

Witold M. LEWANDOWSKI¹, Ewa RADZIEMSKA¹, Michał RYMS¹
i Piotr OSTROWSKI¹

NOWOCZESNE METODY TERMOCHEMICZNEJ KONWERSJI BIOMASY W PALIWA GAZOWE, CIEKŁE I STAŁE

MODERN METHODS OF THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION INTO GAS, LIQUID AND SOLID FUELS

Abstrakt: Wykorzystanie biomasy do produkcji ciepła w procesach bezpośredniego spalania lub współspalania z węglem, polegające na konwersji zawartej w niej energii chemicznej związków węgla, wodoru i tlenu w energię cieplną w kotłach, jest jednocześnie najtańszym, lecz - zdaniem wielu ekspertów - najmniej efektywnym i ekonomicznie najmniej opłacalnym rozwiązaniem. W przypadku łącznej produkcji energii cieplnej i elektrycznej w elektrociepłowniach opalanych biomasą (drewnem, słomą, surowcem z plantacji energetycznych, RDF-em itd.) nakłady inwestycyjne są trochę wyższe, ale dzięki spalaniu fluidyzacyjnemu, kogeneracyjnym układom skojarzonym, trigeneracji, układom ORC itd. sprawność konwersji rośnie, a także poprawia się efekt ekonomiczny i ekologiczny. Najkorzystniejszą jednak, zarówno z punktu widzenia ekonomicznego, jak i technicznego, metodą przetworzenia biomasy jest jej częściowe utlenienie, zgazowanie i piroliza pod kątem produkcji paliw płynnych, z ewentualnym wykorzystaniem syntezy Fischer-Tropscha, uwodornienia i hydrokrakingu w odniesieniu do produktów termicznego rozkładu biomasy. Niniejszy artykuł zawiera przegląd obecnie stosowanych, nowoczesnych technologii wykorzystujących te procesy do produkcji biopaliw gazowych, ciekłych i stałych.

Słowa kluczowe: konwersja biomasy, piroliza, paliwa

Wykorzystanie biomasy do produkcji ciepła w procesach bezpośredniego spalania lub współspalania jest ekonomicznie najmniej opłacalnym sposobem konwersji energii chemicznej w użyteczną. Efektywniejszym sposobem jest konwersja w układach kogeneracyjnych i trigeneracyjnych ze względu na ich większą sprawność. Jednak najbardziej opłacalna jest konwersja w biopaliwa ciekłe lub gazowe [1, 2].

Termiczny rozkład biomasy

Termiczny rozkład biomasy jest procesem endotermicznym, wymagającym beztlenowej atmosfery, prowadzi do powstania trzech produktów:

- biokarbonatu - węgla drzewnego, w przypadku rozkładu drewna,
- oleju, który jest mieszaniną węglowodorów,
- gazu - również mieszaniny węglowodorów, ale gazowych, o wartości opałowej ok. 12 MJ/kg. Jego skład zależy od temperatury rozkładu biomasy i tak, np.: dla temperatury 482°C/926°C w procentach objętościowych jest on następujący: 5,56/32,48 H₂, 12,34/10,45 CH₄, 33,50/35,25 CO, 3,03/1,07 C₂H₆, 0,71/2,43 C₂H₂. W sumie gazy palne stanowią w tej mieszaninie 54,97% dla temperatury 482°C lub 81,68% dla 926°C [3].

