

Adam Smoliński\*, Natalia Howaniec\*

## BADANIA PROCESU ZGAZOWANIA WĘGLA KAMIENNEGO W OBECNOŚCI $K_2CO_3$

### Streszczenie

Technologie zgazowania węgla są technologiami dojrzałymi, które znajdują zastosowanie w przemyśle. W dalszym ciągu prowadzone są jednak prace nad rozwojem nowych i doskonaleniem już istniejących rozwiązań technologicznych w tym zakresie. Liczne prace badawcze poświęcono zastosowaniu katalizatorów w omawianym procesie. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesu zgazowania parą wodną węgla z dodatkiem  $K_2CO_3$  jako katalizatora procesu w laboratoryjnej instalacji z reaktorem ze złożem stałym. Badaniom poddano węgiel pochodzący z kopalni „Szczygłowice” z pokładu 405/1. Przeprowadzono dwie serie eksperymentów. W pierwszej z nich zgazowywano węgiel bez dodatku katalizatora w temperaturze 700, 800 i 900°C. Objętość produkowanego gazu w temperaturze 900°C była około 20% większa, niż objętość gazu otrzymanego w procesie zgazowania w temperaturze 700°C. W drugiej serii eksperymentów węgiel zgazowywano z dodatkiem 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 i 22,5% wag.  $K_2CO_3$  w temperaturze 700°C. Przy zastosowaniu powyżej 10% wag.  $K_2CO_3$  zaobserwowano wzrost ilości produkowanego gazu w procesie oraz zmiany w jego składzie. Jako optymalną ilość katalizatora określono 15% wag.  $K_2CO_3$ , dla którego otrzymano objętość gazu, porównywalną z objętością uzyskaną w temperaturze 900°C bez dodatku katalizatora.

### Investigations into the hard coal gasification process in the presence of $K_2CO_3$

#### Abstract

Coal gasification technologies are commercially proven. Nevertheless, the development of new and improvement of the existing technological solutions in the field are still of research interests. Numerous research works have been devoted to the application of catalysts in the process concerned. In the presented work the experimental results of steam gasification of coal with  $K_2CO_3$  as a catalyst in a laboratory scale fixed-bed reactor are presented. In the experiments coal from coal seam no 405/1 of “Szczygłowice” coal mine was used. Two series of experiments were performed. In the first one coal was gasified with steam without addition of the catalyst at the temperature of 700, 800 and 900°C. The volume of gas produced at 900°C was approximately of 20% higher than the volume obtained at 700°C. In the second series of experiments coal was gasified with 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 and 22.5% w/w of  $K_2CO_3$  at 700°C. Addition of over 10% w/w of  $K_2CO_3$  resulted in increase in product gas volume and changes in its composition. The optimum amount of the catalyst was determined to be 15% w/w of  $K_2CO_3$ , for which gas volume, comparable with the one generated at 900°C without catalyst, was obtained.

## 1. WPROWADZENIE

Węgiel stanowi obecnie podstawę bezpieczeństwa energetycznego świata. Jego zasoby szacuje się na około 120 lat, przy zasobach gazu ziemnego na poziomie około 63 lat i ropy naftowej 46 lat (BP 2010). Ponad 40% światowej oraz około 95% produkcji energii elektrycznej w Polsce jest opartej na węglu. Przewiduje się 87% wzrost światowo-

---

\* Główny Instytut Górnictwa

wej produkcji energii elektrycznej w latach 2006–2030, ze stałym udziałem węgla w bazie surowcowej na poziomie około 40% (U.S. EIA 2010). Procesy termochemicznej konwersji węgla wiążą się jednak z emisją zanieczyszczeń, takich jak: CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> oraz pyłów. W celu minimalizacji negatywnego oddziaływania na środowisko procesów przetwórstwa węgla do celów energetycznych promuje się rozwijanie i wdrażanie czystych technologii węglowych, w tym technologii zgazowania, również zgazowania podziemnego (Stańczyk i in. 2010, 2011), charakteryzujących się wyższą sprawnością i niższymi emisjami zanieczyszczeń w porównaniu z technologiami spalania.

