



Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2022



**Katalizátorok regenerációs ciklusainak vizsgálata biomassza
elgázosítása során**

Készítette: Ősz Virág

Témavezető: Zsinka Viktória

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022.11.05

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés	1
2.1 Biomassza	2
2.2 Újrahasznosítási lehetőségek	5
2.2.1 Égetés.....	6
2.2.2 Pirolízis.....	6
2.2.3 Elgázosítás.....	8
2.2.3.1 Elgázosítók	10
2.2.3.2 Működési paraméterek	13
2.2.3.2.1. <i>Biomassza típusa</i>	<i>13</i>
2.2.3.2.2. <i>Hőmérséklet.....</i>	<i>13</i>
2.2.3.2.3. <i>Nyomás</i>	<i>14</i>
2.2.3.2.4. <i>Elgázosító szer.....</i>	<i>14</i>
2.2.3.2.5. <i>Egyensúlyi arány</i>	<i>14</i>
2.2.3.2.6. <i>Elgázosító típusa</i>	<i>15</i>
2.2.3.3 Katalitikus elgázosítás.....	15
2.2.3.3.2 Katalizátorok	16
2.2.3.3.2.5 <i>Ásványi katalizátorok</i>	<i>16</i>
2.2.3.3.2.6 <i>Alkálifém- és egyéb fémkatalizátorok.....</i>	<i>17</i>
2.2.3.3.2.7 <i>Ni-tartalmú katalizátor</i>	<i>18</i>
2.2.3.3.3 CO₂ csökkentése in-situ módon.....	19
2.2.3.3.4 Katalizátorok regenerálása.....	20
2.2.3.3.5 Termékek összetétele.....	21
3. Mérési eredmények	23
3.2. Alapanyag.....	23
5.2 Katalizátor	23
5.3 Berendezés.....	24
5.4 Termék analitika	25
5.5 Kísérleti eredmények	25
5.5.1 Vízgőz mennyiség kiválasztása	25
5.5.2 Hőmérséklet kiválasztása 1. zóna.....	27
5.5.4 Hőmérséklet kiválasztása 2. Zóna.....	27
5.5.5 Regenerációs ciklus	29
6 Összefoglalás	32

1. Bevezetés

A fosszilis energiahordozóktól való függés csökkentése kiemelten fontos napjainkban, az egyre szigorodó Uniós előírások miatt, illetve a fenntartható fejlődés érdekében. A biomassa, mint alternatív alapanyag számos kutatás alapját képezi. Főbb előnye, hogy forrását tekintve számos fajta lehet, emellett elérhetősége állandó, és mindemellett megújuló energiaforrás. Energiatartalmának visszanyerését tekintve a pirolízis, az elgázosítás, illetve a vízgőzös pirolízis-reformálás ígéretes megoldást kínál. Az említett folyamatokban nyert szintézisgáz az egyik legfontosabb vegyipari intermedier, mely számtalan értéklánc alapja. Szakirodalmi adatok alapján a leggyakrabban alkalmazott katalizátorhordozók a zeolitok, illetve az aluminaszilikátok. Annak érdekében, hogy a keletkezett gáz hozama és hidrogéntartalma növekedjen, átmenetifém katalizátorokat alkalmaznak (pl.: Ni, Ce). A szintézisgáz mennyiségének növelése mellett, kimondottan fontos a szén-dioxid tartalom csökkentése, mely az egyensúlyi reakciók eltolásával vagy ad/abszorpcióval is lehetséges. A minőségi és mennyiségi feltételeket teljesítő termék keletkezésének alapja a folyamat optimalizálásában és a megfelelő katalizátor kiválasztásában rejlik, továbbá a gazdasági szempontokat előtérbe helyezve a katalizátorok regenerálhatósága kulcsfontosságú kérdés

2. Irodalmi áttekintés

A biomassa az emberiség által legrégebben ismert energiaforrás, viszont jelenlegi hozzájárulása a világ elsődleges energiafogyasztásához csekély, mivel a hatalmas mennyiségű és olcsó fosszilis tüzelőanyagok fokozatosan felváltották. A szén, a kőolaj és a földgáz nemcsak olcsóbb volt, hanem kényelmesebb is. Ráadásul az "új" tüzelőanyagok olyan alkalmazásokat tettek lehetővé, amelyeket a biomassa nem tett lehetővé, ezért úgy tűnt, hogy a biomasszának mint energiaforrásnak nincs jövője [1].

Később jött a felismerés, hogy a fosszilis tüzelőanyag tartalékok korlátozottak, valamint az ellátás biztonságával kapcsolatos aggodalmak (azaz az olajválságok), így ezek az 1970-es években indították el a biomassa és minden más megújuló energiaforma iránti érdeklődés első fellendülését. A biomassa iránti érdeklődés megújult, mivel a megújuló természeti erőforrások közül a biomassa energia az, amely források széles skálájával rendelkezik [1].

2.1 Biomassza

A biomassza egy általános kifejezés, amely a szerves széntartalmú anyagok összességét írja le. Elsősorban szén, hidrogén és oxigén elemekből áll. Ezen túlmenően, bizonyos típusú biomassza-fajtákban jelentős mennyiségű nyomelem is található (például klór, szilícium, nitrogén). Ezek a nyomelemek néha problémákat okozhatnak, például az égés során, a klór felelős a kazánok magas hőmérsékletű korróziójáért, a szilícium kazánsalakot okozhat, a nitrogén pedig magas NO_x -kibocsátást [2]. A biomassza sokféle formában állhat rendelkezésre. Származhat mezőgazdaságból, erdészetből, agrár-iparból származó termékekből, vagy akár maradványokból [3].

A fás eredetű biomassza származhat fa és fatermékek maradékaként, melléktermékként és hulladékanyagként történő előállításából és felhasználásából. Például a papír- és cellulóógyártás, illetve a szekrény- és bútorgyártás alapanyagaként szolgáló szárfa gyártása során melléktermékként keletkezik a ritkító fa és erdei maradványok. A termék élettartamának végén és egyes fafrakciók újra hasznosítása után részben szennyezett fás anyag és fahulladék marad vissza, amelyet tüzelőanyagként lehet felhasználni [2].

A lágyszárú biomasszáknál különbséget tesznek, a kifejezetten tüzelőanyagként termesztett energianövények (például teljes termésű gabona, repce, napraforgómag vagy cukornád) és más termelés melléktermékei (például szalma) között. Ez utóbbiak elsősorban az élelmiszer-, rost- és takarmányellátás termelési folyamataiból fakadnak (pl. a gabonatermelés szükségszerűen összefügg a szalmatermeléssel). Ezenkívül lágyszárú biomasszát is termelnek, például tájvédelmi területeken, parkokban, temetőekben, kertekben és út menti területeken [4].

Ezenfelül különféle egyéb energiaforrásként felhasználható, szerves anyagok állnak rendelkezésre a gazdaság egészében. Ideértve a mezőgazdaságból származó melléktermékeket és hulladékokat (pl. trágya), vagy az ipari élelmiszer- és takarmányfeldolgozási folyamatokat (pl. vágóhídi maradványok, növényi hulladékok), emellett az élelmiszer- és takarmánykereskedelmet (pl. romlott élelmiszer és takarmány), háztartásokat (pl. szilárd települési hulladék szerves része), valamint szennyvízfeldolgozást (szennyvíziszap) [3].

A biomassza különböző típusainak tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: Biomasszák tulajdonságai

Tulajdonság	Fás eredetű	Lágyszárú	Maradékok
Példa	kezeletlen fa	fű	trágya
Nedvességtartalom [wt%]	18,6	29,8	74
Fűtőérték [kJ · kg ⁻¹]	18,77	18,29	18,91
Szén tartalom [wt%]	18,1	17,5	19,1
Illékony anyagok [wt%]	81,9	82,5	80,9
Hamu tartalom [wt%]	2,2	6,9	28,5
Cellulóz tartalom [wt%]	39,8	43,9	23,1
Hemicellulóz tartalom [wt%]	23,3	19,7	26,7
Lignin tartalom [wt%]	24,8	10,9	11,3

A biomassza anyagoknak alacsonyabb a szén- és magasabb az oxigéntartalma, mint a fosszilis tüzelőanyagoknak (szén, olaj vagy földgáz), ami alacsonyabb energiatartalmat eredményez. A biomassza energiává alakításánál a következő fő tulajdonságokat kell figyelembe venni: [5]

- Nedvességtartalom: A biomassza nedvességtartalma az anyagban lévő víz tömegszázaléka, amelyet általában nedves, száraz vagy száraz és hamumentes alapon fejeznek ki. A nedvességtartalom fontos tulajdonság, mivel a biomassza anyagok nedvességtartalma széles skálán mozog (a gabonaszalma esetében kevesebb mint 10%, az erdei maradványok esetében pedig 50 és 70% között). A biomassza átalakítási módszerek egyenes kapcsolatban állnak a nedvességtartalom és a megfelelő átalakítási technológia között. A termikus átalakítás az alacsony nedvességtartalmú (jellemzően <50%) biomassza esetében a legmegfelelőbb, a biokonverzióhoz pedig magas nedvességtartalmú alapanyagra van szükség [5].
- Hamutartalom: A hamutartalom a biomassza szervesetlen része, amelyet általában szárazanyagban fejeznek ki. A tüzelőanyag rendelkezésre álló energiája közvetlen

hatással van a hamutartalom nagyságára. A biomassza hamutartalma fontos, mivel a teljes hamutartalom és annak összetétele közvetlen hatással van a magas hőmérsékleten történő égésre és gázosításra. Például a magas hőmérsékleten képződő olvadt hamu csökkentheti az üzem teljesítményét és növelheti az üzemeltetési költségeket. A hamutartalom azt is befolyásolja, hogy milyen típusú reaktort lehet használni [5].

- **Fix karbon- és illóanyag-tartalom:** A biomassza a fűtési folyamat során illékony gázokra és szilárd szénre bomlik. A szilárd tüzelőanyag illóanyag-tartalma (VM) a 950 °C-ra történő hevítéssel kiáramló gázok (beleértve a nedvességet is) aránya. A fix karbon (FC) az illékony anyagok felszabadulása után megmaradó tömeg, a hamu és a nedvességtartalom nélkül. A VM- és FC-tartalom egy mérőszámot ad arra vonatkozóan, hogy a biomassza hogyan hasznosítható energiaforrásként. A biomassza jellemzően magas, akár 80%-os illóanyag-tartalommal rendelkezik, ami reaktívabbá teszi, mint a szenet, amelynek alacsonyabb, 20% körüli illóanyag-tartalma van [5].
- **Elemi összetétel:** A biomassza fő összetevői a szén, a hidrogén és az oxigén, kis arányban nitrogénnel. A biomassza széntartalma alacsony az olyan fosszilis tüzelőanyagokhoz képest, mint a szén, a földgáz vagy a kőolaj. A bioüzemanyagok nagyobb arányban tartalmazznak oxigént és hidrogént, mint a fosszilis üzemanyagok, ami csökkenti az üzemanyag energiaértékét. Ez annak köszönhető, hogy a szén-oxigén és szén-hidrogén kötésekben kevesebb energia van, mint a szén-szén kötésekben [6].
- **Égéshő és fűtőérték:** A biomassza energiatartalmát fűtőértékkel vagy kalóriaértékkel (CV) fejezik ki, amely az anyag levegőn történő elégetésekor felszabaduló energiát jelenti, és az egységnyi tömegre vagy térfogatra jutó energiatartalomban van megadva. Mivel közvetlenül nem mérhető, ezt az energiát egy referenciaállapothoz viszonyítva mérik [5].
- **Alkáli fémtartalom:** A biomassza alkálifémtartalma, azaz a Na, K, Mg, P és Ca egy másik fontos tulajdonsága a termokémiai átalakítási folyamatok szempontjából. A reakció során az alkálifémek a keletkező hamuban jelen lévő szilícium-dioxiddal ragadós, mozgékony folyadékfázist hoznak létre, amely a kazánban és a kazánüzemben a légutak eltömődéséhez vezethet [7].

