

Na prawach rękopisu

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNO-ENERGETYCZNY

**KONDYCYJONOWANIE GAZU GENERATOROWEGO OTRZYMANEGO ZE ZGAZOWANIA
BIOMASY PLAZMĄ MIKROFALOWĄ**

Mateusz Wnukowski

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kordylewski

Wrocław 2018

PODZIĘKOWANIA

Przygotowanie rozprawy doktorskiej, wraz z poprzedzającymi ten proces badaniami, to przedsięwzięcie wymagające ogromu czasu i ciężkiej pracy. Powstanie niniejszej pracy nie byłoby możliwe, gdyby nie serdeczna pomoc i zaangażowanie wielu stron.

W strefie naukowej, czuję się zobowiązany podziękować pracownikom Zakładu Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych, którzy niezwykle często i ochoczo udzielali mi rad, wsparcia i asysty w trakcie całego doktoratu. Kluczową rolę odegrał oczywiście promotor, prof. Włodzimierz Kordylewski, które chętnie dzielił się swoim bogatym doświadczeniem i prowadził przez trudne początki kariery naukowej. Kilkoma słowami konstruktywnej krytyki potrafił on zmotywować do cięższej pracy w chwilach zbytniego odprężenia, ale równie łatwo przychodziło mu podnoszenie na duchu w chwilach zmęczenia i zwątpienia. Szczególne podziękowania należą się również inż. Wiesławowi Ostropolskiemu, który swoim niezastąpionym zmysłem technicznym potrafił zapewnić ciągłość pracy, pomimo najgorszych i najbardziej niespodziewanych awarii. Poza pracownikami Zakładu, duży wkład w powstanie tej pracy miał również dr. Tadeusz Mączka, który wprowadził mnie w świat plazmy oraz prof. Piotr Jamróz, który zapoznał mnie z techniką optycznej spektroskopii emisyjnej oraz niezwykle jasno wyjaśnił wiele zagadnień związanych z fizyko-chemią plazmy. Serdecznie Wam dziękuję.

Oczywiście, intensywny okres przygotowywania rozprawy doktorskiej swoim wpływem obejmował nie tylko strefę zawodową i miejsce pracy, ale również życie prywatne. W tym miejscu chciałbym podziękować żonie Adzie, rodzicom oraz przyjacielowi Ryszardowi, za nieskończone pokłady cierpliwości, ciepłe słowa otuchy oraz ogromne wsparcie, którym obdarzyli mnie w tym pracowitym okresie.

Przeprowadzone na potrzeby pracy badania nie mogłyby również zostać przeprowadzone bez niezbędnych środków finansowych. Część badań przedstawionych w pracy została zrealizowana w ramach:

- projektu „Kogeneracyjny układ zgazowywania osadów ściekowych z plazmowym doczyszczeniem gazu” (projekt finansowany przez NCBiR i NFOŚiGW (GEKON1/O4/213768/32/2015)),
- środków finansowych na prowadzenie badań naukowych oraz zadań z nimi związanych w ramach środków statutowych przyznanych na rozwój młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich, przyznanych przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Umowa nr 3/W9/2017 „Wykorzystanie plazmy mikrofalowej w oczyszczaniu gazu syntetycznego na przykładzie sztucznego gazu generatorowego oraz rzeczywistego gazu otrzymanego ze zgazowania biomasy”).

SPIS TREŚCI

1.	Wstęp	1
2.	Tło podjętej pracy badawczej.....	3
2.1.	Proces zgazowania.....	4
2.2.	Zgazowanie biomasy i odpadów	7
2.3.	Smoły.....	12
2.4.	Metody usuwania i konwersji smół.....	16
2.4.1.	Metody pierwotne.....	17
2.4.2.	Metody wtórne.....	19
3.	Zastosowanie plazmy w konwersji związków smół.....	23
3.1.	Ogólna charakterystyka plazmy	24
3.2.	Procesy zachodzące w plazmie.....	26
3.3.	Przegląd literatury dotyczącej zastosowania technik plazmowych w usuwaniu związków smół	29
3.4.	Charakterystyka atmosferycznej plazmy mikrofalowej w kontekście kondycjonowania gazu generatorowego.....	34
3.4.1.	Budowa reaktora atmosferycznej plazmy mikrofalowej.....	34
3.4.2.	Natura atmosferycznej plazmy mikrofalowej	35
3.4.3.	Potencjalny wpływ plazmy na składniki gazu generatorowego	36
4.	Cel i zakres pracy	39
5.	Metodyka badań oraz stanowiska badawcze.....	41
5.1.	Metodyka badawcza i opis reaktorów	42
5.1.1.	Wstępny etap laboratoryjny – reaktor PlazmATON-I.....	42
5.1.2.	Główne badania laboratoryjne – reaktor PlazmATON-II.....	45
5.1.3.	Badania z zastosowaniem gazu rzeczywistego - PlazmaTECH.....	55
5.2.	Metodyka obliczeń	57
5.3.	Aparatura analityczna.....	60
6.	Wyniki.....	64
6.1.	Diagnostyka plazmy.....	64
6.2.	Wpływ stężenia oraz przepływu gazu na rozkład modelowych związków smół.....	75
6.3.	Analiza produktów rozkładu modelowych związków smół oraz wpływ dodatku pary wodnej na ten proces.....	79
6.3.1.	Analiza procesu rozkładu benzenu.....	79
6.3.2.	Wpływ pary wodnej.....	89
6.3.3.	Konwersja toluenu i 1-metylonaftalenu.....	97
6.4.	Zachowanie permanentnych składników gazu syntezowego w środowisku plazmy mikrofalowej.....	101

6.4.1.	Wpływ plazmy mikrofalowej na procesy zachodzące z udziałem CO, CO ₂ , CH ₄ i H ₂ ...	101
6.4.2.	Wpływ permanentnych składników gazu na konwersję benzenu	113
6.5.	Analiza wpływu temperatury oraz obecności cząstek N ₂ (A ³ Σ ⁺ _u), H, OH i O na konwersję związków aromatycznych w atmosferycznej MWP	121
6.6.	Próby na rzeczywistym gazie generatorowym	126
6.6.1.	Wpływ plazmy na permanentne składniki gazu i lekkie węglowodory	127
6.6.2.	Wpływ plazmy na związki aromatyczne	129
6.6.3.	Porównanie efektywności procesu w próbach ze sztucznym i rzeczywistym gazem generatorowym	134
7.	Podsumowanie	136
7.1.	Podsumowanie wyników	136
7.2.	Potencjał optymalizacyjny i aplikacyjny technologii plazmy mikrofalowej w oczyszczaniu syngazu	139
7.3.	Dalsze prace	144
	Bibliografia	146
	Lista skrótów	163
	Spis reakcji	164
	Spis rysunków	166
	Spis tabel	168
	ZAŁĄCZNIK A	169
	ZAŁĄCZNIK B	184
	ZAŁĄCZNIK C	185
	ZAŁĄCZNIK D	197
	ZAŁĄCZNIK E	203

1. Wstęp

Przełom tysiącleci przyniósł niesłabnący wzrost zainteresowania procesem zgazowania. O ile podobne trendy miały już miejsce w przeszłości, to były one głównie związane z motoryzacją, jak np. w latach 30-tych i 70-tych, i słabły wraz ze zwiększeniem dostępności paliw ciekłych czy też spadkiem ich cen. Sama technologia zgazowania swoimi początkami sięga XVIII/XIX w. i związana jest z produkcją gazu świetlnego, który wykorzystywany był zarówno do oświetlania ulic, jak i w przemyśle [1]. Obecne czasy nakreślają zupełnie inny kontekst, w którym wiodącą rolę odgrywa ekologia i zrównoważony rozwój. Biorąc pod uwagę determinację oraz konsekwentne działanie światowych rządów we wdrażaniu i promowaniu odnawialnych źródeł energii (OZE) oraz zrównoważonego rozwoju, co w ostatnich czasach dało swój wydzźwięk w protokole podpisanym w Paryżu (2015 r.), jak i coraz większą świadomość ludzi, wydają się, że trend ten nie jest chwilowy [2]. Sytuacja taka stwarza możliwości dla proekologicznych rozwiązań, takich jak na przykład zgazowanie biomasy, by w końcu, być może w niedalekiej przyszłości, stały się one w pełni dojrzałymi i sprawdzonymi technologiami, które będą fundamentem przemysłu i gospodarki.

Gaz otrzymywany w wyniku procesu zgazowania, zwany gazem syntezy, syngazem lub gazem generatorowym, będący głównie mieszaniną tlenku węgla i wodoru, jest produktem charakteryzującym się szeroką gamą zastosowań. Może on być użyty w produkcji energii cieplnej i elektrycznej, zarówno w kotłach, turbinach jak i silnikach tłokowych [3]. Uniwersalność i użyteczność gazu syntezy w procesie wytwarzania energii bierze się z jego gazowej formy. Cecha ta sprawia, że gaz generatorowy wykazuje wiele zalet w stosunku do konwencjonalnych paliw takich, jak chociażby węgiel, wśród których można wymienić: łatwość transportu, prosty do kontroli i zapewnienia ciągłości proces spalania oraz znacznie czystsze produkty spalania [4]. Wydaje się jednak, że istotą procesu zgazowania jest możliwość otrzymania doskonałego surowca do syntezy. W istocie, dane wskazują, że zdecydowana większość działających instalacji zgazowania służy w przemyśle chemicznym [3,5]. Prominentnymi przykładami wykorzystania gazu syntezy są procesy produkcji kwasu azotowego (metoda Habera i Boscha) czy też metanolu [6]. Synteza Fischera-Tropscha, czyli proces otrzymywania związków węglowodorowych i alkoholi z mieszanki CO i H₂, stwarza możliwość otrzymania szerokiej gamy produktów takich, jak: metan, lekkie węglowodory, olefiny, mieszanki wyższych węglowodorów służące jako

mieszanki paliwowe (substytuty bądź dodatki do benzyny i oleju napędowego), woski i mieszanki związków zawierających tlen – głównie alkoholi [7].

Wspomniane cechy gazu syntezowego oraz możliwości jego zastosowania stanowią o jego istocie w polityce zrównoważonego rozwoju oraz energetyce odnawialnej. Czyste technologie węglowe, produkcja wodoru czy też synteza paliw węglowodorowych są pochodnymi procesu zgazowania, które decydują o dużym zainteresowaniu tą technologią i ciągłym jej rozwoju. Co więcej, znaczenie tej technologii w kontekście OZE i zrównoważonego rozwoju jest potęgowane poprzez możliwość wykorzystania jako surowca biomasy lub odpadów.

Teoretycznie, procesowi zgazowania może zostać poddany każdy surowiec zawierający węgiel i najlepiej wodór. Oznacza to, że paliwem w procesie zgazowania może być praktycznie dowolna materia organiczna, od węgla kamiennego, węgla brunatnego, torfu i pozostałości rafineryjnych po biomasę, odpady zwierzęce, a na osadach ściekowych i odpadach komunalnych kończąc [8,9]. Na skalę przemysłową proces zgazowania jest prowadzony głównie z użyciem węgla kamiennego [5,10]. Wynika to nie tylko z istnienia już sprawdzonych technologii firm, takich jak: Shell, Lurgi czy General Electric [10,11], ale przede wszystkim z faktu, że pozostałe surowce charakteryzuje brak jednorodności składu, niska gęstość energetyczna, czy też struktura i budowa utrudniająca przemiał [12,13]. Pomimo tych trudności, ilość publikacji, konferencji i instalacji pilotowych związanych ze zgazowaniem paliw alternatywnych, głównie biomasy, ciągle rośnie [14]. Powodem tego jest rosnąca świadomość wyczerpujących się zasobów paliw kopalnych oraz pogłębiający się efekt cieplarniany, którego przyczyn upatruje się w emisji dwutlenku węgla spowodowanej działalnością człowieka. W takim kontekście, biomasa może być traktowana, jako swoiste panaceum ze względu na jej odnawialny charakter oraz zerowy bilans emisji CO₂ [15].

Z procesem zgazowania wiąże się nieodzwrotnie obecność zanieczyszczeń w produkowanym gazie. Jedną z największych niedogodności związanych z technologią zgazowania biomasy, która w dużym stopniu ogranicza rozpowszechnienie i rozwój tej technologii, jest powstawanie smół. Smoły są mieszaniną ciężkich węglowodorów, które w odpowiednich warunkach (obniżona temperatura i/lub podwyższone ciśnienie) wykazują tendencję do kondensowania. W konsekwencji prowadzi to do poważnych trudności technicznych, związanych z blokowaniem rur, zatykaniem zaworów czy też niszczeniem ruchomych części silników tłokowych i turbin [16]. Czynniki te uwypuklają, jak istotną kwestią

jest sprawdzona i skuteczna technologia oczyszczania gazu generatorowego ze związków smół. Bez niej, rozpowszechnienie procesu zgazowania i jego pełna komercjalizacja, zwłaszcza w kontekście produkcji wodoru i syntezy związków organicznych, gdzie czystość gazu jest kluczowa, może być znacznie utrudniona, jeśli nie niemożliwa.

Spośród wielu metod służących oczyszczaniu surowego gazu syntezowego ze smół, ostatnimi czasy sporo uwagi poświęcone zostało metodom plazmowym [17–19]. Metody te, mimo wykorzystywania skomplikowanych, zaawansowanych urządzeń technicznych i wysokiego nakładu ekonomicznego oraz energetycznego, charakteryzują się bardzo wysoką skutecznością usuwania smół. Co więcej, redukcja zawartości smół związana jest z ich konwersją, dzięki czemu wzrasta całkowity stopień konwersji paliwa. Skuteczność plazmy w procesie konwersji związków smół wiąże się z cechami tego medium - wysoka temperatura i/lub obecność reaktywnych cząstek, np. rodników, elektronów i jonów, sprzyja procesom krakingu i reformingu [20]. Spośród wielu reaktorów plazmowych testowanych w procesie redukcji zawartości smół, takich jak reaktor z wyładowaniem koronowym (PCP – ang. *Pulsed Corona Plasma*) [21,22], czy też reaktor ze ślizgającym się wyładowaniem (GAP – ang. *Gliding Arc Plasma*) [23–25], jednym z najmniej przebadanych rozwiązań są reaktory plazmy mikrofalowej (MWP – ang. *Microwave Plasma*).

Reaktory tego typu posiadają szereg zalet, takich jak: wysoka temperatura plazmy umożliwiająca skuteczną konwersję związków organicznych [26]; brak potrzeby stosowania elektrod [26]; kompaktowa oraz względnie prosta budowa, korzystająca z komponentów powszechnie używanych w przemyśle [27]. Cech te sprawiają, że plazma mikrofalowa może być interesującą alternatywą w stosunku do powszechnie badanych rozwiązań plazmowych oraz dla innych technik oczyszczania gazu w ogóle.

2. Tło podjętej pracy badawczej

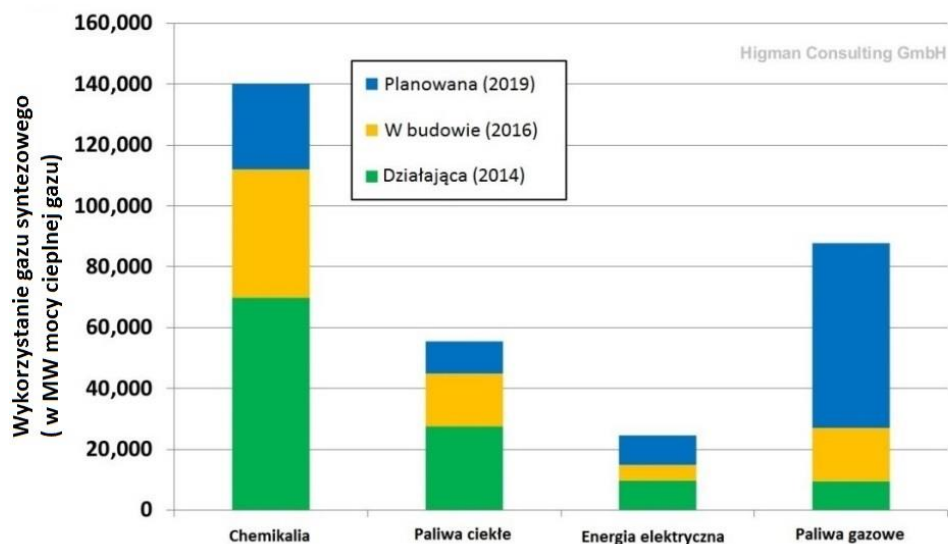
W niniejszym rozdziale nakreślone zostanie tło, za którym kryła się motywacja do prowadzenia badań przedstawionych w tej pracy. Pokróctce omówiony zostanie proces zgazowania, przy czym największy nacisk zostanie położony na jego zastosowanie, znaczenie oraz perspektywę i doświadczenia związane ze zgazowaniem biomasy. Omawiając zgazowania biomasy, uwypuklona zostanie sprawa smół. Przedstawiona zostanie natura tych związków, ich pochodzenie oraz problemy związane z ich występowaniem. Tym samym, poruszona zostanie waga zagadnienia, jakim jest usuwanie smół, czyli kwestia, która była motorem dla

powstania tej pracy. W ostatniej części tego rozdziału przedstawione zostaną metody służące redukcji zawartości smół.

2.1. Proces zgazowania

Zgazowanie, wraz ze spalaniem i pirolizą, stanowią trzy podstawowe procesy termicznej utylizacji paliw. Proces zgazowania towarzyszy człowiekowi, od co najmniej paru stuleci. Podwaliny pod rozwój tej technologii zostały postawione już w XVII-XVIII w., kiedy to przeprowadzono pierwsze próby zgazowania węgla [18]. Prawdziwy rozkwit technologii, tak jak wspomniano we wstępie, nastąpił w XX w., głównie za sprawą rozwoju motoryzacji oraz kryzysu paliwowego [1,3].

Cechą charakterystyczną zgazowania jest uniwersalność jego zastosowania. Gaz otrzymany na drodze zgazowania może być użyty zarówno do produkcji energii cieplnej jak i elektrycznej. W dużej skali, proces zgazowania może być zintegrowany z turbiną gazową (IGCC) [10,11], natomiast w małej skali, gazogenerator może współpracować z silnikiem tłokowym umożliwiając kogenerację (CHP) [11]. Rozważa się również zastosowanie gazu syntezowego w ogniwach paliwowych ze stałym tlenkiem (SOFC – ang. *Solid Oxide Fuel Cell*) [28–30]. W praktyce jednak, ze względu na stosunkowo niskie ceny energii cieplnej i elektrycznej, głównym użytkownikiem technologii zgazowania jest przemysł chemiczny [3]. Skala tego udziału przedstawiona została na Rysunku 2.1 [5]. W istocie, większość działających instalacji zgazowania służy produkcji gazu syntezowego, który następnie wykorzystywany jest do produkcji wodoru lub w dalszych syntezach. Wodór wykorzystywany jest jako surowiec chemiczny w petrochemii, produkcji elektroniki, w metalurgii oraz w produkcji nawozów [8]. Wykorzystanie gazu syntezowego obejmuje głównie proces Fischera-Tropscha, w którym otrzymuje się paliwa transportowe, olefiny czy też woski [7]; oraz produkcję alkoholi, głównie metanolu, eteru dimetylowego czy też metanu [31].

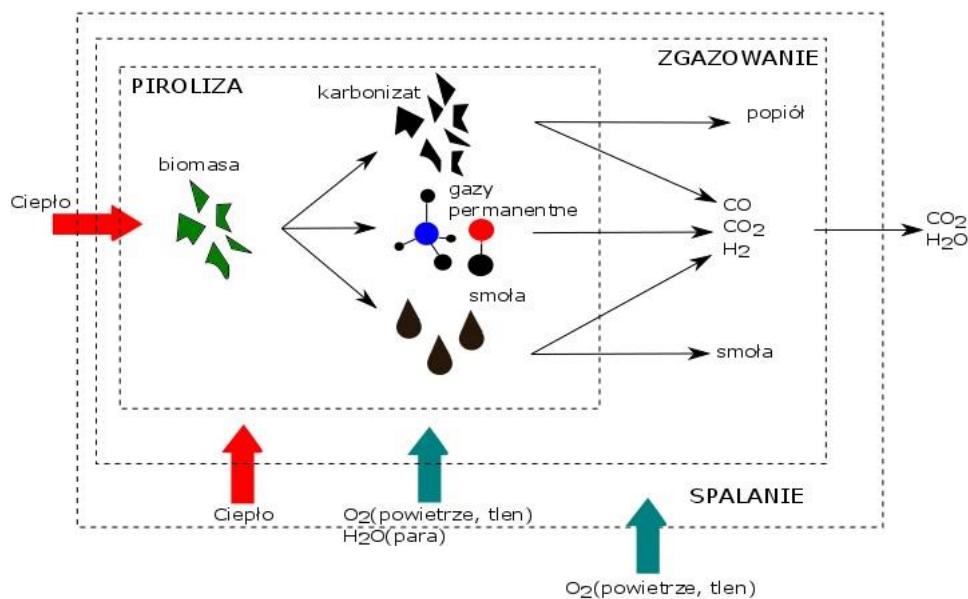


Rysunek 2.1. Podstawowe dziedziny wykorzystania gazu syntezowego [5]

Od strony chemicznej, zgazowanie jest skomplikowanym procesem, w którym można wyróżnić następujące etapy [8,12]:

- suszenie,
- rozkład termiczny (piroliza) do gazu, kondensowalnych par związków organicznych oraz karbonizatu,
- termiczny krawing par do gazu i karbonizatu,
- zgazowanie karbonizatu parą wodną lub dwutlenkiem węgla,
- częściowe utlenienie palnych gazów, par i karbonizatu.

W interesujący i przystępny sposób składowe procesy zgazowania zostały przedstawione na Rysunku 2.2 zaczerpniętym z pracy H.A.M. Knoef i innych [12]. Na rysunku tym widać, że proces zgazowania jest w dużej mierze pochodną pirolizy i spalania, które odgrywają w nim bardzo znaczącą rolę. W istocie, w reaktorach zgazowania można wyróżnić strefy suszenia, pirolizy, spalania i redukcji. Ta ostatnia jest właściwą strefą zgazowania, gdzie dochodzi do konwersji karbonizatu w produkty gazowe (CO, CO₂, H₂) przy pomocy pary wodnej lub dwutlenku węgla. W praktyce strefy te mogą być wyraźnie rozróżnione, jak na przykład w reaktorach ze złożem stałym i reaktorach wieloetapowych, lub w ogóle nierozróżnialne, gdyż wszystkie opisane procesy zachodzą symultanicznie, np. w reaktorach ze złożem fluidalnym lub w reaktorach przepływowych. Wyczerpujące informacje dotyczące reaktorów zgazowania można znaleźć w wielu wartościowych pracach [11,12,18,28,31,32].



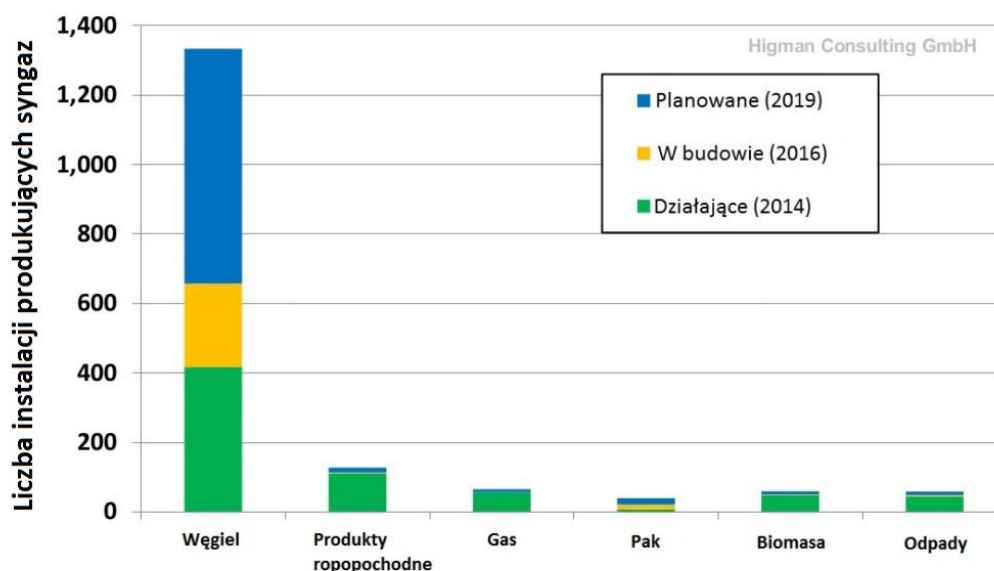
Rysunek 2.2. Schematyczna prezentacja zgazowania, jako procesu termicznej konwersji [12]

Mimo złożoności procesu zgazowania, jest on zazwyczaj opisywany zaledwie kilkoma reakcjami, które dość dobrze pozwalają określić wpływ warunków na podstawowy skład gazu procesowego (głównie jego permanentne składniki, takie jak: CO, CO₂, H₂ i CH₄). Reakcje te przedstawiono w Tabeli 2.1 [12,32,33].

Tabela 2.1. Reakcje chemiczne procesu zgazowania

Reakcje zgazowania		
Reakcja gazu wodnego	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	(R2.1)
Reakcja Boudouarda	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	(R2.2)
Częściowe utlenianie	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	(R2.3)
Reakcja hydrozgazowania	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	(R2.4)
Konwersja CO parą wodną	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(R2.5)
Metanizacja CO	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	(R2.6)
Reakcje spalania		
Spalanie karbonizatu	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(R2.7)
Niepełne spalanie	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	(R2.8)
Spalanie tlenku węgla	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	(R2.9)
Spalanie wodoru	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	(R2.10)

Podstawowym surowcem w przemysłowym zgazowaniu są paliwa stałe - głównie węgiel, zarówno brunatny jak i bitumiczny [34], ale również pak i koks będące odpadami rafineryjnymi [9]. Zdarzają się również instalacje, w których wykorzystuje się paliwa ciekłe (głównie ciężkie pozostałości po procesach destylacji i uszlachetniania ropy naftowej i jej pochodnych). Gaz syntezowy otrzymuje się również w wyniku reformingu paliw gazowych (np. gazu ziemnego lub rafineryjnego) [9]. Udział różnego typu surowców w procesie otrzymywania syngazu przedstawiono na Rysunku 2.3. Jak widać, w chwili obecnej udział biomasy i odpadów, jako surowca w procesie zgazowania jest niewielki, należy jednak zwrócić uwagę, że oba surowce cieszą się coraz większym zainteresowaniem, a specjaliści przewidują szybki wzrost ich wykorzystania w technologii zgazowania [5].

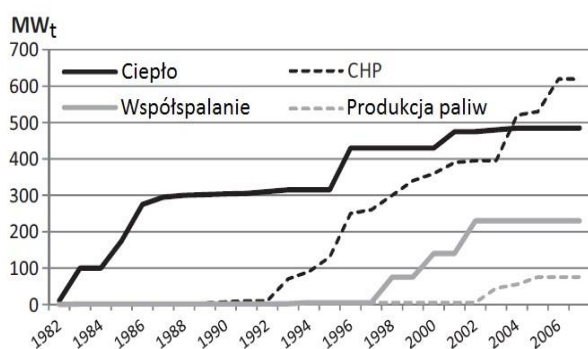


Rysunek 2.3. Liczba instalacji otrzymywania gazu syntezowego w zależności od stosowanego paliwa [5]

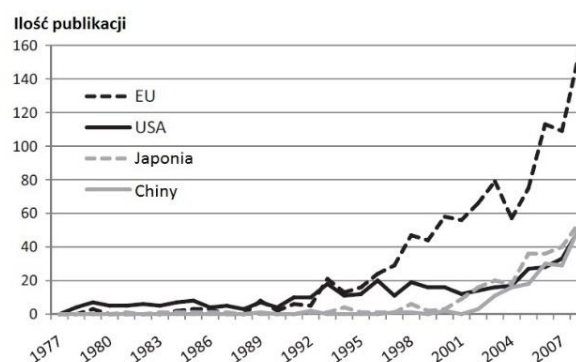
2.2. Zgazowanie biomasy i odpadów

Wzrost zainteresowania biomasą, jako potencjalnego paliwa w procesie zgazowania, nastąpił na początku lat dziewięćdziesiątych. Był on konsekwencją zaniepokojenia związanego ze zmianami klimatycznymi i wzrostem efektu cieplarnianego. Co więcej, coraz większe znaczenie w gospodarce surowcami zaczęła odgrywać świadomość nieubłaganie zmniejszających się zasobów paliw kopalnych - w tym kontekście biomasa wydaje się doskonałym rozwiązaniem. W przeciwieństwie do innych OZE, takich jak energia słoneczna czy wiatrowa, nie zależy ona od warunków pogodowych, dzięki czemu jest bardziej niezawodna [14,31]. Ze względu na zerowy bilans dwutlenku węgla, wynikający z pochłaniania CO₂ podczas wzrostu roślin, jest ona uważana za paliwo neutralne dla

środowiska [15]. Kolejną zaletą jest jej ogólna dostępność i względnie równomierne rozłożenie zasobów na mapie Świata, w przeciwieństwie do paliw kopalnych, tj. ropy naftowej, węgla i gazu ziemnego [31]. Duża dostępność biomasy oraz łatwość jej pozyskania sprawiają, że technologia zgazowania biomasy jest rozważana nie tylko w dużej, zcentralizowanej skali, ale również w małej, jako technologia służąca niewielkim zakładom, a nawet gospodarstwom domowym, jak ma to miejsce, np. w Indiach i Chinach [35]. Wzrost zainteresowania zgazowaniem biomasy został zobrazowany na Rysunkach 2.4a i 2.4b [14], przedstawiających wzrost ilości publikacji dotyczących tego zagadnienia oraz wzrost całkowitej mocy gazogeneratorów zasilanych biomasą w przestrzeni blisko 30 lat.



Rysunek 2.4a. Wzrost mocy cieplnej działających instalacji zgazowania biomasy z rozróżnieniem wykorzystania gazu generatorowego [14]



Rysunek 2.4b. Wzrost ilości publikacji dotyczących zgazowania biomasy z rozróżnieniem na poszczególne obszary geograficzne [14]

Poruszając temat zgazowania biomasy zazwyczaj dotyczy on biomasy roślinnej, takiej jak drewno, odpady rolne, czy rośliny dedykowane celom energetycznym (np. wierzba energetyczna, miskantus). W praktyce pojęcie to jest znacznie szersze, ale jego definicja zależy od definiującego, czyli ustawodawcy. Kwestia ta wygląda odmiennie w różnych krajach. W Polsce, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 23 lutego 2010 [36], biomasa definiowana jest jako:

„stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji, oraz ziarna zbóż niespełniające wymagań jakościowych dla zbóż w zakupie interwencyjnym określonych w art. 4 rozporządzenia Komisji (WE) nr 687/2008 z dnia 18 lipca 2008 r. ustanawiającego procedury przejścia zbóż przez agencje płatnicze lub agencje interwencyjne oraz metody analizy do oznaczania jakości zbóż (Dz. Urz. UE L 192 z 19.07.2008, str. 20) i ziarna zbóż, które nie podlegają zakupowi interwencyjnemu”.

W rozporządzeniu tym nie ma mowy o odpadach miejskich czy komunalnych, takich jak na przykład osady ściekowe, które definiowane są w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów [37], przez co jednoznaczne kwalifikowanie ich jako biomasy może być wątpliwe. Z drugiej strony, definicja stosowana przez United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC, 2005) [13] mówi następująco (tłum. własne):

„[Biomasa to] niekopalna i biodegradowalna materia organiczna pochodząca z roślin, zwierząt i mikroorganizmów. Uwzględnia się w tym również produkty, produkty uboczne, pozostałości i odpady pochodzące z przemysłu rolnego i leśnego oraz innych z nimi powiązanych, jak też niekopalne i biodegradowalne organiczne frakcje odpadów miejskich i przemysłowych.”