Na świecie działają obecnie 144 instalacje zgazowania, o łącznej mocy cieplnej gazu syntezowego 71 tys. MWt. Ocenia się, że do 2016 r. łączna moc instalacji wzrośnie do 122 tys. MWt, czemu będzie towarzyszyć wzrost udziału mocy produkowanej w oparciu o węgiel (z obecnych 51 do 62%), przy utrzymaniu mocy produkowanej w oparciu o biomasę i odpady na poziomie poniżej 1% (NETL 2010). Jednocześnie produkcja, składowanie i transport wodoru, jako nowoczesnego, przyjaznego środowisku nośnika energii, stanowią obecnie przedmiot priorytetowych prac badawczo-rozwojowych zarówno w UE, jak i na świecie, np. w USA. W związku z powyższym zasadne jest prowadzenie również w Polsce badań nad procesem zgazowania węgla oraz jego optymalizacji z zastosowaniem katalizatorów, w celu produkcji gazu bogatego w wodór. Wdrożenie technologii umożliwiłoby zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego kraju w oparciu o własne surowce z zastosowaniem zrównoważonych systemów energetycznych. Wpisałoby się to także w prace nad rozwojem światowej gospodarki wodorowej. Dostępne są liczne prace badawcze poświęcone zgazowaniu węgla, w tym zgazowaniu z zastosowaniem katalizatorów, umożliwiających między innymi prowadzenie procesu w niższej temperaturze, przy zachowaniu lub zwiększeniu stopnia konwersji węgla, wzroście reaktywności karbonizatów węglowych, której wartość stanowi istotną informację na temat możliwości zastosowania paliwa w danym procesie (Smoliński 2007, 2008, 2010, 2011; Sharma, Takanohashi, Saito 2008), zwiększeniu wydajności procesu i optymalizacji składu gazu, zależnie od wymogów związanych z jego zastosowaniem. Wśród badanych substancji i związków o działaniu katalitycznym w procesie zgazowania węgla do gazu bogatego w wodór można wymienić metale alkaliczne (Hauserman 1994; Timpe i in. 1997), związki żelaza (Ohtsuka, Asami 1997; Timpe i in. 1997; Yu i in. 2006), niklu (Timpe i in. 1997) lub wapnia (Ohtsuka, Asami 1997; Lin i in. 2002a, 2002b, 2005, 2006; Mondal i in. 2005). Związki potasu były wcześniej badane w aspekcie zastosowania w procesie katalitycznego zgazowania węgla do gazu bogatego w metan (Juntgen 1983; Nahas 1983; Hauserman 1994) i wodór (Wang i in. 2005, 2009; Sharma, Takanohashi, Saito 2008). Badania omówione w niniejszej pracy nad wpływem ilościowym i jakościowym związków potasu na efektywność procesu zgazowania węgla z polskich zasobów surowcowych, stanowią wkład do badań prowadzonych obecnie na świecie nad wysoko sprawnymi i ekonomicznie konkurencyjnymi technologiami produkcji gazu bogatego w wodór. Technologie te mogłyby zapewnić wzrost bezpieczeństwa energetycznego kraju, przy zachowaniu zasad zrównoważonego rozwoju.

## 2. METODYKA BADAŃ KATALITYCZNEGO PROCESU ZGAZOWANIA WĘGLA PARĄ WODNĄ

Badania procesu zgazowania węgla były prowadzone dwuetapowo w laboratoryjnej instalacji z reaktorem ze złożem stałym. W pierwszym etapie badano proces zgazowania węgla parą wodną w temperaturze 700, 800 i 900°C. W drugim etapie badań zgazowywano węgiel z dodatkiem różnych ilości katalizatora w temperaturze 700°C. Schemat instalacji przedstawiono na fotografii 1, natomiast szerszy opis działania instalacji można znaleźć w pracach Smolińskiego (2007, 2010).



**Fot. 1.** Instalacja do badania procesów katalitycznego zgazowania węgla w reaktorze ze złożem stałym (Smoliński 2007, 2010)

**Photo. 1.** Installation for testing the processes of catalytic coal gasification in the fixed-bed reactor (Smoliński 2007, 2010)

W pierwszej serii badań próbka węgla o masie 10 g w stanie analitycznym była umieszczana w dolnej części reaktora pomiędzy dwiema warstwami waty kwarcowej, zapewniającej lepszy rozkład temperatury oraz zapobiegającej porywaniu ziaren próbki przez media gazowe doprowadzane do reaktora. Po zamknięciu reaktora i sprawdzeniu szczelności układu, był on z umieszczoną wewnątrz próbką ogrzewany za pomocą pieca oporowego, do zadanej temperatury 700, 800 i 900°C, z prędkością  $1,33^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Po ustabilizowaniu się temperatury do wnętrza reaktora była wprowadzana para wodna, z natężeniem przepływu  $5,33\cdot 10^{-2}\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ . Powstające w procesie zgazowania produkty gazowe były kierowane do układu separatorów, w celu zatrzymania smoły węglowej i wilgoci. Objętość schłodzonego i osuszonego produktu gazowego była mierzona za pomocą przepływomierza masowego, natomiast jego skład analizowano w sposób ciągły, przy użyciu dwukanałowego chromatografu gazowego Agilent 3000A.

W drugiej serii eksperymentów zbadano wpływ katalityczny  $\text{K}_2\text{CO}_3$  na proces zgazowania węgla. W tym celu próbkę węgla o masie 10 g mieszano z  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w ilości 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 22,5% wag. Następnie ogrzewano ją w reaktorze do temperatury 700°C. Po ustabilizowaniu temperatury do reaktora była wprowadzana

para wodna, z natężeniem przepływu  $5,33 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Analogicznie do testów zgazowania bez dodatku katalizatora, otrzymywany w procesie gaz był osuszany i oczyszczany, a jego objętość była mierzona przy użyciu przepływomierza masowego, natomiast skład przy użyciu chromatografu gazowego.

