

Julita Piskowska-Wasiak

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Warszawa

Uzdatnianie gazów pochodzenia biologicznego w celu wytwarzania biopaliw i biokomponentów

Wprowadzenie

Zgodnie z zapisami *Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniającej i w następstwie uchylającej Dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE* [5], Polska docelowo ma osiągnąć udział energii odnawialnej w ogólnym zużyciu energii brutto na poziomie 15% w roku 2020. Udział energii odnawialnej w sektorze transportu został określony na poziomie 10% w roku 2020. Warunkiem koniecznym uwzględnienia biopaliw i biopłynów w zakresie celów stawianych przez dyrektywę, czyli rozliczenia z przypisanych celów obligatoryjnych, jest spełnienie kryteriów zrównoważonego rozwoju, m.in. uzyskania minimalnych wymaganych poziomów redukcji emisji gazów cieplarnianych. Stąd, zgodnie z ostatnimi propozycjami przedstawionymi przez Komisję Europejską w dniu 17 października 2012 r. [12], należy oczekiwać ograniczenia wkładu biopaliw produkowanych z upraw żywnościowych do 5%, a nawet wykluczenia z subsydiowania po roku 2020 i skierowania wsparcia finansowego do produkcji biopaliw i biopłynów wytwarzanych z odpadów lub niejadalnych roślin.

Powyższe przesłanki mogą być spełnione w przypadku biopaliw, biopłynów i biokomponentów powstających

z biomasy poprzez etap wytwarzania gazu biologicznego (z ograniczeniem instalacji typu NaWaRo – *Nachwachsende Rohstoffe*, czyli biogazowni, w których surowcem dla procesu fermentacji są przede wszystkim rośliny jadalne, głównie kukurydza), zarówno w procesie fermentacji beztlenowej, jak i na drodze zgazowania biomasy. Gazy te zazwyczaj są nośnikami energii w procesie bezpośredniego spalania w urządzeniach grzewczych lub wytwarzania energii elektrycznej. Mogą być stosowane jako paliwo do środków transportu, ogniw paliwowych lub rozprowadzane siecią gazową. Możliwe jest także wykorzystanie ich jako surowca do wytwarzania biopaliw i biokomponentów, np. metanolu lub eteru dimetylowego (DME), poprzez otrzymanie gazu syntezowego. Wymagania co do dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń w gazie stanowiącym surowiec w tych procesach są zróżnicowane i zależą od parametrów procesów, przede wszystkim od rodzaju katalizatora. Determinuje to dobór metody oczyszczania gazu biologicznego zapewniającej uzyskanie wymaganego poziomu czystości w odniesieniu do zawartości siarkowodoru, ditlenku węgla i wody – w przypadku biogazu z fermentacji, a siarkowodoru, związków smołowych i amoniaku – w przypadku gazu ze zgazowania biomasy.

Pojęcia i definicje dotyczące procesów wytwarzania biopaliw i biokomponentów

Najnowsza definicja biomasy została zawarta w *Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z 23 kwietnia 2009 roku* [5]. Pod pojęciem biomasy (art. 2 pkt e) określono ulegające biodegradacji frakcje produktów, odpadów i pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzę-

cymi), leśnictwa i związanych z nimi działów przemysłu, w tym rybołówstwa lub akwakultury, a także ulegające biodegradacji frakcje odpadów przemysłowych i miejskich. Wspomniana dyrektywa definiuje też (art. 2 pkt i) pojęcie „biopaliwa” rozumiane jako ciekłe lub gazowe paliwa dla transportu, produkowane z biomasy oraz pojęcie „bio-

płynny” (art. 2 pkt h), czyli ciekłe paliwa dla celów energetycznych innych niż w transporcie, w tym do wytwarzania energii elektrycznej oraz energii ciepła i chłodu, produkowane z biomasy.

W polskim systemie prawnym zarówno pojęcie biomasy, jak i biopaliw ciekłych i biokomponentów zdefiniowane jest w *Ustawie z dnia 25 sierpnia 2006 roku o biokomponentach i biopaliwach ciekłych* (Dz.U. z 2006 r. nr 169, poz. 1199, tekst jednolity). W art. 2 ust. 1, pkt 2 biomasa określa się jako stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej lub leśnej oraz przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji, a w szczególności surowce rolnicze. Jest to pojęcie spójne z definicją zawartą w *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 23 lutego 2010 roku* (Dz.U. z 2010 r. nr 34, poz. 182).

Zgodnie z powołaną wyżej ustawą o biokomponentach i biopaliwach ciekłych, jako biokomponenty definiuje się bioetanol, biometanol, ester metylowy lub etylowy kwasów tłuszczowych, dimetyloeter (DME), czysty olej roślinny oraz węglowodory syntetyczne, a jako paliwa ciekłe m.in.: ester metylowy lub etylowy kwasów tłuszczowych, bioetanol, biometanol, dimetyloeter, czysty olej roślinny – stanowiące samoistne paliwa, biogaz – gaz pozyskany z biomasy, biowodór – wodór pozyskiwany z biomasy oraz biopaliwa syntetyczne – syntetyczne węglowodory lub mieszanki syntetycznych węglodorów, wytwarzane z biomasy, stanowiące samoistne paliwa.

W literaturze zazwyczaj nie różnicuje się „biopaliw” i „biopłynów”, jako biopaliwa określając paliwa powstałe z przetwórstwa biomasy – nie tylko wykorzystywane dla środków transportu, ale także dla zastosowań stacjonarnych, np. w energetyce. W artykule przedstawiono informacje dotyczące zarówno biopaliwa, jak i biopłynów według pojęć prawodawstwa unijnego.

Podział biopaliw może uwzględniać ich stan skupienia. Wyróżnia się paliwa stałe: słomę, granulaty trocinowy lub słomiany, drewno, siano i inne przetworzone odpady roślinne, paliwa ciekłe – otrzymywane w drodze fermentacji alkoholowej węglowodanów do etanolu czy estryfikacji olejów roślinnych, i paliwa gazowe – z fermentacji beztlenowej biomasy oraz z jej zgazowania. Coraz bardziej powszechny staje się podział biopaliw klasyfikujący je do poszczególnych generacji. Podział ten wynika z oceny przydatności paliw do zasilania współczesnych silników, dostępności surowców i wpływu na środowisko.

Do biopaliw pierwszej generacji zalicza się paliwa wy-

tworzane bezpośrednio lub pośrednio w procesach fermentacyjnych lub transestryfikacyjnych, takie jak:

- bioetanol ze zbóż, buraków i trzciny cukrowej otrzymywany na drodze hydrolizy i fermentacji,
- olej roślinny (PVO – *Pure Vegetable Oil*) wytłaczany na zimno lub ekstrahowany z roślin oleistych,
- biodiesel (ester metylowy oleju rzepakowego RME – *Rapeseed Methyl Esters*) otrzymywany w procesach tłoczenia na zimno lub ekstrahowany z roślin oleistych, a następnie transestryfikowany,
- estry metylowe lub etylowe olejów tłuszczowych (FAME – *Fatty Acids Methyl Esters*, FAEE – *Fatty Acids Ethyl Esters*) pozyskiwane z olejów odpadowych, a następnie transestryfikowane,
- biogaz otrzymywany na drodze fermentacji mokrej biomasy o niskiej zawartości celulozy,
- bio-ETBE (bio-eter etylo-tert-butyłowy) otrzymywany na drodze przeróbki chemicznej etanolu.

Do biopaliw drugiej generacji zalicza się:

- bioetanol drzewny wytwarzany z surowców celulozowych na drodze hydrolizy i fermentacji,
- biopaliwa syntetyczne, biodiesel FT, biometanol, mieszane alkohole wyższe, biometyloeter (bio-DME) wytwarzany w procesie zgazowania biomasy i syntezy metodą Fischera-Tropscha (BtL – *Biomass to Liquid*),
- biodiesel uwodorniony produkowany z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych metodą selektywnego uwodornienia,
- biogaz syntetyczny SNG (*Substitute Natural Gas*) wytwarzany z masy celulozowej metodą zgazowania i syntezy (także WtG – *Wastes to Gas*),
- biowodór wytwarzany z masy celulozowej metodą zgazowania i syntezy.

Jako biopaliwa trzeciej generacji, znajdujące się w fazie badań, traktuje się paliwa otrzymywane podobnymi metodami jak paliwa drugiej generacji z surowców modyfikowanych na etapie uprawy (a także z alg), np. biodiesel produkowany z alg metodą selektywnego uwodornienia lub biopaliwa syntetyczne uzyskiwane ze zgazowania biomasy alg.

Propozycja wydzielenia biopaliw czwartej generacji dotyczy paliw, do produkcji których surowcami mogą być rośliny o zwiększonej, nawet genetycznie, asymilacji CO₂ w czasie uprawy. Biopaliwa czwartej generacji powinny być wytwarzane z uwzględnieniem procesów CCS (*Carbon Capture and Storage*), czyli wychwytywania i składowania węgla. Wydzielenie tej generacji ma na celu konieczność zamknięcia bilansu CO₂ lub wyeliminowania jego oddziaływania na środowisko [2].

Inna propozycja wyodrębnienia kategorii biopaliw [13] opiera się na fakcie, że definicja biomasy uwzględnia również przynależność do tej kategorii odpadów powstających w procesach przemysłowych, a także odpadów komunalno-bytowych i dotyczy zaklasyfikowania jako osobnej kategorii biopaliw z odpadów takich jak:

- paliwo alternatywne (RDF – *Refuse Derived Fuel*) wytwarzane z odpadów komunalnych i przemysłowych przez mechaniczną przeróbkę w celu przystosowania do potrzeb instalacji energetycznych,
- biogaz pozyskiwany ze składowisk odpadów oraz z fermentacji ścieków i osadów ściekowych,

- biogaz syntezowy wytwarzany przez pirolizę odpadów i osadów ściekowych.