Proporcje gazu, oleju i biokarbonatu w produktach rozpadu zależą od tempa przyrostu temperatury, czasu rozkładu, temperatury i ciśnienia. Przy szybkim rozkładzie termicznym ponad 65% biomasy przetwarza się w gaz (gazyfikacja), przy średnim tempie z ponad 70% biomasy powstaje olej (piroliza) i przy rozkładzie powolnym otrzymuje się ponad 35%

¹ Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 24 10, email: wlew@chem.pg.gda.pl

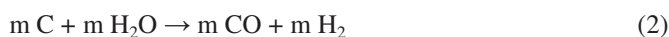
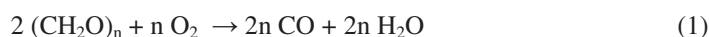
biokarbonatu (biokarbonizacja). Okazuje się, że jest jeszcze jeden czynnik mający wpływ na przebieg termicznego rozkładu biomasy, a mianowicie katalizator. Firmie Alphakat GmbH w Buttenheim k. Norymbergi, Niemcy, dzięki dodaniu zeolitu glinokrzemowego do termicznie rozkładanej biomasy (węgla, słomy oraz osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych) udało się przesunąć przebieg reakcji rozkładu w kierunku otrzymywania większej ilości produktów ciekłych kosztem gazowych i stałych.

Proces termicznego rozkładu biomasy rozpoczyna się już od temperatury 200°C, przy czym górna wartość temperatury nie jest ograniczona, może nią być nawet temperatura plazmy. Produktem końcowym jest węgiel drzewny i gazy pirolityczne.

W temperaturze pokojowej wykrapla się z gazu pirolitycznego ok. 30% (masy) mieszanina olejów, alkoholi, węglowodorów i innych związków organicznych.

Zgazowanie

Temperatura gazyfikacji i częściowej pirolizy, ze względu na wytrzymałość instalacji, nie powinna przekroczyć 950°C. Temperaturę tę reguluje się ilością wprowadzanej do gazyfikatora pary wodnej, która reaguje endotermicznie z pozostałością po pirolizie - węglem drzewnym:



Otrzymany gaz jest mieszaniną pierwotnego gazu pirolitycznego z gazem wodnym, a jego wartość opałowa wzrasta o ok. 50% i wynosi ok. 11 MJ/kg [3].

Proces zgazowania przeprowadza się w zamkniętych reaktorach zwykłych lub ze złożem fluidalnym. Uzyskany gaz, głównie wodór i tlenek węgla, może być spalany w kotle parowym, a wytworzoną parą można napędzać turbiny w elektrociepłowni. W innej wersji gaz z biomasy można zastosować w turbinie gazowej. Z jednej tony biomasy, np. drewna o wartości opałowej 16,2 MJ/kg, można w ten sposób otrzymać 1450 kW·h energii elektrycznej. Gaz uzyskany ze zgazowania biomasy można również bezpośrednio przetworzyć na prąd elektryczny w ogniwoch paliwowych.

Gazyfikatory ze złożem stałym stosuje się przy mocach do ok. 1,5 MW przy układzie współprądowym i ok. 2,5 MW dla zgazowania prowadzonego w przeciuprądzie. Reaktory fluidalne mogą przetwarzać do ok. 15 Gg/h suchej biomasy, wytwarzając energię o mocy od 25 do ok. 100 MW.

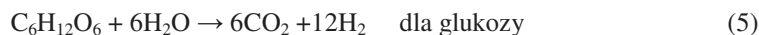
Biodegradacja termiczna połączona z uwodornieniem

Jest to również proces ciśnieniowego beztlenowego zgazowania biomasy, ale prowadzony w taki sposób, aby produktem końcowym była jak największa ilość węglowodorów płynnych. Reakcja przebiega dwuetapowo, w pierwszym etapie powstaje gaz wodny, który redukuje następnie biomasę do węglowodorów płynnych:



Wodór do uwodornienia można także pozyskać w wyniku zgazowania hydrotermalnego mokrej biomasy w warunkach około krytycznych wody ($T_c = 374,15^\circ\text{C}$, $P_c = 22,14 \text{ MPa}$). Biomasa reaguje wówczas:





W procesie zgazowania hydrotermalnego powstają wodór, tlenek węgla, znaczne ilości metanu i wyższe węglowodory. Proces ten można prowadzić dwiema metodami:

- niskotemperaturowa $T = 350\div 600^\circ\text{C}$ z katalizatorem (ZrO_2),
- średnotemperaturowa $T = 500\div 800^\circ\text{C}$ z katalizatorami KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 .