Każdy eksperyment powtórzono trzykrotnie, a końcowe wartości są wartościami średnimi.

Na podstawie średniej ilości powstającej mieszaniny gazowej oraz jej składu procentowego obliczono wartość opałową otrzymanego gazu z równania

$$Q_g = \sum_i c_i W_i, \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} \quad (1)$$

gdzie  $c_i$  określa średnie stężenia poszczególnych składników produkowanego gazu syntezowego [% obj.], natomiast  $W_i$  – ich ciepło spalania [ $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

### 3. CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK WĘGLA DO BADAŃ

Do badań wytypowano węgiel z kopalni „Szczygłowice” z pokładu 405/1. Próbki węgla zostały pobrane zgodnie z normą PN-90/G-04502. Dla próbek wykonano analizę elementarną na zawartość pierwiastków C, H, N i S oraz analizę techniczną na zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych. Ponadto, określono ciepło spalania, wartość opałową i właściwości popiołu, takie jak: temperatura spiekania, mięknięcia, topnienia oraz płynięcia, w atmosferze utleniającej. Wyniki tych analiz przedstawiono w tabeli 1. Badania przeprowadzono w akredytowanym laboratorium Zakładu Oceny Jakości Paliw Stałych w Głównym Instytucie Górnictwa zgodnie z obowiązującymi normami dla poszczególnych oznaczeń: PN-G-04511:1980 – zawartość wilgoci całkowitej, PN-G-04560:1998 i PN-ISO 1171:2002 – zawartość popiołu, PN-G-04516:1998 i PN ISO-562:2000 – zawartość części lotnych, PN-G-04513:1981 – ciepło spalania i wartość opałowa, PN-G-04535:1982 i PN-ISO 540:2001 – temperatura topliwości popiołu, PN-G-04584:2001 i PN-ISO 334:1997 – zawartość  $S_t^a$ , PN-G-04571:1998 – zawartość  $C_t^a$ ,  $H_t^a$  i  $N_t^a$  oraz PN-G-04516:1998 – wskaźnik *fixed carbon*.

**Tabela 1.** Wyniki analiz właściwości fizykochemicznych badanych próbek węgla z kopalni „Szczygłowice” z pokładu 405/1

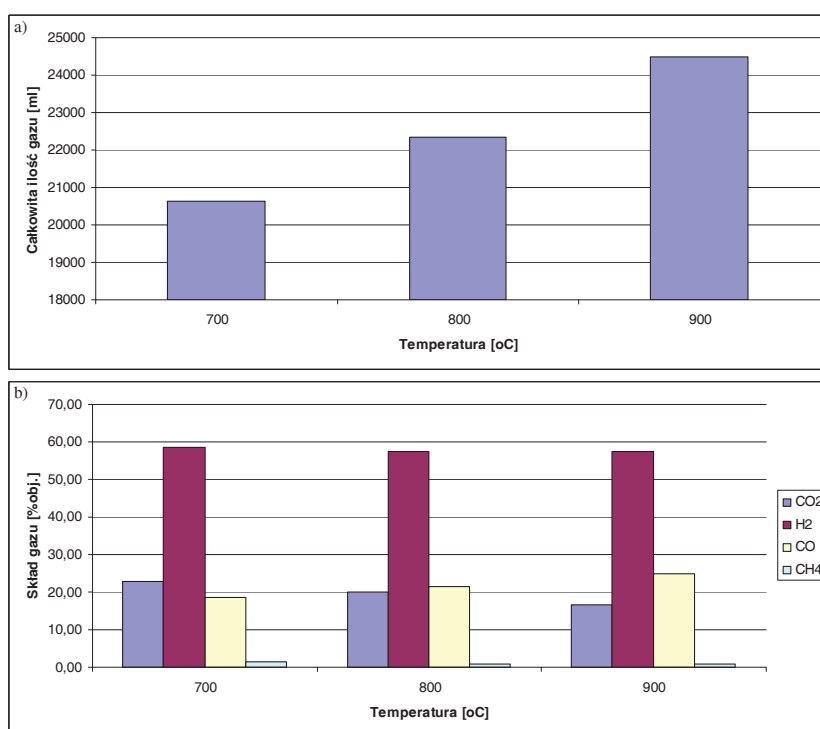
Parametr	Wartości dla próbek węgla z kopalni „Szczygłowice”
<b>Stan roboczy</b>	
Zawartość wilgoci całkowitej $W_f$ , %	2,91
Zawartość popiołu $A_f$ , %	7,04
Zawartość siarki całkowitej $S_f$ , %	0,30
Wartość opałowa $Q_f$ , kJ/kg	31095
<b>Stan analityczny</b>	
Zawartość wilgoci całkowitej $W^a$ , %	1,36
Zawartość popiołu $A^a$ , %	7,15
Zawartość części lotnych $V^a$ , %	28,80
Ciepło spalania $Q_s^a$ , kJ/kg	32 743
Wartość opałowa $Q^a$ , kJ/kg	31 630
Temperatura topliwości popiołu oxy: temperatura spiekania $t_s$ , °C	970