W artykule skoncentrowano się na gazach pochodzenia biologicznego (otrzymywanych z biomasy zdefiniowanej powyżej), które mogą być traktowane jako biopaliwo lub stanowić surowiec do dalszego przetworzenia w celu wytworzenia biopaliw lub biokomponentów, wyróżniając wśród nich biogaz otrzymywany na drodze biologicznej – fermentacji mokrej biomasy o niskiej zawartości celulozy, i gaz wytwarzany na drodze termiczno-chemicznej – zgazowania, z biomasy o dużej zawartości związków celulozy i ligniny.

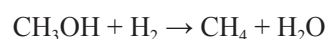
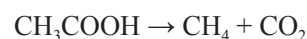
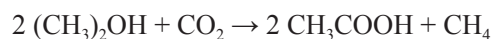
Wytwarzanie gazu biologicznego w procesie fermentacji biomasy

Biogaz otrzymywany w procesie fermentacji mokrej biomasy o niskiej zawartości celulozy traktowany jest jako paliwo pierwszej generacji. Biogaz tego rodzaju klasyfikuje się w zależności od rodzaju surowca poddawanego fermentacji jako biogaz rolniczy, z fermentacji osadów ściekowych i wysypiskowy.

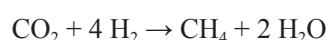
Fermentacja metanowa zachodzi w kilku etapach. Pierwszym z nich jest hydroliza, w wyniku której następuje rozkład spolimeryzowanych związków organicznych nierozpuszczalnych w wodzie do związków o prostszej budowie rozpuszczalnych w wodzie, białek do aminokwasów, tłuszczy do glicerolu i wyższych kwasów tłuszczowych, węglowodanów do cukrów prostych. W kolejnym etapie – acidogenezy, następuje rozkład produktów hydrolizy przez bakterie kwasowe do kwasów organicznych o krótkich łańcuchach, przede wszystkim do lotnych kwasów tłuszczowych (propionowy, masłowy, mrówkowy, octowy, walerianowy), niższych alkoholi (etanol, metanol), aldehydów i produktów gazowych, takich jak ditlenek węgla i wodór.

Część związków powstałych w fazie acidogenezy jest bezpośrednio wykorzystywana w fazie metanogenezy (kwas octowy, mrówkowy, metanol). Część: etanol, lotne kwasy tłuszczowe, a także częściowo CO₂ i H₂ są przetwarzane przez bakterie acetogenne w kolejnym stadium procesu (acetogenezie) do octanów.

W kolejnej fazie (metanogenezie) następuje produkcja metanu przez auto- i heterotroficzne bakterie metanowe. Około 2/3 metanu powstaje w przedstawionych reakcjach octanów lub alkoholi:



Około 1/3 metanu powstaje w reakcji redukcji ditlenku węgla wodorem:



Dla prawidłowego przebiegu etapu fermentacji metanowej istotne jest zachowanie odczynu pH w zakresie 7÷7,5. W zależności od zakresu temperatur, w których bakterie metanowe są aktywne, wyróżnia się trzy typy fermentacji: fermentacja metanowa psychrofilna – zachodzi w temperaturze otoczenia, jej czas trwania wynosi około 70÷80 dni; fermentacja metanowa mezofilna – zachodzi w temperaturze 30÷40°C, jej czas trwania wynosi około 30 dni; fermentacja metanowa termofilna – zachodzi w temperaturze powyżej 40°C, jej czas trwania wynosi 15÷20 dni.

W skład biogazu z fermentacji mokrej biomasy wchodzi przede wszystkim metan w granicach 40÷80% (w czasie ponad 30 lat badań nad składem biogazu w INiG, Oddział Warszawa, największą zawartość – ponad 80%, stwierdzono w biogazie pochodzącym z fermentacji ścieków cukrowniczych), ditlenek węgla (40÷50%), azot, tlenek węgla, wodór i tlen.

Głównymi zanieczyszczeniami są związki siarki, przede wszystkim siarkowodór, ponadto siloksany, amoniak, a w gazie wysypiskowym także chlorowcowęglowodory.

Wytwarzanie gazu biologicznego w procesie termicznego przetwarzania biomasy

Drugim rodzajem gazu biologicznego wytwarzanego z biomasy jest gaz otrzymywany na drodze termiczno-chemicznej.

Zgazowanie biomasy zawierającej znaczne ilości lignin i związków celulozowych jest uważane za naj-

bardziej zaawansowany technologicznie sposób energetycznego jej wykorzystania. Jego zaletami, w porównaniu z innymi metodami energetycznego wykorzystania biomasy, współspalania węgla z biomasą i bezpośredniego spalania biomasy w kotłach (drewna w formie zrębków, słomy w balotach, osadów ściekowych w formie granulatu, trocin w formie brykietów), są możliwości wielokierunkowego zastosowania wytworzonego gazu, niska emisja substancji szkodliwych, zwiększenie sprawności wytwarzania energii i możliwość stosowania biomasy o dużej zawartości wilgoci.

Proces zgazowania obejmuje suszenie biomasy (do zawartości wilgoci nieprzekraczającej 10÷15%), pirolizę (odgazowanie), spalanie i szereg przedstawionych dalej reakcji endo- i egzotermicznych.

Ogólnie procesy zgazowania można podzielić ze względu na typ reaktora zgazowania, skład czynnika zgazowującego, relacje cieplne w procesie zgazowania (alotermiczne, autotermiczne, ogrzewanie pośrednie i bezpośrednie). Wyróżnia się trzy główne typy generatorów: ze złożem stałym, ze złożem fluidalnym i strumieniowe.

Dobór generatora zależy od rodzaju biomasy. Dla sortymentów grubszych i biomasy drzewnej stosowane są reaktory fluidalne ze złożem stacjonarnym – do granicy mocy około 25 MW. Powyżej tej mocy i dla drobniejszych sortymentów biomasy oferowane są reaktory ze złożem fluidalnym cyrkulacyjnym.

Wybór technologii zgazowania zależy też od przewidywanego sposobu wykorzystania gazu. Przy bezpośrednim spalaniu gazu w kotłach i instalacjach technologicznych, gdy wymagania dotyczące jakości gazu i sposobu pracy generatora są najmniej restrykcyjne, stosuje się najtańsze technologie o najniższych wymaganiach dotyczących jakości biomasy, zazwyczaj z zastosowaniem reaktorów ze złożem stałym, przeciwwądowych. W przypadku zasilania otrzymanym gazem turbin gazowych stosowane są reaktory ze złożem fluidalnym bądź reaktory

strumieniowe, a w przypadku zasilania produktem gazowym silników tłokowych zazwyczaj stosowane są układy ze złożem stałym, najczęściej dolnociągowe. W przypadku, gdy zgazowanie prowadzone jest w celu wytwarzania gazu syntezowego, wykorzystuje się reaktory ze złożem fluidalnym, zapewniające odpowiednie moce, dyspozycyjność układu w czasie ponad 8000 godzin rocznie i czystość gazu.

Proces zgazowania biomasy zachodzi w wysokiej temperaturze 700÷1300°C i w przypadku niektórych metod pod bardzo wysokim ciśnieniem, nawet do 350 bar. Wpływ ciśnienia i temperatury na skład produktu procesu zgazowania można określić analizując charakter reakcji (endotermiczny czy egzotermiczny) oraz jej przebieg (zmiana objętości produktów względem substratów). Jeżeli jako podstawowe reakcje w procesie zgazowania przyjmie się:

- utlenianie: $C + O_2 = CO_2$,
 - zgazowanie parą wodną: $C + H_2O = CO + H_2$,
 - reakcję Boudouarda: $C + CO_2 = 2 CO$,
 - reakcję metanizacji: $C + 2 H_2 = CH_4$,
 - reakcję konwersji gazu wodnego: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$,
- to, ponieważ utlenianie i metanizacja są reakcjami silnie egzotermicznymi, reakcja konwersji tlenku węgla – reakcją umiarkowanie egzotermiczną, reakcja Boudouarda i zgazowania parą wodną są reakcjami endotermicznymi, wzrost temperatury procesu przesuną skład równowagowy wynikający z reakcji Boudouarda i reakcji zgazowania parą wodną w kierunku zwiększenia udziału wodoru i tlenku węgla. Wzrost ciśnienia sprzyja tworzeniu się metanu.

Jak wynika z powyższych rozważań, skład gazu ze zgazowania biomasy w zależności od surowca, rodzaju i parametrów procesu zgazowania, a przede wszystkim czynnika zgazowującego, może wahać się w bardzo szerokich granicach, co przedstawiono w tabelicy 1 [7]. Wśród zanieczyszczeń należy wymienić przede wszystkim smoły, związki siarki, azotu i chloru (H_2S , HCN , NH_3 i HCl).

Tablica 1. Skład gazu ze zgazowania biomasy w złożu fluidalnym pod ciśnieniem atmosferycznym w zależności od czynnika zgazowującego

Czynnik zgazowujący	Zakres temperatur [°C]	Skład gazu, % obj.						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊	N ₂	H ₂ O
Powietrze	780÷830	5÷16	10÷22	9÷19	2÷6	0÷3	42÷62	11÷34
Para wodna	750÷780	38÷56	17÷32	13÷17	7÷12	2	0	52÷60
Para + O ₂	785÷830	14÷32	43÷52	14÷36	6÷8	3÷4	0	38÷61

Określenie wymagań co do dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń w aspekcie przyszłego zastosowania gazu z procesu fermentacji biomasy

Jak wspomniano, biogaz pochodzący z procesu fermentacji biomasy, ze względu na miejsce wytwarzania i skład surowców, z których powstaje, można podzielić na biogaz rolniczy (z ferm hodowlanych i upraw – szczególnie kukurydzy, tj. biogazownie NaWaRo), biogaz z komunalnych i specjalistycznych oczyszczalni ścieków, np. z zakładów przemysłu spożywczego (cukrowni i papierni) oraz biogaz wysypiskowy – ze składowisk odpadów komunalnych.

