



Obszerne streszczenie rozprawy doktorskiej

Investigation of tar conversion over biomass char

Badanie rozkładu smół na pozostałości koksowej
z biomasy

Agnieszka Korus

Promotorzy:

Prof. dr hab. inż. Andrzej Szlęk, Politechnika Śląska

Dr Abby Samson, University of Lincoln

Oświadczenie:

Badania wykonane w ramach pracy doktorskiej przedstawionej w niniejszym streszczeniu zostały sfinansowane ze środków przekazanych przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu PRELUDIUM 2015/19/N/ST8/02454 „Rozkład węglowodorów aromatycznych w sprzężonym procesie karbonizowanie-reforming parowy w zależności od właściwości adsorpcyjnych i katalitycznych pozostałości koksowej”, jak również z funduszy Politechniki Śląskiej oraz University of Lincoln przeznaczonych na badania statutowe.

Spis treści

1. Cel i zakres pracy	3
2. Przegląd literaturowy.....	3
3. Metodyka	5
3.1. Przygotowanie koksiku	5
3.2. Katalityczna konwersja wybranych związków smół.....	5
3.3. Zestawienie parametrów pomiarowych.....	7
3.4. Analiza właściwości surowej biomasy oraz przygotowanych koksików	9
4. Badania eksperymentalne i interpretacja wyników	10
4.1. Charakterystyka pozostałości koksowych	10
4.2. Katalityczny rozkład toluenu.....	13
4.3. Wpływ związków ekstrakcyjnych na właściwości pozostałości koksowej	17
4.4. Porównanie koksików z biomasy z komercyjnym węglem aktywowanym	18
4.5. Dalsze badania katalitycznego rozkładu smół.....	22
5. Wnioski.....	27
5.1. Właściwości katalityczne badanych koksików	27
5.2. Katalityczny rozkład węglowodorów aromatycznych z podstawnikiem alkilowym ...	28
Bibliografia.....	28

1. Cel i zakres pracy

Konwersja smół na pozostałości koksowej z biomasy obejmuje szeroki zakres zagadnień. Celem niniejszej pracy była analiza dwóch wybranych aspektów, wyszczególnionych w obrębie tej obszernej tematyki badawczej:

- 1) porównanie katalitycznych właściwości pozostałości koksowych (koksików) z różnych gatunków drewna;
- 2) analiza mechanizmów katalitycznej konwersji wybranych związków jako reprezentantów smoły (głównie toluenu) na złożu koksiku.

Praca obejmowała przygotowanie koksików, badania eksperymentalne konwersji wybranych związków aromatycznych na złożu koksiku oraz interpretację otrzymanych wyników.

2. Przegląd literaturowy

Zgazowanie biomasy jest obecnie popularną i dynamicznie rozwijającą się technologią. Znacznym problemem eksploatacyjnym, nadal wymagającym rozwiązania, jest duża ilość smół powstających podczas procesu [1,2]. Zgodnie z definicją zaproponowaną przez Międzynarodową Agencję Energetyczną, na smołę składają się wszelkiego rodzaju węglowodory o masie molowej wyższej niż masa benzenu [3]. Cięższe związki mogą ulegać kondensacji na wylocie z reaktora powodując problemy z utrzymaniem drożności instalacji. Z kolei lżejsze związki pozostają w gazie procesowym uniemożliwiając jego bezpośrednie wykorzystanie w silnikach spalinowych czy turbinach gazowych [3,4]. Z tego powodu, konieczne jest stosowanie procesu oczyszczania gazu. Wykorzystywane w tym celu są zarówno metody mechaniczne, termiczne, jak i katalityczne [5]. Relatywnie dobre właściwości oraz niskie koszty i dużą dostępność sprawiają, że pozostałość koksowa z procesu zgazowania stanowi interesującą alternatywę dla komercyjnych katalizatorów stosowanych w procesach usuwania smół [6–11].

Z uwagi na niejednorodną strukturę pozostałości koksowej (koksiku) oraz dużą ilość związków zawartych w smole z biomasy, w ramach laboratoryjnych badań podstawowych, mających na celu wyjaśnienie zachodzących interakcji pomiędzy smołą a powierzchnią koksiku, do reprezentowania smoły wykorzystuje się zazwyczaj pojedynczy, wybrany związek aromatyczny. W dotychczasowych badaniach, jako związek markerowy używane były m.in. związki aromatyczne bez podstawników (np. benzen, naftalen), związki z podstawnikiem alkilowym (np. toluen) oraz związki zawierające atom tlenu (np. fenol) [12–16]. Proces konwersji badany był zarówno w atmosferze inertej (N_2) jak i w obecności reaktywnych

gazów symulujących właściwości gazu procesowego (mieszanki gazowe zawierające m.in. H₂, H₂O, CO₂). Katalityczne właściwości pozostałości koksowej z różnego rodzaju biomasy drzewnej, odpadowej, jak również pochodzącej z przemysłu rolniczego, porównywane były m.in. z katalizatorami syntetycznymi oraz nieorganicznymi [9,17–25]. Typowe parametry stosowane podczas badań konwersji smół zestawione zostały w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie typowych parametrów badań nad katalitycznym usuwaniem wybranych składników smół

Związek:	Benzen, toluen, fenol, naftalen, fenantren, piren, etylobenzen	[17,20,23,24]
Atmosfera:	N ₂ , N ₂ /H ₂ O, N ₂ /H ₂ O/H ₂ , N ₂ /CO ₂ , gaz procesowy	[17,24,26]
Katalizator:	Piasek kwarcowy, oliwiny, dolomit, katalizatory niklowe, karbonizat z węgla, koksik z biomasy drzewnej, osadów ściekowych, łupin orzechów, trawy i słomy	[9,23,25]
Pochodzenie katalizatora:	Katalizatory naturalne, komercyjne, przygotowane w warunkach laboratoryjnych lub pochodzące bezpośrednio z procesu zgazowania	[9,20,24]
Wielkość cząsteczek katalizatora:	212 – 420 μm do 1300 – 2400 μm	[17,22]
Temperatura:	600 – 1000°C	[22–24]

Pomimo dużej ilości badań poświęconych tematyce katalitycznej konwersji węglowodorów aromatycznych, zróżnicowanie parametrów i warunków podczas prowadzonych eksperymentów niejednokrotnie nie pozwala na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków na temat katalitycznych właściwości koksików oraz zachodzących na ich powierzchni reakcji konwersji.

W niniejszej pracy zastosowano jednakowe warunki podczas przygotowania koksików z różnych gatunków drewna, co umożliwiło bezpośrednie porównanie ich efektywności podczas katalizowania rozkładu toluenu. Ponadto, równoczesna analiza ciekłych i gazowych produktów reakcji pozwoliła na uszczegółowienie mechanizmów zachodzących podczas konwersji toluenu.

3. Metodyka

W niniejszej pracy, pozostałość koksowa (koksik) przygotowana została w warunkach laboratoryjnych, a substratem do jej syntezy było drewno z jednego z trzech gatunków drzew – buka, olchy i sosny. Rodzaje drewna zostały dobrane tak, aby reprezentowały różnorodne typy drzew: twarde, liściaste (buk); średniej twardości, liściaste (olcha) oraz miękkie, iglaste (sosna).

Dodatkowo, dla celów porównawczych przeprowadzone zostały również pomiary, w których rolę katalizatora pełniło złożo komercyjnego węgla aktywowanego BG 09 firmy CBF Vendor AB.

Ponadto, jedna z modyfikacji podstawowego eksperymentu obejmowała przygotowanie koksiku z drewna sosnowego pozbawionego związków ekstrakcyjnych. W tym celu, surowe drewno sosnowe zostało poddane ekstrakcji w aparacie Soxhleta polegającej na 60 min gotowania i 90 min przepłukiwania gorącym acetonem. Przygotowane w ten sposób drewno zostało użyte do syntezy koksiku tą samą metodą co podstawowe trzy próbki biomasy.

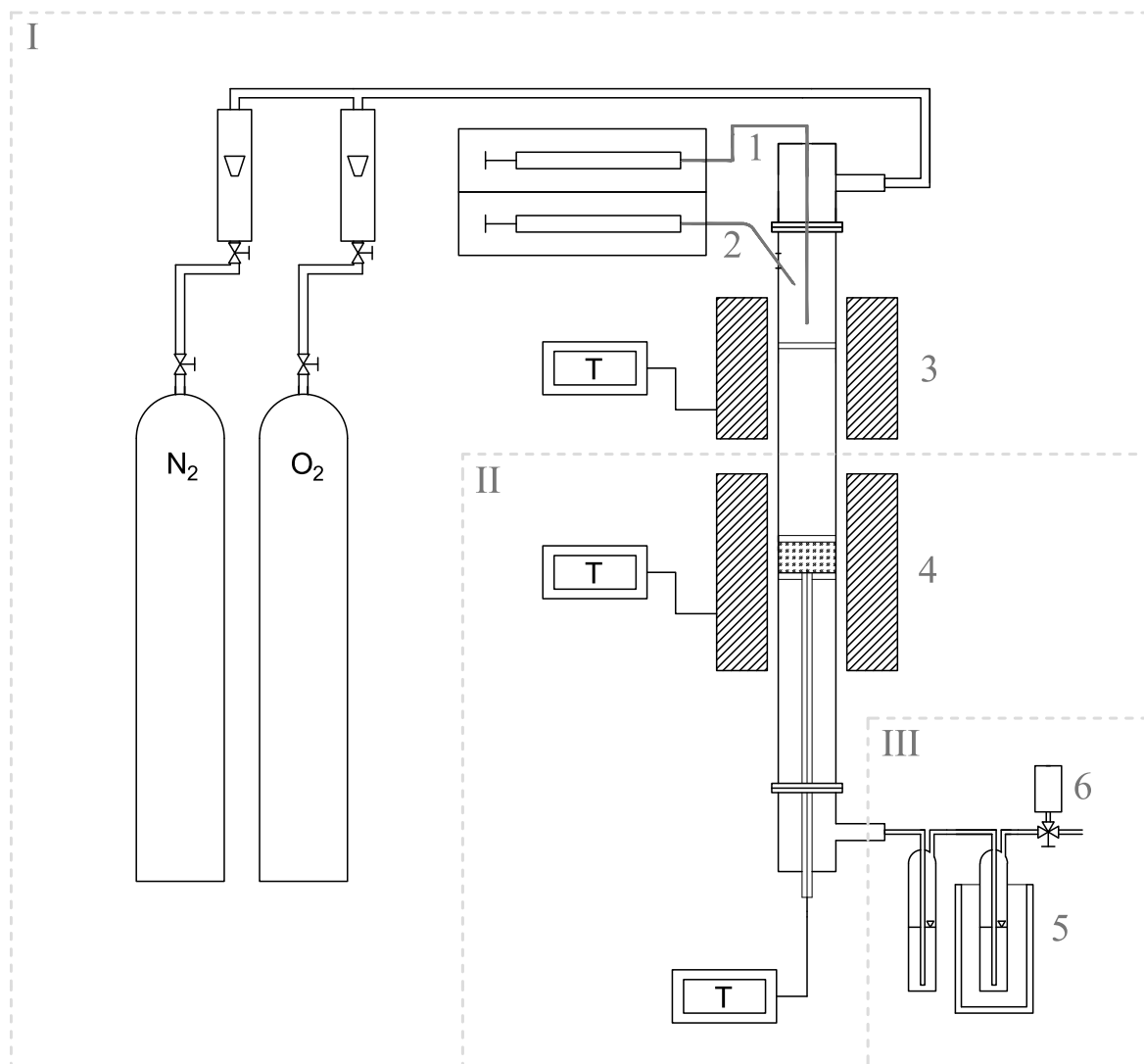
3.1. Przygotowanie koksiku

Pozostałość koksowa (koksik) przygotowany został w dwuetapowym procesie odgazowania i aktywacji w pionowym, rurowym reaktorze kwarcowym. Każdorazowo, reaktor wypełniany był 20 gramowym wsadem pozbawionej kory i sęków zrębki drzewnej, uprzednio zmielonej, przesianej do frakcji 250 – 1000 μm oraz wysuszonej w 105°C. Złożo było następnie nagrzewane ze średnią prędkością 50 K/min, w strumieniu azotu, do temperatury 800°C, a końcowa izoterma utrzymywana była przed 60 min. W kolejnym kroku, po etapie odgazowania, przeprowadzana została aktywacja termiczna parą wodną. Podczas tego procesu utrzymywana była temperatura 800°C, a przepływający przez reaktor czysty azot zamieniany był na mieszaninę 15,5 vol.% pary wodnej w azocie. Koksik aktywowano przez 80 min, a następnie przy przepływie czystego azotu schładzano do temperatury otoczenia.

