

Adam Smoliński\*, Natalia Howaniec\*

## MOŻLIWOŚCI PRODUKCJI WODORU W PROCESIE ZGAZOWANIA BIOMASY

### Streszczenie

W artykule przedstawiono charakterystykę układów technologicznych do zgazowania biomasy oraz wyniki badań, prowadzonych na świecie, nad otrzymaniem czystego nośnika energii – wodoru, w procesie zgazowania biomasy parą wodną. Scharakteryzowano wybrane rośliny energetyczne i omówiono możliwości ich uprawy w Polsce i wykorzystania w układach zgazowania.

### Hydrogen production in the process of steam gasification of biomass

### Abstract

In the paper the characteristics of the selected technological systems for biomass gasification as well as the world trends in terms of hydrogen production in the process of steam gasification of biomass are presented. The characteristics of energy crops selected in terms of the possibilities for their cultivation in Poland and utilization in gasification systems is also given.

### WPROWADZENIE

Pojęciem biomasy określa się związki organiczne, w których energia słoneczna jest związana w postaci energii chemicznej wiązań między atomami węgla, wodoru i tlenu. Ocenia się, że obecnie 10–14% zapotrzebowania energetycznego świata jest zaspokajane przez biomasę (McKendry 2002a).

W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się wzrost zainteresowania biomasą jako surowcem energetycznym. Jest to związane z postępowaniem technologicznym w zakresie jej produkcji i konwersji, ograniczaniem nadprodukcji roślin spożywczych, przy jednoczesnym zachęcaniu mieszkańców regionów wiejskich do uprawy roślin energetycznych w krajach Europy Zachodniej i USA, wreszcie dążeniami do ograniczania emisji gazów cieplarnianych, głównie CO<sub>2</sub>, z procesów produkcji energii. Biomasa, ze względu na dostępność, może mieć wpływ na dywersyfikację źródeł energii, a odpowiednio dobrane uprawy roślin energetycznych mogą się przyczyniać również do rekultywacji terenów zdegradowanych (na przykład Miskant olbrzymi, łac. *Miscanthus X giganteus*). Ocenia się, że z odpadów produkcji rolnej i leśnej uzyskuje się 30·10<sup>18</sup> J/rok energii, przy rocznym zapotrzebowaniu energetycznym świata wynoszącym 400·10<sup>18</sup> J (McKendry 2002a). W celu zwiększenia udziału biomasy w produkcji energii, jest konieczne prowadzenie upraw roślin energetycznych, do których zalicza się rośliny drzewiaste, zielne, oleiste, skrobiowe i cukrodajne. Polska dysponuje 2163 tysiącami hektarów ziem nadających się do upraw energetycznych Miskanta olbrzy-

---

\* Główny Instytut Górnictwa.

miego, wierzby wiciowej (łac. *Salix viminalis*) oraz topoli (łac. *Populus spp.*), z wyłączeniem obszarów leśnych, zurbanizowanych i zdalnych do upraw zbóż, co plasuje nasz kraj na drugim miejscu wśród państw Europy Wschodniej. Plony z tych obszarów pozwalałyby na zaspokojenie zapotrzebowania na energię o wartości  $353,6 \cdot 10^{15}$  J (Fischer, Prieler, Velthuizen 2005). Maksymalna wydajność produkcji Miskanta olbrzymiego z najbardziej odpowiednich gruntów w Polsce jest określana na od 12,09  $t_{s.m.}/ha \cdot r$ , przy obecnym systemie uprawy, do 19,43  $t_{s.m.}/ha \cdot r$  w przyszłości, przy systemie znacznie zaawansowanym technologicznie (van Dam i in. 2007).

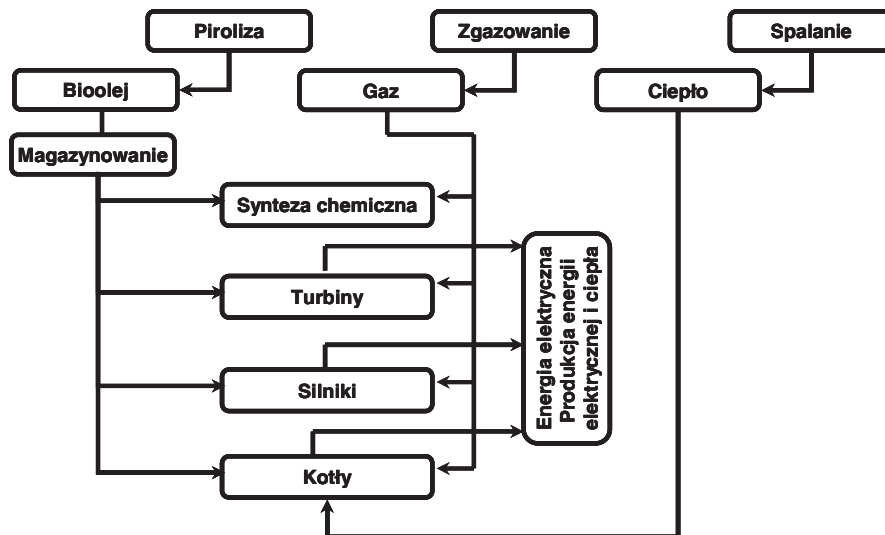
Udział bioenergetyki w zużyciu energii produkowanej na bazie źródeł odnawialnych wynosił około 95% –  $165 \cdot 10^{15}$  J w 2003 roku i  $187 \cdot 10^{15}$  J w 2005 roku, co stanowiło odpowiednio 4 i 4,8% zużycia energii pierwotnej kraju i było związane głównie z produkcją energii cieplnej w procesach spalania drewna (Nilsson i in. 2006; Ministerstwo Gospodarki 2007). Surowce bioenergetyczne przegrywają w Polsce konkurencję ze stosunkowo tanimi i stabilnymi cenowo surowcami energetycznymi, jak węgiel czy paliwa z odpadów. Węgiel kamienny i brunatny stanowią około 65% bazy surowcowej zużywanej energii pierwotnej i około 97% bazy surowcowej do produkcji energii elektrycznej w Polsce. Przy przewidywanym wzroście zużycia energii finalnej o 19% do 2020 roku i przy zachowaniu obecnej produkcji węgla, wystarczalność jego zasobów określa się na około 60 lat. Docelowo udział energetyki odnawialnej w bilansie energii pierwotnej powinien osiągnąć 7,5% w 2010 roku i 9% w 2020 roku (Ministerstwo Gospodarki 2007). Konieczne jest jednak opracowanie spójnej strategii wspierania rozwoju bioenergetyki w Polsce, w tym systemu pomocy finansowej i odpowiedniego dostosowania polityki agrarnej (Nilsson i in. 2006).