Gazy, w zależności od składu surowców i warunków fermentacji, różnią się zarówno zawartością głównych składników, jak i zanieczyszczeń. Wśród nich głównymi są związki siarki, przede wszystkim siarkowodor o bardzo szerokim zakresie zawartości w gazach różnego rodzaju, jakkolwiek stwierdzono pewne ogólne prawidłowości. Najwięcej H_2S znajduje się w biogazie pochodzenia rolniczego. W biogazie z fermentacji odchodów świńskich zawartość siarkowodoru określa się w granicach $500 \div 10\,000$ ppm (średnio ok. 3000 ppm), bydłych $500 \div 8000$ ppm (średnio ok. 2500 ppm), kurzych $500 \div 10\,000$ ppm (średnio ok. 5000 ppm), z kiszonki kukurydzy w mieszaninie z gnojowicą $500 \div 1500$ ppm. Zakres zmienności siarkowodoru w biogazie z oczyszczalni ścieków komunalnych wynosi $50 \div 5000$ ppm, a ze ścieków przemysłu spożywczego $10 \div 3000$ ppm. W gazach wysypiskowych rejestruje się zdecydowanie mniejszą zawartość siarkowodoru $10 \div 400$ ppm. Z innych poza siarkowodorem związków siarki, w gazach biologicznych, zwłaszcza z odpadów zwierzęcych, stwierdza się obecność merkaptanów, ale w ilości znacząco mniejszej, średnio rzędu kilkudziesięciu ppm – maksymalnie 100 ppm (w gazach wysypiskowych poniżej 2 ppm). Oprócz związków siarki do zanieczyszczeń potencjalnie obecnych w biogazie można zaliczyć amoniak (do 0,05%), siloksany (głównie w gazie wysypiskowym i z osadów ściekowych $0 \div 150$ mg/m³) i chlorowcowęglowodory (w gazie wysypiskowym – poniżej 0,1 mg/m³).

Wymagania co do poziomu usuwania zanieczyszczeń (i ditlenku węgla jako obniżającego wartość energetyczną) z gazów biologicznych zależą od przewidywanego ich wykorzystania.

Aktualnie możliwości wykorzystania biogazu otrzymywanego w procesie fermentacji obejmują wytwarzanie energii elektrycznej w silnikach iskrowych lub turbinach, produkcję energii cieplnej w przystosowanych kotłach gazowych, produkcję energii elektrycznej i cieplnej

w jednostkach skojarzonych, produkcję energii elektrycznej w ogniach paliwowych, wprowadzanie do sieci gazowej, wykorzystanie jako paliwa do silników pojazdów i wykorzystanie w procesach technologicznych poprzez wytworzenie gazu syntezowego.

Przedstawione powyżej opcje są wdrożone w praktyce w bardzo różnym stopniu: produkcja energii cieplnej w kotłach, wytwarzanie energii elektrycznej w silnikach, wykorzystanie biogazu w jednostkach skojarzonych są powszechnie stosowane, również w Polsce. Wprowadzanie do sieci gazowej, wykorzystanie jako paliwa do silników pojazdów lub do procesów technologicznych w Polsce nie jest realizowane, natomiast ma miejsce w innych krajach, np. Szwajcarii, Szwecji czy USA. Zasilanie biogazem ogniów paliwowych jest elementem kilku programów badawczych, realizowanych zarówno w Unii Europejskiej, jak i Stanach Zjednoczonych i Japonii.

Energię cieplną z biogazu wytwarza się tam, gdzie możliwe jest jej wykorzystanie na miejscu (w oczyszczalniach ścieków i biogazowniach rolniczych). Tu pracuje też przeważająca część instalacji kogeneracyjnych. Na składowiskach śmieci, ze względu na wysokie straty ciepła przy jego przesyłce do odbiorców zlokalizowanych w dużej odległości od wysypisk, wytwarza się energię elektryczną. Ze względu na system mechanizmów wsparcia najbardziej prawdopodobny jest rozwój technologii uzdatniania biogazu do biometanu w przypadku biogazu rolniczego.

Obecność związków siarki, głównie w postaci siarkowodoru w biogazie, stwarza istotne zagrożenia dla eksploatowanych urządzeń. Powstały w reakcji z tlenem i parą wodną kwas siarkowy działa niszcząco na części urządzeń. Przy zastosowaniu do spalania w silnikach usunięcie siarkowodoru ma na celu wydłużenie czasu eksploatacji silników i wymienników ciepła oraz skrócenie czasu konserwacji i wymiany oleju, a przy zastosowaniu katalizatora – uniknięcie spadku aktywności albo zatrucia katalizatora. Niekorzystny wpływ siarkowodoru nasila się przy częstych uruchomieniach, krótkich czasach przebiegu, niskich temperaturach operacyjnych (startu i zatrzymania) i stosowaniu wody jako czynnika chłodniczego.

Producenci urządzeń zasilanych biogazem podają różne wymagania co do poziomu siarkowodoru. Do 2005 roku, według specyfikacji dla silników Jenbacher i Klockner-Humboldt-Deutz, dopuszczano zawartość siarki całkowitej 2300 mg/m³ i siarkowodoru 0,15% obj. Obecnie,

uwzględniając, że wpływ substancji śladowych jest w zasadzie proporcjonalny do ich ilości wprowadzonej do silnika przez cały okres eksploatacji, stwierdzono, że zawartość zanieczyszczeń w gazie nie jest reprezentatywnym miernikiem zagrożenia silnika. Aby porównać ze sobą różne gazy, wartości stężeń substancji śladowych muszą być odniesione do określonej energii wewnętrznej paliwa. Według *Instrukcji technicznej nr: 1000 – 0300 GE Jenbacher*, sumaryczna zawartość siarki powinna być mniejsza niż 700 mg/10 kWh dla silników bez katalizatora, mniejsza niż 2000 mg/10 kWh dla silników bez katalizatora z ograniczoną gwarancją, mniejsza niż 200 mg/10 kWh dla silników z katalizatorem i mniejsza niż 500 mg/10 kWh dla silników z katalizatorem z ograniczoną gwarancją. Dla biogazu o zawartości metanu 60% oznacza to dopuszczalną zawartość siarki równą 420 mg/m³ dla silnika bez katalizatora, w pozostałych przypadkach są to odpowiednio wartości: 1200 mg/m³, 120 mg/m³, 300 mg/m³.

Dopuszczalna ilość siarki w paliwie zalecana przez firmę Viessmann, której agregaty kogeneracyjne Vitobloc typ szeregu FG przystosowane specjalnie do wykorzystywania biogazów są szeroko stosowane (również w Polsce), określana jest na poziomie 120 mg/m³. Producenci palników kotłowych dopuszczają zazwyczaj zawartość siarkowodoru < 500 ppm, jakkolwiek są też bardziej łagodne wymagania (Weishaupt 0,1% obj.).

Do zasilania ogniw paliwowych możliwe jest użycie biogazu z dużą zawartością ditlenku węgla, jak również bio-SNG. Wśród typów ogniw paliwowych za najbardziej predestynowane do zasilania biogazem bez usuwania ditlenku węgla i ze względu na tolerowanie obecności amoniaku uznaje się ogniwa węglanowe MCFC i tlenkowe SOFC. Nie ma wątpliwości, że dopuszczalne stężenia siarkowodoru są bardzo małe, jakkolwiek nie do końca sprecyzowane są dokładne wielkości. Najbardziej rozpowszechnione jest stwierdzenie, że w przypadku MCFC dopuszczalny poziom siarki kształtuje się poniżej 0,5 ppm, a w przypadku SOFC 1 ppm, ale w znaczący sposób jest to związane z temperaturą pracy ogniwa [6].

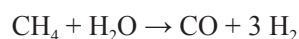
Kolejne możliwości wykorzystania biogazu z fermentacji biomasy związane są z jego uzdatnieniem do postaci tzw. bio-SNG. Jako bio-SNG określa się biogaz pozbawiony znacznej części ditlenku węgla, uzdatniony do parametrów gazu wysokometanowego. Wymagania te dotyczą gazu przewidzianego do wprowadzania do sieci ze względu na obowiązujące przepisy lub do zasilania silników pojazdów ze względu na konieczność ograniczenia balastu energetycznego. Zawartość siarkowodoru w gazie sieciowym zgodnie z Polskimi Normami: PN-C-04752:2011

Jakość gazu w sieci przesyłowej i PN-C-04753:2011 Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci rozdzielczej oraz Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego jest ograniczona do 7 mg/m³, (5 ppm) jakkolwiek w Polsce nie ma jeszcze wdrożeń wykorzystujących biogaz jako gaz sieciowy. Aktem prawnym regulującym dopuszczalną zawartość siarkowodoru w biogazie rozprowadzanym siecią na poziomie 7 mg/m³, siarki merkaptanowej na poziomie 16 mg/m³, a siarki całkowitej na poziomie 40 mg/m³ jest *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 24 sierpnia 2011 roku w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku potwierdzania danych dotyczących wytwarzanego biogazu rolniczego wprowadzonego do sieci dystrybucyjnej gazowej*. Parametry jakościowe biogazu określone w powyższym rozporządzeniu dotyczą tylko biogazu rolniczego zdefiniowanego w znowelizowanej ustawie *Prawo Energetyczne*, która nie obejmuje biogazu z oczyszczalni ścieków i składowisk odpadów komunalnych. W tym przypadku, według powołanego rozporządzenia, przy wprowadzaniu biogazu rolniczego do sieci, którą transportowany jest gaz ziemny wysokometanowy grupy E, ciepło spalania powinno wynosić nie mniej niż 34 MJ/m³, gaz ziemny zaazotowany grupy Lw – nie mniej niż 30 MJ/m³, gaz ziemny zaazotowany grupy Ls – nie mniej niż 26 MJ/m³, gaz ziemny zaazotowany grupy Ln – nie mniej niż 22 MJ/m³, a gaz ziemny zaazotowany grupy Lm – nie mniej niż 18 MJ/m³ w warunkach odniesienia, tj. pod ciśnieniem 101,325 kPa, w temperaturze 298,15 K. Ze względu na obecność metanu jako jedynego węglowodoru palnego w biogazie z fermentacji biomasy i brak innych składników palnych, poza ewentualną śladową zawartością wodoru, oznacza to konieczność utrzymania zawartości metanu na poziomie minimalnym około 87% w biogazie wprowadzanym do sieci transportującej gaz ziemny wysokometanowy grupy E. W tym przypadku niezbędne jest uwzględnienie operacji usuwania ditlenku węgla. Do usuwania ditlenku węgla dostępne są komercyjne rozwiązania, a ich wybór zależy od ciśnienia cząstkowego CO₂ i wydajności instalacji. W zależności od ilości gazu stosowane są następujące metody: wymywanie wodą lub innymi rozpuszczalnikami (absorpcja fizyczna i chemiczna), adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) lub procesy membranowe.