Zgodnie z tą definicją, poza surowcami roślinnymi, zarówno odpadowymi jak i energetycznymi, odpadami zwierzęcymi i biologicznymi, jako biomasę można traktować również osady ściekowe, odpady komunalne czy paliwa z odpadów (RDF). Fakt ten jest nie bez znaczenia, gdyż coraz więcej uwagi poświęca się odpadom, jako potencjalnemu surowcowi w technologii zgazowania. Wiąże się to między innymi z trudnościami w zapewnieniu ciągłych i pewnych dostaw dobrej jakości biomasy drzewnej oraz jednoczesną potrzebą zagospodarowania odpadów [14,38]. Stałe odpady komunalne oraz RDF-y są z powodzeniem zagospodarowywane poprzez selektywną zbiórkę i recykling, a także poprzez spalanie [39]. Osady ściekowe stanowią obecnie poważniejszy problem. Rozwój oczyszczalni ścieków, powodowany między innymi dyrektywami i dużymi nakładami finansowymi Unii Europejskiej [40,41], skutkuje znacznym wzrostem produkowanego osadu ściekowego [42,43]. Dla przykładu, na przestrzeni dziesięciu lat (2005-2015), ilość komunalnych oczyszczalni ścieków w Polsce wzrosła z 2475 do 3343, a ilość produkowanych osadów z 360 do 568 (ton suchego osadu rocznie) [44]. Problem ten dotyczy jednak większości rozwiniętych krajów, np. Niemiec [45], Dani [42], Grecji [46] czy Singapuru [47]. Co więcej, istnieją dyrektywy, które znacząco ograniczają [48] lub nawet całkowicie zabraniają składowania osadów ściekowych, jak ma to miejsce w Polsce w związku z uchwałą Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami do 2022 [49]. Znacząco ograniczane jest również użycie osadów ściekowych, jako nawozów [50], co wiąże się z dużą zawartością znajdujących się w nich metali ciężkich i patogenów [43,45,51]. Pewną alternatywą wydaje się być spalanie osadów, ale wiąże się ono z emisją znaczących ilości

zanieczyszczeń, takich jak SO_2 , NO_x oraz szkodliwych związków organicznych [47,51,52]. W tych właśnie przyczynach można upatrywać się wzrostu zainteresowania zgazowaniem osadów.

Reaktory procesu zgazowania można podzielić na trzy podstawowe kategorie, tj. reaktory o złożu stałym (zarówno przeciw- jak i współprądowe), reaktory fluidalne (ze złożem pęcherzykowym jak i cyrkulującym) oraz przepływowe. Znacząca różnica między zgazowaniem węgla i biomasy uwidacznia się między innymi przy analizie powszechności użycia danej technologii. W przypadku węgla, dominującą technologią są reaktory przepływowe, które umożliwiają prowadzenie procesu w dużej skali oraz zapewniają gaz o wysokiej czystości [10,11]. W przypadku biomasy sprawa wygląda zupełnie odmiennie. Fundamentem tej różnicy są właściwości biomasy, która w przeciwieństwie do węgla, charakteryzuje się niską gęstością energetyczną, małą jednorodnością oraz słabą przemiatowalnością [12,18]. Te wszystkie cechy znacząco utrudniają zastosowanie biomasy w reaktorach przepływowych. Na chwilę obecną, to w reaktorach ze złożem fluidalnym upatruje się przyszłości zgazowania biomasy [31,38]. Reaktory tego typu charakteryzują się dużą tolerancją na zmiany właściwości paliwa oraz umożliwiają łatwy wzrost skali technologii do wartości przekraczających nawet 100 MW mocy cieplnej [14,38]. W przypadku małej skali, dominującym typem reaktora są reaktory o złożu stałym, które charakteryzują się prostą budową, a w przypadku reaktorów współprądowych również czystym gazem o niewielkiej zawartości smół, który może być wykorzystany do produkcji energii elektrycznej [31,38]. Wybrane parametry podstawowych reaktorów zgazowania zestawiono w Tabeli 2.2. Należy mieć jednak na uwadze, że dane zebrane w tej tabeli są pewnym uogólnieniem i uśrednieniem, a poszczególne rozwiązania mogą się znacząco różnić nie tylko osiąganymi, ale też konstrukcją. Warto zaznaczyć, że poza tymi trzema standardowymi rozwiązaniami stosuje się również inne, takie jak na przykład gazogeneratory obrotowe albo plazmowe, ale są to zazwyczaj pojedyncze przypadki o bardzo wyspecjalizowanym charakterze, np. do zastosowań w cementowniach lub neutralizacji toksycznych odpadów [28]. Ostatnimi czasy, dużo uwagi poświęca się również rozwiązaniom wieloetapowym, czyli takim, w których w osobnych reaktorach zachodzą poszczególne etapy zgazowania, np. piroliza, spalanie i zgazowanie [18,31]. Rozwiązania takie mają na celu między innymi produkcję gazu zawierającego mniejsze stężenia smół.

Tabela 2.2. Wybrane parametry reaktorów zgazowania [12,16,31]

	Złoże stałe współprądowe	Złoże stałe przeciwprądowe	Cyrkulujące złożo fluidalne	Reaktor przepływowy*
Rozmiar paliwa, mm	20-100	5-100	10-100	<1
Temperatura zgazowania, °C	~1000	~1000	750-900	~1450
Temperatura gazu na wylocie, °C	~700	150-400	650-750	~1450
Skala stosowania, MW _t (moc cieplna)	<5	<20	20 - ??**	>100
Zwartość smół, g/Nm ³	ok. 1	ok. 100	ok. 10	znikoma

* - dane dotyczące reaktora przepływowego odnoszą się do węgla, brak rozwiązań dla biomasy

** - zakłada się, że w przypadku reaktorów fluidalnych możliwe powinno być przekroczenie 100 MW mocy cieplnej

Mimo blisko 30 lat badań na technologią zgazowania biomasy ilość wdrożeń jest ciągle mała. Wyraźnie widać to na Rysunku 2.3. Zmiany, jakie towarzyszyły rozwojowi technologii zgazowania biomasy oraz dynamika tych zmian zostały dobrze opisane w pracy A.F. Kirkels i G.B.J. Verbong [14]. Początek lat dziewięćdziesiątych, w związku z pogłębioną świadomością zmian klimatycznych, był okresem ożywionego zainteresowania zgazowaniem biomasy i wiązał się z inicjacją prac rozwojowych i wdrożeniowych. Z czasem, intensywność tych prac słabła. W 2005 roku, mimo ciągle dużego zainteresowania zgazowaniem biomasy, brak było nowych projektów komercyjnych, a dużo uwagi zaczęto poświęcać przygotowaniu biomasy oraz oczyszczaniu gazu syntetycznego. W ostatnich latach sytuacja uległa pewnej poprawie i obecnie można wskazać nowe instalacje charakteryzujące się skuteczną i bezawaryjną pracą, takie, jak chociażby: Viking (Dania), Enamora (Hiszpania), Berkes (Urugwaj) czy Xylowatt (Belgia). Przegląd i spis instalacji tego typu można znaleźć w wielu pracach poświęconych zagadnieniu zgazowania biomasy [28,38,53,54]. Należy jednak zwrócić uwagę, że są to zazwyczaj instalacje o mocy zaledwie kilku MW, których głównym celem jest wytworzenie ciepła lub energii elektrycznej. Niewiele jest instalacji o większej mocy lub takich, które służyłyby wytwarzaniu gazu syntezowego dla przemysłu chemicznego. W przypadku zgazowania odpadów ściekowych ilość działających instalacji jest jeszcze

skromniejsza. W istocie, większość instalacji jest na etapie laboratoryjnym [42,55,56]. Wyjątkami o większej skali są, np. demonstracyjna (Balingen, Niemcy) i pilotowa (Mannheim, Niemcy) instalacja firmy Kopf SynGas GmbH & Co. KG [45], czy też planowana, demonstracyjna instalacja w Świętochłowicach (Polska) firmy Investeko [57,58].

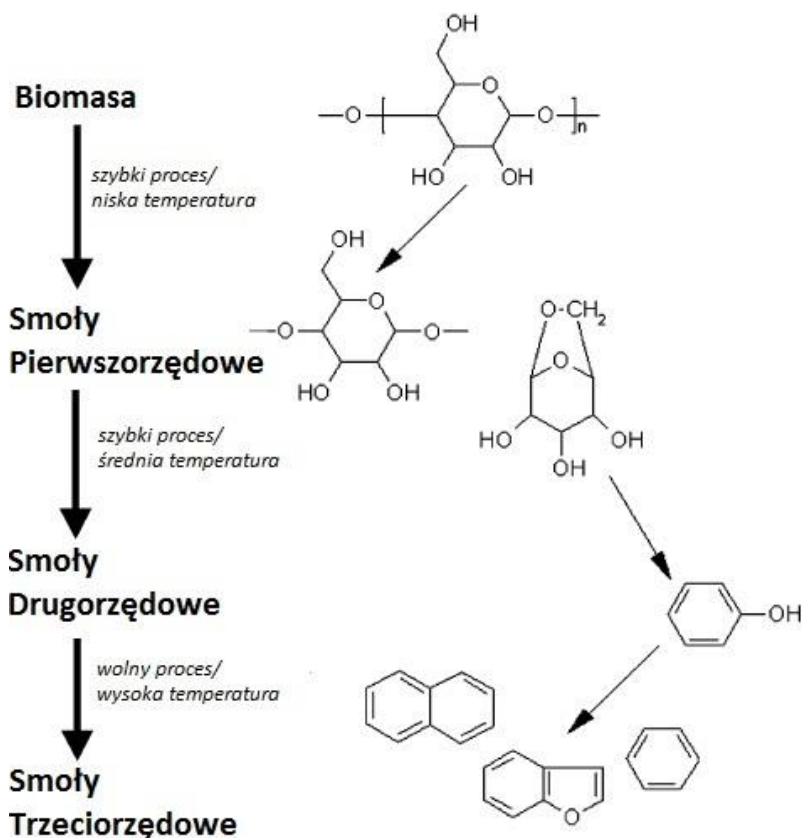
Na drodze w szerszym rozwoju i komercjalizacji technologii zgazowania biomasy stoi kilka przeszkód. Należą do nich między innymi wyżej wymienione właściwości biomasy. Kolejną są trudności z zapewnieniem stałych dostaw paliwa [14,38]. Rozwinięcie technologii utrudniają również wysokie koszty inwestycyjne oraz wysokie ryzyko przedsięwzięć [14]. Doprowadzenie technologii do pełnego rozruchu wymaga też, co nie zawsze jest łatwe, ścisłej współpracy między inwestorami, wykonawcami, mieszkańcami i rządem [59]. Jedną z ważniejszych przeszkód jest też z pewnością problem oczyszczania gazu, który wiąże się między innymi z obecnością smół w gazie procesowym.

2.3. Smoły

Wraz ze wzrostem zainteresowania zgazowaniem biomasy oraz intensywnymi badaniami nad tą technologią, szybko okazało się jak poważny problem stanowią smoły. Na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ukazało się wiele prac będących kamieniami milowymi w zrozumieniu natury smół. Badania związane ze smołami, chociaż skupione już bardziej na zapobieganiu ich powstawania oraz ich usuwaniu, trwają do dnia dzisiejszego.

Smoły obecne w gazie ze zgazowania biomasy są pochodnymi jej podstawowych składników, tj. celulozy, hemicelulozy i ligniny [16,60]. Powstają one w wieloetapowym procesie, który zaczyna się od depolimeryzacji tychże składników (proces ten ma miejsce głównie podczas pirolizy), a otrzymane na tej drodze, tak zwane smoły pierwotne, tworzą następnie, w wyższej temperaturze (powyżej 500 °C), produkt końcowy na drodze reformingu i kondensacji [61]. Przemiany, jakim podlega biomasa podczas zgazowania w uproszczony sposób przedstawiono na Rysunku 2.5. Powszechne rozumienie i wyobrażenie smoły, jako czarnej, gęstej i lepkiej substancji o nieprzyjemnym zapachu jest zbieżne z ogólną charakterystyką smół otrzymywanych w procesie zgazowania. Ze względu na to, że smoły są mieszaniną wielu składników, które mogą zmieniać się w zależności od warunków procesu zgazowania, na przestrzeni lat różni badacze różnie definiowali smoły. Jedną z ogólnych definicji określa smoły w następujący sposób [16] (tłum. własne): „*Związki organiczne*

otrzymywane na drodze termicznej konwersji lub stopniowego utlenienia (zgaszowania) dowolnego materiału organicznego nazywane są „smołami”, przy czym zakłada się, że stanowią je głównie związki aromatyczne.”



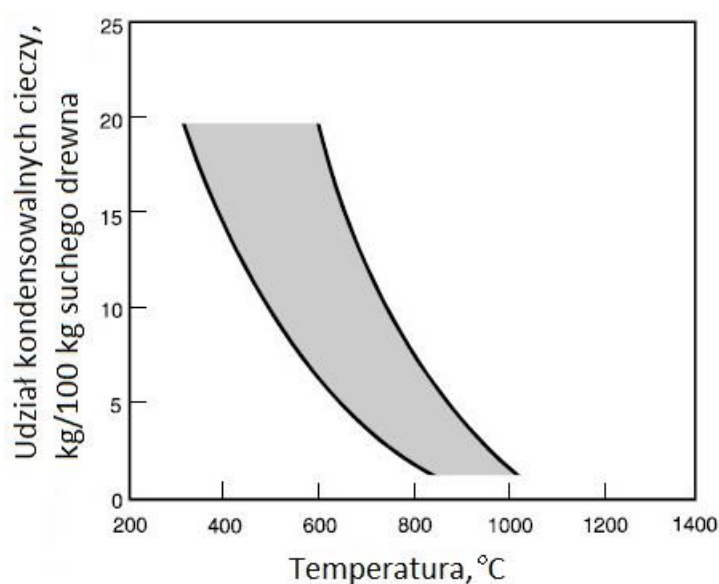
Rysunek 2.5. Uproszczony mechanizm powstawania smół [60]

Kolejna, jedna z najbardziej powszechnych i najogólniejszych definicji mówi, że w skład smół wchodzi wszystkie związki o masie cząsteczkowej powyżej 78 g/mol [19]. W tym przypadku granicznym związkiem, który jeszcze teoretycznie nie wchodzi w skład smół, jest benzen. Jednocześnie, związek ten podawany jest, jako jeden z podstawowych, obok toluenu i naftalenu, składników smół [16,62]. Generalnie przyjmuje się, że w skład smół wchodzi węglowodory aromatyczne, zarówno jedno- jak i wielopierścieniowe (WWA), oraz związki heterocykliczne. Bardziej dokładna klasyfikacja dzieli smoły na pięć klas przedstawionych w Tabeli 2.3 [19]:

Tabela 2.3. Klasyfikacja związków smolistych [19]

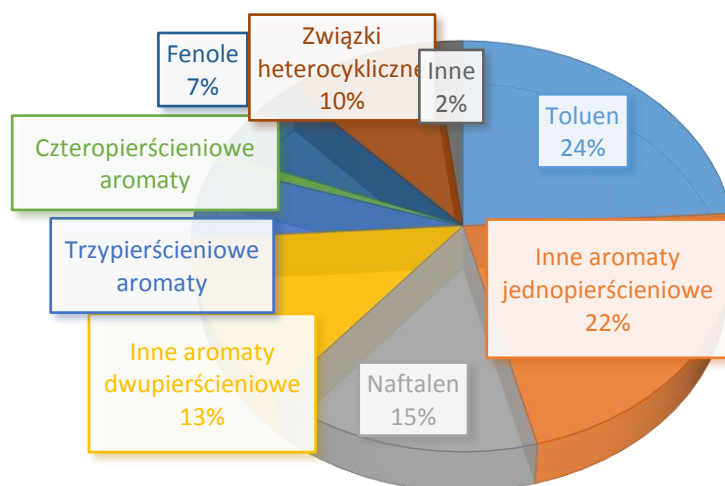
Klasa	Nazwa klasy	Charakterystyka	Przykładowe związki
1	Niewykrywalne przy pomocy chromatografii gazowej (GC)	Bardzo ciężkie związki, których wykrycie przy pomocy GC jest niemożliwe	Brak
2	Węglowodory heterocykliczne	Związki zawierające heteroatomy (O, S, N), rozpuszczalne w wodzie	Pirydyna, fenole, krezole, itp.
3	Lekkie węglowodory aromatyczne	Lekkie aromaty z jednym pierścieniem	Toluen, etylobenzen, ksyleny, itp.
4	Lekkie węglowodory wielopierścieniowe	Dwu- i trzypierścieniowe aromaty	Inden, naftalen, fenantren, antracen
5	Ciężkie węglowodory wielopierścieniowe	Więcej niż trzy pierścienie	Fluoranten, piren, chryzen

Ilość i skład smół zależą oczywiście od warunków, w jakich prowadzony jest proces zgazowania. W istocie, ze względu na to, że praktycznie każda biomasa składa się z tych samych naturalnych polimerów, większy wpływ na produkcję smół mają temperatura oraz czas przebywania produktów w reaktorze, niż sam charakter biomasy [63]. Jak pokazano na Rysunku 2.5, wyższa temperatura i dłuższy czas przebywania sprzyjają formowaniu bardziej skondensowanych związków [16,60]. Jednocześnie, wzrost temperatury zgazowania sprzyja generalnemu zmniejszeniu zawartości smół [61] (Rysunek 2.6). Omówione zależności można zaobserwować na przykładzie reaktorów zgazowania, gdzie warunki procesu, zależne od budowy gazogeneratora, wpływają na końcowe stężenie smół (patrz: Tabela 2.2).



Rysunek 2.6. Ilość produkowanych smół w zależności od temperatury zgazowania [61]

O ile skład smół może znacząco różnić się w zależności od warunków procesu, pewne składniki są bardziej powszechne niż inne. Przykładowy skład smoły, który wyraźnie pokazuje tendencje w udziałach poszczególnych grup, przedstawiono w pracy [64] i zobrazowano na Rysunku 2.7. Jak można zaobserwować, do podstawowych składników należy między innymi toluen i naftalen. Rysunek ten nie uwzględnia benzenu, który mimo, że nie zawsze mieszczący się w definicji smół, może stanowić nawet blisko 38 % udziału wagowego [61].



Rysunek 2.7. Przykładowy udział wagowy smół otrzymanych w procesie zgazowania biomasy [64]

Nawet wysokie stężenie smół nie stanowi większego problemu, gdy gorący gaz jest transportowany bezpośrednio do kotła, gdzie jest spalany. Komplikacje natomiast pojawiają się, gdy gaz ma możliwość schłodzenia się lub sprężenia, np. przy transporcie przez dłuższy ciąg rur przesyłowych lub przy przejściu przez sprężarkę. W takim wypadku kondensujące smoły mogą spowodować zator bądź nawet zatkanie się rury i w konsekwencji poważne awarie. Dla przykładu, bezpieczne użytkowanie sprężarek dopuszcza stężenia smół w przedziale 50-500 mg/Nm³ [16]. Co więcej, smoły są również poważną przeszkodą w używaniu gazu w maszynach cieplnych, takich jak silniki tłokowe czy turbiny gazowe. Wprowadzenie smół do takich urządzeń grozi nie tylko zatkanie przewodów, ale również uszkodzeniami mechanicznymi. Literatura podaje, że dopuszczalne stężenia smół dla tłokowych silników cieplnych nie powinny przekraczać 50-100 mg/Nm³, podczas gdy dla turbin gazowych granica wynosi już tylko 5 mg/Nm³ [60,61]. Kolejnymi przykładami wymagającym głębokiego usunięcia smół jest wykorzystanie gazu syntezowego w syntezie Fischera-Tropscha (<0,1-1 mg/Nm³) [60,61], syntezie metanolu (<0,1 mg/Nm³) [65] czy też w ogniwach paliwowych (<1 mg/Nm³) [61]. Analizując przedstawione dopuszczalne stężenia smół w gazie

widać, że są one setki, a czasem nawet tysiące razy mniejsze niż stężenia smoły w surowym gazie.

Podsumowując, przedstawione informacje uwidoczniają jak istotnym problemem jest kwestia obecności smół w gazie generatorowym. Bez skutecznej i sprawnej technologii usuwania smół, wdrażanie technologii zgazowania biomasy zawsze będzie swoistą „drogą przez mękę” wiążącą się z dużym ryzykiem nieudanego przedsięwzięcia. Fakt ten jest szczególnie trafny w przypadku bardziej zawansowanych technologii wymagających szczególnie czystego gazu, takich jak synteza związków organicznych bądź ogniwa paliwowe. W istocie, wielu badaczy twierdzi, że rozwiązanie kwestii smół znacząco ułatwi i przyspieszy rozwój technologii zgazowania [14,38]. Istota problemu smół została obrazowo i dobitnie przedstawiona w słowach Thomasa B. Reed (w 1998 r.), niekwestionowanego autorytetu w temacie zgazowania biomasy [16] (tłum.własne):

„Podczas gdy ogrom czasu i pieniędzy został poświęcony kwestii zgazowania biomasy w ciągu ostatnich dwóch dekad, niewiele jest naprawdę komercyjnych gazogeneratorów, pracujących bez ciągłego wsparcia i subwencji ze strony rządu, produkujących użyteczny gaz z biomasy. Typowy projekt zaczyna się od nowych idei, ogłoszeń oraz prezentacji na spotkaniach i w końcu, konstrukcji nowego reaktora. Wtedy okazuje się, że gaz zawiera 0,1-10% „smół”. Reszta czasu i pieniędzy poświęcona jest próbie rozwiązania tego problemu. Wtedy też, większość projektów usuwa się w cień. W niektórych przypadkach, koszty zakończenia projektu i zlikwidowania oraz uprzątnięcia terenu po eksperymentalnym stanowisku przewyższają koszty projektu! W związku z tym, „smoły” mogą być uważane za piętę achillesową zgazowania biomasy. W przypadku zgazowania węgla, dużo dojrzszej technologii, „smoły” (benzen, toluen, ksylen, smoła węglowa) są użytecznymi paliwami i chemikaliami. Zawierające tlen „smoły” pochodzące ze zgazowania biomasy mają znikome zastosowanie. W związku z obecnymi obawami w kwestiach ochrony środowiska i zdrowia, nie możemy sobie dłużej pozwolić na pozbywanie się „smół” na najbliższym wysypisku czy w rzece.”

2.4. Metody usuwania i konwersji smół

Jak już zaznaczono wcześniej, kwestia smół obecnych w gazie generatorowym jest kluczowym problemem w zgazowaniu biomasy. Dużo uwagi i wysiłku zostało poświęconych rozwiązaniu tej kwestii. W rezultacie, na przestrzeni lat wyklarowała się grupa rozwiązań, metod służących ograniczaniu ilości powstających smół lub ich usuwaniu bądź konwersji.

W tym miejscu warto zaznaczyć różnicę między usuwaniem a konwersją związków smół [16]. W konsekwencji usunięcia smół ze strumienia gazu generatorowego, kwestia smół nie zostaje do końca rozwiązana, a jedynie „przesunięta”. Związki smół pozostają problematycznym produktem ubocznym, który po usunięciu z gazu, np. metodami fizycznymi, zostaje przeniesiony na inny strumień ciągu technologicznego, np. strumień cieczy absorbującej lub powierzchnię adsorbera. Z drugiej strony, konwersja smół umożliwia całkowite i ostateczne pozbycie się ich, poprzez przemianę w inne, bardziej pożądane produkty, takie jak: lżejsze węglowodory, tlenki węgla czy wodór. Proces konwersji jest szerszym pojęciem, w skład którego może wchodzić rozkład (np. na drodze termicznego krakingu) lub reforming (np. za pomocą pary wodnej). Z wymienionych przyczyn, proces konwersji smół jest znacznie bardziej pożądany niż proces ich usuwania z gazu. Wiąże się on jednak zazwyczaj z wykorzystaniem bardziej skomplikowanych i kosztownych rozwiązań, poprzez zastosowanie metod termicznych, katalitycznych bądź plazmowych. W dalszej części tego podrozdziału przybliżona zostanie większość metod stosowanych w redukcji zawartości smół w gazie generatorowym.

2.4.1. Metody pierwotne

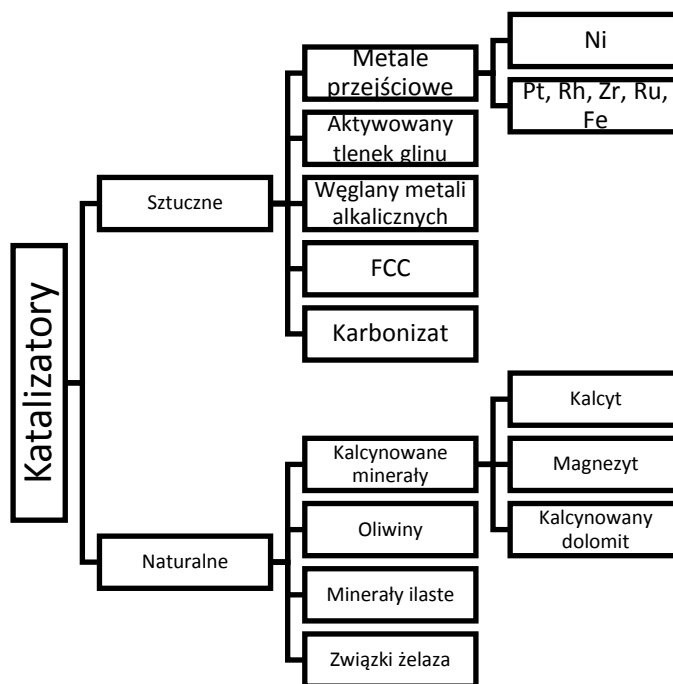
Celem metod pierwotnych jest ograniczenie powstawania smół podczas procesu zgazowania. Dokonuje się tego na drodze trzech, niewykluczających się rozwiązań: poprzez dobór warunków procesu zgazowania, poprzez wprowadzanie dodatków do złoża gazogeneratora oraz odpowiednią budowę reaktora zgazowania [66].

Poprzez dobór warunków prowadzenia procesu rozumie się głównie temperaturę procesu i czynnik zgazowujący, ale również ciśnienie. Wpływ temperatury na powstawanie smół (omówiony we wcześniejszym rozdziale (patrz: Punkt 2.3), znalazł potwierdzenie w wielu pracach wykazujących, że wzrost temperatury zgazowania sprzyja zmniejszeniu ilości powstających smół oraz jednoczesnemu wzrostowi udziału smół trzeciorzędowych (patrz: Rysunek 2.5), tj. benzenu, naftalenu oraz aromatów trzy- i czteropierścieniowych [67–70]. Podobny efekt zaobserwowano przy wzroście ciśnienia [71–73] oraz czasie przebywania reagentów w reaktorze zgazowania [62]. Kolejnym parametrem mającym wpływ na generowanie smół jest czynnik zgazowujący. W przypadku zgazowania powietrzem, wzrost stosunku powietrza do paliwa (ER) skutkuje mniejszą ilością smół, ale jednocześnie zmniejsza udział H_2 i CO oraz wpływa na wzrost zawartości WWA [67,70]. W przypadku zgazowania parą wodną, wyniki badań nie są do końca jednoznaczne.

W literaturze można znaleźć zarówno przypadki wskazujące na pozytywny wpływ pary wodnej (jako czynnika zagazowującego) na redukcję zawartości smół [74,75], jak i negatywny [76,77]. Ze względu na to, że reakcje z parą wodną są silnie endotermiczne, jej zastosowanie wymaga zapewnienia odpowiedniego źródła ciepła. Poza stosowaniem zewnętrznych źródeł ciepła, badacze często stosują dodatek tlenu w parze wodnej, by zapewnić autotermiczność procesu zgazowania wynikającą z reakcji utleniania. Generalnie można powiedzieć, że zastosowanie tlenu, jako czynnika zagazowującego, czy też dodatku do pary wodnej, wpływa korzystniej na zmniejszenie zawartości smoły niż ma to miejsce w przypadku stosowania samej pary wodnej [66,76].

Katalizatory stanowią jedną z najpowszechniej badanych i najskuteczniejszych metod redukcji zawartości smół. Stosowane w urządzeniach zewnętrznych klasyfikowane są do metod wtórnych, natomiast w przypadku wprowadzenia katalizatora do złoża gazogeneratora metoda uznawana jest za pierwotną [64]. Zarówno w jednej metodzie jak i w drugiej stosuje się szeroką gamę katalizatorów, które zostały przedstawione na Rysunku 2.8 zaczerpniętym z pracy Abu El-Ruba i innych [64]. Katalizatory używane w metodach pierwotnych często nazywa się dodatkami ze względu na ich wprowadzenie do złoża reaktora zgazowującego (zazwyczaj fluidalnego [17]), a w badaniach potwierdzających ich skuteczność w redukcji ilości powstających smół wykorzystywano między innymi dolomit [70,78,79], wapno (CaO) [80], oliwin [81], nikiel [82,83], węglan potasu [84] czy też sam karbonizat z procesu zgazowania [85].

Ostatnią z metod pierwotnych jest modyfikacja gazogeneratora celem poprawy warunków zgazowania. Jednym z przykładów wpływu konstrukcji reaktora zgazowania na ilość powstających smół jest porównanie reaktorów współprądowych i przeciwprądowych (patrz: Tabela 2.2). Poza tą podstawową modyfikacją badacze stosują również inne, często znacznie bardziej skomplikowane. Wśród nich wymienić można dyszę powietrza wtórnego [70,86]; dwuetapowe gazogeneratory, w których oddzielnie występuje strefa pirolizy i redukcji, a dodatkowo stosuje się powietrze wtórne i złożo karbonizatu [87,88]; częściową recyrkulację gazu wraz z jego spalaniem [89]. Wspomniane modyfikacje skutkują bardzo małą zawartością smół, nawet na poziomie mg/Nm^3 , co związane jest z częściowym spalaniem produktu i katalitycznym działaniem karbonizatu [66].



Rysunek 2.8. Grupy katalizatorów stosowanych w usuwaniu smół

Podsumowując, metody pierwotne można traktować, jako niezbędne minimum, które przy stosunkowo prostych rozwiązaniach umożliwia znaczące ograniczenie ilości powstających smół [90]. Jednocześnie, końcowe stężenie smół często może być ciągle za wysokie, a jego dalsza redukcja wymaga zastosowania metod wtórnych.

2.4.2. Metody wtórne

W porównaniu do metod pierwotnych metody wtórne mają jedną, znaczącą przewagę – zapewniają one wyższy stopień oczyszczenia gazu [19,64]. Jednocześnie, są one zazwyczaj bardziej wymagające od pierwotnych, zarówno pod względem technicznym, jak i ekonomicznym.

Wyróżnia się cztery grupy metod wtórnych służących do redukcji zawartości smół: metody mechaniczne, metody termiczne, metody katalityczne oraz metody plazmowe.

Metody mechaniczne

Metody mechaniczne można podzielić na dwie grupy: metody suche i mokre [19]. Metody suche używają urządzeń, których głównym celem jest oddzielenie cząstek stałych od gazu procesowego. Do urządzeń tych należą między innymi cyklony, separatory rotacyjne, adsorbery, filtry workowe, filtry ceramiczne, elektrofiltry, filtry ze złożem piasku, itp. [19]. Ze względu na to, że urządzenia te są stosowane głównie do usuwania cząstek stałych, takich jak pył, ich skuteczność w usuwaniu smół jest raczej niska i zależy od zastosowanego urządzenia,

co przedstawiono w Tabeli 2.4 [91]. Badania wykazały, że metody te mogą nie być wystarczające do usunięcia smół powstałych ze zgazowania biomasy i mogą wymagać dodatkowego systemu usuwania smół [91].

