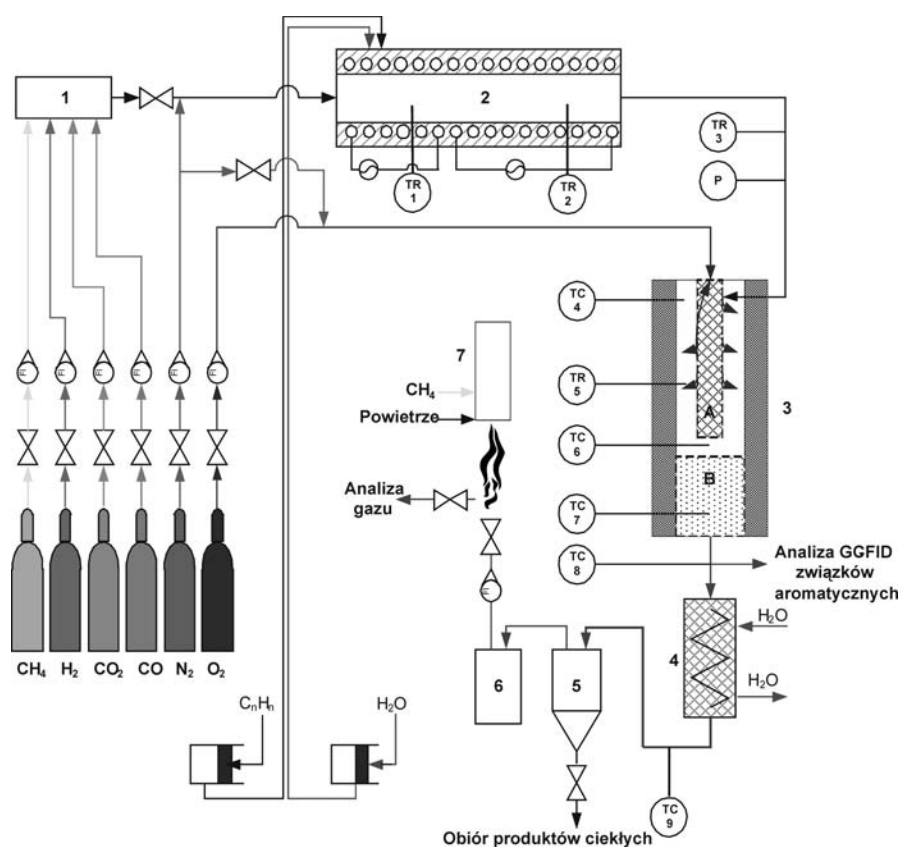
Jednym z nowoczesnych rozwiązań bezprzeponowego dostarczania ciepła do układu reakcyjnego jest zastosowanie reaktora z porowatą przegrodą. Porowata przegroda w formie filtra ceramicznego jest dystrybutorem tlenu we wnętrzu reaktora, dzięki czemu półspalanie związków smołowych i składników gazu następuje tylko przy jej powierzchni. Rozwiązanie to zapewnia zwiększenie bezpieczeństwa pracy reaktora poprzez obniżenie ciśnienia parcjalnego tlenu do wartości leżących poniżej dolnej granicy wybuchowości składników palnych gazu procesowego. Ponadto dzięki temu rozwiązaniu intensyfikuje się reakcje półspalania na niekorzyść reakcji całkowitego spalania, jak również minimalizuje gradient temperatury w reaktorze i możliwość lokalnego przegrzania gazu.

2. Opis metodyki badawczej

Schemat technologiczno-pomiarowy stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 1, natomiast na rysunku 2 przedstawiono stanowisko do badania procesu wysokotemperaturowej konwersji związków smołowych w modelowym gazie ze zgazowania węgla. Gaz o ustalonym składzie komponowany był poprzez ustalenie odpowiednich przepływów gazów za pomocą masowych regulatorów przepływu, natomiast woda i związki modelowe dozowane były za pomocą wysokosprawnych pomp cieczowych firmy Knauer. Odpowiednia regulacja w szerokim zakresie pozwala skomponować mieszaninę gazową imitującą swoim składem surowy gaz ze zgazowania węgla.