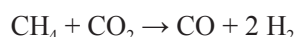
Biogaz z procesów fermentacyjnych może też być wykorzystany jako surowiec do wytwarzania gazu syntezowego w procesie reformingu parą wodną. Powstały gaz syntezowy może być użyty do produkcji wielu związków chemicznych, analogicznie jak gaz syntezowy z re-

formingu gazu ziemnego. Z uwagi na zastosowania katalizatorów w procesie reformingu i kolejnych procesach syntezy, konieczne jest głębokie usunięcie zanieczyszczeń, przede wszystkim siarkowodoru do poziomu około 0,5 ppm. Szczególnie interesujące jest zastosowanie gazu biologicznego z procesów fermentacji biomasy do produkcji metanolu, ze względu na fakt obecności ditlenku węgla, który w tym przypadku nie jest energetycznym balastem, ale wartościowym surowcem.

Produkcja metanolu z biogazu obejmuje produkcję gazu syntezowego, produkcję surowego metanolu i oczyszczanie metanolu. Surowy substrat jest najpierw odsiarczany, potem, w dwóch połączonych szeregowo reaktorach następuje produkcja gazu syntezowego z biogazu i pary wodnej (temperatura 750÷900°C, ciśnienie 2÷4 MPa) z użyciem katalizatora niklowego:

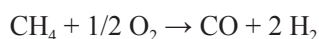


$$\Delta H^{298} = 206,08 \text{ kJ/mol}$$



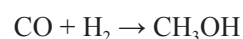
$$\Delta H^{298} = 247 \text{ kJ/mol}$$

Powyższe endotermiczne reakcje nie przebiegają ze 100% wydajnością, dlatego w drugim reaktorze, w obecności tlenu, przebiega silnie egzotermiczna reakcja katalityczna:

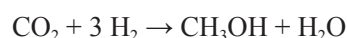


Gorący gaz z tego procesu ogrzewa rury z katalizatorem w pierwszym reaktorze, dzięki czemu dwustopniowy proces konwersji przebiega autotermicznie, powodując obniżenie kosztów wytwarzania metanolu.

Syntezę metanolu opisują reakcje:



$$\Delta H^{298} = -90,77 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^{298} = -49,58 \text{ kJ/mol}$$

Proces prowadzony jest z użyciem katalizatora Cu-ZnO/Al₂O₃, pod ciśnieniem 7÷10 MPa, w temperaturze 230÷270°C. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji, prowadzenie procesu w reaktorach ze stacjonarnym złożem reaktora stwarza trudności z odprowadzaniem ciepła reakcji. Poprawę warunków cieplnych i zapewnienie izotermicznych warunków syntezy można uzyskać poprzez zastosowanie trójfazowego reaktora z drobnomielonym katalizatorem zawieszonym w węglowodorach parafinowych lub nasyconych alkoholach tłuszczowych. Dla tego procesu opracowano specjalnie skład katalizatora syntezy metanolu Cu/ZnO/Mn₂O₃. Uzyskany surowy metanol poddaje się rektyfikacji. Przetwarzanie zawartego w biogazie ditlenku węgla wraz z metanem na gaz syntezowy powoduje, że proces jest konkurencyjny w porównaniu z wytwarzaniem metanolu z gazu ziemnego. Możliwa jest dalsza przeróbka metanolu z biogazu, np. w kierunku otrzymania DME w procesie odwadniania (dehydratacji).

Gaz syntezowy z biogazu pofermentacyjnego po uzdatnieniu może być surowcem do wszystkich procesów chemicznych, w których stosuje się gaz syntezowy z reformingu gazu ziemnego. O wdrożeniu tego typu rozwiązań decyduje ich opłacalność. Za najbardziej perspektywiczne uznaje się wykorzystanie do produkcji metanolu biogazu z fermentacji biodegradowalnych frakcji odpadów komunalnych, realizowane już na skalę przemysłową w Stanach Zjednoczonych.

Określenie wymagań co do dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń w aspekcie przyszłego zastosowania gazu z procesu zgazowania biomasy

W gazie ze zgazowania biomasy podstawowymi zanieczyszczeniami są: smoły, których zakres zawartości wynosi 1÷150 mg/m³, amoniak 1000÷14 000 ppm i siarkowódór 20÷200 ppm [9]. Oczyszczanie gazu ze zgazowania biomasy koncentruje się przede wszystkim na usuwaniu smoły i amoniaku. Innym zanieczyszczeniom (siarka, związki chloru) poświęca się mniej uwagi, ze względu na ich mniejszą zawartość w gazie, choć zawartość ta w zależności od rodzaju biomasy zmienia się w szerokich granicach (np. typowe stężenie H₂S w gazie ze zgazowania biomasy określa się jako 20÷200 ppm, ale przy zgazowaniu torfu może sięgać 500 ppm, a stężenie HCl wynoszące 20 ppm przy zgazowaniu suchego drewna w cyrkulu-

jącym złożu fluidalnym może sięgać 200 ppm, gdy surowiec stanowi drewno rozbiórkowe). Dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń w gazie ze zgazowania biomasy zależy od jego przewidywanego wykorzystania.

Obecnie głównym zastosowaniem gazu wytwarzanego w procesie zgazowania biomasy jest zasilanie kotłów gazowych lub układów kogeneracyjnych z silnikami tłokowymi, prowadzone są także badania nad spalaniem tego rodzaju gazu w turbinach gazowych.

W tym przypadku, wśród zanieczyszczeń największy problem stanowią smoły, których kondensaty są przyczyną blokowania przewodów oraz uszkodzeń silników i turbin. Związki azotu, siarki i chloru (jak NH₃, HCN, H₂S i HCl)

mają działanie korozyjne, a emisja NO_x i SO_2 może przekraczać dopuszczalne przepisami wartości.

Wymagania producentów silników tłokowych w zakresie zanieczyszczeń innych niż smoły i cząstki stałe określone są następująco [8]: związki siarki (w przeliczeniu na H_2S): mniej niż $2000\div 2200 \text{ mg/m}^3$, amoniak: mniej niż $50\div 100 \text{ mg/m}^3$, związki krzemu (siloksany): mniej niż $10\div 50 \text{ mg/m}^3$ (tworzenie się osadów w układzie przepływowym silnika), związki chloru i fluoru: mniej niż $100\div 400 \text{ mg/m}^3$ (zmniejszenie się właściwości smarnych oleju silnikowego).

Dopuszczalny poziom zanieczyszczeń w gazie ze zgazowania biomasy, który ma być surowcem do wytwarzania bio-SNG, wynika z wymagań koniecznych do przeprowadzenia w tym celu procesów. Wytwarzanie bio-SNG z surowego gazu syntezowego, będącego produktem zgazowania biomasy, obejmuje etap oczyszczania, regulacji składu i metanizacji. Pożądany stosunek wodoru do tlenu węgla w gazie syntezowym, wynikający ze stechiometrii reakcji metanizacji, wynosi 3:1. Stosunek H_2/CO w gazie ze zgazowania biomasy jest zazwyczaj mniejszy. Chociaż typowe katalizatory metanizacji oparte na niklu wykazują także pewną aktywność w reakcji konwersji CO parą wodną, co produkuje *in-situ* dodatkowy wodor z pary w gazie, preferuje się dodanie etapu konwersji tlenu węgla parą wodną przed reaktorem metanizacji. Dodatek pary powoduje poprawę stosunku H_2/CO i zapobiega tworzeniu się osadów węglowych.

Metanizacja jest procesem prowadzonym z zastosowaniem katalizatora opracowanego na bazie niklu, w którym następuje konwersja gazu syntezowego do metanu. Dobór katalizatora umożliwia przekształcenie w metan innych składników gazu (głównie składającego się z tlenu węgla i wodoru), takich jak etylen i BTX (benzen, toluen, ksylen). Głównymi reakcjami zachodzącymi w procesie metanizacji są:



Jak wynika z wartości ciepła reakcji podanych powyżej, proces metanizacji jest silnie egzotermiczny, dlatego istotnym problemem jest efektywne odprowadzenie ciepła z reaktora. Przewaga metanizacji gazu syntezowego z biomasy nad metanizacją gazu syntezowego z węgla wynika z tego, że w procesach zgazowania niskotemperaturowego zwiększona zawartość metanu w gazie może pochodzić już z procesu zgazowania. Wydajność konwersji gazu syntezowego do metanu zależy od temperatury i ciśnienia procesu. W niskich temperaturach głównymi pro-

duktami są metan i ditlenek węgla, podczas gdy wyższe temperatury sprzyjają powstawaniu wodoru i tlenu węgla. Przebieg reakcji pod wyższym ciśnieniem prowadzi do wzrostu zawartości metanu w produkcie. Optymalny zakres temperatur reakcji metanizacji to $200\div 350^\circ\text{C}$. Nie zaleca się prowadzenia procesu w temperaturze poniżej 200°C , ze względu na możliwe uszkodzenie katalizatora, zwłaszcza w przypadku katalizatorów niklowych, na skutek tworzenia karbonylków z powodu wysokiego stężenia CO w gazie syntezowym.

W praktyce osiągnięcie niskich temperatur (poniżej 300°C) jest bardzo trudne z uwagi na silnie egzotermiczny charakter reakcji. Z tego względu istotny jest dobór reaktora, który umożliwiłoby dobre warunki wymiany ciepła, intensyfikację procesu i redukcję kosztów.