- Szennyező anyagok: A biomasszában jelenlévő szennyező anyagok, mint a kén és a klór, savas esőt okozhatnak, mivel az égetés során SO_2 -dá és HCl -dá alakulnak át. A nitrogén-oxid (NO_x) vagy a tüzelőanyag nitrogénjéből, vagy termikus NO_x -ból keletkezik, amelyben a tüzelőanyag nitrogénje már alacsonyabb hőmérsékleten átalakul. Az NO_x képződés 950°C feletti hőmérsékleten zajlik a nitrogén jelenléte miatt, ami szintén hozzájárul a savas eső kialakulásához. Az NO_x képződés azonban csökkenthető alacsonyabb égési hőmérsékletekkel és szakaszos égetéssel [5].

2.2 Újrahasznosítási lehetőségek

A biomasszaforrások többféleképpen dolgozhatók fel. Égetés során a biomasszát elégetik a levegőben, forró gázok és hamu keletkezésével. Következésképpen a tárolt kémiai energia átalakítása hővé, amely aztán a víz felmelegítésével mozgási energiává alakítható, és így gőz keletkezik, amelyet a gázmotorok használnak fel. Elgázosítás során, a biomassza részleges oxidációja történik magas hőmérsékleten, amelynek során a biomassza éghető gázkeverékké alakul. Ez közvetlenül elégethető, vagy gázmotorok, gázturbinák üzemanyagaként használható, illetve a közepes energiájú gázok esetében vegyi anyagok előállítására is felhasználható. Pirolízis során, a biomassza termikus lebontása valósul meg oxigénmentes környezetben, amelynek eredményeként a gáznemű termékekkel együtt szén (szilárd termék), kondenzálódó gőz (bioolaj) keletkezik. Cseppfolyósítás során, a biomasszából alacsony hőmérsékleten és magas hidrogénnyomáson, stabil folyékony szénhidrogének keletkeznek. Feldolgozó gőzrobbantással, amely olyan eljárás, amely során a biomasszát nyomás alatt, forró gőzzel ($200\text{--}260^\circ\text{C}$) kezelik, jellemzően viszonylag rövid ideig (<10 perc). Lehetséges feldolgozási módszer a didrotermikus karbonizáció, amikor mérsékelt hőmérsékleten ($180\text{--}350^\circ\text{C}$) és nagy nyomáson ($2\text{--}10$ MPa), víz hozzáadásával, a biomasszát bioszénné, azaz szénben gazdag anyaggá alakítják. Ez számos kémiai folyamat kombinációja, beleértve a polimerizációt, hidrolízist, dehidratálást és dekarboxilálást. Emellett lehetséges még anaerob lebontás, ami olyan biológiai folyamat, amelyben a mikroorganizmusok oxigénmentes környezetben lebontják a biológiailag lebomló anyagokat, és biogázt (metán és szén-dioxid keverékét) termelnek, amelyet villamos energia és hő előállítása céljából elégetnek, vagy biometánná alakítanak [7].

A biomassza átalakításnál a három fő, és leggyakrabban használt termokémiai módszer, az égetés-, a pirolízis és az elgázosítás [8].

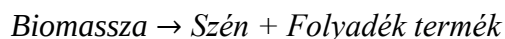
2.2.1 Égetés

A biomassa termokémiai átalakítását hővé, égetésnek nevezzük. A biomassa égetése fluidizált ágyas égetési technológiával 800-1000 °C körüli hőmérsékleten forró gázokat termel. Bármilyen típusú biomassa elégethető, de a gyakorlatban csak az 50%-nál kisebb nedvességtartalmú biomassa ég el, kivéve, ha a biomassa előszárított [5]. A szerves anyagok oxidációja során főleg szén-dioxiddá és vízzé felszabaduló hőt közvetlenül az átalakító üzemben lehet felhasználni (pl. főzésre vagy helyiségek fűtésére), vagy hőhordozó (pl. forró víz vagy gőz) segítségével a fogyasztás helyére lehet szállítani (pl. távfűtési rendszerek). A hőenergia gőzturbinán vagy más kapcsolt hő- és villamosenergia-termelés folyamatán keresztül villamos energiává és alacsony hőmérsékletű hővé is átalakítható. A technikai és gazdasági korlátok miatt a biomasszán alapuló gőzfolyamatok hőmérséklete és nyomása nem közelítheti meg a fosszilis tüzelőanyagokat használó folyamatokét. Ezért jelenleg a biomassza-tüzelőanyagok energiájának elektromos energiává történő átalakítása csak meglehetősen alacsony mértékben lehetséges (legfeljebb 25-30%). Az égés optimalizálásához szükséges technológia függ a kapacitástól, a tüzelőanyag állagától, a víztartalomtól, a hamu olvadási viselkedésétől, a szennyeződésektől és egyéb tényezőktől. Ha ezek a feltételek változnak, például a takarmányban lévő biomassa-fajok változó keverékei miatt, a teljesítmény romlik [2].

A biomassa viszonylag magas illóanyag-tartalma és egyéb jellemzői miatt a modern tüzelőberendezésekben általában térbeli elválasztást alkalmaznak a tüzelőanyag elgázosítási folyamata és a termelőgáz teljes oxidációja CO₂-dá és H₂O-dá között. Az előbbi az izzó tűzbe vezetett elsődleges levegővel, az utóbbi pedig az égő gázba vezetett másodlagos levegővel történik, lehetőleg egy utóégető kamrában. Az alacsony szennyezőanyag-kibocsátás eléréséhez a levegő és az éghető gáz jó keveredése szükséges. A részecskekibocsátás csökkentését további tervezési jellemzők segítik, többek között a füstgázsebesség alacsonyan tartása, hogy a hamurészecskék ne kerüljenek a tüzelőanyagba [2].

2.2.2 Pirolízis

A pirolízis a biomassa hővel történő termikus lebontása oxigén hiányában, amelynek eredményeképpen faszén, bioolaj és üzemanyag-gáz termékek keletkeznek. A biomassa pirolízisét azzal a céllal tanulmányozták, hogy közepesen alacsony kalóriatartalmú bioüzemanyagot nyerjenek belőle. A fő pirolízisreakció a következő: [9]



A működési körülményektől függően a pirolízisfolyamat 3 osztályra osztható: hagyományos pirolízis (elszenesedés), gyors pirolízis és flash pirolízis. A pirolízisfolyamatok fő működési paramétereinek tartományát a táblázat tartalmazza. Jelenleg az előnyben részesített technológia a gyors vagy flash pirolízis magas hőmérsékleten, nagyon rövid tartózkodási idővel [9].

2. táblázat: Pirolízis fajtái és paramétere

	Hagyományos pirolízis	Gyors pirolízis	Flash pirolízis
Hőmérséklet [K]	550 – 950	850 – 1250	1050 – 1300
Fűtési sebesség [K/s]	0,1 – 1	10 – 200	>1000
Részecske méret [mm]	5 – 50	<1	< 0,2
Szilárd anyag tartózkodási ideje [s]	450 – 550	0,5 – 10	< 0,5

Hagyományos pirolízisnek nevezzük a lassú fűtési sebesség mellett zajló pirolízist. Ez az állapot lehetővé teszi a szilárd, folyékony és gáznemű pirolízistermékek jelentős mennyiségben történő előállítását. A biomassza bomlásának első szakaszát, amely 395 és 475 K között zajlik, előpirolízisnek nevezhetjük. Ebben a szakaszban bizonyos belső átrendeződések, mint például a víz eliminációja, kötésszakadás, szabad gyökök megjelenése, valamint karbonil-, karboxil- és hidroperoxid-csoportok képződése zajlik. A szilárd bomlás második szakasza megfelel a fő pirolízisfolyamatnak. Nagy sebességgel halad előre, és a pirolízistermékek képződéséhez vezet. A harmadik szakasz során a szén nagyon lassú ütemben bomlik, és a szénben gazdag szilárd maradék képződik [9].

A gyors pirolízis akkor ajánlott, ha a cél főként folyékony és/vagy gáznemű termékek előállítása. A gyors pirolízissel előállított termékek mellékes terméknek minősülnek, mivel a hozamuk nem haladja meg a 17 tömegszázalékot. A gyors fűtési sebesség eléréséhez magas üzemi hőmérséklet, nagyon rövid kontaktidő és nagyon finom részecskék szükségesek [9].

A legígéretesebb technológia a flash-pirolízis, amelyben az üzemanyag-részecskék nagyon gyorsan felmelegednek, de rövid ideig a forró zónában maradnak. E rövid idő elteltével a szilárd biomasszából a biomassza szerves vegyületeinek lebontásával keletkező folyékony vegyületeket el kell távolítani és gyorsan le kell hűteni, hogy elkerüljük a további gázokká bomlást [2].

Egyes paraméterek, különböző erősséggel befolyásolják az illékony anyagok összetételét és hozamát. A hőmérséklet és a biomassza típusa, a pirolízist leginkább befolyásoló paraméter. A

közepes pirolízis hőmérséklet általában maximalizálja a folyékony olajhozamot, viszont az alacsony és a nagyon magas hőmérséklet szén-, illetve gázképződéshez vezet. A biomassa összetételének eltérései, módosítják a pirolízis olaj összetételét és hozamát. Általában a cellulóz és a hemicellulózok hajlamosak több illékony anyagot termelni. A lignin pedig még magasabb hőmérsékleten is nehezen bomlik, és a szénmaradvány fő összetételében jelenik meg [6].

A gőz tartózkodási ideje, a betáplált részecskék mérete, a biomassa felmelegítésének mértéke, a gázáramlási sebesség, az ásványi anyag tartalom és a kezdeti nedvesség másodlagos hatást gyakorol az illékony anyagok hozamára és összetételére. Ezek közül az ásványi anyag és a kezdeti nedvességtartalom negatívan befolyásolja az illékony anyagok hozamát és az energiabevitelt. A fűtési sebesség és a kezdeti nedvességtartalom egyaránt magasabb olajhozamot eredményez. A pirolízis olaj minősége azonban gyengébb, mint az alacsony fűtési sebességgel és száraz biomasszából nyert olajé. Az egyenletes hőeloszlás érdekében előnyösebb a kis biomasszarészecskék használata, mivel a nagy biomasszarészecskék alacsony biomassa konverzióhoz és illóanyaghozamhoz vezetnek. Rövid tartózkodási idővel maximális folyadékot lehet előállítani, mivel a hosszabb tartózkodási idő a másodlagos reakciók miatt alacsony folyadékhozamot eredményez. A folyadékhozam azonban csak kis mértékben csökken a hosszabb tartózkodási idő esetén [6].

Összességében, a pirolízis célja a motorokban közvetlenül felhasználható folyadék előállítása, de a technológia jelenlegi állása szerint ez még nem érhető el. Az előállított olaj továbbfejlesztése szükséges ahhoz, hogy a meglévő motorokban könnyen felhasználható legyen. Például a szén és a hamurészecskéket el kell távolítani, hogy üledékmentes üzemanyagot kapjunk, a stabilitás növelése érdekében pedig hidrogén hozzáadásával kettős kötéseket kell felbontani. Ezen kívül más intézkedéseket is meg kell tenni a szükséges viszkozitás és égési viselkedés biztosítása érdekében. Magához a gyors pirolízis folyamathoz hasonlóan ezek a feljavítási technológiák sem teljesen kidolgozottak még. E műszaki és gazdasági korlátok miatt nem ismertek olyan alkalmazások, amelyek a pirolízis olajnak mint energiaforrásnak a teljes mértékben kereskedelmi alapon történő felhasználására irányulnának [2].

2.2.3 Elgázosítás

Az égetéssel és a pirolízissel ellentétben a biomassa elgázosítása némi oxigén jelenlétében történik [2]. Az elgázosítás az a termokémiai folyamat, amely részleges oxidációval a szerves eredetű, szénalapú alapanyagot gáznemű terméké, úgynevezett szintézisgázzá alakítja. A

szintézisgáz főként hidrogénből és szén-monoxidból áll, kisebb mennyiségben tartalmaz széndioxidot, vizet, metánt, nagyobb szénhidrogéneket és nitrogént. A reakciókat gázosítási közegben, például levegőben, tiszta oxigénben, gőzben vagy e gázok keverékében végzik, magas hőmérsékleten, 500-1400 °C-on és légköri vagy 3-5 MPa-ig terjedő magas nyomáson. Az elgázosítási folyamat során lejátszódó főbb reakciók a következők [5]:

- Parciális oxidáció: $C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$
- Teljes oxidáció: $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$
- WGS reakció: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
- Boudouard: $C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$
- Metán reakció: $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$
- Szénhidrogén reformálás: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

A keletkező gáz minősége szabványosítható, könnyebben és sokoldalúbban felhasználható, mint az eredeti biomassa (pl. gázmotorok és gázturbinák meghajtására vagy folyékony üzemanyagok előállításához vegyi alapanyagként) [10]. Az elgázosítás fő célja, hogy a nyersanyagon belüli kémiai energia lehető legnagyobb hányadát adja át a megmaradó gáznemű frakciónak, magas hozam és kis molekulatömegű előállítása révén [11].