Tabela 2.4. Stopień redukcji zawartości smół i cząstek stałych przy wykorzystaniu metod mechanicznych [91]

	Temperatura, °C	Redukcja zawartości cząstek stałych, %	Redukcja zawartości smół, %
Filtr ze złożem piasku	10-20	70-99	50-97
Wieża natryskowa	50-60	60-98	10-25
Skruber Venturiego	-	-	50-90
Mokry elektrofiltr	40-50	>99	0-60
Filtr workowy	130	70-95	0-50
Obrotowy oddzielnik cząstek stałych	130	85-90	30-70
Adsorber ze złożem stałym	80	-	50

Metody mokre bazują na takich urządzeniach jak skrubery, wieże natryskowe, cyklony mokre czy elektrofiltry mokre [92], które przy odpowiedniej konfiguracji i złożoności umożliwiają osiągnięcie nawet 90% skuteczności usuwania smół [93,94]. Pomimo możliwości osiągnięcia wysokiego stopnia oczyszczenia gazu, metody mechaniczne charakteryzują pewne znaczących wad. Po pierwsze, jak już wspomniano wcześniej, w metodach mechanicznych smoła jest usuwana, a nie konwertowana, co prowadzi do strat energii chemicznej oraz problemów z utylizacją odseparowanych smół [95,96]. Po drugie, głównymi problemami w metodach mechanicznych są ciągłe awarie (będące często rezultatem zatykania filtrów), zanieczyszczanie smołami oleju bądź wody ze skrubierów oraz szybkie przesycanie absorberów i adsorberów [97–99]. Co więcej, pisząc o metodach mechanicznych należy zaznaczyć, że wiele z nich to tak zwane metody „zimnego gazu” [92]. Oznacza to, że przed wprowadzeniem do urządzenia oczyszczającego gaz należy schłodzić lub jest on chłodzony w samym urządzeniu. Takie rozwiązanie może być nieoptyczne z ekonomicznego i energetycznego punktu widzenia, np. gdy gaz trzeba ponownie podgrzać do temperatury wymaganej przez urządzenie końcowe, jak może mieć to miejsce w przypadku ogniw albo reaktorów syntezy organicznych. Z drugiej strony, w przypadku użytkowania gazu, np. w silniku tłokowym, jego schłodzenie i tak jest obligatoryjne i usprawiedliwia zastosowanie metod mechanicznych.

Metody termiczne

Metody termicznej dekompozycji smół opierają się na reakcjach krakingu termicznego. W bardzo uproszczony sposób reakcje, którym podlegają smoły w środowisku wysokiej temperatury, można przedstawić następująco (R2.11-2.12) [100]:



gdzie C_nH_x oznacza smoły, C_mH_y oznacza węglowodory o masie mniejszej niż C_nH_x , a C oznacza sadzę. Tym samym, podstawowymi produktami termicznego rozkładu są węglowodory lżejsze od wprowadzonych smół, sadza i wodór. Badania wykazały, że sam kraking termiczny jest nieskuteczny i wymaga dodatkowych operacji, związanych np. z wydłużeniem czasu przebywania smół w reaktorze albo ich częściowym utlenieniem [92]. Nawet z tymi ulepszeniami metody termiczne mają niską sprawność, gdy porówna się je do innych metod wtórnych. Dla przykładu, wykazano, że osiągnięcie zadowalająco wysokiego stopnia usunięcia smół w reaktorze przeciwprądowym, to jest takiego, które umożliwiałoby pracę z silnikiem tłokowym ($<50 \text{ mg/Nm}^3$), wymagało temperatury 1250°C i czasu przebywania wynoszącego $0,5 \text{ s}$ [101]. Z kolei dla trwałych związków, takich jak benzen czy naftalen, osiągnięcie blisko 100% konwersji przy czasie przebywania na poziomie $0,26 \text{ s}$ wymaga już około 1400°C [102]. Przy niższych temperaturach, czas ten może wydłużyć się nawet do 10 s , a poniżej 1100°C stopień konwersji praktycznie nie może przekroczyć 80% niezależnie od czasu [103].

Metody katalityczne

Duża część badań dotyczących konwersji smół poświęcona jest metodom katalitycznym. Metody te cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na wysoką skuteczność przy jednoczesnej zamianie smół w cenne związki, takie jak tlenek węgla czy wodór. Katalizator zapewnia kraking (katalityczny) ciężkich, dużych związków smół w temperaturze niższej niż wymagana dla krakingu termicznego.

Jednym z najpowszechniej używanych i badanych katalizatorów w procesach dekompozycji smół jest katalizator niklowy [104]. Skuteczność jego działania została wykazana w wielu pracach [105–107]. Efektywność redukcji smół wahała się w przedziale od około 20 do prawie 100% i zależy od tego, jakie związki rozkładano, rodzaju użytego katalizatora niklowego oraz od temperatury procesu. W celu poprawienia skuteczności konwersji stosuje

się również mieszanki katalizatorów. Mieszanki takie składają się z niklu i dodatkowego metalu aktywnego takiego jak molibden czy żelazo [106,108]. Inne katalizatory metaliczne takie jak Rh czy Pd mają właściwości podobne do katalizatora niklowego, ale ze względu na swoją dostępność i cenę są znacznie rzadziej używane [109]. Wspomniane żelazo używane jest nie tylko jako dodatek do innych katalizatorów, ale również jako właściwy katalizator [110], który dodatkowo można wzbogacić cyrkonem ($CeO_2-F_2O_3$) uzyskując wzrost skuteczności konwersji smół [111]. Kolejnym typem katalizatorów stosowanych do konwersji smół są metale alkaliczne. Wiele prac badawczych wykazało, że związki metali alkalicznych, takie jak tlenki, węglany czy wodorotlenki, wykazują aktywność w procesie reformingu smół oraz zapewniają wzrost produktów gazowych w procesie zgazowania [112–114]. Poza wspomnianymi już metalami/związkami, stosuje się i bada również inne związki wykazujące działanie katalityczne w procesie reformingu smół. Znajdują się pośród nich tlenki metali ziem alkalicznych [114] oraz naturalne minerały takie jak dolomit [115] czy oliwin [116]. Katalizatory naturalne nie są jednak tak skuteczne jak katalizatory metaliczne, ale często używa się ich jako nośniki dla tych drugich [19,117]. Innym typem katalizatora, który ostatnimi czasy cieszy się dużym zainteresowaniem, jest karbonizat otrzymywany, np. z pirolizy drewna sosnowego [118]. Wykazano, że skuteczność katalizatora otrzymanego z karbonizatu biomasy jest niewiele mniejsza od katalizatora niklowego, a przy tym jest on tani i może być otrzymany w samym procesie zgazowania [118]. W literaturze można znaleźć również prace związane z impregnowaniem karbonizatu katalizatorami metalicznymi, co skutkowało istotnym wzrostem efektywności procesu [119,120].

Główną wadą metod katalitycznych jest żywotność katalizatora. Spadek aktywności w czasie wiąże się ze spiekaniem, zatrutowaniem katalizatora przez siarkę oraz tworzeniem się węglowego depozytu na jego powierzchni [96,121]. Szybkie zużycie katalizatora wydaje się szczególnie niekorzystne w przypadku wykorzystywania drogich metali, takich jak chociażby nikiel. Pomimo tych wad, metody katalityczne cieszą się nieślabnącym zainteresowaniem badaczy, a dezaktywacji próbuje się zapobiec poprzez stosowanie odpowiednich nośników bądź dodatków. W efekcie, ilość testowanych rozwiązań ciągle rośnie, a efekty prac podsumowywane są w wielu wartościowych pracach przeglądowych [19,64,96,104,117,122]

W celu poprawienia katalitycznej konwersji smół często stosuje się dodatek tlenu i/lub pary wodnej [95,117,123]. Z pośród tych dwóch, para wodna wydaje się być lepszym rozwiązaniem ze względu na to, że jej dodatek powoduje powstawanie związków, które

łatwiej rozłożyć przy pomocy katalizatora [16]. Co więcej, dodatek pary wodnej sprzyja powstawaniu wodoru poprzez przesunięcie równowagi reakcji gazu wodnego (R2.1) oraz reakcji konwersji tlenku węgla parą wodną (R2.5). Warto zaznaczyć, iż pierwsza z tych dwóch reakcji przyczynia się do zmniejszenia ilości sadzy, co pomaga w zapobieganiu zatruciu katalizatora.

Metody plazmowe

Techniki plazmowe są kolejną grupą metod wtórnych, obok metod katalitycznych, które charakteryzują się dużą skutecznością konwersji smół. Wpływ plazmy na cząsteczki smoły może wynikać z dwóch czynników: oddziaływania reaktywnych cząstek, tj. elektronów, jonów, rodników i cząstek wzbudzonych oraz wpływu wysokiej temperatury. Oddziaływanie temperatury zostało już omówione (patrz: Metody termiczne), ale należy zwrócić uwagę, że metody plazmowe mogą zapewniać temperatury na poziomie kilku 10^3 - 10^4 K i nieosiągalne innymi metodami [124]. Reakcje z udziałem reaktywnych cząstek można ogólnie przedstawić w reakcji R2.13:



gdzie X oznacza reaktywne cząstki, których natura zależy od rodzaju wyładowania oraz składu gazu, a mogą nimi być między innymi elektrony, jony, wzbudzone cząsteczki azotu, rodniki N, O, H i OH [125–127]. Natura reaktywnych cząstek wpływa z kolei na produkty rozkładu. Powszechną praktyką przy metodach plazmowych jest wprowadzanie do reaktora pary wodnej. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku metod katalitycznych, tak i w metodach plazmowych wprowadzenie pary wodnej pozwala na skuteczniejszą konwersję smół i sadzy oraz zwiększenie udziału wodoru w otrzymywanych produktach [25,128].

Metody plazmowe wykazują dużą skuteczność konwersji smół wynoszącą od kilkudziesięciu do 100%. Efektywność zależy od składnika, na którym przeprowadzano próby rozkładu, rodzaju zastosowanego reaktora oraz od parametrów pracy. Ze względu na temat niniejszej pracy oraz zagadnienia w niej poruszane, plazma oraz jej wykorzystanie w konwersji związków smół zostaną omówione szczegółowiej w następnym, osobnym rozdziale.

3. Zastosowanie plazmy w konwersji związków smół

W rozdziale tym przedstawiona zostanie ogólna charakterystyka plazmy oraz przybliżone zostaną wyniki prac związane z wykorzystaniem różnego typu wyładowań

plazmowych w konwersji związków smół. Szczególna uwaga poświęcona zostanie atmosferycznej plazmie mikrofalowej, jej oddziaływaniu na związki smół oraz inne związki typowe dla gazu generatorowego, jak CO₂, CH₄, H₂, N₂ i H₂O.

3.1. Ogólna charakterystyka plazmy

Plazma dość powszechnie określana jest czwartym stanem materii. W istocie rzeczy, plazma jest zjonizowanym gazem. Oznacza to, że w plazmie znajdują się jony i elektrony, co skutkuje przewodnością elektryczną plazmy. Należy przy tym zaznaczyć, że sumaryczny ładunek plazmy, ze względu na taką samą liczbę dodatnich jonów i elektronów, jest obojętny. Plazma jest powszechnie używana w wielu dziedzinach techniki na skalę przemysłową, np. w lampach, przy wytwarzaniu urządzeń elektronicznych, w produkcji monitorów i telewizorów plazmowych, w metalurgii, w syntezie chemicznej czy też utylizacji odpadów. Mnogość zastosowań plazmy wynika z jej niespotykanych właściwości. Po pierwsze, temperatura plazmy przekracza wartości, które nie są możliwe do osiągnięcia innymi rozwiązaniami. Po drugie, plazma charakteryzuje się dużą koncentracją wysoce energetycznych i aktywnych chemicznie cząstek (np. elektrony, jony, rodniki czy cząsteczki wzbudzone). Po trzecie, plazma może znajdować się daleko od równowagi termodynamicznej, co oznacza, że część jej cząstek może mieć inną temperaturę niż pozostałe.

Temperatura cząstek jest właśnie jednym z podstawowych parametrów opisujących plazmę. Transfer energii w plazmie inicjowany jest w pierwszym kroku poprzez przekazanie energii elektronom, np. na drodze przyśpieszenia w polu elektrycznym, które następnie przekazują ją cięższym cząstkom (cząstkom neutralnym). W rezultacie, elektrony jak i cięższe cząstki mogą mieć różną energię kinetyczną (temperaturę). W odpowiednich warunkach, tj. przy dużej energii dostarczanej do plazmy, po wystarczająco długim czasie i przy małych stratach ciepła, energia między cząstkami wyrównuje się, a temperatura elektronów (T_e) staje się równa temperaturze cięższych cząstek (T_0 , temperatura ta jest też określana temperaturą gazu lub temperaturą translacyjną). Mówi się wtedy, że w plazmie występuje lokalna równowaga termodynamiczna (LTE), a samą plazmę nazywa się termiczną lub równowagową [129]. Plazma termiczna charakteryzuje się temperaturą rzędu 10^3 - 10^4 K i używana jest zazwyczaj, jako źródło wysokotemperaturowego ciepła [130]. Przy tak wysokiej temperaturze wszystkie związki chemiczne są z reguły rozłożone na drodze termicznej dysocjacji [130]. W sytuacji, gdy obie temperatury (T_e i T_0) różnią się znacząco, mówimy o

plazmie nierównowagowej, nietermicznej lub zimnej. Zasadą jest, że względu na kierunek przekazywania energii, że w plazmie nierównowagowej $T_e \gg T_0$. Co więcej, dla wielu plazm nietermicznych prawdziwa jest następująca zależność między temperaturami: $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$. Zaraz po temperaturze elektronów najwyższa jest temperatura oscylacyjna T_v (energia oscylacyjna cząsteczek), a następnie temperatura rotacyjna T_r (energia rotacji cząsteczek), która bliska jest temperaturze jonów T_i oraz cząstek neutralnych (tożsamej z temperaturą gazu) [129]. W plazmie nierównowagowej, chemiczna konwersja inicjowana jest przez wysoką temperaturę wolnych elektronów, to jest większą lub równą 10^4 K, w relatywnie niskiej temperaturze gazu rzędu 10^3 K [130]. Charakter plazmy, tj. występowanie LTE lub jej brak, zależą od wielu czynników, do których między innymi zaliczyć można rodzaj wyładowania elektrycznego i gęstość jego mocy oraz czas jego trwania, stopień jonizacji oraz ciśnienie [124,131]. W istocie, praktycznie każda plazma generowana przy znacząco obniżonym ciśnieniu (zakres używanego podciśnienia jest szeroki i może wynosić od około 13 Pa [132] do blisko $1,3 \cdot 10^4$ Pa [133]) jest plazmą nierównowagową ze względu na małą ilość zderzeń pomiędzy elektronami a ciężkimi cząstkami. Wraz ze wzrostem ciśnienia częstotliwość zderzeń rośnie, a tym samym wzrasta stopień przekazywania energii z elektronów do ciężkich (neutralnych) cząstek. W konsekwencji, wzrost ciśnienia przybliża układ do LTE, ale plazma generowana przy ciśnieniu atmosferycznym może być termiczna lub nietermiczna, zależnie od innych parametrów wyładowania [124,131].

Poza temperaturą, kolejną cechą opisującą plazmę jest stopień jonizacji. Wartość tego parametru, czyli stosunku zjonizowanych cząstek do liczby cząstek neutralnych ($n_{e,i}/n_0$), wcale nie musi być znacząca i w większości systemów plazmowych zawiera się w przedziale 10^{-7} - 10^{-4} [129]. Plazmę taką nazywa się słabo zjonizowaną i dotyczy ona praktycznie wszystkich układów wykorzystywanych przez człowieka. Z jonizacją plazmy, a tym samym ilością elektronów, wiąże się również parametr określany gęstością elektronów n_e (wyrażany w ilości elektronów m^3 lub cm^3) – jest to jeden z ważniejszych parametrów opisujących plazmę. Jego znaczenie wynika stąd, że to właśnie ilość elektronów decyduje o kinetyce reakcji wyładowania plazmowego.

Pomimo prostego podziału na plazmę równowagową i nierównowagową, poszczególne typy wyładowań w obrębie tej samej kategorii mogą znacząco różnić się od siebie. W związku z tym, kategoryzację plazmy najłatwiej chyba przeprowadzić przy pomocy poszczególnych typów wyładowań. Przy takim założeniu, wśród najpowszechniej stosowanych

plazm wykorzystywanych w oczyszczaniu gazów (są to plazmy atmosferyczne) można wyróżnić następujące typy: plazma łukowa, plazma z wyładowaniem koronowym (PCP), plazma typu DBD (ang. *Dielectric Barrier Discharge*), plazma typu *gliding arc* (GAP) oraz plazma mikrofalowa (MWP) [134–136]. Wybrane parametry tego typu plazm zostały przedstawione w Tabeli 3.1. Należy mieć jednak na uwadze, że są to dane poglądowe, a poszczególne rozwiązania, w zależności od konstrukcji i parametrów procesu, mogą różnić się charakterystykami. Dokładniejszy opis poszczególnych technologii zostanie przedstawiony w dalszej części pracy przy omawianiu konkretnych technologii plazmowych wykorzystywanych w konwersji smół.

Tabela 3.1. Wybrane parametry podstawowych wyładowań plazmowych stosowanych w oczyszczaniu gazu

Typ plazmy	η_e, m^{-3}	T_e, K	T_0, K	Źródło literaturowe
łukowa	$10^{21} - 10^{26}$	8000 – 14000	$T_0 = T_e$	[131]
PCP	$10^{15} - 10^{19}$	40000 – 60000	<400	[131]
DBD	$10^{18} - 10^{21}$	10000 – 100000	<700	[131]
GAP	$10^{21} - 10^{24}$	11000	1300-4000	[25,134,137,138]
MWP	$10^{19} - 10^{22}$	7000 – 20000	1500 – 7000	[131]

3.2. Procesy zachodzące w plazmie

Jak już było wspomniane wcześniej, powstanie plazmy musi być poprzedzone jonizacją gazu. Jonizacja cząstek gazu zachodzi na drodze nieelastycznych zderzeń pomiędzy elektronami a cząstkami neutralnymi. Elektrony obdarzone wysoką energią przekazują ją cząstkom neutralnym prowadząc do ich jonizacji lub wzbudzenia. Trzy główne sposoby jonizacji to jonizacja bezpośrednia i pośrednia (w wyniku zderzenia z elektronem) oraz jonizacja w wyniku zderzenia ciężkich cząstek [139]. Jonizacja bezpośrednia może występować w środowisku plazmy nietermicznej, gdzie energia elektronów jest wystarczająco duża, żeby zjonizować cząstkę w stanie podstawowym poprzez jedno zderzenie. Energia przekazana przez elektron musi być wystarczająca by zrównoważyć potencjał jonizacyjny elektronu walencyjnego. Jeśli zderzenie dotyczy cząsteczki, a energia elektronu jest wystarczająco wysoka, jonizacji cząsteczki może towarzyszyć jej dysocjacja. Jonizację bezpośrednią, bez dysocjacji i z dysocjacją, przedstawiają w uproszczeniu równania R3.1 i R3.2:





Jonizacja pośrednia – krokowa (ang. *Stepwise Ionization*) jest procesem wieloetapowym, który występuje głównie w plazmie o dużym stopniu jonizacji i dużej koncentracji cząstek wzbudzonych. Polega ona na stopniowym przekazywaniu energii elektronów cząstce na drodze wzbudzenia elektronowego. Ostatecznie, po odpowiedniej ilości wzbudzeń, cząstka może zostać zjonizowana przez elektron, który ma znacznie mniejszą energię niż w przypadku jonizacji bezpośredniej. Schematycznie proces ten przedstawia równanie R3.3 (gdzie „*” oznacza stan wzbudzony):



Jonizacja na drodze zderzenia ciężkich cząstek może występować pomiędzy jodem a cząsteczką/atomem. W praktyce, ze względu na stosunkowo niską prędkość jonów i cząstek neutralnych, ten typ jonizacji dużo częściej zachodzi w obecności cząstek wzbudzonych, które charakteryzują się wyższą energią. Tego typu jonizacja zachodzi tylko dla niektórych cząstek, takich jak np. cząsteczka azotu [140]. Jonizacja tego typu przedstawiona została równaniem R3.4:



Równie istotne jak powstawanie jonów i elektronów jest ich zanikanie. Proces ten może odbywać się na drodze rekombinacji, przyłączenia i odłączenia [139]. Rekombinacja typu jon-elektron jest ważnym elementem w chemii plazmy, gdyż proces ten jest silnie egzotermiczny. Energia wydzielona w jej wyniku może zostać przekazana na dysocjację cząsteczek, wypromieniowana lub przekazana trzeciej cząstce biorącej udział w rekombinacji [139,141]. Przykładową reakcję uwzględniającą dysocjację z równoczesnym wzbudzeniem cząstki przedstawiono w równaniu R3.5:



Procesy przyłączenia i odłączenia to w pewnym stopniu procesy przeciwne. W tym pierwszym przypadku elektron zanika w wyniku zderzenia z cząstką neutralną prowadząc do jonizacji (której może towarzyszyć dysocjacja i pośredni stan wzbudzony). W drugim przypadku, w wyniku zderzenia z cząstką neutralną lub elektronem, zanika jon, a jego kosztem powstaje elektron. Proces przyłączenia i odłączenia przedstawiono w przykładowych reakcjach, odpowiednio R3.6 i R3.7:



Poza oddziaływaniami związanymi z tworzeniem i neutralizacją jonów i elektronów, w fizyko-chemii plazmy, szczególnie nietermicznej, duże znaczenie ma również oddziaływanie na cząstki neutralne. Oddziaływanie to może przybierać formę wzbudzenia i dysocjacji (będącej konsekwencją wzbudzenia) [139,141]. Wzbudzenie elektronowe polega na przekazaniu energii z wysokoenergetycznego elektronu do niskoenergetycznej cząstki neutralnej. W rezultacie cząstka przechodzi ze stanu podstawowego w stan wzbudzony – związane jest to z przejściem elektronu z niższej powłoki elektronowej na wyższą. Jest to wzbudzenie, które wymaga wysokiej energii elektronów ($T_e > 10$ eV). Może ono dotyczyć zarówno cząsteczek jak i atomów. Schematycznie proces ten przedstawia równanie R3.8:



Wzbudzenie oscylacyjne i rotacyjne dotyczy tylko cząsteczek i związane jest, w dużym uproszczeniu, z przekazaniem energii elektronów na rotację i oscylację cząsteczki (co wiąże się odpowiednio z temperaturą rotacyjną i oscylacyjną). Wzbudzenie oscylacyjne jest jednym z najważniejszych procesów plazmy nierównowagowej. Wynika to z faktu, że w przeciwieństwie do wzbudzenia elektronowego, wymaga ono znacznie mniejszej energii – $T_e \sim 1-3$ eV, czyli takiej jaka mniej więcej charakteryzuje elektrony w plazmie nietermicznej [139,141]. Proces wzbudzenia oscylacyjnego przebiega dwuetapowo z pośrednim powstaniem niestabilnego, wzbudzonego jonu ujemnego. Proces ten przedstawia równanie R3.9, w którym v oznacza różne stopnie wzbudzenia oscylacyjnego:



Wzbudzenie oscylacyjne jest niezwykle istotne dla cząsteczek takich jak CO_2 , CO , H_2 i N_2 , w których to właśnie duża część energii przekazywana jest na tego typu wzbudzenie [142]. Należy zaznaczyć, że związki te są podstawowymi składnikami gazu generatorowego. Wzbudzenie rotacyjne przebiega bardzo podobnie do oscylacyjnego, ale ma od niego znacznie mniejszy udział w procesie przekazywania energii [139]. Poza wzbudzeniem, oddziaływanie między elektronami i cząsteczkami neutralnymi może skutkować również dysocjacją. Może się ona odbywać na drodze wzbudzenia oscylacyjnego oraz elektronowego. W tym pierwszym wypadku, proces przebiega pośrednio na drodze wieloetapowego zwiększania energii cząsteczki, do momentu, gdy osiągnięty zostanie poziom umożliwiający jej dysocjację. Taki proces jest efektywny tylko dla ograniczonej liczby cząsteczek, takich jak N_2 , CO_2 , H_2 czy CO (czyli m.in. składników gazu syntezowego) [143]. Z drugiej strony, proces dysocjacji na drodze wzbudzenia elektronowego przebiega bezpośrednio wskutek pojedynczego zderzenia.

Generalnie, uważa się, że stany wzbudzone (elektronowe i oscylacyjne) powodują obniżenie energii aktywacji reakcji [144]. Co więcej, wzbudzenie oscylacyjne ułatwia również zachodzenie wzbudzenia elektronowego [143]. Właśnie dlatego tego rodzaju wzbudzenie jest niezwykle istotne w plazmie, a wiele procesów zachodzących z jego wykorzystaniem (jak chociażby dysocjacja CO₂) przebiega zdecydowanie skuteczniej w porównaniu do klasycznych termicznych procesów [145].

Przedstawione powyżej procesy mają na celu uzmysłowienie natury plazmy, która związana jest nieodzownie z obecnością wielu reaktywnych cząstek. Cząstki te, mogą w znaczący sposób ułatwić zachodzenie procesów, które w normalnych warunkach w danej temperaturze zachodziłyby znacznie mniej efektywnie lub wcale. Właśnie te właściwości plazmy skłoniły wielu badaczy do podjęcia prób wykorzystania plazmy w reformingu smół.

3.3. Przegląd literatury dotyczącej zastosowania technik plazmowych w usuwaniu związków smół

Wszystkie prace badawcze poświęcone konwersji związków smół z wykorzystaniem metod plazmowych stosują reaktory pracujące przy ciśnieniu atmosferycznym, co umożliwia pracę z dużymi przepływami, wyklucza potrzebę używania pomp próżniowych i wydają się uzasadnione w kontekście potencjalnego układu reaktor zgazowania - reaktor plazmy. Większość z tych prac poświęcona jest plazmie PCP oraz GAP.

Plazma PCP, zwana też po prostu plazmą koronową, jest plazmą nietermiczną i w kontekście usuwania smół została dokładnie przebadana przez Nair'a i innych [21,22,146]. Podstawą działania PCP jest cykliczne wyładowanie o wielkiej mocy i napięciu do 10⁵ V. Impuls wyładowania może trwać krócej niż nanosekundy, ale niesie wystarczającą energię by nadać elektronom wielką prędkość, która umożliwia wzbudzenie cząstek gazu (powstaje silne pole elektryczne, w którym rozpędzają się elektrony). Częstotliwość impulsów może wynosić nawet 1000 impulsów na sekundę [22]. Moc impulsów, jak i ich częstotliwość zależą od źródła zasilania, które jest głównym i najważniejszym elementem reaktora PCP i tym samym całej instalacji usuwania smół. Kolejnym ważnym elementem w reaktorach plazmy koronowej jest elektroda, którą podłącza się do źródła zasilania. Elektroda ta musi charakteryzować się specyficzną budową – ostrymi krawędziami oraz odpowiednimi odległościami między nimi – aby zapewnić możliwość zainicjowania wyładowania. Więcej szczegółowych informacji dotyczących tego typu reaktora dostępnych jest w pracach [22] i [21]. W pracy Nair'a i innych

[22] przeprowadzono badania nad rozkładem toluenu, naftalenu i fenolu (około 2 g/Nm³). Poza eksperymentami z wykorzystaniem modelowych związków smół przeprowadzono również testy na gazie otrzymanym w reaktorze zgazowania. Wyniki laboratoryjne wykazały, że wszystkie modelowe aromaty mogły zostać rozłożone ze skutecznością wynoszącą około 99% - wymagało to jednak dużego nakładu energetycznego wynoszącego 400~600 J/L. Wykazano również, że sam rozkład przebiega znacznie łatwiej w atmosferze czystego azotu niż w atmosferze mieszaniny gazowej symulującej gaz generatorowy. Zjawisko to zostało uzasadnione kluczową rolą, jaką odgrywają wzbudzone cząsteczki azotu w rozkładzie związków aromatycznych, podczas gdy dodatek innych gazów mógł skutkować wygaszaniem tych cząsteczek [126]. Dodatkowo, zaobserwowano, że rozkład naftalenu wymagał mniej energii niż rozkład jednopierścieniowych aromatów. Wyniki przeprowadzone na rzeczywistym gazie generatorowym wykazały, że w wyniku rozkładu WWA powstawały lżejsze związki (w tym też aromatyczne), natomiast sam stopień konwersji był znacznie niższy niż w przypadku badań laboratoryjnych i wynosił 30-40% przy mocy na poziomie 140-160 J/L i zawartości smół wynoszącej około 0,7-2,0 g/Nm³.

Kolejnym rozwiązaniem stosowanym w usuwaniu smół jest plazma łukowa ze ślizgającym się wyładowaniem – GAP. Jakkolwiek rozwiązanie te zaistniało już w latach 90-tych [129], to kilka ostatnich lat jest okresem ożywionego zainteresowania tą techniką w procesie usuwania smół – można powiedzieć, że wypchnęło ono wyładowanie koronowe. GAP jest plazmą nietermiczną, ale często określa się ją również jako plazmę ciepłą (ang. *warm*) [134,147]. Wynika to z faktu, że w miejscu powstania wyładowania plazma może osiągać temperaturę 2000-4000 K, a stricte nietermiczny charakter plazmy osiągnąć jest wraz z dalszym przesuwaniem się wyładowania wzdłuż elektrod [134,148]. Elektrody są właśnie kluczowym elementem reaktora. W tego typu rozwiązaniu plazma ślizga się pomiędzy elektrodami – stąd nazwa plazmy. Elektrody mają kształt zbliżony do noży – ich szerokość zmniejsza się wraz kierunkiem przepływu gazu i tym samym rośnie szerokość przestrzeni między nimi. Typowe napięcie zasilające elektrody wynosi od kilku do kilkunastu kV. Wyładowanie pojawia się między elektrodami w miejscu, gdzie odległość między nimi jest najmniejsza, a przez elektrody przepływa gaz. Przepływ gazu powoduje ruch wyładowania wzdłuż elektrod. Wraz ze zwiększającą się odległością między elektrodami ilość dostarczanej energii jest za mała by móc utrzymać wyładowanie. Ostatecznie wyładowanie wygasa i cykl się powtarza wraz z powstaniem kolejnego przebicia skutkującego powstaniem wyładowania.

Cykl pracy reaktora typu GAP został szczegółowo opisany w pracy H.D. Stryczewskiej i innych [136]. Technologia GAP została wykorzystana w wielu badaniach dotyczących rozkładu i konwersji związków smół. W badaniach tych wykorzystywano różne modelowe związki smół, takie jak: acenaftylen, fluoren, antracen i piren [149], naftalen [100,134], toluen [25,134,150] czy też benzen [24,151]. Poza różnicami w modelowych związkach smół, prace te różniły się również warunkami procesu, tzn. początkowym stężeniem smół (od 130 mg/Nm³ do 70 g/Nm³), użytym gazem plazmotwórczym (azot, powietrze, tlen, sztuczny gaz syntezowy), dodatkiem lub brakiem pary wodnej, początkową temperaturą gazu plazmotwórczego (od temperatury pokojowej do 950 °C), mocą zasilania i strumieniem gazu oraz geometrią elektrod i różnymi rozwiązaniami technicznymi (np. dodatek powietrza dopalającego [134] lub dodatkowe urządzenie oscylacyjne [151]). W rezultacie, stopień konwersji związków smół wahał się od 50 do blisko 100%.