## **1. PROCESY TERMOCHEMICZNEJ PRZERÓBKII BIOMASY W CELU JEJ ENERGETYCZNEGO WYKORZYSTANIA**

Konwersja biomasy do energii jest realizowana na drodze przeróbki termochemicznej – w procesach spalania, pirolizy, zgazowania i upłynniania lub biochemicznej – w procesach fermentacji (rys. 1). Metody biochemicznej produkcji wodoru z biomasy zostały opisane między innymi przez Smolińskiego i Howaniec (2006a; 2006b). Rodzaj zastosowanego procesu zależy między innymi od rodzaju i wielkości zasobów biomasy, rodzaju wymaganej formy energii, wymagań użytkowników, wymagań w zakresie ochrony środowiska oraz uwarunkowań ekonomicznych.

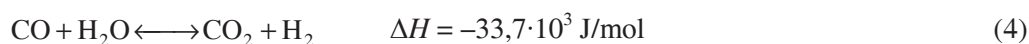
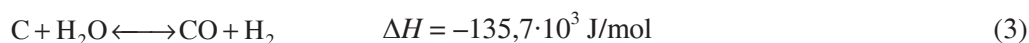
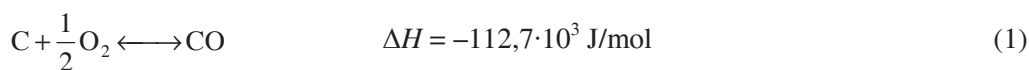
Procesy spalania biomasy są stosowane w produkcji energii elektrycznej, energii mechanicznej oraz cieplnej ze wsadu o wilgotności poniżej 50%. Sprawność konwersji dla instalacji spalania biomasy o mocy do 100 MWe wynosi 20–40%. Wyższe sprawności uzyskuje się dla instalacji o mocy powyżej 100 MWe lub współspalania biomasy i węgla (McKendry 2002b).

Zgazowanie jest procesem konwersji biomasy do gazu z wykorzystaniem czynnika zgazowującego, takiego jak powietrze, tlen lub para wodna, przeważnie w temperaturze 800–900°C (Mc Kendry 2002c). Produkty podstawowych reakcji zachodzących podczas zgazowania (1)–(3) podlegają dalszym reakcjom (4)–(5), których przebieg zależy od temperatury, ciśnienia i stężenia reagentów (ciepło reakcji obliczono dla temperatury 800°C):

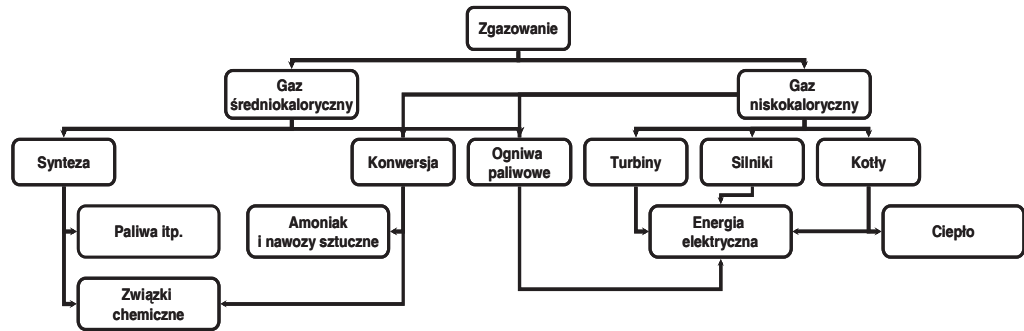


Rys. 1. Produkty konwersji termochemicznej biomasy; opracowanie własne na podstawie (Bridgwater 2003)

Fig. 1. Products of biomass thermochemical conversion; based on (Bridgwater 2003)



W procesach zgazowania parą wodną uzyskuje się gaz niskokaloryczny ( $4 \cdot 10^6$ – $6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3_n$ ) przy użyciu mieszanki powietrza i pary wodnej oraz gaz średniokaloryczny ( $12 \cdot 10^6$ – $18 \cdot 10^6 \text{ J/(m}^3_n)$ ) z zastosowaniem mieszanki tlenu i pary wodnej (rys. 2).