Jako aktywne składniki katalizatorów metanizacji stosowane są pierwiastki grupy VIII oraz srebro i molibden. Ich aktywność maleje w następującej kolejności: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$. Według selektywności wobec metanu można je uszeregować jako $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru}$, a według ceny za kg uporządkować następująco: $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$. Najlepszy kompromis między aktywnością, selektywnością i ceną osiąga się przy zastosowaniu niklu, stosowanie katalizatorów opartych na niklu oznacza jednak wysokie wymagania co do czystości gazu syntezowego (zwłaszcza braku związków chlorowców i związków siarki) i stwarza niebezpieczeństwo tworzenia karbonylków niklu w temperaturze poniżej 250°C .

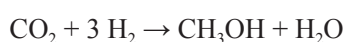
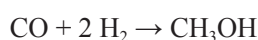
Aby gaz po procesie metanizacji spełniał wymagania dla bio-SNG, przed skierowaniem do sieci musi zostać uzdatniony do parametrów gazu sieciowego, czyli spełnić wymagania jakościowe dotyczące przede wszystkim właściwości kalorycznych gazu, zawartości siarkowodoru, tlenu i punktu rosy. Wybór metody usuwania ditlenku węgla spośród rozwiązań przedstawionych przy omawianiu podnoszenia wartości kalorycznej biogazu z procesów fermentacji biomasy zależy od zawartości CO_2 i wydajności instalacji.

Gaz ze zgazowania biomasy może być też źródłem biowodoru, wykorzystywanego jako nośnik energii lub surowiec w procesach chemicznych. Biowodor powstaje w wyniku zgazowania biomasy parą wodną lub jej mieszaniem z tlenem; możliwe jest też otrzymanie biowodoru poprzez pirolizę biomasy (proces termiczny w temperaturze $250\div 650^\circ\text{C}$ bez udziału czynnika utleniającego) i reforming węgłowodórów (frakcja biooleju) oraz przez połączenie zgazowania biomasy i reformingu gazu surowego z pirolizy. W reformingu oleju z pirolizy drewna w temperaturze 800°C i przy użyciu katalizatora CeZrO_2 z do-

datkiem Pt, Rt można uzyskać gaz zawierający do 70% wodoru. Inne metody otrzymania gazu o dużej zawartości wodoru to metoda BCL/FERCO łącząca zgazowanie fluidalne z reformingiem parowym lub IGT – zgazowanie tlenem z reformingiem [11].

Wśród biopaliw i biokomponentów, które mogą być wytwarzane z gazu syntezowego ze zgazowania biomasy, jako najbardziej istotne można wyróżnić: biometanol, bio-DME i paliwa ciekłe z syntezy Fischera-Tropscha.

Synteza metanolu z gazu syntezowego zawierającego tlenek węgla i wodór zachodzi zgodnie z niżej przedstawionymi reakcjami:

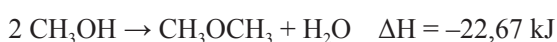


Warunki procesu syntezy metanolu omówiono przedstawiając proces otrzymywania metanolu z biogazu z fermentacji biomasy. Synteza metanolu zachodzi w temperaturze 250÷280°C, w zakresie ciśnień 5÷10 MPa, przy użyciu katalizatora na bazie metali Cu/Zn/Al. Metanol może być bezpośrednio stosowany jako paliwo napędowe, dodatek do benzyny (w postaci MTBE, czyli eteru metylo-tetr-butylowego), wykorzystywany w ogniach paliwowych, może też służyć do produkcji wodoru dla ogni paliwowych (reforming do wodoru może zachodzić bezpośrednio w ogniwie DMFC).

Dotychczas stosowaną metodą otrzymywania eteru dimetylowego było odwodnienie metanolu na katalizatorze $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{zeolit}/\text{HPA}$, o czym wspomniano już przy omawianiu wytwarzania metanolu z gazu syntezowego powstałego w reakcji reformingu biogazu, według reakcji:



Nowe katalizatory pozwalają na syntezę DME bezpośrednio z gazu syntezowego. Synteza DME zachodzi poprzez trzy odwracalne reakcje: konwersję gazu syntezowego do metanolu, dehydratację metanolu do DME oraz konwersję tlenku węgla parą wodną do wodoru. Dzięki zastosowaniu hybrydowych katalizatorów (jednego do syntezy metanolu i drugiego do dehydratacji) możliwe jest odwadnianie alkoholu powstającego *in-situ* z gazu syntezowego:

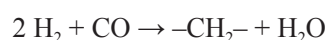


Bezpośrednia synteza DME przebiega w temperaturze ok. 260÷350°C, pod ciśnieniem 5÷7 MPa i wymaga efektywnego odbioru ciepła oraz kontroli temperatury w celu zapobieżenia dezaktywacji katalizatora, dlatego proces ten prowadzi się w reaktorach o wysokich współczynnikach wymiany masy i ciepła (reaktory ze złożem fluidalnym, wielostopniowe ze złożem stałym). DME jest stosowany jako paliwo do bezpośredniego spalania, a także jako substrat do reformingu (otrzymywanie wodoru w ogniach paliwowych i substytut gazu syntezowego). Zastosowanie bio-DME uważane jest za obiecującą alternatywę dla konwencjonalnego oleju napędowego do samochodów ciężarowych. Obecnie realizowany jest projekt BIODME finansowany ze środków Szwedzkiej Agencji Energii i 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej, którego partnerami są Chemrec (USA), Haldor Topsoe (Dania), Volvo Trucks, Total, Preem oraz Energy Technology Center. W ramach projektu badane są możliwości stosowania bio-DME jako paliwa samochodowego w pojazdach Volvo Trucks, przystosowanych do zasilania tym paliwem i stworzenia całego łańcucha logistycznego obejmującego produkcję i dystrybucję bio-DME.

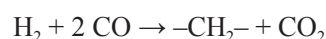
Proces Fischera-Tropscha służy do otrzymywania węglowodorów alifatycznych oraz związków tlenowych, takich jak: alkohole alifatyczne, aldehydy i ketony. Do otrzymywania węglowodorowych frakcji paliwowych z gazu syntezowego stosuje się procesy przebiegające pod umiarkowanym ciśnieniem. Produktami są węglowodory o długim, nierozgałęzionym łańcuchu, pozbawione związków aromatycznych.

Proces ten przebiega w dwóch wariantach:

- proces prowadzi się ze stechiometrycznym nadmiarem wodoru z zastosowaniem katalizatora kobaltowego. Produktami są węglowodory i para wodna:



- proces prowadzi się ze stechiometrycznym nadmiarem tlenku węgla z zastosowaniem katalizatora żelazowego. Produktami są węglowodory i dwutlenek węgla:



Reakcja między reagentami może być zapisana w postaci:



Gdy stosunek reagentów wynosi $n = 2m + 2$, produktem syntezy są niemal w 100% parafiny, a gdy $n = 2m$ powstają głównie olefiny.

Dobór różnych warunków pracy, w tym typu reaktora i katalizatora, umożliwi produkcję różnego rodzaju paliw – benzyn i ich komponentów, oleju napędowego i wosków.

Metody oczyszczania i uzdatniania biogazu z fermentacji biomasy

Głównym wyzwaniem w zakresie oczyszczania biogazu z fermentacji biomasy jest usunięcie siarkowodoru. W przypadku biogazu z fermentacji osadów ściekowych pewne problemy mogą wynikać z obecności siloksanów, a w przypadku gazu wysypiskowego – z obecności chlorowcówęglowodorów. Wybór metody usuwania siarkowodoru zależy od jego zawartości początkowej, przedstawionego wcześniej koniecznego stopnia jego oczyszczenia, zależnego do przewidywanego zastosowania i wielkości strumienia gazu.

W przypadku instalacji o średnich wydajnościach – do których należy zdecydowana większość instalacji wytwarzających biogaz, zwłaszcza biogazowni rolniczych, i perspektywnego zastosowania biogazu niewymagającego głębokiego oczyszczenia – alternatywą dla procesów chemicznych mogą być procesy mikrobiologiczne realizowane w układzie wewnętrznym lub zewnętrznym w stosunku do komory fermentacyjnej. Odsiarczanie biologiczne wewnętrzne nie zapewnia wysokiego poziomu odsiarczania (według różnych źródeł od 50% do około 90%, co dla typowych gazów biologicznych z oczyszczalni ścieków hodowlanych lub komunalnych o zawartości siarkowodoru

2000÷3000 ppm oznacza stężenie 200÷300 ppm i wyższe w gazie oczyszczonym), ale jest procesem tanim w eksploatacji, o niewielkich kosztach inwestycyjnych. Stopień usunięcia związków siarki w układzie zewnętrznym, zależnie od prowadzonych procesów, sięga 95% i więcej (co dla wyżej podanego stężenia siarkowodoru w gazie wlotowym oznacza stężenie ok. 100 ppm i mniejsze), jednak koszty zarówno inwestycyjne, jak i eksploatacyjne są zdecydowanie wyższe niż w przypadku biologicznego odsiarczania wewnętrznego. Z powyższych względów, metody biologiczne, zwłaszcza niekosztowne metody wewnętrznego odsiarczania, są predestynowane do stosowania w biogazowniach rolnych, gdzie opłacalność wykorzystania odpadowego biogazu ma istotne znaczenie. W przypadku, gdy konieczne jest bardzo głębokie odsiarczenie biogazu, np. przy wprowadzaniu do sieci lub zasilaniu ogniw paliwowych, metody biologiczne mogą stanowić etap wstępny.

Inne metody usuwania związków siarki z gazu z fermentacji biomasy obejmują procesy absorpcyjne (woda, chlorki żelaza, aminy, procesy redox) i adsorpcyjne (węgiel aktywny, tlenek cynku, sita molekularne, glinokrzemiany).

Metody oczyszczania i uzdatniania gazu ze zgazowania biomasy

W procesach oczyszczania gazu ze zgazowania biomasy zawartość obecnych w nim zanieczyszczeń musi być zmniejszona do poziomów zapewniających spełnienie wymogów ochrony środowiska i dopuszczalnych w przypadku jego ostatecznego zastosowania (tablica 2) [9].