3.2. Katalityczna konwersja wybranych związków smół

W celu umożliwienia analizy poszczególnych mechanizmów konwersji, w niniejszej pracy smoła z procesu zgazowania zastąpiona została wybranym, pojedynczym związkiem aromatycznym. Podczas głównej części eksperymentów, rolę reprezentanta smół pełnił toluen. Pojedynczy pomiar obejmował dozowanie wybranego składnika smoły, ze stałą prędkością i przez zadany czas, do reaktora, w którym w stałej, zadanej temperaturze reakcji znajdowało

się złożę katalizatora. Dozowany składnik rozproszony w gazie nośnym (N_2 , H_2O/N_2 , O_2/N_2) ulegał konwersji na złożu, a produkty reakcji były odbierane na wylocie z reaktora i poddawane analizie ilościowej przy pomocy chromatografu gazowego i detektora FID dla składników ciekłych i TCD dla gazowych. Eksperyment prowadzony był w pionowym, rurowym reaktorze kwarcowym (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: I – sekcja przygotowania mieszaniny reakcyjnej; II – sekcja przeprowadzania reakcji; III – sekcja wychwytu produktów reakcji; 1 – dozowanie wody; 2 – dozowanie składnika smoły; 3 – parowacz; 4 – strefa reakcji (złożę katalizatora); 5 – płuczki; 6 – tedlar

Sekcja I stanowiska obejmowała przygotowanie mieszaniny reakcyjnej. Do górnej części reaktora podawane były składniki gazowe, a także, przy pomocy pompy strzykawkowej, woda (1) i wybrany składnik smoły (2). Pierwsza strefa reaktora, zamknięta w osobnym piecu elektrycznym nagrzewanym do temperatury $200^{\circ}C$ pełniła rolę

parowacza (3). Ciekłe składniki, zatrzymywane na złożu waty kwarcowej, ulegały tu odparowaniu i wymieszaniu ze składnikami gazowymi. Tak przygotowana mieszanina, przepływała następnie do dolnej strefy pieca (4), w której w zadanej temperaturze, charakterystycznej dla danego pomiaru (zazwyczaj 800°C), związek reprezentujący smołę ulegał katalitycznej konwersji na stałym złożu katalizatora (zazwyczaj koksik). Produkty reakcji odbierane były na końcu reaktora w płuczkach wypełnionych dichlorometanem (5) oraz w workach typu tedlar (6).

3.3. Zestawienie parametrów pomiarowych

Główna część przeprowadzonych badań obejmowała 6 serii pomiarowych, a w ramach każdej z nich proces konwersji prowadzony był dla 7 różnych czasów dozowania toluenu. Proces prowadzony był w stałej temperaturze 800°C, a stężenie toluenu w gazie nośnym wynosiło 12 g/m³. W ramach 6 serii, zbadana została konwersja na jednym z 3 rodzajów koksiku (z olchy, buka i sosny) w jednym z dwóch trybów (piroliza w N₂, reforming parowy w 15,5 vol.% H₂O w N₂). Ponadto, dla pomiarów w trybie reformingu, dla każdego koksiku przeprowadzony został pomiar kontrolny, podczas którego nie dozowano żadnego składnika smoły i jedyną zachodzącą reakcją było utlenianie koksiku parą wodną zawartą w mieszaninie gazów nośnych. Zestawienie parametrów głównej części pomiarowej przedstawione zostało w Tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie parametrów głównej części pomiarowej; PYR – tryb pirolizy, SR – tryb reformingu parowego

Seria	Koksik	Związek	Czas dozowania	Tryb	Temperatura
1	Olcha	Toluen	5 – 60 min	PYR	800°C
2	Olcha	Toluen	5 – 60 min	SR	800°C
3	Buk	Toluen	5 – 60 min	PYR	800°C
4	Buk	Toluen	5 – 60 min	SR	800°C
5	Sosna	Toluen	5 – 60 min	PYR	800°C
6	Sosna	Toluen	5 – 60 min	SR	800°C
Kontrolna	Olcha	Brak	60 min	SR	800°C
Kontrolna	Buk	Brak	60 min	SR	800°C
Kontrolna	Sosna	Brak	60 min	SR	800°C

Kolejnym etapem pracy było wykonanie serii eksperymentów mających na celu dalsze badanie właściwości katalitycznych pozostałości koksowej z biomasy drzewnej oraz porównanie jej efektywności z komercyjnym węglem aktywowanym. Pomiar przeprowadzone w ramach tego etapu podzielić można na trzy kategorie, zestawione w Tabeli 3:

- a) Klasyczna seria pomiarowa w trybie pirolizy, w której koksik z sosny zastąpiony został koksikiem przygotowanym z ekstrahowanego drewna sosnowego. Badanie to pozwoliło na ocenę wpływu związków ekstrakcyjnych, występujących szczególnie obficie w drzewach iglastych, na właściwości pozostałości koksowej.
- b) Badania pirolitycznej konwersji toluenu na złożu komercyjnego węgla aktywowanego, mające na celu porównanie efektywności katalitycznej koksików na tle komercyjnie dostępnych materiałów.
- c) Badania konwersji toluenu na koksiku z olchy oraz na węglu aktywowanym w dwóch niższych temperaturach, przeprowadzone w celu określenia parametrów kinetycznych heterogenicznej reakcji konwersji toluenu.

Tabela 3. Zestawienie parametrów dodatkowych pomiarów właściwości katalitycznych koksiku; PYR – tryb pirolizy, SR – tryb reformingu parowego

Katalizator	Związek	Czas dozowania	Tryb	Temperatura
a) Koksik z ekstrahowanej sosny	Toluen	5 – 60 min	PYR	800°C
b) Węgiel aktywowany	Toluen	5 – 50 min	PYR	800°C
c) Koksik z olchy	Toluen	5 min	PYR	700, 750°C
Koksik z olchy	Toluen	5 min	SR	700, 750°C
Węgiel aktywowany	Toluen	10 min	PYR	700, 750°C

Ostatnia część badań eksperymentalnych poświęcona była analizie mechanizmów katalitycznej konwersji smół. Do badań tych wykorzystana została pozostałość koksowa z olchy, natomiast modyfikacja pomiaru obejmowała zmianę zawartości metali w koksiku, zmianę związku reprezentującego smołę lub zasady jego dozowania, a także zmianę składu mieszaniny gazowej podawanej do reaktora. Parametry modyfikowanych pomiarów zestawione zostały w Tabeli 4, z wyszczególnieniem pięciu typów:

- a) Zmiana systemu dozowania toluenu z ciągłego na przerywany, gdzie po początkowym okresie podawania związku następowała 15 minutowa przerwa, podczas której reaktor przepłukiwany był azotem. Następnie dozowanie wznawiano i kontynuowano tak długo, aby sumaryczny czas dozowania wynosił 30 min. Porównanie wyników pomiaru

z ciągłym i przerywanym dozowaniem miało na celu ustalenie, czy obecność koksiku skutkuje zainicjowaniem łańcuchowych reakcji rozkładu toluenu w fazie gazowej.

- b) Zastosowanie O₂ zamiast pary wodnej jako utleniacza, które miało na celu ustalenie, czy podczas reformingu katalitycznego konwersja toluenu zachodzi jedynie w formie reakcji heterogenicznych na powierzchni złoża, czy pojawiają się również bezpośrednie interakcje z utleniaczem w fazie gazowej.
- c) Badania konwersji benzenu, zamiast toluenu, mający na celu określenie znaczenia podstawnika metylowego w procesie katalitycznej konwersji.
- d) Badania konwersji *p*-ksylenu, zamiast toluenu, mający na celu określenie wpływu ilości podstawników metylowych na rodzaj i ilość produktów konwersji.
- e) Zastosowanie koksiku pozbawionego metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych oraz koksiku nasyconego jonami Na⁺, mające na celu ustalenie czy pierwiastki te pełnią rolę miejsc aktywnych podczas katalitycznej pirolizy toluenu.

Tabela 4. Zestawienie parametrów dodatkowych pomiarów mechanizmów konwersji smoły; PYR – tryb pirolizy, SR – tryb reformingu parowego; Olcha_HCl – koksik pozbawiony metali; Olcha_Na – koksik z dodatkiem Na⁺

	Koksik	Związek	Czas dozowania	Tryb	Temperatura
a)	Olcha	Toluen	10+20 min	PYR	800°C
	Olcha	Toluen	15+15 min	PYR	800°C
b)	Brak	Toluen	40 min	3,55 vol.% O ₂ in N ₂	800°C
	Brak	Toluen	40 min	0,67 vol.% O ₂ in N ₂	800°C
	Olcha	Toluen	40 min	0,67 vol.% O ₂ in N ₂	800°C
c)	Olcha	Benzen	30 min	PYR	800°C
	Olcha	Benzen	30 min	SR	800°C
d)	Olcha	<i>p</i> -Ksylen	10 – 50 min	PYR	800°C
e)	Olcha_HCl	Toluen	30 min	PYR	800°C
	Olcha_Na	Toluen	30 min	PYR	800°C

3.4. Analiza właściwości surowej biomasy oraz przygotowanych koksików

W celu oceny właściwości trzech gatunków drewna, użytych w niniejszych badaniach, surowe drewno poddane zostało analizie elementarnej oraz technicznej, jak również oznaczony został jego skład chemiczny (zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny). Dodatkowo

przeprowadzona została analiza FTIR, potwierdzająca różnice w budowie drewna drzew liściastych (buk, olcha) i drzewa iglastego (sosna).

Badanie właściwości pozostałości koksowych (koksików) przygotowanych z ww. gatunków drzew obejmowało analizę FTIR, pomiar miejsc kwasowych metodą Boehma, analizę powierzchni właściwej i porowatości metodą adsorpcji azotu, analizę zawartości wybranych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych oraz zdjęcia SEM. Dodatkowo, na podstawie pomiarów TGA określona została kinetyka utleniania się koksików. Do obliczeń wykorzystano dane dla początkowego (3 – 10%) spadku masy próbki wygrzewanej z prędkością 10 K/min w przepływie mieszaniny gazowej o składzie 12/88 vol.% O₂/N₂. W celu określenia zmian zachodzących w strukturze koksiku pod wpływem reakcji ze związkami smoły, wybrane „zużyte” pozostałości koksowe, pobrane z reaktora po przeprowadzonym pomiarze, zostały również scharakteryzowane niektórymi z powyższych metod.

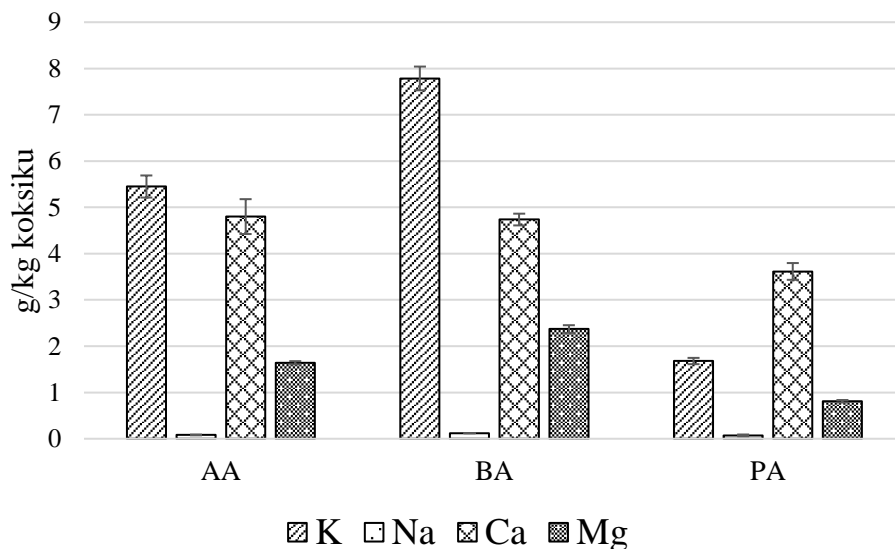
4. Badania eksperymentalne i interpretacja wyników

Wybrane wyniki pomiarów stopnia usunięcia składników smół oraz analiz fizykochemicznych badanych materiałów zostały omówione w niniejszym punkcie streszczenia rozprawy doktorskiej.