cd. Tabeli 1

Temperatura mięknięcia $t_A$ , °C	1310
Temperatura topnienia $t_B$ , °C	1340
Temperatura płynięcia $t_C$ , °C	1370
Zawartość siarki całkowitej $S^a$ , %	0,3
Zawartość węgla pierwiastkowego $C^a$ , %	79,75
Zawartość wodoru $H^a$ , %	4,42
Zawartość azotu $N^a$ , %	1,32
<b>Stan suchy</b>	
Zawartość popiołu $A_d$ , %	7,25
Zawartość siarki całkowitej $S^d$ , %	0,3
Zawartość części lotnych $V^{daf}$ , %	31,48
Ciepło spalania $Q_s^{daf}$ , kJ/kg	35788

#### 4. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono całkowitą ilość gazu oraz jego skład procentowy uzyskany w czasie jednej godziny testu, w procesie zgazowania węgla kamiennego w temperaturze 700, 800 i 900°C.



**Rys. 1.** Całkowita objętość (a) oraz skład procentowy gazu (b) otrzymanego w procesie zgazowania parą wodną węgla kamiennego z kopalni „Szczygłowice” w temperaturze 700, 800 i 900°C

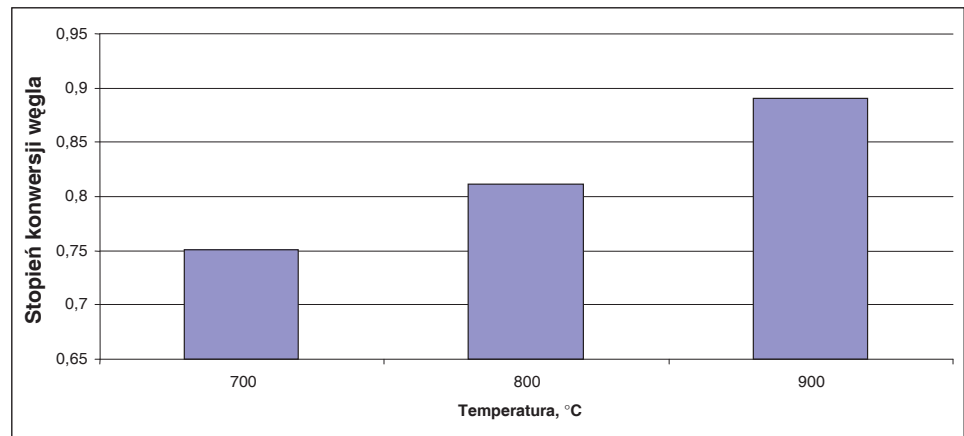
**Fig. 1.** Total gas volume (a) and percentage composition (b) of gas obtained in the process of steam gasification of “Szczygłowice” coal at the temperature of 700, 800, and 900°C

Na podstawie średniej objętości powstającej mieszaniny gazowej oraz jej składu procentowego obliczono wartość opałową gazu otrzymanego w procesie zgazowania parą wodną w temperaturze 700, 800 i 900°C (tab. 2).

**Tabela 2.** Wartość opałowa  $Q_g$  [ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ] gazu otrzymanego w procesie zgazowania parą wodną węgla z kopalni „Szczygłowice” w zakresie temperatury 700–900°C

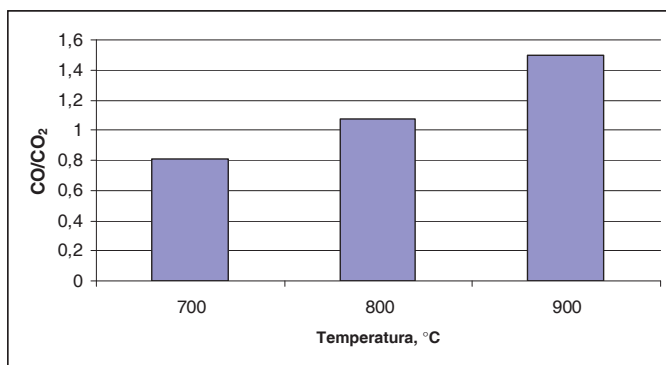
Parametr	Temperatura, °C		
	700	800	900
$Q_g, \text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	9,0	9,1	9,4