Tablica 2. Dopuszczalny poziom zanieczyszczeń w gazie ze zgazowania biomasy w zależności od przewidywanego sposobu jego zastosowania

Proces	Zanieczyszczenie	Poziom
Układy z wewnętrznym spalaniem	smoły	10÷50 mg/m ³
PEM ogniwa paliwowe	CO H ₂ S	< 10 ppm < 1 ppm
Procesy syntezy	smoły	< 0,1 mg/m ³
	CH ₄	< 3%
	NH ₃	10 ppm
	HCN	0,01 ppm
	siarka całkowita	0,5 ppm
	chlorki	0,001 ppm
SNG	H ₂ S	< 5 ppm

Wśród procesów oczyszczania gazu ze zgazowania biomasy można wyróżnić oczyszczanie mechaniczne (cyklony, filtry), oczyszczanie fizyczne (kolumny natryskowe) i oczyszczanie chemiczne (np. katalityczne selektywne utlenianie lub katalityczna konwersja smoły).

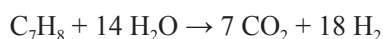
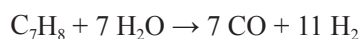
Aby zminimalizować zawartość zanieczyszczeń w wytwarzanym w procesie zgazowania gazie syntezowym, stosuje się uzdatnianie wstępne – polegające na optymalizacji właściwości biomasy zasilającej, doborze najkorzystniejszego typu generatora i parametrów procesu, oraz uzdatnianie końcowe – obejmujące usuwanie produktów ubocznych w układzie oczyszczania strumienia gazu wlotowego, opartym na metodach fizycznych (skrubery, filtry) i metodach katalitycznych.

Metody fizyczne są kosztowne, a usunięte z zastosowaniem tych metod zanieczyszczenia zostają przeniesione i skumulowane w fazie ciekłej lub stałej, co stwarza zagrożenie dla środowiska. Zdecydowanie bardziej wydajne i nieobciążające środowisko są metody katalityczne, umożliwiające przekształcenie niepożądanych składników gazu w składniki, które zwiększają wartość energetyczną i chemiczną gazu. Dotyczy to przede wszystkim

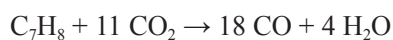
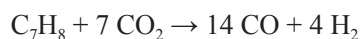
metod katalitycznych zapewniających usuwanie związków smołowych i amoniaku.

W skład smoły wchodzi węglowodory, przede wszystkim aromatyczne, pochodzące z rozkładu termicznego i częściowego spalania materiału organicznego. Związki smołowe ulegają rozkładowi do lekkich węglowodorów w procesie krakingu lub hydrokrakingu, bądź też konwertują do CO i H₂ w reakcjach reformingu suchego lub z użyciem pary wodnej. Na przykładzie toluenu jako składnika związków smołowych poniżej przedstawiono zachodzące reakcje:

- reakcje reformingu z parą wodną:



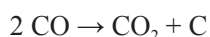
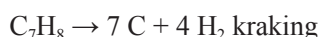
- reakcje reformingu suchego:



- hydrokraking:



Ze względu na powstający w reakcji metan, hydrokraking może być zarówno bardzo pożądaną, jak też niepożądaną reakcją – w zależności od dalszego kierunku przetwarzania gazu syntezowego (bardzo pożądaną w przypadku SNG lub bezpośredniego wykorzystania energetycznego, niepożądaną np. w przypadku procesów syntezy metanolu). Może również zachodzić reakcja konwersji gazu wodnego, zwiększając stężenie wodoru kosztem CO.



$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ reakcja konwersji gazu wodnego

Katalizatory powyższych reakcji powinny charakteryzować się zdolnością do wydajnego konwertowania związków smołowych w produkty gazowe zawierające H₂, CO, CO₂ i H₂O, w temperaturach 600÷800°C, pod niskim ciśnieniem (lub w wyższych temperaturach w reaktorach ciśnieniowych), odpornością na dezaktywację i zatrucie przez zawarte w gazie związki siarki oraz odpornością na ścieranie mechaniczne. Typowym procesem współbieżnym z krakingiem jest odkładanie się węgla, co grozi dezaktywacją katalizatora, w związku z czym konieczne jest prowadzenie procesu konwersji smoły w sposób umożliwiający kontrolowanie akumulacji materiału węglowego na powierzchni katalizatora.

Takie cechy posiadają kwaśne związki w postaci stałej, np.: tlenek glinu, krzemionka amorficzna, zeolity, he-

teropolikwasy i siarczanowane tlenki metalu. Wśród tej kategorii katalizatorów najczęściej stosowane są kwaśne zeolity. Ich modyfikacja zdyspergowanymi metalami prowadzi do otrzymania katalizatorów efektywnych w reakcji uwodornienia i przzerwiania pierścienia węglowodorów aromatycznych.

Oprócz katalizatorów kwaśnych, w procesach krakingu smoły stosowane są katalizatory zasadowe. Do nich należą tlenki metali ziem alkalicznych, zeolity alkaliczne jonowymiennie i zeolity z wprowadzonymi jonami alkalicznymi, jony metali alkalicznych osadzone na krzemianach i glinokrzemianach oraz minerały glinowe, w szczególności CaO i MgO.

Badano możliwość zastosowania do katalitycznego usuwania smoły katalizatorów z dodatkami o silnych właściwościach redox, np. testowano katalizatory z dodatkiem Co/MgO jako substytutu niklu w reformingu naftalenu parą wodną. Wyniki wykazały, że konwersja naftalenu do produktów gazowych i stosunek H₂/CO w wychodzącym gazie są wyższe w przypadku katalizatorów z dodatkiem kobaltu niż z dodatkiem niklu. Również w przypadku zastosowania katalizatorów Rh/CeO₂/SiO₂ w procesie zgazowania celulozy parą wodną lub mieszaniną pary wodnej z powietrzem w temperaturach poniżej 600°C, stwierdzono dużą efektywność, mniejsze odkładanie osadów węglowych i dłuższą żywotność niż w przypadku katalizatora niklowego. Stwierdzono także, że szybkość chemisorpcji H₂S na katalizatorze Rh/CeO₂/SiO₂ jest zdecydowanie niższa niż na katalizatorze Ni/Al₂O₃ i stosowane do rozkładu smół w gazie generatorowym katalizatory Rh/CeO₂/SiO₂ są zdolne katalizować zgazowanie smół nawet w obecności 180 ppm H₂S.

W celu zapobiegania dezaktywacji katalizatorów przez akumulację osadów węglowych stosuje się domieszki katalizatora ułatwiające zgazowanie osadów węglowych, np. stosowanie tlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych dla katalizatora niklowego. Możliwe jest wprowadzanie do katalizatora związków, które zapobiegają powstawaniu osadu na jego powierzchni; przykładem może być stosowanie katalizatora Ni/MgAl₂O₄ domieszkowanego Cr₂O₃ i La₂O₃ [1], który wykazywał bardzo małą akumulację węgla i bardzo niski stopień dezaktywacji.

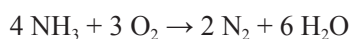
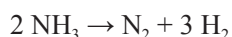
Do innych metod usuwania związków smołowych zalicza się kraking termiczny, kraking plazmowy i wymywanie w rozpuszczalnikach olejowych.

Metody katalityczne usuwania związków smoły są jedynymi metodami zapewniającymi osiągnięcie poziomu związków smołowych wymaganego przy zastosowaniu gazu ze zgazowania biomasy jako surowca w procesach

syntezy. Przy planowanym zastosowaniu gazu ze zgazowania do bezpośredniego spalania w urządzeniach grzewczych, ewentualnie do zasilania silników tłokowych, dla optymalizacji kosztów, nie dążąc za wszelką cenę do minimalizacji zawartości smoły, należy koncentrować się na zapewnieniu niskiego jej poziomu, który oznaczałby wyeliminowanie problemów związanych z jej obecnością w gazie (wymiany części aparaturowych). W tym przypadku pożądanym poziomem usunięcia związków smołowych można osiągnąć w procesie wymywania, np. we frakcjach olejowych (przykładowa technologia OLGA (*Oil-based GAs washer*)) [16].

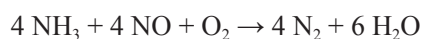
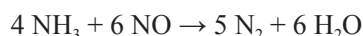
Kolejnym zanieczyszczeniem, którego najbardziej efektywne usunięcie z gazu ze zgazowania biomasy można osiągnąć przez procesy katalityczne, jest amoniak. Stężenie związków azotu, przede wszystkim amoniaku, a także HCN, HNCO i tlenków azotu w gazie generatorowym, waha się od kilkuset ppm do 2% – w zależności od zawartości azotu w biomacie, temperatury zgazowania i innych parametrów procesu. Obecność związków azotu jest niepożądana ze względu na dezaktywację katalizatorów i powstawanie NO_x w procesach spalania.

Dla usuwania amoniaku z produktów zgazowania biomasy stosowane są dwie metody katalityczne: rozkład i selektywne utlenianie, opisane reakcjami:



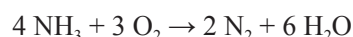
W wyniku rozkładu amoniaku do N₂ i H₂ nie powstają żadne dodatkowe zanieczyszczenia w gazie generatorowym. Jako katalizator reakcji rozkładu najczęściej wymienia się kalcynowany dolomit, nikiel i żelazo – te same katalizatory, które są stosowane w reakcjach rozkładu smoły. Pod umiarkowanym ciśnieniem, konwersja amoniaku sięga 99,8% w temperaturze 330°C i wynosi w zasadzie 100% w temperaturze powyżej 600°C. Niekorzystny wpływ na rozkład amoniaku mają składniki gazu generatorowego, wśród nich para wodna.