Rys. 2. Możliwości wykorzystania produktów zgazowania biomasy; opracowanie własne na podstawie (Bridgwater 2003)

Fig. 2. Applications of biomass gasification products; based on (Bridgwater 2003)

Zastosowanie wysokiej temperatury zgazowania (800–850°C) prowadzi do produkcji gazu o dużym udziale  $H_2$  i CO i niewielkiej zawartości  $CH_4$ . Sprawność konwersji biomasy na energię w procesach zgazowania i pirolizy jest oceniana na 75–80% (Mc Kendry 2002c).

Przygotowanie biomasy do zgazowania obejmuje suszenie (do wilgotności 10–15%), rozdrabnianie do 20–80 mm, frakcjonowanie i wmywanie, redukujące zawartość azotu i metali alkalicznych. Najpoważniejszym problemem eksploatacyjnym procesu zgazowania biomasy jest osadzanie się na elementach instalacji substancji smolistych oraz zażublenie, zwłaszcza w przypadku biomasy o zawartości popiołów powyżej 5%, bogatych w tlenki i sole metali ziem alkalicznych. Metale ziem alkalicznych w połączeniu z krzemionką zawartą w popiołach (pochodzącą z samych roślin lub z ich zanieczyszczeń glebą) tworzą lepłą fazę ciekłą.

Zgazowanie biomasy może być prowadzone w reaktorach ze złożem stałym i w reaktorach fluidalnych.

W efekcie zgazowania biomasy w reaktorach ze złożem stałym jest produkowany gaz niskokaloryczny o składzie: 40–50% azotu, 15–20% wodoru, 10–15% tlenku węgla, 10–15% dwutlenku węgla oraz 3–5% metanu. Gaz ten może być bezpośrednio spalany lub wykorzystywany do zasilania turbin lub silników gazowych. Gaz syntetyczny może być również wykorzystywany jako surowiec do syntez chemicznych, na przykład do produkcji metanolu.

Reaktory fluidalne z warstwą cyrkulacyjną i pęcherzową umożliwiają przeróbkę dużych ilości biomasy; mogą być eksploatowane ciśnieniowo, ale w porównaniu z reaktorami ze złożem stałym, uzyskuje się produkty bardziej zanieczyszczone cząstkami stałymi.

Związki o dużej masie cząsteczkowej kondensują w temperaturze poniżej 450°C i odkładają się na częściach instalacji, utrudniając usuwanie zanieczyszczeń stałych oraz wykorzystanie gazowego produktu procesu zgazowania. Rodzaj substancji smolistych zależy od rodzaju biomasy i warunków zgazowania. Zgazowanie powietrzem prowadzi do powstawania związków o małej lepkości i reaktywności, podczas zgazowania parą wodną powstają związki ciekłe, o małej masie cząsteczkowej, a w czasie zgazowania w wysokiej temperaturze – związki o małej zawartości tlenu, głównie

węglowodory. W reaktorach dolnociągowych ze złożem stałym powstaje gaz o najmniejszych zawartościach substancji smolistych (Mc Kendry 2002c).

Konstrukcja i eksploatacja reaktorów ze złożem fluidalnym jest bardziej złożona niż reaktorów ze złożem stałym. Reaktory te wymagają również stosowania bardziej rozdrobnionego wsadu biomasy, a produkowany gaz zawiera duże ilości substancji smolistych (minimum  $1\text{--}3\text{ g/N}\cdot\text{m}^3$  w przypadku złóż z warstwą pęcherzową i wymaga dodatkowego oczyszczania).

Substancje smoliste są usuwane w procesie krakowania katalitycznego w temperaturze  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , z zastosowaniem dolomitu, oliwinu lub związków niklu, lub w procesie krakowania termicznego, w temperaturze  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Zanieczyszczenia w postaci związków azotu (amoniak, cyjanek wodoru) są usuwane w płuczkach wodnych, a związki chloru (głównie HCl) w płuczkach lub przez absorpcję na CaO/MgO. Metale alkaliczne (K, Na) usuwa się, schładzając gaz do około  $500^\circ\text{C}$  w celu kondensacji ich związków i filtracji. Około 75% stosowanych gazyfikatorów biomasy, to reaktory ze złożem stałym dolnociągowe, 20% – reaktory ze złożem fluidalnym i 2,5% to reaktory ze złożem stałym górnociągowe (Bridgwater 2003).

## 2. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH ROŚLIN ENERGETYCZNYCH

Przydatność danej rośliny do procesu konwersji termochemicznej jest określana na podstawie zawartości wilgoci, popiołu, metali alkalicznych i pierwiastków śladowych, ciepła spalania oraz proporcji zawartości węgla do części lotnych (tabl. 1). Niektóre rośliny, takie jak na przykład Miskant olbrzymi, dzięki temu, że w wyniku procesu fotosyntezy akumulują większe ilości dwutlenku węgla (tzw. cykl fotosyntetyczny C4) niż inne rośliny (typ fotosyntetyczny C3, np.: wierzba, topola) lepiej nadają się do konwersji termochemicznej.