A biomassa elgázosításának kémiája meglehetősen összetett. Általánosságban elmondható, hogy az elgázosítási folyamat a következő szakaszokból áll: [10]

- Szárítás: Ebben a szakaszban a biomassa nedvességtartalma csökken. A biomassa nedvességtartalma általában 5% és 35% között mozog. A szárítás körülbelül 100-200°C-on történik, a biomassa nedvességtartalmának < 5%-os csökkenése mellett [11].
- Pirolízis: Ez lényegében a termikus a biomassa termikus bomlása oxigén vagy levegő hiányában. Ebben a folyamatban a biomasszában lévő illékony anyagokat csökkentik. Ennek eredményeképpen a biomasszából szénhidrogéngázok szabadulnak fel, aminek következtében a biomassa szilárd faszénné alakul. A szénhidrogéngázok kellően alacsony hőmérsékleten kondenzálódhatnak, és folyékony kátrányt képeznek. [10]
- Oxidáció: Ez a reakció a szilárd elszénesezett biomassa és a levegő oxigénje között CO_2 képződését eredményezi. A biomasszában lévő hidrogén szintén oxidálódik, és víz keletkezik. A szén és a hidrogén oxidációjával nagy mennyiségű hő szabadul fel. Ha az oxigén szubsztöchiometrikus mennyiségben van jelen, akkor a szén részleges

oxidációja is bekövetkezhet, ami a következők keletkezéséhez vezethet szén-monoxid keletkezés [13].

- Redukció: Oxigén hiányában (vagy szubsztöchiometrikus jelenlétében) számos redukciós reakció játszódik le a 800-1000°C hőmérséklet-tartományban. Ezek a reakciók többnyire endotermikusak [13].

A biomassa elgázosításának fizikai és kémiai folyamatait különféle berendezések és műszaki koncepciók segítségével hajtják végre. Mindegyik rendelkezik bizonyos előnyökkel és hátrányokkal az alapanyag-lehetőségek, az üzemméret és a gázminőség tekintetében. Az elgázosítási technikák különböző kritériumok alapján különböztethetők meg, mint például: [2]

- reaktor típusa (rögzített ágyas vagy fluidágyas)
- elgázosító anyag (levegő, oxigén vagy gőz)
- hőellátás (közvetlenül vagy közvetetten fűtött)
- reaktornyomás (atmoszférikus vagy túlnyomásos).

2.2.3.1 Elgázosítók

A biomassa elgázosítására rendelkezésre álló gázosítók kétféle típusúak lehetnek: álló- és fluidágyas gázosítók [12].

Az állóágyas gázosító berendezések 1000 °C körüli hőmérsékleten működnek, és a tüzelőanyag a gázosító közeggel (például levegővel, oxigénnel vagy gőzzel) való érintkezése alapján felfelé irányuló vagy ellenáramú gázosító berendezésekre és lefelé irányuló vagy egyenáramú gázosító berendezésekre oszthatók [5].

Felfelé irányuló vagy ellenáramú állóágyas elgázosítók, rögzített tüzelőanyag-ágyból állnak, amelyen keresztül levegő vagy oxigén áramlik át, ellenkező irányban. A tüzelőanyag különböző zónákon halad át a szárítás, pirolízis, redukció és oxidáció céljából. A biomasszát a szárítási zónában szárítják, majd a desztillációs vagy pirolízis zónában illékony gázokra és szilárd szénre bomlik. A redukciós zónában számos reakció játszódik le (a szén, a szén-dioxid és a vízgőz bevonásával), amelyek során a szén a vízgőzzel reagálva szén-monoxidot és hidrogént termel. Az oxidációs zónában a szenet elégetik, hogy hőt, szén-dioxidot és vízgőzt termeljenek a redukciós zónában lejátszódó reakciókhoz. A gázosító előnye a magas gázhatásfok, az alacsony szénkibocsátás és a magas nedvességtartalmú biomassa elgázosítása. Hátránya a nyersgázban és a pirolízistermékben lévő túlzott mennyiségű kátrány [15].

Lefelé irányuló vagy egyenáramú állóágyas gázosítók, az ellenáramú elgázosítóhoz hasonlóak a lefelé áramló gázosító berendezések, azzal a különbséggel, hogy a gázosító gáz a tüzelőanyaggal együtt áramlik. Ez hasonló zónákkal rendelkezik, de más sorrendben, mint az ellenáramú gázosító. Az ágy felső részéhez külső hőforrásból vagy a tüzelőanyag kis mennyiségű elégetésével adnak hőt. A gáz magas hőmérsékleten hagyja el a gázosítót, és a hő az ágy felső részén lévő aszifikálószerre kerül, ami az ellenáramú gázosítóéval megegyező energiahatékonyságot eredményez. A lefelé áramló gázosító fő előnye az alacsony kátránytartalmú gáz, mivel minden kátránynak át kell haladnia a forró szénágyon. Hátrányai közé tartozik az alacsonyabb összhatásfok, valamint a magasabb nedvesség- és hamutartalom kezelésének nehézségei [5] [15].

A fluidágyas gázosító berendezések alacsony gázosítási hőmérsékleten (750-900 °C) működnek, és nagy kapacitású műveletekre alkalmasak. Ezek az elgázosítók előnyösebbek az állóágyas elgázosítóknál, mivel kompakt felépítésük lehetővé teszi a nagy hőcserét és a reakciósebességet az ágyban történő intenzív keveredés miatt. Rugalmasan reagálnak a nedvesség- és hamutartalom és más tüzelőanyag-jellemzők változásaira. Képesek olyan finomszemcsés anyagok kezelésére, amelyeknek magas a hamutartalma, alacsony a térfogatsűrűsége vagy mindkettő. Az alacsony reakcióhőmérséklet miatt viszonylag alacsony a hamu olvadáspontja. Viszont a hamu olvadása a fluidágyas reaktorok fő korlátozó tényezője. Az egyéb hátrányok közé tartozik a magas kátrány-, portartalom a termelőgázban, valamint a magas termelőgáz-hőmérséklet, amely az alkálifémeket gőzállapotban hagyja, a szén nem teljes kiégése, a bonyolult működés, mivel mind a levegő-, mind a szilárd tüzelőanyag-ellátást szabályozni kell, valamint a kompresszió energiafogyasztásának szükségessége. Alosztályozásuk a cirkuláló fluidágy és a buborékos ágy [5].

A cirkuláló fluidágyas elgázosítók főként egy reakcióedényből és egy ciklonszeparátorból állnak. Ezek a gázosítók a minimális fluidizációs pontnál nagyobb gázsebességgel működnek, ami a részecskék bejutását eredményezi a gázáramba. A magával ragadott részecskék a reaktor tetején távoznak, a hamut a ciklonleválasztóban távolítják el, majd az ágyazóanyag és a szén visszakerül a reakcióedénybe. Ezek a gázosítók gyors reakciókhoz alkalmasak, és magas nyomáson is üzemeltethetők. Előnyük a nagy hőszállítási sebesség az ágyanyag nagy hőkapacitása miatt, valamint a magas konverziós arány alacsony kátrány- és átalakítatlan szénmennyiség mellett. Hátrányaik közé tartoznak a szilárd áramlás irányában fellépő hőmérsékleti gradiensek; a tüzelőanyag-részecskék mérete határozza meg a minimális szállítási sebességet; a nagy sebességek miatt a berendezés eróziója következik be, kevésbé hatékony a hőcsere, mint a buborékos fluidágyban [5, 15].

Forróágyas ágyas elgázosító finom inert homok- vagy timföldrészecskékből áll egy olyan edényben, amelynek alján rács van, amelyen keresztül levegő, oxigén vagy gőz kerül bevezetésre. Az előkészített biomassa-tápanyagot a rostély fölött egy finomszemcsés anyagból álló mozgó ágyba vezetik be, és az ágy hőmérsékletét 700-900 °C-on tartják a levegő/biomassa arány szabályozásával. A biomassa a forró ágyban pirolizálódik, és gáznemű vegyületeket tartalmazó szén kepez. A termék-gáz a forró ágy anyagával való érintkezés miatt alacsony kátránytartalmú. A buborékos fluidágyas elgázosítás előnyei: egyenletes termék-gázhozam; egyenletes hőmérséklet-eloszlás a reaktorban; a tüzelőanyag részecskeméretének széles skálája, beleértve a finom részecskéket is; nagy hőátadási sebesség az inert anyag, a tüzelőanyag és a gáz között; magas konverzió alacsony kátrány és átalakítatlan szén mellett. A buborékos fluidágyas elgázosítás fő hátránya a nagy buborékméret, mivel a gáz az ágyon keresztülhalad [5].

A különböző biomassa elgázosítási technológiákból származó szintézisgáz-összetételeket az 3. táblázat hasonlítja össze. A szintézisgáz összetételének eltérése a különböző paraméterek, köztük a gázosító típusa, az alapanyag összetétele, a nyomás, a hőmérséklet és az alkalmazott oxidálószer hatásának köszönhető.

3. táblázat: Szintézis gáz összetételek

	Álló ágyas	Fluid ágyas
Nyomás	1	30
Hőmérséklet	1300-1400	1400
Reaktáns	O ₂ vagy levegő	O ₂
H ₂ -CO arány	0,6	0,36
H ₂	23,4	24
CO	39,1	67
CO ₂	24,4	4
H ₂ O	-	3
CH ₄	5,47	0,02

Az elgázosítás célja általában nem maga a gáznemű üzemanyag, hanem egy könnyen kezelhető és környezetbarát, egyértelműen meghatározott tulajdonságokkal rendelkező köztes energiahordozó előállítása, amely könnyen átalakítható egy másik, értékesebb energiahordozóvá. A cél eléréséhez általában szükség van a gáz tisztítására, hogy az átalakító berendezés (pl. motor vagy turbina) hosszú élettartama biztosított legyen, mivel a gázosítóban előállított gáz általában nem felel meg a tüzelőanyag-követelményeknek a kondenzálható szerves vegyületek és/vagy részecskék tekintetében [2].

2.2.3.2 Működési paraméterek

A termékek eredményét nagyban befolyásolják a biomassa jellemzői és egyéb elgázosítási paraméterei. Az elgázosítószer, az elgázosítási hőmérséklet, nyomás és az egyensúlyi arány jelentősen befolyásolja az elgázosítási teljesítményt, a gáznemű és szilárd termékek összetételét és hozamát [8].

2.2.3.2.1. Biomassa típusa

Mint feljebb említésre került, a biomassa cellulózból, hemicellulózból, ligninből és egyéb összetevőkből áll. A fa, a szalma és a növényi biomassa több cellulózt tartalmaz, míg a héj lignintartalma magasabb, mint a többi. A biomassa kiválasztása fontos a szintézisgáz előállításához az elgázosítás során. Általában a magas (hemicellulóz-cellulóz)/lignin arány magas szintézisgáz-tartalmat eredményezhet [8].

2.2.3.2.2. Hőmérséklet

A biomassa elgázosítása során a hőmérséklet az egyik legfontosabb paraméter, amely szabályozhatja a gáz összetételét, a kátránykoncentrációt, a reakciósebességet, a hamu felhalmozódását, ezért azt szigorúan szabályozni kell. Az alacsony hőmérsékleten történő gázosítás, a termék-gáz magas kátránytartalmát és alacsony CO- és H₂-tartalmát eredményezi. Másrészt pedig a magas hőmérsékletű elgázosítás, magas CO- és H₂-hozamot eredményez, miközben csökkenti a kátránytartalmat. Két fő probléma azonban korlátozza a magas hőmérsékletű gázosítást 1000 °C felett. Az egyik a hamuolvadás, különösen, ha magas hamutartalmú biomasszát használnak (pl. szalma), a másik pedig a szigorú reaktorspecifikáció követelménye [7].