Alternatywne rozwiązanie usuwania amoniaku zakładające selektywne utlenianie NH₃ polega na kontrolowanym dodawaniu czynnika utleniającego do gazu ze zgazowania, dla ilościowego i selektywnego przeprowadzenia NH₃ w N₂. Utleniaczami w procesie mogą być np. O₂, NO albo mieszanina NO/O₂ według reakcji:



Powyższa reakcja, szeroko wykorzystywana w technologii usuwania NO ze spalin, może przebiegać w zde-

cydowanie niższych temperaturach niż katalityczny rozkład NH₃. Istnieje jednak ryzyko możliwości przebiegu konkurencyjnych reakcji zmniejszających zawartość H₂ w gazie generatorowym i tworzenia się niepożądanego NO₂. Konieczne jest znalezienie odpowiednich katalizatorów i warunków, w których utlenienie amoniaku według reakcji:



jest „selektywne”, czyli zachodzi szybciej niż wspomniane uprzednio reakcje.

Usuwanie związków siarki z gazu ze zgazowania biomasy nie stanowi znaczącego problemu w przypadku przewidywanego wykorzystania go do zasilania silników tłokowych, ze względu na dozwolone dość wysokie poziomy zanieczyszczeń i stosunkowo niewielkie stężenie związków siarki, przede wszystkim w postaci H₂S w gazie ze zgazowania większości rodzajów biomasy, rzędu 100 ppm. Wyjątkiem jest gaz otrzymany ze zgazowania tzw. „czarnej cieczy” – bogatego w ligniny odpadu z produkcji papieru, który może zawierać nawet ponad 3000 ppm siarki. Przy planowanym wykorzystaniu gazu ze zgazowania biomasy do zasilania ogniw paliwowych lub jako gazu syntezowego w procesach chemicznych, konieczne jest zastosowanie efektywnych metod usuwania związków siarki nawet do poziomu poniżej 1 ppm.

W przypadku niewielkich wydajności instalacji usuwanie związków siarki z gorącego gazu może być realizowane przy użyciu konwencjonalnego złoża z tlenkiem metalu (MO_x), poddawanego regeneracji. Stosowany jako sorbent tlenek metalu powinien cechować się wysoką stałą równowagi i dużą szybkością reakcji tworzenia siarczków, wysoką selektywnością usuwania siarki (ze względu na minimalizację reakcji ubocznych), odpornością na redukcję wodorem (w celu utrzymania pożądanymi właściwościami paliwa gazowego) i wysoką odpornością mechaniczną (aby zminimalizować straty materiału przez ścieranie). Właściwości odsiarczające w temperaturach 400–600°C mają tlenki cynku, żelaza, miedzi, manganu, molibdenu, kobaltu, wanadu, ceru i lantanu. W gorącym strumieniu zawierającym CO tlenki żelaza mają tendencję do tworzenia węglików, co wpływa niekorzystnie na reakcję powstawania siarczków. Reakcja ZnO z H₂S jest ograniczona do temperatur poniżej 550°C ze względu na redukcję tlenku cynku wodorem i przejście cynku w fazę lotną. W procesach gorącego oczyszczania gazu ze zgazowania węgla często sugeruje się jako lepszy wybór stosowanie mieszanin tlenków metali, np. mieszanin tlenków cynku i żelaza (ferrytów cynku, ZnFeO₄), CuO lub tytanianów cynku

($ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4 , $Zn_2Ti_3O_8$). Zastosowanie ferrytów cynku może obniżyć zawartość siarkowodoru w gazie ze zgazowania węgla do ok. 10 ppm, a kiedy są domieszkowane miedzią, nawet poniżej 1 ppm [10]. Jednak mają one tendencję do akumulowania węgla na powierzchni, a trend ten rośnie z zawartością pary wodnej w gazie.

Dla instalacji o wyższych wydajnościach, analogicznie jak dla instalacji zgazowania węgla, do usuwania związków siarki z gazu praktycznie stosowane są metody aminowe (MEA lub MDEA) wykorzystujące absorpcję che-

miczną lub procesy Rectisol i Selexol, oparte na absorpcji fizycznej. Umożliwiają one redukcję związków siarki do poziomu 20 ppm, co w przypadku wykorzystania w procesie syntezy lub do zasilania ogniw paliwowych jest wielkością niewystarczającą. Wydzielony siarkowódor przerabiany jest na siarkę w procesie Clausa. Możliwość połączenia usuwania siarkowodoru z otrzymaniem siarki elementarnej w jednym procesie i uzyskania niższych poziomów zawartości związków siarki oferują procesy redox, które zostaną omówione w dalszej części artykułu.

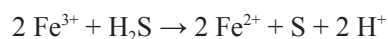
Analiza efektywności odsiarczania gazów biologicznych w kombinacji metody chelatywnej i adsorpcyjnej

Przy planowanym zastosowaniu produktów przetwarzania gazów biologicznych do zasilania ogniw paliwowych bądź przy stosowaniu otrzymanego gazu syntezowego do produkcji metanolu lub innych biopaliw i biokomponentów wymagany jest bardzo głęboki stopień usunięcia związków siarki. W tym celu stosowane są zazwyczaj metody adsorpcyjne, które są bardzo kosztowne ze względu na cenę materiału adsorbenta i koszt jego regeneracji. Zmniejszeniu kosztów może służyć kombinacja metody absorpcyjnej i adsorpcyjnej lub redox i adsorpcyjnej. W tej części pracy przedstawiona zostanie możliwość zastosowania w tym celu metody chelatywnej, opracowanej i wdrożonej dla odsiarczania gazu ziemnego, a następnie zaadaptowanej i wdrożonej do oczyszczania biogazu z fermentacji osadów ściekowych, zapewniającej bardzo wysoką efektywność usuwania związków siarki.

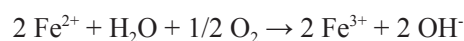
Metoda ta została opracowana dla oczyszczania gazu ziemnego pod nazwą IGNiG-Chelate [6]. Omawiana metoda należy do grupy metod absorpcyjno-utleniających, określanych też jako metody redox. Zasada metod redox polega na pochłanianiu siarkowodoru w fazie ciekłej, w której następuje utlenianie siarkowodoru do siarki elementarnej w wyniku reakcji z użytym związkiem redox. Następnie w wyniku prowadzonej powietrzem regeneracji następuje przywrócenie aktywnej formy związku redox. Związkiem redox stosowanym w technologii chelatywnej opracowanej w IGNiG (obecnie INiG) jest sól sodowo-żelazowa kwasu wersenowego (kwasu etylenodwamino-czterooctowego) – EDTA. Umożliwia ona szybką reakcję konwersji jonów siarczkowych do siarki elementarnej, jest łatwo utleniana przez tlen cząsteczkowy i dobrze rozpuszczalna w wodzie.

Główne reakcje procesu z zastosowaniem tego chelatywnego związku żelaza można przedstawić następująco:

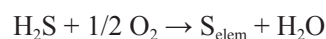
- utlenianie siarkowodoru do siarki elementarnej:



- utlenianie jonu żelazawego:



Sumaryczną reakcję procesu redox można przedstawić następująco:



Głównym produktem procesu w absorpcyjno-utleniających metodach odsiarczania gazu jest siarka elementarna. W technologii IGNiG-Chelate, służącej do odsiarczania gazu ziemnego, opracowanej z wykorzystaniem przedstawionej wyżej zasady procesu, wyróżnia się trzy etapy:

- etap I – oczyszczanie gazu,
- etap II – regeneracja roztworu,
- etap III – oddzielanie siarki.

Metoda IGNiG-Chelate jest szczególnie predestynowana do odsiarczania gazu o dużej zawartości siarkowodoru ze złóż o niewielkiej wydajności. Została wdrożona w pięciu instalacjach odsiarczania gazu ziemnego i gazu towarzyszącego wydobyciu ropy naftowej, w kopalniach gazu ziemnego i ropy naftowej. Zasada metody redox z użyciem chelatów żelaza została wykorzystana do opracowania metody Biosulfex [15] przez firmę ZI Promis i wdrożona w kilkunastu instalacjach odsiarczania gazu biologicznego z fermentacji osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków komunalnych (największa instalacja składająca się z dwóch ciągów o wydajności 1100 m³/h została uruchomiona w Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie). Jednostkowe koszty oczyszczania tą metodą są niskie (szacowane na poziomie 1 gr/m³ oczyszczanego biogazu), a skuteczność usuwania siarkowodoru wysoka. Zawartość siarkowodoru w gazie surowym waha się

od 800 mg/m³ (około 500 ppm) do kilku g/m³, natomiast w gazie oczyszczonym jest rzędu kilku ppm, spełniając wymogi dla gazu rozprowadzanego siecią. Atutem metody, oprócz łatwości uzyskania wysokiego stopnia odsiarczenia gazu, jest elastyczność pod względem przystosowania rozwiązań aparaturowych do wymaganej wydajności procesu. Strumienie oczyszczanego gazu wahają się od 300 do 13 000 m³/h w przypadku gazu ziemnego i od 20 do 1100 m³/h w przypadku biogazu.

Chelatowa metoda odsiarczenia jest przyjazna środowisku, nie powstają w trakcie procesu ścieki, nie ma emisji szkodliwych substancji do atmosfery, a produktem procesu jest pulpa siarkowa, która może być wykorzystana do produkcji środków ochrony roślin lub nawozów.

Ze względu na bardzo korzystne doświadczenia w zakresie oczyszczania gazu biologicznego z oczyszczalni ścieków można oczekiwać, że metoda chelatowa Biosulfex może być z powodzeniem stosowana w biogazowniach rolniczych i w przypadku odsiarczenia gazu wysypiskowego, jakkolwiek konieczne jest zoptymalizowanie jej w odniesieniu do szczególnych właściwości odsiarczanego gazu biologicznego, w tym opracowanie roztworu katalitycznego redox pod kątem właściwie dobranych substancji aktywujących i stabilizujących.