Poza wyładowaniem PCP i GAP, w literaturze można również znaleźć informacje o badaniach dotyczących innych rozwiązań plazmowych, które testowano w kontekście usuwania smół. Jednym z takich rozwiązań jest plazma łukowa, którą testowano w połączeniu z metodami mechanicznymi (filtr i skrubler) przy okazji prób zgazowania RDF-ów w złożu fluidalnym [152]. Plazma łukowa wytwarzana była pomiędzy elektrodą grafitową zawieszoną w osi reaktora, a roztopioną materią nieorganiczną znajdującą się na dnie reaktora. Otrzymane wyniki wskazywały na skuteczność usuwania przekraczającą 90%, przy czym zawartość związków smół, będących rzeczywistą mieszanką aromatów i WWA, wynosiła około 5 g/Nm³. Dodatkowo, zastosowanie plazmy umożliwiło osiągnięcie znacznie wyższych stężeń H₂ i CO kosztem CO₂ i węglowodorów. Kolejnym przykładem mniej powszechnego rozwiązania jest wyładowanie barierowe DBD. Plazma tego typu jest często badana w kontekście usuwania lotnych związków organicznych (VOC – ang. *Volatile Organic Compounds*), w tym także toluenu i benzenu [153]. O ile w badaniach tego typu plazma DBD wykazuje wysoką skuteczność (70-90% [153]), o tyle należy mieć na uwadze, że testy te zazwyczaj dotyczą oczyszczania powietrza, a więc zawartość związków organicznych jest niska (od 50 do 500 ppm [153]), a ich usuwanie zachodzi często w powietrzu i w obecności katalizatora. Badania poświęcone stricte tematyce usuwania smół z wykorzystaniem plazmy DBD przedstawiono w pracy X. Tu i innych [154]. Wyładowanie barierowe w tego typu reaktorach generowane jest pomiędzy dwoma koncentrycznymi elektrodami. W omawianej pracy [154] przeprowadzono próby rozkładu toluenu (17,7 g/Nm³)

w atmosferze argonu i z dodatkiem pary wodnej. Dodatkowo, przeprowadzono również próby z wykorzystaniem hybrydowego układu wykorzystującego plazmę DBD oraz katalizator niklowy. Skuteczność tego rozwiązania była zdecydowanie niższa niż w przypadku innych wyładowań: dla układu bez katalizatora skuteczność rozkładu toluenu wynosiła blisko 40%, a przy dodatku katalizatora wzrastała do ponad 50%. Zbliżone wyniki otrzymano w innym układzie hybrydowym wykorzystującym katalizator niklowy i plazmę pulsacyjną (wyładowanie, które charakterem zbliżone jest do plazmy koronowej oraz DBD) [155].

Innym rozwiązaniem wpisującym się w plazmowe metody usuwania smół jest technologia MWP. Jednym z nielicznych przykładów z wykorzystaniem MWP w oczyszczaniu gazu generatorowego jest praca Rodrigo Monteiro Elliott'a i innych [156]. W pracy tej badania przeprowadzane były na mieszance symulującej smołę i składającej się z etanolu (63,49% masowych), wody (6,51%) i smoły drzewnej (3 %). Mieszanka ta, niesiona w gazie plazmotwórczym składającym się z argonu i azotu była wstępnie podgrzana do 350 °C. Tak podgrzany gaz wprowadzano do reaktora. Maksymalna moc reaktora wynosiła 3000 W i była używana do zainicjowania plazmy. Po wzbudzeniu plazmy moc reaktora zredukowana była do 1000 W. Stężenie smół wynosiło od 1,7 g/Nm³ do 4,2 g/Nm³. W gazie po-procesowym nie wykazano obecności smół ani węglowodorów. Autorzy pracy stwierdzili, że głównymi produktami otrzymanymi podczas procesu był tlenek węgla, tlen, sadza i prawdopodobnie wodór. Kolejnym przykładem związanym z wykorzystaniem MWP w konwersji smół jest praca Pilatau i innych [157]. W pracy tej badano rozkład naftalenu w plazmie zasilanej powietrzem. Dla mocy mikrofal wynoszących 1,75 kW i przepływów w zakresie 0,6-1,2 Nm³/h udało się usunąć odpowiednio 90,7-99,36% naftalenu (przy jego początkowym stężeniu wynoszącym około 27 g/Nm³).

Badacze zajmujący się wykorzystaniem metod plazmowych w usuwaniu smół bardzo często posługują się parametrami umożliwiającymi ocenę skuteczności i efektywności metody. Głównymi, najpowszechniej wykorzystywanymi parametrami są energia właściwa wyładowania (*SEI*, ang. *Specific Energy Input*), mówiąca o stosunku mocy zasilania plazmy do strumienia gazu plazmotwórczego, oraz sprawność energetyczna (η_e) mówiąca o ilości usuniętych smół w stosunku do *SEI* (patrz: Punkt 5.2). W Tabeli 3.2 przedstawiono te parametry dla wybranych przykładów spośród różnych technologii plazmowych. Parametry te mogą służyć nie tylko do oceny metody, ale również do ich porównywania. Należy jednak zwrócić uwagę, że bardzo rzadko eksperymenty wykonywane są w identycznych warunkach.

Na skuteczność procesu duży wpływ mają czynniki takiej jak: związek bądź mieszanina użyta, jako substytut smoły, początkowe stężenie smoły, początkowa temperatura gazu, gaz plazmotwórczy, obecność katalizatora, dodatek pary wodnej lub tlenu/powietrza. Co więcej, wysoka η_e nie musi wcale oznaczać skutecznego oczyszczania gazu. W istocie, ze względu na niskie dopuszczalne stężenia smół w urządzeniach końcowego wykorzystania gazu syntezowego, rozsądnym wydają się, by na uwadze mieć również osiągnięty stopień konwersji związków smół (η).

Analizując dane zebrane w Tabeli 3.2, trudno jednoznacznie stwierdzić, która z metod ma najwyższy potencjał. Trudność ta wynika z faktu, że nawet przy takiej samej technologii, jak ma to na przykład miejsce w przypadku GAP, wyniki mogą różnić się blisko dwukrotnie. Jak już było wspomniane wcześniej, obiektywne porównanie jest również utrudnione przez różne warunki procesu. Dodatkowo, pomimo tych różnic, należy również zwrócić uwagę, że skuteczności i parametry wszystkich metod są mniej więcej zbliżone. W świetle tych spostrzeżeń nasuwa się więc pytanie, dlaczego akurat plazmie mikrofalowej poświęcona została ta praca? Rozważania związane z tym pytaniem są tematem następnego podrozdziału.

Tabela 3.2. Wybrane parametry procesowe dla różnych plazmowych technologii konwersji smół

Typ plazmy	Typ smoły	Gaz	C_0 , g/Nm ³	η , %	SEI, kWh/Nm ³	η_e , g/kWh	Dodatkowe warunki	Źródło
PCP	toluen	N ₂	2,6	95	0,13	19,1	$T_i = 200$ °C	[22]
DBD	toluen	Ar	17,7	52	3,89	2,6	H ₂ O, kat.	[154]
GAP	toluen	N ₂	10,0	95	0,71	12,0	-	[150]
GAP	toluen	N ₂	11,7	52	0,3	20,2	H ₂ O	[25]
MWP	H ₂ O/EtOH/smoły*	N ₂ /Ar	4,2	100	1,32	3,2	$T_i = 250$ °C, H ₂ O	[156]
MWP	naftalen	Pow.	27,0	91	1,46	16,8	$T_i = 200$ °C, Pow.	[157]

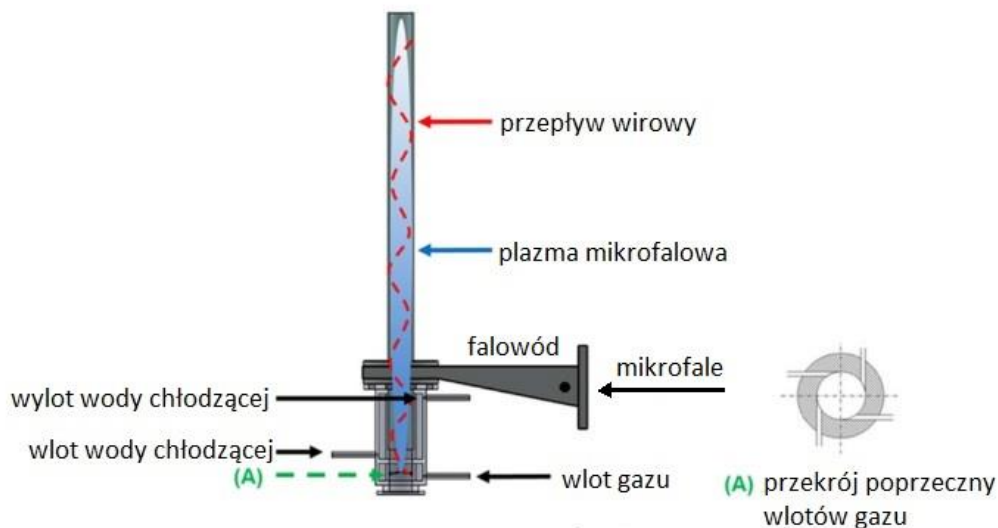
gdzie: C_0 – stężenie początkowe konwertowanych związków smół, T_i – temperatura początkowa gazu plazmotwórczego, kat. – dodatek katalizatora, Pow. – powietrze, * - mieszanka wody, etanolu i smoły z gazu drzewnego.

3.4. Charakterystyka atmosferycznej plazmy mikrofalowej w kontekście kondycjonowania gazu generatorowego

W tej części pracy zawarto informacje odnośnie budowy i działania reaktorów atmosferycznej MWP, przedstawiono naturę wyładowania MWP oraz przeanalizowano potencjalny wpływ tego typu wyładowania na reforming gazu generatorowego.

3.4.1. Budowa reaktora atmosferycznej plazmy mikrofalowej

Istnieje wiele typów reaktorów MWP, które mogą różnić się chociażby występowaniem dyszy lub elektrody, czy też sposobem wprowadzania gazu plazmotwórczego [26,158,159]. Niezależnie od tego, zasada działania i budowa tego typu reaktorów jest zbliżona. Plazma w reaktorze MWP wzbudzana jest przez dostarczenie do gazu energii w postaci elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego (zwykle o częstotliwości 2,45 GHz lub 915 MHz). Mikrofałe generowane są w magnetronach i następnie dostarczane do strumienia gazu przy pomocy falowód. Jednym z najczęściej używanych reaktorów, zwłaszcza w kontekście konwersji smół lub gazów, jest reaktor bez-dyszowy i bez-elektrodowy [156,157]. W urządzeniach tego typu nie używa się elektrod, a plazma generowana jest bezpośrednio w kwarcowej rurze. Wyjątkiem jest moment inicjowania „zapłonu” plazmy, podczas którego wprowadza się elektrodę celem skupienia energii mikrofal i wywołania niewielkiej objętości zjonizowanego gazu, który absorbuje mikrofałe [156]. Gaz plazmotwórczy wprowadzany do reaktora jest zawirowywany (poprzez tangencjalne ułożenie wlotów gazu) w celu zwiększenia stabilności płomienia plazmy i osłony ścianek reaktora przed wysoką temperaturą [160]. Praktycznie wszystkie reaktory tego typu posiadają identyczną budowę, różniącą się tylko geometrią, mocą generatorów czy też obecnością dodatkowych podzespołów. Podstawowe elementy wchodzące w skład reaktora atmosferycznej MWP to: generator mikrofal, cyrkulator zapobiegający uszkodzeniu generatora przed odbite mikrofałe, reflektometr służący do pomiaru mocy mikrofal oraz falowód dostarczający mikrofałe do kwarcowej rury. Układ taki jest często wyposażony w stroiki (ang. *three-stub tuner*) oraz ruchomą ściankę falowodu [158,160]. Celem tych elementów jest odpowiednie dopasowanie impedancji układu, tak aby zapewnić maksymalny transfer mocy mikrofal do plazmy [158,161]. Rysunek 3.1 przedstawia schemat bez-elektrodowego reaktora plazmy mikrofalowej wykorzystanego w pracy Y.C. Honga i innych [160].



Rysunek 3.1 Schemat reaktora plazmy mikrofalowej [160]

3.4.2. Natura atmosferycznej plazmy mikrofalowej

Charakter atmosferycznej plazmy mikrofalowej jest trudna do jednoznacznego określenia. Istnieją prace, które traktują atmosferyczne wyładowanie plazmy mikrofalowej jako nierównowagowe [26,141], co często znajduje potwierdzenie w pomiarach temperatur [141,158,162]. Z drugiej strony, są również badania, które wskazują na zbliżone wartości temperatury rotacyjnej (T_{rot}) i oscylacyjnej (T_{vib}) oraz występowanie w plazmie mikrofalowej LTE [163–166] (należy tutaj zaznaczyć, że T_{rot} jest utożsamiana z temperaturą cząstek neutralnych (T_0), ze względu na szybkie zachodzenie relaksacji rotacyjno-translacyjnej [167]). Wydają się, że duże znaczenie w tej kwestii może mieć skład gazu [162,168] oraz wybór cząstki, tzw. termometru optycznego, służącej do wyznaczania temperatur (z wykorzystaniem analiz optycznej spektroskopii emisyjnej (OES, ang. *Optical Emission Spectroscopy*)) [158,165,169]. Niezależnie od tego, atmosferyczne ciśnienie plazmy oraz duża gęstość energii w tego typu wyładowaniu zapewnia wysoką temperaturę gazu oraz sprzyja zbliżaniu się do LTE [131]. Energia elektronów w atmosferycznej plazmie mikrofalowej z reguły nie przekracza 1 eV [141,159,163], a tym samym sprzyja wzbudzeniu oscylacyjnemu (patrz: Punkt 3.2). W istocie, literatura wskazuje, że w atmosferycznej plazmie mikrofalowej zdecydowana większość energii elektronów tracona jest na wzbudzenie oscylacyjne [170,171]. Jednocześnie, wysoka temperatura plazmy mikrofalowej sprzyja zachodzeniu relaksacji oscylacyjno-translacyjnej (VT) (ang. *Vibrational-Translational Relaxation*), która polega na przekazaniu energii wzbudzonych oscylacyjnie cząsteczek na ruch translacyjnych innych molekuł [145,172]. W

rezultacie, prowadzi do to dalszego wzrostu temperatury gazu w samonapędzającym się procesie [145]. Zjawisko takie sprzyja wyrównywaniu temperatury gazu i temperatury oscylacyjnej i tym samym zbliża układ do LTE. Generalnie, temperatura gazu atmosferycznej plazmy mikrofalowej wynosi zazwyczaj 5000-6000 K [141,173,174]. Pomimo warunków sprzyjających zbliżaniu układu do LTE, w niektórych przypadkach temperatura oscylacyjna często przekracza temperaturę gazu o wartości od 500 do 2000 K [141,162,173].

3.4.3. Potencjalny wpływ plazmy na składniki gazu generatorowego

W poprzednich rozdziałach wykazano, że atmosferyczna MWP jest zarówno źródłem wysokiej temperatury, jaki i reaktywnych cząstek, tj. elektronów, jonów, rodników i cząstek wzbudzonych. W rezultacie, wyładowanie MWP, podobnie jak wyładowanie GAP, może być klasyfikowane jak ciepła plazma [147]. Taki charakter plazmy powinien zapewnić wyjątkowo wysoką skuteczność konwersji gazu generatorowego [147], ale jednocześnie uniemożliwia jednoznaczne określenie indywidualnego wpływu każdego z tych czynników (wysokiej temperatury i obecności reaktywnych cząstek) na ten proces, gdyż oddziałują one symultanicznie [20]. Pomimo tego, bazując na danych literaturowych można podjąć próbę określenia, które czynniki odgrywają decydującą rolę, a które marginalną.

Wpływ elektronów na bezpośredni rozkład związków aromatycznych wydaje się znikomy, gdyż energia elektronów w atmosferycznej plazmie mikrofalowej (ok. 1 eV), jest zwyczajnie za mała [170,175]. W istocie, jak wspomniano we wcześniejszym punkcie, energia elektronów przekazywana jest głównie na wzbudzenie oscylacyjne.

Nawet jonizacja w takiego typu plazmie zachodzi nie w sposób bezpośredniego, pojedynczego zderzenia z elektronem, ale w skutek wieloetapowego procesu uwzględniającego udział wzbudzonych cząsteczek (patrz: Punkt 3.2). Sam wpływ jonów na rozkład związków aromatycznych również wydaje się znikomy [125,176], co może wynikać z małej koncentracji jonów i niskich stałych szybkości reakcji z nimi związanych, w porównaniu, np. do rodników [127].

To właśnie rodnikom i cząstkom wzbudzonym przypisuje się największy udział w konwersji związków organicznych w środowisku plazmy. Literatura wskazuje na kluczowy wpływ następujących cząstek: O_2^* , O, H, OH, N_2^* i N [125–127,135] (gdzie * oznacza stan wzbudzony). Należy zaznaczyć, że wszystkie z wymienionych cząstek mogą znajdować się w wyładowaniu plazmowym gazu generatorowego, gdyż w skład gazu wchodzi H_2O , CO_2 , H_2

i N₂. Jak już wspomniano wcześniej (patrz: Punkt 3.2), cząsteczki CO₂, H₂ i N₂ są szczególnie podatne na wzbudzenie oscylacyjne, a stan taki sprzyja ich dysocjacji.

W przypadku plazmy mikrofalowej sytuacja jest nieco odmienna niż w przypadku innych plazm stricte nietermicznych, gdyż poza możliwością występowania nierównowagi T_{vib} - T_{rot} , plazma charakteryzuje się również wysoką temperaturą (5000-6000 K). Tak wysoka temperatura sprzyja termicznej dysocjacji cząstek gazów. Dla przykładu, literatura wskazuje, że znaczący rozkład CO₂ do CO i O jest osiągany w temperaturach przekraczających 3000 K [141,177,178]. Podobna sytuacja dotyczy pary wodnej - przy temperaturach rzędu 3000 K następuje praktycznie całkowity rozkład wody do OH i H, a powyżej 4500 K do O i H [179]. Proces taki jest mniej efektywny niż w przypadku dysocjacji na drodze wzbudzenia oscylacyjnego [141], gdyż produkty szybko rekombinują w niższych temperaturach. W kontekście konwersji związków aromatycznych ma to jednak małe znaczenie, gdyż istotne jest, że w strefie wyładowania zapewniona jest duża populacja rodników O, OH i H. Warto również zaznaczyć, że o ile wzbudzenie oscylacyjne przebiega w głównej strefie wyładowania (tam gdzie obecne są elektrony) to termiczna dysocjacja może zachodzić również w dalszej strefie reaktora, gdzie mimo braku elektronów, temperatura wciąż może oscylować na poziomie 2000 K (w przypadku reaktora atmosferycznej plazmy mikrofalowej [177]). Taki kontekst, w połączeniu z faktem, że wysoka temperatura sprzyja zachodzeniu relaksacji VT (i tym samym osłabieniu wpływu wzbudzenia oscylacyjnego na dysocjację), zdaje się świadczyć, że w atmosferycznej plazmie mikrofalowej wzbudzenie oscylacyjne traci na znaczeniu. Nie oznacza to jednak, że ta ścieżka rozkładu nie ma żadnego wpływu. Przykładem na poparcie tej tezy może być rozkład metanu, który również może przebiegać na drodze wzbudzenia oscylacyjnego. Wykazano, że nawet w warunkach zbliżonych do LTE, gdzie współczynnik nierównowagi ($\gamma = (T_{vib} - T_0)/T_0$) jest na poziomie 0,1-0,5, wzbudzenie oscylacyjne ma widoczny wpływ na rozkład metanu [180]. Warto również zaznaczyć, że zjawisko to zachodzi nawet pomimo faktu, że rozkład metanu na drodze wzbudzenia oscylacyjnego jest z natury mniej efektywny, niż np. CO₂ (ze względu na szybszą relaksację VT tego pierwszego). Innymi słowy, w atmosferycznej MWP powstawanie rodników, tak istotnych dla rozkładu związków organicznych, może być zdominowane przez dysocjację termiczną, ale nie można wykluczyć pozytywnego wpływu stanów wzbudzonych, których powstawaniu może sprzyjać obecna w plazmie nierównowaga oscylacyjno-rotacyjna.

Omawiając wpływ wysokiej temperatury, nie można pominąć rozkładu związków aromatycznych na skutek klasycznego oddziaływania temperatury, czyli krakingu termicznego. Ze względu na endotermiczność tego procesu, wysokie temperatury MWP z pewnością będą sprzyjać jego przyspieszeniu. W związku z tym, podejrzewa się, że w atmosferycznej MWP rozkład związków aromatycznych będzie zachodził na drodze symultanicznie przebiegających procesów rozkładu termicznego i oddziaływania rodników. Należy przy tym zaznaczyć, że obecność rodników może również znacząco wpływać na końcowe produkty rozkładu termicznego.

Poza wpływem plazmy mikrofalowej na związki smoły, z pewnością będzie ona oddziaływać na pozostałe składniki gazu generatorowego (takie jak CO, CO₂, CH₄, N₂, H₂O i H₂). Jak już wspomniano wcześniej, stany wzbudzone tych cząstek obniżają energię aktywacji reakcji z nimi związanych [144]. Tym samym, procesy zachodzące w MWP można traktować jako swoiste procesy termiczno-katalityczne. W istocie, wiele prac wskazuje na zachodzenie intensywnych interakcji pomiędzy składnikami typowymi dla gazu generatorowego. Przykładem może być zastosowanie MWP w reformingu metanu przy pomocy dwutlenku węgla [160], czy też samej dysocjacji CO₂ [27,181]. Szczególnie dużo uwagi poświęcono wykorzystaniu MWP w otrzymywaniu wodoru z parowego reformingu metanu lub innych związków organicznych [158,182–184]. W konsekwencji, kondycjonowanie gazu generatorowego plazmą mikrofalową może prowadzić do zmian w udziałach CO, CO₂, CH₄ i H₂. Dodatkowo, mogą pojawić się inne produkty uboczne, takie jak np. NO (w wyniku oddziaływania CO₂ z N₂ [185]) i lekkie węglowodory (powstałe w wyniku konwersji metanu [170]).

Podsumowując, przedstawiona analiza daje przesłanki, by uznać atmosferyczną plazmę mikrofalową za potencjalnie skuteczną metodę kondycjonowania gazu generatorowego. Poza samymi właściwościami fizyczno-chemicznymi plazmy, istotne są też techniczne aspekty związane z atmosferyczną plazmą mikrofalową. Takie rozwiązanie ma kilka zalet, które mogą stanowić o jego aplikacyjności. Po pierwsze, omawiane w pracy (i używane w badaniach) reaktory atmosferycznej MWP to reaktory bez-elektrodowe przystosowane do pracy w wysokiej temperaturze. Oznacza to, że wykluczony jest jeden z podstawowych czynników ograniczających żywotność reaktorów plazmowych. Elektrody mogą być szczególnie narażone na erozję i degradację w agresywnym, wysokotemperaturowym środowisku gazu generatorowego, który może zawierać parę

wodną, tlen i pył [186,187]. Po drugie, urządzenia plazmy mikrofalowej charakteryzują się względnie prostym, jak na rozważania dotyczące ogólnie zaawansowanych technologii plazmowych, działaniem i budową. Dzięki prostej budowie i działaniu jest to tania technologia. Szacuje się, że koszt zasilacza w przeliczeniu na 1 W wynosi 0,1 € [27]. Prostota technologii mikrofalowej uwidacznia się najlepiej w fakcie, że jest ona powszechnie wykorzystywana przez ogół społeczeństwa w postaci domowych kuchenek mikrofalowych (zasada działania generatora mikrofal w reaktorze MWP oraz kuchenki mikrofalowej, jak i podzespoły wykorzystywane w obu rozwiązaniach, są bardzo zbliżone). Co więcej, komponenty używane w reaktorach plazmy mikrofalowej to składowe sprawdzonych i dojrzałych technologii używanych na skalę przemysłową, np. w suszeniu czy też termicznej obróbce żywności (przykładem są firmy takie jak: Püschner (Schwanewede, Niemcy) [188] czy Nasan (Shanghaj, Chiny) [189]). W konsekwencji, wiele elementów składających się na reaktor MWP jest powszechnie dostępnych. W przeciwieństwie do pozostałych rozwiązań plazmowych, elementy niezbędne do konstrukcji reaktora MWP nie wymagają specjalnego projektowania i wytwarzania (np. elektrod lub zasilaczy). Ze względu na to, że wykorzystanie mikrofal w technologiach grzewczych jest w pełni skomercjalizowane, na rynku dostępne są elementy niezbędne do konstrukcji reaktora MWP (przykładem są firmy takie jak: Muegge (Reichelsheim, Niemcy) [190] czy Advanced Environmental Technologies Limited (Ji Nan, Chiny) [191]). Istotne wydaje się również, że dostępne na rynku generatory mikrofal mogą mieć moc w zakresie od paru do kilkuset kW [190,191]. Daje to potencjał na łatwe przeskalowanie technologii.

4. Cel i zakres pracy

Analizując literaturę przedstawioną w rozdziale dotyczącym plazmowych technologii w konwersji smół (patrz: Punkt 3.3) można zauważyć, że temat ten jest zdominowany przez rozwiązania typu PCP i GAP. Niewiele prac poświęconych jest zastosowaniu plazmy mikrofalowej w tym zakresie. Technologia ta jednak posiada wiele zalet, które sprawiają, że warto rozważyć ją, jako potencjalną metodę konwersji smół. Co ważniejsze, większość prac poświęconych zastosowaniu plazmy do konwersji związków smół, niezależnie od rodzaju plazmy, wykonana była w bardzo uproszczonych warunkach, w których smoły zastępowano modelowym związkiem, a gaz plazmotwórczy składał się najczęściej z azotu, argonu, powietrza lub ich mieszanek, z ewentualnym dodatkiem pary wodnej. W znikomej liczbie badań

stosowano rzeczywisty gaz generatorowy lub chociażby jego sztucznie skomponowany odpowiednik. Co więcej, w pracach, w których przeprowadzono takie próby, brak jest analizy interakcji pomiędzy podstawowymi składnikami syngazu oraz ich wpływu na konwersję związków smół. Wyjątkiem są prace z wykorzystaniem PCP, ale plazma tego typu znacząco różni się od wyładowania mikrofalowego. Zagadnienie interakcji pomiędzy podstawowymi składnikami gazu generatorowego oraz ich wpływ na konwersję związków smół wydaje się niezwykle istotne, gdyż jak wspomniano w Rozdziale 3, plazma może znacząco oddziaływać (szczególnie na drodze wzbudzenia oscylacyjnego) na związki typowe dla gazu generatorowego tj. CO, CO₂, N₂ i H₂. W rezultacie, może mieć to wpływ na zmiany w składzie gazu oraz na konwersję związków aromatycznych na drodze oddziaływania rodników, takich jak O, OH i H. Brak analizy uwzględniającej wyżej wymienione zagadnienia w dotychczasowych pracach badawczych poświęconych plazmowej konwersji smół, był główną motywacją do powstania tej pracy.

Głównym celem pracy było określenie skuteczności atmosferycznej MWP w konwersji modelowych związków smół oraz analiza wpływu podstawowych składników gazu generatorowego, tj. CO, CO₂, CH₄, H₂O i N₂, na ten proces. Do ważnych celów należało również wykazanie interakcji pomiędzy podstawowymi składnikami syngazu, identyfikacja produktów kondycjonowania gazu generatorowego z wykorzystaniem atmosferycznej MWP oraz charakterystyka wyładowania MWP w obecności podstawowych składników syngazu. Otrzymane wyniki posłużyły do określenia potencjalnych problemów i ograniczeń związanych z taką metodą oczyszczania gazu oraz jej optymalnego wykorzystania.

Zakres pracy obejmował szerokie spektrum badań z wykorzystaniem plazmy azotowej, plazmy wytworzonej w sztucznym gazie generatorowym oraz w rzeczywistym gazie otrzymanym ze zgazowania osadów ściekowych. Badania obejmowały wyznaczenie stopnia konwersji związków smół w zależności od składu gazu, jego przepływu objętościowego, mocy promieniowania mikrofalowego oraz stężenia i rodzaju konwertowanych związków smół. Dużo uwagi poświęcono analizie jakościowej i ilościowej produktów w gazie po-procesowym, otrzymanym na wyjściu z reaktora MWP. W analizach tych znaczącą rolę odgrywały techniki chromatografii gazowej (GC). Dodatkowo, zakres pracy obejmował również diagnostykę atmosferycznego wyładowania MWP, głównie z wykorzystaniem OES.

Analiza literatury dotyczącej atmosferycznej plazmy mikrofalowej pozwoliła na postawienie następująco brzmiącej tezy:

„Zastosowanie plazmy mikrofalowej umożliwi osiągnięcie wysokiego stopnia konwersji związków smół, przy czym decydującą rolę w tym procesie będzie odgrywała wysoka temperatura plazmy oraz rodniki pochodzące z podstawowych składników gazu generatorowego.”

5. Metodyka badań oraz stanowiska badawcze

W niniejszym rozdziale opisana zostanie metodyka badawcza, reaktory plazmy mikrofalowej wykorzystywane podczas badań, użyta aparatura analityczna oraz metodyka obliczeń.

Generalnie, badania przeprowadzone w pracy można podzielić na trzy etapy:

- Wstępny etap laboratoryjny. Etap ten miał na celu wykazanie, że MWP może być skutecznie użyta do rozkładu związków aromatycznych oraz identyfikację potencjalnych problemów technicznych, które mogą być związane z pracą reaktora MWP.
- Główny etap laboratoryjny. Celem tego etapu było dokładniejsze przybliżenie i zrozumienie procesów zachodzących podczas plazmowej konwersji gazu generatorowego oraz smół wchodzących w jego skład. Etap ten obejmował znacznie bardziej szczegółowe i precyzyjne badania niż etap wstępny. Wykonano w nim przede wszystkim analizy ilościowe i jakościowe produktów konwersji modelowych związków smół oraz określono interakcje pomiędzy permanentnymi składnikami gazu generatorowego, jak i wpływ tych składników na konwersję związków smół. Etap ten przeprowadzono z wykorzystaniem modelowych związków smół oraz sztucznych mieszanek gazowych zawierających podstawowe składniki gazu generatorowego.
- Etap z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego. W tym etapie, o skali znacznie większej niż ta w etapach laboratoryjnych, próby przeprowadzono z wykorzystaniem rzeczywistego reaktora zgazowującego osady ściekowe.

W każdym z tych etapów wykorzystywany był inny reaktor plazmy mikrofalowej. W celu ich rozróżnienia nadano im następujące nazwy: PlazmATON-I (etap wstępny), PlazmATON-II (główny etap laboratoryjny) i PlazmaTECH (etap z wykorzystaniem reaktora zgazowującego), które bazują na nazwach firm związanych z projektem i budową reaktorów.

Na wstępie należy zaznaczyć, że ze względu na warunki panujące w laboratorium (około 20 °C i 100 kPa) większość pomiarów wykonywana była i została przedstawiona w odniesieniu do warunków normalnych (NTP, ang. *Normal Temperature and Pressure*), czyli 20 °C i 101 325 Pa zgodnie z wytycznymi NIST (ang. *National Institute of Standards and Technology*) [192].

5.1. Metodyka badawcza i opis reaktorów

Poniżej omówiona zostanie metodyka badań dla poszczególnych etapów prac oraz opisane zostaną związane z nimi reaktory plazmy mikrofalowej.

