

Julita Piskowska-Wasiak
Instytut Nafty i Gazu, Oddział Warszawa

Oczyszczanie i przetwarzanie gazu ze zgazowania biomasy w celu wytworzenia SNG (*Substitute Natural Gas*)

Wprowadzenie

Wdrażanie działań mających na celu wsparcie rozwoju energetyki odnawialnej powinno doprowadzić do wzrostu jej udziału w bilansie paliwowo-energetycznym kraju do poziomu 15% w roku 2020 (według założeń przyjętych na szczycie w Brukseli w marcu 2008 r. – tzw. pakietu 3 × 20, zmodyfikowanych dla Polski). Według danych zawartych w Strategii Rozwoju Energetyki Odnawialnej opracowanej przez Ministerstwo Środowiska, za źródło o największym potencjale technicznym uważa się biomasę.

Biomasa może być przetwarzana na drodze termiczno-chemicznej lub biologicznej. Jako surowiec dla procesów biologicznych (fermentacyjnych) wykorzystuje się biomasę wilgotną, ubogą w ligniny i celulozę. Biomasa zawierająca znaczne ilości lignin i związków celulozowych może być poddawana bezpośredniemu spalaniu, ale zdecydowanie

lepsze wskaźniki sprawności energetycznej i spełnienie norm ochrony środowiska osiąga się przy zgazowaniu biomasy. Gaz otrzymany ze zgazowania biomasy może być nośnikiem energii w procesie bezpośredniego spalania bądź służyć do napędu silnika lub turbiny gazowej; po uprzednim oczyszczeniu może być także przetworzony w procesie Fischera-Tropscha, syntezy metanolu czy DME, lub poddany konwersji tlenku węgla, w celu uzyskania gazu bogatego w wodór. Po procesie metanizacji i finalnym usunięciu dwutlenku węgla, możliwe jest również wytworzenie gazu o własnościach gazu ziemnego rozprowadzanego siecią – określanego jako SNG (*Substitute Natural Gas*). Opcja ta może być atrakcyjna w zależności od warunków lokalnych, podaży biomasy drzewnej (zwłaszcza odpadowej) i ograniczeń w zasilaniu gazem ziemnym.

Wpływ parametrów procesu zgazowania biomasy, czynnika zgazowującego oraz składu surowców na skład surowego gazu syntezowego

W dziedzinie energetycznego wykorzystania biomasy wyróżnia się trzy odmienne rozwiązania technologiczne:

- współspalanie węgla z biomasą (tzw. *co-firing*),
- bezpośrednie spalanie biomasy w kotłach (drewna w formie zrębków, słomy w balotach, osadów ściekowych w formie granulatu, trocin w formie brykietów),
- zgazowanie biomasy.

Proces zgazowania jest najbardziej zaawansowanym technologicznie sposobem energetycznego wykorzystania biomasy. Jego zaletami, w porównaniu z innymi metodami energetycznego wykorzystania biomasy, są:

- możliwość wielokierunkowego zastosowania wytworzonego gazu: do produkcji energii cieplnej i elektrycznej, jako surowca do produkcji paliw w katalitycznych procesach syntezy, a także do wytworzenia zastępczego gazu ziemnego SNG,
- niska emisja substancji szkodliwych,
- znaczne zwiększenie sprawności wytwarzania energii,
- możliwość stosowania biomasy w formie surowej, o dużym zawilgoceniu.

Surowcami wykorzystywanymi w procesie zgazowania biomasy są zazwyczaj: drewno odpadowe z procesów tech-

nologicznych, słoma, odpady z produkcji rolnej i leśnej, odpady z hodowli zwierząt, osady ściekowe oraz rośliny z upraw energetycznych.

Podstawowe, charakterystyczne cechy biomasy stanowiącej surowiec do zgazowania to: skład elementarny, wartość opałowa, gęstość (ciężar nasypowy), wilgotność i zawartość popiołu.

Ze względu na stosunek trzech podstawowych pierwiastków, wzór sumaryczny biomasy najczęściej przedstawia się jako $C_1H_{1,4}O_{0,7}$. W tabelicy 1 przedstawiono zakres składu wagowego biomasy. Substancje nieorganiczne wchodzące w skład biomasy to głównie związki krzemu, wapnia, magnezu, fosforu, sodu i potasu – przede wszystkim SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O ; podczas gdy np. w węglu obecne są głównie SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . W wielu rodzajach biomasy znajdują się związki chloru (np. w słomie do 0,49% wag., a w łodygach kukurydzy do 1,48% wag.).

Tablica 1. Główne składniki biomasy (% wag, w przeliczeniu na suchą masę) według [12]

C	H	O	N	Cl	S
35÷53	5÷6	32÷43	0,1÷1,4	0,01÷0,08	0,02÷0,5

Ogólnie procesy zgazowania można podzielić ze względu na:

- typ reaktora zgazowania,
- czynnik zgazowujący,
- relacje cieplne w procesie zgazowania (allotermiczne, autotermiczne, ogrzewanie pośrednie i bezpośrednie),
- parametry procesu (ciśnienie, temperatura).

Wśród typów reaktorów zgazowania najbardziej powszechne są reaktory ze złożem stałym, reaktory fluidalne i reaktory strumieniowe. Dobór generatora zależy od rodzaju biomasy. Dla sortymentów grubszych i biomasy drzewnej stosowane są reaktory fluidalne ze złożem pęcherzykowym – do granicy mocy ok. 25 MW. Powyżej tej mocy i dla drobniejszych sortymentów biomasy oferowane są reaktory ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym.

Wybór technologii zgazowania zależy również od przewidywanego sposobu wykorzystania gazu. Przy bezpośrednim jego spalaniu w kotłach i instalacjach technologicznych – gdy wymagania dotyczące jakości gazu i sposobu pracy generatora są najmniej restrykcyjne – stosuje się technologie najtańsze, o najniższych wymaganiach dotyczących jakości biomasy. Są to zazwyczaj reaktory ze złożem stałym, przeciwpądowe. W przypadku zastosowania gazu do napędu turbin gazowych stosowane są reaktory ze złożem fluidalnym, a jeśli surowcem są odpady i węgiel – również reaktory strumieniowe. W przypadku

zasilania produktem gazowym silników tłokowych, ze względu na małe moce, zazwyczaj stosowane są układy ze złożem stałym – najczęściej dolnociągowe. Ostatnio, jako instalacje pilotowe stosowane są w tym celu także generatory fluidalne. Gdy zgazowanie prowadzone jest w celu wytwarzania gazu syntezowego, wykorzystuje się reaktory ze złożami fluidalnymi, zapewniające odpowiednie moce, dyspozycyjność układu i czystość gazu. Reaktory fluidalne zapewniają dyspozycyjność układu w czasie pracy przekraczającym 8000 godzin rocznie, mają także najmniejsze wymagania co do obsługi. W przypadku reaktorów ze złożami stacjonarnymi małej mocy, czas rocznej eksploatacji kształtuje się na poziomie od 6000 do 7000 godzin. W generatorach ze złożami stałymi dużej mocy, roczne czasy pracy wynoszą około 8000 godzin.

Do podstawowych parametrów procesu zgazowania należą: temperatura, ciśnienie, warunki powierzchniowe, szybkość podawania reagentów, szybkość przepływu gazu oraz obecność katalizatora. Wpływ ciśnienia i temperatury na skład produktu procesu zgazowania można oszacować – analizując charakter reakcji (endotermiczny czy egzotermiczny) i jej przebieg (zmiana objętości produktów względem substratów). Z reguły Le Chateliera wiadomo, że wzrost temperatury wpływa na przesunięcie w prawo punktu równowagi reakcji endotermicznej (i odwrotnie reakcji egzotermicznej), zaś wzrost ciśnienia sprzyja tworzeniu się produktów, gdy ich objętość jest mniejsza niż substratów.

Analizując poszczególne reakcje procesu zgazowania biomasy można przewidzieć wpływ temperatury i ciśnienia na ich przebieg, czyli na skład wytworzonego gazu.

Jeżeli jako podstawowe w procesie zgazowania przyjmie się następujące reakcje:

- 1) utlenianie $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- 2) zgazowanie parą wodną $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
- 3) reakcja Boudouarda $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
- 4) reakcja metanizacji $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
- 5) reakcja konwersji gazu wodnego $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

to ponieważ utlenianie i metanizacja są reakcjami silnie egzotermicznymi; reakcja konwersji tlenku węgla reakcją umiarkowanie egzotermiczną, a reakcja Boudouarda i zgazowania parą wodną są reakcjami endotermicznymi – wzrost temperatury procesu przesuwają skład równowagowy wynikający z reakcji Boudouarda i reakcji zgazowania parą wodną, w kierunku zwiększenia udziału wodoru i tlenku węgla. Wzrost ciśnienia sprzyja tworzeniu się metanu.

W tabelicy 2 przedstawiono skład gazu ze zgazowania biomasy za pomocą różnych czynników zgazowujących.

Jak widać, przy zgazowaniu powietrzem gaz zawiera znaczne ilości azotu, obniżającego jego ciepło spala-

Tablica 2. Skład gazu ze zgazowania biomasy pod ciśnieniem atmosferycznym w złożu fluidalnym, w zależności od czynnika zgazowującego (według [9])

Czynnik zgazowujący	Zakres temperatur [°C]	Zakres stężeń składników produktu [% obj.]						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊	N ₂	H ₂ O
Powietrze	780÷830	5÷16	10÷22	9÷19	2÷6	0÷3	42÷62	11÷34
Para wodna	750÷780	38÷56	17÷32	13÷17	7÷12	2	0	52÷60
Para wodna + O ₂	785÷830	14÷32	43÷52	14÷36	6÷8	3÷4	0	38÷61

nia, które w tym przypadku waha się od 4 do 7 MJ/Nm³. Zgazowanie czystym tlenem podnosi tę wartość do 10÷12 MJ/Nm³. Dodatek pary wodnej powoduje zwiększenie zawartości wodoru w gazie, co w procesie konwersji biomasy w kierunku SNG jest istotne ze względu na wymogi stechiometrii reakcji metanizacji.