Wartość opałowa gazu, jego ilość oraz stopień konwersji węgla rosły wraz ze wzrostem temperatury procesu zgazowania (rys. 2). Całkowita objętość produkowanego gazu była odpowiednio o 8 i 19% większa w temperaturze 800 i 900°C niż w temperaturze 700°C. Wraz ze wzrostem temperatury procesu zgazowania zaobserwowano również obniżenie stężenia wodoru w produkowanym gazie. Zmalało ono z 58,7% obj. w temperaturze 700°C do 57,5% obj. w 900°C. Jednocześnie nastąpił spadek stężenia dwutlenku węgla z 22,8% obj. w temperaturze 700°C do 16,7% obj. w 900°C. Zaobserwowano natomiast wzrost stężenia tlenku węgla w gazie z 18,5 do 25,0% obj. odpowiednio w temperaturze 700 i 900°C. Znaczny wzrost stężenia tlenku węgla, przy jednoczesnym obniżeniu stężenia dwutlenku węgla i nieznacznym obniżeniu stężenia wodoru w produkowanym gazie ze wzrostem temperatury, tłumaczy wzrost wartości opałowej produkowanego gazu (tab. 2). Stosunek molowy  $\text{CO}/\text{CO}_2$  w gazie produkowanym w procesie zgazowania węgla parą wodną w temperaturze 700, 800 i 900°C przedstawiono na rysunku 3.



**Rys. 2.** Stopień konwersji węgla w procesie zgazowania parą wodną w temperaturze 700, 800 i 900°C

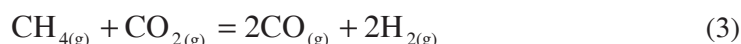
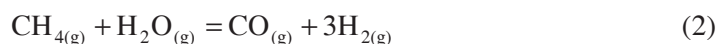
**Fig. 2.** Carbon conversion rate in the process of steam gasification of coal at the temperature of 700, 800, and 900°C



**Rys. 3.** Stosunek molowy CO/CO<sub>2</sub> w gazie produkowanym w procesie zgazowania parą wodną węgla z kopalni „Szczygłowice” w temperaturze 700, 800 i 900°C

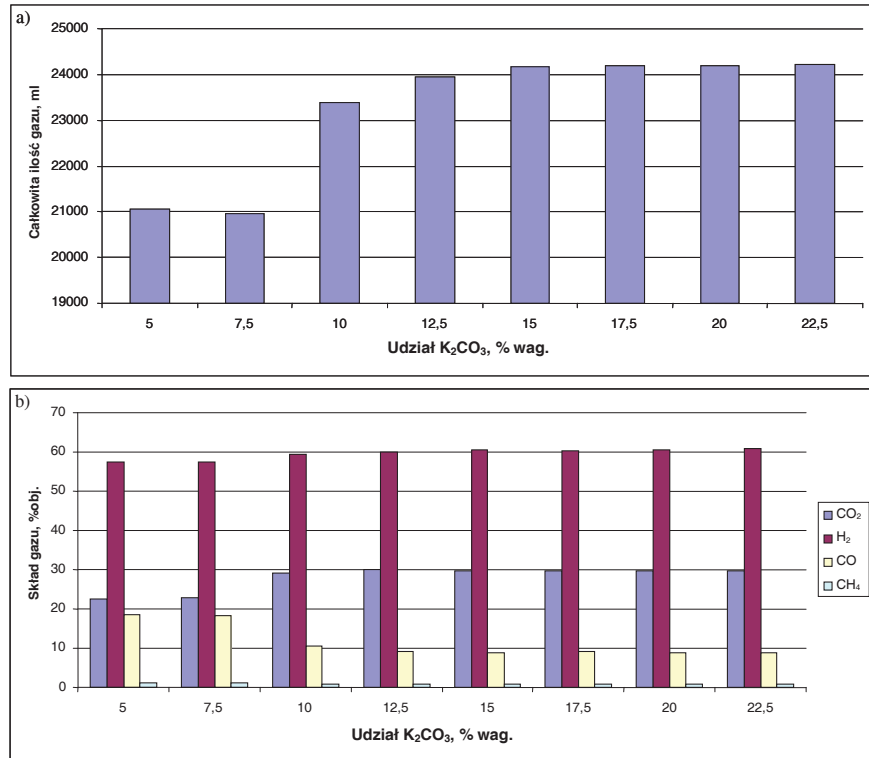
**Fig. 3.** Molar ratio CO/CO<sub>2</sub> in gas generated in the process of steam gasification of “Szczygłowice” coal at the temperature of 700, 800, and 900°C

Obniżenie stężenia dwutlenku węgla i jednocześnie wzrost stężenia tlenku węgla obserwowany ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu, wynika z reakcji Boudouarda oraz niewystępowania reakcji konwersji tlenku węgla parą wodną w temperaturze powyżej 800°C. Obserwowane w całym zakresie temperatury niskie stężenie metanu jest spowodowane występowaniem reakcji reformingu metanu parą wodną oraz tzw. suchego reformingu metanu dwutlenkiem węgla:



Dalsze badania były ukierunkowane na określenie wpływu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na proces zgazowania węgla parą wodną, a w szczególności wpływu udziału wagowego katalizatora na skład i objętość produkowanego gazu w temperaturze 700°C. Na rysunku 4 przedstawiono całkowitą objętość oraz skład procentowy gazu uzyskanego w czasie jednej godziny testu, w procesie zgazowania węgla kamiennego w temperaturze 700°C z dodatkiem 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 i 22,5% wag. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Stwierdzono, że dodatek 5 i 7,5% wag. katalizatora nie powodował zmian w objętości i składzie produkowanego w procesie zgazowania gazu, w porównaniu z gazem otrzymanym w procesie zgazowania węgla parą wodną, w temperaturze 700°C bez dodatku katalizatora. Dopiero przy zastosowaniu dawki 10% wag. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zaobserwowano również wzrost całkowitej objętości produkowanego gazu o 13%. Użycie większej ilości K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wywołało również wzrost stopnia konwersji węgla w procesie (rys. 5). Ponadto, zaobserwowano niewielki wzrost stężenia wodoru w produkowanym gazie z 58,7 do 59,4% obj. Jednocześnie odnotowano wyraźne obniżenie stężenia tlenku węgla z 18,5 do 10,7% obj. i wzrost stężenia dwutlenku węgla z 22,75 do 29,16% obj., odpowiednio w procesie bez i z dodatkiem katalizatora. Zaobserwowano również obniżenie stężenia metanu z 1,3 do 0,8% obj. Zwiększenie udziału wagowego katalizatora do 15% wag. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> spowodowało dalszy wzrost ilości gazu oraz zmiany w jego skła-

dzie. Zaobserwowano wzrost całkowitej objętości gazu o 17% oraz wzrost stężenia wodoru i dwutlenku węgla w produkowanym gazie do odpowiednio 60,5 i 29,8% obj., a także obniżenie stężenia tlenku węgla i metanu odpowiednio do 9,0 i 0,8% obj., w porównaniu z gazem otrzymywanym w procesie zgazowania węgla bez dodatku katalizatora w temperaturze 700°C. Ta ilość katalizatora stanowiła wartość graniczną, powyżej której dalsze zwiększanie jego udziału nie powodowało już wyraźnych zmian w ilości i składzie produkowanego gazu.



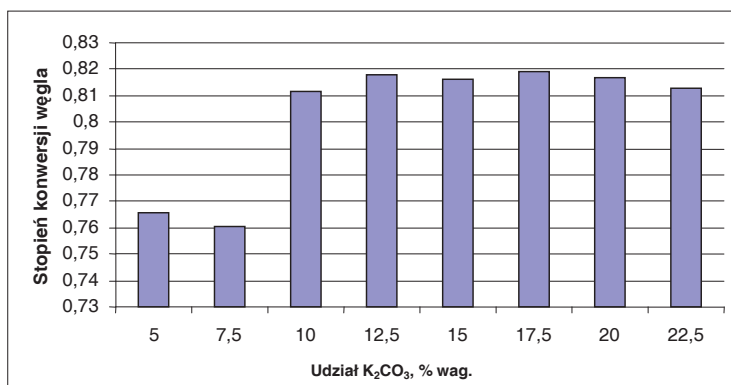
**Rys. 4.** Całkowita ilość (a) oraz skład procentowy gazu (b) otrzymanego w procesie zgazowania parą wodną węgla kamiennego z kopalni „Szczygłowice” w temperaturze 700°C z dodatkiem 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 i 22,5% wag.  $K_2CO_3$

**Fig. 4.** Total gas volume (a) and percentage composition (b) of gas generated in the process of steam gasification of “Szczygłowice” coal at the temperature of 700°C with the addition of 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 and 22.5% w/w of  $K_2CO_3$

W tabeli 3 przedstawiono wartość opałową gazu otrzymanego w procesie zgazowania parą wodną węgla w obecności katalizatora  $K_2CO_3$  w temperaturze 700°C. Gaz uzyskany w procesie katalitycznego zgazowania parą wodną węgla (dodatek  $K_2CO_3$  powyżej 10% wag.) charakteryzował się niższą wartością opałową niż gaz produkowany bez dodatku katalizatora w temperaturze 700°C, co było spowodowane obniżeniem stężenia tlenku węgla i wzrostem stężenia dwutlenku węgla w produkowanym gazie. Mimo to odnotowano znaczny wzrost jego objętości. Ponadto, gaz ten charakte-



ryzował się wyższą zawartością wodoru, niż gaz produkowany w procesie zgazowania węgla bez dodatku katalizatora. Na rysunku 6 przedstawiono stosunek molowy  $\text{CO}/\text{CO}_2$  w gazie produkowanym w procesie zgazowania węgla parą wodną w obecności różnych udziałów wagowych katalizatora w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ .

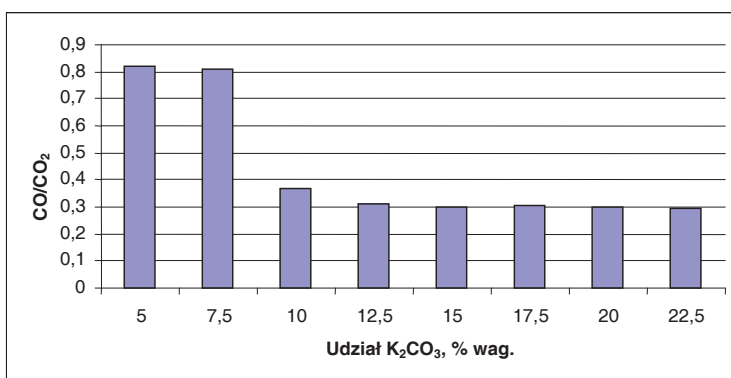


**Rys. 5.** Stopień konwersji węgla w procesie zgazowania parą wodną z dodatkiem 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 i 22,5% wag.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w temperaturze  $700^\circ\text{C}$

**Fig. 5.** Carbon conversion rate in the process of steam gasification of coal with the addition of 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 and 22.5% w/w of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  at the temperature of  $700^\circ\text{C}$

**Tabela 3.** Wartość opałowa  $Q_g$  [ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ] gazu otrzymanego w procesie zgazowania parą wodną węgla z kopalni „Szczygłowice” w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  w obecności 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 i 22,5% wag.  $\text{K}_2\text{CO}_3$

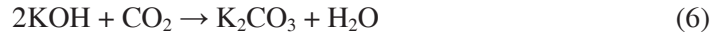
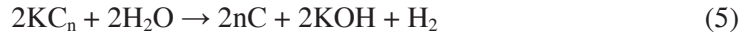
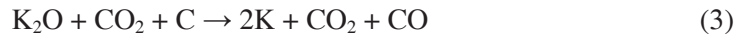
Parametr	% wag. $\text{K}_2\text{CO}_3$							
	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5
$Q_g$ , $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	8,8	8,8	8,0	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9



**Rys. 6.** Stosunek molowy  $\text{CO}/\text{CO}_2$  w gazie produkowanym w procesie zgazowania parą wodną węgla z kopalni „Szczygłowice” w obecności 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 i 22,5% wag.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w temperaturze  $700^\circ\text{C}$

**Fig. 6.** Molar ratio  $\text{CO}/\text{CO}_2$  in gas generated in the process of steam gasification of “Szczygłowice” coal with addition of 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 and 22.5% w/w of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  at the temperature of  $700^\circ\text{C}$

Dla przeprowadzonych badań eksperymentalnych zaproponowano następujący mechanizm katalitycznego procesu zgazowania (Wang i in. 2009):



W badaniach Wang i inni (2009) stwierdzili, że gaz otrzymywany w procesie zgazowania parą wodną węgla z dodatkiem 10–17,5% wag. katalizatora charakteryzował się wysoką zawartością wodoru i niską zawartością tlenku węgla oraz praktycznie nie tworzył się metan w zakresie temperatury 700–750°C. Timpe i inni (1997) wykazali natomiast istotny wpływ katalizatora na szybkość zachodzenia procesu zgazowania. W przeprowadzonych badaniach zgazowania węgla z kopalni „Szczygłowice” stwierdzono, że zwiększanie dodatku katalizatora powyżej 15% wag. nie powodowało dalszej poprawy efektywności procesu zgazowania. Całkowita objętość i skład gazu produkowanego przy zastosowaniu 17,5, 20 i 22,5% wag.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  była porównywalna z otrzymanymi przy zastosowaniu 15% wag. katalizatora.

## 5. PODSUMOWANIE

- W badaniach zgazowania węgla z kopalni „Szczygłowice” bez dodatku katalizatora stwierdzono istotny wpływ temperatury na objętość otrzymywanego gazu. Objętość gazu produkowanego w procesie zgazowania w temperaturze 900°C była o około 20% większa niż objętość gazu otrzymanego w temperaturze 700°C. Jednocześnie zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu zgazowania stężenie wodoru i dwutlenku węgla w produkowanym gazie malało, natomiast stężenie tlenku węgla rosło, co spowodowało wzrost wartości opałowej produkowanego gazu.
- W badaniach potwierdzono katalityczne właściwości  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w procesie zgazowania węgla parą wodną w temperaturze 700°C. Stwierdzono, że działanie katalityczne jest obserwowane dopiero przy zastosowaniu 10% wag.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . W przypadku dodatku 5 i 7,5% wag. katalizatora nie obserwowano znaczących zmian w objętości i składzie produkowanego gazu.
- W testach z zastosowaniem powyżej 10% wag.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  obserwowano wzrost ilości produkowanego gazu w procesie i zmiany w jego składzie. Zaobserwowano niewielki wzrost stężenia wodoru w produkowanym gazie z 58,7 do 59,4% obj. Jednocześnie odnotowano wyraźne obniżenie stężenia tlenku węgla z 18,5 do 10,7% obj. i wzrost stężenia dwutlenku węgla z 22,75 do 29,16% obj. odpowiednio w procesie bez i z dodatkiem katalizatora.
- Użycie większej ilości  $\text{K}_2\text{CO}_3$  spowodowało również wzrost stopnia konwersji węgla w procesie (rys. 5).

- Stwierdzono, że objętość gazu produkowanego w procesie zgazowania w temperaturze 700°C w obecności 15% wag. katalizatora, była porównywalna z objętością gazu otrzymanego w procesie zgazowania węgla w temperaturze 900°C bez dodatku K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Gaz ten składał się w 60,5% obj. z wodoru, 9,0% obj. tlenu węgla, 29,8% obj. dwutlenku węgla i 0,8% obj. z metanu.

#### Literatura

1. BP (2010): Statistical Review of World Energy 2010. <http://www.bp.com/productlanding.do?categoryId=6929&contentId=7044622>.
2. Hauserman W.B. (1994): High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 19, s. 13–19.
3. Juntgen H. (1983): Application of catalysts to coal gasification processes: Incentives and perspectives. *Fuel* Vol. 62, s. 234–238.
4. Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. (2002b): Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. *Fuel* Vol. 81, s. 2079–2085.
5. Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. (2005): Process analysis for hydrogen production by reaction integrated novel gasification (HyPr-RING). *Energy Conversion and Management* Vol. 46, s. 869–880.
6. Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. (2006): Continuous experiment regarding hydrogen production by Coal/CaO reaction with steam (II) solid formation. *Fuel* Vol. 85, s. 1143–1150.
7. Lin S.Y., Suzuki Y., Hatano H., Harada M. (2002a): Developing an innovative method HyPr-RING to produce hydrogen from hydrocarbons. *Energy Conversion and Management* Vol. 43, s. 1283–1290.
8. Mondal K., Piotrowski K., Dasgupta D., Hippo E., Wiltowski T. (2005): Hydrogen from coal in a single step. *Industrial and Engineering Chemistry Research* Vol. 44, s. 5508–5517.
9. Nahas N.C. (1983): Exxon catalytic coal gasification process: Fundamental to flowsheets. *Fuel* Vol. 62, s. 239–241.
10. NETL (2010): Worldwide Gasification Database ([www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)).
11. Ohtsuka Y., Asami K. (1997): Highly reactive catalysts from inexpensive raw materials for coal gasification. *Catalysis Today* Vol. 39, s. 111–125.
12. Sharma A., Takanohashi T., Saito I. (2008): Effect of catalyst addition on gasification reactivity of Hyper Coal and coal with steam at 775–700°C. *Fuel* Vol. 87, s. 2686–2690.
13. Smoliński A. (2007): Opracowanie stanowiska do badań reaktywności węgla w procesie zgazowania w reaktorze ze złożem stałym. *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko* nr 1, s. 49–58.
14. Smoliński A. (2008): Gas chromatography as a tool for determining coal chars reactivity in a process of steam gasification. *Acta Chromatographica* Vol. 20(3), s. 349–365.
15. Smoliński A. (2010): Niekonwencjonalne metody wykorzystania węgla kamiennego do otrzymywania gazu bogatego w wodór. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa* nr 880.
16. Smoliński A. (2011): Coal char reactivity as a fuel selection criterion for coal-based hydrogen-rich gas production in the process of steam gasification. *Energy Conversion and Management* Vol. 52, s. 37–45.
17. Stańczyk K., Howaniec N., Smoliński A., Świądrowski J., Kapusta K., Wiatowski M., Grabowski J., Rogut J. (2011): Experimental simulation of air and oxygen-enriched air underground gasification of lignite and hard coal. *Fuel* Vol. 90, s. 1953–1962.

18. Stańczyk K., Smoliński A., Kapusta K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kotyrba A., Rogut J. (2010): Dynamic experimental simulation of hydrogen oriented underground gasification of lignite. *Fuel* Vol. 89, s. 3307–3314.
19. Timpe R.C., Kulas W., Hauserman W.B., Sharma R.K., Olson E.S., Willson W.G. (1997): Catalytic gasification of coal for the production of fuel cell feedstock. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 22, s. 487–492.
20. U.S. EIA (2010): Energy Information Administration. *International Energy Outlook*. Washington, EIA.
21. Wang J., Jiang M., Yao Y., Zhang Y., Cao J. (2009): Steam gasification of coal char catalyzed by  $K_2CO_3$  for enhanced production of hydrogen without formation of methane. *Fuel* Vol. 88, s. 1572–1579.
22. Wang J., Sakanishi K., Saito I., Takarara T., Morishita K. (2005): High-yield hydrogen production by steam gasification of HyperCoal (ash-free coal extract) with raw coal. *Energy and Fuels* Vol. 19, s. 2114–2120.
23. Yu J.L., Tian F.J., Chow M.C., Mckenzie L., Li C.Z. (2006): Effect of iron on the gasification of Victorian brown coal with steam: enhancement of hydrogen production. *Fuel* Vol. 85, s. 127–133.