Az elgázosítási hőmérséklet nagymértékben meghatározza a termék-gáz minőségét, a kátrányképződést, a reaktorigényt és a tőkekötségeket. Ezt a tényt számos tanulmány támasztja alá. Kutatók katalizátorokat vizsgáltak a bambusz elgázosításából származó

kátrány bontására, ami alacsony hőmérsékleten katalitikus kátrányreformációt eredményezett. Katalizátorként kalcinált dolomitot használva a kátrányreformáló reakciót elősegítették, amikor a hőmérsékletet 400 °C-ról 600 °C-ra emelték, ráadásul a CO₂-tartalom csökkent a reakció során [13].

2.2.3.2.3. *Nyomás*

A termék-gáz későbbi felhasználásától függően a biomasza elgázosítását gyakran légköri és magas nyomáson végzik. A termék-gáz egyes további felhasználási módszerei, nagy nyomású termék-gázt igényel, ahol a nyomás alatti gázosítás előnyös. Ezenkívül a gázosító nyomásának növelése csökkenti a termék-gázban lévő kátrányhozamot. Néhány, a fluidágyas elgázosítóban végzett vizsgálat azonban azt mutatta, hogy a kátrány, főként a naftalin koncentrációja nőtt a gázosító nyomásának növelésével, és így a CO koncentrációja csökkent, míg a CH₄ és a CO₂ növekedett [7].

2.2.3.2.4. *Elgázosító szer*

Elgázosító anyagként levegő, vízgőz, szén-dioxid és tiszta oxigént használnak. A gázosítószer kiválasztása teljes mértékben a különböző feldolgozási alkalmazásokhoz szükséges termék-gázminőségi követelményektől függ. A levegő, mint egyetlen gázosítószer használata alacsonyabb H₂- és CO-koncentrációjú gázokat eredményez, mivel a levegő nitrogént is tartalmaz. Ezenkívül a H₂ és a CO egy része részt vesz a teljes elégetésben, és így növeli a CO₂-koncentrációt. Külső gőz hozzáadása a levegőhöz növeli a H₂-koncentrációt a víz-gáz eltolódási reakció miatt. Ez segíti a CO és a H₂ arányának kiegyensúlyozását a Fischer-Tropsch szintézisben. A gőz hozzáadása azonban csökkenti a gázosítás termikus hatásfokát. A tiszta oxigén alkalmas magas CO- és H₂-koncentrációjú, alacsony kátránykoncentrációjú gázok előállítására, azonban a tiszta oxigén maga drága gázosítószer. A szén-dioxid szintén gázosítószerként működik, és szénnel reagálva szén-monoxidot termel; a reakció azonban lassú [14].

2.2.3.2.5. *Egyensúlyi arány*

A levegő és a tüzelőanyag tömegaránya bármely égési egységben a levegő-tüzelőanyag aránnyal (AFR) határozható meg. A levegő és a tüzelőanyag minimális aránya, amely pontosan elegendő a tüzelőanyag teljes elégetéséhez, sztöchiometrikus aránynak nevezzük. A tüzelőanyag elégetéséhez a levegő és a tüzelőanyag minimális sztöchiometriai aránya szükséges, míg az elgázosításhoz a sztöchiometriai aránynál kisebb levegő-tüzelőanyag

arány szükséges. Az ekvivalenciaarány az elgázosítási folyamat levegő-tüzelőanyag arányának és a teljes elégetéshez szükséges levegő-tüzelőanyag arányának arányaként határozható meg. A magasabb egyensúlyi arány, nagyobb oxidációs környezetet teremt a gázosítóban, és így alacsonyabb fűtőértékű termékgáznak tulajdonítható. Emellett az alacsonyabb egyensúlyi arány magasabb fűtőértékű termékgázt eredményez, azonban a kátrányhozam jelentősen magasabb. A termodinamikai elemzést végezték el az egyensúlyi arány energiahatékonyságra gyakorolt hatásának értékelésére különböző biomassa elgázosításoknál, és megállapították, hogy a hatékonyság az egyensúlyi arány növelésével csökken [14].

2.2.3.2.6. *Elgázosító típusa*

A gázosító kiválasztásakor az ágyazóanyagnak kiemelt szerepe van. Ez lehet inert vagy katalitikus, más folyamatfeltételek és igények alapján. A szilícium-dioxid, a dolomit, a mészkő, az olivin és az alkálifém-oxidok az inert anyagok közé tartoznak. Az ágyban lévő Ni és K alapú katalizátorok azonban befolyásolhatják az üzemi paramétereket (nyomás, hőmérséklet) és a termékgáz összetételét. Kísérletet végeztek, ahol K, Ca és Fe anyagokat adtak az ágyba, és elemezték a szén átalakulását, az oxigén szállításának növelését az ágy anyagán keresztül, a kátránytermelés csökkenését és a gáz összetételének megváltoztatását. Megállapították, hogy a bauxit kiváló benyomást hagy a tüzelőanyag átalakításában, az olivin pedig jó minőségű termelőgáz-termelést biztosít, ha a három anyag között egyensúlyt tartanak. Egy másik tanulmány a K és S hozzáadását vizsgálta a hamuval bevont olivinhez. Az irodalomban tehát az alkálifém-katalizátorok, mint például a KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $KHCO_3$ és NaOH hatékonyak a biomassa elgázosításában [13].

2.2.3 Katalitikus elgázosítás

Az 1980-as évek közepe óta egyre nagyobb az érdeklődés a biomassa elgázosításának katalízise iránt. Az e területen elért eredményeket az az igény vezérelte, hogy a biomassa elgázosításából kátránymentes termékgázt állítsanak elő, mivel a kátrányok eltávolítása és a metántartalom csökkentése növeli a biomassa elgázosítási folyamat gazdaságosságát. Az e területre vonatkozó szakirodalom a laboratóriumi reaktorokról szóló tanulmányoktól az üzemméretű gázosító berendezések alkalmazásáig terjed. A folyamatban felhasználható katalizátorokkal kapcsolatos kutatásokat gyakran kifejezetten a gázosító kialakításával vagy a biomassa betáplálási típusával kapcsolatban végzik. A katalizátorral szemben támasztott kritériumok azonban alapvetően ugyanazok, a következőképpen foglalhatók össze: A

katalizátoroknak hatékonyaknak kell lenniük a kátrányok eltávolításában. Ha a kívánt termék a szintézis gáz, a katalizátoroknak alkalmasnak kell lenniük az alábbiak reformálására. A tervezett eljáráshoz megfelelő szintézisgáz arányt kell biztosítaniuk. Ellenállónak kell lenniük a szén elszénesedése miatti deaktivációval szemben, és szinterezéssel szemben. Könnyen regenerálhatónak, erősnek és olcsónak kell lenniük [15].

A használt katalizátor 10%-kal növelheti a biomassza átalakítási folyamat teljes hatékonyságát. Lindman a levegővel történő elgázosítást vizsgálva arról számolt be, hogy a nem katalitikus technikákon alapuló eljáráshoz képest a nagyobb hatékonyságot az alacsonyabb oxigénfogyasztás, a jobb hővisszanyerés és a magasabb szénátalakítás eredményezi. A szénhidrogének termikus krakkolása is lehetséges; ez a módszer azonban nem tekinthető megvalósítható lehetőségnek, mivel magas, 1100 °C-os hőmérsékletet igényel a nagy tisztítási hatékonyság eléréséhez, és kormot is termel [15].

2.2.3.2 Katalizátorok

A biomassza átalakítására használt katalizátorok két különböző csoportra oszthatók, amelyek attól függnek, hogy a katalitikus reaktor milyen helyzetben van a gázosítóhoz képest a gázosítási folyamatban. A katalizátorok első csoportját (elsődleges katalizátorok) közvetlenül a biomasszához adják a gázosítás előtt. A hozzáadás, vagy a biomassza anyagának nedves impregnálásával vagy a katalizátor száraz keverésével történik. Ezeknek a katalizátoroknak elsősorban a kátránytartalom csökkentése a céljuk, és kevés hatással vannak a metán és a C₂₋₃ szénhidrogének átalakítására a termék-gázban. Ugyanolyan körülmények között működnek, mint a gázosító, és általában nem megújuló, olcsó, eldobható anyagból állnak [15].

A katalizátorok második csoportját a gázosító után egy másodlagos reaktorban helyezik el. A gázosító típusától függetlenül ezek a gázosító egységtől eltérő körülmények között is üzemeltethetők [19].

A biomassza elgázosításával kapcsolatban, három különböző katalizátor anyagcsoportról jelentek meg publikációk [15].

2.2.3.2.5 Ásványi katalizátorok

Az ásványi katalizátor fémoxidokat (Al₂O₃, CaO stb.) tartalmaz, amelyek bizonyos aktivitással rendelkeznek a biomassza elgázosítása során. A korábbi szakirodalom szerint a biomassza kátrányos krakkolásához általában hidroxidokat, zeolitokat, anatázt, rutilt, cerianitot és baddeleyitet használtak hordozóként/katalizátorként, amelyek főként Al₂O₃-ból álltak, TiO₂,

CeO₂, ZrO₂ és SiO₂. Az Al₂O₃ olcsó hordozó a katalizátor előállításához, ugyanakkor a gyakorlati felhasználás során instabil és könnyen deaktiválódik, különösen, ha aktív fémként Ni-t használnak. A kátránykrakkoló katalizátor élettartamának és aktivitásának meghosszabbítása érdekében más hatékony fémoxidokat (CeO₂, ZrO₂, SiO₂ stb.) is alkalmaztak a katalizátor szintéziséhez és használtak biomassza kátrány vagy kátrány modellvegyületek katalitikus krakkolásához [8].

A dolomit, az MgCO₃ · CaCO₃ általános képletű magnéziumérc. A dolomit katalizátorként való felhasználása a biomassza elgázosításában nagy figyelmet keltett, mivel olcsó, eldobható katalizátor, amely jelentősen csökkentheti a gázosítóból származó termék-gáz kátránytartalmát. Használható elsődleges katalizátorként, a biomasszával szárazon keverve, vagy, ami még gyakoribb, egy későbbi reaktorban, amely esetben gyakran védőágyként hivatkoznak rá. A dolomit kémiai összetétele forrásonként változik, de általában 30w% CaO-t, 20w% MgO-t és 45w% CO₂-t tartalmaz; emellett SiO₂, Fe₂O₃ és Al₂O₃ nyomelemeket is tartalmaz [15].

Egyes kutatások alapján, a biomassza elgázosítóból származó kátrányok száraz reformálására. 800°C-on kalcinált dolomit esetén a kátránytartalom 70%-os csökkenését, 900°C-on pedig további 10-15%-os csökkenést tapasztaltak. A kátrányhozam tovább csökkent, amikor a nyomást 10 barra növelték. A nyomás növelése azonban a CO₂ parciális nyomását is növelte, ami a katalizátor elszenesedéséhez vezetett. Kutatások bizonyítják, hogy nagyobb nyomáson a katalizátor működését jobban befolyásolja a gáznemű komponens parciális nyomása, mint a hőmérséklet. A megnövelt nyomás hatására megnövekedett a katalizátorágyban való tartózkodási idő, és ezáltal nagyobb kátránykonverzió érhető el [19].

2.2.3.2.6 Alkálifém- és egyéb fémkatalizátorok

Az alkálifémek elsődleges katalizátorok, és csak a biomassza elgázosítási reakciók fokozására szolgálnak, nem alkalmasak a kátrányreformálás katalizátorként való közvetlen használatra. Általában az alkálifémeket gázosítási vagy katalizátor adalékanyagként használják, és közvetlenül a biomassza anyagokkal keverik a gázosított reaktorba történő betápláláshoz. Kutatók arról számoltak be, hogy az alkálifémek fokozhatják a kátránykrakkolást a biomassza termokémiai átalakítása során. Megállapították, hogy az alkálifémek hatékonyan javítják a szintézisgáz minőségét a kátrányos gőzreformálásban, amely reaktív szenet képezhet. Ezenkívül a biomassza hamuja alkálifémeket tartalmaz, amelyek önmagukban is katalizátorként használhatók a hamukezelés problémájának megoldására és az értéknövelt gáznemű termékek hozamának javítására. Az alkálifémek azonban könnyen elpárolognak, és

részecske-agglomerációt eredményeznek, a katalizátor aktivitása elvész, és a visszanyerési nehézségek is problémát jelentenek a kátrányreformálás során. A részecskék agglomerációja miatt e katalizátorok potenciális aktivitása könnyen elveszik [8].