Tablica 1. Charakterystyka wybranych surowców energetycznych

Własności	Surowce energetyczne							
	drewno	wierzba	Miskant olbrzymi			węgiel kamienny		węgiel brunatny
	Mc Kendry 2002a	Stańczyk, Smoliński 2008	Mc Kendry 2002a	Stańczyk, Smoliński 2008	Lewandowski i in. 2000	Mc Kendry 2002a	Smoliński 2008	Mc Kendry 2002a
Wilgotność, %	20,0	4,7*	11,5	6,8*	16,0–62,0	11,0	9,2*	34,0
Części lotne, %	82,0	73,2	66,8	76,0	–	35,0	30,5	29,0
Zawartość popiołu, %	1,0	1,5	2,8	1,6	1,6–4,0	9,0	8,9	6,0
C, %	51,6	52,2	48,1	53,7	47,8–49,7	73,1	63,7	56,4
H, %	6,3	6,2	5,4	6,6	5,5–5,9	5,5	3,8	4,2
O, %	41,5	35,3	42,2	31,3	41,4–42,9	8,7	13,7	18,4
N, %	0	0	0,5	0	0,2–0,7	1,4	0,7	1,6
S, %	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,04–0,19	1,7	0,7	–

\* Stan analityczny.

Opracowanie własne na podstawie (Mc Kendry 2002a; Lewandowski i in. 2000; Stańczyk, Smoliński 2008; Smoliński 2008).

Miskant olbrzymi jest uważany za idealną roślinę energetyczną, o małych wymaganiach w zakresie uprawy i zbiorów, małej zawartości substancji mineralnych i wysokim potencjale plonowania w przeliczeniu na hektar upraw, nawet do  $44\text{ t}_{\text{s.m.}}/\text{ha}\cdot\text{r}$

(Lewandowski i in. 2000). W warunkach klimatycznych Europy Środkowej uzyskiwane są plony rzędu  $25 \text{ t}_{\text{s.m.}}/\text{ha}\cdot\text{r}$  (Ercoli i in. 1999; Clifton-Brown, Lewandowski 2002; Schwarz 1993), w przypadku roślin z 3–10-letniej plantacji, przy długowieczności plantacji 15–20 lat. Roślina jest odporna na okresowe przesuszenie, zacienienie, toleruje wahania pH w zakresie 4,5–8,2 (Jeżowski 1999). Jest wrażliwa jedynie na niższą temperaturę; proces fotosyntezy zostaje przyhamowany w temperaturze poniżej  $6^{\circ}\text{C}$ . Eksperymentalne uprawy tej rośliny są prowadzone od szesnastu lat w dziesięciu krajach europejskich (Mc Kendry 2002a).

Wydajność produkcji energii z upraw Miskanta olbrzymiego wynosi  $222\cdot 10^9$ – $555\cdot 10^9 \text{ J/ha}$ , przy  $187\cdot 10^9$ – $280\cdot 10^9 \text{ J/ha}$  w przypadku wierzby (Mc Kendry 2002a). Koszt obejmujący założenie plantacji, uprawę, zbiór, magazynowanie, suszenie, transport i rozdrabnianie jest szacowany na 35,0 (łodygi) – 50,1 (wióry) euro/ $\text{t}_{\text{s.m.}}$  dla wierzby i 37,8 (rozdrobniony) – 41,4 (belowany) euro/ $\text{t}_{\text{s.m.}}$  dla Miskanta olbrzymiego. Nakłady energetyczne dla łańcucha upraw wierzby wynoszą od  $11969\cdot 10^6$  (łodygi) do  $26778\cdot 10^6$  (wióry)  $\text{J/ha}\cdot\text{r}$ , a dla Miskanta olbrzymiego od  $17210\cdot 10^6$  (belowany) –  $17671\cdot 10^6$  (rozdrobniony)  $\text{J/ha}\cdot\text{r}$  (Venturi, Giger, Huisman 1999).

### 3. WYNIKI ŚWIATOWYCH BADAŃ NAD ZGAZOWANIEM BIOMASY DO WODORU

Z najnowszych doniesień literaturowych, dotyczących energetycznego wykorzystania biomasy, wynika, że duże zainteresowanie skupia się na produkcji gazu bogatego w wodór w procesie zgazowania biomasy parą wodną. Obecnie wodór jest produkowany głównie w procesie katalitycznego reformingu gazu ziemnego (Fonseca, Assai 2005; Profeti, Ticianelli, Assai 2008; Choudhary, Banerjee, Rajput 2002; Kodama i in. 2003; Pena, Gome, Pierro 1996). Chcąc jednak produkować całkowicie przyjazny środowisku nośnik energii jest konieczne wykorzystanie w tym celu zasobów odnawialnych. Spośród odnawialnych źródeł energii biomasa ma największe szanse stać się w najbliższych latach jednym z podstawowych surowców do produkcji wodoru (Maniatis, Millich 1998; Chaudhari, Dalai, Bakhshi 2003; Bridgwater 2003), głównie w procesach termochemicznego zgazowania, postrzeganego jako przyszłościowa technologia jego produkcji (Turn i in. 1998; Asadullah i in. 2002; Franco i in. 2003).

W badaniach laboratoryjnych katalitycznego zgazowania odpadów sosnowych w atmosferze tlenu i pary wodnej, o temperaturze  $100$ – $120^{\circ}\text{C}$ , w zakresie temperatury  $798$ – $934^{\circ}\text{C}$ , uzyskiwano gaz w ilościach od  $1,24$  do  $1,50 \text{ m}^3/\text{kg}$ , o sumarycznej zawartości wodoru i dwutlenku węgla rzędu  $62,27$ – $72,56\%$ , stosunku  $\text{H}_2/\text{CO}$  wynoszącym  $0,7/0,9$  oraz wartości opałowej LHV  $9,04\cdot 10^6$ – $10,37\cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ . Produkcja wodoru wynosiła w takich warunkach od  $32,02$  do  $44,13 \text{ g/kg}$  biomasy. Maksymalną wydajność wodoru ( $44,13 \text{ g/kg}$  biomasy w stanie wilgotnym) i maksymalne stężenie wodoru w produkcie gazowym reakcji ( $30\%$ ) uzyskano w temperaturze  $886^{\circ}\text{C}$  (Pengmei i in. 2007).