Ze względu na skład gazu z procesu zgazowania biomasy, istotny jest także sposób dostarczenia ciepła do procesu zgazowania (ogrzewanie pośrednie i bezpośrednie).

Gdy ciepło dostarczane jest przez spalenie części biopaliwa (ok. 20÷30%) dostarczonego do generatora, proces jest zgazowaniem autotermicznym z ogrzewaniem bezpośrednim. Najczęściej procesy autotermiczne realizowane są przy udziale powietrza, jako czynnika zgazowującego.

Zgazowanie allotermiczne (ogrzewanie pośrednie) charakteryzuje się oddzieleniem procesu produkcji ciepła i jego zużycia. Ciepło do procesu zgazowania wytwarzane jest w oddzielnym aparacie i dostarczane do generatora przy użyciu nośnika ciepła. W przeważającej liczbie urządzeń zgazowania pracujących allotermicznie czynnikiem zgazowującym jest para wodna. Procesy allotermiczne preferowane są przy planowanym wykorzystaniu powstałego gazu syntezowego jako surowca do wytwarzania SNG, ze względu na możliwość uzyskania – już na etapie zgazowania – gazu o zwiększonej zawartości metanu.

Wysoka całkowita efektywność allotermicznych procesów zgazowania biomasy była przyczyną skoncentrowania się na nich naukowców z Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) [17]. Opracowana przez nich technologia MILENA polega na zgazowaniu pośrednim, prowadzonym w generatorze z cyrkulującym złożem fluidalnym (CFB), pracującym w temperaturze ok. 900°C. Czynnik zgazowujący i paliwo są wymieszane w złożu z materiału stałego. Układ zgazowania składa się z dwóch połączonych reaktorów. Biomasa zgazowywana jest w pierwszym reaktorze, a pozostałość stała (koks) spalana w drugim reaktorze, aby wyprodukować ciepło potrzebne dla pierwszego procesu. Nośnikiem ciepła, cyrkulującym z reaktora spalania do generatora, jest gorący piasek. Generatory pośrednie teoretycznie pracują w równowadze, opartej

na temperaturowej zależności ilości koksu w generatorze. Oznacza to, że w niskiej temperaturze z generatora odprowadzane jest więcej koksu. Ponieważ koks ten jest spalany aby produkować ciepło, zatem temperatura będzie wzrastać – aż ilość koksu spełni potrzeby energetyczne zgazowania. Przykładami procesu zgazowania pośredniego są: FERCO/SilvaGas process – opracowany przez Batelle, oraz FICFB process – opracowany przez Uniwersytet w Wiedniu, a wdrożony w instalacji w Guessing. Generator zgazowania pośredniego MILENA, opracowany przez ECN, pracuje w oparciu o zasadę procesu FERCO/SilvaGas. Układ zgazowania MILENA jest bardziej zwarty, mechanicznie bardziej wytrzymały, łatwiejszy do zmiany skali i bardziej właściwy dla operacji ciśnieniowych.

W badaniach wpływu temperatury zgazowania na skład wytworzonego gazu, ilość i skład powstałych smół oraz konwersję paliwa w generatorze zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury zgazowania następuje spadek stężenia metanu w gazie. Całkowita ilość produkowanej smoły w generatorze bez użycia katalitycznego materiału złoża jest relatywnie wysoka i zmienna w szerokich granicach. Wzrost temperatury nie powoduje spadku całkowitej ilości smoły w gazie. Wraz ze wzrostem temperatury zawartość węglowodorów heterocyklicznych – fenolu, pirydyny i krezolu – spada, a zawartość ciężkich węglowodorów wielopierścieniowych (4–5 pierścieniowe WWA) rośnie. Heterocykliczne składniki smoły są najmniej trwałe i łatwo ulegają rozpadowi. Ciężkie węglowodory wielopierścieniowe tworzą się z lżejszych związków smołowych (m.in. przez polimeryzację); co zaobserwowano zarówno w pęcherzykowych, jak i cyrkulujących złożach fluidalnych. W badaniach wpływu temperatury na konwersję paliwa stwierdzono, że konwersja węgla w paliwie w sekcji zgazowania mieści się w przedziale 70÷90%. Nieskonwertowana część paliwa (koks) kierowana jest do komory spalania, gdzie jest całkowicie spalana i stanowi źródło ciepła dla reaktora zgazowania. W rezultacie, konwersja paliwa w układzie ze zgazowaniem pośrednim jest szacowana na niemal 100%. Na konwersję węgla wpływa rodzaj paliwa i rozmiar jego cząstek, a także temperatura i czas przeby-

wania w generatorze. Generalnie konwersja węgla rośnie wraz z temperaturą, co powoduje samoregulację procesu (jeśli temperatura w reaktorze spada, wówczas rośnie ilość produkowanego koksu, a tym samym rośnie ilość ciepła wytwarzanego w komorze spalania – skutkując wzrostem temperatury zgazowania).

Ze względu na niskie koszty i odporność na ścieranie, jako standardowy materiał złoża stosowano piasek. Innymi materiałami złoża fluidalnego mogą być oliwin i dolomit, ponieważ materiały te są katalitycznie aktywne w procesie redukcji związków smołowych w gazie ze zgazowania. Dolomit jest stosunkowo miękki i ma dużą szybkość ścierania, ponadto świeży dolomit ulega endotermicznej reakcji

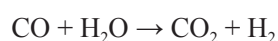
Przegląd metod oczyszczania gazu surowego ze zgazowania biomasy

Oczyszczanie surowego gazu syntezowego jest kluczowym etapem w produkcji SNG z biomasy. Katalityczny proces metanizacji jest bardzo wrażliwy na zanieczyszczenia, które – przez zatrucie katalizatora i drastyczne skrócenie czasu jego aktywności – są przyczyną wzrostu kosztów operacyjnych i spadku efektywności ekonomicznej instalacji. W gazie ze zgazowania obecne są pary smoły i substancji mineralnych oraz pył o własnościach ściernych (SiO₂). Groźnymi zanieczyszczeniami są związki siarki, chlorowców i azotu (H₂S, CS₂, NH₃, HCN, NO_x), które muszą być usuwane do bardzo niskiego poziomu (rzędu ppm). Jednocześnie procesy oczyszczania nie mogą prowadzić do przekształcenia lub usunięcia obecnego w gazie syntezowym metanu.

Wśród zanieczyszczeń największy problem stanowią smoły, które kondensując, blokują rurociągi i powodują uszkodzenie silników oraz turbin. Związki azotu, siarki i chloru (NH₃, HCN, H₂S i HCl) są źródłem emisji związków regulowanych przepisami jak w przypadku NO_x i SO₂ i mają także działanie korozyjne.

Procesy oczyszczania obejmują oczyszczanie: mechaniczne (cyklony, filtry), fizyczne (kolumny natryskowe) i chemiczne (np. katalityczne, selektywne utlenianie lub katalityczna konwersja smoły). Opracowane w tym zakresie procesy nisko- i wysokotemperaturowe wciąż wymagają optymalizacji, dla poprawy ich skuteczności.

W etapie tym może również zachodzić reakcja konwersji gazu wodnego, dla zwiększenia stężenia wodoru, zgodnie z reakcją:



Regulacja składu gazu może następować na drodze reformingu lub procesów separacyjnych (adsorpcja zmienno-ciśnieniowa).

rozkładu CaCO₃ do CaO i CO₂ – co obniża wydajność procesu. Oliwin jest twardszy od dolomitu i wydaje się być dobrą alternatywą dla piasku (stosowany jest m.in. w generatorze w Guessing w Austrii, w pęcherzykowym złożu fluidalnym). Spadek ilości smoły przy użyciu oliwinu zamiast piasku nie jest znaczący. Dla efektywnej redukcji związków smołowych wymagany jest dobry kontakt pomiędzy katalizatorem a wytworzonym gazem. W oparciu o wyniki eksperymentów, w skali laboratoryjnej opracowano wstępny projekt instalacji demonstracyjnej, o mocy 150 MW_{th}. Komercyjną implementację technologii (instalacja o mocy 500÷1000 MW_{th}) przewiduje się ok. roku 2015.

Zakres zawartości typowych zanieczyszczeń w surowym gazie ze zgazowania biomasy przedstawiono w tabelicy 3 [12].

Tablica 3. Stężenie zanieczyszczeń w gazie surowym ze zgazowania biomasy

Zakres stężeń	Rodzaj zanieczyszczenia		
	smoły	NH ₃	H ₂ S
	1÷150 mg/m ³	1000÷14 000 ppm	20÷200 ppm

Głównym celem oczyszczania gazu ze zgazowania biomasy jest zmniejszenie zawartości obecnych w nim zanieczyszczeń – do poziomów, które zapewniają spełnienie wymogów ochrony środowiska i dopuszczalnych w przypadku jego ostatecznego zastosowania.