Sposób przetwarzania biomasy w biopaliwa płynne jest zdaniem specjalistów [4] ekonomicznie najbardziej uzasadniony. Ich zdaniem, zyski z przetworzenia biomasy na ciepło, przetworzonej na energię elektryczną lub w paliwa płynne mają się do siebie jak:

$$\text{ciepło} : \text{energia elektryczna} : \text{paliwo płynne} = 1 : 3 : 9 \quad (7)$$

Dotychczasowa cena paliw nie była czynnikiem napędowym poszukiwania nowych technologii. Obecnie, gdy sytuacja się zmieniła i znaczenie biopaliw wzrosło, można przewidzieć wzrost zainteresowania biodegradacją termiczną biomasy w kierunku pozyskiwania z niej biopaliw.

Piroliza biomasy

Pirolityczny termiczny rozkład biomasy jest złożonym procesem, w którym wzajemnie nakładają się na siebie następujące reakcje: dehydratacja (odwodnienie), izomeryzacja, aromatyzacja, zwęglenie, utlenienie i inne. Towarzyszą im reakcje wtórne, np.: termiczny rozkład wody do gazu wodnego, kraming, reakcje syntezy syngazu i kondensacji itd. Produktami w zależności od parametrów technologicznych, głównie temperatury i szybkości jej wzrostu, są: para wodna, tlenki węgla, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, smoły, polimery, wodór i węgiel.

Biokarbonizacja biomasy

Plantacje energetyczne i inne źródła biomasy muszą być usytuowane w promieniu do 100 km od energetycznego zakładu przetwórczego. Ze względu na dużą kubaturę i mały ciężar właściwy transport biomasy z dalszych odległości jest już nieopłacalny. Pewnym rozwiązaniem tej niedogodności jest przetworzenie biomasy na biokarbon, który jest czystym węglem i w którym koncentracja energii jest znacznie większa niż w biomase. Biokarbon gęstością wprawdzie nie dorównuje jeszcze węglowi kamiennemu, ale i tak zasięg opłacalnego jego transportu do elektrociepłowni mieści się w obrębie terytorium Polski.

Biokarbon, podobnie jak węgiel drzewny, otrzymuje się podczas ogrzewania biomasy bez dostępu powietrza. Proces ten można przeprowadzać w zamkniętych reaktorach z grzaniem płaszczowym:



Próby uruchomienia w Wodyniu k. Elbląga pierwszej w Polsce komercyjnej instalacji do produkcji biokarbonu zakończyły się niepowodzeniem [5]. Natomiast instalacja zrealizowana w Sędziszowie przez tych samych projektantów jest w stadium rozruchowym [6, 7]. Po uruchomieniu jej okaże się, czy zdobyte w Wodyniu doświadczenia zaowocują sukcesem.

Dodatkową zaletą biokarbonsu jako paliwa jest: możliwość jego spalania w dowolnym kotle węglowym, bez konieczności jego modernizacji, brak w nim siarki, i jest możliwość uzyskania na niego certyfikatu zielonej energii i dodatkowego zysku z handlu emisjami (ograniczenie emisji CO₂).

Instalacja do pirolitycznego recyklingu RDF-u

Przykładem pirolizy typu Flash może być instalacja becznieniowa do przetwarzania palnej frakcji odpadów RDF-u (*Refuse Derived Fuel*) [9, 10]. Z 1 kg odpadów otrzymywano ok. 0,23 kg odzyskanego drobnoziarnistego węgla o temperaturze $t = 760^{\circ}\text{C}$ oraz mieszaninę gazowych i par ciekłych węglowodorów o temperaturze $t = 510^{\circ}\text{C}$. Po szybkim schłodzeniu do ok. 80°C , aby nie dopuścić do reakcji z węglem, uzyskiwano paliwo ciekłe. Pozostały gaz po wieloetapowym oczyszczaniu był przekazywany do przemysłowego wykorzystania. Część tego gazu zwracano do procesu w celu podtrzymywania pirolizy. Efektem końcowym pirolizy RDF-u było: ok. 10% mas. wody, 20% węgla, 30% gazu i 40% paliwa ciekłego. Wydajność odzysku węgla o wartości opałowej 20,9 MJ/kg i ok. 30% zawartości popiołu wynosiła ok. 7,5% w przeliczeniu na suchą masę odpadów. Odpowiadające wartości w przypadku paliwa płynnego wynosiły: wartość opałowa - 24,4 MJ/kg, zawartość popiołu od 0,2 do 0,4% i wydajność - 22,5% mas.