Ze względu na zysk energetyczny, związany z prowadzeniem procesu zgazowania w niższej temperaturze, w wielu badaniach skupiono się na rozwiązywaniu problemu usuwania powstających substancji smolistych z zastosowaniem krakowania katalitycznego, przy użyciu tlenków i soli metali ziem alkalicznych. Katalizatory te, podobnie jak większe rozdrobnienie cząstek biomasy i wyższa temperatura procesu, wpływają również na zwiększenie ilości wydzielanych produktów gazowych procesu zgazowania (Haykiri-Acma, Yaman 2007). Moghtaderi (2007) badał wpływ parametrów eksploatacyjnych na wielkość produkcji wodoru w procesie niskotemperaturowego, katalitycznego (katalizator niklowy na bazie aluminium; 5 g na 10 g biomasy) zgazowania biomasy w postaci trocin sosnowych (łac. *Pinus radiata*) w atmosferze azotu i pary wodnej, w przedziale temperatury 300–900°C. Największą ilość wodoru uzyskał przy 90%-molowym udziale pary wodnej i czasie zatrzymania 20 minut w mieszaninie zgazowującej, w temperaturze 600°C. W takich warunkach uzyskał również 77% eliminację substancji smolistych. W niższej temperaturze, rzędu 200–450°C, dozowanie katalizatora nie powodowało zwiększenia ilości wodoru, obserwowano natomiast wzrost ilości metanu.

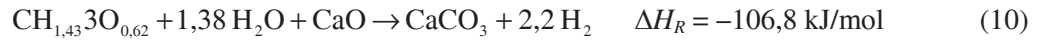
W pracy (Balasubramanian i in. 1999) jako sorbent CO<sub>2</sub>, powstającego w procesie reformingu metanu parą wodną, został wykorzystany tlenek wapnia. Dodatek sorbentu powodował wzrost stężenia wodoru w powstającym gazie syntezowym. Podobną reakcję obserwowano również w przypadku innych surowców energetycznych, takich jak węgiel, węglowodory czy biomasa (Lin i in. 2002, 2005). Mahishi i Goswami (2007) przedstawili koncepcję produkcji gazu bogatego w wodór w zintegrowanym procesie zgazowania biomasy parą wodną z absorpcją CO<sub>2</sub>, przy użyciu sorbentu wapniowego. Badania prowadzono na próbkach kory sosny (łac. *Pinus spp.*) (CH<sub>1,43</sub>O<sub>0,62</sub>) w laboratoryjnej instalacji do zgazowania biomasy, pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatury 500–700°C, złożonej z dwóch reaktorów, generatora pary wodnej, systemu chłodzącego oraz systemu analizującego skład i ilości powstających gazów procesowych. Próbkę biomasy do badań miała masę 5 g. Para wodna była podgrzewana do temperatury 700°C pod ciśnieniem atmosferycznym i podawana do reaktora z wydajnością 5 g/min. Przed każdym badaniem system przepłukiwano gazem obojętnym – argonem. Powstający produkt gazowy był osuszany w pułapce wodnej, w której oddzielano również substancje smoliste. Analiza składu gazu następowała co 15 minut, natomiast ilość powstających gazowych produktów procesu była mierzona w sposób ciągły, przy użyciu przepływomierza masowego. Stopień konwersji był obliczany na podstawie stosunku ilości węgla  $M_p$  zawartych w gazowych produktach procesu do ilości moli węgla w wyjściowej próbce biomasy  $M_0$

$$\eta = \frac{M_p}{M_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

Proces zagazowania biomasy parą wodną z zastosowaniem sorbentu CO<sub>2</sub>, jest opisany następującymi reakcjami: reformingiem biomasy parą wodną, konwersją CO parą wodną, absorpcją CO<sub>2</sub> przy użyciu sorbentu wapniowego:



Równanie sumaryczne ma postać:



Założono, że energia cieplna potrzebna do przeprowadzenia procesu będzie dostarczana z procesu spalania części biomasy lub utleniania części powstającego gazu syntezowego. Wykazano korzystny wpływ dodatku sorbentu wapniowego na ilość powstającego wodoru w procesie zgazowania w zakresie temperatury 500–700°C. Całkowite zgazowanie biomasy następowało w czasie 75 minut. Po tym czasie nie obserwowano dalszego wydzielania gazowych produktów procesu. Zaobserwowano również wzrost ilości produkowanego gazu w porównaniu z testem zgazowania bez dodatku sorbentu, a mianowicie ponad dwukrotny w temperaturze 500°C (549,9–1360 ml/g) i o ponad 62% (874,8–1418,1 ml/g) w temperaturze 600°C. Ilość powstającego wodoru w obecności sorbentu wapniowego w temperaturze 500°C wyniosła 719,4 ml/g, natomiast w temperaturze 600°C – 852,3 ml/g, co było porównywalne z uzyskaną ilością tego gazu w temperaturze 700°C bez dodatku CaO (712,2 ml/g). Ilość produkowanego wodoru, całkowita ilość produkowanego gazu i efektywność konwersji węgla wzrosły odpowiednio o 48,6, 62,2 i 83,5% w obecności sorbentu w temperaturze 600°C. Jest to przypisywane reformingowi substancji smolistych i węglowodorów w surowym produkcie gazowym w obecności CaO. Obserwowano również zmniejszenie stężeń CO i CH<sub>4</sub> w produkowanym gazie. CaO odgrywało w badanym procesie podwójną rolę: sorbentu i katalizatora procesu. Na podstawie przeprowadzonej analizy procesu absorpcji CO<sub>2</sub> przy użyciu CaO wykazano, że CO<sub>2</sub> powstawało zarówno na drodze bezpośredniego rozkładu badanej biomasy i krakingu substancji smolistych/węglowodorów w obecności pary, jak i reakcji konwersji CO parą wodną. Absorpcja CO<sub>2</sub> była natomiast ściśle związana z ciśnieniem parcyjnym CO<sub>2</sub> w strumieniu produktów gazowych.