4.1. Charakterystyka pozostałości koksowych

Aktywowane pozostałości koksowe (koksiki) z olchy (AA), buka (BA) oraz sosny (PA) zostały przygotowane w warunkach laboratoryjnych w dwuetapowym procesie opisanym w podpunkcie 3.1. Poniżej, zaprezentowane zostały zbadane właściwości fizykochemiczne świeżych, aktywowanych koksików wykorzystanych jako katalizatory w procesie usuwania związków smół. Reaktywność, a co za tym idzie potencjał do katalizy konwersji smół, korelowany jest zazwyczaj z ilością i rodzajem miejsc aktywnych występujących na powierzchni danego materiału [2]. Za potencjalne miejsca aktywne uważa się zazwyczaj metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych, tlenowe grupy funkcyjne oraz wszelkiego rodzaju defekty w matrycy węglowej [2,11]. Te ostatnie, z uwagi na brak jednoznacznej metody oznaczenia ilościowego, można luźno skorelować z rozwinięciem powierzchni właściwej i porowatości materiału, zwłaszcza, że oba te parametry są uznawane za wyjątkowo istotne pod kątem katalitycznego zastosowania danego materiału [10]. Na Rys. 2 przedstawiona została zawartość wybranych metali w przygotowanych koksikach. Potas, uznawany za metal o najsilniejszych katalitycznych właściwościach względem reakcji utleniania węgla [27], był

dominującym metalem w koksikach z drzew liściastych. Z kolei w koksiku z sosny dominował wapń, a zawartość wszystkich oznaczonych w tym materiale metali była wyraźnie niższa niż w pozostałych dwóch próbkach.

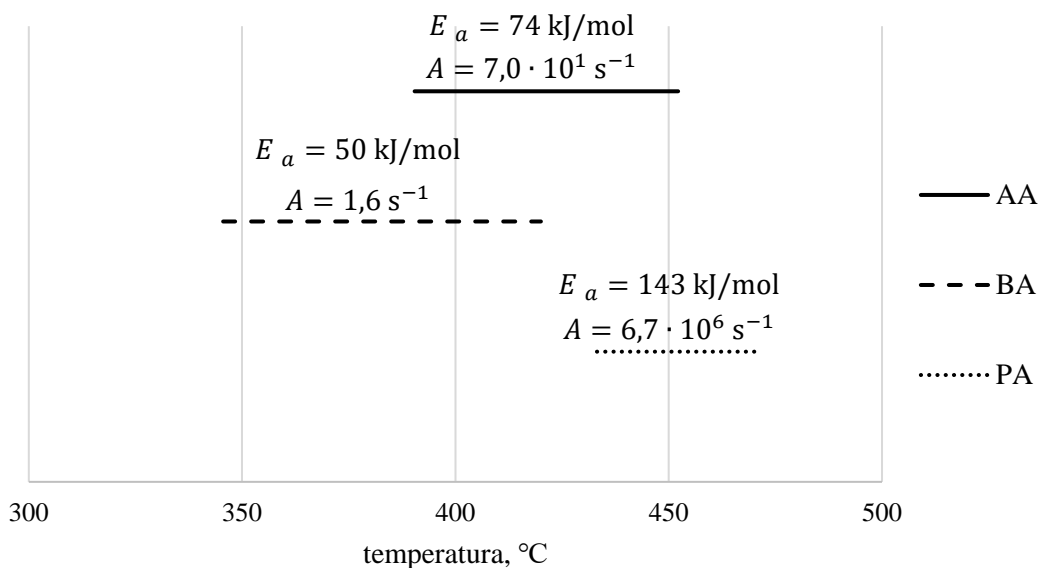


Rys. 2. Zawartość wybranych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych w koksikach otrzymanych z drewna olchy (AA), buka (BA) oraz sosny (PA)

Pomimo, iż wyniki dotychczasowych badań nad rolą metali w procesie konwersji węglowodorów nie pozwalają na jednoznaczne określenie ich istotności [11,28], katalityczny wpływ tych pierwiastków na proces utleniania materiałów węglowych jest dobrze udokumentowany [27,29]. Stałe kinetyczne otrzymane z pomiarów termogravimetrycznych (Rys. 3) dobrze korelują z zawartością metali w badanych koksikach.

Ilość i rodzaj miejsc aktywnych określonych jako tlenowe grupy funkcyjne utworzone na powierzchni matrycy węglowej zbadany został miareczkową metodą Boehma [30,31], spektroskopią FTIR [32] oraz analizą TPD-FTIR [33,34]. Ponieważ dwa ostatnie badania pozwoliły jedynie na analizę jakościową, ich wyniki nie zostały ujęte w niniejszym streszczeniu. Wyszczególnione podczas miareczkowania trzy typy miejsc kwasowych – silnie kwasowe grupy karboksylowe, średnio silne grupy laktonowe oraz grupy fenolowe o słabym charakterze kwasowym ujęte zostały w Tabeli 5. Analiza wykazała, że koksiki otrzymane z obu drzew liściastych miały bardzo podobny charakter miejsc kwasowych, podczas gdy koksik z sosny posiadał mniejszą ilość grup karboksylowych, a co za tym idzie mniejszą całkowitą kwasowość. Analizy spektroskopowe wykazały ponadto znaczną ilość miejsc aktywnych

o charakterze zasadowym, jednakże grupy te nie zostały w niniejszej pracy oznaczone ilościowo.

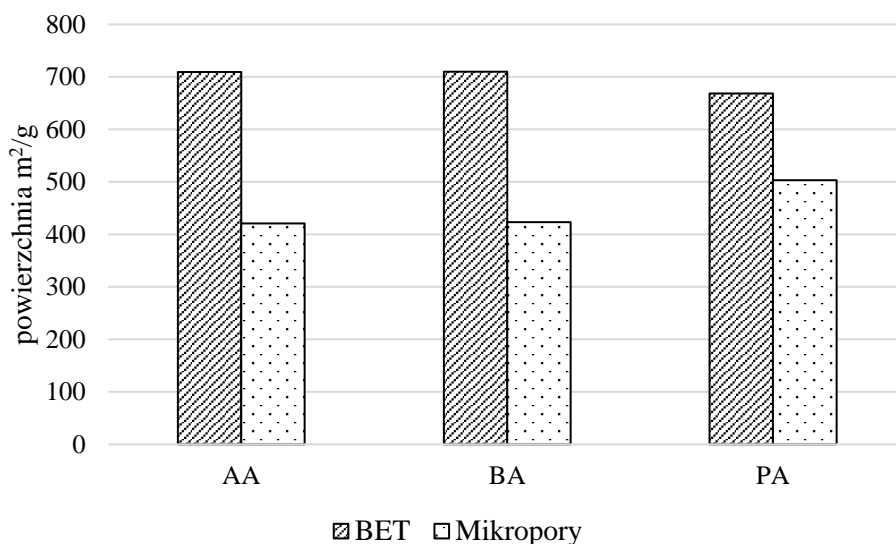


Rys. 3. Energia aktywacji E_a oraz współczynnik przedeksponencjalny A wyznaczone dla początkowego spadku masy (w zakresie 3 – 10%) koksików z olchy (AA), buka (BA) i sosny (PA) wraz z zakresem temperatur obejmujących rozpatrywany fragment procesu utleniania

Tabela 5. Ilość miejsc kwasowych oznaczonych metodą Boehma dla koksiku z olchy (AA), buka (BA) oraz sosny (PA)

Ilość miejsc kwasowych, $\mu\text{eq/g}$	AA	BA	PA
Fenolowe	72 \pm 08	71 \pm 13	69 \pm 06
Laktonowe	50 \pm 08	43 \pm 03	57 \pm 14
Karboksyłowe	201 \pm 04	208 \pm 02	149 \pm 14

Niezwykle istotna pod kątem określania właściwości katalitycznych materiałów jest informacja na temat ich powierzchni właściwej i porowatości [24]. Na Rys. 4 przedstawione zostały wyniki analizy powierzchni właściwej oraz powierzchni mikroporów badanych koksików. Ponownie zauważyć można podobieństwa pomiędzy parametrami otrzymanymi dla koksików z drzew liściastych. Koksik z sosny posiadał mniejszą powierzchnię właściwą oraz większy udział mikroporów w stosunku do pozostałych dwóch próbek.



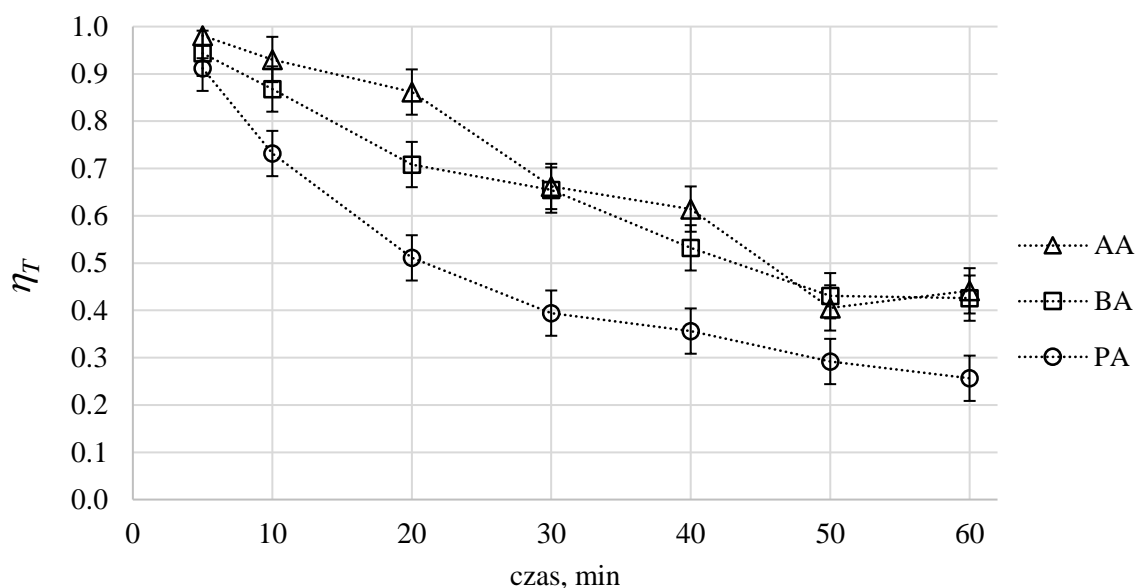
Rys. 4. Powierzchnia właściwa określona modelem BET oraz powierzchnia mikroporów określona na podstawie modelu t-Plot wyznaczone dla badanych koksików z olchy (AA), buka (BA) oraz sosny (PA)