Instalacja pirolityczna Pyrocycling™

Pyrocycle™ Process jest procesem pirolitycznym opracowanym przez koncern kanadyjsko-holenderski. Surowcem do przerobu jest pochodząca z tartaku kora z miękkich drzew, suszona na powietrzu. Skład kompozycji surowca w przybliżeniu to: 31% obj. jodła balsamiczna (*Abies balsamea*), 55% obj. - świerk biały (*Picea glauca*) i 14% obj. - świerk czarny (*Picea mariana*). Wilgotność surowca na wlocie do reaktora to średnio 10% mas. Przybliżona analiza produktu: 74,8% części lotnych, 22,3% węgla związanego oraz 2,9% popiołu [11].

Podsumowanie

Produktem termicznego rozkładu biomasy jest biowęgiel, biopaliwa ciekłe i palny gaz (wodny, generatorowy). Dzięki zwiększonej gęstości energii w tych przetworzonych biopaliwach ich transport, magazynowanie i dalsze przetwarzanie jest ekonomicznie i ekologicznie bardziej opłacalne niż surowej biomasy, która jest lekka i mało kaloryczna.

Zaprezentowane w niniejszym opracowaniu metody przetwarzania biomasy w energię użyteczną stanowią zaledwie niewielki wycinek z dostępnych na rynku możliwości. Celem autorów nie było jednak wyczerpanie tematu, lecz zebranie najważniejszych, zaawansowanych technicznie procesów w jednej pracy, co pomaga usystematyzować aktualną wiedzę na ten temat. Ze względów redakcyjnych nie udało się zasygnalizować tematów, takich jak: SunDiesel [21], ogniwa paliwowe (FC) [22], ORC [23] i innych.

Literatura

- [1] Faaij A.P.C.: *Bio-energy in Europe: changing technology choices*. Energy Policy, 2006, (34), 322-342.
- [2] Ballard-Tremere G.: *Opportunities for Biomass Energy Programmes - Experiences & Lessons Learned by UNDP in EU & the CIS*. Final Report 2007.