Pengmei i in. (2003) prowadzili badania nad optymalizacją zgazowania biomasy (trocin sosnowych, CH<sub>1,7</sub>O<sub>0,6</sub>, 0,445 kg/h) parą wodną o temperaturze 154°C do gazu bogatego w wodór, w reaktorze fluidalnym, pod ciśnieniem atmosferycznym. Maksymalną ilość wodoru: 71 g/kg biomasy w stanie wilgotnym uzyskali w temperaturze 900°C. Optymalne wartości stosunku molowego pary wodnej do biomasy – SBR (ang. *steam to biomass ratio*) i ilorazu rzeczywistego stosunku molowego powietrza/tlenu do biomasy i ich stechiometrycznego stosunku molowego ER (ang. *equivalence ratio*) wynosiły odpowiednio 2,02 i 0,23. Wraz ze wzrostem temperatury od 700 do 900°C (co 50°C) obserwowano zwiększenie ilości produktu gazowego z 1,43 do 2,53 m<sup>3</sup>/kg biomasy, wzrost ilości produkowanego wodoru z 22 do 70 g/kg biomasy oraz udziału wodoru w mieszaninie gazowej z 21,48 do 39,40% obj., kosztem zmniejszenia zawartości CO (z 42,89 do 33,42% obj.) i CH<sub>4</sub> (z 9,12 do 6,10% obj.), przy stabilnym stęże-



niu CO<sub>2</sub> wynoszącym 19–20% obj. Wzrostowi SBR od 0 do 1,35 i ER od 0,19 do 0,23 towarzyszył wzrost ilości uzyskanego wodoru. Mniejsze wartości ER i większe SBR powodowały spadek temperatury procesu, czego efektem było zmniejszenie ilości produkowanego wodoru.

Na szybkość ogrzewania cząstek wsadu, a przez to na skład produktu gazowego i jego ilość, miała wpływ wielkość cząstek wsadu. Wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek (z 0,6–0,9 do 0,2–0,3 mm) obserwowano zwiększenie ilości produkowanego gazu (z 1,53 do 2,57 m<sup>3</sup>/kg), wodoru (z 35 do 56 g/kg), stężenia CH<sub>4</sub> i CO w gazie wyjściowym oraz zmniejszenie stężenia CO<sub>2</sub>. Większe prędkości ogrzewania, uzyskiwane w przypadku mniejszych cząstek, powodowały bowiem uzyskiwanie gazów lżejszych i tworzenie się mniejszych ilości substancji smolistych.

Chaudhari, Dalai i Bakhshi (2003) określali wpływ temperatury i ilości pary wodnej w procesie beztęniowego zgazowania dwóch karbonizatów w reaktorze ze złożem stałym dolnociągowym na ilość, skład i wartość kaloryczną wytworzonej mieszaniny gazowej oraz stopień konwersji karbonizatów. Karbonizat I pochodził z pirolizy wyłoków z trzciny cukrowej, karbonizat II był produktem Ensyn Technologies Inc., dostępnym na rynku. Procesowi zgazowania poddawano próbki karbonizatów o masie 1 g, przez 45 minut, w założonej temperaturze procesu: 700, 750 lub 800°C i ilości pary wodnej 1,25–10 g/h·g karbonizatu. Maksymalne stopnie konwersji 81 i 69%, odpowiednio dla pierwszego i drugiego karbonizatu, uzyskano w temperaturze 800°C i dla ilości pary wodnej 10 g/h·g karbonizatu. Stosunki molowe H<sub>2</sub>/CO w produkcie gazowym wynosiły odpowiednio 0,57 i 0,60 dla karbonizatów I i II. Maksymalne ilości produktu gazowego zostały uzyskane również w temperaturze 800°C i wynosiły: 2,72 m<sup>3</sup>/kg karbonizatu II i 1,42 m<sup>3</sup>/kg karbonizatu I, co było związane najprawdopodobniej z zawartościami węgla w karbonizatach: 76,4 i 67,3%, odpowiednio dla karbonizatu II i I. Zaobserwowano wzrost stopnia konwersji oraz ilości produkowanego gazu wraz ze wzrostem temperatury oraz ze wzrostem ilości podawanej pary wodnej na jednostkę masy karbonizatu I. W przypadku karbonizatu II zależność ta była podobna, z wyjątkiem testu przeprowadzonego w temperaturze 750°C i przy ilości pary wodnej 2,5 g/h·g, w którym zaobserwowano zmniejszenie ilości gazu i stopnia konwersji w stosunku do testu dla ilości pary wodnej 1,25 g/h·g. Zaobserwowano również zmniejszenie stosunku molowego H<sub>2</sub>/CO w gazie syntezowym ze wzrostem temperatury dla danego przepływu pary wodnej w testach zgazowania karbonizatów (np. dla karbonizatu II: z 8 do 4, 10 do 6, 12,5 do 6,5 i 15 do 9 odpowiednio dla wzrastających ilości pary z 1,25 do 10 g/h·g. Ze wzrostem temperatury wzrastało bowiem stężenie CO w gazie syntezowym w przypadku obydwu karbonizatów. W przypadku karbonizatu II obserwowano ponadto zmniejszenie stężeń CO<sub>2</sub> (prawdopodobnie na skutek reakcji Boudouarda) i CH<sub>4</sub> ze wzrostem temperatury. Wartość kaloryczna otrzymanych produktów gazowych mieściła się w zakresie 10,6·10<sup>6</sup>–11,4·10<sup>6</sup> i 9,9·10<sup>6</sup>–11,0·10<sup>6</sup> J/m<sup>3</sup>, odpowiednio dla karbonizatów I i II w badanym zakresie temperatury i przyjmowała wartości większe przy mniejszych ilościach pary wodnej. Zwiększanie ilości pary wodnej powodowało wzrost ilości produkowanego gazu, nie miało jednak zasadniczego wpływu na jego skład procentowy (CO + H<sub>2</sub>: 80–88% mol dla karbonizatu I i 77–84% mol dla karbonizatu II).