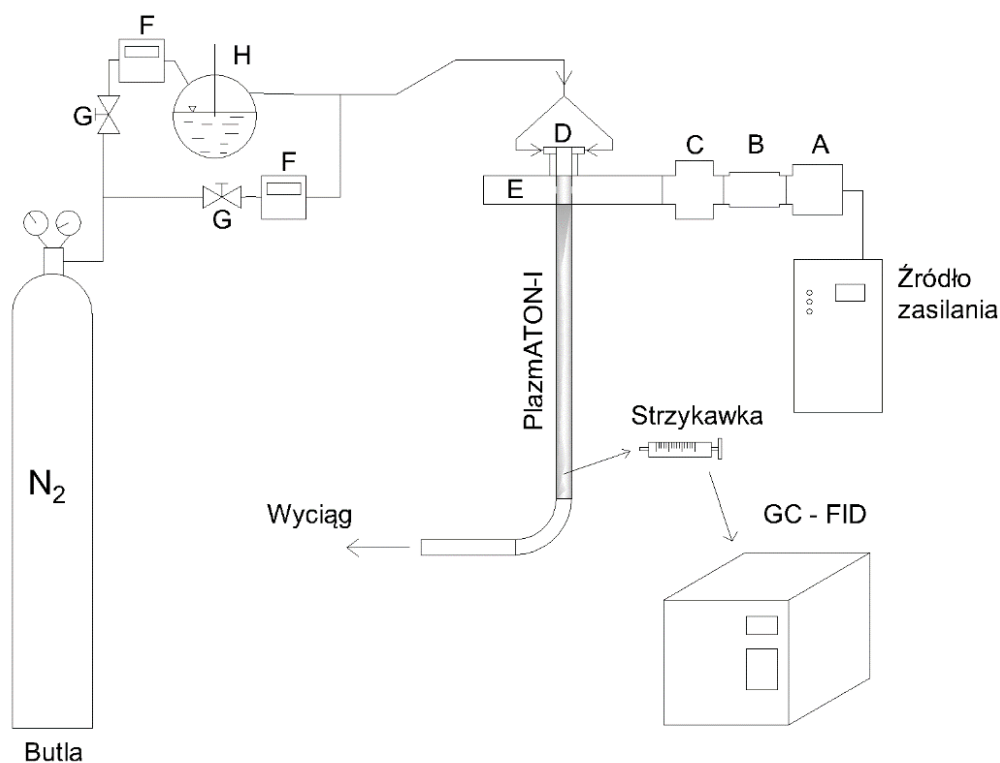
5.1.1. Wstępny etap laboratoryjny – reaktor PlazMATON-I

W ogólnym ujęciu, wstępne badania miały na celu określenie potencjału plazmy mikrofalowej jako metody usuwania związków smół. Skupione były one na określeniu stopnia konwersji modelowych związków smół w zależności od warunków procesu, tj. strumienia objętościowego gazu plazmotwórczego i stężenia związków smół. Etap ten był niezwykle istotny, ze względu na fakt, że w trakcie jego wykonywania brak było danych literaturowych dotyczących wykorzystania plazmy mikrofalowej w konwersji związków smół.

Metodyka

W tym etapie, badania przeprowadzono z wykorzystaniem azotu jako gazu plazmotwórczego. Jako modelowego związku smół użyto benzenu i toluenu. Schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego w tym etapie badań przedstawiono na Rysunku 5.1. Azot o czystości technicznej (Air Products, 99%), dostarczany z wysokociśnieniowej butli, rozdzielany był na dwa strumienie. Pierwszy ze strumieni służył jako gaz nośny dla par benzenu/toluenu. Drugi strumień służył rozcieńczeniu strumienia zawierającego te aromaty. Obydwa strumienie azotu kontrolowane były przy pomocy zaworów oraz przepływomierzy masowych (Aalborg, XFM 47). Zmiana stosunku strumienia gazu nośnego do gazu rozcieńczającego umożliwiała osiągnięcie różnych stężeń związków smół. Suma obydwu strumieni stanowiła gaz plazmotwórczy wchodzący do reaktora. Ciekły benzen lub toluen znajdowały się w trój-szyjnej kolbie, przez którą przechodził gaz nośny. Wstępne badania zawierały próby przeprowadzone dla czterech wartości całkowitego strumienia gazu, tj. 20, 30, 40 i 50 NL/min. W celu określenia początkowego i końcowego stężenia benzenu/toluenu próbki gazowe pobierano na wlocie i wylocie reaktora przy pomocy gazoszczelnej strzykawki.

Bezpośrednio po pobraniu, gazowa próbka nastrzykiwana była do chromatografu gazowego (Hewlett-Packard, HP 6890) wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Zarówno w przypadku określania stężenia początkowego jak i końcowego pobierano zazwyczaj 5-6 próbek. Warunki analiz chromatograficznych, w tym również użyta kolumna, zostały przedstawione w zbiorczej tabeli zamieszczonej w dalszej części pracy (patrz: Punkt 5.3, Tabela 5.1). Analiza chromatograficzna stężenia aromatów poprzedzona była przygotowaniem krzywych kalibracyjnych z użyciem gazowych wzorców kalibracyjnych sporządzonych w szklanej biurecie. Jest to jedna ze powszechnych metod używanych w przygotowywaniu gazowych wzorców [193]. Krzywe kalibracyjne zamieszczono w Załączniku A.

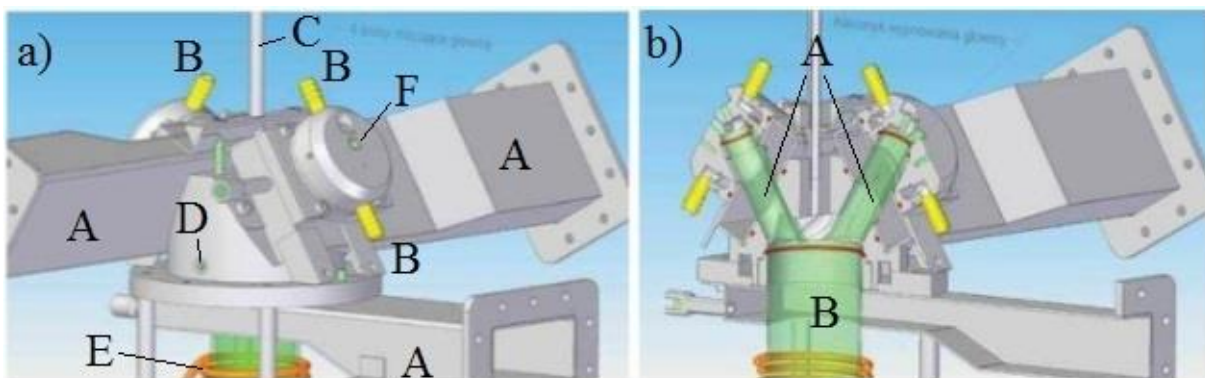


Rysunek 5.1. Schemat stanowiska badawczego używanego w etapie wstępnych badań laboratoryjnych
 A – generator mikrofal, B – cyrkulator, C – reflektometr, D – głowica reaktora, E – falowód, F – przepływomierz masowy, G – zawór, H – kolba trój-szyjna z modelowym związkem smół i czujnikiem temperatury Pt100

Reaktor

Reaktor używanych we wstępnych badaniach laboratoryjnych powstał w ramach wcześniejszych badań dotyczących plazmowego przetwarzania biomasy i odpadów plastikowych, które zostały przedstawiona, wraz ze szczegółowym opisem reaktora, w pracy T. Mączki [194]. Ze względu na zastosowanie reaktora, jego konstrukcja odbiegała od

typowych reaktorów plazmy mikrofalowej używanych w procesach gazowych. Plazma generowana była w dwóch niezależnych głowicach – każda z własnym generatorem, falowodem i rurką kwarcową. Krótkie rurki kwarcowe (długość: 85 mm, średnica wewnętrzna: 21 mm), w których generowana była plazma, usytuowane były w stosunku do siebie w taki sposób, aby zapewnić ruch wirowy powstałej plazmy. Wylot kwarcowych rurek znajdował się w większej kwarcowej rurze (długość: 1200 mm, średnica wewnętrzna: 60 mm), która była właściwym reaktorem (to w niej zachodził proces zgazowania), a ruch wirowy plazmy miał zapewnić osłonę jej ścian przed wysoką temperaturą. W tym samym celu do reaktora wprowadzany był dodatkowy gaz osłonowy. Tak skomplikowana geometria została jasno przedstawiona na Rysunkach 5.2a-b pochodzących z pracy [194]. Plazma powstała przy pomocy dwóch generatorów była dodatkowo wspomagana trzecim, którego falowód prowadził do głównej kwarcowej rury, oraz cewką indukcyjną.



Rysunek 5.2a-b. Głowica reaktora PlazmATON-I

- a) Widok z zewnątrz: A – falowod, B – wloty gazu plazmotwórczego, C – wlot pyłu poddawanego zgazowaniu, D – wlot gazu osłonowego, E – cewka indukcyjna, F – otwór do wprowadzania wolframu
 b) Przekrój: A – małe rurki kwarcowe, w których generowana była plazma, B – duża rura kwarcowa, w której zachodził proces zgazowania

W związku z badaniami konwersji smół, pierwotny układ reaktora musiał zostać dostosowany do planowanych badań. Po pierwsze, w celu uproszczenia całej procedury uruchamiania reaktora, prace przeprowadzono z wykorzystaniem tylko jednego generatora, a więc jednego źródła plazmy. Po drugie, w celu zwiększenia szczelności zabezpieczono wszystkie nieużywane wloty, tj. wloty do drugiego źródła plazmy, wlot gazu osłonowego oraz króciec używany do wprowadzania biomasy/tworzyw sztucznych. Po trzecie, w gałęzi generacji mikrofal zamontowano reflektometr (produkcji MUEGGE) służący do pomiaru całkowitej i odbitej mocy mikrofal. Poza dodanym reflektometrem gałąź generacji mikrofal składała się z typowych elementów: generatora mikrofal o mocy 1,2 kW (Magnetrony

dostarczone były przez LG Electronics, a same generatory i zasilacze wykonane były przez firmę PROMIS-TECH we współpracy z firmą ATON-HT), cyrkulatora firmy MUEGGE oraz falowodu. Ostatnia drobna modyfikacja uwzględniała wykonanie otworu na końcu kwarcowej rury w celu umożliwienia poboru gazowych próbek z reaktora.

Pomimo tych modyfikacji, reaktor stwarzał wiele niedogodności, które utrudniały pomiary lub wręcz uniemożliwiały wykonanie planowanych w dalszych badaniach czynności. Jednym z podstawowych problemów było gaśnięcie plazmy w wyniku wzrostu odbicia, gdy do gazu plazmotwóczego dodawano metan lub wodór. Skutecznie uniemożliwiało to przeprowadzenie badań na symulowanym lub rzeczywistym syngazie. Efekt taki spowodowany był najprawdopodobniej zmianami w gęstości elektronów oraz częstotliwości zderzeń z ich udziałem, co wpływa na transmisję fal mikrofalowych przez ośrodek plazmy [161]. Kolejną poważną przeszkodą był brak możliwości analizy plazmy przy pomocy OES. Ponadto, trój-generatorowy reaktor ogólnie charakteryzował się konstrukcją nieadekwatną do planowanych badań związanych z procesami gazowymi. Za duże gabaryty reaktora oraz jego skomplikowana konstrukcja przekładały się na niewygodną i czasochłonną konserwację i obsługę oraz trudną do osiągnięcia szczelność układu. O ile te trudności nie były tak istotne we wstępnym etapie badań laboratoryjnych, to uniemożliwiały one przeprowadzenie dalszych prób. W związku z tym pojawiła się konieczność znaczącej modyfikacji reaktora.

5.1.2. Główne badania laboratoryjne – reaktor PlazmATON-II

W głównych badaniach laboratoryjnych można było wyróżnić dwa etapy (w każdym z nich wykorzystywano reaktor PlazmATON-II):

Etap 1 - Analiza jakościowa i ilościowa produktów rozkładu benzenu w azotowej MWP w obecności pary wodnej i bez jej dodatku. Dodatkowo, etap ten uwzględniał również konwersję cięższych związków aromatycznych, tj. toluenu i 1-metylnaftalenu, ale tylko w próbach z dodatkiem pary wodnej.

Etap 2 - Wpływ obecności permanentnych składników syngazu, tj. CO, CO₂, H₂ i CH₄ na konwersję benzenu w plazmie mikrofalowej oraz analiza interakcji pomiędzy tymi składnikami.

Dodatkowo, badania z wykorzystaniem reaktora PlazmATON-II uwzględniały również diagnostykę plazmy z wykorzystaniem analiz OES.

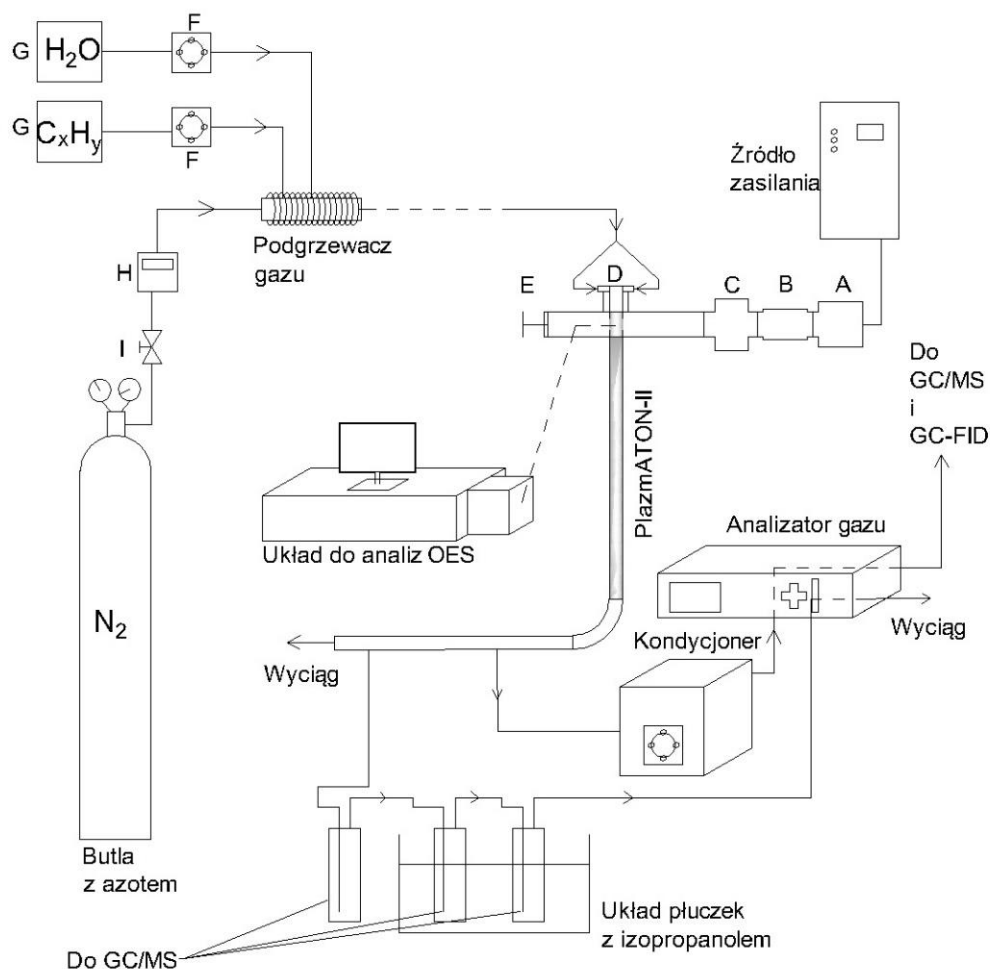
Metodyka

Etap I

Schemat stanowiska badawczego dla pierwszego z etapów przedstawiono na Rysunku 5.3. Badania te przeprowadzono w plazmie azotowej dla całkowitego strumienia gazu wynoszącego 30 NL/min (kontrolowanego przy pomocy przepływomierza masowego Aalborg, XFM 47). Strumień taki zapobiegał przegrzaniu rury kwarcowej reaktora, a jednocześnie ograniczał zużycie azotu. W pierwszym kroku badań dokonano analizy stopnia konwersji w nowym reaktorze w zależności od stężenia benzenu, podobnie jak miało to miejsce we wstępnych badaniach laboratoryjnych. Na tej podstawie zdecydowano się na kontynuowanie dalszych badań przy stężeniu benzenu wynoszącym 10,0 g/Nm³. Kolejny krok badań polegał na analizie jakościowej i ilościowej produktów konwersji benzenu. Do dozowania benzenu zastosowano mikropompę perystaltyczną (Ismatec, Reglo ICC), która umożliwia regulację przepływu cieczy w zakresie od 1 µL/min do 10 mL/min. Ze względu na trzy niezależne kanały, pompa ta umożliwiała jednoczesne podawanie wody i benzenu. Przy skoku nastawy wynoszącym 1 µL/min zapewniona była również duża dokładność dozowania. Benzen podawany był z cylindra miarowego i pompowany do podgrzewacza. Przez podgrzewacz przepływał gaz plazmotwórczy, którego temperatura na wlocie do reaktora wynosiła około 120 °C.

Dodatkowo, w tym etapie badań analizowano wpływ dodatku pary wodnej na rozkład benzenu i produkty jego konwersji. Wodę dodawano do układu w analogiczny sposób jak miało to miejsce w przypadku benzenu, korzystając z drugiego kanału pompy.

Ten etap badań uwzględniał również próby z toluenem i mieszkanką toluen/1-metylnaftalen. Ze względu na obecność 1-metylnaftalenu, temperatura w podgrzewaczu została podniesiona tak, aby na wlocie do reaktora temperatura wynosiła około 230 °C. W pozostałych aspektach, próba przebiegała identycznie jak w przypadku prób z benzenem, z tą różnicą, że badania przeprowadzono tylko w jednych, najkorzystniejszych pod względem stopnia konwersji warunkach, które wiązały się z odpowiednim wydatkiem pary wodnej. Stężenie toluenu i sumaryczne stężenie mieszaniny toluen/1-metylnaftalen w gazie plazmotwórczym wynosiło 10,0 g/Nm³.



Rysunek 5.3. Schemat stanowiska badawczego z I etapu głównych badań laboratoryjnych
 A – generator mikrofal, B – cyrkulator, C – reflektometr, D – głowica reaktora, E – falowód z ruchomą ścianką,
 F – mikro-pompka perystaltyczna, G – cylindry miarowe z wodą i związkami aromatycznymi,
 H – przepływomierz azotu, I – zawór regulacyjny

Gaz po-procesowy analizowano pod kątem obecności składników permanentnych (tj. CO, CO₂ i H₂), lekkich węglowodorów (głównie związków typu C₁-C₄) oraz cięższych węglowodorów. Analiza zawartości CO, CO₂ i H₂ odbywała się z wykorzystaniem analizatora gazu syntezowego (GEIT, GAS 3100R). Analizator ten, wyposażony w pompkę membranową, umożliwiał pomiar gazu w sposób ciągły. Przedstawione w pracy wyniki z pomiarów wykonanych przy pomocy analizatora GAS 3100R są średnimi otrzymanymi z serii pomiarowych trwających zwykle około 5 min (analizator dokonywał pomiarów w odstępach 5 sekund). Pobór gazu odbywał się na wylocie reaktora. Dodatkowo, gaz przepuszczany był przez kondycjoner (JCT Analystechnik, JCP) w celu usunięcia wody i sadzy. Taki pobór próbek gazowych oznaczał, że skład wyznaczany był dla gazu suchego. W celu określenia zawartości lekkich węglowodorów, gaz po-procesowy na wylocie z analizatora tłoczony był do worka Tedlara (1 L). Analizę węglowodorów w próbkach gazowych przeprowadzono głównie na GC-

FID. W analizie jakościowej wykorzystano wzorcowy chromatogram udostępniony przez producenta (Resteck) kolumny wykorzystywanej przy analizie (chromatogram wzorcowy został przedstawiony w Załączniku A) oraz gazy wzorcowe (metan, etylen, acetylen; Linde Gaz). W analizie ilościowej wykorzystano gazy wzorcowe oraz właściwości detektora FID, zgodnie z którymi odpowiedź detektora (czyli wysokość i powierzchnia pików) jest proporcjonalna do stężenia analizowanego związku oraz ilości atomów węgla w jego cząsteczce [195]. Krzywe wzorcowe oraz związane z nimi dane liczbowe można znaleźć w Załączniku A. Dodatkowo, w analizie gazów wykorzystano również GC-MS (Agilent, 7820 (GC), 5977B (MS)). Analizy te służyły jednak tylko identyfikacji związków o śladowych stężeniach (co zostało oszacowane na podstawie powierzchni pików na chromatogramach), dla których nie przeprowadzono dokładnych analiz ilościowych (ze względu na ich niewielką zawartość oraz znikomą dostępność wzorców). W celu analizy cięższych produktów konwersji benzenu strumień gazu procesowego przepuszczano przez układ trzech płuczek zawierających izopropanol (75 mL), z których dwie ostatnie znajdowały się w termostacie (PolyScience, SD07R-20) utrzymującym temperaturę $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, co miało zapewnić całkowitą kondensację analizowanych związków. Pobór próbek z wykorzystaniem układu płuczek odbywał się przez 10 min przy stałym wydatku pompki membranowej (60 NL/h). Zaciąganie gazu przez płuczki odbywało się przy użyciu pompki analizatora GAS 3100R, ale proces ten przeprowadzono niezależnie od poboru i analizy gazu. Taka procedura bazuje (w dużym uproszczeniu) na standardowej metodzie poboru i analizy związków smół [196]. Analiza próbek ciekłych, czyli roztworu izopropanolu z zaabsorbowanymi produktami konwersji benzenu, przebiegała z wykorzystaniem GC-MS. Analiza jakościowa pozwoliła na zidentyfikowanie produktów konwersji benzenu. Na tej podstawie przygotowano odpowiednie roztwory wzorcowe (z wykorzystaniem czystych, analitycznych związków, Sigma-Aldrich), które umożliwiły przygotowanie krzywej wzorcowej i analizę ilościową produktów konwersji. Należy zaznaczyć, że analizę ilościową przeprowadzono tylko dla głównych produktów charakteryzujących się względnie dużym stężeniem. Poza nimi w produktach obecne były też inne związki (określone jakościowo), ale ze względu na ich znikome stężenia (stwierdzone na podstawie powierzchni pików chromatogramu) analiza ilościowa obarczona byłaby dużym błędem. Krzywe kalibracyjne zamieszczono w Załączniku A.

Pierwszy etap głównych badań laboratoryjnych uwzględniał również pomiar temperatury w reaktorze. Pomiaru tego dokonano z wykorzystaniem termopar (typ S i K)

wzdłuż osi kwarcowej rury reaktora poprzez specjalnie wywiercone otwory. Pomiaru tego dokonano dla dwóch przepływów, które były używane w głównych badaniach laboratoryjnych: 30 i 40 NL/min. Pomiar z wykorzystaniem termopar odbywał się tylko dla czystej plazmy azotowej.

Dodatkowo, w tym etapie badań uwzględniono również analizę sadzy powstałej w wyniku konwersji benzenu. Próbkę sadzy, pobraną z wewnętrznej ścianki kwarcowej rury reaktora, poddano szeregowi analiz mających na celu określenie składu elementarnego i struktury sadzy, które opisano w rozdziale dotyczącym aparatury analitycznej (patrz: Punkt 5.3).

Etap II

Kolejnym etapem głównych badań laboratoryjnych były testy z wykorzystaniem symulowanego gazu generatorowego. Sztucznie skomponowany gaz, dający możliwość pracy z wybranymi składnikami gazu generatorowego, umożliwiał wnikliwą analizę procesów zachodzących pomiędzy podstawowymi komponentami gazu syntezowego. Schemat pomiarowy stanowiska badawczego użytego w tym etapie przedstawiono na Rysunku 5.4. Podczas pomiarów gazy dostarczane były z wysokociśnieniowych butli. W skład użytych gazów wchodził: N₂, CO₂, H₂ (wszystkie czystości technicznej (99%), Air Products) oraz CO (Linde Gaz, 99%) i CH₄ (Linde Gaz, 99,5%). Przepływ gazów kontrolowany był przy pomocy zaworów oraz przepływomierza masowego (dla azotu, Aalborg XFM 47) bądź rotametrów. Strumienie gazów, a tym samym udziały poszczególnych składników symulowanego gazu generatorowego, dobrane były na podstawie danych literaturowych dotyczących składu gazu otrzymanego ze zgazowania osadów ściekowych [45,51] (co powodowane było dalszym etapem pracy z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego, patrz: Punkt 5.1.3). Na tej podstawie przyjęto, że badania będą przeprowadzone przy następujących koncentracjach: CO ok. 8,5%, H₂ ok. 8,5%, CO₂ ok. 13% i CH₄ ok. 4%. Badania przeprowadzono przy całkowitym strumieniu gazu wynoszącym 30 NL/min. Część pomiarów, mająca na celu wykazanie wpływu wielkości strumienia na proces konwersji składników gazu, wykonana była przy całkowitym strumieniu wynoszącym 40 NL/min. W trakcie badań wykonywano serie pomiarów, które różniły się składem symulowanego gazu. Próby uwzględniały mieszanki zawierające azot i jeden z podstawowych składników gazu syntezowego, tj. CO, CO₂, H₂ lub CH₄; mieszanki zawierające azot oraz pod dwa z podstawowych składników, np. CO₂ i CH₄; oraz mieszanek

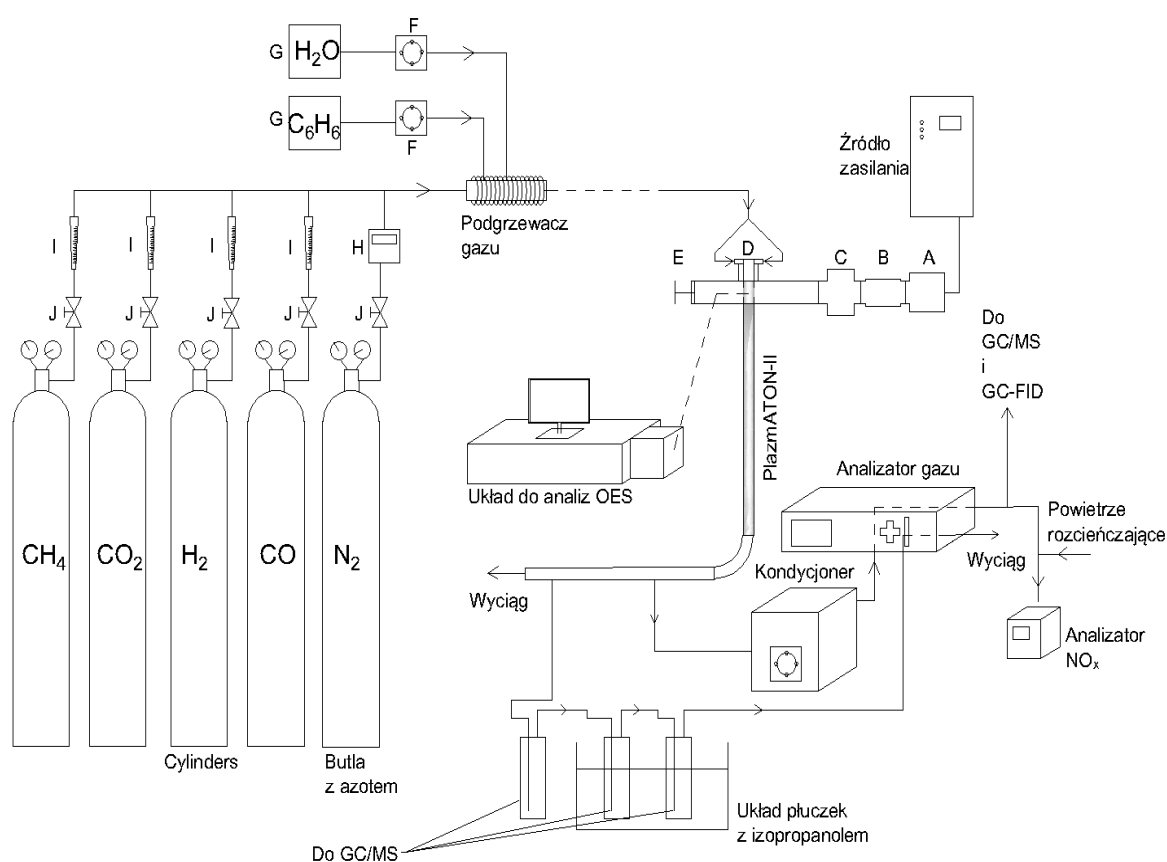
zawierającą wszystkie z wymienionych komponentów. Ponadto, próbę uwzględniającą obecność wszystkich składników przeprowadzono z dodatkiem pary wodnej. Testy dla wybranych mieszanek gazowych przeprowadzono również z dodatkiem benzenu. Dodatkowo, w celach porównawczych, powtórzono również próby z samym benzenem (w plazmie azotowej) oraz z dodatkiem pary wodnej, podobnie jak miało to miejsce w etapie pierwszym. Benzen oraz woda wprowadzane były za pomocą pompy perystaltycznej, identycznie jak we wcześniejszym etapie. Początkowe stężenie benzenu wynosiło $8,76 \text{ g/Nm}^3$, a jego zmiana w stosunku do stężenia w pierwszym etapie ($10,0 \text{ g/Nm}^3$), wynikała z błędnego ustawienia przepływu na pompie. Fakt ten został zauważony dopiero po przeprowadzeniu paru prób, a ze względu na czasochłonność pomiarów postanowiono zostać przy tym stężeniu.

W zależności od składu gazu, próby oznaczono w następujący sposób:

- „N₂” – próba z czystym azotem. Ze względu na fakt, że azot obecny był we wszystkich próbach, nie uwzględniano go w oznaczeniach pozostałych prób.
- „X” – próba z azotem i jednym z podstawowych składników, gdzie „X” oznacza H₂, CH₄, CO lub CO₂, np. „CO₂” oznacza próbę z CO₂ (ok. 13,5%) i N₂ (do 100%).
- „X₁+X₂” – próba z azotem i dwoma z podstawowych składników, gdzie „X” oznacza H₂, CH₄, CO lub CO₂, np. „CO₂+H₂” oznacza próbę z CO₂ (ok. 13,5%), H₂ (ok. 8,5%) i N₂ (do 100%).
- „ALL” – próba z azotem i wszystkimi podstawowymi składnikami, tj. H₂, CH₄, CO i CO₂.
- W przypadku prób z dodatkiem wody, na końcu oznaczenia dodano „H₂O”, np. „ALL H₂O” oznacza próbę z azotem i wszystkimi podstawowymi składnikami oraz dodatkiem pary wodnej.
- W przypadku prób z dodatkiem benzenu, oznaczenie poprzedzono literą „B”, np. „B+CO₂” oznacza próbę z azotem, benzenem i CO₂ (13,5%). Oznaczając skład objętościowy nie uwzględniano benzenu, ze względu na jego mały udział (ok. 0,3%).
- W przypadku, gdy próba była przeprowadzana dla strumienia wynoszącego 40 NL/min, oznaczono to przed dodaniem na początku „40”, np. „40 B+ALL” oznacza próbę z azotem i wszystkimi podstawowymi składnikami z dodatkiem benzenu.

Wszystkie oznaczenia wraz z odpowiadającym im składem gazu i strumieniem objętościowym przedstawiono w Załączniku B.

Pobór i analiza próbek gazowych oraz ciekłych przebiegała tak samo jak w pierwszym etapie z tą różnicą, że próbki gazowe były pobierane i analizowane zarówno przed podgrzewaczem gazu jak i za reaktorem plazmy. Dodatkowo, w celu określenia zawartości NO i NO_x w niektórych z prób, wykorzystano analizator spalin (TESTO, 350 XL). Ze względu na to, że część prób związana była ze zbyt wysokim stężeniem CO dla tego typu analizatora, wymagane było dodatkowe rozcieńczenie gazu procesowego. W tym celu, gaz procesowy tłoczony przez analizator GAS 3100R (przy wydajności pompki ustawionej na 60 NL/h) mieszano ze strumieniem sprężonego powietrza (240 NL/h) i dopiero taką mieszankę wprowadzano do analizatora.



Rysunek 5.4. Schemat stanowiska badawczego z II etapu głównych badań laboratoryjnych
 A – generator mikrofal, B – cyrkulator, C – reflektometr, D – głowica reaktora, E – falowód z ruchomą ścianką,
 F – mikro-pompka perystaltyczna, G – cylindry miarowe z wodą i benzenem, H – przepływomierz azotu,
 I – rotametr, J – zawór regulacyjny

Ze względu na fakt, że w trakcie badań używane były mieszanki gazowe, których składniki reagowały ze sobą w środowisku MWP, wymagane było określenie zmiany strumienia gazu. W tym celu zastosowano wzorzec wewnętrzny, którym był argon. Próby te, wykonane w osobnej serii pomiarowej, wyglądały analogicznie do prób

z symulowanymi mieszankami gazowymi. Różnicą była obecność Ar (2%), o którą pomniejszono strumień azotu. Strumień argonu doprowadzany do mieszaniny gazów kontrolowany był przez elektroniczny regulator przepływu (β -ERG, ERG1000). Określenie zmiany strumienia objętościowego gazu odbywało się na zasadzie porównania stężenia Ar przed i za reaktorem plazmy. W tym celu gaz pobierany był do worków Tedlara i analizowany na GC-TCD (Agilent 7820, TCD - detektor konduktometryczny). Gaz pobierano przed podgrzewaczem gazu i za reaktorem (po przejściu przez kondycjoner). Warunki analizy GC-TCD przedstawiono w Tabeli 5.1. W celu określenia stężenia Ar przygotowano krzywą wzorcową. Do jej wykonania użyto mieszanin gazowych N₂-Ar (Linde Gaz, 99,99%), których skład kontrolowany był przez elektroniczne regulatory przepływu (Ar: β -ERG, ERG100; N₂: Aalborg, GFC17). Krzywa wzorcowa zamieszczona została w Załączniku A.