4.2. Katalityczny rozkład toluenu

Główna część badań eksperymentalnych poświęcona była badaniom katalitycznego rozkładu toluenu na za złożu koksiku. Stopień usunięcia toluenu η_T został zdefiniowany jako:

$$\eta_T = (m_{Tf} - m_{Tr})/m_{Tf}$$

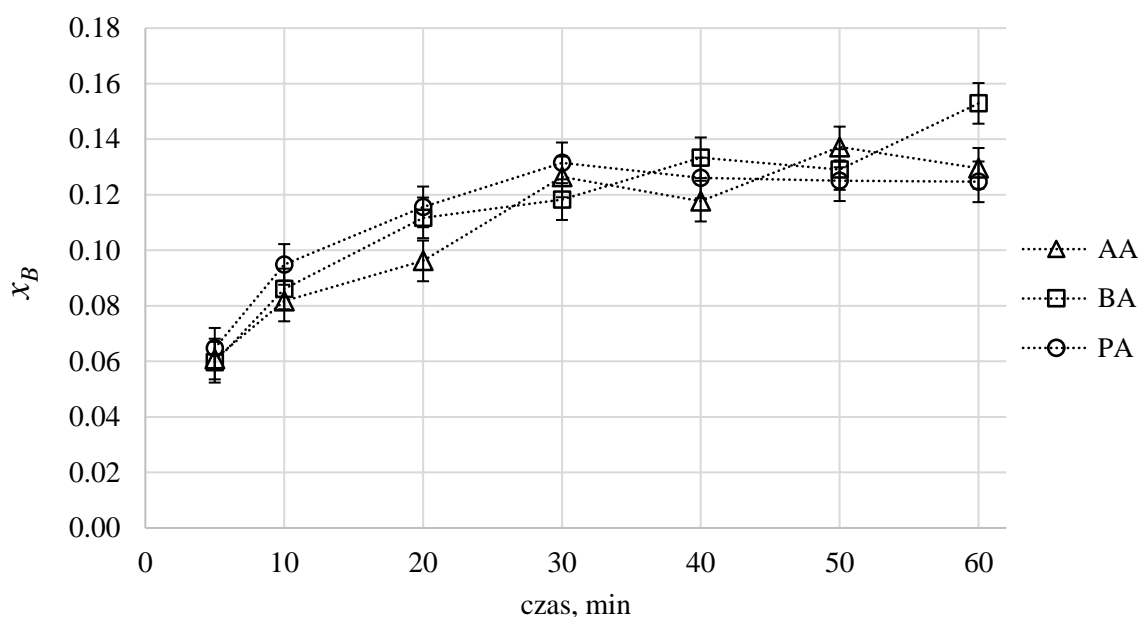
gdzie m_{Tf} – całkowita masa toluenu zadozowanego do reaktora w trakcie pomiaru, m_{Tr} – masa nieprzereagowanego toluenu wychwyconego w płuczkach. Stopień usunięcia toluenu w pomiarach w trybie pirolizy (Rys. 5) osiągał wysoką wartość $>0,9$ dla krótkich czasów dozowania i pogarszał się wyraźnie wraz z wydłużaniem czasu prowadzenia reakcji. Spadek efektywności spowodowany był dezaktywacją katalizatora na skutek wytwarzającej się na jego powierzchni warstwy karbonizującego toluenu [23]. Gorsza sprawność koksiku z sosny, w porównaniu z koksikami z drewna liściastego, spowodowana była najprawdopodobniej mniejszą ilością miejsc aktywnych tego katalizatora. Jego szybsza dezaktywacja (gwałtowniejszy spadek η_T w czasie) wynikała z kolei ze zwiększonego udziału mikroporów, które łatwiej niż mezopory ulegają zaklejeniu warstwą karbonizatu [24,35].



Rys. 5. Stopień usunięcia toluenu w trybie pirolizy katalizowanej koksikiem z olchy (AA), buka (BA) oraz sosny (PA)

Karbonizowanie toluenu na powierzchni katalizatora było główną, preferencyjną reakcją zachodzącą podczas pirolizy. W jej rezultacie na powierzchni koksiku powstawała warstwa polimeryzującego węgla, z kolei w gazowych produktach reakcji pojawiał się wodór, wykryty podczas analizy gazów poreakcyjnych zebranych w tedlarach. Dodatkowo, część dozowanego toluenu ulegała konwersji do benzenu i metanu. Oba te związki zostały wykryte w produktach rozkładu, a ich zbliżone ilości dodatkowo potwierdzały, że są wynikiem tej samej reakcji. Ilości wytworzonego benzenu, przedstawione jako molowe udziały przereagowanego toluenu (x_B), przedstawione zostały na Rys. 6. We wszystkich analizowanych przypadkach, ilość toluenu ulegająca konwersji do benzenu wrosła wraz z czasem trwania procesu w pierwszych 30 min, a następnie stabilizowała się na poziomie 12 – 14%. Trend ten korelował z postępującą, głównie podczas początkowej fazy procesu, dezaktywacją koksiku, sugerującą intensywne formowanie się karbonizatu. Obserwacja ta, potwierdzona badaniami wstępnymi ze złożem węgla aktywowanego [36] sugeruje, że karbonizowanie i konwersja do benzenu stanowią dwa rywalizujące ze sobą mechanizmy reakcji. Kiedy preferencyjna reakcja karbonizowania zwalnia na skutek nasycenia katalizatora warstwą karbonizatu, selektywność konwersji do benzenu zaczyna wzrastać. Pomimo gorszej efektywności koksiku z sosny, udział przereagowanego toluenu, który uległ konwersji do benzenu był porównywalny do udziałów zarejestrowanych w pomiarach z koksikami z drewna liściastego, sugerując, że główne

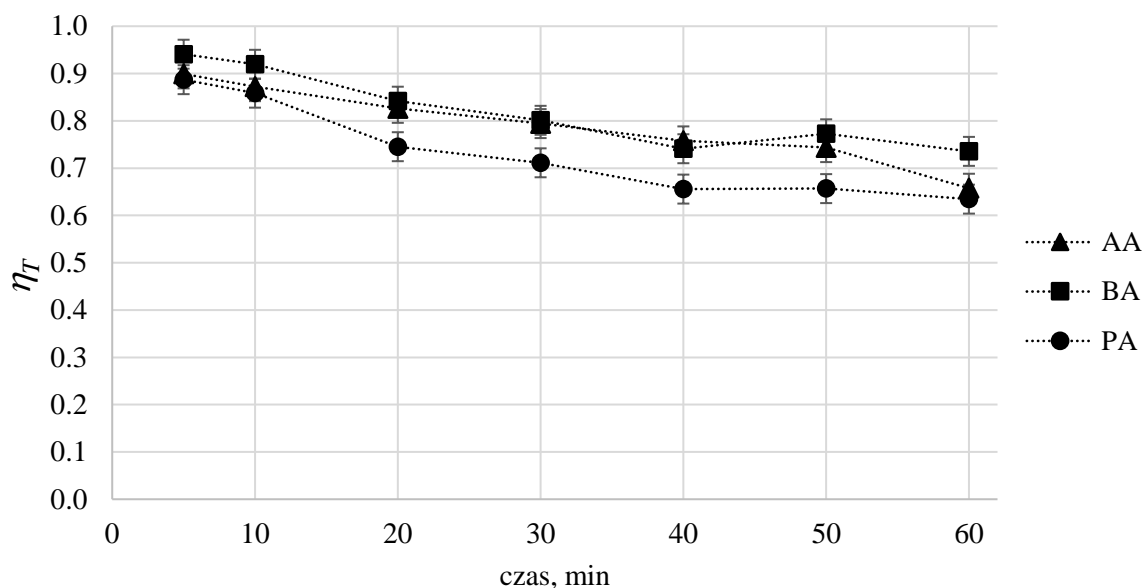
mechanizmy rozkładu toluenu były niezależne od rodzaju koksiku, i jedynie całkowita sprawność procesu uzależniona była od parametrów katalizatora.



Rys. 6. Ilość benzenu powstałego podczas pirolitycznego rozkładu toluenu na koksiku z olchy (AA) buka (BA) oraz sosny (PA), wyrażona jako udział molowy odniesiony do ilości przereagowanego toluenu

Stopnie usunięcia toluenu otrzymane w analogicznych pomiarach przeprowadzonych w trybie reformingu parowego przedstawione zostały na Rys. 7. Główne różnice pomiędzy dwoma trybami polegały na obecności utleniacza w komorze reakcyjnej podczas reformingu, stwarzając tym samym potencjalne warunki do reakcji para wodna–koksik oraz para wodna–toluen. Częściowe utlenianie się węglowych katalizatorów, jak również osadzającej się warstwy karbonizatu, jest dobrze udokumentowanym zjawiskiem [17,23]. W niniejszych pomiarach, efekt ten jest odpowiedzialny za mniej drastyczny spadek stopnia usunięcia toluenu w czasie, z uwagi na ciągłą aktywację katalizatora na skutek reakcji para wodna–koksik/karbonizat. Obserwacja ta potwierdzona została analizą właściwości zużytych koksików, z której wynikało m.in. że powierzchnia właściwa ($709 \text{ m}^2/\text{g}$ dla świeżego koksiku z olchy) po 30 min pomiaru w trybie pirolizy spadła do wartości $272 \text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy po 30 min reformingu parowego utrzymywała się na relatywnie wysokim poziomie $617 \text{ m}^2/\text{g}$. Analiza FTIR również wskazywała na znaczącą redukcję ilości grup funkcyjnych na powierzchni koksiku użytego w trybie pirolizy oraz zachowaniu tlenowych struktur w koksiku wykorzystanym do reformingu parowego. Ciągła aktywacja powierzchni poprawiała sprawności

wszystkich badanych koksików, a różnice pomiędzy katalizatorami przygotowanymi z drzew liściastych i iglastych były mniej widoczne.

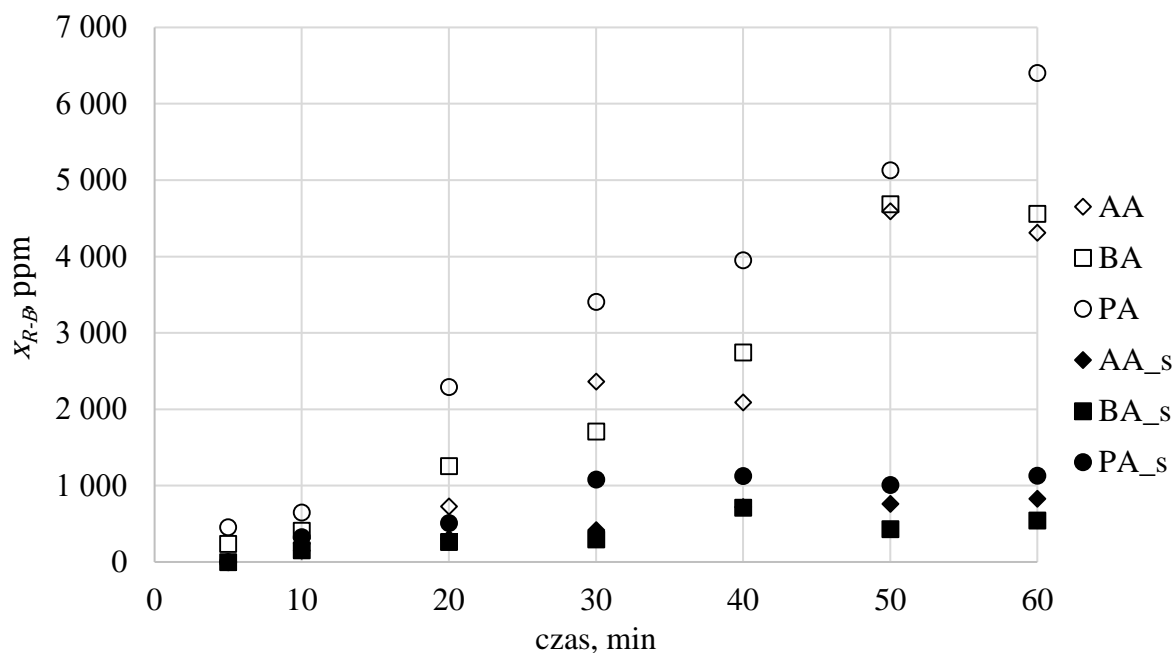


Rys. 7. Stopień usunięcia toluenu w trybie reformingu parowego katalizowanego koksikiem z olchy (AA), buka (BA) oraz sosny (PA)

Podczas reformingu, toluen ponownie ulegał rozkładowi zgodnie z dwoma głównymi mechanizmami prowadzącymi do powstania karbonizatu lub benzenu. W trakcie pomiarów w trybie reformingu, analiza gazu wykazała obecność powstających również podczas pirolizy H_2 i CH_4 oraz dodatkowo CO i CO_2 . Pojawienie się tlenków węgla spowodowane było reakcją utleniania koksiku/karbonizatu. Pomimo kontaktu pary wodnej z toluenem w komorze reaktora, wyniki pomiarów nie potwierdziły jednak występowania homogenicznych reakcji pomiędzy tymi związkami. W trakcie pomiarów kontrolnych, w których karbonizat poddawany był działaniu pary wodnej bez obecności toluenu, ilość powstającego CO i CO_2 była wyższa niż podczas właściwych pomiarów. Obserwacja ta sugerowała brak bezpośredniej reakcji utleniania toluenu do CO lub CO_2 , świadcząc jednocześnie o konkurowaniu toluenu oraz pary wodnej w dostępie do miejsc aktywnych koksiku, spowalniając tym samym jego utlenianie i obniżając ilości powstających tlenków węgla.

W obu badanych trybach, oprócz głównych produktów heterogenicznego rozkładu toluenu, tzn. karbonizatu i benzenu, zaobserwowano również powstawanie śladowych ilości pochodnych benzenów z podstawnikami alifatycznymi: ksylenów, etylobenzenu oraz styrenu (Rys. 8). Stanowiły one najprawdopodobniej produkty rekombinacji zainicjowanej obecnością m.in.

rodników metylowych powstających podczas dominujących reakcji rozkładu toluenu. Ilość powstałych pochodnych benzenu wzrastała wraz z czasem trwania procesu, a także była wyraźnie wyższa podczas pomiarów w trybie pirolizy, sugerując, że zjawisko rekombinacji nasilało się wraz z dezaktywacją katalizatora, a tym samym z osłabieniem intensywności głównych, heterogenicznych mechanizmów konwersji toluenu.

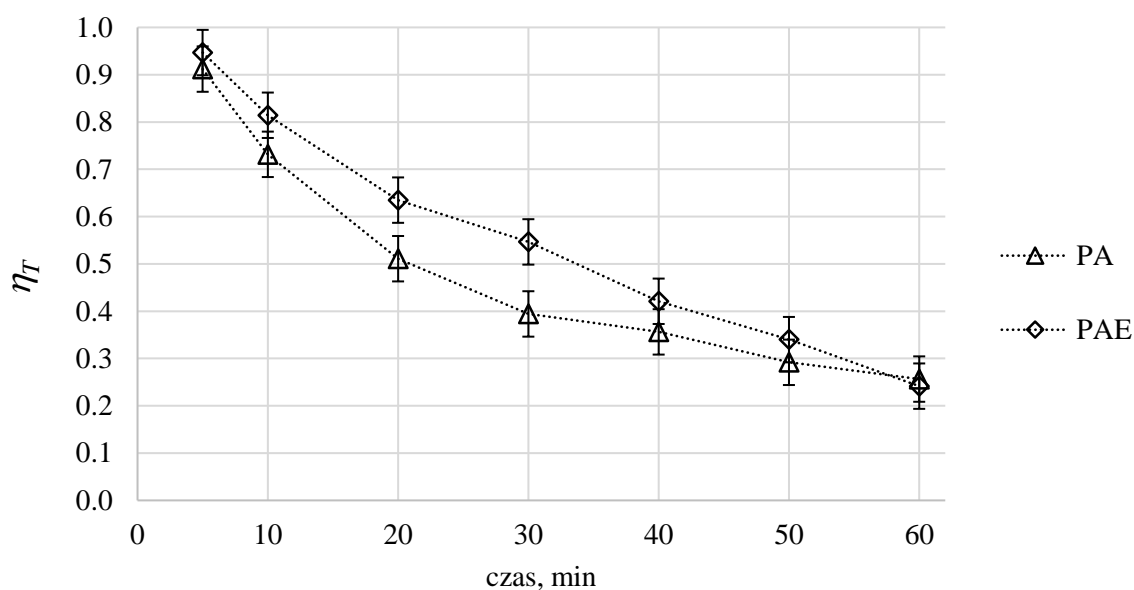


Rys. 8. Sumaryczna ilość pochodnych benzenu z podstawnikami alifatycznymi (x_{R-B}) powstałych podczas pirolizy oraz reformingu (indeks s) toluenu katalizowanych koksikiem z olchy (AA) buka (BA) oraz sosny (PA), wyrażona jako udział molowy odniesiony do ilości przereagowanego toluenu

4.3. Wpływ związków ekstrakcyjnych na właściwości pozostałości koksowej

Zaobserwowane mechanizmy rozpadu toluenu przebiegały w analogiczny sposób podczas testów ze wszystkimi trzema badanymi koksikami. Widoczne były jednak pewne różnice ilościowe. W pomiarach prowadzonych z koksikiem z sosny zarejestrowano szybszą dezaktywację oraz niższe stopnie usunięcia toluenu w porównaniu do serii, w których wykorzystane były pozostałe dwa koksiki, przygotowane z drzew liściastych. Ponieważ jedną z charakterystycznych cech drewna iglastego jest wysoka zawartość związków ekstrakcyjnych, głównie żywic, wpływ ich obecności na właściwości otrzymanego koksiku został poddany ocenie w kolejnym etapie badań. W tym celu, przeprowadzona została seria pomiarowa pirolitycznej konwersji toluenu z wykorzystaniem koksiku przygotowanego z sosny uprzednio poddanej ekstrakcji, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3. Porównanie stopnia usunięcia toluenu na koksiku z niemodyfikowanej oraz z ekstrahowanej sosny przedstawione

zostało na Rys. 9. W początkowej fazie procesu, usuwanie toluenu na koksiku z ekstrahowanego drewna przebiegało z wyższą skutecznością, jednak na skutek wspomnianej wcześniej dezaktywacji, dla najdłuższych zastosowanych czasów dozowania, oba katalizatory wykazywały podobnie niską sprawność. Badania właściwości materiałowych wykazały, że po pierwszym, pirolitycznym etapie przygotowania koksików, materiał powstały z ekstrahowanego drewna miał znacząco wyższą powierzchnię właściwą oraz mikroporowatość. Choć drugi etap syntezy koksiku, polegający na jego aktywacji, zmniejszył różnice pomiędzy oboma próbkami, koksik z ekstrahowanej sosny zachował nieznacznie lepiej rozwiniętą strukturę, która najprawdopodobniej była odpowiedzialna za poprawę właściwości katalitycznych. Analiza zdezaktywowanych katalizatorów wykazała z kolei, że ich struktura uległa temu samemu stopniowi degradacji, wyrównując powierzchnie właściwe, a co za tym idzie sprawności koksików w trakcie pomiarów o długich czasach dozowania.

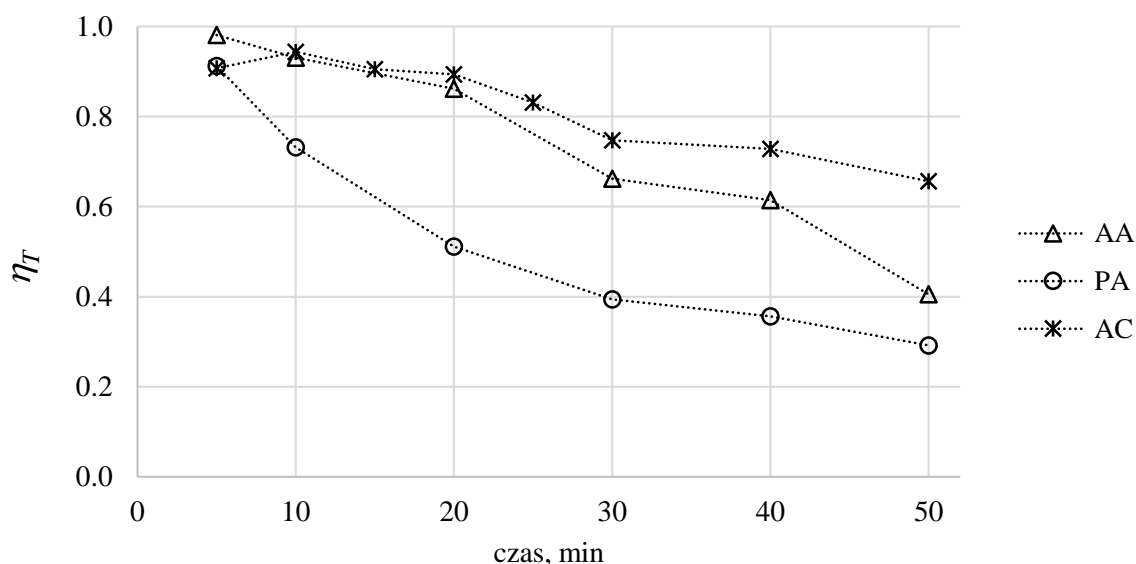


Rys. 9. Stopień usunięcia toluenu w trybie pirolizy katalizowanej koksikiem z sosny (PA) oraz ekstrahowanej sosny (PAE)

4.4. Porównanie koksików z biomasy z komercyjnym węglem aktywowanym

Badania wstępne usuwania toluenu przeprowadzone zostały na złożu komercyjnego węgla aktywowanego. Pomimo nieznacznie różnych parametrów procesu utrzymywanych podczas pomiarów wstępnych [36] i właściwych, porównanie sprawności usuwania toluenu na złożu węgla aktywowanego i koksików dostarczyło kilku interesujących obserwacji i zostało uwzględnione w pracy doktorskiej.

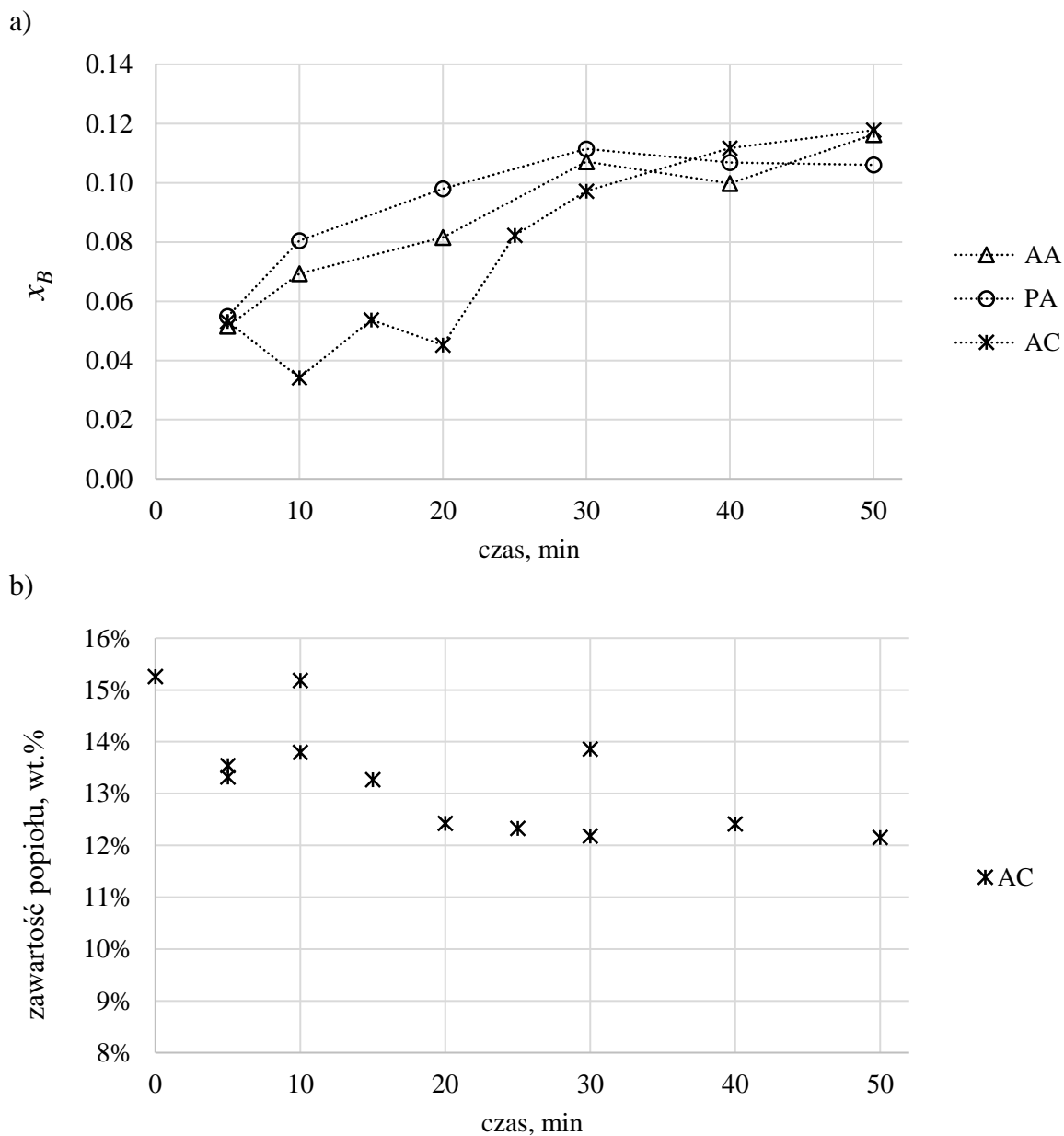
Na Rys. 10 porównano stopień usunięcia toluenu w trybie pirolizy podczas pomiarów właściwych i wstępnych. Analiza materiałowa wykazała, że węgiel aktywowany miał więcej grup funkcyjnych i około 30% większą powierzchnię właściwą w porównaniu do koksiku z olchy. Wyższe stopnie usunięcia toluenu zarejestrowane w pomiarach z węglem mogą jednak wynikać zarówno z korzystniejszych parametrów samego materiału, jak i z nieznacznie niższego stężenia toluenu dozowanego podczas pomiarów wstępnych. Istotną, z punktu widzenia porównania badanych katalizatorów, była natomiast obserwacja dynamiki dezaktywacji węgla i koksików. Podobne nachylenie funkcji $\eta_T = f(t)$ dla węgla aktywowanego i koksiku z olchy oraz wyraźnie szybciej tracący aktywność koksik z sosny dobrze korelowały z mikroporowatością badanych materiałów. Udział mikroporów w całkowitej strukturze węgla aktywowanego, koksiku z olchy i koksiku z sosny wynosił odpowiednio 55, 59 i 75%.



Rys. 10. Stopień usunięcia toluenu w trybie pirolizy katalizowanej węglem aktywowanym (AC) oraz koksikiem z olchy (AA) i sosny (PA)

Pomiary wstępne dostarczyły również istotnych informacji na temat konkurencyjności dwóch głównych reakcji rozkładu toluenu. Warstwa karbonizatu, tworząca się na powierzchni katalizatora, zwiększała udział C w użytym materiale, obniżając tym samym zawartość popiołu. Znacząca ilość substancji mineralnych w węglu aktywowanym pozwoliła na pośrednią ocenę intensywności karbonizowania toluenu, poprzez analizę zawartości popiołu w użytym materiale. Jak wynika z Rys. 11, w początkowych 20 minutach procesu następował gwałtowny spadek zawartości popiołu, sugerujący intensywne karbonizowanie toluenu na powierzchni

węgla aktywowanego. W tym czasie, ilość powstającego benzenu utrzymywała się na niskim poziomie, a jej wzrost rozpoczął się dopiero po nasyceniu powierzchni węgla warstwą karbonizatu. Zaobserwowano ponadto, że, w pomiarach z długim czasem dozowania, selektywność konwersji toluenu do benzenu osiągała podobne wartości dla wszystkich badanych materiałów.



Rys. 11. Ilość benzenu powstałego podczas pirolitycznego rozkładu toluenu na węglu aktywowanym (AC), koksiku z olchy (AA) oraz sosny (PA), wyrażona jako udział molowy odniesiony do ilości przereagowanego toluenu oraz zawartość popiołu oznaczona w użytym AC

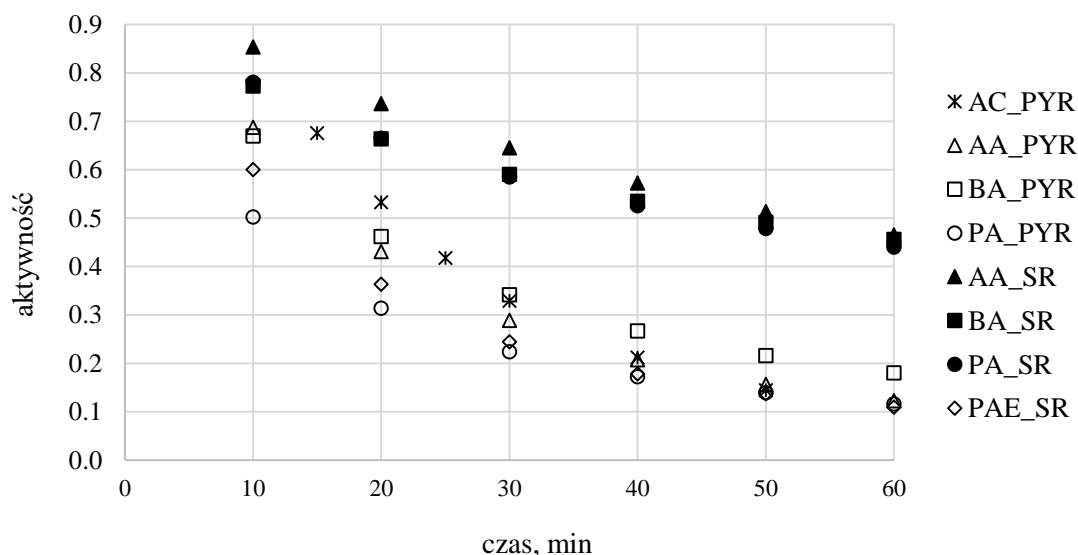
Porównanie wykorzystania koksiku z olchy i węgla aktywowanego do katalizy konwersji toluenu ocenione zostało również poprzez wyznaczenie stałych kinetycznych heterogenicznego

rozkładu toluenu. W tym celu, pomiary dla krótkich czasów dozowania, zapewniających początkową, wysoką aktywność złoża, zostały dodatkowo wykonane w temperaturach 700 i 750°C. Kinetyka rozkładu wyznaczona została z równania Arrheniusa, przy założeniu pierwszorzędowości reakcji, a otrzymane wyniki zestawione zostały w Tabeli 6. Energia aktywacji wyznaczona dla pomiarów w trybie pirolizy była zbliżona dla obu badanych materiałów, pomimo nieznacznie różnych parametrów procesu.

Tabela 6. Energia aktywacji E_a , współczynnik przedeksponencjalny A oraz współczynnik determinacji R^2 wyznaczone dla heterogenicznego rozkładu toluenu na koksiku z olchy (AA) oraz węgla aktywowanym (AC) w trybie pirolizy (PYR) oraz reformingu parowego (SR)

	E_a kJ/mol	A s ⁻¹	R^2
AA_PYR	182	1,79E+10	0,9998
AA_SR	165	1,65E+09	0,9990
AC_PYR	184	2,63E+10	0,9750

Fuentes-Cano et al. [23] wprowadzili pojęcie aktywności katalizatora jako empirycznie wyznaczonej funkcji. Podejście to zostało zastosowane również w niniejszej pracy, gdzie dopasowane do wyników pomiarów parametry empiryczne pozwoliły na zdefiniowanie aktywność użytych materiałów w trakcie procesu konwersji toluenu (Rys. 12).



Rys. 12. Aktywności wyznaczone dla węgla aktywowanego (AC) oraz koksików z olchy (AA), buka (BA) i sosny (PA) i ekstrahowanej sosny (PAE) podczas konwersji toluenu w trybie pirolizy (PYR) i reformingu parowego (SR)

Aktywność wszystkich badanych materiałów utrzymywała się na wyższym poziomie podczas rozkładu toluenu w trybie reformingu dzięki ciągłej regeneracji katalizatora na skutek działania pary wodnej.

4.5. Dalsze badania katalitycznego rozkładu smół

W celu weryfikacji zaobserwowanych mechanizmów rozkładu toluenu oraz rozszerzenia zakresu informacji na temat katalitycznej konwersji węglowodorów aromatycznych przeprowadzone zostały dodatkowe pomiary z modyfikacją jednego z parametrów zastosowanych podczas głównej części eksperymentalnej. Podczas tej części badań, pomiary ograniczone zostały do jednego materiału – koksiku z olchy.

Pierwszą z zastosowanych modyfikacji była zmiana systemu dozowania toluenu. Zamiast ciągłego 30 minutowego podawania związków, dozowanie zostało rozbite na dwa etapy rozdzielone 15 minutową przerwą, wprowadzoną po 10 lub 15 min od rozpoczęcia dozowania. Zastosowana przerwa zapewniła przepłukanie złoża i usunięcie z komory reaktora wszystkich lotnych i gazowych związków, które potencjalnie mogły brać udział w homogenicznych reakcjach łańcuchowych podczas rozkładu toluenu. Wyniki pomiarów z ciągłym i przerywanym dozowaniem przedstawione zostały w Tabeli 7. Zarówno stopień usunięcia toluenu, jak i selektywność względem benzenu nie uległy zmianie pomimo zastosowania przerwy w dozowaniu. Obserwacja ta potwierdzała przypuszczenie, że główne mechanizmy rozkładu toluenu przebiegają jako reakcje heterogeniczne na powierzchni katalizatora i nie zależą od obecności związków w fazie gazowej. Ponadto, zbliżone stopnie usunięcia toluenu podczas ostatnich 20 min pomiaru w trybie ciągłym i po zastosowanej przerwie sugerują, że koksik nie tracił swoich właściwości katalitycznych podczas 15 minutowego przepłukiwania azotem w 800°C. W pomiarach z przerywanym dozowaniem zaobserwowano z kolei nieznaczny spadek ilości powstałych pochodnych benzenów z podstawnikami alifatycznymi. Z uwagi na fakt, że były one rezultatem rekombinacji pierwotnych produktów rozkładu, m.in. metanu, usunięcie tych produktów z reaktora podczas przerwy w dozowaniu, zmniejszyło intensywność rekombinacji i ilość powstałych w niej związków.

Tabela 7. Stopień usunięcia toluenu oraz molowy udział benzenu (odniesiony do ilości przereagowanego toluenu) dla 30 minutowego pomiaru w trybie pirolizy z dozowaniem ciągłym oraz z przerwą w dozowaniu po 10 lub 15 minutach

Cały pomiar						
	30 min		15+15 min		10+20 min	
η_T	0,66		0,64		0,69	
x_B	0,13		0,11		0,11	
Poszczególne etapy						
	Ciągły			Przerywany 10+20 min		
	0 – 10 minuta		10 – 30 minuta	0 – 10 minuta		10 – 30 minuta
η_T	0,93		0,53	0,93		0,57
x_B	0,03		0,11	0,02		0,09

Kolejną modyfikacją procesu było zastosowanie tlenu zamiast pary wodnej w roli utleniacza. Wyniki 40 minutowych pomiarów rozkładu toluenu zarówno w pustym reaktorze, jak i w obecności złoża koksiku zostały zestawione z analogicznym pomiarem w trybie reformingu w Tabeli 8. Pierwszy rozpatrywany przypadek zakładał brak katalizatora i relatywnie wysoki udział tlenu. W warunkach tych toluen uległ niemalże całkowitemu utlenieniu. Kolejny pomiar wykonany został przy znacznie obniżonej zawartości tlenu. W rezultacie otrzymano relatywnie niski stopień usunięcia toluenu, należy jednak podkreślić, że podczas testów z parą wodną przy braku katalizatora nie zaobserwowano jakichkolwiek reakcji toluenu. Istotny w pomiarach z O₂ był również fakt, że gazowymi produktami rozkładu było CO i CO₂, sugerując rozpad pierścieni aromatycznych, podczas gdy heterogeniczny rozkład prowadził do powstawania H₂ z reakcji karbonizowania i CH₄ z konwersji do benzenu.

Tabela 8. Podsumowanie parametrów i wyników pomiarów rozkładu toluenu w utleniającej atmosferze, η_T – stopień usunięcia toluenu, x_i – molowy udział i-tego produktu odniesiony do ilości przereagowanego toluenu, gdzie B – benzen, X – ksylen, S – styren, BA – aldehyd benzoowy

Lp.	Utleniacz	Złoże	η_T	Produkty reakcji				
				x_B	x_{EB}	$x_{p-X/m-X}$	$x_{o-X/S}$	x_{BA}
					ppm	ppm	ppm	ppm
1	O ₂ , 3,55 vol.%	brak	0,93	0,14	5613	48	10094	6558
2	O ₂ , 0,67 vol.%	brak	0,16	0,27	51790	735	23728	44012
3	O ₂ , 0,67 vol.%	AA	0,78	0,08	116	118	1187	ND
4	H ₂ O, 15,5 vol.%	AA	0,76	0,14	58	98	564	ND

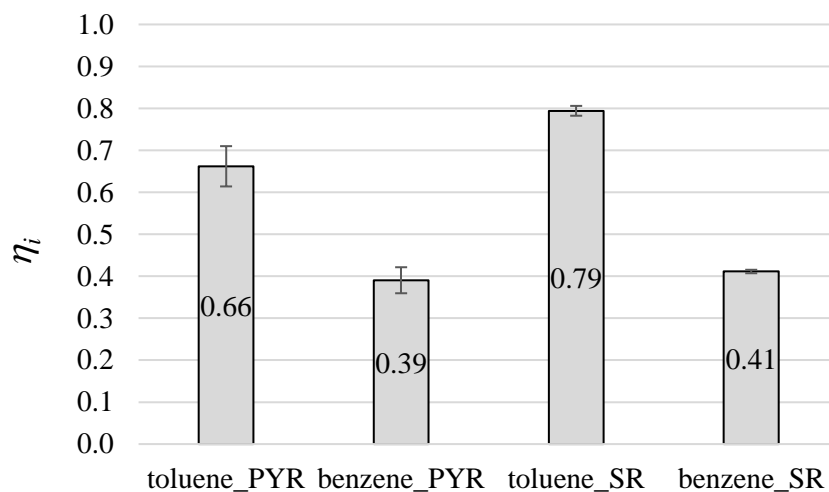
Ponadto, w pomiarach nr 1 i 2 zaobserwowano powstawanie dużej ilości produktów rekombinacji, w tym związków niewykrytych w poprzednich pomiarach. Powstawanie produktów zawierających tlen (np. aldehyd benzoesowy) było najprawdopodobniej spowodowane naturą homogenicznych reakcji tlen – toluen. Ogólny wzrost ilości produktów rekombinacji, w porównaniu do pomiarów z koksikiem, mógł być natomiast spowodowany brakiem adsorpcji tych związków na złożu katalizatora.

Katalityczny rozkładu toluenu w obecności tlenu (nr 3) i pary wodnej (nr 4) przebiegał z podobną sprawnością. Analiza zużytych koksików sugerowała jednak różnice w naturze zachodzących reakcji. 40 minutowa konwersja toluenu w obecności pary wodnej zachodziła najprawdopodobniej wyłącznie heterogenicznie i przebiegała równocześnie z regeneracją koksiku, który po pomiarze zachował relatywnie rozwiniętą powierzchnię właściwą ($557 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz dużą ilość grup funkcyjnych. Z kolei koksik biorący udział w reformingu toluenu w obecności tlenu uległ dezaktywacji, zaobserwowanej jako osłabienie intensywności widma FTIR oraz spadek powierzchni właściwej do wartości $282 \text{ m}^2/\text{g}$. Obserwacja ta oznacza, że w reaktorze nie zachodziła interakcja O_2 – koksik sugerując, że tlen zużyty został głównie w bezpośredniej reakcji z toluenem. Rozkład toluenu w obecności katalizatora i O_2 przebiegał zatem najprawdopodobniej dwoma równoległymi ścieżkami – w heterogenicznej reakcji na powierzchni koksiku oraz w fazie gazowej w reakcji z tlenem.

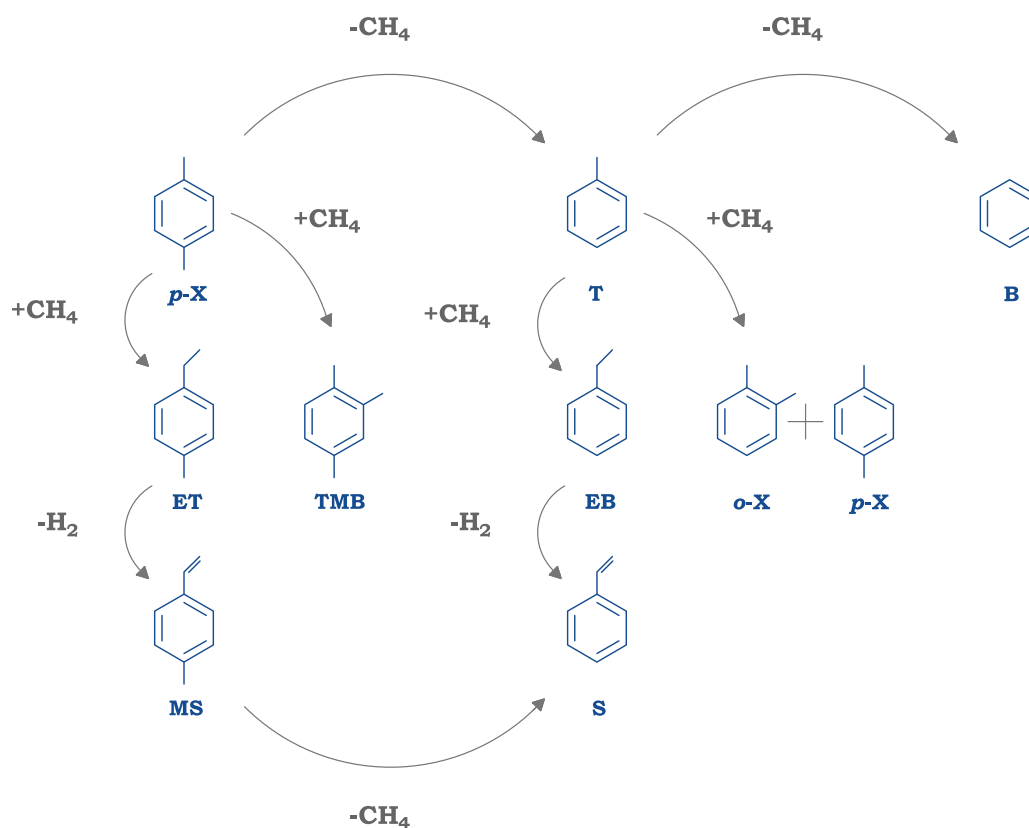
Kolejne dwie modyfikacje obejmowały zmianę dozowanego związku. W pomiarach tych, toluen zastąpiono benzenem lub *p*-ksylenem. Porównanie konwersji benzenu względem pomiarów podstawowych z toluenem przedstawione zostało na Rys. 13. Efektywność usuwania benzenu na złożu katalizatora była wyraźnie niższa niż w przypadku toluenu. Ponadto, wprowadzenie obecności reaktywnej pary wodnej nie wpłynęło w znaczący sposób na poprawę stopnia usunięcia benzenu. Analiza zużytych koksików wykazała, że dezaktywacja materiału wykorzystanego w pomiarach z benzenem była nieznaczna, nawet w trybie pirolizy. Obserwacje te oznaczają, że gorsza efektywność procesu w przypadku benzenu nie była zależna od reaktywności katalizatora i spowodowana była raczej charakterem samego związku. Wyniki pomiarów sugerowały zatem, że obecność grupy metylowej przy pierścieniu aromatycznym znacząco poprawia jego reaktywność w katalitycznych procesach konwersji.

Zastąpienie związku z jedną grupą metylową (toluenu) związkiem posiadającym dwa podstawniki metylowe (*p*-ksylen) nie wpłynęło z kolei na zmianę stopnia jego usunięcia w pomiarach w trybie pirolizy. Bardziej skomplikowana struktura ksylenu spowodowała jednak powstawanie większej ilości produktów rekombinacji. Reakcje rekombinacji były jednak analogiczne do tych zarejestrowanych w głównej części badań. W przypadku rozpadu ksylenu

(Rys. 14), toluen występował jako jeden z pośrednich produktów konwersji i ulegał on dalszemu rozpadowi do benzenu i jego pochodnych, tak jak podczas właściwych pomiarów z samym toluenem.

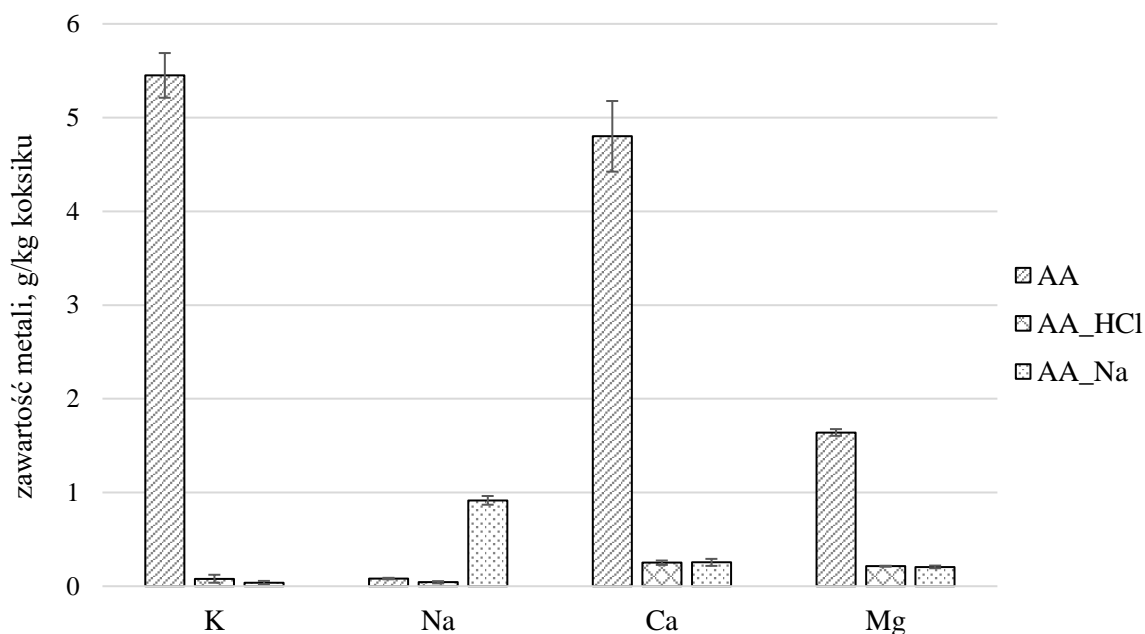


Rys. 13. Porównanie stopnia usunięcia toluenu i benzenu w trakcie 30 minutowych pomiarów katalitycznego rozkładu w trybie pirolizy (PYR) i reformingu parowego (SR)

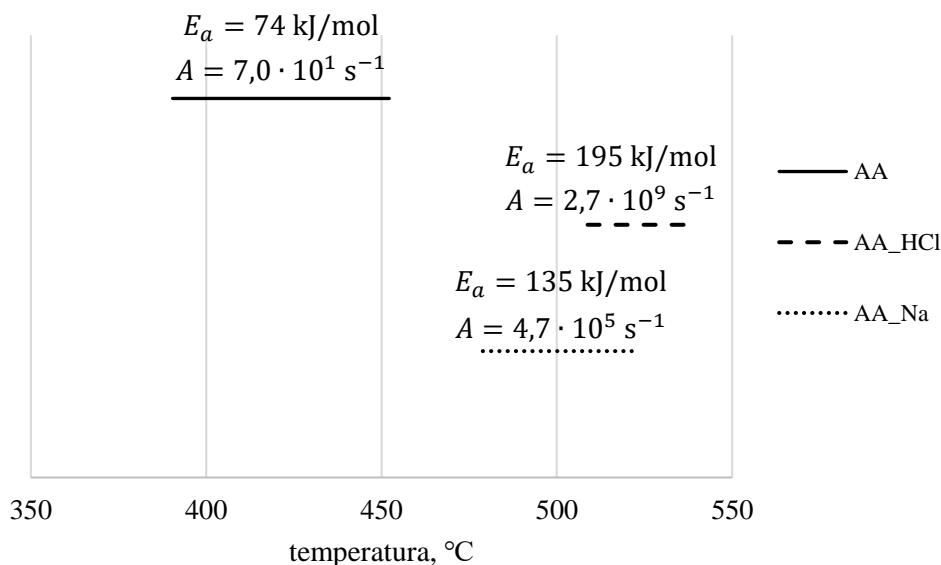


Rys. 14. Schemat mechanizmów rekombinacji podczas rozkładu *p*-ksyleny (B – benzen, T – toluen, X – ksylen, TMB – 1,2,4-trimetylobenzen, EB – etylobenzen, ET – 4-etylotoluen, S – styren, MS – 4-metylostyren)

Ostatnią modyfikacją procesu miało na celu ocenę roli metali zawartych w koksiku podczas pirolitycznej konwersji toluenu. Koksik z olchy został poddany wymywaniu kwasem solnym celem usunięcia związków nieorganicznych. Część materiału otrzymanego w tej procedurze, została następnie zaimpregnowana jonami Na^+ . Wyniki analizy zawartości K, Na, Mg oraz Ca w trzech rozpatrywanych w tej części badań katalizatorach przedstawione zostały na Rys. 15. Analiza wykazała, że wymywanie kwasem skutecznie usunęło większość metali z koksiku, natomiast impregnacja jonami Na^+ znacząco zwiększyła ich zawartość w próbce. Każdy z materiałów wykorzystany został w 30 minutowych pomiarach. Badanie wykazało brak istotnych różnic w efektywności procesu – zarejestrowane stopnie usunięcia toluenu na koksiku niemodyfikowanym, koksiku pozbawionym metali oraz koksiku impregnowanym Na^+ wynosił odpowiednio 0,66, 0,65 oraz 0,67. Reaktywność wszystkich trzech koksików została również oceniona poprzez wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji ich utłaniania, a wyniki analizy przedstawione zostały na Rys. 16. Wyniki tej serii dodatkowych badań sugerowały zatem, że zmiana zawartości metali wpłynęła w istotny sposób na reaktywność koksików podczas procesu ich utłaniania, nie miała jednak wpływu na efektywność ich heterogenicznych reakcji z toluenem.