Uzyskano jednak zmianę stosunku molowego  $H_2/CO$  ze wzrostem ilości pary wodnej: zmniejszenie w przypadku karbonizatu I i wzrost dla karbonizatu II, co świadczyło o możliwości sterowania składem produkowanego gazu syntezowego w zależności od potrzeb, przez regulację ilości podawanego czynnika zgazowującego.

Pengmei in. (2004) badali wpływ katalizatorów na ilość produkowanego wodoru z gazu syntezowego z procesu zgazowania biomasy (trociny sosnowej, 0,3–0,45 mm) parą wodną o temperaturze 154°C, w reaktorze ze złożem fluidalnym. Gaz z reaktora zgazowania był kierowany do dwóch reaktorów ze złożem stałym; pierwszego, z wypełnieniem dolomitowym (0,3–0,45 mm) do usuwania substancji smolistych przed skierowaniem gazu do reaktora drugiego, w którym zastosowano katalizator nikłowy typu Z409R ( $\varphi = 16 \times 6 \times 6-8$  mm, NiO >22% mas.,  $K_2O$  6,5+/- 0,3% mas.). Wpływ katalizatorów na skład i ilość gazu określano w zakresie temperatury 650–900°C i przy wartości stosunku ładunku biomasy do masy katalizatora w reaktorze: 2,68–10,72, w czasie godziny. Po reaktorze z katalizatorem nikłowym uzyskiwano wzrost stężenia wodoru w gazie wyjściowym z 40 do 50%, zmniejszenie stężenia CO z 25 do 15%, 50% zmniejszenie stężenia  $CH_4$  i około 3% wzrost stężenia  $CO_2$ . Największe ilości uzyskanego gazu i wodoru wynosiły odpowiednio 3,31 m<sup>3</sup>/kg i 130,28 g/kg biomasy w stanie wilgotnym. Tendencje odpowiednio wzrostu lub zmniejszania stężenia poszczególnych składników gazu zwiększały się wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie 650–850°C i malejącym czasem zatrzymania w zakresie 10,72–2,68 h<sup>-1</sup>.

## PODSUMOWANIE

Proces zgazowania biomasy do celów energetycznych jest stosunkowo dobrze rozpoznany, a układy technologiczne są ciągle doskonalone. Badane są układy do produkcji najbardziej obiecującego i przyjaznego dla środowiska nośnika energii – wodoru, w procesie zgazowania biomasy parą wodną. Opracowanie technologii oraz strategii wspierania rozwoju bioenergetyki w Polsce, zapewniającej optymalne wykorzystanie potencjału Polski w zakresie upraw roślin energetycznych, przyczyni się do spełnienia założeń polityki energetycznej w zakresie zwiększania udziału energetyki odnawialnej w zużyciu energii pierwotnej.

## Literatura

1. Asadullah M., Ito S., Kunimori K., Yamada M., Tomishige K. (2002): Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized bed reactor. *Journal of Catalysis*, Vol. 208, s. 255–259.
2. Balasubramanian B., Ortiz A.L., Kaytakoglu S., Harrison D.P. (1990): Hydrogen from methane in a single-step process. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, s. 3543–3552.
3. Bridgwater A.V. (2003): Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 91, s. 87–102.
4. Chaudhari S.T., Dalai A.K., Bakhshi N.N. (2003): Production of Hydrogen and/or Syngas ( $H_2 + CO$ ) via Steam Gasification of Biomass-Derived Chars. *Energy and Fuels*, Vol. 17, s. 1062–1067.
5. Choudhary V.R., Banerjee S., Rajput A.M. (2002): Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO<sub>2</sub>: factors affecting catalytic methane decomposition and