2.2.3.2.7 Ni-tartalmú katalizátor

Az összes átmeneti fém közül a Ni alapú katalizátorokról széles körben számolnak be a publikációk. A Ni alapú katalizátorokat általában kátrányeltávolításra használják, a H₂-gazdag gáz előállításához CH₄ reformálással. A nikkelt katalizátorok a legjobban másodlagos katalizátorként működnek, amely a gázosítóétól eltérő körülmények között üzemeltethető, külön reaktorban helyezkedik el. Ni alapú katalizátor alkalmazásával, 740 °C-nál magasabb hőmérsékleten, általában a kilépő gáz hidrogén- és szén-monoxid-tartalma növekszik, a szénhidrogén- és metántartalom pedig megszűnik vagy csökken. Emellett a gőz atmoszférában történő kátrányrepsztest is elősegíti. A katalizátorok akkor a legaktívabbak és hosszabb élettartamúak, ha 780 °C-on, fluidágyban működnek. Alacsonyabb, 600 °C-os hőfokon üzemeltetve a katalizátorok, metánban gazdag gázt állíthatnak elő. A megfelelő adalékanyagok javíthatják a Ni alapú katalizátor teljesítményét vagy stabilitását, különösen a kiváló szerkezetű vagy koksizálásgátló képességgel rendelkező hordozók [8] [15].

A deaktiválódás elsősorban a szénlerakódás és a nikkelt részecskék növekedése miatt következik be. A koksizosodás miatti deaktiválódás dolomit védőágy bevezetésével csökkenthető. Adalékanyagok, például lantán hozzáadása szintén csökkentheti a szénlerakódást. A lantanidok fémek, mint például a Ce és az La, elősegíthetik a katalizátor redukálhatóságát és megújíthatóságát, majd meghosszabbíthatják a Ni-alapú katalizátor élettartamát. Ezen túlmenően a költségek figyelembevétele érdekében alkálifém-promotereket, Mg-t és K-t adtak a katalizátorhoz. Az átmenetifém-promoterek, mint például a Mo, Zr és Mn szintén nagy aktivitást és stabilitást mutattak a biomasza katalitikus elgázosítása során [15].

Kutatók, 700°C-on történő fa gázosításához használt alumínium-oxid-tartalmú nikkelt katalizátorok tartóssági vizsgálatát végezték. A katalizátor aktivitása a gázosítási idővel csökkent, a katalizátorban lévő nikkelt fémrészecskék szénlerakódása és szintereződése következtében. A katalizátor regenerálását három különböző áramlás mellett vizsgálták 600 °C-on. Az O₂-kezelés után, a jelentések szerint a nikkelt fajlagos területe visszaállt a friss értékre; azonban a friss és a használt katalizátorban lévő nikkelt részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei egyértelműen a nikkelt szintereződését mutatták [19].

2.2.3.3 CO₂ csökkentése in-situ módon

A fosszilis tüzelőanyagok túlzott kiaknázásának következményei jelentős éghajlati változásokat és környezetszennyezést okoznak. Ezért e problémák megoldásához sürgősen szükség van a hatékonyabb és tisztább megújuló energiaforrások fejlesztésére. A hidrogént a fenntartható energiarendszer egyik ígéretes tiszta energiahordozójaként ismerik el, többféle módon is előállítható, beleértve a biomassza hidrogénné alakítását is. [16]

A különböző katalizátorok felhasználásával a biomassza katalitikus termikus kémiai átalakításával történő hidrogéntermelés növelhető, viszont olyan katalizátorra van szükség, amely ellenáll a kokszképződésnek, nagy stabilitású és szintereződésgátló tulajdonságokkal rendelkezik. Szakirodalmak szerint, a Ni-tartalom meghatározó tényező a hidrogéntermelés szempontjából, mivel a Ni-tartalom a szénhidrogének katalitikus reformálásából származó hidrogén előállításának kedvez [17].

Katalizátorként a Ni/CaO ígéretes jelöltet jelenthet, mivel több úton is javíthatja a biomassza elgázosításának H₂-hozamát. Először is, a CaO közvetlenül reagál a CO₂-vel CaCO₃ képződése érdekében, így elkülöníti a CO₂-t, és a vízmeghajtási reakciót több CO₂ és H₂ képzése érdekében hajtja végre. A CaCO₃ képződése a CaO-ból exoterm, így a reakcióhőt szolgáltat az endoterm kátrányrepesztési és gőzátalakítási reakciókhoz. Bár a CaO exoterm módon is reagálhat H₂O-val, ez a reakció nem zárja ki a CO₂-felvételt, mivel a Ca(OH)₂ szintén exoterm módon reagál CO₂-vel CaCO₃ képződésére. Ez a reakció még szobahőmérsékleten is lejátszódik, különösen H₂O-gőz jelenlétében, és a reakció sebessége nem függ a CO₂ parciális nyomásától. A CaO az elgázosítás során a gáznemű termékek termodinamikai egyensúlyának megváltoztatása mellett katalizálja a kátrány krakkolását is [18].

Hidrogéntermelés növelésére, megfelelő katalizátor még a Ni/Al₂O₃ is. Viszont a Ni/CaO-val, sokkal kimagaslóbb eredmény érhető el a hidrogéntermelés teljesítményt nézve. Ez részben a CO₂ CaO-val történő adszorpciójának köszönhető. Le Chatelier elve szerint a CO₂ CaO adszorpcióval történő redukciója segíti a szénhidrogének bomlásának egyensúlyának H₂ felé történő eltolódását. A Ni/Al₂O₃ katalizátorokhoz képest a Ni/CaO katalizátor sokkal több gáz, kevesebb folyadék, és szénlerakódás keletkezik. A CaO hordozóanyagokon a szénlerakódás nyilvánvalóan csökken, mivel a CaO hozzáadása javítja a kokszállóságot a Ni/Al₂O₃-hoz képest. Ez összefügg a katalizátorok lúgosságának növelésével az alkáliföldfém jelenlétével [19].

Érdemes megjegyezni, hogy a szénhidrogének maximális koncentrációja mellett, a hozzá tartozó hőmérséklet nyilvánvalóan csökken. Ez azt jelzi, hogy a CaO szorbens hozzáadása a

kátrányrepesztés maximális hőmérsékletének csökkenéséhez vezet. Ez arra utal, hogy a CaCO_3 CaO -ból történő képződésének exoterm reakciója hőt szolgáltathat az endoterm kátrányrepesztés meghajtásához. A Ni adalékolása a CaO -n csökkentheti a CeO kötésstabilitását, különösen a Ni atom közelében, ami a CO_2 -adszorpciós képességnek kedvez. Ez lehet az oka annak, hogy több hidrogén és kevesebb szénlerakódás észlelhető, amikor a Ni töltést az Ni/ CaO -ra növeljük. Ezért több hidrogén nyerhető a CaO hordozó használatával, mint az Al_2O_3 hordozóval [17].

2.2.3.4 Katalizátorok regenerálása

A regenerálás pozitív hatással van a katalizátorra, amely nemcsak a deaktivált katalizátor újra felhasználását teszi lehetővé, hanem az eldobott katalizátor környezetre gyakorolt negatív hatását is elkerülheti. Jelenleg a katalizátorok regenerálási módszerei viszonylag egyszerűek, amelyek közé tartozik a gőzzel és levegővel történő regenerálás, a CO_2 -gázosítással történő regenerálás és a kalcinálással történő regenerálás [20].

Egy bizonyos hőmérsékleten a reakcióban felhalmozódott szennyező anyagok eltávolíthatók gőzzel és levegővel oxidációs katalizátorral, majd a katalizátor aktivitásának visszanyerése érdekében a katalizátor hidrogénnel redukálható [20].

A nikkelkatalizátor biomassa elgázosításában való alkalmazásával kapcsolatos egyik kiemelkedő probléma a katalitikus aktivitás gyors csökkenése a szén lerakódása miatt. A hordozóanyag típusának megváltoztatásával különböző sikereket értek el a kokszképződés visszaszorításában. Kutatók három katalizátorhordozó - timföld, szilícium-dioxid-alumínium-oxid vegyes oxid és dolomit - hatékonyságát vizsgálták a szénlerakódás elgázosításban történő elfojtásában. A Ni/ Al_2O_3 és Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 katalizátorokat impregnálási módszerrel szintetizálták, míg a Ni/dolomit katalizátort nikkel-nitrát-hexahidrát vizes oldatával kicsapásos-leválasztásos módszerrel állították elő. A kutatás eredményeként legjobbnak, a Ni/dolomit katalizátor bizonyosult, jobb teljesítményét a dolomit hordozó bázikus voltának tulajdonította. A bázikus oxidok, mint például az MgO és a CaO , amelyek a dolomitban megtalálhatók, elősegítik a felületi oxidok kialakulását. ionok kialakulását, amelyek segítik a lerakódott szén elgázosítását [21].

A katalizátor aktivitásának és élettartamának meghatározásában fontos szerepet játszik a hordozóanyag. Az itt áttekintett tanulmányok arra a következtetésre jutottak, hogy a nagy felületű hordozóanyaggal rendelkező katalizátor általában nagyobb katalitikus aktivitást mutat [21].

2.2.3.5 Termékek összetétele

A biomassza elgázosításának végtermékei megkülönböztethetők szilárd fázisban, illetve gáz/gőz fázisban. A szilárd fázis hamuból, az alapanyagban lévő inert anyagokból és az el nem reagált szénből áll. A hamuban lévő szén mennyisége nagyon alacsony, általában 1 tömegszázaléknál kisebb százalékát teszi ki, mivel a szénmátrix gázzá alakítása a teljes folyamat célja. A gáz/gőz fázis, felosztható gázfázisra és kondenzálható fázisra. A gázfázis egy gázkeverék, amely a környezeti hőmérsékleten kondenzálhatatlan gázokat, CO-t, H₂-t, CO₂-t, könnyű szénhidrogéneket, CH₄-et és némi C₂-C₃-t tartalmaz. Ha az oxidációs lépésben levegőt használnak gázosító hordozóként, akkor a gázfázisban inert N₂ van jelen. A kisebb komponensek mennyisége a biomassza összetételétől függ. A szintézisgáz mennyisége 1-3 Nm³/kg között mozoghat száraz alapon. Ezeket az értékeket nagymértékben befolyásolhatja a választott elgázosítási technológia és az üzemeltetési változók. Különös figyelmet kell fordítani a kondenzálható fázisra, a kátrányra, mivel az több szerves vegyületből áll, amelyek kondenzációt követően bitumenes olajnak tekinthetők [16].

A kátrány kondenzálható szénhidrogének összetett keveréke, amelynek összetétele függ a biomassza alapanyagtól, az alkalmazott elgázosítási technológiától és a választott működési paraméterektől. Az elgázosítási folyamat során a kátrányok összetett reakciók sorozatában keletkeznek, amelyek nagymértékben függenek a reakció körülményeitől. A kátrányok a pirolízis lépéséből származnak, és rekombinációnak és bomlásnak vannak kitéve. A reakcióutak összetettek és nem teljesen ismertek. Számos egymás után vagy egymással párhuzamosan lejátszódó reakciót foglalnak magukban. A kátrányképződés három osztályba sorolható: elsődleges, másodlagos és harmadlagos kátrányok [16].

Az elsődleges kátrányok közvetlenül a pirolízis során keletkeznek, és főként a gázosított biomasszától függenek. A másodlagos kátrányok alkilezett mono- és di-aromátok, beleértve az olyan heteroaromákat, mint a piridin, furán, dioxin és tiofén. A hőmérséklet további, 800 °C feletti emelése tercier kátrányok kialakulásához vezethet. A harmadlagos kátrányokat rekombinációs vagy magas hőmérsékletű kátrányoknak is nevezik. A harmadlagos kátrányok főként aromás és többmagvú aromás szénhidrogénekből, pl. benzolból, naftalinból, fenantrénből, pirénből és benzopirénből állnak. A tercier kátrányokban lévő vegyületek nem fordulnak elő a gázosított biomasszában, és ezek a bomlás eredményeiből származnak [16].

2.2.3.5.1 Termékek végfelhasználása

Egyes kutatások a bioüzemanyagokat úgy határozzák meg, mint a biomassza átalakításából származó bármilyen éghető anyagot. A bioüzemanyagok az elmúlt tíz évben nagy érdeklődést

keltettek az éghajlatváltozásra és a megújuló energiaforrásokra irányuló növekvő figyelem miatt. A bioüzemanyagok energiaátalakításra történő felhasználása lehetővé teszi az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentését, a CO₂-semleges átalakításnak köszönhetően, valamint a fosszilis tüzelőanyagoktól való függőség csökkentését. Ezen okok miatt a bioetanol és a biodízel ipari termelése az elmúlt évtizedben jelentősen megnőtt. Ezeket a termelési szinteket az első generációs bioüzemanyagok, főként a bioetanol és a bioolaj érték el, amelyek előállítási technológiai kiforrottnak tekinthetők; ezzel szemben az első generációs bioüzemanyagok, amelyek élelmiszeripari termékeket használnak fel üzemanyag előállítására (pl. kukoricából előállított etanol), fenntarthatósági és alapanyag-biztonsági problémákkal küzdenek. A második generációs bioüzemanyagok előállítása, amelyek nem élelmiszer-alapú biomasszát használnak, mint például őshonos fafajok, fűfélék, erdészeti maradékok és települési szilárd hulladékok, még nem teljesen kiforrott technológia, és további fejlesztésekre van szükség [26].

Az elgázosítási folyamat és más biomassza átalakítási technológiák, mint például a pirolízis és az gázosítás, számos elsődleges terméket, szenet, folyadékot, tüzelőgázt és hőt szolgáltathatnak, amelyek feldolgozhatók másodlagos termékek, például villamos energia, benzin, dízel, metanol, vegyi anyagok és ammónia előállítására [26].

Az elsődleges termékek közvetlenül felhasználhatók éghető anyagként erőművekben hő- és energiatermelésre; az elsődleges termékek egy többé-kevésbé fejlett tisztítási lépést követően felhasználhatók nagy energiahatékonyságú létesítményekben, például gázturbinákban, belső égésű motorokban [26].

A másodlagos termékek közé tartozik az elsődleges termékek felhasználásával nyert villamos energia és hő, valamint olyan kémiai vegyületek, mint a benzin, a dízel, a metanol és egyes vegyi anyagok, amelyek energiaátalakításhoz tüzelőanyagként vagy kémiai folyamatokban reagensként használhatók. Az elsődleges és másodlagos termékek különböző felhasználási módjainak rövid leírása gázosítási folyamatok/termékek részletes leírása a következőkben olvasható [26].

3. Mérési eredmények

3.2. Alapanyag

A mérések során összezúzott és szárított kukoricát használtam alapanyagként. A kukorica összetétele:

4. táblázat: Alapanyag paraméterei

Nedvességtartalom, %	8,2
Hamutartalom, %	11,20
Összes illótartalom, %	51,50
C, %	36,51
H, %	5,15
N, %	0,95
O, %	57,39

5.2 Katalizátor

A kísérletek során szakirodalmak alapján ajánlott, Ni/CaO, illetve Ni/Al₂O₃ katalizátort használtam, mivel a Ni-tartalom a szénhidrogének katalitikus reformálásából származó hidrogén előállításának kedvez. Emellett a CaO és az Al₂O₃ az elgázosítás során a gáznemű termékek termodinamikai egyensúlyának megváltoztatása mellett katalizálja a kátrány krakkolását is. A Ni impregnálása CaO-n és az Al₂O₃-on csökkentheti a kötéstabilitását, különösen a Ni atom közelében, ami a CO₂-adszorpciók képességnek kedvez [23] [18].

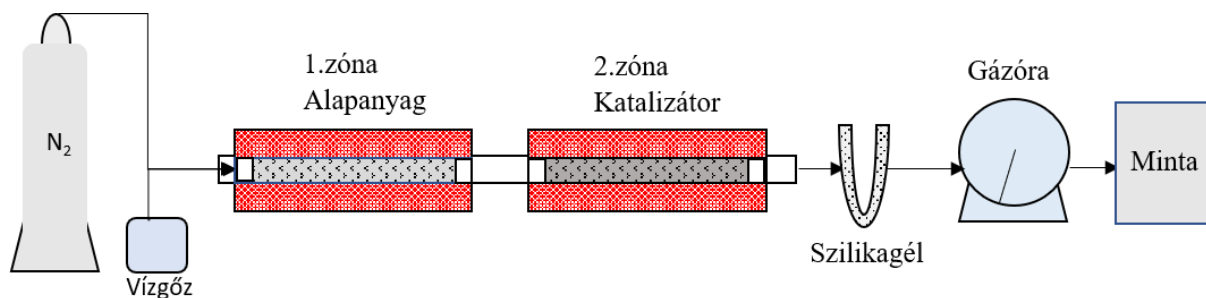
A katalizátorok adatait az alábbi 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat: Katalizátorok tulajdonságai

	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CaO
Kinézet	por állag	por állag
Fajlagos felület BET módszerrel [m ² /g]	0,6	55
Mikropórusok fajlagos felülete [m ² /g]	0	0
Pórustérfogat [cm ³ /g]	0,0087	0,1673
Mikropórus térfogat [cm ³ /g]	0	0
Átlagos pórusátmérő, nm	87	8,6
T _{max} NH ₃ -TPD [°C]	220	308
Savasság [μmol/g]	225	920
O	45,4	32,2
Al	51,9	-
Ni	2,7	9,2

5.3 Berendezés

A kísérleteket egy kétfázisú csőreaktorban végeztem, amelynek egyszerűsített vázlata az 1. ábrán látható. Az első reaktorzónában a nyersanyagot helyeztem el, minden mérésnél 5 grammot, a második zónában pedig katalizátort (Ni/Al₂O₃, Ni/CaO) használtam, mérésenként 2,5 grammot. Az 1. zóna hőmérsékletét 800 °C-ra állítottam, majd a 2. zóna hőmérsékletét vizsgáltam 500-700°C között. A 2. zóna végső hőmérsékletét a regenerációs hőmérséklet figyelembevételével, illetve a mért adatok kiértékelésével választottam ki. A reaktorzónák hőmérsékletének meghatározása után megvizsgáltam az egyes katalizátorok regenerálási ciklusait, katalizátoronként 10 ciklus alatt. A katalizátorok szerkezetének megőrzése és dekokszolidációja érdekében a katalizátoron regenerálást végeztem el, 800 °C-on 1 órán keresztül. Regenerálásnál figyelembe kell venni, hogy a 800°C-nál magasabb hőmérséklet a katalizátorok esetében szerkezetdeformációt okozhat. A méréseket nitrogénáramlás mellett (42 ml/perc), 20 percig végeztem. A gáz nedvességének megkötésére szilikagélt, a gáz mennyiségét egy gázórán keresztül figyeltem, felfogására pedig gázzsákot használtam.



1. ábra: A berendezés sematikus rajza

5.4 Termék analitika

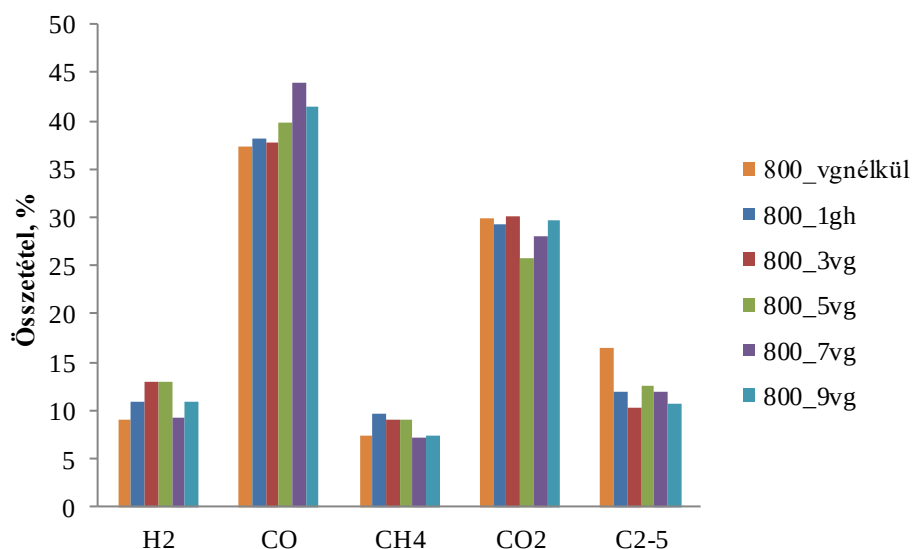
Az elgázosítást követően, a gáztermékek összetételének vizsgálatát gázkromatográfval végeztem. A használt GC DANI típusú, programozható injektorral és lángionizációs detektorral ellátott (GC-FID). A kromatográfban egy Rtx-1 PONA típusú 100 méter hosszú, 0,25 mm belső átmérőjű, 0,5 μm filmvastagságú kolonna volt elhelyezve. A mérés 35°C-on történt, izoterm körülmények között. A detektor és az injektor hőmérséklete 210°C volt. A kapott kromatogramokat Clarity nevű szoftver segítségével értékeltem ki.

A gáztermékek hidrogéntartalmát szintén gázkromatográfias módszerrel határoztam meg DANI típusú gázkromatográfot használva (TCD detektorral), Carboxen TM 1006 PLOT (30m $\times$ 0,53mm) kolonnát alkalmazva. A vizsgálatok során az alábbi hőmérsékletprogramot használtam: 15 percig 35°C-on tartottam a kolonnátér hőmérsékletét, majd 15°C/perces felfűtési sebességgel 120°C-ra emeltem. Ezután a kolonna tér hőmérsékletét 2 percig 120°C-on tartottam.

5.5 Kísérleti eredmények

5.5.1 Vízgőz mennyiség kiválasztása

A mérés első lépéseként meghatároztam a megfelelő vízgőz arányt, a későbbi mérések elvégzéséhez. A vízgőz meghatározása közben az 1. zónát 800 °C-ra, a 2. zónát pedig 700 °C-ra állítottam. A méréseket katalizátor használata nélkül végeztem. Első mérésnél nem alkalmaztam vízgőzt, hogy a termikus kísérletekkel összehasonlítsam az eredményeket az azt követő 5 mérésnél pedig folyamatosan növeltem a mennyiséget, 1,3,5,7 és 9 g/h-ra. A mérés ideje 20 percig tartott, az alapanyagot az 1. zónában helyeztem el. Mérések után a kapott gáztermékeket gázkromatográfon kiértékeltem. A mérési eredményeket az 2. ábra tartalmazza.



2. ábra: Gázok összetétele vízgőz változtatásával

A vízgőz/biomassza arány szintén fontos a gőzzel történő elgázosítás során. A gőz gázosítószerként történő adagolása növeli a H₂O parciális nyomását a gázosító kamrában, ami kedvez a vízgőz, a vízgőzeltolódás és a metán reformálási reakcióknak. Az elgázosítás hőmérsékletének azonban elég magasnak kell lennie (600-800 °C) ahhoz, hogy a gőzreformálás és a vízgáz reakciók kedvezően alakuljanak. A katalizátorok csökkenthetik a fenti reakciók lejátszódásához szükséges reakció hőmérsékletet. A magasabb gőz/biomassza arány is magasabb biomassza átalakítási hatásfokot eredményez [11].

A szakirodalom szerint, ha a gőz/biomassza arány nő, akkor a H₂ móltörédeke nő, a CH₄ mennyisége pedig csökken. Ezek az eredmények a Le Chatelier-elvnek a biomassza és a CH₄ endoterm reformálási reakcióira gyakorolt hatásával magyarázhatók, amelyet a növekvő hőmérséklet elősegít. A gőz az egyetlen alkalmazott elgázosítószer, ezért a gőzzel kapcsolatos reakciók, különösen a metán reformálása és a vízgáz eltolódási reakciója nagymértékben függ a gőz adagolási arányától. Ezért nagyobb vízgőz/biomassza arány esetén a hidrogénhozam nagymértékben növekszik [22].

Egyes kutatások alapján, a közel 5 g/h a megfelelő érték a kátrányátalakítás és a termék-gáz összetétele szempontjából, mivel bár a magas vízkoncentráció elősegíti a WGS-reakciót, nagyon magas gőz arány esetén a katalizátor felületén lévő aktív helyek többségét H₂O molekulák foglalják el, ami alacsonyabb adszorpciós kapacitást és alacsonyabb kátrányátalakítást eredményezne [23].

A kiértékelés után, illetve szakirodalom alapján megállapítható, hogy az legideálisabb vízgőz mennyiség az 5 g/h, mivel legalacsonyabb a CO₂ hozam (25,7%), illetve a legmagasabb H₂ hozam (12,86%), ezen a betáplálási gőz arányon érhető el. További mérések során a 5 g/h vízgőzt használtam fel.

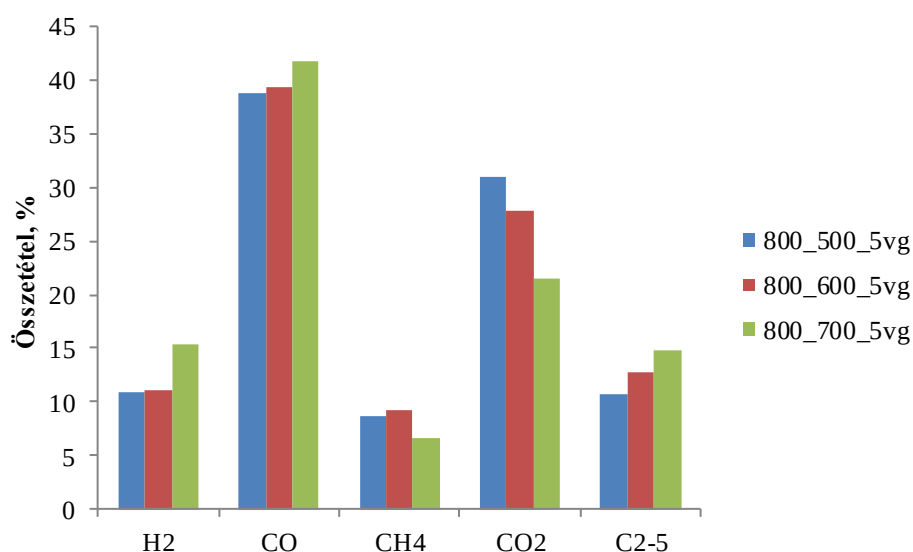
5.5.2 Hőmérséklet kiválasztása 1. zóna

Szakirodalom alapján a hőmérséklet növelésével a hidrogén, a szén-monoxid és a metán hozama növekszik. Emellett a szén-dioxid és a könnyebb szénhidrogének mennyisége csökken a termikus krakkolás, a gőzreformálás és a száraz reformálási reakciók miatt [24].

Mivel célunk a szén-dioxid érték alacsonyan tartása, emellett pedig a többi komponens magasabb hozama, ezért az első zóna hőmérsékletének 800 °C-ot választottam.

5.5.4 Hőmérséklet kiválasztása 2. Zóna

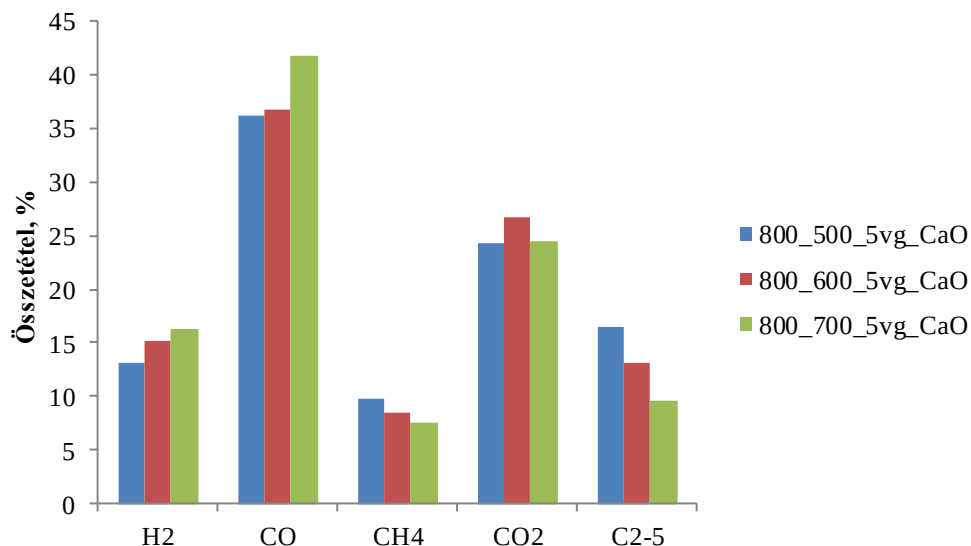
A vízgőz mennyisége és az 1. zóna hőmérsékletének meghatározása után a 2. zóna hőmérsékletét is megvizsgáltam először katalizátor nélkül, majd mindkét katalizátorral 500-700°C között. Az eredményeket az 3. ábra, 4. ábra és 5. ábra tartalmazza.



3. ábra: Gáztermék összetétele, katalizátor nélkül, 2. zóna hőmérsékletének változtatásával

Az 3. ábra a katalizátor nélküli gázosítási hőmérséklet hatását mutatja a termék-gáz összetételére a 500 és 700 °C közötti tartományban. Az ábra alapján a CO mennyisége a hőmérséklet növekedésével nő. Ez a megfigyelés a vízgáz eltolódási reakció exoterm és reverzibilis viselkedésének, valamint a Boudouard-, a szénelgázosítási és a metánreformálási reakciók endoterm viselkedésének kumulatív hatásából adódik. Másrészt a CH₄ és a CO₂

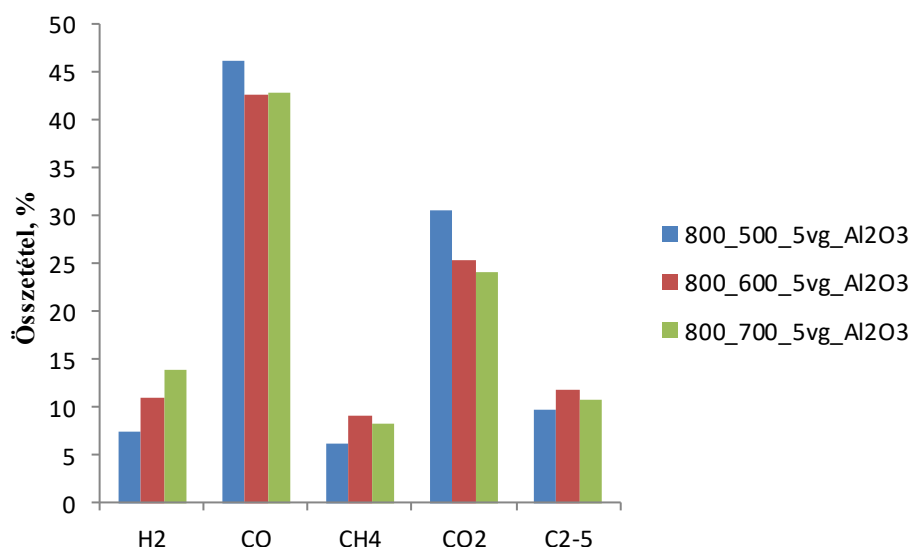
menyisége csökken a hőmérséklet növekedésével. A CO_2 csökkenő mennyisége a WGS-reakció és a karbonizációs reakció exoterm jellegének tudható be. Az ábra alapján, az optimális hőmérsékletválasztás a $700\text{ }^\circ\text{C}$ lenne, mivel kimagasló a H_2 , illetve alacsony a CO_2 hozam.



4. ábra: Gáztermék összetétele, Ni/CaO katalizátorral, 2. zóna hőmérsékletének változtatásával

A 4. ábra a Ni/CaO gázosítási hőmérséklet hatását mutatja a termékgáz összetételére a 500 és $700\text{ }^\circ\text{C}$ közötti tartományban. A CO mennyisége a hőmérséklet növekedésével nő, a WGS-, a Boudouard-, a metán-, illetve a szénelgázosítási reakció miatt. A H_2 a hőmérséklet emelésével szintén nőtt, illetve a katalizátor használata nélküli eredményekhez képest, hőmérsékletenként 3-4% emelkedést tapasztalhatunk. Emellett a CO_2 változást figyelve, csak kis mértékű csökkenést figyelhettünk meg. Ez annak köszönhető, hogy a CaO közvetlenül reagál a CO_2 -vel CaCO_3 -at eredményezve, és a WGS reakciót több CO_2 és H_2 képzése érdekében hajtja végre.

A kiértékelés alapján a Ni/CaO katalizátor használatával, szintén a $700\text{ }^\circ\text{C}$ választása lenne a megfelelő, mivel azon érhető el a legnagyobb H_2 hozam.



5. ábra: Gáztermék összetétele, Ni/Al_2O_3 katalizátorral, 2. zóna hőmérsékletének változtatásával

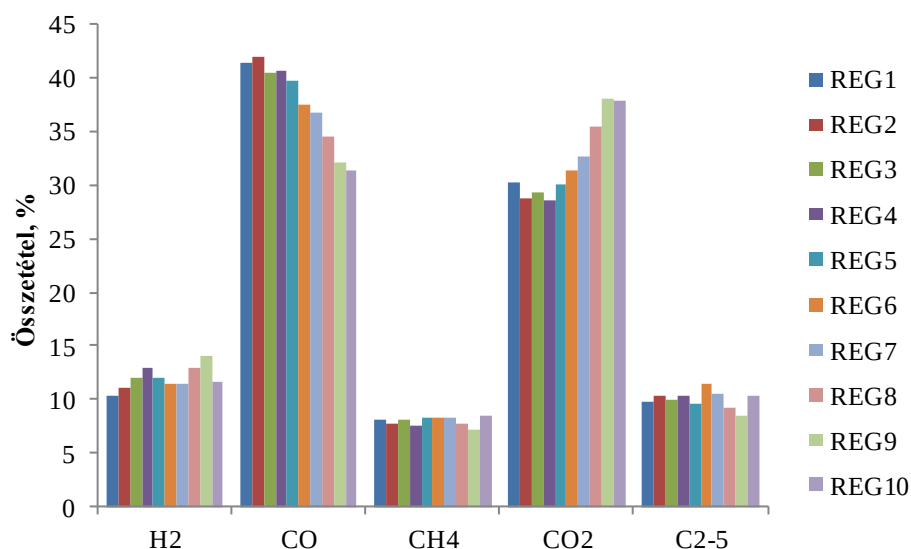
A 5. ábra Ni/Al_2O_3 gázosítási hőmérséklet hatását mutatja a termékgáz összetételére a 500 és 700 °C közötti tartományban. Szakirodalom alapján, Ni/Al_2O_3 katalizátorokhoz képest a Ni/CaO katalizátorral sokkal nagyobb gázhozam érhető el, ez a mérés során is beigazolódott. A H_2 hozam a CaO katalizátorhoz képest alacsonyabb, viszont hőmérséklet növelésével arányosan nőtt, a CO_2 csökkenő mennyisége a víz-gáz shift-reakció és a karbonizációs reakció exoterm jellegének tudható be. A CO viszont csökkent a hőmérséklet növelésével, ami a Boudouard-reakció, a vízgázreakció és a reformálási reakció eltolódásával magyarázható.

A kiértékelés, illetve kutatások alapján a Ni/Al_2O_3 katalizátor használatával, szintén a 700 °C választása lenne a megfelelő, mivel azon érhető el a legnagyobb H_2 , és alacsony a CO_2 hozam.

Az eredmények alapján a továbbiakban a 2. reaktorzónában 700°C-ot, mivel a legkedvezőbb feltételek (magas hidrogén hozam, alacsony CO_2 hozam) ezen a paraméteren valósulnak meg.

5.5.5 Regenerációs ciklus

A vízgőz arány, illetve a reaktorzóna hőmérsékletek meghatározása után, 10 regenerálási cikluson keresztül vizsgáltam a katalizátorok összetételét. A 6. ábra és a 7. ábra a két különböző katalizátor regenerációs ciklusait ábrázolják.



6. ábra: A Ni/CaO katalizátor regenerációs ciklusa

A Ni/CaO katalizátort 10 cikluson keresztül vizsgáltam, hogyan változott regenerálás hatására a gázhozam, illetve a komponensek aránya. A katalizátort a reaktor 2. zónájában helyeztem el, illetve minden alkalommal 2,5 g katalizátort használtam a mérésekhez. A 4. ábraán látható, hogy milyen eredmények születtek a katalizátor első elgázosításánál 700 °C-on. Minden mérés után a katalizátort kemencébe helyeztem, ahol 1 órán keresztül 800°C-on regeneráltam.

Az első regenerációs ciklusban az gázhozam mennyisége jelentős mennyiséggel csökkent az első méréshez képest, emellett a gázok összetételének aránya is. A H₂ és a CO hozam csökkent (6% és 3%-ot), illetve a CO₂ hozam nőtt (3%), a metán és a könnyebb szénhidrogének aránya nem változott.

Az első ciklustól a negyedikig a H₂ hozama 3%-ot nőtt, eközben a CO₂ hozama 2%-ot csökkent. A CO hozama az első ciklustól a tizedik ciklusig végig csökkent, 41%-ról 34%-ra.

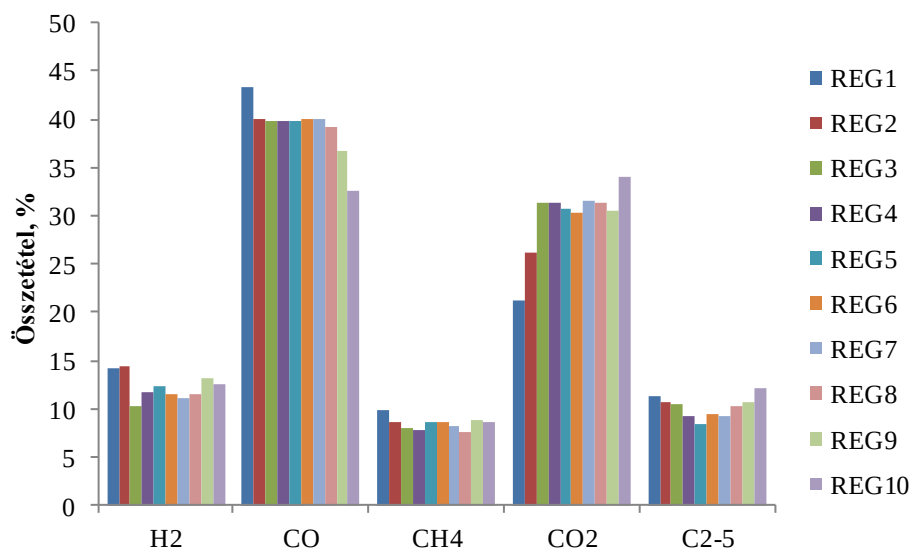
A negyedik ciklustól a hetedik ciklusig a H₂ hozam 13%-ról 11%-ra csökkent, eközben a CO₂ a negyedik ciklustól egészen a tizedik ciklusig 28%-ról 35%-ra növekedett.

A hetedik ciklustól a kilencedik ciklusig a H₂ 11%-ról, 14%-ra növekedett, majd az utolsó ciklusban visszacsökkent 11%-ra.

A metán illetve a könnyebb szénhidrogének változása nagyon minimális volt a 10 ciklus során, ami azzal is magyarázható, hogy a CaO nem egy krakkoló katalizátor, így kisebb molekulák nem keletkeztek.

A CO csökkenése a WGS reakció eltolódásának köszönhető, a CO₂ illetve H₂ változásai pedig ez a Boudouard- és a WGS reakció eltolódásával magyarázható.

Az eredményeim és a szakirodalom alapján, a Ni/CaO katalizátort a 4. regenerációs ciklusig érdemes használni, mivel utána az eltolódott egyensúlyi reakciók, illetve a katalizátor kokszolódása miatt romlik a H₂, és nő a CO₂ hozam.



7. ábra: A Ni/Al₂O₃ katalizátor regenerációs ciklusa

A Ni/Al₂O₃ katalizátort 10 regenerációs cikluson keresztül vizsgáltam, a Ni/CaO katalizátorhoz hasonló módon.

Az első regenerációs ciklusban látható, hogy az előző méréshez képest, a gázhozam mennyisége 16%-ot csökkent. Viszont H₂ és CO hozam 1%-ot nöött, a metán 1%-ot, a CO₂ pedig 3%-ot csökkent, és a könnyebb szénhidrogének aránya nem változott. Ez a Boudouard- és a WGS reakció eltolódásával magyarázható.

A második regenerációs cikluson volt a legmagasabb H₂ hozam, 15%. A harmadik ciklustól az ötödik ciklusig a növekedett a hidrogén hozam 13%-ig, majd a kilencedik ciklusig folyamatosan csökkent, majd az utolsó két ciklusban ismét növekedett.

Eközben a CO₂ hozam a negyedik ciklusig 32%-ra nöött, majd kilencedik ciklusig szinte nem változott. A tizedik ciklusban lett legmagasabb a CO₂ hozam, 34%. A metán a regenerációs ciklus alatt tizedes értékeket változott csak.

A CO hozam a második ciklustól egészen a nyolcadik ciklusig nem változott, majd 32%-ra csökkent.

A könnyű szénhidrogének hozama az ötödik ciklusig folyamatosan csökkentek, 11%-ról 8%-ra, majd az ötödik ciklustól a tizedik ciklusig pedig folyamatosan növekedett 12%-ra. A CO stagnálása, majd csökkenése a WGS reakció eltolódásának köszönhető, a CO₂ illetve H₂ változásai pedig ez a Boudouard- és a WGS reakció eltolódásával magyarázható.

Az eredményeim alapján a Ni/Al₂O₃ katalizátort a 2. regenerációs ciklusig érdemes használni, mivel utána az eltolódott egyensúlyi reakciók, illetve a katalizátor kokszolódása miatt romlik a H₂, és nő a CO₂ hozam.

6 Összefoglalás

A TDK munkám során mezőgazdasági biomasszát (szárított és őrölt kukoricát) gázosítottam el, egy két zónás csőreaktorban. Katalizátorként nikkel impregnált Al₂O₃ és CaO használtam fel. A fő célom a szén-dioxid csökkentése volt a gáz és a hidrogén hozamának növelésével együtt. A mérések során hőmérséklet és a katalizátorok hatása mellett, a katalizátorok regenerációs ciklusainak hatását is megvizsgáltam.

Először az 1. reaktorzóna hőmérsékletét határoztam meg, ahol 800°C határoztam meg szakirodalom alapján, mivel a hőmérséklet növelésével a hidrogén, a szén-monoxid és a metán hozama növekszik. Emellett a szén-dioxid és a könnyebb szénhidrogének mennyisége csökken a termikus krakkolás, a gőzreformálás és a száraz reformálási reakciók miatt.

Következő lépésnek meghatároztam a vízgőz megfelelő mennyiségét. Az egyes kutatások szerint, magasabb gőz/biomassza aránnyal, nagyobb a H₂, és kisebb CH₄ hozamot lehet elérni. Ezek az eredmények a Le Chatelier-elvnek a biomassza és a CH₄ endoterm reformálási reakcióira gyakorolt hatásával magyarázhatók, amelyet a növekvő hőmérséklet elősegít. A szakirodalom és a mérési adataim alapján a legmegfelelőbb gázhozam 5g/h-ás vízgőzzel érhető el, így a további méréseim során ezt a mennyiséget alkalmaztam.

Ezt követően meghatároztam a második reaktor zóna hőmérsékletét. 500 és 700 °C közt vizsgáltam, először katalizátor használata nélkül, majd mind két katalizátor használatával. Mind 3 mérési sorozat eredménye azt mutatta, hogy a legmagasabb H₂ és legalacsonyabb CO₂ hozam 700°C-on lesz elérhető. Ez az eredmény a WGS reakció exoterm és reverzibilis viselkedésének, valamint a Boudouard-, a szénelgázosítási és a metánreformálási reakciók endoterm viselkedésének kumulatív hatásából adódik.

A vízgőz mennyisége, és a reakciózónák hőmérsékletének meghatározása után, elkezdtem a katalizátorok regenerációs ciklusait vizsgálni. Minden mérés során, 5 gramm alapanyagot, 2,5

gramm katalizátort használtam, és a mérés 20 percen keresztül zajlott. Minden ciklus után az adott katalizátort 800°C-on 1 órán keresztül regeneráltam.

A mérési eredmények alapján a Ni/CaO katalizátor a 4. ciklusig használható hatékonyan, ezután túl alacsony lesz a hidrogén, és hozzá képest magas a szén-dioxid hozam.

A Ni/Al₂O₃ katalizátornál a mérési eredmények azt mutatták, hogy hatékonyság szempontjából, csak a második regenerációs ciklusig érdemes használni a katalizátort, mivel utána a hidrogén hozam folyamatosan csökken. Ez magyarázható a 5. táblázatban lévő fajlagos kis felülettel.

Források:

- [1] Boerrigter, H., & Rauch, R. Review of applications of gases from biomass gasification. *ECN Biomassa, Kolen en Milieuonderzoek*, 2006, 20, 211-230.
- [2] Kaltschmitt, M., Thrän, D., & Smith, K. R. Renewable energy from biomass. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, ed. by RA Meyers, 2002, 203-228.
- [3] Rahman, S. R., Al-Mahmud, N., Rahman, M., Hussain, M. Y., & Ali, M. Overview of biomass energy. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2013, 2(11).
- [4] Fantini, M. Biomass availability, potential and characteristics. In *Biorefineries* (pp. 21-54). Springer, Cham, 2017.
- [5] Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 2004, 30(2), 219-230.
- [6] Surisetty, V. R., Kozinski, J., & Dalai, A. K. Biomass, availability in Canada, and gasification: an overview. *Biomass conversion and biorefinery*, 2012, 2(1), 73-85.
- [7] Akhtar, J., & Amin, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(7), 5101-5109.
- [8] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, 89(5), 913-933.
- [9] Osman, A. I., Abdelkader, A., Farrell, C., Rooney, D., & Morgan, K. Reusing, recycling and up-cycling of biomass: A review of practical and kinetic modelling approaches. *Fuel Processing Technology*, 2019, 192, 179-202.
- [10] Ren, J., Cao, J. P., Zhao, X. Y., Yang, F. L., & Wei, X. Y. Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 116, 109426.
- [11] Demirbas, A., & Arin, G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy sources*, 2002, 24(5), 471-482.
- [12] Puig-Arnabat, M., Bruno, J. C., & Coronas, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2010, 14(9), 2841-2851.
- [13] Kumar, A., Jones, D. D., & Hanna, M. A. Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology. *Energies*, 2009, 2(3), 556-581.
- [14] Taba, L. E., Irfan, M. F., Daud, W. A. M. W., & Chakrabarti, M. H. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(8), 5584-5596.
- [15] Bridgwater, T. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006, 86(12), 1755-1768.
- [16] Göransson, K., Söderlind, U., He, J., & Zhang, W. Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1), 482-492.

- [17] Mishra, S., & Upadhyay, R. K. Review on biomass gasification: gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters. *Materials Science for Energy Technologies*, 2021, 4, 329-340.
- [18] Asadullah, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29, 201-215.
- [19] Sutton, D., Kelleher, B., & Ross, J. R. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel processing technology*, 2001, 73(3), 155-173.
- [20] Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(1), 10-25.
- [21] Wang, J., Kang, D., Shen, B., Sun, H., & Wu, C. Enhanced hydrogen production from catalytic biomass gasification with in-situ CO₂ capture. *Environmental Pollution*, 2020, 267, 115487.
- [22] Widyawati, M., Church, T. L., Florin, N. H., & Harris, A. T. Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36(8), 4800-4813.
- [23] Inayat, A., Ahmad, M. M., Yusup, S., & Mutalib, M. I. A. Biomass steam gasification with in-situ CO₂ capture for enriched hydrogen gas production: a reaction kinetics modelling approach. *Energies*, 2010, 3(8), 1472-1484.
- [24] Baker, E. G., & Mudge, L. K. Mechanisms of catalytic biomass gasification. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1984, 6(3), 285-297.
- [25] Chan, F. L., & Tanksale, A. Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38, 428-438.
- [26] Koppatz, S., Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., Marquard-Moellenstedt, T., & Specht, M. H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(7-8), 914-921.
- [27] Aznar, M. P., Caballero, M. A., Gil, J., Martin, J. A., & Corella, J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam– oxygen mixtures. 2. Catalytic tar removal. *Industrial & engineering chemistry research*, 1998, 37(7), 2668-2680.
- [28] Artetxe, M., Alvarez, J., Nahil, M. A., Olazar, M., & Williams, P. T. Steam reforming of different biomass tar model compounds over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management*, 2017, 136, 119-126.
- [29] Zsinka, V., Miskolczi, N., Juzsakova, T., & Jakab, M. Pyrolysis-gasification of biomass using nickel modified catalysts: The effect of the catalyst regeneration on the product properties. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 105, 16-24.