Diagnostyka plazmy

Zrozumienie mechanizmów i reakcji zachodzących podczas procesów przeprowadzonych w obydwu etapach głównych badań laboratoryjnych wymagało wglądu i analizy tego, co dzieło się w samej strukturze plazmy. W tym celu, zastosowano optyczną spektroskopię emisyjną (OES) do pomiarów widm emisyjnych plazmy mikrofalowej.

Jednym z efektów związanych z wytworzeniem plazmy wyładowania mikrofalowego jest emitowanie przez nią fal elektromagnetycznych. Promieniowanie emitowane przez plazmę związane jest z przejściami pomiędzy różnymi poziomami energetycznymi cząstek oraz procesami rekombinacji radiacyjnej będącymi wynikiem wychwytywania przez jony dodatnie zbliżających się do nich elektronów [197]. Efekt ten umożliwia uzyskanie wielu informacji o samej plazmie, tj. o temperaturach cząstek ciężkich jak i elektronów, gęstości elektronowej czy też stopniu jonizacji. Pozwala on również na identyfikację reaktywnych składników plazmy oraz na pośrednie badanie mechanizmów reakcji zachodzących w plazmie. Metodą, która pozwala na rejestrację promieniowania plazmy jest właśnie OES. Warto podkreślić, że jest to technika bezinwazyjna, a tym samym, jej aplikacja nie wpływa na parametry samej plazmy.

W kontekście plazmy mikrofalowej oraz zachodzących z jej udziałem procesów konwersji związków organicznych i dysocjacji podstawowych składników gazu generatorowego, istotne jest wyznaczenie temperatury oscylacyjnej i rotacyjnej (patrz: Punkt 3.4.3). Metoda OES umożliwia oznaczenie tych parametrów i tym samym również wykazanie ewentualnego odstępstwa od stanu LTE. Temperaturę rotacyjną i oscylacyjną w plazmie

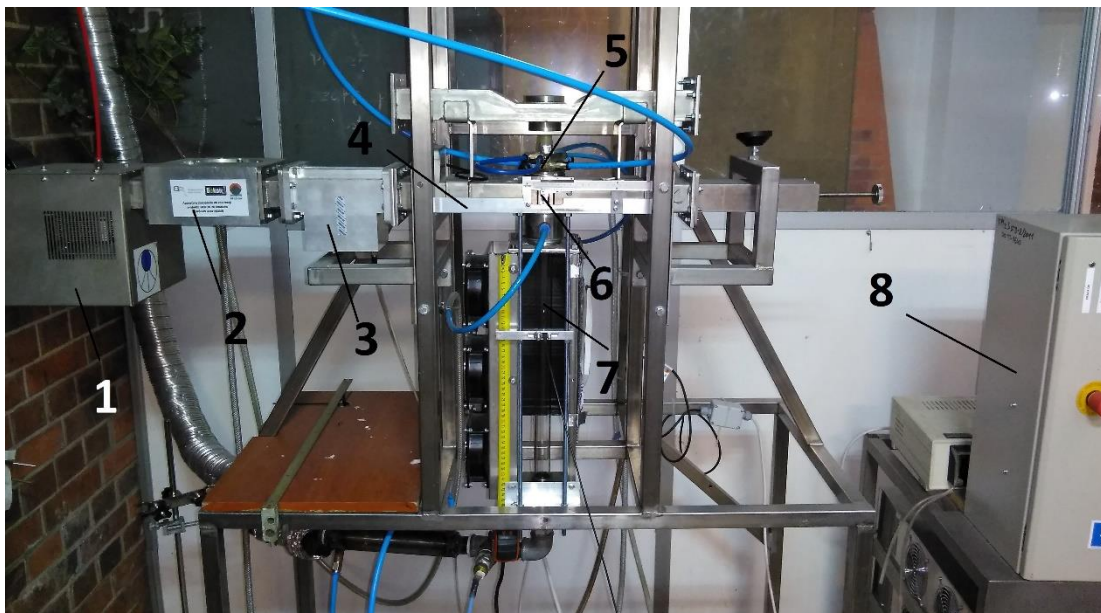
zawierającej azot wyznacza się głównie w oparciu o widma emisyjne cząsteczek N_2^+ i N_2 [166,168,197]. Związane jest to z dużą intensywnością pasm tych cząsteczek oraz ich wysoką czułością na zmiany temperatury [197]. Inne „molekularne termometry”, czyli cząstki, których linie widmowe używane są do wyznaczania temperatur, powszechnie używane w plazmie zawierającej azot i/lub źródło węgla, to między innymi CN, CH i C_2 [158,197–199]. W przypadku, gdy w plazmie obecna jest para wodna, istnieje również możliwość wykorzystania pasm cząsteczek OH [173,174] do wyznaczenia temperatur. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przeciwieństwie do N_2^+ i N_2 , pozostałe wzbudzone stany cząsteczek identyfikowane w plazmie mogą powstawać w wyniku zachodzenia reakcji chemicznych (np. chemiluminescencji), co może skutkować zmianami w energii tych cząstek i prowadzić do zawyżania wyznaczonych temperatur [141,147,169,197].

Pomiarów widm emisyjnych dokonywano z wykorzystaniem spektrometru siatkowego. Promieniowanie emitowane przez plazmę było transportowane do spektrometru za pomocą światłowodu kwarcowego zakończonego achromatyczną soczewką (wykonana z materiału przepuszczającego promieniowanie w zakresie UV) i umieszczonego na wysokości falowodu wyposażonego w otwór rewizyjny. Rejestracja widm i ich obróbka odbywała się z wykorzystaniem oprogramowania dostarczonego przez producenta spektrometru (Andor, Solis S). Otrzymane widma emisji promieniowania posłużyły do identyfikacji reaktywnych cząstek obecnych w plazmie oraz do wyznaczenia temperatur optycznych plazmy. W celu identyfikacji cząstek obecnych w plazmie posługiwano się bazą danych linii atomowych NIST ASD (ang. *Atomic Spectra Database*) [200] oraz tablicami widm molekularnych [201]. Temperaturę plazmy (rotacyjną i oscylacyjną) wyznaczono metodą symulacji komputerowych, poprzez porównanie eksperymentalnych i symulowanych widm. Metoda ta jest powszechnie stosowana przy wyznaczaniu temperatur optycznych MWP [167,173]. Symulacje widm emisji wykonano przy użyciu oprogramowania Lifbase ver. 2.1. Porównanie i dopasowanie widm eksperymentalnych z symulowanymi umożliwiło wyznaczenie obydwu temperatur.

Reaktor

W obydwu etapach głównych badań laboratoryjnych zastosowano reaktor PlazmATON-II. Reaktor ten powstał w wyniku modyfikacji jego poprzednika PlazmATON-I. Do istotnych modyfikacji należało między innymi zmniejszenie wymiarów reaktora, co wiązało się między innymi z zastosowaniem jednego generatora mikrofal oraz rezygnacją

z konstrukcji „rura w rurze”. W nowej konstrukcji występowała jedna rura kwarcowa (długość: 600 mm, średnica wewnętrzna: 26 mm), która była bezpośrednio wprowadzona do falowodu i w której generowana była plazma mikrofalowa. Powyżej falowodu umieszczona była specjalna głowica, w której zakotwiczona była rura oraz przez którą wprowadzano gaz plazmotwórczy (przez dwa tangencjalne wloty) i inicjowano zapłon plazmy (z wykorzystaniem pręta wolframowego, który wyprowadzano z głowicy po zainicjowaniu plazmy). Taka konstrukcja zapewniała większą szczelność reaktora oraz sprawniejszą obsługę reaktora związaną z pomiarami, jak i pracami konserwacyjnymi. Do najważniejszych zmian należała modyfikacja gałęzi generacji mikrofal. Wiązało się to z wymianą generatora na jednostkę o mocy 3 kW, zakończeniem falowodu ruchomą ścianką umożliwiającą ograniczenie odbicia mikrofal oraz wykonaniem w falowodzie, na wysokości rury kwarcowej, otworów umożliwiających obserwację miejsca inicjacji plazmy oraz pomiary OES. W rezultacie, otrzymano konstrukcję powszechnie używaną w badaniach nad wykorzystaniem MWP w procesach gazowych (patrz: Punkt 3.4.1), która umożliwiała przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań o szerszym zakresie, niż miało to miejsce w przypadku zastosowania reaktora PlazmATON-I. Reaktor PlazmATON-II został przedstawiony na Rysunku 5.5.

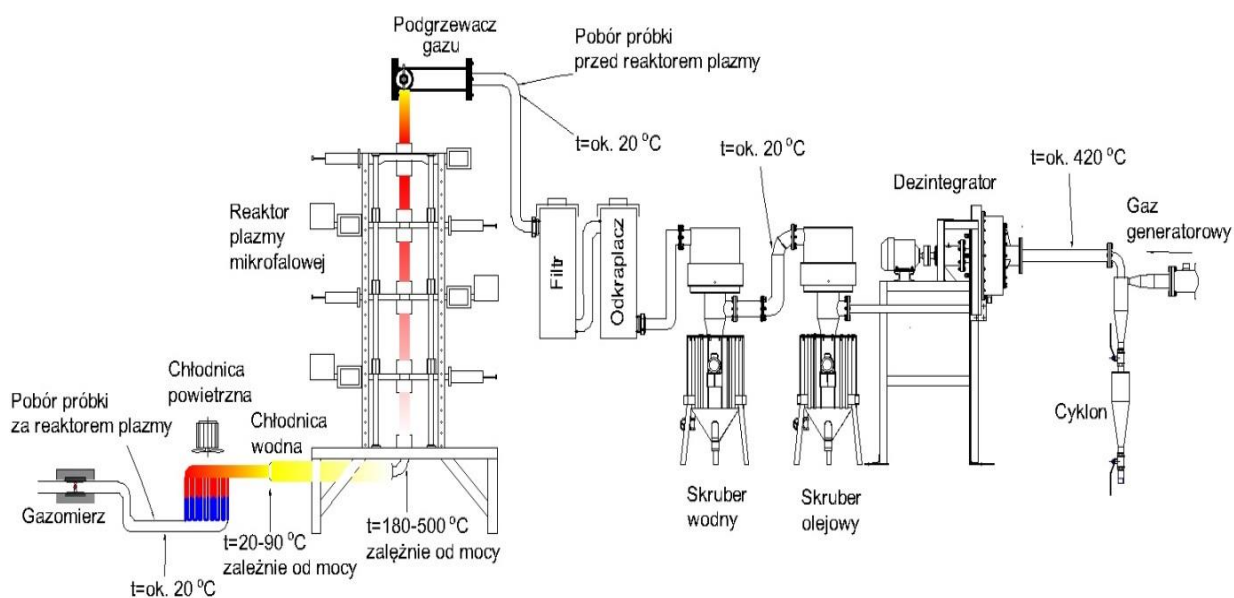


Rysunek 5.5. Zdjęcie reaktora PlazmATON-II

1 – generator mikrofal, 2 – cyrkulator, 3 – reflektometr, 4 – falowód z ruchomą ścianką, 5 – głowica, 6 – punkt analiz OES, 7 – kwarcowa rura reaktora, 8 – zasilenie

5.1.3. Badania z zastosowaniem gazu rzeczywistego - PlazmaTECH

Badania z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego przeprowadzone były w Świebodzinie na terenie i z wykorzystaniem stanowiska firmy REMIX S.A. Stanowisko to zostało skonstruowane na potrzeby zadania badawczego „Kogeneracyjny układ zgazowywania osadów ściekowych z plazmowym doczyszczeniem gazu” realizowanego w ramach grantu GEKON finansowanego przez Narodowym Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowym Funduszem Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (GEKON1/O4/213768/32/2015). Głównym celem projektu było zagospodarowanie osadów ściekowych nastawione na jego zgazowanie i utylizację otrzymanego gazu w układzie kogeneracyjnym wykorzystującym tłokowy silnik spalinowy. Badania te uwzględniały również wykorzystanie plazmy mikrofalowej w celu oczyszczenia gazu generatorowego. Ze względu na tematykę przedstawianej pracy, w niniejszym rozdziale omówiona zostanie tylko metodyka związana z poborem próbek gazowych oraz związków smół i związane z nimi analizy. Pominięty zostanie aspekt związany z analizą osadów, procesem zgazowania oraz innymi aspektami będącymi częścią projektu, a nie mieszczącymi się w ramach tematyki pracy doktorskiej.



Rysunek 5.6. Schemat poglądowy stanowiska badawczego w Świebodzinie (na podstawie [202])

Na Rysunku 5.6 przedstawiono poglądowy schemat stanowiska badawczego, w skład którego wchodził wstępny układ oczyszczania gazu oraz reaktor plazmy mikrofalowej. Wstępny układ oczyszczania gazu składał się z cyklonu, dezintegratora zasilanego wodą, dwóch skruberów (wodnego i olejowego), odkraplacza (wypełnionego ceramicznymi kulkami)

oraz filtra z trocinami. Po przejściu przez tę część instalacji gaz trafiał do podgrzewacza, który podgrzewał gaz do 120 °C i zapobiegał wykrapaniu pary wodnej. Po podgrzewaczu gaz wprowadzany był do reaktora plazmy mikrofalowej PlazmaTECH. Na wyjściu z reaktora gaz po procesowy chłodzony był w dwustopniowym układzie składającym się z chłodnicy wodnej i powietrznej. Za chłodnicami strumień gazu mierzony był przy pomocy gazomierza (Intergaz, BK-G16M). Wszystkie te elementy zostały oznaczone na Rysunku 5.6. Dodatkowo, na rysunku zamieszczono przybliżone wartości temperatur w poszczególnych miejscach instalacji. Temperatura gazu po-procesowego na wyjściu z reaktora i za pierwszą (wodną) chłodnicą zależała od ilości użytych podczas prób generatorów mikrofal. Poboru próbek dokonano przed podgrzewaczem powietrza oraz za chłodnicą powietrzną (Rysunek 5.6). Pobór próbek na stanowisku badawczym oraz ich dalsza analiza odbywały się podobnie jak w głównym etapie badań laboratoryjnych. Gaz generatorowy przepuszczano przez układ trzech płuczek Dreschla wypełnionych izopropanolem (75 mL), z których dwie ostatnie znajdowały się w termostacie (-10 °C). Gaz zaciągany był przez kondycjoner (M&C, PSS 5/3), podłączony za płuczkami, ze stałym wydatkiem wynoszącym 180 NL/h. Czas poboru gazu wynosił 10 min. Próbkę gazową pobrano również z wykorzystaniem kondycjonera, który tłoczył gaz do worków Tedlara (5 L). Uzyskane w ten sposób próbki były następnie analizowane z wykorzystaniem GC/MS (związki smół), GC-FID (lekkie węglowodory), GAS 3100R (CO, CO₂, H₂ i O₂) i TESTO 350 XL (NO_x). Dodatkowo, pobrano osad, który powstawał na wewnętrznej ścianie kwarcowej rury reaktora, w celu charakterystyki z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Pobór próbek odbywał się w dwóch turach wykonanych w odstępie tygodnia. W pierwszym przypadku testy wykonano przy mocy zasilania reaktora plazmowego wynoszącej 5 i 10 kW. W drugim przypadku moc zasilania wynosiła 13 i 16 kW. W obu turach pobrano również próbki przed reaktorem. Rozdzielenie testów związane było z problemami technicznymi w utrzymaniu plazmy. Podczas prób, w trakcie pobierania próbek, dokonywano równoległego pomiaru przepływu gazu przy pomocy gazomierza. Strumień przepływu gazu zmieniał się dla każdej z prób w związku z kontrolą pracy gazogeneratora oraz wzrostem oporów spowodowanych zatykaniem filtra. W rezultacie otrzymano cztery punkty pracy o następujących wartościach mocy i strumienia gazu: 17 Nm³/h i 5 kW, 17 Nm³ i 10 kW, 9 Nm³ i 13 kW oraz 14 Nm³ i 16 kW.

Reaktor

Zasada działania reaktora PlazmaTECH była zbliżona do działania reaktora PlazmaTON-II. Zasadniczą różnicą było wyposażenie reaktora w cztery szeregowo połączone linie generacji mikrofal, z czego dwie pierwsze miały moc zasilania 5 kW, a dwie kolejne 3 kW. W rezultacie, całkowita moc zasilania mogła wynosić 16 kW, a łączna moc samych mikrofal ok. 10 kW. Plazma w reaktorze inicjowana była przez pręt wolframowy, zamocowany na pneumatycznym siłowniku, który po zapaleniu plazmy był usuwany z układu. Inicjacja plazmy w dalszych częściach reaktora powodowana była plazmą powstałą w wyższym segmencie reaktora. Rura kwarcowa reaktora miała następujące wymiary: długość – 1500 mm, średnica wewnętrzna – 36 mm. Zdjęcie reaktora przedstawiono na Rysunku 5.7.



Rysunek 5.7. Zdjęcie reaktora PlazmaTECH

5.2. Metodyka obliczeń

Stopień konwersji (η i η_{ex})

Stopień konwersji modelowych związków smół wyznaczano z następującego równania:

$$\eta(\%) = \frac{C_0 \times V_{in} - C \times V_{out}}{C_0 \times V_{in}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: C_0 – początkowe stężenie modelowego związku smół (g/Nm^3), C – końcowe stężenie modelowego związku smół (g/Nm^3), V_{in} – wejściowy strumień objętościowy gazu procesowego

(0,03 lub 0,04 Nm³/min), V_{out} – wyjściowy strumień objętościowy gazu procesowego (Nm³/min).

W związku z faktem, że rozkład modelowych związków smół prowadził do powstawania innych związków aromatycznych, zastosowano również rozszerzony stopień konwersji uwzględniający obecność tych związków:

$$\eta_{ex}(\%) = \frac{C_0 \times V_{in} - \sum C_i \times V_{out}}{C_0 \times V_{in}} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: C_i – końcowe stężenie wszystkich oznaczonych jakościowo i ilościowo aromatycznych związków obecnych w produktach konwersji modelowych związków smół (z nimi włącznie) (g/Nm³).

W próbach ze sztucznym gazem generatorowym V_{out} wyznaczany był na podstawie zmiany udziału argonu zgodnie z równaniem:

$$V_{out} \left(\frac{NL}{min} \right) = \frac{Ar_{in}}{Ar_{out}} \times V_{in} \quad (3)$$

gdzie: Ar_{in} i Ar_{out} – oznaczają odpowiednio początkowy i końcowy udział objętościowy argonu (%). W pozostałych próbach zakładano, że $V_{in} = V_{out}$.

Należy również zaznaczyć, że o ile w przypadku wstępnych badań laboratoryjnych, gdzie pobierano tylko gazowe próbki, stężenie modelowych związków smół wyznaczone było bezpośrednio z krzywej kalibracyjnej (patrz: Punkt 5.1.1), o tyle w przypadku analizy związków smół w roztworach izopropanolu (patrz: Punkty 5.1.1, 5.1.2 i 5.1.3) procedura określania stężenia wymagała pośredniego przeliczenia. Ze względu na to, że stężenie aromatycznych produktów rozkładu i modelowych związków smół, zawartych w izopropanolu, oznaczane było przy pomocy GC w mg/mL, przeliczenie go na mg/Nm³ wymagało zastosowania następującego równania:

$$C_i(mg/Nm^3) = \frac{C_{GC} \times V_{izo}}{\tau \times \frac{V_g}{60 \times 1000}} \quad (4)$$

gdzie: C_{GC} – stężenie aromatycznych produktów rozkładu zawartych w izopropanolu (mg/mL), V_{izo} – objętość izopropanolu (75 mL), τ - czas pobierania gazu przez płuczkę z izopropanolem (10 min), V_g – strumień pobieranego gazu/wydajność pompy (60 lub 180 NL/min).

Aby móc odnieść się do stężenie aromatycznych produktów z uwzględnieniem zmiany objętości strumienia gazu, C_i wyznaczano również w mg/min, zgodnie z równaniem:

$$C_i(mg/min) = C_i(mg/Nm^3) \times V_{out} \quad (5)$$

Wydajność podstawowych produktów gazowych (Y_{CO} , Y_{CO_2} i Y_{H_2})

Wydajność podstawowych produktów gazowych otrzymanych w wyniku konwersji modelowych związków smół obliczono zgodnie z równaniami:

$$Y_{CO} = \frac{\text{liczba moli otrzymanego CO}}{\text{liczba moli C w } C_0} \times 100\% = \frac{C_{CO} \times \frac{1000}{24,05}}{C_0 \times \frac{n_C}{M}} \times 100\% \quad (6)$$

gdzie: C_{CO} – stężenie CO (%), n_C – liczba atomów węgla w cząsteczce modelowego związku smół, M – masa cząsteczkowa modelowego związku smół (g/mol).

$$Y_{CO_2} = \frac{\text{liczba moli otrzymanego CO}_2}{\text{liczba moli C w } C_0} \times 100\% = \frac{C_{CO_2} \times \frac{1000}{24,05}}{C_0 \times \frac{n_C}{M}} \times 100\% \quad (7)$$

gdzie: C_{CO_2} – stężenie CO₂ (%).

$$Y_{H_2} = \frac{\text{liczba moli otrzymanego H}_2}{\text{liczba moli H}_2 \text{ w } C_0 \text{ i H}_2\text{O}} \times 100\% = \frac{C_{H_2} \times \frac{1000}{24,05}}{C_0 \times \frac{n_H}{M} + C_0 \times (S/C) \times \frac{n_C}{M}} \times 100\% \quad (8)$$

gdzie: C_{H_2} – stężenie H₂ (%), n_H – liczba atomów wodoru w cząsteczce modelowego związku smół, M – masa cząsteczkowa modelowego związku smół (g/mol), S/C – stosunek molowy pary wodnej do węgla.

Energia właściwa wyładowania (SEI)

Parametr ten, mówiący o stosunku mocy zasilania do strumienia objętościowego gazu plazmotwórczego obliczono następująco:

$$SEI \left(\frac{kWh}{Nm^3} \right) = \frac{P}{V_{in} \times 60} \quad (9)$$

gdzie: P – moc zasilania generatorów mikrofal (2 lub 3 kW).

Sprawność energetyczna (η_e)

Sprawność energetyczną, opisującą ilość przekonwertowanego związku smół w stosunku do zużycia energii elektrycznej, wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\eta_e \left(\frac{g}{kWh} \right) = \frac{(C_0 \times V_{in} - C \times V_{out})}{SEI \times V_{in}} \quad (10)$$

Zawartość węgla (C_{in} i C_{out})

Zawartość węgla, wyliczana na potrzeby bilansu węgla, oznaczana była następująco:

$$C_{in} (g/Nm^3) = \sum C_{subst} \times \frac{n_C \times 12}{M} \quad (11)$$

oraz

$$C_{out} (g/Nm^3) = \sum C_{prod} \times \frac{n_C \times 12}{M} \quad (12)$$

gdzie: C_{in} – strumień węgla na wejściu do reaktora, C_{out} – strumień węgla na wyjściu z reaktora, C_{subst} – stężenie (g/Nm^3) oznaczonych ilościowo substratów zawierających węgiel (tj. modelowe związki smół, CO, CO₂ i CH₄), C_{prod} – stężenie (g/Nm^3) oznaczonych ilościowo produktów zawierających węgiel (tj. związki aromatyczne, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂ i C₂H₄).

Aby móc odnieść się do zawartości węgla z uwzględnieniem zmiany objętości strumienia gazu, $C_{in/out}$ wyznaczano również w g/min, zgodnie z równaniem:

$$C_{in/out}(g/min) = C_i(g/Nm^3) \times V_{in/out} \quad (13)$$

5.3. Aparatura analityczna

W tej części pracy przedstawiona została aparatura użyta podczas eksperymentów opisanych powyżej.

Chromatografy gazowe

Techniki GC są powszechnie używane w analizie gazu syntezowego, zarówno jego permanentnych składników jak i związków wchodzących w skład smół. W istocie, standardowa procedura pomiaru smół zakłada użycie chromatografii gazowej [196]. W badaniach przedstawionych w tej pracy posługiwano się dwoma aparatami GC: Agilent 7820 i HP 6980. Pierwszy z nich umożliwiał współpracę z detektorami MS i TCD, podczas gdy drugi sprzężony był z FID.

Chromatograf Agilent 7820 współpracujący ze spektrometrem mas MSD 5977 (Agilent), był podstawowym i jednym z najważniejszych instrumentów analitycznych używanych w tej pracy. Jego zastosowanie umożliwiło identyfikację produktów konwersji modelowych związków smół oraz ich analizę ilościową. Dodatkowo, GC-MS był również wykorzystywany pomocniczo przy analizie próbek gazowych. W celu identyfikacji związków, otrzymane w wyniku analiz widma porównywane były z bibliotekami widm (NIST 14). Poza detektorem masowym, chromatograf współpracował również z detektorem TCD. TCD wykorzystano w analizach udziału argonu, który wykorzystywany był, jako wewnętrzny wzorzec w celu określenia zmian strumienia objętościowego gazu (patrz: Punkt 5.1.2). We wszystkich analizach z wykorzystaniem Agilent 7820 jako gazu nośnego użyto helu (Linde Gaz, 99,999%). Poza zmianą detektora, w zależności od analizowanych związków, zmianie ulegała również stosowana kolumna oraz warunki temperaturowe panujące w piecu GC. Tabela 5.1 podsumowuje analizy wykonane z wykorzystaniem GC Agilent 7820 uwzględniając ich cel oraz

warunki analizy. GC oraz MS współpracowały z komputerem wyposażonym w odpowiednie oprogramowanie umożliwiające rejestrację i analizę wyników.

Tabela 5.1. Parametry pracy chromatografów gazowych wykorzystywanych w analizach.

Etap	Próbka	Detektor	Kolumna	Program temperaturowy	Cel
Wstępny	Gazowa	FID	HP-5	70 °C (5 min)	Analiza ilościowa modelowych związków smół
	Gazowa	MS	HP-5 MS	30 °C (5min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 70 °C (3min)	Analiza jakościowa niektórych produktów gazowych – rozkład C ₆ H ₆)
Główny	Gazowa	MS	HP-PLOT/Q	30 °C (5min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 70 °C (3min)	Analiza jakościowa niektórych produktów gazowych – próby z CH ₄)
	Gazowa	FID	Rt-Alumina Bond KCL	45 °C (1 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 °C (3,5 min)	- Analiza jakościowa lekkich węglowodorów
	Gazowa	TCD	HP-Molesieve	100° C (15 min)	- Analiza ilościowa lekkich węglowodorów
	Gazowa			30 °C (5 min)	Pomiar udziału Ar
	Ciekła	MS	HP-5 MS	40° C (4min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 °C (2min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 °C	Analiza jakościowa i ilościowa aromatycznych produktów w gazie poprocesowym
Gaz generatorowy	Ciekła	MS	HP-5 MS	40° C (4min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 °C (2min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 °C	Analiza jakościowa i ilościowa aromatycznych produktów w gazie poprocesowym

Chromatograf HP 6890 sprzężony z detektorem FID wykorzystywany był w analizie jakościowej i ilościowej węglowodorowych składników próbek gazowych. W przypadku analizy ilościowej modelowych związków smół we wstępnym etapie badań jako gazu nośnego używano azotu (Air Products, 99,99%), a w przypadku analiz lekkich związków węglowodorowych w głównym etapie badań laboratoryjnych oraz w badaniach z gazem rzeczywistym gazem nośnym był wodór (Linde Gaz, 99,999%). Tabela 5.1 podsumowuje analizy wykonane z wykorzystaniem GC HP 6890 uwzględniając ich cel oraz warunki analizy. GC współpracował z komputerem wyposażonym w odpowiednie oprogramowanie umożliwiające rejestrację i analizę wyników.

Aparatura do optycznej spektroskopii emisyjnej

Układ służący do analiz za pomocą techniki OES składał się ze spektrometru (Andor, Shamrock SR500i) i kamery CCD (Andor, Newton DU-940UV). Optyczne spektrometry emisyjne są powszechnie używane w diagnostyce plazmy, w tym plazmy mikrofalowej, umożliwiając identyfikację reaktywnych cząstek oraz określenie ich energii [167,173]. Spektrometr (wykorzystujący optykę Czernego-Turnera) był wyposażony w siatkę dyfrakcyjną (element rozszczepiający) o 1200 nacięciach na mm, która umożliwiła pomiar widm w zakresie spektralnym od 300 do 1000 nm. Rozdzielczość rejestracji widm za pomocą tej siatki wynosiła 0,25 nm. Parametry pracy spektrografu były następujące: krok (odstęp pomiędzy dwoma pomiarami) na poziomie 0,01 nm, czas integracji (zbierania widma) od 0,05 do 0,1 s oraz wielkość szczelin wejściowej 10 i 20 μm . Widma plazmy były zbierane w oknach spektralnych wielkości 40 nm. Do pomiarów natężenia promieniowania plazmy stosowano kamerę CCD Newton firmy Andor DU-940P-UV. Stosowana kamera CCD posiada matrycę o wielkości 2048 na 512 pikseli. Rozmiar pikseli wynosił 13 na 13 μm . Do pomiarów widm plazmy stosowano cały obszar matrycy. Kamera CCD, zgodnie z metryką producenta, przystosowana jest do pomiarów w zakresie spektralnym od 200 do 1200 nm. Największa czułość tej kamery przypada na zakres od 600 do 800 nm. Zastosowana kamera CCD pracowała w trybie FVB (ang. *Full Vertical Binding*), umożliwiającym odczyt sumy intensywności z każdego poprzecznego elementu matrycy (tj. z 512 pikseli).

Analizator gazu GAS 3100R

Kolejną ważną i często używaną w badaniach aparaturą był analizator gazu GAS 3100R (GEIT). Analizator ten pozwalał na analizę stężenia objętościowego CO, CO₂, H₂ i O₂ w sposób ciągły. Do analizy tych związków analizator wykorzystuje trzy detektory: NDIR (ang. *Nondispersive Infrared Detector*) – dwukanałowy detektor bazujący na pochłanianiu promieniowania podczerwonego, TCD – detektor konduktometryczny i ECD (ang. *Electrochemical Detector*) – detektor elektrochemiczny. Dane techniczne analizatora przedstawiono w Tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Parametry pracy analizatora GAS 3100R

Mierzony składniki	CO	CO ₂	H ₂	O ₂
Zakres	0 – 40%	0 – 20%	0 – 55%	0 – 25%
Dokładność	±1%	±1%	±2%	±1%
Precyzja	1 % zakresu	1 % zakresu	2 % zakresu	2 % zakresu
Rozdzielczość	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
Typ detektora	NDIR	NDIR	TCD	ECD

Pozostała aparatura analityczna

Poza wymienioną powyżej aparaturą, mającą największe znaczenie w przeprowadzonych eksperymentach, w badaniach użyto również szeregu innej aparatury wykorzystywanej w pojedynczych, uzupełniających analizach.

Do analiz NO_x w gazie po-procesowym zastosowano analizator TESTO 350 XL wykorzystujący, jako detektor cele elektrochemiczne umożliwiające pomiar w zakresie do 4000 ppm dla NO i do 500 ppm dla NO₂.

W badaniach związanych z charakterystyką sadzy otrzymanej z rozkładu benzenu w głównym etapie badań laboratoryjnych wykorzystano następującą aparaturę:

- Spektrometr obrazowy Ramana (Bruker Optik, Senterra) z laserowym źródłem wzbudzenia (o długości fali 534 nm) użyty do rejestracji widma Ramana (w zakresie 4450-50 cm⁻¹). Ta sama aparatura została użyta do obrazowania pojedynczych cząstek sadzy (stosowano przybliżenia x1800). Uzyskane zdjęcia posłużyły do wyznaczenia średniego rozmiaru ziaren sadzy. Analizowano 71 ziaren, wyznaczając w każdym przypadku ich rozmiar. Analizy z wykorzystaniem spektroskopii Ramana wykonano w Zakładzie Chemii Bionieorganicznej (Politechnika Wrocławska).
- Dyfraktometr XRD (Philips, X-Pert) o zakresie kąta 2Θ od 5° do 70° używający lampy CuK_α zastosowano do analizy struktury próbek sadzy. Analizy XRD przeprowadzono w Zakładzie Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej (Politechnika Wrocławska).
- Analizator składu elementarnego (Perkin Elmer, 2400 Series II Elemental Analyzer) wykorzystano w celu wyznaczenia zawartości N, C i H w sadzy.

Dodatkowo, próbki osadu otrzymane w próbach z wykorzystaniem rzeczywistego gazu poddano charakterystyce z wykorzystaniem SEM (Phenom, XL). Mikroskop ten wyposażony był w detektor EDS (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) umożliwiający analizę pierwiastków wchodzących w skład analizowanej próbki.

6. Wyniki

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych wraz z ich omówieniem. Pierwsza część tego rozdziału poświęcona jest diagnostyce plazmy z wykorzystaniem OES. Kolejne części przedstawiają wyniki z wstępnego i głównego etapu laboratoryjnego, które dodatkowo uzupełniono krótką analizą wpływu temperatury, rodników i wzbudzonych cząstek azotu na konwersję związków aromatycznych (w oparciu o stałe szybkości reakcji). W ostatniej części omówiono etap z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego pochodzącego ze zgazowania osadów ściekowych.

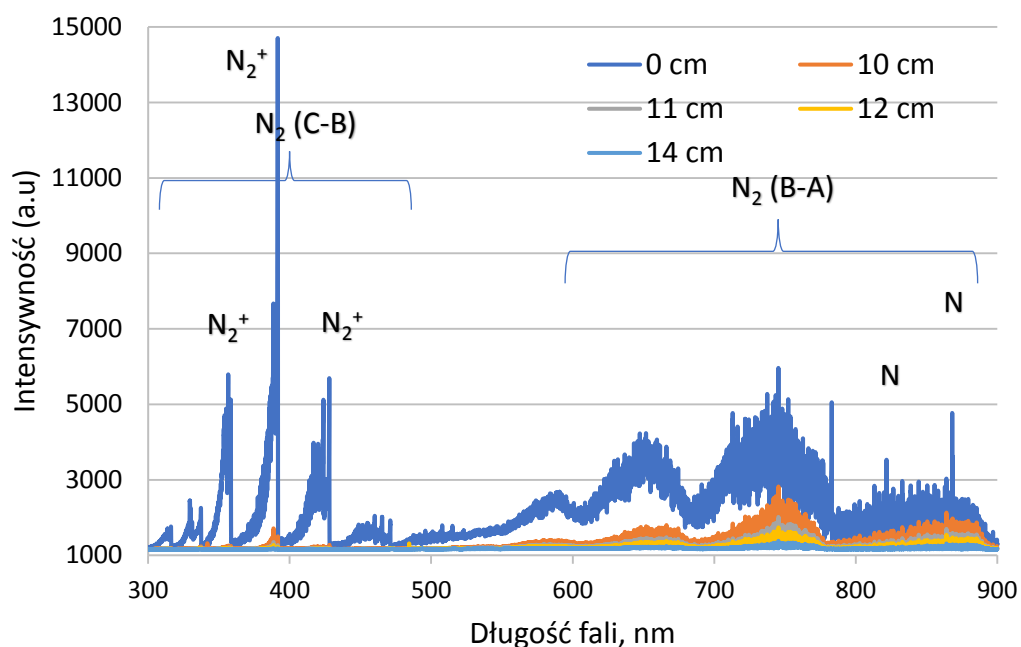
Należy zaznaczyć, że wyniki związane z analizą ilościową (we wstępnym i głównym etapie laboratoryjnym) przedstawiają wartości średnie oraz uwzględniają analizę błędów. W przypadku analiz z wykorzystaniem technik GC (analiza ilościowa węglowodorów) do wyznaczenia błędów posłużono się odchyleniem standardowym średniej. W przypadku wykorzystania analizatora GAS 3100R błąd został wyznaczony w oparciu o precyzję aparatury (patrz: Tabela 5.2). Szczegółowe dane odnośnie określania niepewności pomiarów przedstawiono w Załączniku C.

6.1. Diagnostyka plazmy

Podstawowym celem diagnostyki plazmy było wyznaczenie jej temperatur (rotacyjnej (T_{rot}) i oscylacyjnej (T_{vib})). Temperatury wyznaczano dla wybranych mieszanek gazowych (przy przepływie wynoszącym 30 NL/min): „N₂”, „H₂”, „CH₄”, „CO”, „CO₂”, „B” „B H₂O”, „ALL” i „ALL H₂O”. Wyznaczenia temperatury dokonano poprzez porównanie widma eksperymentalnego z widmem symulowanym w programie Lifbase, tak aby parametr dopasowania - chi-kwadrat (χ^2) - przyjmował jak najmniejsze wartości [167]. Eksperymentalne widma dla prób „N₂”, „H₂”, „CO₂” i „CO” przedstawiono na Rysunkach 6.1-4. Poza widmami otrzymanymi dla pomiarów rdzenia plazmy (w falowodzie), rysunki te przedstawiają również widma zarejestrowane w dalszych częściach reaktora (w odległości 10, 11, 12 i 14 cm od środka falowodu), co zostanie omówione w dalszej części tego rozdziału. Widma dla pozostałych prób zostały przedstawione

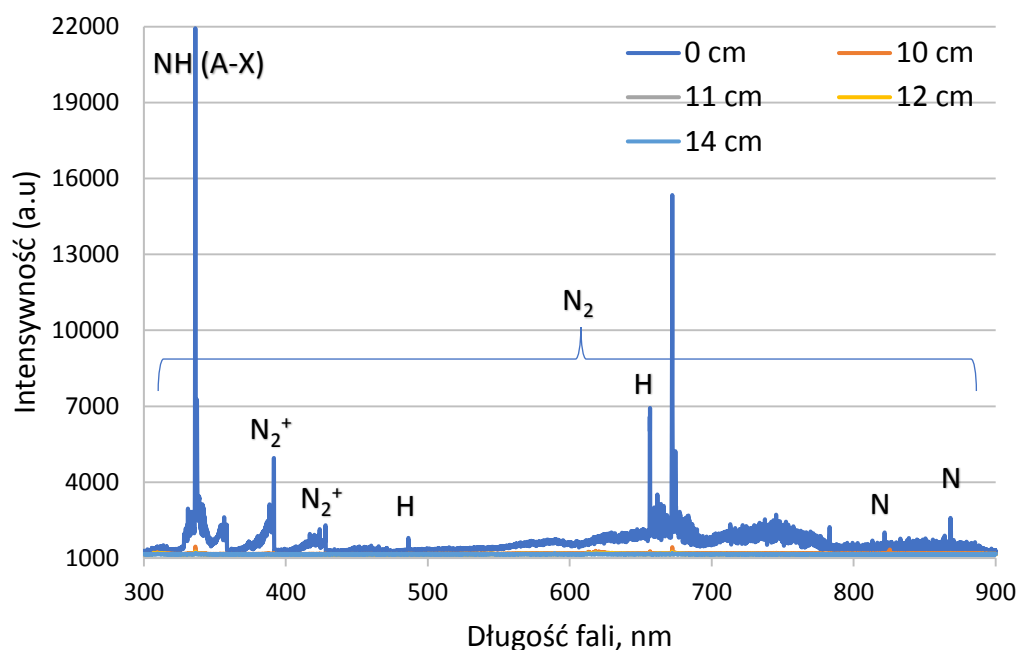
w dalszej części pracy w kontekście procesów konwersji zachodzących w plazmie (patrz: Rysunek 6.15, 6.25a i 6.32a-b).

Widmo emisyjne azotowej plazmy mikrofalowej w zakresie 300-900 nm zostało przedstawione na Rysunku 6.1. Widmo to jest typowe dla wyładowania MWP otrzymywanego w obecności azotu [168,174]. W zakresie poniżej 500 nm zaobserwowano wiele pasm N_2 ($C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$) (ang. *N₂ second positive system*) oraz silne pasma N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$) (ang. *N₂⁺ first negative system*). W zakresie 550-900 nm zaobserwowano pasma N_2 ($B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$), które świadczy o występowaniu metastabilnych stanów N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) [168]. Na widmie emisyjnym, przy długościach 818,0; 821,8; 868,0 i 868,3 nm, widoczne są również linie atomowe N I.



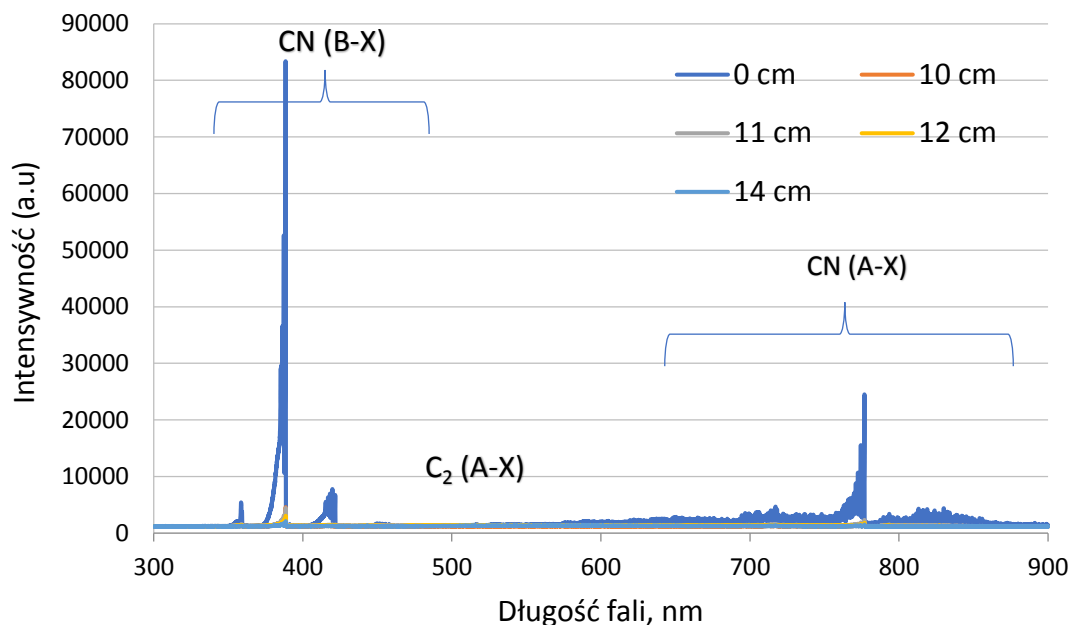
Rysunek 6.1. Widmo emisyjne dla próby „N₂” w różnych odległościach od falowodu

Rysunek 6.2 przedstawia widmo otrzymane dla próby „H₂”, które poza pasmami typowymi dla azotu zawiera również silne pasma NH ($A^3\Pi - X^3\Sigma^-$) leżące przy 336,0 nm i 337,0 nm oraz linie atomowe wodoru H serii Balmera, tj. H α (przy 656,6 nm) i H β (przy 486,13 nm). Podobne widmo zaobserwowano w pracy [168].



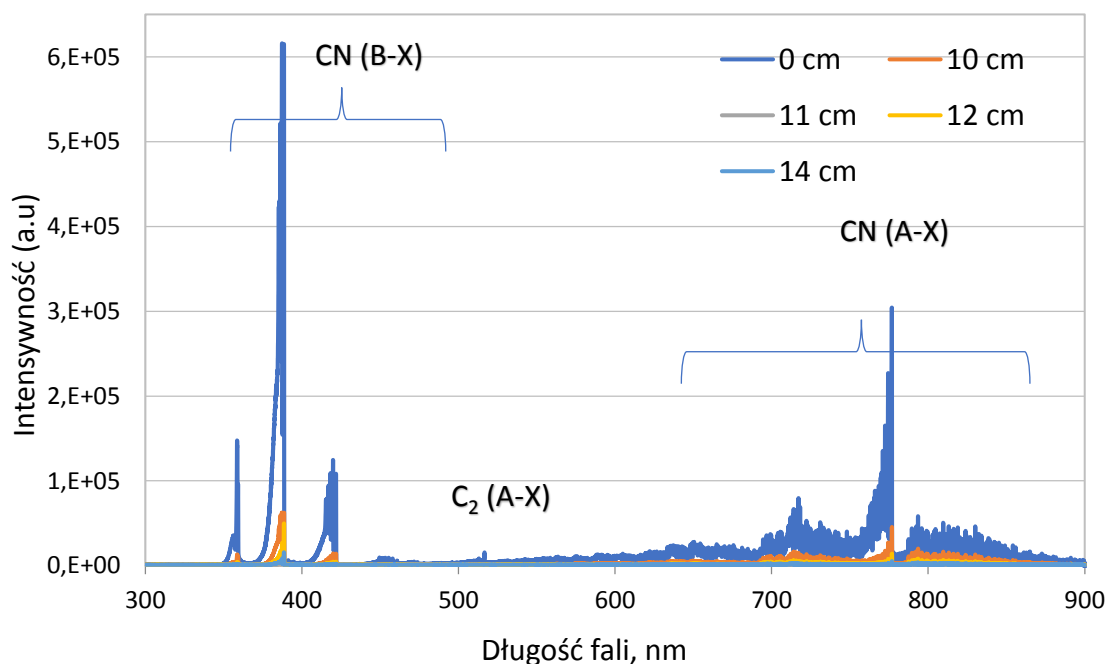
Rysunek 6.2. Widmo emisyjne dla próby „H₂” w różnych odległościach od falowodu

Rysunek 6.3 przedstawia widmo emisyjne dla próby „CO₂”. Widmo to zdominowane jest przez pasma CN systemu fioletowego ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) w zakresie 380-460 nm oraz pasma CN systemu czerwonego ($A^2\Sigma - X^2\Sigma$) w zakresie powyżej 640 nm. Na widmie zaobserwowano również słabe pasma C₂ (*Swan system*, $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) położonego przy 506-518 nm. Pasma CN są typowe dla układów zawierających azot oraz źródło węgla i mogą skutkować brakiem obserwacji pasm N₂ i C₂ [174,203] w wyniku ich nakładania się [198,199]. Osłabienie pasm typowych dla cząstek azotu i węgla może być również spowodowane ich wygaszaniem w wyniku transferu energii stanów wzbudzonych pomiędzy cząsteczkami, np. pomiędzy N₂ ($A^3\Sigma^+_u$) a CO i CO₂ [204,205], lub w wyniku reakcji prowadzących do powstania innych cząstek, np. CN [206].



Rysunek 6.3. Widmo emisyjne dla próby „CO₂” w różnych odległościach od falowodu

Rysunek 6.4 przedstawia widmo emisyjne dla próby „CO”. Zaobserwowane pasma są identyczne jak dla próby „CO₂”. Słaba intensywność plazmy poniżej falowodu (w próbie „CO”) wymagała zastosowania dłuższego czasu integracji i szerszej szczeliny wejściowej niż w pozostałych próbach. W rezultacie, zarejestrowane intensywności dla próby „CO” są większe niż w pozostałych próbach.



Rysunek 6.4. Widmo emisyjne dla próby „CO” w różnych odległościach od falowodu

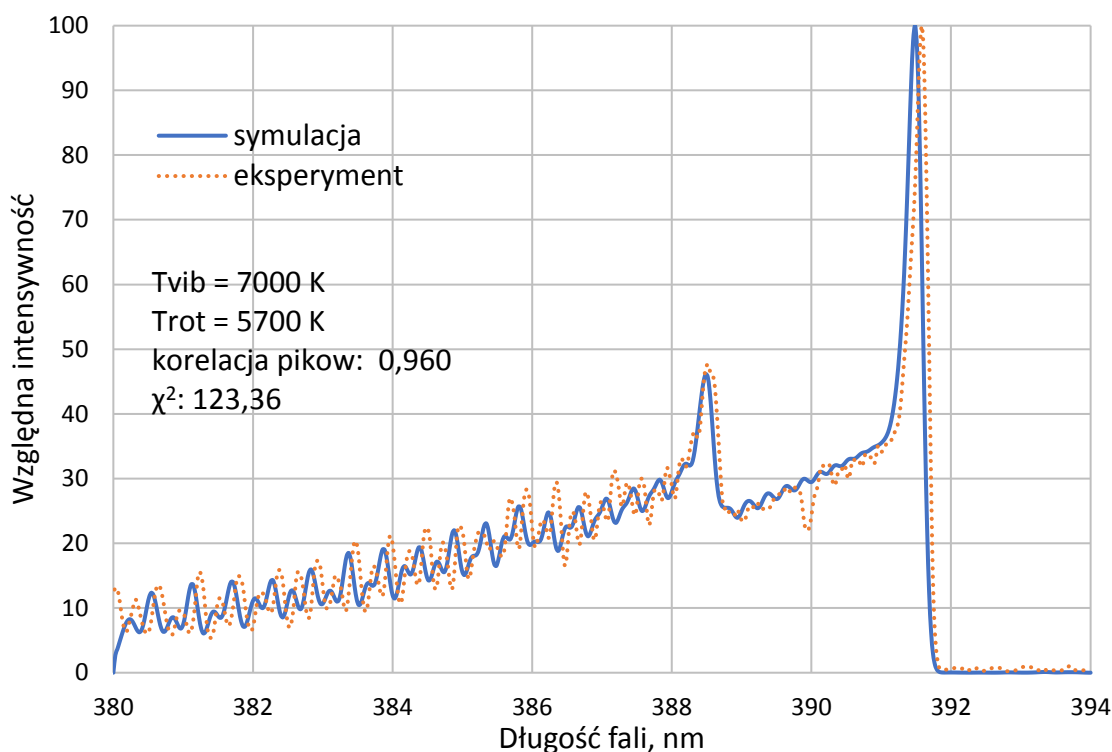
W związku z zarejestrowanymi widmami, do wyznaczenia temperatur posłużono się głównie pasmami N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u-X^2\Sigma^+_g$) w zakresie 380-392 nm oraz CN ($B^2\Sigma^-X^2\Sigma$) w zakresie 410-423 nm. W przypadku prób, które to umożliwiły, temperaturę rotacyjną wyznaczono również w oparciu o pasmo OH ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) (306-310 nm). Otrzymane temperatury zestawiono w Tabeli 6.1. Dodatkowo, przykładowe porównanie rzeczywistego widma z widmem symulowanym (dla próby „N₂”) w programie Lifbase przedstawiono na Rysunku 6.5. Pozostałe porównania przedstawiono w Załączniku D. Średni błąd wyznaczenia temperatur oszacowano na poziomie 5-10%.

Tabela 6.1. Temperatura rotacyjna i oscylacyjna plazmy mikrofalowej w zależności od składu gazu i analizowanego pasma

Próba	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	B	B+H ₂ O	ALL	ALL+H ₂ O		
Pasmo	N ₂ ⁺ (B-X)	N ₂ ⁺ (B-X)	CN (B-X)	CN (B-X)	CN (B-X)	CN (B-X)	CN (B-X)	CN (B-X)	OH (A-X)	CN (B-X)	OH (A-X)
T_{vib} , K	7000	9500	5400	5600	6300	6000	6000	5900	-	5900	-
T_{rot} , K	5700	5600	5100	5100	7000	6700	6700	5000	4300	5200	4200

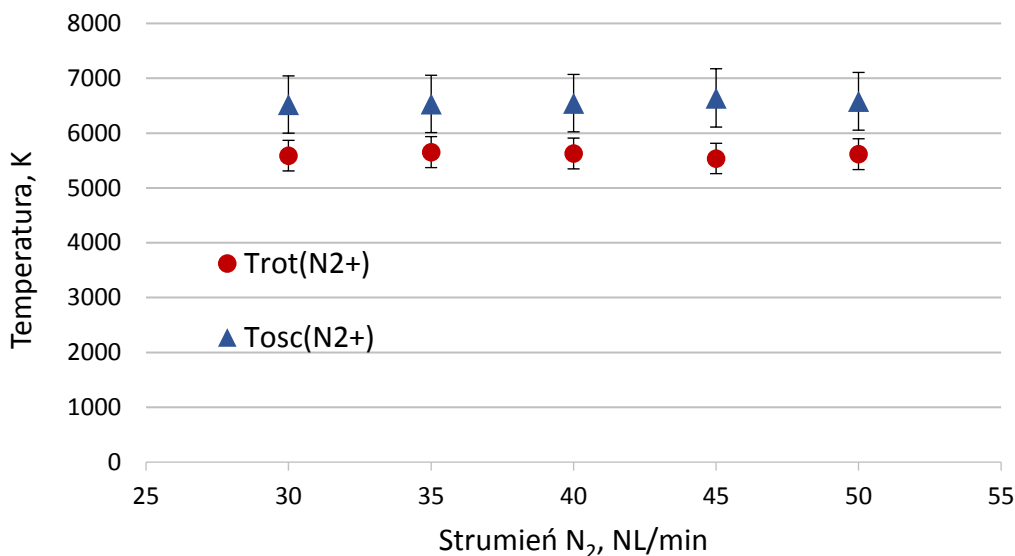
Dane przedstawione w Tabeli 6.1 wskazują, że w atmosferycznej plazmie mikrofalowej może występować pewne odchylenie od stanu LTE i wyraźne różnice między T_{vib} i T_{rot} . Widać to szczególnie na przykładzie pasm N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u-X^2\Sigma^+_g$) w próbach „N₂” i „H₂”. Co interesujące, dodatek H₂ skutkowało znaczącym wzrostem T_{vib} . Takie samo zjawisko zaobserwowano w pracy H. Latif i innych [207]. Uzasadniono je mniejszym przekrojem czynnym dla wodoru niż azotu (dla zderzeń z elektronami), co w rezultacie prowadziło do wyższej średniej drogi swobody elektronów i skutkowało łatwiejszym wzbudzeniem oscylacyjnym cząsteczek azotu. Wzbudzenie oscylacyjne N₂ może także wpływać na wzbudzenie oscylacyjne innych cząstek. Dla przykładu, wykazano, że wzbudzone oscylacyjnie cząstki N₂ mogą wpływać na wzbudzenie oscylacyjne cząsteczek CO₂ i CN wskutek relaksacji oscylacyjno-oscyłacyjnej (VV, ang. *Vibrational-Vibrational Relaxation*) [185,208]. W przypadku wyznaczenia temperatury na podstawie pasm CN sytuacja nie była tak jednoznaczna. W przypadku prób z CO i CO₂ temperatura oscylacyjna była niewiele wyższa niż rotacyjna (300-500 K), co przy szacowanym błędzie oznaczenia wskazuje na bliskość LTE. W przypadku prób z dodatkiem metanu lub benzenu wyznaczona temperatura rotacyjna była nieznacznie wyższa niż oscylacyjna. Jest to bardzo wątpliwe, gdyż sprzeczne z kierunkiem przekazywania energii w plazmie (patrz: Punkt

3.1). Biorąc jednak pod uwagę błąd oznaczenia, może to wskazywać na występowanie LTE. Należy również zaznaczyć, że wyznaczanie temperatur w oparciu o widmo cząsteczki CN obarczone może być dodatkowym błędem wynikającym z faktu, że cząstki tego typu powstają na drodze różnych reakcji chemicznych, które mogą wpływać na energię cząstki, np. w wyniku chemiluminescencji [141,169,209]. Zjawisko to mogło mieć wpływ na widoczne różnice pomiędzy temperaturami CN wyznaczonymi w próbach z tlenkami węgla i związkami organicznymi. W tym drugim przypadku cząsteczki mają bardziej skomplikowaną budowę, a ich rozkład to proces wieloetapowy – w efekcie mogło to prowadzić do nienaturalnego zawyżenia T_{rot} . Warto również zwrócić uwagę, że w próbach z benzenem i metanem uzyskano najgorsze dopasowanie widm (patrz: Załącznik D). W próbach „ALL” i „ALL+H₂O” również zaobserwowano różnicę między T_{vib} i T_{rot} . Pomimo, że w próbach tych obecne były tlenki węgla i metan, to różnica w temperaturach jest wyraźniejsza niż w próbach „CO”, „CO₂” i „CH₄”. Może to wynikać z obecności wodoru, który tak jak w próbie „H₂” mógł skutkować intensyfikacją wzbudzenia oscylacyjnego. Dodatek pary wodnej w próbach „B+H₂O” i „ALL+H₂O” nie wpływał zauważalnie na temperatury. Jednocześnie, obecność pasma OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, 306-310 nm) w próbach „ALL” i „ALL+H₂O” umożliwiła wyznaczenie temperatury rotacyjnej cząstek OH. Jak można zaobserwować, temperatura ta jest mniejsza niż w pozostałych przypadkach. Należy jednak zwrócić uwagę, że cząstki OH dysocjują do O i H w temperaturach powyżej 4500 K [179,210], co może skutkować tym, że wyznaczona T_{rot} była zbliżona do tej wartości. Co więcej, literatura wskazuje, że podobnie jak w przypadku CN, wyznaczanie temperatury w oparciu o OH może być obarczone błędem wynikającym z reakcji związanych z tworzeniem tej cząstki [141,169]. Może to być szczególnie istotne w sytuacji jaka miała miejsce w próbach „ALL” i „ALL+H₂O”, gdzie duża część populacji OH mogła powstawać w wyniku reakcji pomiędzy CO₂, H₂ i CH₄. Generalnie, można przyjąć, że temperatura gazu (tożsama z temperaturą rotacyjną) analizowanej plazmy mikrofalowej była na poziomie 5000-6000 K. Tak wysoka temperatura powinna zapewnić odpowiednie warunki do skutecznej konwersji związków smół. Co więcej, wykazano również, że pomimo faktu, iż układ jest bliski LTE, może w nim występować widoczna różnica w T_{vib} i T_{rot} , co może intensyfikować zachodzenie reakcji pomiędzy składnikami gazu i sprzyjać powstawaniu rodników. Istotnie, analizy OES wykazały również obecność cząstek H, OH, N i N₂^{*}, które są kluczowe w procesach konwersji związków organicznych.

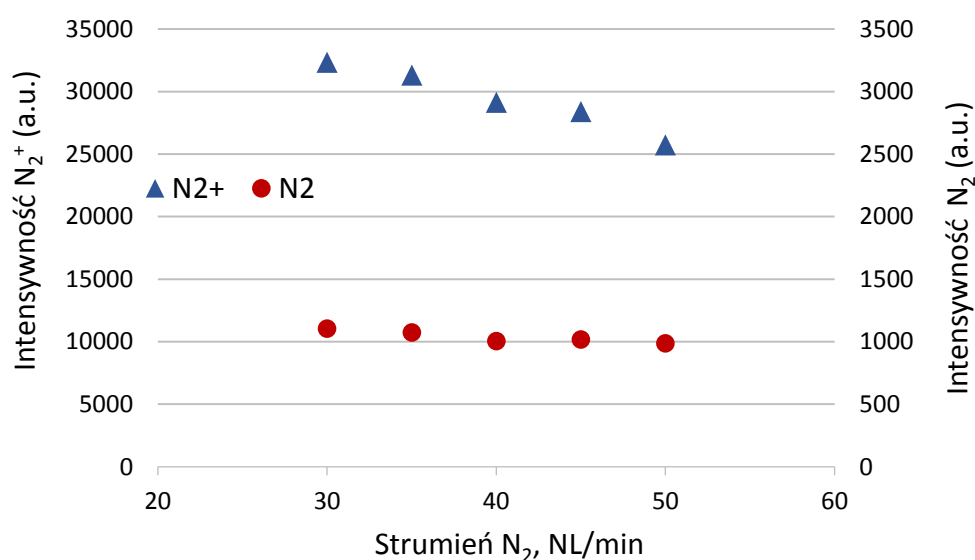


Rysunek 6.5. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "N₂" - pasmo N₂⁺ (B-X)

Poza wyznaczeniem temperatur dla różnych mieszanek gazowych, pomiaru temperatury rotacyjnej i oscylacyjnej dokonano również dla różnych strumieni przepływu azotu, co przedstawiono na Rysunku 6.6a. Dodatkowo, na Rysunku 6.6b przedstawiono zmiany intensywności emisji głowic pasm N₂⁺ (0-0) przy 391,4 nm i N₂ (1-0) przy 315,9 nm w zależności od strumienia przepływu azotu. Generalnie, wzrost strumienia objętości gazu z 30 do 50 NL/min skutkowało niewielkim spadkiem intensywności emisji pasm N₂ i N₂⁺ i wynosił odpowiednio około 10 i 20%. Temperatura rotacyjna i oscylacyjna N₂⁺, mierzona w falowodzie, pozostawała stabilna i praktycznie nie zmieniała się wraz ze wzrostem strumienia azotu (w granicach błędów pomiarowych), wynosząc odpowiednio 5600 i 6500 K. Podobnych obserwacji, tj. braku spadku temperatury wraz ze wzrostem strumienia, dokonano w innych pracach dotyczących atmosferycznej plazmy mikrofalowej [157,163,166]. Co więcej, zmiany strumienia objętości nie wpływały również zauważalnie na długość i objętość płomienia plazmy ani na odbicie, które wraz ze wzrostem strumienia zmieniało się z 35 do 12 W (moc całkowita praktycznie nie zmieniała się i wynosiła 1707±1 W).

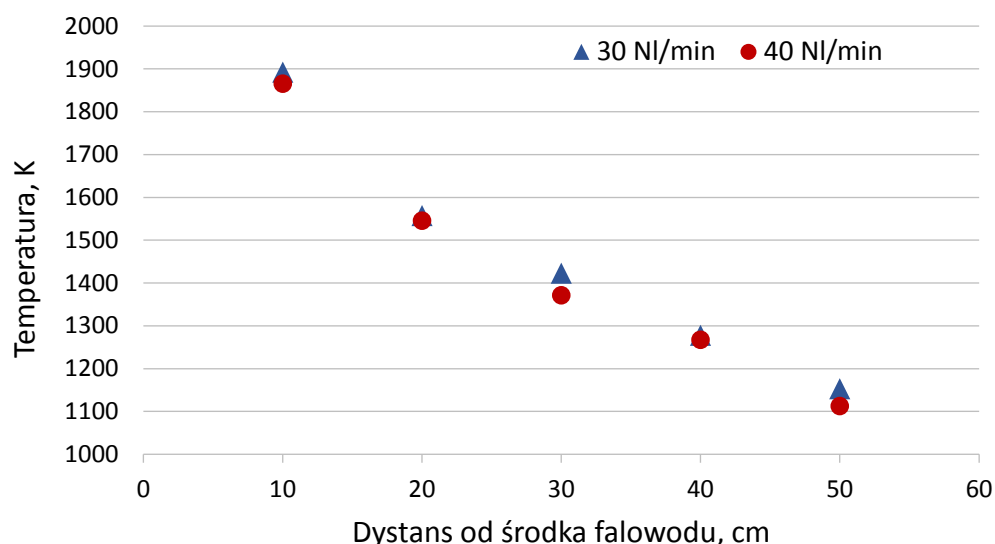


Rysunek 6.6a. Temperatura rotacyjna i oscylacyjna plazmy dla różnych przepływów azotu



Rysunek 6.6b. Intensywność głowic pasm N_2^+ i N_2 oraz jej zmiana wraz ze zmianą strumienia azotu

Pomiarów temperatury dokonano również wzdłuż osi reaktora (w odległości 10 cm od falowodu i dalszych) przy pomocy termopar (typ K i S). Zmianę temperatury wzdłuż reaktora przedstawiono na Rysunku 6.7. Pomiarów dokonano przy dwóch strumieniach azotu - 30 i 40 NL/min. Wyższe wartości strumienia gazu nie były wykorzystywane ze względu na duże opory hydrauliczne, które utrudniały pracę, oraz ze względu na szybkie zużycie gazów.