Metoda chelatowa nie była dotychczas stosowana w Polsce do odsiarczenia gazu o składzie zbliżonym do składu ze zgazowania biomasy. Powszechnie zastosowanie w gazownictwie i koksownictwie znalazły natomiast metody mokre, oparte na zasadzie utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej za pomocą utleniaczy lub katalizatorów rozpuszczonych w fazie ciekłej z regeneracją rozpuszczalnika. Jako utleniacze lub katalizatory w postaci zawiesiny bądź roztworu stosowano tioarseniany (metoda Thylox, Giammarco-Vetrocoke), hydrochinon (metoda Perox), naftochinon (metoda Takahax), antrachinon i wadn (metoda Stretford). Metoda Lo-Cat, wykorzystująca

jako czynnik utleniający chelaty żelaza, jest szeroko stosowana w świecie do odsiarczenia gazów wszelkiego rodzaju, w tym koksowniczego – o podobnym składzie jak gaz ze zgazowania biomasy. Metoda chelatowa może być zmodyfikowana w zależności od parametrów gazu oczyszczanego – ciśnienia i temperatury, zapewniając pożądany stopień oczyszczenia – do poziomu zawartości związków siarki dopuszczalnego dla gazu sieciowego.

Metoda chelatowa może stanowić wstępny etap odsiarczenia gazu, zarówno z procesów fermentacyjnych, jak i ze zgazowania biomasy, umożliwiając usunięcie związków siarki do zawartości kilku ppm siarki. W przypadku wymaganego bardziej głębokiego odsiarczenia gazu dalsze usuwanie siarki musiałyby być realizowane za pomocą metod adsorpcyjnych.

Badania Instytutu Nafty i Gazu nad możliwością zastosowania sorbentów do usuwania związków siarki z gazu ziemnego w celu umożliwienia zasilania nim ogniw paliwowych [4] wykazały, że przy zastosowaniu jako sorbentów nawet krajowych węgla aktywnych, możliwe jest uzyskanie poziomu zawartości związków siarki poniżej 0,5 ppm.

Jako najczęściej stosowane sorbenty można wymienić węgle aktywne impregnowane różnymi związkami lub nieimpregnowane. W ostatnich latach wprowadzono również z powodzeniem sorbenty zeolitowe (glinokrzemianowe). W przywołanych wyżej badaniach [4], w procesie głębokiego usuwania związków siarki stwierdzono wysoką efektywność impregnowanych węgla aktywnych Norit RGM-1 oraz sorbentów zeolitowych – holenderskiego NGDM1 firmy SulphCatch i japońskiego TOSPIX 94. Atrakcyjne może być stosowanie krajowego węgla nieimpregnowanego NG-I/p firmy Gryf Skand, bo, jakkolwiek jego pojemność sorpcyjna jest niższa niż w przypadku wspomnianych wyżej najbardziej efektywnych sorbentów, charakteryzuje się on co najmniej dwukrotnie niższą ceną od sorbentów zagranicznych producentów i łatwą dostępnością.

Podsumowanie

Ze względu na konieczność zachowania zasady zrównoważonego rozwoju, planuje się ograniczenie, a nawet wstrzymanie subsydiowania biopaliw z upraw po roku 2020 i skierowanie wsparcia dla stosowania biopaliw wytwarzanych z odpadów i roślin niespożywczych. Ten wymóg może być spełniony w przypadku zastosowania ścieżki konwersji biomasy do biopaliw, obejmującej etap wytwarzania gazu. Istnieją dwie możliwości realizacji takiego procesu. Pierwszą jest wytworzenie gazu z biomasy na drodze biologicznej – fermentacji metanowej biomasy

mokrej o małej zawartości związków ligninowo-celulozowych, przy czym należy oczekiwać, że preferowane będzie wytwarzanie biogazu w procesach fermentacji części biodegradowalnych odpadów komunalnych i przemysłowych, osadów ściekowych i odpadów rolnych, ze znacznym ograniczeniem jako surowca w procesie fermentacji roślin uprawnych, zwłaszcza kukurydzy (biogazownie NaWaRo). Druga możliwość dotyczy przetworzenia na drodze termiczno-chemicznej – zgazowania biomasy o dużej zawartości związków celulozy i ligniny.

W obu przypadkach możliwe jest stosowanie wytworzonych gazów jako bezpośrednich nośników energii w procesie spalania w urządzeniach grzewczych lub wytwarzania energii elektrycznej, jakkolwiek ze względu na niską wartość energetyczną surowych gazów jest to rozwiązanie najmniej efektywne. Możliwe jest uzdatnienie wytworzonych gazów do parametrów gazu wysokometanowego, tzw. SNG, w przypadku gazu z procesu fermentacji poprzez oczyszczenie ze związków siarki i usunięcie ditlenku węgla, w przypadku gazu ze zgazowania węgla poprzez przeprowadzenie sekwencji procesów: oczyszczania, metanizacji i uzdatniania końcowego, obejmującego usunięcie ditlenku węgla. Gazy powstałe w procesach przetwarzania biomasy, zarówno na drodze biologicznej, jak i termiczno-chemicznej, mogą stanowić surowiec do wytwarzania biopaliw i biokomponentów: biowodoru, biometanolu, bio-DME czy frakcji benzynowych i olejowych w procesie Fischera-Tropscha. Zastosowanie gazów jako paliwa rozprowadzanego siecią lub paliwa transportowego wymaga obniżenia zawartości zanieczyszczeń, przede wszystkim związków siarki do poziomu określonego normą dla gazu rozprowadzanego siecią. W procesach syntezy chemicznej przebiegających z zastosowaniem katalizatora i do zasilania ogniw paliwowych konieczne jest oczyszczenie gazu ze związków siarki do poziomu nawet poniżej 1 ppm. Wybór metody oczyszczania zależy od wielko-

ści strumienia powstającego gazu, przewidywanego jego wykorzystania i zawartości zanieczyszczeń.

Interesujące możliwości z punktu widzenia optymalizacji technologicznej i ekonomicznej oczyszczania gazu ze związków siarki, w przypadku konieczności jego głębokiego odsiarczania, stwarza kombinacja chelatowej metody redox z następnym doczyszczaniem adsorpcyjnym do poziomu poniżej 1 ppm. Elastyczność metody redox z zastosowaniem chelatów żelaza pod względem parametrów procesowych stwarza możliwość jej zastosowania w przypadku gazu z fermentacji metanowej biomasy, jak również gazu ze zgazowania biomasy. Wprowadzenie metody chelatowej jako etapu wstępnego pozwoliłoby na zmniejszenie zużycia kosztownych sorbentów stosowanych do głębokiego oczyszczania biogazu. Dalsze głębokie odsiarczenie może zostać osiągnięte przy zastosowaniu adsorpcyjnego oczyszczania, przy czym efektywne w tym zakresie może być zastosowanie nawet krajowego węgla aktywnego. Kombinacja tych metod, biorąc pod uwagę koszt usuwania siarkowodoru z biogazu z poziomu kilku g/m^3 do kilku ppm (w metodzie chelatowej szacowany na poziomie 1 gr/m^3 w przypadku dużych strumieni oczyszczanego gazu) może zapewnić efektywne i atrakcyjne pod względem opłacalności uzdatnienie gazów z procesów przetwarzania biomasy do wykorzystania w procesach wytwarzania biopaliw i biokomponentów.

Literatura

- [1] Bangala D. N., Abahoglu N., Chornet E.: *Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂ and La₂O₃*. „AIChEJ” 1998, vol. 44 (4), s. 927–936.
- [2] Biernat K.: *Biopaliwa – definicje i wymagania obowiązujące w Unii Europejskiej*. „Czysta Energia” 2010, nr 10.
- [3] Corella J., Orio A., Toledo M.: *Biomass gasification with air in a fluidized bed, exhaustive tar elimination with commercial steam reforming catalysts*. „Energy & Fuels” 1999, vol. 13, s. 702–709.
- [4] Demusiak G. i in.: *Metody adsorpcyjne głębokiego odsiarczania gazu ziemnego*. Opracowanie INiG, 2009, niepublikowane.
- [5] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23.04.2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniającej i w następstwie uchylającej Dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE*.
- [6] Ermich S., Pruszyńska E., Fałęcka K.: *Experiences of Implementation IGNiG-Chelate Method of Removing Sulfur from Natural Gas*. 20th World Gas Conference. Kopenhaga, 10-13.06.1997.
- [7] Gil J., Corella J., Aznar M. P., Caballero M. A.: *Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized Bed, effect of gasifying agent on the product distribution*. „Biomass & Bioenergy” 1999, vol. 17 (5), s. 389–403.
- [8] Kalina J.: *Wytwarzanie ciepła i energii elektrycznej w skojarzeniu w układach rozproszonych małej mocy, zintegrowanych ze zgazowaniem biomasy*. „Gospodarka Paliwami i Energią” 2004, nr 11–12.
- [9] Torres W., Pansare S., Goodwin J.: *Hot gas removal of tars, ammonia and hydrogen from biomass gasification gas*. „Catalysis Reviews” 2007, vol. 49, s. 407–456.
- [10] Vamvuka D., Arvatis C.: *Flue gas desulfurization at high temperatures*. „Environmental Engineering Science” 2004, nr 21 (4), s. 525–548.
- [11] Warowny W., Kwiecień K.: *Wykorzystanie biomasy do ogniw paliwowych*. „Czysta Energia” 2006, nr 10.
- [12] www.wnp.pl – KE przedstawiła nowe rozwiązania dotyczące biopaliw. Dostęp 17.10.2012.
- [13] www.environment.eu/bioenergetyka/
- [14] *Biofuels and their use in fuel cells* [dostęp 7 kwietnia 2004]. Dostępny w Internecie: www.fuelcelltoday.com
- [15] www.zipromis.com.pl
- [16] Zwart R., Boerrigter H., Deurwaarder E. P. i in.: *Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass*. Opracowanie ECN, listopad 2006.



Mgr inż. Julita PISKOWSKA-WASIAK – absolwentka Wydziału Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej. Pracownik Zakładu Technologii Oczyszczania i Nawaniania Paliw INiG. Specjalizuje się w zagadnieniach pozyskiwania, uzdatniania i wykorzystania gazów biologicznych, odsiarczania gazu ziemnego oraz wprowadzania nowych technologii zastosowania gazu ziemnego.