Większość prac na temat oczyszczania gazu ze zgazowania biomasy dotyczy usuwania smoły i amoniaku. Innym zanieczyszczeniom (siarka, związki chloru) poświęca się mniej uwagi, ze względu na ich mniejszą zawartość w biomacie – choć zawartość ta w zależności od rodzaju biomasy zmienia się w szerokich granicach. Np. typowe stężenie H₂S w gazie ze zgazowania biomasy określa się jako 20÷200 ppm, ale przy zgazowaniu torfu stężenie siarkowodoru może sięgać 500 ppm. Podobnie dla HCl – jego stężenie wynosi 20 ppm przy zgazowaniu suchego drewna w cyrkulującym złożu fluidalnym, ale może sięgać 200 ppm, gdy surowiec stanowi drewno rozbiórkowe.

Główne sposoby minimalizowania zawartości produktów ubocznych w gazie wyjściowym dzielą się na:

- uzdatnianie wstępne: optymalizacja własności biomasy zasilającej, dobór generatora i parametrów procesu,
- uzdatnianie finalne: usuwanie produktów ubocznych w układzie oczyszczania strumienia gazu wylotowe-

go – oparte na metodach fizycznych (skrubery, filtry) i metodach katalitycznych.

Już w latach 80. ub. wieku stwierdzono, że nie da się osiągnąć pożądanej zawartości zanieczyszczeń w gazie wylotowym jedynie przez optymalizację procesu uzdatniania wstępnego i konieczne jest wprowadzenie uzdatniania gazu wylotowego. Metody fizyczne (skrubery i filtry) nie są atrakcyjne ze względu na ich koszty oraz fakt, że w metodach tych zanieczyszczenia zostają przeniesione i skumulowane w fazie ciekłej lub stałej – co nie eliminuje zagrożenia środowiska. Metody katalityczne umożliwiają przekształcenie niepożądanych składników gazu (zwłaszcza smół i amoniaku) w składniki zwiększające jego wartość energetyczną i chemiczną.

Smole stanowią złożoną mieszaninę węglowodorów – przede wszystkim aromatycznych, z rozkładu termicznego i częściowego spalania materiału organicznego. Pierwszymi produktami rozkładu materiału organicznego w czasie zgazowania lub pirolizy są związki zawierające tlen: alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, fenole i furany. W temperaturze powyżej 500°C związki te rozkładają się na produkty aromatyczne jednopierścieniowe (benzen, toluen, ksylen, fenole i benzoaldehydy), dwupierścieniowe (naftalen, benzofurany), trójpierścieniowe (fenantren) i bardzo niewielką ilość związków aromatycznych o większej liczbie pierścieni. W zakresie temperatur 700÷900°C powstają związki wielopierścieniowe z czterema pierścieniami (piren, fluoranten) i ślady związków z pięcioma pierścieniami (perylene). W zakresie temperatur 700÷900°C, przy zgazowaniu parą wodną z tlenem, wraz ze wzrostem temperatury wzrasta zawartość benzenu, maleje zawartość innych związków jednopierścieniowych, zawartość naftalenu oraz węglowodorów trzy- i czteropierścieniowych osiąga maksimum w temperaturze 850°C, a zawartość węglowodorów dwupierścieniowych w badanym zakresie temperatur utrzymuje się na zbliżonym poziomie.

Katalizatory aktywne w procesie usuwania smoły są stosowane w generatorze oraz w pomocniczych reaktorach katalitycznych, w których reakcje związków smołowych przebiegają w temperaturach zbliżonych do tych, jakie panują w reaktorze zgazowania. Niekiedy też wprowadza się do nich dodatkowy czynnik utleniający (O₂ lub H₂O). W procesie krakingu lub hydrokrakingu związki smołowe rozpadają się na lekkie węglowodory lub konwertują do CO i H₂ (w reakcjach reformingu suchego lub z użyciem pary wodnej).

Ze względu na powstający w reakcji metan, hydrokraking może być bardzo pożądaną lub niepożądaną reakcją – w zależności od dalszego kierunku przetwarzania gazu syntezowego (w przypadku SNG lub bezpośredniego wy-

korzystania energetycznego bardzo pożądaną, natomiast w przypadku syntezy metanolu lub amoniaku – nie). Produktem ubocznym powyższych procesów katalitycznych jest odkładający się na katalizatorze węgiel. Może również zachodzić reakcja konwersji gazu wodnego – zwiększając stężenie wodoru kosztem CO.

Pożądane właściwości katalizatora dla przebiegu powyższych reakcji obejmują:

- zdolność do wydajnego konwertowania związków smołowych w produkty gazowe, zawierające H₂, CO, CO₂ i H₂O, w temperaturach 600÷800°C (lub wyższych – w reaktorach ciśnieniowych), pod niskim ciśnieniem,
- odporność na dezaktywację i zatrucie przez składniki zawarte w gazie, takie jak związki siarki,
- odporność na ścieranie mechaniczne.

Proces konwersji smoły powinien przebiegać w sposób umożliwiający kontrolowanie akumulacji materiału węglowego na powierzchni katalizatora.

Katalizatorami do reakcji krakingu mogą być kwaśne związki w postaci stałej, takie jak tlenek glinu – krzemionka amorficzna, a także zeolity, heteropolikwasy oraz siarczany tlenki metalu. Wśród tej kategorii katalizatorów najczęściej stosowane są kwaśne zeolity – ich modyfikacja zdyspergowanymi metalami prowadzi do wytwarzania katalizatorów efektywnych w reakcji uwodornienia i przzerwania pierścienia węglowodorów aromatycznych. Pożądaną cechą tych katalizatorów jest ich stosunkowo wysoka tolerancja na związki siarki; niestety stosowanie ich bezpośrednio w generatorze (komercyjny katalizator FCC) wykazało słabą przydatność, ze względu na gwałtowne wydmuchiwanie i powstawanie koksu.

W badaniach aktywności kilku naturalnych i syntetycznych zeolitów, jako katalizatorów pirolizy smół, w zakresie temperatur 450÷750°C pod ciśnieniem 1,4 MPa stwierdzono największą aktywność zeolitów o efektywnej średnicy porów większej niż 0,7 nm i wysokiej kwasowości (największy stopień konwersji smół stwierdzono przy zastosowaniu bardzo trwałych fojazytów Y – w połączeniu z LZ-Y82 96÷99%). Głównym produktem konwersji był koks (50÷60%) oraz frakcja BTX (18÷20%). We frakcji produktów alifatycznych w temperaturach poniżej 550°C przeważał propan i węglowodory C₄ (10÷30%), a w wyższych – metan (ok. 10%). Udział frakcji H₂ i CO w temperaturze ok. 750°C był niewielki (odpowiednio 3 i 4%) [14].

Przykładami stałych katalizatorów zasadowych (z możliwością odebrania protonu od reagenta) są:

- tlenki metali ziem alkalicznych,
- zeolity alkaliczne jonowymienne i zeolity z wprowadzonymi jonami alkalicznymi,

- jony metali alkalicznych osadzone na krzemianach i glinokrzemianach,
- minerały glinowe – w szczególności CaO i MgO.

Reakcje typowych składników smoły z parą wodną charakteryzowały się powstaniem H_2 i CO_2 – jako głównych produktów, a także (w mniejszym stopniu) CO, przy czym jego stężenie spadało wraz ze wzrostem temperatury. Reakcje spowalniała obecność wodoru. W reakcji heptanu z parą wodną tworzyły się osady węglowe (czego nie zaobserwowano w przypadku benzenu). Reakcje benzenu i toluenu z użyciem kalcynowanego dolomitu w obecności CO_2 przebiegały szybciej niż w przypadku pary wodnej, pod ciśnieniem atmosferycznym, ale aktywność katalizatora drastycznie spadała, gdy ciśnienie cząstkowe CO_2 przekroczyło ciśnienie równowagowe rozkładu $CaCO_3$.

Badano także przydatność katalizatorów żelazowych do rozkładu smoły w reaktorach drugiego stopnia [11] dla kilku materiałów zawierających żelazo (granulek, spieków i ankerytu). Ankeryt jest minerałem należącym do grupy dolomitów, zawierającym Ca, Fe, Mg i Mn. Materiały w postaci granulek i spieków składały się głównie z magnetytu (Fe_3O_4) z domieszką hematytu (Fe_2O_3). Aktywność ankerytu w procesie rozkładu związków smołowych była zbliżona do aktywności kalcynowanego dolomitu, ale aktywność materiałów zawierających żelazo w postaci granulek i spieków była znacząco niższa. W badaniach [10] rozkładu związków smołowych z użyciem metalicznego żelaza, FeO, Fe_2O_3 i Fe_3O_4 stwierdzono, że tylko katalizator zawierający żelazo w formie zredukowanej wykazuje znaczącą aktywność dla rozkładu smoły (w temp. $900^\circ C$ ilość smoły została zredukowana do 2 mg smoły/g biomasy).

Jako katalizatory usuwania smoły w gazie ze zgazowania biomasy przetestowano także komercyjne katalizatory niklowe, stosowane dla parowego reformingu metanu i reakcji uwodorniania. Przy stosowaniu katalizatorów niklowych w generatorach zgazowania ze złożem fluidalnym pojawiły się problemy, związane z dezaktywacją katalizatorów na skutek osadzających się pyłów. Przy użyciu katalizatorów, w reaktorze drugiego stopnia do usunięcia pyłów niezbędne stało się umieszczenie gorącego filtra, który z kolei zarastał osadami koksowymi. Jako alternatywne rozwiązanie filtra wypełnionego katalizatorem przetestowano stosowanie monolitycznych, wielokanałowych bloków pokrytych niklem. Przez użycie dwóch rodzajów katalizatorów: jednego w reaktorze zgazowania (typowo stosowany kalcynowany dolomit) i katalizatora niklowego w reaktorze drugiego stopnia, osiągnięto redukcję poziomu smoły do 1 g/Nm^3 (reaktory pilotowe).