- gasification by steam of carbon formed on the catalyst. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 234, s. 259–270.
6. Clifton-Brown J.C., Lewandowski I. (2002): Screening *Miscanthus* genotypes in field trials to optimize biomass yield and quality in Southern Germany. *European Journal of Agronomy*, Vol. 16, s. 97–110.
  7. Ercoli L., Mariotti M., Masoni A., Bonari E. (1999): Effect of irrigation and nitrogen fertilization on biomass yield and efficiency of energy use in crop production of *Miscanthus*. *Field Crops Research*, Vol. 63, s. 3–11.
  8. Fischer G., Prieler S., Velthuizen H. (2005): Biomass potentials of *miscanthus*, willow and poplar: results and policy implications for Eastern Europe, Northern and Central Asia. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28, s. 119–132.
  9. Fonseca A., Assaf E.M. (2005): Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Journal of Power Sources*, Vol. 142, s. 154–159.
  10. Franco C., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I. (2003): The study of reactions influencing biomass steam gasification process, *Fuel*, Vol. 82, s. 835–842.
  11. Haykiri-Acma H., Yaman S. (2007): Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen–steam atmosphere. *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, s. 417–425.
  12. Jeżowski S. (1999): Miskant chiński (*Miscanthus sinensis* (Thunb.) Andersson) – źródło odnawialnych i ekologicznych surowców dla Polski. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, Vol. 468, s. 159–166.
  13. Kodama T., Shimizu T., Satoh T., Shimizu K.I. (2003): Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a WO<sub>3</sub>-redox catalyst. *Energy*, Vol. 28, s. 1055–1068.
  14. Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Scurlock J.M.O., Huisman W. (2000): *Miscanthus*: European experience with a novel energy crop. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 19, s. 209–227.
  15. 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.
  16. Lin S.Y., Suzuki Y., Hatano H., Harada M. (2002): Developing an innovative method HyPr-RING to produce hydrogen from hydrocarbons. *Energy Conversion and Management*, vol. 43, s. 1283–1290.
  17. Mahishi M.R., Goswami D.Y. (2007): An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO<sub>2</sub> sorbent. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, s. 2803–2808.
  18. Maniatis K., Millich E. (1998): Energy from biomass and waste: The contribution of utility scale biomass gasification plants. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 15, s. 195–200.
  19. McKendry P. (2002a): Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 83, s. 37–46.
  20. McKendry P. (2002b): Energy Production from Biomass (part 2): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, Vol. 83, s. 47–54.
  21. McKendry P. (2002c): Energy Production from Biomass (part 3): Gasification Technologies. *Bioresource Technology*, Vol. 83, s. 55–63.
  22. Ministerstwo Gospodarki (2007): Polityka Energetyczna Polski do roku 2030. Projekt. <http://www.mg.gov.pl/NR/ronlyres/8C3B84AA-C9EF-471A-9B33-A66E2C700CC0/37509/PEPwer3210092007.pdf> (dostęp dn. 02.06.2008)

23. Moghtaderi B. (2007): Effects of controlling parameters on production of hydrogen by catalytic steam gasification of biomass at low temperatures. *Fuel*, Vol. 86, s. 2422–2430.
24. Nilsson L.J., Pisarek M., Buriak J., Oniszk-Popławska A. (2006): Energy policy and the role of bioenergy in Poland. *Energy Policy*, Vol. 34, s. 2263–2278.
25. Pena M.A., Gome J.P., Pierro J.L.G. (1996): New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 144, s. 7–57.
26. Pengmei L., Jie C., Tiejun W., Yan F., Yong C. (2004): Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass Catalytic Gasification. *Energy and Fuels*, Vol. 18, s. 228–233.
27. Pengmei L., Jie C., Zuhong X., Haitao H., Chuangzhi W., Yong C. (2003): Biomass Air – Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas. *Energy and Fuels*, Vol. 17, s. 677–682.
28. Pengmei L., Zhenhong Y., Longlong M., Chuangzhi W., Yong C., Jingxu Z. (2007): Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renewable Energy*, Vol. 32, s. 2173–2185.
29. Profeti L.P.R., Ticianelli E.A., Assaf E.M. (2008): Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming. *Fuel*, Vol. 87, s. 2076–2081.
30. Schwarz H. (1993): *Miscanthus sinensis* „giganteus” production on several sites in Austria. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 5, s. 413–419.
31. Smoliński A., Howaniec N. (2006a): Wodór czysty nośnik energii, cz. I. *Czysta Energia*, Vol. 7–8, s. 26–28.
32. Smoliński A., Howaniec N. (2006b): Wodór czysty nośnik energii, cz. II. *Czysta Energia*, Vol. 9, s. 28–30.
33. Smoliński A. (2008): Gas chromatography as a tool for determining coal chars reactivity in a process of steam gasification. *Acta Chromatographica*, in press.
34. Stańczyk K., Smoliński A. (2008): Syngas production through *Miscanthus X Giganteus* and *Salix viminalis* gasification, *Materiały konferencyjne The 16th European Biomass Conference & Exhibition, Walencja*.
35. Turn S., Kinoshita C., Zhang Z., Ishimura D., Zhou J. (1998): An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, s. 641–648.
36. van Dam J., Faaij A.P.C., Lewandowski I., Fischer G. (2007): Biomass production potentials in Central and Eastern Europe under different scenarios. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 31, s. 345–366.
37. Venturi P., Gigler j.K., Huisman W. (1999): Economical and Technical Comparison Between Herbaceous (*Miscanthus X Giganteus*) and Woody Energy Crops (*Salix Viminalis*). *Renewable Energy*, Vol. 16, s. 1023–1026.

**Recenzent:** doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk