

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

STRESZCZENIE

Powstawianie smół podczas procesu zgazowania jest jednym z poważniejszych problemów eksploatacyjnych tej technologii. Podczas gdy cięższe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mogą ulegać kondensacji, powodując blokowanie przewodów instalacji, lżejsze związki smół pozostają w fazie gazowej, zanieczyszczając gaz procesowy. Dlatego też, katalityczny reforming smół stał się istotnym obiektem badań. W celu uproszczenia mechanizmów konwersji, na potrzeby badań podstawowych, jako reprezentant prawdziwej

smoły, będącej mieszaniną rozmaitych węglowodorów, stosowany jest często pojedynczy związek.

W niniejszej pracy rolę takiego związku pełnił toluen. Katalizatorem podczas przeprowadzonych eksperymentów był karbonizat pochodzący z biomasy drzewnej, ponieważ, jako półprodukt procesu zgazowania, jest materiałem łatwo dostępnym i ekonomicznym. Na potrzeby niniejszych badań, w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych przygotowano trzy rodzaje karbonizatu z różnych gatunków drewna: sosny, buka i olchy. Badania wykazały, że karbonizat z drewna sosnowego posiadał gorsze właściwości katalityczne, w porównaniu do pozostałych dwóch materiałów, przygotowanych z drzew liściastych. Zaobserwowana różnica korelowała z mniejszą powierzchnią właściwą i liczbą miejsc aktywnych karbonizatu z drewna iglastego. Szybsza dezaktywacja karbonizatu z sosny została z kolei przypisana do zwiększonego udziału mikroporów w tym materiale. Oprócz różnic w ilości i budowie ligniny w drzewach iglastych i liściastych, charakterystyczną cechą drewna sosnowego jest wysoka zawartość związków ekstrakcyjnych, w tym żywic. W kolejnym etapie badań, jako katalizator wykorzystany został karbonizat przygotowany z drewna sosnowego poddane ekstrakcji acetonem. Rezultatem usunięcia związków ekstrakcyjnych było polepszenie właściwości katalitycznych otrzymanego karbonizatu oraz krótkotrwała poprawa jego skuteczności w usuwaniu toluenu.

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na zbadanie mechanizmów rozkładu toluenu. Oprócz stopnia konwersji toluenu, przeprowadzony został pomiar ilości ciekłochy gazowych produktów reakcji. Dodatkowo, pomiary prowadzone były w dwóch odmiennych atmosferach. Pirolytyczna konwersja dostarczyła informacji na temat niezakłóconych, heterogenicznych reakcji toluenu na powierzchni katalizatora. Reforming parowy pozwolił z kolei na zbadanie wpływu utleniacza na przebieg procesu. Badania wykazały, że główną ścieżką rozkładu toluenu była heterogeniczna reakcja prowadząca do adsorpcji toluenu na powierzchni karbonizatu z równoczesnym wydzielaniem się wodoru. Selektywność konwersji względem konkurencyjnego procesu, w którym produktami były benzen i metan, osiągała poziom ~15%. Ponadto zaobserwowano reakcje rekombinacji, prowadzące do powstawania śladowych ilości etylobenzenu, ksylenów oraz styrenu. Wprowadzenie pary wodnej do środowiska reakcji nie wpłynęło na mechanizm konwersji toluenu. Jej obecność skutkowała natomiast zgazowaniem karbonizatu w rezultacie przedłużając aktywność katalizatora. Pomimo iż podczas reformingu nie zaobserwowano bezpośrednich, homogenicznych reakcji pary wodnej z toluenem, oba związki najprawdopodobniej rywalizowały o dostęp do powierzchni katalizatora.

W celu poszerzenia informacji na temat roli utleniacza, właściwości karbonizatu oraz obecności metylowego podstawnika pierścienia aromatycznego w procesie jego konwersji, przeprowadzona została dodatkowa seria badań. Eksperyment z przerywanym dozowaniem toluenu wykazał brak łańcuchowych reakcji rozpadu zainicjowanych wolnymi rodnikami, potencjalnie uwalniającymi się z powierzchni karbonizatu. Z kolei porównanie konwersji benzenu i toluenu podkreśliło istotny wpływ obecności grupy metylowej na skuteczność usuwania danego związku. Dodatkowa grupa CH_3 w *p*-ksylenie nie wpłynęła z kolei na poprawę sprawności procesu, zwiększyła jedynie ilość i różnorodność produktów rekombinacji. Reforming w obecności tlenu wskazywał na występowanie bezpośredniej reakcji utleniania toluenu, w rezultacie skutkując brakiem regeneracji karbonizatu, z uwagi na preferencyjne zużycie tlenu w homogenicznych reakcjach. Eksperyment ten zasugerował zatem zróżnicowane role poszczególnych utleniaczy – w przeciwieństwie do tlenu, para wodna okazała się niezdolna do bezpośredniej reakcji z toluenem i działała jedynie jako czynnik zgazowujący karbonizat. Z kolei badanie karbonizatów o zróżnicowanej zawartości metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych wykazało brak wpływu tych pierwiastków na skuteczność pirolitycznej konwersji toluenu, jednocześnie istotnie zmieniając reaktywność samego materiału.

ABSTRACT

Tar release is one of the main challenges for a further development of gasification technology. While heavy aromatic compounds condensation causes installation clogging, lighter molecules remain in a gaseous phase, contaminating producer gas. Therefore, catalytic reforming of tar has been extensively studied. To simplify a conversion mechanism, a single tar compound is often used in a fundamental research.

In this dissertation, toluene was selected as a model tar molecule. Biochar was used as a catalyst, as its availability, as a gasification by-product, makes it an economically beneficial material. Toluene conversion over biochars prepared under uniform conditions, from three differentiated tree species, was examined. The comparison of various woods revealed, that toluene conversion over a char prepared from coniferous pine was lower, compared to deciduous-trees chars. It was attributed to less abundant active sites and lower surface area of a pine char. Moreover, a higher microporosity resulted in a quicker deactivation of this char, as suggested by a conversion

decrease with time. Since one of the main distinctions between deciduous and coniferous trees is a high resin content in the latter, an acetone extraction of pinewood prior to char preparation was performed. This pre-treatment influenced the pyrolysis process, yielding char with slightly improved parameters and an increased short-term performance.

Another objective of this work focused on plausible toluene conversion pathways. To this end, along with toluene conversion, a yield of its by-products was also measured. The experiment was carried out under pyrolytic conditions to enable separation of a heterogeneous, catalytic toluene conversion from the effects of an oxidising agent. Then, an H₂O/N₂ atmosphere was studied to assess the role of steam and a possibility of its interactions with toluene during reforming. It was concluded that a majority of toluene decomposed heterogeneously over the char bed, yielding coke and releasing H₂. Demethylation was a competitive, less favoured pathway leading to benzene and CH₄ formation, with a selectivity up to ~15 %. Some secondary substitution and dehydrogenation reactions were also observed, leading to xylenes, ethylbenzene and styrene. The steam introduced in a reforming mode did not influence toluene conversion pathways. Its role was limited to char and coke gasification, and thus a prolongation of catalytic activity of the bed. Although the two processes were not directly interacting, a plausible competition for the char surface between steam and toluene was suspected.

An additional set of tests was designed to further clarify some of the toluene conversion aspects, *i.e.* the roles of an oxidising agent, char surface chemistry and tar molecule's substituents. An intermittent toluene feeding experiment suggested that no homogeneous toluene conversion was initiated by any char-released radicals. Comparison of benzene, toluene and *p*-xylene conversion suggested the importance of methyl group presence to the compound's reactivity and its conversion pathways. An addition of an extra CH₃- group did not however improve the conversion any further, although it enhanced secondary, rearrangement reactions. Comparison of O₂ and steam as an oxidising agent suggested that while steam favoured char/coke oxidation and did not react directly with toluene, O₂ was primarily consumed by toluene in ring-opening, homogeneous reactions thus it did not regenerate the catalyst bed. Char pre-treatment, applied to differentiate alkali and alkaline earth metals content, resulted in drastic changes in char's reactivity towards oxidation, yet it did not affect its performance as a catalyst in pyrolytic toluene conversion.