Kolejnym kierunkiem badawczym w katalitycznym usuwaniu smoły jest wprowadzenie do składu katalizatora dodatków o silnych właściwościach redox, np. testowano katalizatory z dodatkiem Co/MgO jako substytutu niklu w reformingu naftalenu parą wodną. Wstępne wyniki wykazały, że konwersja naftalenu do produktów gazowych i stosunek H_2/CO w wychodzącym gazie są większe w przypadku katalizatorów z dodatkiem kobaltu, niż z dodatkiem niklu. Stwierdzono dużą efektywność katalizatorów Rh/ CeO_2/SiO_2 w procesie zgazowania celulozy parą wodną lub mieszaniną pary wodnej z powietrzem, w temperaturach poniżej $600^\circ C$. Charakteryzują się one mniejszym odkładaniem koksu i dłuższą żywotnością niż katalizator niklowy. Stwierdzono również, że szybkość chemisorpcji H_2S na katalizatorze Rh/ CeO_2/SiO_2 jest zdecydowanie niższa niż na katalizatorze Ni/ Al_2O_3 i stosowane do rozkładu smół w gazie generatorowym katalizatory Rh/ CeO_2/SiO_2 są zdolne katalizować zgazowanie smół nawet w obecności 180 ppm H_2S .

W katalitycznym oczyszczaniu gazu ze smół, dezaktywacja katalizatora związana jest ze zjawiskami chemicznymi i fizycznymi, takimi jak: tworzenie się osadów węglowych, zatrucie związkami siarki, chlorku oraz zasadowymi związkami azotu, a także osadzaniem pyłu, spiekaniem oraz przemianami fazowymi. Najbardziej istotne z nich to akumulacja osadów węglowych i zatrucie związkami siarki.

Wraz ze wzrostem temperatury procesu katalitycznego usuwania smoły, akumulacja węgla maleje. Dla najczęściej stosowanych katalizatorów: niklowego i kalcynowanego dolomitu, usuwanie osadów węglowych zachodzi przez zgazowanie osadu wodorem, parą lub powietrzem, w temperaturze powyżej $600^\circ C$. Niestety, ponowne stosowanie katalizatorów w tak wysokich temperaturach prowadzi do postępującej dezaktywacji katalizatora, poprzez jego spiekanie i topienie. Dlatego istotne jest zapobieganie dezaktywacji katalizatorów poprzez odkładanie osadów węglowych.

Pierwszy sposób polega na stosowaniu domieszek katalizatora ułatwiających zgazowanie osadów węglowych. Przykładem tego może być stosowanie tlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych dla katalizatora niklowego. Ponadto, możliwe jest wprowadzanie do katalizatora związków, które zapobiegają powstawaniu osadu na jego powierzchni, przykładem czego może być stosowanie katalizatora Ni/ $MgAl_2O_4$ z domieszką Cr_2O_3 i La_2O_3 [2], który wykazywał bardzo małą akumulację węgla i bardzo niski stopień dezaktywacji – co prowadzi do wniosku, że chrom powstrzymuje powstawanie węgla, a lantan przyspiesza reakcję zgazowania. Inny sposób minimali-

zacji powstawania osadów w reakcjach reformingu parą wodną polega na kontrolowanym dodawaniu substancji o własnościach adsorbujących (np. siarki), aby spowolnić zarówno zgazowanie węglowodorów, jak i szybkość produkcji koksu. Ta strategia jest jednak wątpliwa z uwagi na złożone efekty adsorpcji siarki na katalizatorze niklowym.

Kolejny problem związany jest z niebezpieczeństwem zatrucia katalizatorów związkami siarki. Zazwyczaj zawartość związków siarki w surowym gazie ze zgazowania biomasy nie przekracza kilkuset ppm, z wyjątkiem gazu ze zgazowania „czarnej cieczy” – odpadu z przemysłu papierniczego, który zawiera więcej niż 3000 ppm. Dominującym związkiem siarki jest H_2S ; w mniejszej ilości występuje COS i związki heterocykliczne. Siarkowodór jest szczególnie trujący dla katalizatorów metalicznych. Kontakt powierzchni niklu ze strumieniem gazu zawierającego 1 ppm H_2S skutkuje powstaniem fazy powierzchniowej Ni_xS_y , uniemożliwiającej adsorpcję cząsteczek reagentów.

Zatrute związkami siarki katalizatory niklowe mogą być regenerowane parą, wodorem i CO w temperaturach powyżej $900^\circ C$. Istnieje możliwość poprawy odporności katalizatorów niklowych poprzez dodanie do nich tlenków Li , K , Ca i Mg [4]. W badaniach usuwania naftalenu na katalizatorze Ni/Al_2O_3 z domieszką MgO stwierdzono 100% konwersji naftalenu, podczas gdy w badanym zakresie temperatur od $760^\circ C$ do $900^\circ C$ gaz ze zgazowania był pozbawiony związków siarki. Dodatek H_2S do gazu ze zgazowania skutkował dezaktywacją katalizatora (w temperaturze $760^\circ C$ przy zawartości H_2S równej 200 ppm stopień konwersji naftalenu zmalał do 30%). Dezaktywacja katalizatora była tym mniejsza, im większa była temperatura procesu oraz niemal pomijalna w temperaturze $900^\circ C$ – niezależnie od zawartości H_2S .

Innymi metodami usuwania smoły są: kraking termiczny, kraking smół w obecności plazmy lub wymywanie w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach.

Smoły mogą być krakowane do lekkich związków przez podgrzewanie surowego gazu ze zgazowania do temperatury $800\div 1250^\circ C$. Efektywność przeprowadzenia krakingu termicznego w generatorze optymalizowano w różny sposób: poprzez wzrost czasu kontaktu z czynnikiem zgazującym, bezpośredni kontakt z gorącą powierzchnią, bądź częściowe utlenianie powietrzem lub tlenem w wyższych temperaturach; jednak smoły z biomasy są bardzo trudne do obróbki termicznej (ze względu na swoją dużą wytrzymałość w wysokich temperaturach), dlatego też termokraking nie jest skuteczną metodą ich usunięcia.

Jako alternatywa dla katalitycznego i termicznego usuwania smół z gazu ze zgazowania biomasy testowane są

także niskotemperaturowe metody plazmowe. Dostępne metody, oparte na wykorzystaniu wyładowań elektrycznych, obejmują badania z wyładowaniem koronowym impulsowym, barierowym, wstecznym koronowym, RF i mikrofalowym, z których najbardziej powszechną jest metoda z wyładowaniem koronowym impulsowym. Jednak, choć metody te są bardzo efektywne przy usuwaniu smół ze zgazowania biomasy, mają one także wiele wad – m.in. ograniczoną żywotność urządzeń zasilających pulsacyjnie, wysokie koszty oraz wysokie zapotrzebowanie energii.

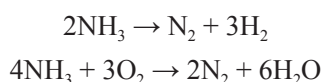
Przykładem usuwania związków smoły z gazu ze zgazowania biomasy opartym na ich wymywaniu może być proces OLGA (*Oil-based Gas washer*), współpracujący ze wspomnianym procesem zgazowania pośredniego opracowanym przez ECN, MILENA.

W metodzie tej – nie dążąc za wszelką cenę do minimalizacji zawartości smoły – skoncentrowano się na zapewnieniu tak niskiego jej poziomu, który oznaczałby wyeliminowanie problemów związanych z jej obecnością w gazie (tj. koniecznością wymiany części aparaturowych). Stąd mianem „gazu wolnego od smoły” określano gaz nie sprawiający kłopotów związanych z nią. Zalety technologii OLGA to: brak kondensacji smoły w układzie, brak zanieczyszczenia wody procesowej, zwracanie usuniętej smoły do zgazowania (przez co unika się konieczności zagospodarowania kłopotliwych odpadów) oraz elastyczność w dostosowaniu skali procesu.

W technologii OLGA usuwanie związków smołowych zachodzi trójstopniowo. W pierwszym stopniu – kolektorze – cięższe związki kondensują z gazu w zimnym oleju wymywającym. Zbierane są również cząstki pyłów, które nie zostały usunięte w cyklonie. W drugim stopniu – kolumnie absorpcyjnej – pochłaniane są lżejsze frakcje smołowe i drobniejsze cząstki pyłów. Choć możliwe jest prowadzenie procesów w jednej jednostce, ze względu na operacyjno-procesowych preferowana jest separacja na dwie sekcje. Ciekłe smoły są oddzielane z cieczy absorpcyjnej i zwracane do generatora – porywana i zwracana jest tam również niewielka ilość cieczy absorpcyjnej. Kolumny sorpcyjne funkcjonują w interakcji ze sobą w klasycznym układzie absorpcji – regeneracji. Roztwór sorpcyjny z absorbera z rozpuszczonymi smołami jest regenerowany w kolumnie odpędowej. W przypadku zgazowania powietrzem, jest ono stosowane do odpędzania smoły, a następnie kierowane do generatora jako czynnik zgazowujący. Stratę płynu sorpcyjnego odparowanego w kolumnie odpędzającej minimalizuje się przez zastosowanie kondensacji. Opuszczający absorber oczyszczony gaz zawiera związki

smołowe w ilościach niezagrażających prawidłowemu funkcjonowaniu aparatów, w których odbywa się dalsze uzdatnianie i wykorzystanie produktu gazowego.