Podstawowym elementem stanowiska jest reaktor konwersji (3), w którym zachodzą reakcje częściowego utlenienia gazu procesowego ze zgazowania węgla i konwersji związków smołowych. Reaktor wyposażony jest w elektryczny piec oporowy do regulacji jego temperatury oraz iskrownik do zapłonu – zainicjowania reakcji. Do reaktora (3) poprzez porowatą przegrodę (A) wprowadzany jest tlen z butli, a jego przepływ regulowany jest za pomocą masowego regulatora przepływu. Tlen przenika przez porowaty wkład na zewnątrz do przestrzeni z gazem, wchodząc z nim w reakcję częściowego spalania, co objawia się wzrostem temperatury reakcji. W wyniku przepływu gazów przez wypełnienie reaktora następuje wymieszanie poprzeczne reagentów, co zwiększa wydajność reakcji. Reakcja utlenienia zachodzi lokalnie, przy powierzchni zewnętrznej membrany.

Gaz poprocesowy jest kierowany do chłodnicy (4) typu rura (wężownica) w rurze, zasilanej zimną wodą wprowadzaną przewodem, a jej przepływ regulowany jest za pomocą rotametri. W celach kontrolnych na wlocie gazu do chłodnicy oraz na obu wylotach (gazu i wody) zainstalowane są punkty pomiaru temperatury. Ochłodzony gaz kierowany jest poprzez separator (5), płuczkę (6) do pochodni (7) w celu jego spalania. Na przewodzie



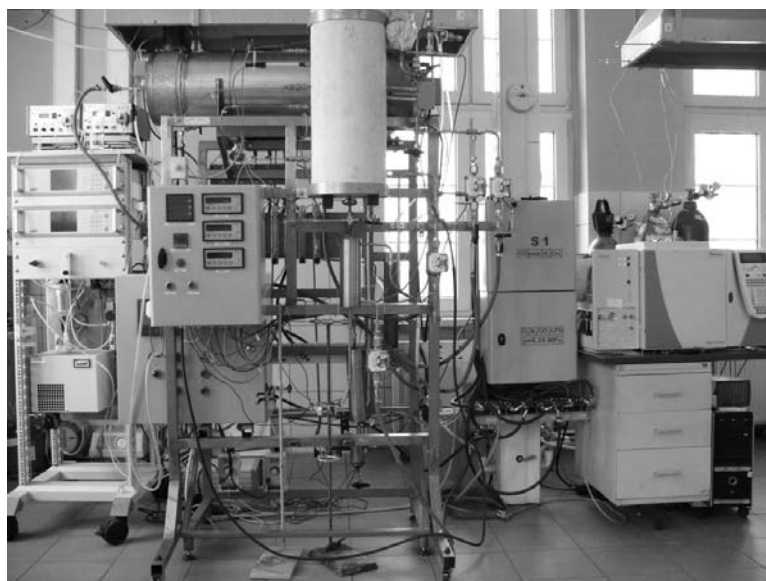
Rys. 1. Schemat ideowy stanowiska doświadczalnego do badań wysokotemperaturowego rozkładu produktów smołowych zawartych w gazie ze zgazowania węgla

1 – mieszalnik gazu, 2 – przegrzewacz gazu, 3 – reaktor konwersji, 4 – chłodnica wodna, 5 – odbieralnik kondensatu, 6 – płuczka, 7 – pochodnia;
A – porowata przegroda ceramiczna, B – wypełnienie z kul wysokoglinowych

Fig. 1. Scheme of laboratory stand for high-temperature tar compound's decomposition
1 – gas mixer, 2 – preheater, 3 – reactor, 4 – cooler, 5 – condenser, 6 – scrubber, 7 – burner;
A – porous barrier, B – bed of Al_2O_3 pellets

odprowadzającym gaz poprocesowy do pochodni zainstalowany jest miechowy licznik gazu, króciec z zaworem do poboru próbki gazu do analizy *on-line* za pomocą analizatorów gazu firmy SICK (analiza H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , O_2), oraz punkt poboru próbki gazowej do analizy GC w celu dokładnego oznaczenia składników gazowych. Za reaktorem (przed chłodnicą) znajduje się punkt poboru próbek gazowych do analizy zawartości związków aromatycznych w gazie poprocesowym.