Rys. 15. Zawartość wybranych metali w niemodyfikowanym koksiku z olchy (AA), koksiku z olchy poddanym wymywaniu HCl (AA_HCl) oraz koksiku z olchy poddanym wymywaniu HCl, a następnie impregnacji jonami Na^+ (AA_Na)



Rys. 16. Energia aktywacji E_a oraz współczynnik przedeksponencjalny A wyznaczone dla niemodyfikowanego koksiku z olchy (AA), koksiku z olchy poddanego wymywaniu HCl (AA_HCl) oraz koksiku z olchy poddanego wymywaniu HCl a następnie impregnacji jonami Na^+ (AA_Na) wraz ze wskazaniem zakresu temperatur obejmujących rozpatrywany fragment procesu utleniania

5. Wnioski

Niniejsza praca obejmowała badania katalitycznej konwersji wybranych węglowodorów aromatycznych, jako związków reprezentujących smołę, na złożu koksiku przygotowanego z trzech różnych gatunków drewna. Proces prowadzony był zarówno w atmosferze inertyjnej, jak i utleniającej.

Badania miały na celu:

- 1) porównanie właściwości katalitycznych koksików w zależności od rodzaju drewna z którego zostały przygotowane;
- 2) określenie mechanizmów katalitycznej konwersji wybranego reprezentanta smół (toluenu).

5.1. Właściwości katalityczne badanych koksików

Pozostałości koksowe (koksiki) z biomasy drzewnej zapewniały wysokie stopnie usunięcia badanych węglowodorów aromatycznych. Wszystkie przygotowane materiały charakteryzowały się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą i wysoce porowatą strukturą bogatą w katalityczne miejsca aktywne. Różnice pomiędzy koksikami przygotowanymi z różnych gatunków drewna miały głównie charakter ilościowy powodując zróżnicowaną efektywność usuwania toluenu. Nie zaobserwowano natomiast różnic w mechanizmach

konwersji w zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora. Większy udział mikroporów w koksiku z sosny, w porównaniu z pozostałymi dwoma materiałami, skutkowało natomiast szybszą dezaktywacją tego katalizatora.

Usunięcie związków ekstrakcyjnych z drewna sosnowego przed procesem syntezy koksiku, powodowało powstanie materiału o nieznacznie lepszych właściwościach katalitycznych, w rezultacie zapewniając nieznaczną poprawę konwersji toluenu w początkowej fazie procesu.

5.2. Katalityczny rozkład węglowodorów aromatycznych z podstawnikiem alkilowym

Obecność podstawnika alkilowego w badanym związku znacząco zwiększała jego reaktywność i w rezultacie stopień konwersji. Jednakże, zwiększenie ilości podstawników nie wpłynęło na dalszą poprawę sprawności procesu, zwiększyło jedynie różnorodność produktów reakcji.

Dominującym mechanizmem rozkładu badanych związków była heterogeniczna reakcja prowadząca do powstawania warstwy karbonizatu na powierzchni katalizatora, powiązana z wydzielaniem się H_2 . Konkurującą reakcją, zyskującą na znaczeniu wraz z nasycaniem się koksiku osadzającym się karbonizatem, było oddzielanie się grupy metylowej, prowadzące do powstania metanu i benzenu (w przypadku toluenu) oraz toluenu i benzenu (w przypadku *p*-ksylenu). Ponadto, zaobserwowano występowanie reakcji rekombinacji pomiędzy produktami rozpadu i świeżo doprowadzanym, dozowanym związkiem, prowadzące do podstawiania się grupy metylowej do istniejącego podstawnika metylowego lub bezpośrednio do pierścienia aromatycznego. Pierwsza z przytoczonych alternatyw prowadząca do powstania etylobenzenu (w przypadku dozowania toluenu) oraz 4-etylotoluenu (w przypadku dozowania *p*-ksylenu) była zjawiskiem dominującym. Dodatkowo, zaobserwowano silną reakcję odwodornienia grupy etylowej, prowadzącą do powstawania styrenu (w pomiarach z toluenem) oraz dodatkowo 4-metylostyrenu podczas eksperymentów z *p*-ksylenem.

Bibliografia

- [1] P. Basu, Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, Academic press, 2010.
- [2] Y. Shen, Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 281–295. doi:10.1016/J.RSER.2014.11.061.
- [3] K. Maniatis, A.A.C.. Beenackers, Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task, Biomass and Bioenergy. 18 (2000) 1–4. doi:10.1016/S0961-9534(99)00072-0.

- [4] T.A. Milne, N. Abatzoglou, R.J. Evans, Biomass gasifier" tars": Their nature, formation, and conversion, National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.
- [5] S. Anis, Z.A. Zainal, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2355–2377. doi:10.1016/J.RSER.2011.02.018.
- [6] D. Wang, W. Yuan, W. Ji, Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning, *Appl. Energy.* 88 (2011) 1656–1663. doi:10.1016/j.apenergy.2010.11.041.
- [7] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 450–461. doi:10.1016/j.rser.2015.12.316.
- [8] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel Process. Technol.* 73 (2001) 155–173. doi:10.1016/S0378-3820(01)00208-9.
- [9] Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction, *Fuel.* 87 (2008) 2243–2252. doi:10.1016/J.FUEL.2008.01.004.
- [10] G. Ravenni, Z. Sárossy, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen, Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 1044–1056. doi:10.1016/J.RSER.2018.07.001.
- [11] N.B. Klinghoffer, M.J. Castaldi, A. Nzihou, Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification, *Fuel.* 157 (2015) 37–47. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.036.
- [12] E.B. Ledesma, C. Campos, D.J. Cranmer, B.L. Foytik, M.N. Ton, E.A. Dixon, C. Chirino, S. Batamo, P. Roy, Vapor-Phase Cracking of Eugenol: Distribution of Tar Products as Functions of Temperature and Residence Time, *Energy & Fuels.* 27 (2013) 868–878. doi:10.1021/ef3018332.
- [13] E.B. Ledesma, J.N. Hoang, Q. Nguyen, V. Hernandez, M.P. Nguyen, S. Batamo, C.K. Fortune, Unimolecular Decomposition Pathway for the Vapor-Phase Cracking of Eugenol, A Biomass Tar Compound, *Energy & Fuels.* 27 (2013) 6839–6846. doi:10.1021/ef401760c.
- [14] J.-P. Leininger, F. Lorant, C. Minot, F. Behar, Mechanisms of 1-Methylnaphthalene Pyrolysis in a Batch Reactor, *Energy & Fuels.* 20 (2006) 2518–2530. doi:10.1021/ef0600964.

- [15] A.R. Lea-Langton, G.E. Andrews, K.D. Bartle, J.M. Jones, A. Williams, Combustion and pyrolysis reactions of alkylated polycyclic aromatic compounds: The decomposition of ¹³C methylarenes in relation to diesel engine emissions, *Fuel*. 158 (2015) 719–724. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.043.
- [16] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, P.-A. Glaude, Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification, *Combust. Flame*. 161 (2014) 1474–1488. doi:10.1016/J.COMBUSTFLAME.2013.11.024.
- [17] S. Hosokai, K. Kumabe, M. Ohshita, K. Norinaga, C.Z. Li, J. Hayashi, Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity, *Fuel*. 87 (2008) 2914–2922. doi:10.1016/j.fuel.2008.04.019.
- [18] S. Hosokai, K. Norinaga, T. Kimura, M. Nakano, C.Z. Li, J.I. Hayashi, Reforming of volatiles from the biomass pyrolysis over charcoal in a sequence of coke deposition and steam gasification of coke, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 5387–5393. doi:10.1021/ef2003766.
- [19] S. Hosokai, J.-I. Hayashi, T. Shimada, Y. Kobayashi, K. Kuramoto, C.-Z. Li, T. Chiba, Spontaneous Generation of Tar Decomposition Promoter in a Biomass Steam Reformer, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 1093–1102. doi:10.1205/cherd.04101.
- [20] G. Ravenni, O.H. Elhami, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen, Y. Neubauer, Adsorption and decomposition of tar model compounds over the surface of gasification char and active carbon within the temperature range 250–800 °C, *Appl. Energy*. 241 (2019) 139–151. doi:10.1016/J.APENERGY.2019.03.032.
- [21] D. Feng, Y. Zhao, Y. Zhang, S. Sun, S. Meng, Y. Guo, Y. Huang, Effects of K and Ca on reforming of model tar compounds with pyrolysis biochars under H₂O or CO₂, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 422–432. doi:10.1016/J.CEJ.2016.07.065.
- [22] S. Mani, J.R. Kastner, A. Juneja, Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst, *Fuel Process. Technol.* 114 (2013) 118–125. doi:10.1016/J.FUPROC.2013.03.015.
- [23] D. Fuentes-Cano, A. Gómez-Barea, S. Nilsson, P. Ollero, Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1223–1233. doi:10.1016/j.cej.2013.03.130.
- [24] F. Nestler, L. Burhenne, M.J. Amentbrink, T. Aicher, Catalytic decomposition of biomass tars: The impact of wood char surface characteristics on the catalytic

- performance for naphthalene removal, *Fuel Process. Technol.* 145 (2016) 31–41. doi:10.1016/j.fuproc.2016.01.020.
- [25] L. Burhenne, T. Aicher, Benzene removal over a fixed bed of wood char: The effect of pyrolysis temperature and activation with CO₂ on the char reactivity, *Fuel Process. Technol.* 127 (2014) 140–148. doi:10.1016/j.fuproc.2014.05.034.
- [26] P.N. Bhandari, A. Kumar, D.D. Bellmer, R.L. Huhnke, Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas, *Renew. Energy.* 66 (2014) 346–353. doi:10.1016/J.RENENE.2013.12.017.
- [27] Y. Huang, X. Yin, C. Wu, C. Wang, J. Xie, Z. Zhou, L. Ma, H. Li, Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 568–572. doi:10.1016/j.biotechadv.2009.04.013.
- [28] A. Dufour, A. Celzard, V. Fierro, E. Martin, F. Broust, A. Zoulalian, Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas, *Appl. Catal. A Gen.* 346 (2008) 164–173. doi:10.1016/j.apcata.2008.05.023.
- [29] Z. Zhang, S. Pang, T. Levi, Influence of AAEM species in coal and biomass on steam co-gasification of chars of blended coal and biomass, *Renew. Energy.* 101 (2017) 356–363. doi:10.1016/J.RENENE.2016.08.070.
- [30] S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, H.A. Andreas, Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1252–1261. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.050.
- [31] A.M. Oickle, S.L. Goertzen, K.R. Hopper, Y.O. Abdalla, H.A. Andreas, Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 3313–3322. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.004.
- [32] N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood, *Fuel.* 75 (1996) 1701–1706. doi:10.1016/S0016-2361(96)00168-8.
- [33] G.S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, A. Świątkowski, The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 2627–2639. doi:10.1016/S0008-6223(02)00188-4.
- [34] N. Gao, A. Li, C. Quan, L. Du, Y. Duan, TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 100 (2013) 26–32. doi:10.1016/J.JAAP.2012.11.009.

- [35] R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, O. Moreno, Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry, *Int. J. Hydrogen Energy*. 30 (2005) 293–300. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.03.035.
- [36] A. Korus, A. Samson, A. Szlęk, A. Katelbach-Woźniak, S. Sładek, Pyrolytic toluene conversion to benzene and coke over activated carbon in a fixed-bed reactor, *Fuel*. 207 (2017). doi:10.1016/j.fuel.2017.06.088.