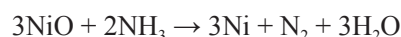
Kolejnym problemem technicznym jest usuwanie związków azotu z gazu ze zgazowania biomasy. Biomasa zawiera azot w postaci białek, DNA, RNA, chlorofilu, alkaloidów i porfiryn. W procesie zgazowania większość azotu obecnego w biomacie zostaje przekształcona w amoniak i N_2 ; stwierdza się też obecność niskich stężeń innych związków azotu: HCN, HNCN oraz tlenków. Końcowe stężenie tych związków w gazie generatorowym waha się od kilkuset ppm do 2% (w zależności od zawartości azotu w biomacie, temperatury zgazowania i innych parametrów procesu). Obecność związków azotu jest niepożądana, ze względu na dezaktywację katalizatorów i powstawanie w procesach spalania NO_x . Proponuje się dwie katalityczne drogi usuwania amoniaku z produktów zgazowania biomasy – rozkład i selektywne utlenianie:



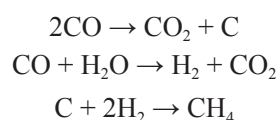
Rozkład amoniaku do N_2 i H_2 jest bardzo pożądany, ponieważ w wyniku tej reakcji w gazie generatorowym nie powstają żadne dodatkowe zanieczyszczenia. Reakcja rozkładu jest katalizowana przez Ru, azotki, tlenoazotki oraz węgliki. Jednak w literaturze, jako katalizatory przy usuwaniu amoniaku ze strumienia gazu generatorowego najczęściej wymienia się kalcynowany dolomit, nikiel i żelazo – są to więc te same katalizatory, które stosuje się w reakcjach rozkładu smoły. Szybkość konwersji amoniaku jest zależna od wielu składników gazu generatorowego – o miejsca aktywne katalizatora konkurują m.in.: H_2 , składniki smoły oraz związki siarkowe. CO i metan mogą reagować z NH_3 i tworzyć HCN. Korzystne jest prowadzenie katalitycznego rozkładu amoniaku w temperaturach 700–900°C; zarówno ze względu na uniknięcie zatrucia katalizatora i odkładania się węgla, jak również aby uniknąć ograniczeń termodynamicznych pod zwiększonym ciśnieniem.

Składniki gazu generatorowego mają niekorzystny wpływ na rozkład amoniaku (w atmosferze He, stopniowy rozkład amoniaku zachodzi w temp. 850°C, natomiast w obecności N_2 , H_2 , CH_4 lub CO dla uzyskania takiego stopnia rozkładu konieczne są wyższe temperatury). Najbardziej niekorzystnie na rozkład amoniaku wpływa jednak para wodna. Przy dodatku 8% pary do strumienia helu, w temperaturze 900°C rozkład amoniaku jest niemal całkowicie wstrzymany. Szybkość rozkładu amoniaku spada wraz z ciśnieniem. Przy stosowaniu katalizatorów żelazowych,

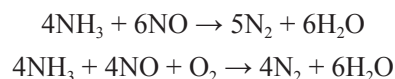
jako katalizatorów rozkładu amoniaku, w atmosferze gazów inertnych wysoki stopień rozkładu tej substancji stwierdza się już w temperaturze 450°C, podczas gdy w obecności typowych składników gazu generatorowego konieczne jest utrzymanie temperatury powyżej 800°C. W katalizatorach niklowych, fazą aktywną dla rozkładu NH_3 jest forma metaliczna. W temperaturach powyżej 600°C NH_3 na powierzchni katalizatora działa ona jako czynnik redukujący dla frakcji NiO – zgodnie z równaniem:



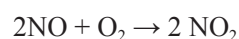
W badaniach [5] efektywności monolitu niklowego, stosowanego w celu zmniejszenia zawartości NH_3 w gazie generatorowym ze zgazowania biomasy powietrzem, w krótkim czasie stwierdzono obniżenie zawartości NH_3 z 2500 ppm o połowę – niestety zaobserwowano również szybką dezaktywację katalizatora. Stwierdzono, że kluczowy, niekorzystny wpływ na rozkład amoniaku ma wielkość ciśnienia cząstkowego H_2 . Inne składniki gazu generatorowego – takie jak CH_4 , CO, CO_2 i H_2O – wpływają na rozkład amoniaku przez oddziaływanie na stężenie obecnego w gazie H_2 , zgodnie z reakcjami:



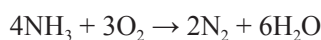
W celu uniknięcia wysokich temperatur (powyżej 850°C), wymaganych dla osiągnięcia wystarczającej aktywności i trwałości katalizatorów niklowych dla rozkładu amoniaku, zaproponowano [15] alternatywną strategię jego selektywnego utlenienia z gazu generatorowego. Zakłada ona kontrolowane dodawanie czynnika utleniającego do gazu ze zgazowania, dla ilościowego i selektywnego przeprowadzenia NH_3 w N_2 . Potencjalnymi utleniaczami w tym procesie mogą być np.: O_2 , NO lub mieszanina NO/O_2 , według reakcji:



Powyższą reakcję szeroko wykorzystuje się w technologii usuwania ze spalin NO (znana jest ona także jako selektywna, katalityczna redukcja NO). Reakcja ta może przebiegać w zdecydowanie niższych temperaturach niż katalityczny rozkład amoniaku. Stwarza ona jednak kilka problemów, ponieważ mogą zachodzić konkurencyjne reakcje, zmniejszające w gazie generatorowym zawartość H_2 . Może także tworzyć się niepożądany NO_2 :



Stąd, wyzwaniem jest znalezienie odpowiednich katalizatorów i warunków, w których utlenienie amoniaku według reakcji



jest „selektywne”, czyli zachodzi szybciej niż reakcje podane wcześniej. Przebieg powyższej reakcji badano [3] w symulowanym gazie syntezowym, przy użyciu kalcynowanego dolomitu, spiekane go żelaza i węgla krzemowego jako katalizatora. Dwa pierwsze sprzyjały raczej tworzeniu, niż eliminowaniu NH_3 , natomiast SiC katalizował reakcję utleniania selektywnie, w zakresie temperatur $700\div 800^\circ\text{C}$. Badano także reakcję selektywnego utleniania na tlenku glinu, glinokrzemianach i uwodnionym hydrokrzemianie glinu (montmorylonit). Przy braku NO/O_2 , żaden z tych katalizatorów nie był efektywny dla rozkładu NH_3 . W wyniku wprowadzenia do syntetycznego gazu ze zgazowania O_2 uzyskano wysoką konwersję NH_3 , w zakresie temperatur $350\div 600^\circ\text{C}$. Nie stwierdzono powstawania tlenków azotu. Najwyższy stopień konwersji (ok. 95%) osiągnięto przy użyciu tlenku glinu w 400°C .

Dla usuwania związków siarki obecnych w gazie ze zgazowania biomasy mogą być stosowane konwencjonalne złoża z tlenkiem metalu (MO_x), poddawane regeneracji. Głównymi wymaganiami dla tlenku metalu jako sorbentu są:

- wysoka stała równowagi i duża szybkość reakcji tworzenia siarczków,
- wysoka selektywność względem usuwania siarki, ze względu na minimalizację reakcji ubocznych,
- odporność na redukcję wodorem, w celu utrzymania pożądanych własności paliwa gazowego,
- wysoka odporność mechaniczna, aby zminimalizować straty materiału wynikające z jego ścierania.

Znane są własności odsiarczające tlenków cynku, żelaza, miedzi, manganu, molibdenu, kobaltu, wanadu, ceru i lantanu w temperaturach $400\div 600^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że MnO oraz mieszaniny tlenków manganu z miedzią i waniem mają wysoką zdolność usuwania siarki w temperaturze powyżej 600°C . Tworzenie siarczków na tlenkach żelaza zachodzi szybko, lecz w gorącym strumieniu zawierającym CO mają one tendencję do tworzenia węglików – co niekorzystnie wpływa na reakcję powstawania siarczków. Ze względu na redukcję tlenku cynku wodorem oraz przejście cynku w fazę lotną, reakcja ZnO z H_2S jest ograniczona do temperatur poniżej 550°C . Często w procesach gorącego oczyszczania gazu ze zgazowania węgla, jako lepszy wybór sugeruje się stosowanie mieszanych tlenków metali, np.: mieszanin tlenków cynku i żelaza (ferrytów cynku, ZnFeO_4), CuO lub tytanianów cynku (ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 ,

$\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$). Ferryty cynkowe mają wysoką pojemność adsorpcji względem siarki (więcej niż 30 g S/100 g świeżego katalizatora) i utrzymują ją po wielu cyklach adsorpcji – regeneracji. Poprawę ich własności sorpcyjnych można osiągnąć przez wprowadzenie domieszek (np. dodatek miedzi i niklu zwiększa chłonność siarki, a tym samym ilość cykli odsiarczania – regeneracji; obniża też temperaturę regeneracji). Zastosowanie ferrytów cynku może obniżyć zawartość siarkowodoru w gazie ze zgazowania węgla do ok. 10 ppm, a kiedy zawierają one domieszkę miedzi – poziom ten może spaść nawet poniżej 1 ppm [13]. Jednak ferryty cynku mają tendencję do akumulowania na swej powierzchni węgla, a wraz z zawartością pary wodnej w gazie trend ten nasila się. W przypadku tytanianów cynku, ich pojemność sorpcyjna względem siarki wynosi ok. 20 g S/100 g sorbentu i mogą one obniżyć zawartość siarkowodoru w gazie ze zgazowania węgla do poziomu poniżej 10 ppm. Środowisko TiO_x wokół jonów cynku chroni je przed redukcją w obecności H_2 i CO – pozwalając na pracę katalizatorów opartych na tytanianach cynku w temperaturach wyższych niż w przypadku ZnO oraz ferrytów cynku. Badania spektroskopowe nad interakcją z H_2S tytanianów cynku, w obecności H_2 i CO , wskazują na uwalnianie się tlenu oraz powstawanie na powierzchni sorbentu siarczków i siarczanów cynku. Sugeruje się, że CO i H_2 wpływają na dalszy rozkład siarczanów.

Podczas badań kinetyki reakcji powstawania siarczków i regeneracji na tytanianach cynku stwierdzono, że w zakresie temperatur $650\div 760^\circ\text{C}$ reakcja tworzenia siarczków jest tak szybka, iż temperatura nie ma na nią wpływu. Zarówno szybkość reakcji tworzenia siarczków, jak i ich regeneracji wzrasta wraz z ciśnieniem.

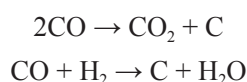
Dwie ważne cechy sorbentu to: żywotność i odporność na ścieranie. Przy stosowaniu tytanianu cynku, utrata reaktywności sorbentu przypisywana jest fizycznym i chemicznym zmianom jego składu w złożu oraz na powierzchni, a także migracji cynku do powierzchni i dalszemu jego odparowaniu. W Research Triangle Institute opracowano tytanian cynku odporny na ścieranie, który można stosować w reaktorach ze złożem fluidalnym [7].

W celu jednoczesnego usuwania H_2S oraz smół z gazu ze zgazowania biomasy, zastosowano [16] znaną technologię szeroko dostępnych sorbentów opartych na tlenkach wapnia (kalcynowany wapień i kalcynowany dolomit) w połączeniu z katalizatorem niklowym. Jednak przy użyciu zabezpieczającego złoża dolomitu w połączeniu z katalizatorem niklowym (w temp. $740\div 820^\circ\text{C}$) zaobserwowano przebicie złoża dolomitu przez H_2S . Generalną strategią jest poszukiwanie materiałów o własnościach katalityczno-sorpcyjnych. Idąc

tym tropem stwierdzono [8], że dodatek kobaltu i niklu do sorbentów Zn-Ti umożliwia zarówno rozkład amoniaku, jak i sorpcję H₂S. Zmodyfikowany kobaltem sorbent utrzymuje wysoką aktywność względem rozkładu NH₃ – nawet w obecności H₂S. Obecność pary w strumieniu gazu wpływa niekorzystnie na usuwanie NH₃, natomiast nie ma wpływu na usuwanie H₂S. Zwiększenie ciśnienia w zakresie od 0,1 do 1 MPa powoduje chemisorpcję amoniaku na katalizatorze/sorbencie, z każdym cyklem pociągając za sobą spadek efektywności usuwania NH₃.

Gaz z generatora – po usunięciu związków smołowych, amoniaku i związków siarki – przed skierowaniem do etapu metanizacji wymaga dodatkowego kondycjonowania, które obejmuje dodanie pary (w celu zapewnienia odpowiedniego stosunku H₂/CO) oraz konwersję pozostałych węglowodorów nienasyconych.

Potencjalnie poważnym zagrożeniem dla procesu metanizacji jest tworzenie się osadów węglowych (koks), w reakcjach takich jak:



Tworzenie się koks skutkuje obniżeniem efektywności konwersji, a także dezaktywacją katalizatora. Proces ten może zostać zahamowany przez dodanie do gazu syntezowego pary. Tworzenie się koks zachodzi w temperaturze poniżej 650°C (tj. w zakresie temperatur procesu metaniza-

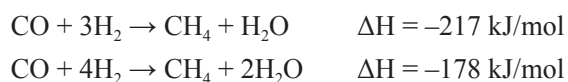
cji), niezależnie od ciśnienia. Ciśnienie ma wpływ na ilość powstającego węgla, ale tylko w temperaturze powyżej 550°C (w tym zakresie temperatur pod niższym ciśnieniem powstaje mniej węgla). W temperaturze powyżej 700°C pod ciśnieniem 1 bar oraz w temperaturze powyżej 800°C przy ciśnieniu 40 bar tworzenie się osadów węglowych jest (termodynamicznie) całkowicie zahamowane. W niskich temperaturach, niezależnie od ciśnienia, konieczny jest dodatek dużej ilości pary, aby zapobiec tworzeniu się koks – zgodnie z równowagą termodynamiczną. W wyższych temperaturach potrzeba mniej pary, a dokładna jej ilość zależy od ciśnienia.

Generalnie w praktyce metanizacji tworzenie się osadów węglowych jest problemem, ale ilość pary konieczna do zahamowania tego zjawiska jest mniejsza niż wynika to z równowagi termodynamicznej – choć wciąż znaczna.

Ze stechiometrii reakcji metanizacji wynika, że pożądany stosunek wodoru do tlenku węgla wynosi 3:1. Stosunek H₂/CO w gazie ze zgazowania biomasy w procesie MILENA wynosi ok. 1:1. Choć typowe katalizatory metanizacji (oparte na niklu) także wykazują pewną aktywność w reakcji konwersji CO parą wodną (co produkuje *in-situ* dodatkowy wodór z pary w gazie), przed reaktorem metanizacji preferuje się dodanie etapu konwersji tlenku węgla parą wodną. Dodatek pary powoduje poprawę stosunku H₂/CO i zapobiega tworzeniu się osadów węglowych.

Analiza parametrów procesu metanizacji oraz dobór katalizatora

Metanizacja jest procesem katalitycznym, w którym następuje konwersja gazu syntezowego (składającego się głównie z tlenku węgla i wodoru) w metan, z zastosowaniem katalizatora na bazie niklu. Inne składniki gazu – jak etylen i BTX (benzen, toluen, ksylen) – także mogą być przekształcone w metan, w zależności od rodzaju katalizatora. Głównymi reakcjami zachodzącymi w procesie metanizacji są:



Z powyższych reakcji wynika, że proces metanizacji jest silnie egzotermiczny, dlatego też istotnym problemem jest efektywne odprowadzenie ciepła z reaktora. Oprócz rozwiązania tego problemu, w procesie metanizacji konieczne jest także zminimalizowanie ryzyka tworzenia się osadów węglowych.

W procesie metanizacji gazu syntezowego z biomasy istotne jest to, że przy zgazowaniu niskotemperaturowym

zwiększona zawartość metanu w gazie może pochodzić już z etapu zgazowania (jak w przedstawionym procesie zgazowania pośredniego MILENA). Dla określenia optymalnych warunków metanizacji gazu syntezowego z reaktora MILENA stworzono model, pozwalający określić optymalne parametry procesu. Dokonano tego za pomocą programu Aspen Plus, a wyniki walidowano przy użyciu programu HSC Chemistry. Do obliczeń przyjęto skład gazu ze zgazowania drewna w procesie MILENA {28% obj. CO, 30% obj. H₂, 20% obj. CO₂, 2% obj. N₂, 14% obj. CH₄, 5% obj. C₂H₆, 1% obj. BTX, 45 g/m³ smół (C₈₊) oraz 35% obj. H₂O}. Założono całkowite usunięcie związków smołowych i części BTX [6].

Wydajność konwersji gazu ze zgazowania biomasy do metanu zależy od temperatury i ciśnienia procesu. W niskich temperaturach głównymi produktami są metan i dwutlenek węgla, podczas gdy wyższe temperatury sprzyjają powstawaniu wodoru i tlenku węgla. Pod wyższym ciśnieniem produkt zawiera więcej metanu, pod ciśnieniem 1 bar

stężenie tego gazu gwałtownie spada już w temperaturze powyżej 300°C, podczas gdy pod ciśnieniem 40 bar zaczyna ono znacząco maleć dopiero w temperaturach powyżej 500°C. Podsumowując, aby osiągnąć wysoką wydajność konwersji gazu generatorowego do metanu preferowane są niskie temperatury i wysokie ciśnienia. Optymalnym zakresem temperatur reakcji metanizacji jest 200÷350°C. W temperaturze poniżej 350°C, pod każdym ciśnieniem operacyjnym zachodzi niemal całkowita konwersja CO i uzyskanie maksymalnej ilości CH₄. Temperatury poniżej 200°C powinny być unikane ze względu na to, że mogą one doprowadzić do zniszczenia katalizatora – zwłaszcza w przypadku katalizatorów niklowych – na skutek tworzenia karbonylków (z powodu wysokiego stężenia CO w gazie syntezowym).

W praktyce osiągnięcie niskich temperatur (poniżej 300°C) jest bardzo trudne, z uwagi na warunki wymiany ciepła oraz własności katalizatora. W niższych temperaturach i pod wyższym ciśnieniem wzrasta również ryzyko tworzenia się węgla, choć – jak wspomniano – może ono zostać obniżone przez dodanie do gazu pary wodnej.

Oprócz kwestii doboru katalizatora w procesie metanizacji, przedmiotem badań było także zaprojektowanie reaktora dla reakcji silnie egzotermicznej, który umożliwiłby intensyfikację procesu i jego uproszczenie, a także redukcję kosztów.

Technologicznie metanizacja jest realizowana dwójako:

- w złożu stałym – pod ciśnieniem, co jest rozwiązaniem łatwiejszym operacyjnie i najbardziej rozpowszechnionym dla paliw kopalnych, ale kosztownym i charakteryzującym się słabą wymianą ciepła; skutkiem czego występują przegrzewania lokalne oraz degradacja katalizatora,
- w złożu fluidalnym – dotychczas proces nieopracowany na skalę komercyjną, ale zapewniający lepszą wymianę ciepła i mniejszą wrażliwość na dezaktywację katalizatora; wadą tego rozwiązania jest jednak ścieranie się materiału złoża.

Żadna z tych technologii nie została sprawdzona w skali przemysłowej przy użyciu biomasy jako surowca.

Nowatorski pomysł reaktora metanizacji przedstawili w swej pracy S. Bajohr i R. Reimert [1]. W poszukiwaniu innych rozwiązań – niż stosowane w reaktorach ze złożem stałym lub fluidalnym – rozważali oni zastosowanie struktur monolitycznych, jako nośników katalitycznych. Monolity stanowią układ równoległych kanałów pokrytych katalizatorem. Charakteryzują się one dużą przewodnością cieplną w kierunku promieniowym, co prowadzi do homogenicznych profili temperaturowych wewnątrz

reaktora – redukując niebezpieczeństwo przegrzania lokalnego i znacząco wydłużając żywotność katalizatora. Dodatkowo w układach monolitycznych następuje jedynie nieznaczne ścieranie się materiału; unika się również spadków ciśnienia.

Zaletami nowego rozwiązania są:

- bardzo dobra przewodność w kierunku promieniowym,
- homogeniczny profil temperaturowy,
- brak lokalnych przegrzewań,
- dłuższy czas życia katalizatora,
- niewielkie ubytki katalizatora na skutek ścierania,
- niskie spadki ciśnienia.

Wyzwaniem dla nowego rozwiązania jest jednak opracowanie odpowiedniego systemu chłodzenia, pokrycie monolitu katalizatorem, wybór materiału monolitu, a także wdrożenie rozwiązania w skali komercyjnej.

Aktywnymi składnikami katalizatorów metanizacji są pierwiastki grupy VIII oraz srebro i molibden. Według aktywności można je uszeregować następująco: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir; według selektywności wobec metanu: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru, a według ceny za kilogram: Rh > Pt > Pd > Ir > Ru > Co > Ni > Fe. Najlepszym kompromisem między aktywnością, selektywnością a ceną jest zastosowanie niklu, jednak wykorzystanie katalizatorów opartych na tym pierwiastku oznacza wysokie wymagania co do czystości gazu syntezowego (zwłaszcza braku w nim związków chlorowców oraz związków siarki) i stwarza niebezpieczeństwo powstawania w temperaturze poniżej 200°C karbonylków niklu.

Przed skierowaniem do sieci, gaz po procesie metanizacji musi zostać uzdatniony do parametrów gazu sieciowego. Oznacza to konieczność spełnienia odpowiednich wymagań jakościowych – dotyczących przede wszystkim własności kalorycznych gazu, zawartości siarkowodoru i tlenu oraz punktu rosy. Gaz wyjściowy z procesu metanizacji zawiera ok. 60% obj. wody; kondensację znacznej jej części umożliwia schłodzenie go do 40°C, a pozbycie się pozostałej ilości wody następuje w etapie usuwania dwutlenku węgla.

Do usuwania dwutlenku węgla dostępne są rozwiązania komercyjne, a ich wybór zależy od ciśnienia cząstkowego CO₂ oraz od wydajności instalacji. W zależności od ilości gazu, stosuje się w tym celu procesy membranowe, PSA lub wymywanie. Popularnym rozwiązaniem jest proces Selexol, w którym absorpcja CO₂ następuje w rozpuszczalniku, będącym mieszaniną homologów dimetyloeteru glikolu polietylenu. W rozpuszczalniku tym absorpcja CO₂ zachodzi znacznie bardziej efektywnie niż absorpcja metanu. Przed wprowadzeniem do sieci, otrzymany SNG jest sprężany.

Doświadczenia i plany w realizacji procesu wytwarzania SNG z biomasy o dużej zawartości lignin i celulozy

Rozpatrując proces przetwarzania biomasy do SNG jako kombinację kilku operacji, z których pierwszą jest wytworzenie gazu syntezowego – dla osiągnięcia wymaganych parametrów (w konkretnym przypadku zastosowania) poddawanego różnym procesom uzdatniania; warto także przedstawić stan technologii zgazowania biomasy, ponieważ proces ten jest realizowany w skali komercyjnej (jakkolwiek głównym kierunkiem wykorzystania gazu ze zgazowania biomasy jest zastosowanie go w procesach spalania lub jako nośnika energii do napędu silników bądź turbin gazowych i wytworzenia energii elektrycznej, a otrzymywanie SNG z otrzymanego gazu syntezowego nie jest powszechne).

W Europie eksploatowanych jest kilkanaście instalacji zgazowania biomasy, o mocy od kilku do kilkudziesięciu MW {m.in.: instalacja w Lahti Kymijarvi (Finlandia) uruchomiona w 1998 roku przez firmę Foster Wheeler jako instalacja komercyjna, z generatorem o mocy 70 MW_e; instalacja w Ruien (Belgia), oparta na analogicznym rozwiązaniu jak w Lahti, również wybudowana przez Foster Wheeler, z cyrkulacyjnym, fluidyzacyjnym generatorem zgazowania biomasy o mocy 50 MW_e; instalacja w Varkaus (Finlandia) – także wykonana przez Foster Wheeler, z generatorem cyrkulacyjnym, fluidyzacyjnym o mocy 40 MW_e; oraz mniejsze instalacje – o mocy kilku MW – m.in. w Varnamo (Szwecja), Greve in Chianti, Schwarze Pumpe (Niemcy), Guessing (Austria), Skive i Harboore (Dania)}. Oprócz wymienionych, w Europie pracuje jeszcze kilkanaście innych instalacji zgazowania biomasy (m.in. w Belgii, Danii i Szwajcarii), wykorzystujących wytwarzany gaz głównie do produkcji energii elektrycznej, o mocach od kilkudziesięciu kW_e do kilku MW_e.

Wytwarzanie gazu wymiennego z sieciowym gazem ziemnym na drodze zgazowania biomasy jest przedmiotem badań różnych ośrodków badawczych. Wśród najbardziej zaawansowanych należy wymienić:

- badania SGC (Svenskt Gastekniskt Center AB), we współpracy z Wydziałem Energii i Środowiska Królewskiej Akademii Technicznej (KTH) oraz Politechniką Chalmers w Goeteborgu – projekt GoBiGas. Jego celem jest opracowanie koncepcji budowy instalacji przetwarzania biomasy na SNG w ilości pokrywającej 20% zapotrzebowania Goeteborga na gaz. Partnerami komercyjnymi są: Lyngby Denmark, duńska grupa Topsoe i GoBiGas (Gothenburg Biomass Gasification) – konsorcjum z wiodącą firmą Goeteborg Energi AB. Firma ta uważa, że dzięki gazowi sieciowemu bioSNG,

pełne zaspokojenie potrzeb energetycznych Goeteborga realne będzie przed rokiem 2050,

- badania finansowane w ramach 6 i 7 Programu Ramowego – projekt „Bio-SNG”, koordynowane przez Instytut Energii i Środowiska z Lipska, realizowane przez 10 ośrodków naukowych z Niemiec, Austrii, Szwajcarii, Czech i Wlk. Brytanii {m.in. Uniwersytet Wiedeński, Instytut Paula Scherrera (Szwajcaria), Biomasse Kraftwerk Guessing GmbH (Austria) oraz Repotec Umwelttechnik GmbH (Austria)}. Wyniki badań laboratoryjnych testowane są na uruchomionej w 2001 roku instalacji w Guessing w Austrii (8 MW), która przepracowała już ponad 7000 godzin. Po roku 2011 planuje się uruchomienie instalacji o mocy 20 MW,
- projekt GAYA, realizowany przez pion badawczy GDF Suez; jego celem jest opracowanie metody wytwarzania bioSNG jako paliwa sieciowego,
- badania finansowane w ramach programu na rzecz konkurencyjności i innowacyjności CIP, którego częścią jest „Inteligentna energia dla Europy”, działanie ALTENER – środki na promowanie nowych i odnawialnych źródeł energii oraz zróżnicowanie ich źródeł; w ramach tego – m.in., we współpracy Gastec NV, miasta Apeldoorn i firmy Solagro z Tuluzy – zostanie przedstawiona koncepcja zasilania miasta Apeldoorn w Holandii gazem SNG uzyskanym ze zgazowania biomasy i metanizacji gazu syntezowego,
- badania finansowane w ramach 6 i 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej oraz przez Szwedzką Agencję Energii, prowadzone przez 16 partnerów – instytucje naukowe i komercyjne ze Szwecji, Danii, Niemiec, Holandii i Hiszpanii – projekt ChRISGAS. W trakcie realizacji tego programu planuje się uruchomienie od 2010 roku instalacji pilotowej w Varnamo w Szwecji (50 GWh rocznie), a jeśli wyniki okażą się obiecujące, do 2015 roku przewiduje się uruchomienie instalacji o rocznej wydajności 0,2 TWh.

W Polsce, jako przykłady zrealizowanych inwestycji w dziedzinie zgazowania biomasy, wymienić można wdrożone w kilku miejscach przez firmę Modern Technologies & Filtration Sp. z o.o. rozwiązania układów zgazowania różnych surowców organicznych, w urządzeniu krajowej produkcji – generatorze EKOD firmy Zamer.

Wykorzystując zgazowarkę EKOD uruchomiono m.in. instalacje: zgazowania odpadów drzewnych dla Kłose Czerska Fabryka Mebli Sp. z o.o., zgazowania odpadów drzewnych dla Holzwerk Sp. z o.o. w Drygałach, zgazowa-

nia odpadów garbarskich w Lubuskich Zakładów Garbarskich w Lesznie Górnym, zgazowania biomasy dla firmy ENPOL Sp. z o.o. w Słubicach oraz system zgazowania biomasy dla firmy EMG w Szepietowie. Aktualnie trwają też zaawansowane prace nad dwoma nowymi instalacjami: systemem zgazowania wyselekcjonowanej frakcji odpadów komunalnych oraz systemem zgazowania odpadów poubojowych z przetwórstwa drobiu.

Mimo iż biomasa (m.in. odpady drzewne, słoma oraz rośliny energetyczne uprawiane na plantacjach) o dużej zawartości związków ligninowo-celulozowych – trudniej ulegających biodegradacji (dlatego zgazowanie nie jest procesem konkurencyjnym dla procesu fermentacji anaerobowej) – ma duży potencjał techniczny; w Polsce wciąż wykorzystanie jej w sposób inny niż spalanie lub współspalanie z drewnem jest zupełnie marginalne. Przy szerokiej dostępności i niskich kosztach surowca, wysoka sprawność zgazowania i lepsze wskaźniki emisji w porównaniu ze spalaniem nie mają istotnego znaczenia. Z punktu widzenia opłacalności, dla potrzeb lokalnych korzystniejsze jest spalanie biomasy, a w dużej skali – współspalanie z węglem w systemach energetycznych, w celu produkcji energii elektrycznej kwalifikującej do otrzymania „zielonego” certyfikatu. Ewentualny rozwój technologii zgazowania mógłby nastąpić w przypadku zdecydowanego obniżenia jej kosztów, wzrostu ceny pozyskiwanej biomasy oraz zaostrzenia wymagań co do metod pozyskiwania energii z OZE.

Łączna moc zainstalowanych w kraju systemów zgazowania biomasy wynosi kilkanaście MW, a wytworzony w nich gaz zużywany jest na zaspokojenie potrzeb wła-

nych małych przedsiębiorstw. Oprócz tego, instalacje demonstracyjne i pilotowe pracują w placówkach naukowo-badawczych, w celu prowadzenia badań efektywności zgazowania. Przykładem może być m.in. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, Instytut Ogrzewnictwa i Wentylacji Politechniki Warszawskiej (instalacja pilotowa zgazowania biomasy w reaktorze Putzman 3000), czy też Uniwersytet Warmińsko-Mazurski.

W Polsce nie prowadzi się badań uzdatniania gazu ze zgazowania biomasy do parametrów gazu sieciowego. W obecnym stanie prawnym, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 14.08.2008 r., zwiększanie udziału biomasy współspalanej z innymi paliwami do 100% w roku 2015 ma się odbywać z wyłączeniem z pojęcia „biomasa” odpadów i pozostałości z produkcji leśnej, a także przemysłu przetwarzającego jej produkty. Zmniejsza to atrakcyjność współspalania biomasy drzewnej jako źródła energii odnawialnej, jednak równocześnie stwarza możliwości zagospodarowania tego rodzaju surowca w procesie zgazowania oraz w produkcji „zielonej” energii elektrycznej z wytworzonego gazu, korzystając ze wsparcia w formie zielonych certyfikatów. Niestety, aktualnie brak jest bodźców do uzdatniania gazu ze zgazowania biomasy do parametrów gazu sieciowego i rozprowadzania go siecią. Obowiązujące (po nowelizacji ustawy Prawo Energetyczne) przepisy dotyczące mechanizmów wsparcia dla gazu biologicznego rozprowadzanego siecią, a więc SNG, są niekorzystne dla gazu otrzymywanego na drodze zgazowania biomasy. Do korzystania ze wsparcia w postaci certyfikatów uprawniać będzie tylko wprowadzenie do sieci biogazu pochodzącego z fermentacji biomasy rolnej.

Podsumowanie

Najbardziej rozpowszechnionym kierunkiem wykorzystania biomasy do produkcji energii jest jej spalanie bądź współspalanie z węglem. Proces zgazowania biomasy jest mniej popularny, choć technologicznie opracowany na różną skalę; przy wykorzystaniu zarówno różnic, jak i podobieństw ze zgazowaniem węgla. W zależności od przewidywanego sposobu wykorzystania, gaz ze zgazowania biomasy musi być oczyszczony i uzdatniony. Stosowanie gazu ze zgazowania biomasy do zasilania odbiorców sieciowych wymaga przeprowadzenia sekwencji procesów oczyszczania, metanizacji i uzdatniania końcowego – obejmującego usunięcie dwutlenku węgla – w celu uzyskania gazu wysokometanowego. Konwersja biomasy do gazu SNG jest przedmiotem badań kilkudziesięciu ośrodków naukowych i firm energetycznych w Europie, korzystają-

cych z różnych form wsparcia finansowego – ze środków unijnych, krajowych lub regionalnych. Na obecnym etapie testowane są instalacje laboratoryjne i pilotowe, ale planuje się zaangażowanie w duże projekty komercyjne, takie jak zasilanie 20% odbiorców Goeteborga gazem ze zgazowania biomasy w ramach projektu GoBiGas. W Polsce zgazowanie biomasy jest ograniczone jedynie do instalacji badawczych w ośrodkach naukowych oraz niewielkich instalacji pracujących do potrzeb własnych małych przedsiębiorstw. Niestety, w obecnym stanie prawnym stosowanie gazu ze zgazowania biomasy do zasilania odbiorców sieciowych nie może korzystać ze wsparcia w formie „zielonych” certyfikatów, przewidzianych dla sieciowego biogazu uzyskanego na drodze fermentacji biomasy pochodzenia rolniczego. Rozwój technologii

przetwarzania biomasy celulozowo-ligninowej na SNG zależy od uwarunkowań prawnych, czyli od mechanizmów

wsparcia ekonomicznego dla tego szczególnego przypadku wytwarzania energii.

Artykuł nadesłano do Redakcji 20.01.2011 r. Przyjęto do druku 13.04.2011 r.

Recenzent: prof. dr inż. Andrzej Froński

Literatura

- [1] Bajohr S., Reimert R.: *Production of Methane (SNG) from Biomass via the Thermochemical Route*. Proceedings WGC, Buenos Aires 2009.
- [2] Bangala D.N., Abahoglu N., Chornet E.: *Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂ and La₂O₃*. *AIChEJ*, 44 (4), 927–936, 1998.
- [3] Busca G., Lietti L., Ramis G.: *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts*. *Appl. Catal. B*, 18 (1–2), 1–36, 1998.
- [4] Chen I., Shoue D.W.: *Resistivity to sulfur poisoning of nickel – alumina catalyst*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1391–1396, 1998.
- [5] Corella J., Toledo J.M., i in.: *Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. Their effectiveness for ammonia elimination*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2036–2045, 2005.
- [6] Deurwaarder E., Boerrigter W. i in.: *Methanation of MILENA Product Gas for the Production of Bio SNG*. 14th European Conference of Biomass & Exhibition, Paryż 2005.
- [7] Gupta R.P., O'Brien W.S.: *Desulfurization of hot syngas containing hydrogen chloride vapors using zinc titanate sorbents*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (3), 610–619, 2000.
- [8] Jun H.K., Jung S.Y., Lee T.J.: *Decomposition of NH₃ over Zn-Ti-based desulfurization sorbent promoted with cobalt and nickel*. *Catal. Today*, 87, 3–10, 2003.
- [9] Kienberger T., Karl J.: *Substitute Natural Gas (SNG) – Stand der Technik, Theoretische Grundlagen*. *Forschung am Institut Fur Wärmetechnik*, 11 Symposium Energieinnovation, 10–12.2.2010, Graz, Austria.
- [10] Nordgreen T., Liliedahl T., Sjoström K.: *Metallic iron as tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidized bed gasification of biomass*. *Fuel*, 65 (5–6), 689–694, 2006.
- [11] Simell P.A., Leppalahti J.K., Bredenberg J.B.: *Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials*. *Fuel*, 71 (2), 211–218, 1992.
- [12] Torres W., Pansare S., Goodwin J.: *Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen from biomass gasification gas*. *Catalysis Reviews*, 49, 407–456, 2007.
- [13] Vamvuka D., Arvatidis C.: *Flue gas desulfurization at high temperatures*. *Environ. Eng. Sci.*, 21 (4), 525–548, 2004.
- [14] Wen W.J., Cain E.: *Catalytic pyrolysis of coal in a fixed bed reaktor*. *Ind. Chem. Proc. Des. Dev.*, 23, 627–637, 1984.
- [15] Yin S.F., Xu B.Q., Ng C.F.: *Nano Ru/CNTs. A highly active and stable catalyst for the generation of CO₂ free hydrogen in ammonia decomposition*. *Appl. Catal. B*, 48 (4), 237–241, 2004.
- [16] Zhang R., Brown R.C.: *Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas*. *Energy Convers., Mgmt.*, 45 (7–8), 995–1014, 2004.
- [17] Zwart R.W.R., Boerrigter H., Deurwaarder E.P. i in.: *Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass*. Opracowanie ECN, listopad 2006.



Mgr inż. Julita PISKOWSKA-WASIAK – absolwentka Wydziału Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej. Pracownik Zakładu Technologii Oczyszczania i Nawaniania Paliw INiG. Specjalizuje się w zagadnieniach pozyskiwania, uzdatniania i wykorzystania gazów biologicznych, odsiarczania gazu ziemnego oraz wprowadzania nowych technologii zastosowania gazu ziemnego.