Jako matrycę gazową zastosowano w badaniach gaz modelowy o składzie (50% CO , 25% H_2 , 20% CO_2 , 5% CH_4), oraz związki modelowe: toluen, α -metylnaftalen i mieszaninę toluenu i α -metylnaftalenu w stosunku masowym 2/1. Powszechnie stosowanymi w pracach badawczych związkami modelowymi są: benzen, toluen, których pojedynczy



Rys. 2. Stanowisko do badania procesu wysokotemperaturowej konwersji związków smołowych w modelowym gazie ze zgazowania węgla

Fig. 2. Laboratory stand for high-temperature tar compound's decomposition

pierścień aromatyczny jest najbardziej stabilną strukturą aromatyczną, oraz naftalen i α -metylnaftalen będące przedstawicielami wielopierścieniowych smół. Do celów badawczych wykorzystano toluen, który w przeciwieństwie do benzenu nie wykazuje właściwości rakotwórczych oraz α -metylnaftalen, który w warunkach normalnych jest substancją ciekłą, co w odróżnieniu od naftalenu pozwalało na jego bezproblemowe dozowanie do układu reakcyjnego. Przepływ związku modelowego i wody był ustalany tak, aby stężenie pary wodnej wynosiło około 100 g/m^3 gazu, natomiast stężenie związku modelowego około 10 g/m^3 .

Wyniki badań

W celu ilościowego i jakościowego oznaczenia procesu konwersji związków modelowych wprowadzono następującą zależność – stopień ubytku związków aromatycznych w gazie procesowym:

$$\eta = \frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} \cdot 100\% \quad (16)$$

gdzie: c_i^0 – stężenie związku modelowego w gazie surowym [g/m^3 suchego gazu],

c_i – stężenie wszystkich produktów aromatycznych po procesie konwersji [g/m³ suchego gazu po konwersji].

Natomiast stężenia poszczególnych składników obliczono z następujących zależności:

$$c_i^0 = \frac{\dot{m}_i^0}{\dot{V}_g^0} \quad (17)$$

$$c = \frac{\sum \dot{m}_i}{\dot{V}_g} \quad (18)$$

gdzie: \dot{m}_i^0 – masowy strumień wlotowy danego związku aromatycznego i [g/s],

\dot{m}_i – masowy strumień wlotowy danego związku aromatycznego i [g/s],

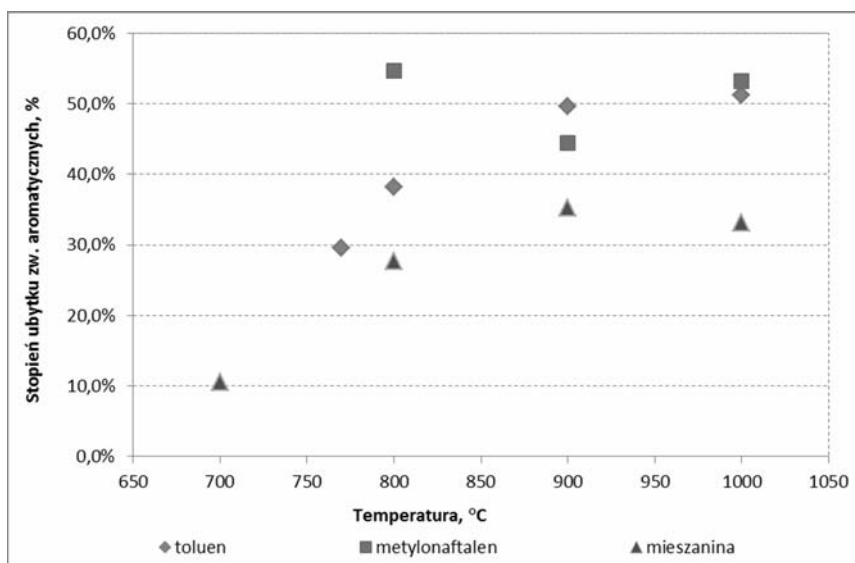
\dot{V}_g – strumień objętościowy wylotowego gazu suchego [dm³/s],

\dot{V}_g^0 – strumień objętościowy wlotowego gazu suchego [dm³/s].

Wykonane obliczenia wykazały, iż każdy ze związków modelowych ulegał rozkładowi w w/w warunkach. Produktami rozkładu danego związku modelowego były produkty gazowe i m.in. związki aromatyczne o niższej masie molowej. W przypadku toluenu był to benzen, natomiast w przypadku α -metylnaftalenu były to: naftalen, toluen, benzen i inne jednopierścieniowe związki aromatyczne, które występowały w niewielkim stężeniu, często poniżej progu oznaczalności.

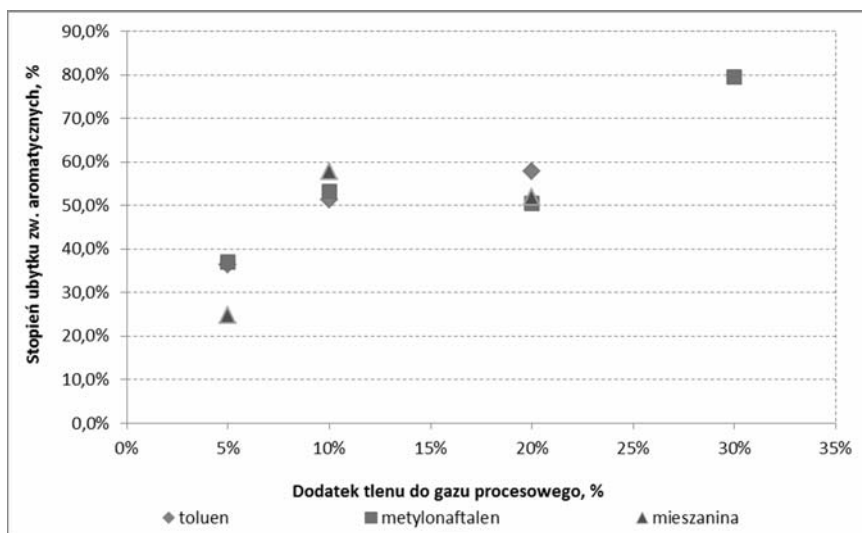
Na rysunku 3 przedstawiono zależność stopnia ubytku związków aromatycznych w funkcji temperatury procesu. Jak można zauważyć, wzrost temperatury powoduje zwiększenie stopnia rozkładu toluenu jak i mieszaniny α -metylnaftalenu i toluenu. Natomiast w przypadku α -metylnaftalenu zależność temperaturowa dla konwersji α -metylnaftalenu nie jest tak oczywista jak dla konwersji toluenu. Nie obserwuje się wyraźnego wzrostu stopnia ubytku związków aromatycznych, a nawet obecne jest minimum w temperaturze 900°C. Nie zmienia to faktu, że w temperaturze 1000°C stopień ubytku związków aromatycznych dla konwersji toluenu i α -metylnaftalenu jest zbliżony i wynosi około 52%. W przypadku konwersji mieszaniny toluenu i α -metylnaftalenu można zaobserwować niższe stopnie redukcji związków aromatycznych niż w przypadku eksperymentów prowadzonych z użyciem toluenu i α -metylnaftalenu osobno.

Rysunek 4 przedstawia zależność stopnia rozkładu aromatów w funkcji dodatku tlenu do układu reakcyjnego. Zwiększenie dodatku tlenu do gazu reakcyjnego powoduje znaczny wzrost stopnia ubytku związków aromatycznych z około 38% do około 53% dla procesów z zastosowaniem toluenu i α -metylnaftalenu osobno. Natomiast dla mieszaniny obu związków dla procesu z 5% dodatkiem O₂ obserwuje się niższy stopień ubytku aromatów, jednak



Rys. 3. Wykres zależności stopnia ubytku związków aromatycznych w funkcji temperatury dla toluenu, α -metylnaftalenu i mieszaniny toluenu i α -metylnaftalenu w stosunku masowym 2/1 jako związków modelowych (dodatek O_2 – 10%, czas przebywania – 3,0 s)

Fig. 3. Plot of aromatics' decomposition rate by temperature function for toluene, α -methylnaphtalene and their mixture 2/1 by weight (O_2 addition – 10%, residence time – 3.0 s)



Rys. 4. Wykres zależności stopnia ubytku związków aromatycznych w funkcji dodatku O_2 dla toluenu, α -metylnaftalenu i mieszaniny toluenu i α -metylnaftalenu w stosunku masowym 2/1 jako związków modelowych (temperatura – 1000°C, czas przebywania – 3,0 s)

Fig. 3. Plot of aromatics' decomposition rate by O_2 addition function for toluene, α -methylnaphtalene and their mixture 2/1 by weight (temperature – 1000°C, residence time – 3.0 s)

po zwiększeniu dodatku O₂ do poziomu 10% stopień ubytku związków aromatycznych jest na poziomie około 58%. W zakresie dodatku tlenu 10% i 20% można stwierdzić, iż stopień ubytku związków aromatycznych zasadniczo się nie zmienia. Dla testu przeprowadzonego z użyciem α -metylnaftalenu i z zastosowaniem dodatku tlenu na poziomie 30% ubytek związków aromatycznych dochodzi do poziomu 80%. Należy zaznaczyć, że w związku z tak znacznym dodatkiem tlenu do gazu procesowego temperatura w reaktorze wzrosła do 1185°C, a w kolejnej strefie reaktora wyniosła nawet 1258°C. Nie można więc w tym wypadku jednoznacznie stwierdzić, czy tak znaczny wzrost konwersji (o ok. 26%) był spowodowany dodatkiem tlenu do mieszaniny reakcyjnej, czy tylko wynikał z bardzo wysokiej temperatury w reaktorze. Można przypuszczać, że efekt ten jest wynikiem jednoczesnego wpływu temperatury i ilości dodanego tlenu.

Zwiększanie dodatku tlenu do gazu procesowego wiąże się z intensyfikacją procesu spalania składników gazowych. Wpływa to na obniżenie zawartości składników palnych w gazie po konwersji, a co za tym idzie na obniżenie wartości opałowej gazu. Ze względu na energetyczne wykorzystanie gazu ze zgazowania węgla, jest to istotny parametr procesu konwersji składników smołowych w surowym gazie ze zgazowania węgla.

W tabeli 2 przedstawiono wpływ czasu przebywania na stopień redukcji ubytku związków aromatycznych.

Jak wynika z tabeli 2, zmniejszenie czasu przebywania gazu w reaktorze zasadniczo nie wpływa na stopień redukcji toluenu i α -metylnaftalenu. Natomiast w przypadku zastosowania mieszaniny toluenu i α -metylnaftalenu można zaobserwować wzrost stopnia redukcji związków aromatycznych przy zmniejszeniu czasu przebywania w reaktorze.

Bardzo istotnym elementem analizy jest jednoznaczny wpływ ilości dodawanego tlenu na zawartość składników palnych w gazie modelowym. W każdym przypadku zwiększenia ilości utleniacza obserwuje się obniżenie zawartości składników palnych, przy czym wpływ ten jest niezwykle istotny w przypadku wodoru, gdzie dla 10% dodatku tlenu obserwujemy około 3% spadek stężenia H₂, jednak dalsze zwiększenie dodatku tlenu powoduje spadek stężenia o około 10% (20% dodatek O₂) i około 14% (30% dodatek O₂), a stężenie CO₂ w tym przypadku osiąga poziom około 60%. Głównym ograniczeniem w przypadku

TABELA 2. Wpływ czasu przebywania na stopień redukcji związków aromatycznych (dodatek O₂ – 10%, temperatura – 1000°C)

TABLE 2. Comparison of aromatics' decomposition rate in a different residence time (temperature – 1000°C, O₂ addition – 10%)

	Toluen		Metylnaftalen		Mieszanina	
	3,00	1,50	3,0	1,50	3,00	1,50
Czas przebywania [s]	3,00	1,50	3,0	1,50	3,00	1,50
Stężenie toluenu [g/m ³]	15,2	14,15	20,4	10,20	7,20	18,20
Stężenie aromatów [g/m ³]	7,41	6,75	8,78	4,43	4,82	7,66
Stopień redukcji związków aromatycznych [%]	51,3	52,3	56,9	56,50	33,10	57,90

stosowania wysokotemperaturowej konwersji związków smołowych jest zminimalizowanie niekorzystnego spalania gazu procesowego. Z drugiej jednak strony, O_2 jest czynnikiem utleniającym również związki smołowe. Dlatego też ilość dodanego tlenu musi być kompromisem pomiędzy zadowalającym stopniem usunięcia związków smołowych i zminimalizowaniem efektu spalania składników palnych gazu procesowego.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wzrost ilości utleniacza oraz zmniejszenie czasu przebywania reagentów w reaktorze wpływa korzystnie na konwersję toluenu i α -metylonafalenu. Jednym z ważnych produktów rozkładu toluenu jest benzen. Krótszy czas przebywania nie wpływa znacząco na skład matrycy gazowej, jak również na stopień ubytku aromatów. Wzrost ilości utleniacza powoduje zmniejszenie udziału gazów palnych na korzyść ditlenku węgla w gazie po konwersji. Zwiększenie temperatury procesu konwersji powoduje zwiększenie stopnia konwersji związku modelowego. Stopień ubytku związków aromatycznych jest kombinacją wpływu temperatury i ilości dodanego tlenu do układu reakcyjnego.

Zastosowanie wysokotemperaturowego rozkładu związków smołowych jest potencjalnie atrakcyjną metodą ich usuwania z surowego gazu ze zgazowania węgla i innych paliw stałych. W zakresie temperaturowym prowadzenia eksperymentów wykazano stopnie ubytku związków aromatycznych wynoszące ponad 50%. Wydaje się, że zwiększenie temperatury procesu mogłoby podwyższyć stopień rozkładu związków aromatycznych, co jednak wiąże się również ze zwiększeniem dodatku tlenu do gazu procesowego. Z drugiej jednak strony w warunkach rzeczywistych gaz opuszczający reaktor zgazowania może mieć temperaturę rzędu 700–900°C (w eksperymentach do reaktora konwersji kierowano gaz o temperaturze ok. 300°C), co zdecydowanie obniżyłoby zużycie tlenu w procesie i jednocześnie umożliwiło pracę układu w wyższych temperaturach, w których uzyskiwane stopnie ubytku aromatów mogą być wyższe niż dla zakresu do 1000°C.

Praca wykonana w ramach Zadania Badawczego nr 3 finansowanego przez NCBiR na podstawie Umowy nr SP/E/3/7708/10

Literatura

- DEVI L., 2005 – Catalytic removal of biomass tars; Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers PhD. University of Eindhoven.
- GRZYWA E., MOLEND A. J., 1995 – Technologia podstawowych syntez organicznych. WNT, Warszawa.
- JESS A., 1996 – Thermische und katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffe in wasserstoff – und wasserdampfreicher Atmosphäre – Eine Modelluntersuchung zur Erzeugung von Reduktionsgas aus Kokofenrohgas. Habilitation Thesis, University of Karlsruhe.

- KARCZ A., 2009 – Gaz koksowniczy jako surowiec do produkcji wodoru. *Polityka Energetyczna* t. 12, 111–117.
- KIJEŃSKI, ŚCIAŻKO, red. 2010 – ŁAMACZ A., KRZTOŃ A., MARIADASSOU G.D., 2010 – Katalityczny reforming aerozoli smołowych zawartych w gazach surowych ze zgazowania i hydrozgazowania węgla. „Studium koncepcyjne wybranych technologii, perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla – osiągnięcia i kierunki badawcze” Tom 1 „Zgazowanie węgla” pod redakcją J. Kijeńskiego i M. Ściażko, Zabrze 2010, Wydawnictwo IChPW.
- MILNE T.A., EVANS R.J., 1998 – Biomass gasifier “Tars”: Their Nature. Formation and Conversion, NREL/TP-570-25357.
- PAREKH R.D., 1982 – Handbook of gasifiers and gas treatment. National Technical Information Service, Springfield.
- PINDORIA i in. 1997 – PINDORIA R.V., MEGARTIS A., CHATZKIS I.N., VASANTHAKUMAR L.S., ZHANG S.F., LAZARO M.J., HEROD A.A., GARCIA X.A., GORDON A.L., KANDIYOTI R., 1997 – Structural characterization of tar from a coal gasification plant. *Fuel*, 76, no. 2, 101–113.
- STRUGAŁA i in. 2011 – STRUGAŁA A., CZAPLINKA-KOLARZ K., ŚCIEŻKO M., 2011 – Projekty nowych technologii zgazowania węgla powstające w ramach Programu Strategicznego NCBiR. *Polityka Energetyczna* t. 14, s. 375–390.

Piotr BABIŃSKI, Grzegorz ŁABOJKO

Application of a high-temperature process in a raw syngas tar compound's decomposition

Abstract

Tar compounds are important components of the raw gas from the gasification of solid fuels. Unfortunately, in these kinds of processes, they represent unnecessary wastes which must be removed. The widely used method for low-temperature purification of gases from the gasification of solid fuels from tar compounds consists of syngas cooling and the use of physical methods of separating tar compounds. Modern methods consist of the decomposition of tar compounds in high temperature processes. These methods utilize thermal cracking in the absence of oxygen or oxidizing atmosphere, as well as catalytic steam or autothermal reforming of tar compounds contained in the raw synthesis gas. One apparatus which could be used as a solution for this purpose is a reactor with a porous barrier. It provides heat for the endothermic tars' decomposition reactions through the distribution of oxygen through a porous barrier. This solution also provides increased safety by reducing the partial pressure of oxygen in the reactor.

This publication presents the results of high temperature and oxygen conversion of tar model compounds (toluene, α -methyl-naphthalene, and their mixtures) in a model gas from coal gasification consisting of 50% CO, 25% H₂, 20% CO₂, and 5% CH₄. The content of the model compound was about 15 g/m³ and steam about 100 g/Nm³ in terms of dry gas. The experiments were conducted

in a reactor with a porous barrier used to distribute the O₂ within the interior of the reactor. Research covered a temperature range of 700–1000 °C, residence time of reactants in the reactor, 1.5 s and 3.0 s, and the addition of oxygen at 5, 10, and 20% vol. relative to the amount of process gas. The experiments have shown the increment of aromatic compounds' decomposition rates according to increases in temperature reaching levels of loss of aromatic compounds of over 50% for 1000°C. The experiments conducted at the same temperature level (1000°C) and the same residence time (3.0 s) have shown decomposition intensification of aromatics with an increase in oxygen addition.

KEY WORDS: conversion of tars, syngas from coal, reactor with porous barrier