- [3] Pilawski M., Grzybek A. i Rogulska M.: *Energetyczny recykling odpadów organicznych*. Ekol. Techn., 2000, 2(44), 48-53.
- [4] Popczyk J.: Development of bioenergy sector in the light of European energy and climate policies. Oil & Fuels for Sustainable Development AUZO. Gdańsk 2008.
- [5] Lewandowski W.M., Grochal B. i Licznarski E.: Wizja lokalna instalacji do produkcji biocarbonu z biomasy w Wodni k. Elbląga, Raport wewnętrzny. Gdańsk 2007.
- [6] Gładka M. i Różycki A.: Technologia produkcji i spalania BIOwęgla® Fluid c.o Sędziszów, prezentacja, http://paluszki.dmkproject.pl/krzychu/modules/Foldery_reklamowe/Folder_FLUID_www.pdf
- [7] Instalacja do produkcji BIOwęgla® w Sędziszowie w budowie, http://www.fluid.pl/www/pl/strona_glowna_koop.html
- [8] Klass D.L.: Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals. Academic Press, San Diego 1998.
- [9] U.S. Environmental Protection Agency: San Diego County Demonstrates Pyrolysis of Solid Wastes. Report SW-80d.2. Washington, D.C. 1975.
- [10] Preston G.T.: [W:] Clean Fuels from Biomass, Sewage, Urban Refuse, and Agricultural Wastes. (F. Ekman, ed.). Institute of Gas Technology, Chicago 1976, 89.
- [11] Rabe R.C.: A Model for the Vacuum Pyrolysis of Biomass, Master of Science degree, supervisor: prof. J.H. Knoetze, Dep. of Process Engineering, The Univ. of Stellenbosh, Dec. 2005, <http://etd.sun.ac.za/jspui/bitstream/10019/270/1/Rabe.pdf>
- [12] Centrum Doskonałości CONBIOT, Termochemiczna konwersja paliw stałych, piroliza, zgazowanie, spalanie biomasy i odpadów. Materiały elektroniczne, <http://conbiot.ichpw.zabrze.pl/piroliza.htm>.
- [13] BTG Biomass Technology Group (Wlk. Brytania, Holandia, Niemcy), www.btgworld.com
- [14] Pyrovac Group Inc. (Kanada), Ecosun b.v. (Holandia), http://www.enviroaccess.ca/pages/pyrovac_fr.html
- [15] Roy C, Morin D. i Dubé F.: The biomass Pyrocycling™ process. [In:] M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater, (eds): Biomass gasification & pyrolysis: state of the art and future prospects. CPL Press, UK, 1997, 307-315.
- [16] Roy C., Blanchette D., de Caumia B., Dubé F., Pinault J., Belanger E. i Laprise P.: *Industrial Scale Demonstration of the Pyrocycling™ Process for the Conversion of Biomass to Biofuels and Chemicals*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry. [In:] S. Kyritsis, A.A.C.M. Beenackers, P. Helm, A. Grassi and D. Chiaramonti, (eds.): Proc. Conf. held in Sevilla, Spain. June 5-9, 2000. James & James (Science Publishers) Ltd., London, UK, 2001 vol. II, 1032-1035.
- [17] ENTECH Renewable Energy Technologies PTY Ltd. (Australia), <http://www.entech.net.au/>
- [18] Waste Gas Technology Ltd. (Wlk. Brytania), www.wgtuk.com
- [19] RATEch (Polska), <http://www.ratech.com.pl>
- [20] UC Prozesstechnik GmbH, Dillingen (Niemcy) www.ucgmbh.de
- [21] Wolf B.: First industrial BTL plant in Freiberg. European Bioenergy Business Forum. Brussel, 6-7 Nov. 2006.
- [22] Lens P., Westermann P., Haberbauer M. i Moreno A.: Biofuels for Fuel Cells: Renewable Energy from Biomass Fermentation. IWA 2005.
- [23] Obernberger I., Thonhofer P. i Reisenhofer E.: *Description and evaluation of the new 1,000 kWel organic rankine cycle process integrated in the biomass CHP plant in Lienz, Austria*. Euroheat and Power, 2002, 10.

MODERN METHODS OF THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION INTO GAS, LIQUID AND SOLID FUELS

Department of Chemical Apparatus and Theory of Machines, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Biomass utilization through direct- or co-combustion with coal, based on coal, hydrogen and oxygen compounds' chemical energy conversion into heat in boilers, is simultaneously the cheapest and - according to experts - economically least effective solution. In case of heat and electricity production in cogeneration process in biomass fueled heat and power stations (wood, straw, energetic plants, RDF etc.), investment costs are little higher, but considering fluidized combustion, combined heat and power (CHP) cogeneration systems, combined heating cooling and power generation (CHCP) trigeneration systems, ORC systems etc. the efficiency increases as well as the economical and ecological effects improve. Therefore, the most effective economical, and technical alike, methods of biomass conversion are: partial oxidation, gasification, thermal decomposition (pyrolysis) and biocarbonization processes. This paper includes review of present modern technologies taking advantage of these processes in gas, liquid and solid fuels production.

Keywords: biomass conversion, pyrolysis, fuels