Rysunek 6.7. Profil temperatury wzdłuż osi reaktora

Jak widać na wykresie, profil temperatury zmienia się nieznacznie wraz ze wzrostem przepływu azotu z 30 do 40 NL/min. Wyniki te zgadzają się z pomiarami OES, które również wykazywały słaby wpływ strumienia gazu na temperaturę plazmy. Może to oznaczać, że zastosowana moc mikrofal była więcej niż wystarczająca dla badanego przedziału strumieni gazu. Uwzględniając profil temperatury oraz wymiary reaktora, można było oszacować czas przebywania reagentów w reaktorze, który dla 30 i 40 NL/min wynosił odpowiednio ok. 0,08 i 0,06 s. Należy podkreślić, że wartości te są szacunkowe. Rzeczywisty czas mógł być nieznacznie dłuższy w związku z wirowym ruchem gazu oraz pominięciem w obliczeniach odcinka pomiędzy falowodem a pierwszym punktem pomiaru termoparą. Odcinek ten, w związku z obecnością płaszcza wodnego, uniemożliwiał pomiar temperatury. Należy jednak zwrócić uwagę, że wysoka temperatura plazmy w okolicach falowodu oraz krótka długość odcinka (około 10 cm), powinny skutkować małym udziałem tej składowej w całkowitym czasie przebywania reagentów w reaktorze.

Jak wykazano, w plazmie mikrofalowej znajdowały się wzbudzone cząstki, które mogą przyspieszać procesy zachodzące w plazmie. W celu określenia żywotności tych cząstek, pomiary OES przeprowadzono również w odległości 10-14 cm od falowodu. Bliższe punkty pomiarowe były nieosiągalne ze względu na płaszcz wodny służący chłodzeniu rury tuż pod falowodem. Otrzymane widma przedstawiono już na Rysunkach 6.1-4. Jak można zaobserwować, widma zarejestrowane w dalszej części reaktora są praktycznie niezauważalne na tle widma otrzymanego na wysokości falowodu. Wyjątkiem jest pasmo $N_2 (B^3\Pi_g-A^3\Sigma^+_u)$

(Rysunek 6.1), które jest związane z metastabilnymi stanami azotu (głównie $N_2(A^3\Sigma^+_u)$). Stany te charakteryzują się długim czasem życia, sięgającym nawet 1 s [211]. Wyniki te są zbieżne z obserwacjami płomieni plazmy, których zdjęcia przedstawiono na Rysunkach 6.8a-f. Jak widać, wyraźny płomień w dalszej części reaktora zaobserwowano tylko w przypadku plazmy azotowej (w związku z obecnością metastabilnych stanów azotu) oraz plazmy N_2 - CO_2 . W tym drugim przypadku jasną poświatę można uzasadnić procesami utleniania CO [177]. Zmiany intensywności przedstawiono również ilościowo w Tabeli 6.2. Dane te potwierdzają szybkie wygaszanie wzbudzonych cząstek już w odległości 10 cm od falowodu oraz wyjątkową żywotność metastabilnego azotu.

Pod Rysunkami 6.8a-f przedstawiono moc całkowitą (P_c) mikrofal oraz moc odbitą (P_o). Moce te zmieniały się nieznacznie wraz ze zmianą składu gazu. W rezultacie, moc zaabsorbowanych mikrofal wahała się w przedziale 1671-1707 W. W przypadku dodatku pary wodnej, moc odbita wzrastała o ok. 20 W. W związku z tym, można założyć, że moc dostarczona do plazmy była mniej więcej stała we wszystkich próbach. Warto również zaznaczyć, że stosunek mocy odbitej do mocy padającej (zaabsorbowanej przez plazmę) jest mniejszy niż 5%, co świadczy o dobrym dostrojeniu układu [161].

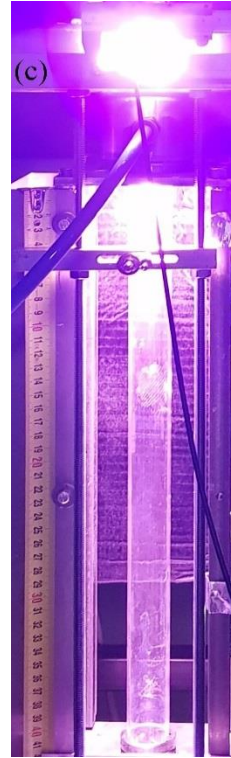
W związku z otrzymanymi wynikami, w reaktorze plazmy mikrofalowej testowanym w pracy doktorskiej można wyróżnić dwie strefy. Pierwszą z nich, nazwaną strefą właściwą, charakteryzuje temperatura na poziomie sięgającym 5000-6000 K oraz obecność wielu cząstek w stanach wzbudzonych. Na potrzeby pracy przyjęto, że właściwa strefa plazmy to obszar w bliskiej (poniżej 10 cm) odległości od falowodu. Drugą strefę, nazwaną wtórną, charakteryzuje znacznie niższa temperatura (1100-1900 K) i brak wzbudzonych cząstek (poza metastabilnym stanami azotu w górnej warstwie strefy wtórnej). Tym samym, we właściwej strefie reakcje mogą zachodzić na drodze procesów termicznych, jak i z udziałem stanów wzbudzonych. W drugiej strefie dominują procesy termiczne.



$P_c = 1706 \text{ W}, P_o = 35 \text{ W}$



$P_c = 1721 \text{ W}, P_o = 24 \text{ W}$



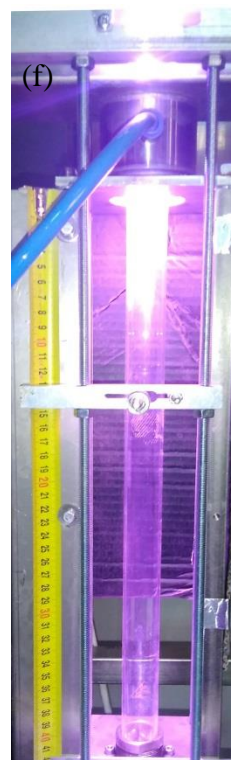
$P_c = 1735 \text{ W}, P_o = 35 \text{ W}$



$P_c = 1750 \text{ W}, P_o = 43 \text{ W}$



$P_c = 1717 \text{ W}, P_o = 48 \text{ W}$



$P_c = 1717 \text{ W}, P_o = 28 \text{ W}$

Rysunek 6.8a-f. Zdjęcia wyładowania plazmy mikrofalowej dla prób: a) „N₂” b) „H₂” c) „CO” d) „CO₂” e) „CH₄” f) „ALL”

Tabela 6.2. Względna intensywność głowic pasm dla wybranych cząsteczek w różnych odległościach od falowodu

Odległość od falowodu cm	N ₂		N ₂ +H ₂		N ₂ +CO	N ₂ +CO ₂
	N ₂ ⁺ (B-X) (391,4 nm)	N ₂ (B-A) (750,4 nm)	NH (336,1 nm)	H (656,1 nm)	CN (A-X) (421,6 nm)	CN (A-X) (421,6 nm)
Względna intensywność						
0	1	1	1	1	1	1
10	0,026	0,350	0,015	0,020	0,120	0,271
11	0,008	0,181	0,005	0,007	0,033	0,064
12	0,005	0,123	0,003	0,005	0,010	0,042
14	0,001	0,048	0,002	0,003	0,001	0,006

6.2. Wpływ stężenia oraz przepływu gazu na rozkład modelowych związków smół

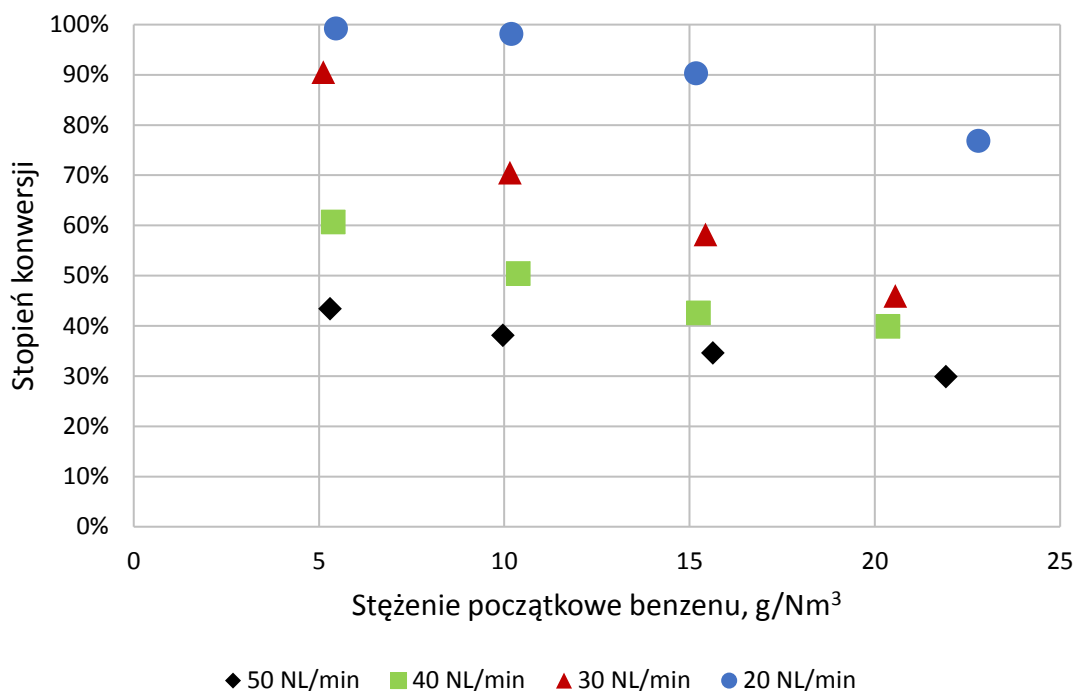
Pierwsza część badań, wykonana w reaktorze PLAZMATON-I miała na celu wykazanie możliwości rozkładu modelowych związków smół w plazmie MW oraz określenie wpływu ich stężenia oraz strumienia gazu plazmotwórczego na stopień ich konwersji. Badania wykonano z użyciem benzenu i toluenu, które często stosowane są jako substytut smół [24,25,150,151,154,212]. Jako gazu plazmotwórczego użyto azotu. Plazma azotowa jest powszechnie używana w badaniach dotyczących rozkładu związków smół [22,25,150]. Azot jest dostępnym i tanim gazem w porównaniu z argonem czy helem, a co ważniejsze, może on w praktyce stanowić główny składnik gazu generatorowego (w przypadku zgazowania powietrzem). Plazmę azotową można traktować jako swoisty punkt odniesienia, w którym wykluczone są interakcje pomiędzy innymi składnikami gazowymi oraz ich wpływ na konwersję związków smół. Analizując graficzne przedstawienia wyników zamieszczone w tym podrozdziale, należy mieć na uwadze, że zawierają one tylko wyniki średnie. Bardziej szczegółowe dane, uwzględniające błąd pomiarowy, przedstawiono w Załączniku C.

Wyniki rozkładu benzenu i toluenu dla różnych stężeń i strumieni azotu przedstawiono na Rysunkach 6.9a i b. Jak można było przewidzieć, skuteczność procesu rozkładu zmniejszała się wraz z wzrostem stężenia i strumienia objętości azotu. Parę czynników mogło skutkować taką korelacją. Najbardziej oczywistą rolę odgrywała kinetyka chemiczna – wraz ze wzrostem strumienia gazu zmniejszał się czas reakcji. Wraz ze wzrostem początkowego stężenia, ilość cząsteczek aromatów była zbyt duża by wszystkie mogły przereagować w zadanym czasie. Co więcej, wzrost stężenia benzenu/toluenu skutkowało zmniejszeniem ilości reaktywnych

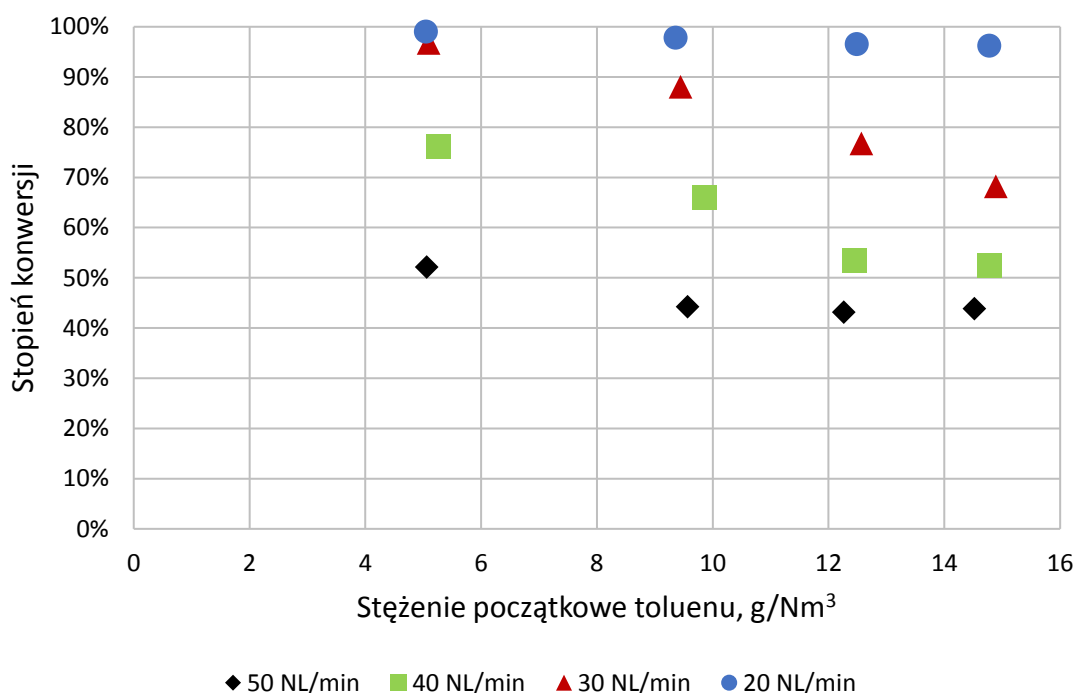
cząsteczek plazmy przypadających na związki smół. Poza tym, strumień azotu mógł mieć również wpływ na temperaturę w reaktorze oraz koncentrację reaktywnych cząsteczek. Należy jednak zaznaczyć, że w omawianym przypadku wzrost strumienia gazu niekoniecznie musi wiązać się ze spadkiem temperatury plazmy czy też w reaktorze, jak wykazano w podrozdziale dotyczącym diagnostyki plazmy (patrz: Punkt 6.1). Z drugiej strony, zwiększenie strumienia gazu może skutkować obniżeniem koncentracji reaktywnych cząsteczek azotu (Rysunek 6.6b), które to odgrywają ważną rolę w inicjowaniu rozkładu związków aromatycznych [128,149,213] i tym samym prowadzić do obniżenia stopnia konwersji. Biorąc jednak pod uwagę nieznaczne zmiany w intensywności emisji cząsteczek N_2 i N_2^+ (Rysunek 6.6b) oraz praktyczny brak zmiany profilu temperatury w reaktorze (Rysunek 6.7), należy sądzić, że kluczową rolę w spadku stopnia konwersji odgrywa skrócenie czasu reakcji w wyniku zwiększenia strumienia objętości gazu nośnego.

Otrzymane wyniki wskazują również, że toluen rozkłada się łatwiej niż benzen. W istocie, benzen jest najbardziej trwałym termicznie związkiem spośród trzech najpowszechniej stosowanych modelowych związków smół [134], które można uszeregować względem łatwości termicznego rozkładu w następujący sposób: toluen >> naftalen > benzen [214,215]. Zjawisko to można wyjaśnić słabszymi wiązaniami C-C w toluenie spowodowanymi obecnością grupy metylowej [216] oraz samą grupą metylową, od której zaczyna się rozkład toluenu [217]. Co więcej, wykazano również słabsze wiązania C-H w toluenie i wyższych aromatach w porównaniu do benzenu [216,218]. Cecha ta może mieć ogromne znaczenie, gdyż jednym z podstawowych etapów termicznego rozkładu jest właśnie oderwanie wodoru [219].

Zarówno w procesie rozkładu benzenu, jak i toluenu, otrzymano duże ilości sadzy, które osadzały się na ścianie kwarcowej rury reaktora. Kwestie związane z powstawaniem sadzy zostaną omówione w dalszej części pracy, która uwzględni również charakterystykę tego produktu (patrz: Punkt 6.3).



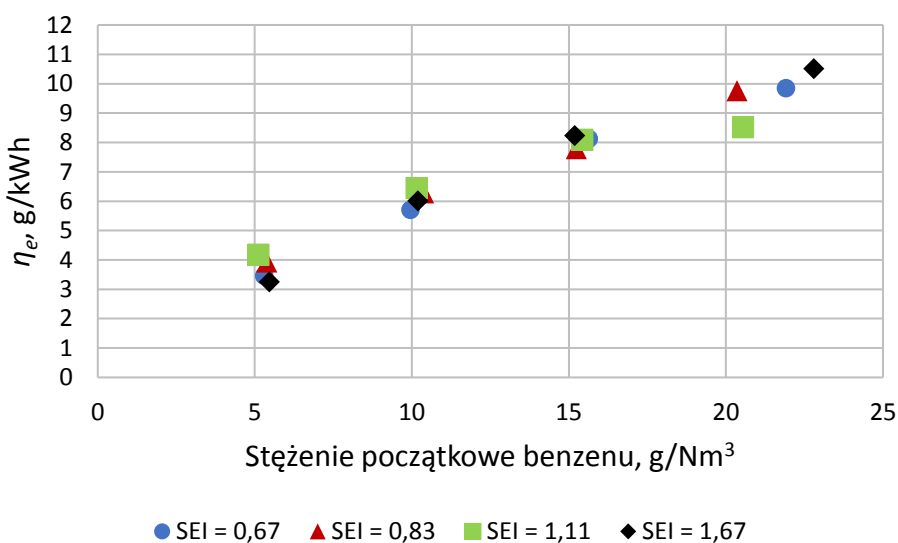
Rysunek 6.9a. Stopień konwersji benzenu w zależności od jego początkowego stężenia i strumienia gazu



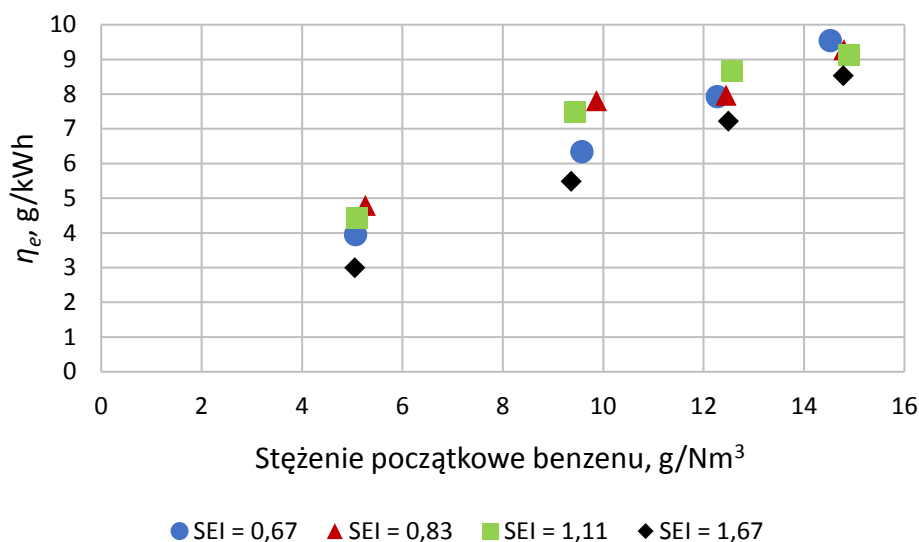
Rysunek 6.9b. Stopień konwersji toluenu w zależności od jego początkowego stężenia i strumienia gazu

Omawianie rozkładu związków smół z użyciem plazmy uwzględnia zazwyczaj dwa parametry: SEI (Równanie 1) oraz sprawność energetyczną η_e (Równanie 2). Wartości tych parametrów dla przeprowadzonych prób przedstawiono na Rysunkach 6.10a i b. W obu

przypadkach efektywność energetyczna nie ulegała znaczącym zmianom (przy danym stężeniu początkowym) wraz ze wzrostem *SEI*. Można to wyjaśnić faktem, że wraz ze wzrostem strumienia przepływu zmniejszał się zarówno stopień konwersji jak i *SEI*. Kolejnym zaobserwowanym trendem jest wzrost sprawności energetycznej wraz ze zwiększaniem stężenia początkowego. Należy jednak zwrócić uwagę, że w kontekście usuwania związków smół sprawność energetyczna nie powinna być jedynym parametrem służącym ocenie wydajności metody. Duży nacisk powinien być położony na końcowe stężenie związków smół, a więc tym samym na stopień konwersji. W omawianym przypadku najwyższe sprawności energetyczne osiągnęte były przy jednoczesnych wysokich stężeniach końcowych benzenu/toluenu na poziomie kilku g/Nm³ – czyli zdecydowanie więcej niż stężenia wymagane w końcowych aplikacjach syngazu (patrz: Punkt 2.3). W oderwaniu od tych rozważań, otrzymana sprawność energetyczna mieści się w zakresie wartości uzyskiwanych w badaniach z wykorzystaniem różnych technik plazmowych, które mogą wynosić od zaledwie 0,12 g/kWh aż do 796 g/kWh [134]. Warto jednak zwrócić uwagę, że porównywanie tego parametru często może być mylące ze względu na przeprowadzanie procesów w różnych warunkach. Czynniki, które mogą wpływać na efektywność energetyczną (i generalnie na stopień konwersji) to między innymi: użyty modelowy związek smół i jego początkowe stężenie, dodatek tlenu lub pary wodnej, początkowa temperatura gazu, czas reakcji czy dodatek katalizatora. Co więcej, w wielu pracach związanych z zastosowaniem technik plazmowych w usuwaniu smół, wliczając tę, aspekt optymalizacji energetycznej nie był podejmowany lub studiowany.



Rysunek 6.10a. *SEI* i sprawność energetyczne procesu rozkładu benzenu w plazmie mikrofalowej



Rysunek 6.10b. SEI i sprawność energetyczne procesu rozkładu toluenu w plazmie mikrofalowej

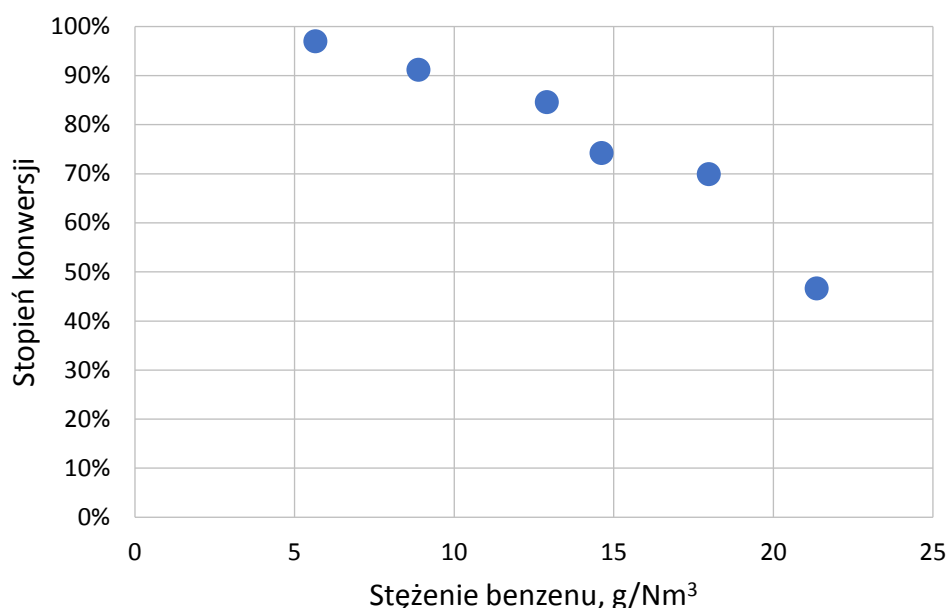
6.3. Analiza produktów rozkładu modelowych związków smół oraz wpływ dodatku pary wodnej na ten proces

Wiedząc, że plazma mikrofalowa umożliwia rozkład składników smół przeprowadzono bardziej szczegółowe badania, których głównym celem była jakościowa i ilościowa analiza produktów dekompozycji. Jako modelowy związek smół wybrano benzen. Wyboru tego dokonano ze względu na fakt, że benzen jest produktem ubocznym rozkładu innych związków aromatycznych [214,215] oraz, że charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną niż inne, cięższe związki aromatyczne. W rezultacie, nawet jeśli benzen nie zawsze jest kwalifikowany jako składnik smół, jego skuteczny rozkład powinien być wystarczającą przesłanką świadcząca o możliwości rozkładu dowolnego aromatu. Dodatkowo, istotnym etapem analiz jakościowo-ilościowych było wprowadzenie do układu pary wodnej oraz określenie jej wpływu na stopień konwersji oraz otrzymane produkty. W celu poszerzenia zakresu badań i potwierdzenia skuteczności procesu w rozkładzie innych związków aromatycznych, wykonano próby, w których benzen zastąpiono mieszaniną toluenu i 1-metylonaftalenu. Wszystkie eksperymenty omawiane w tym podrozdziale wykonane były na drugim reaktorze (PLAZMATON-II) przy stałym przepływie azotu wynoszącym 30 NL/min. Taki przepływ zapobiegał przegrzewaniu kwarcowej rury reaktora oraz ograniczał zużycie gazu.

6.3.1. Analiza procesu rozkładu benzenu

Rysunek 6.11 przedstawia stopień konwersji benzenu w zależności od jego stężenia w reaktorze PLAZMATON II. Wykres ten został sporządzony na bazie średnich wyników, a

szczegółowe dane pomiarowe wraz z odchyleniem standardowym zamieszczono w Załączniku C. Skuteczność procesu oraz jej stopniowy spadek wraz ze wzrostem stężenia są zbieżne z wynikami wstępnych badań (Rysunek 6.9a i b). Bazując na tych wynikach dalsze badania postanowiono przeprowadzać przy początkowym stężeniu benzenu wynoszącym 10,0 g/Nm³ i przepływie 30 NL/min. Takie stężenie smół jest względnie wysokie i swoim zakresem obejmuje zarówno gazogeneratory współprądowe jak i ze złożem fluidalnym [16]. W praktyce wiele współczesnych gazogeneratorów pracuje przy znacznie niższym stężeniu smół [220] - przyjęta wartość wydają się więc być miarodajna, a nawet nieznacznie zawyżona.



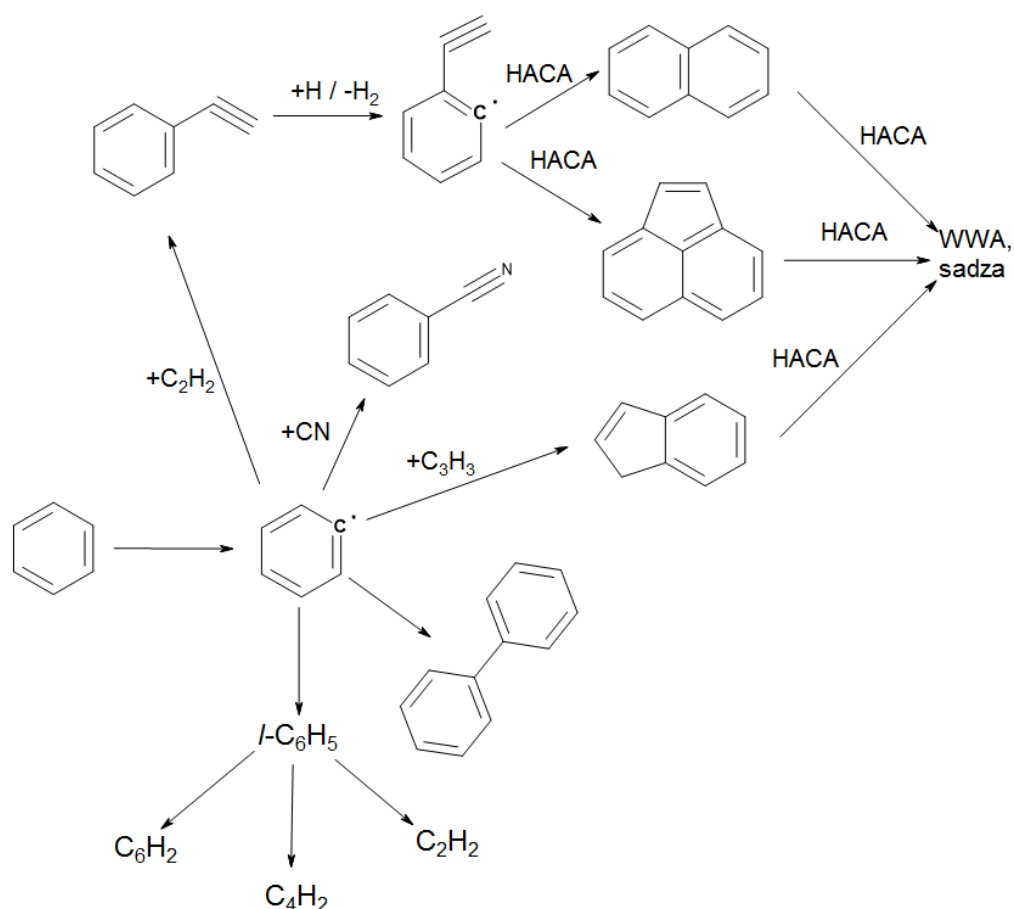
Rysunek 6.11. Rozkład benzenu w reaktorze PLAZMATON-II (przy przepływie azotu wynoszącym 30 NL/min)

Mechanizm rozkładu benzenu jest wnikliwie przebadanym procesem [219,221]. Zaczyna się on od oderwania atomu wodoru H i powstania rodnika fenyłowego (C₆H₅) (R6.1 i R6.2), który jest kluczowy dla dalszych reakcji.



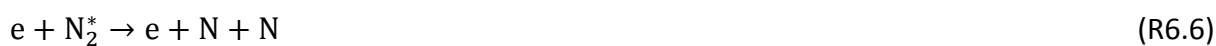
Następnie, rodnik fenyłowy może przejść w *o*-C₆H₄ w skutek oderwania następnego wodoru lub jego cykliczna struktura może ulec otwarciu tworząc *l*-C₆H₅. Obie struktury, *o*-C₆H₄ i *l*-C₆H₅, ostatecznie rozkładają się do acetylenu (C₂H₂), diacetylenu (buta-1,3-diyne, C₄H₂) i hexa-1,3,5-trienu (C₆H₂) [221]. Co więcej, rodnik fenyłowy może reagować z innymi rodnikami i związkami tworząc bardziej złożone struktury, np. bifenył lub fenyloacetylen [221]. Takie reakcje kondensacji uwzględniają mechanizm HACA (ang. *Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition*),

który może prowadzić do powstania cięższych węglowodorów aromatycznych (również WWA) oraz sadzy [222]. Potencjalne ścieżki reakcji związane z rozkładem benzenu przedstawiono na Rysunku 6.12.



Rysunek 6.12. Ścieżki reakcji rozkładu benzenu

Obecność plazmy może znacząco zintensyfikować proces dekompozycji (patrz: Punkt 3.4.3). Pomijając oczywisty wpływ wysokiej temperatury, w plazmie azotowej istotny wpływ mogą mieć również rodniki i wzbudzone cząstki azotu [23,125,223]. W uproszczony sposób ich powstawanie można przedstawić w reakcjach R6.3-7.



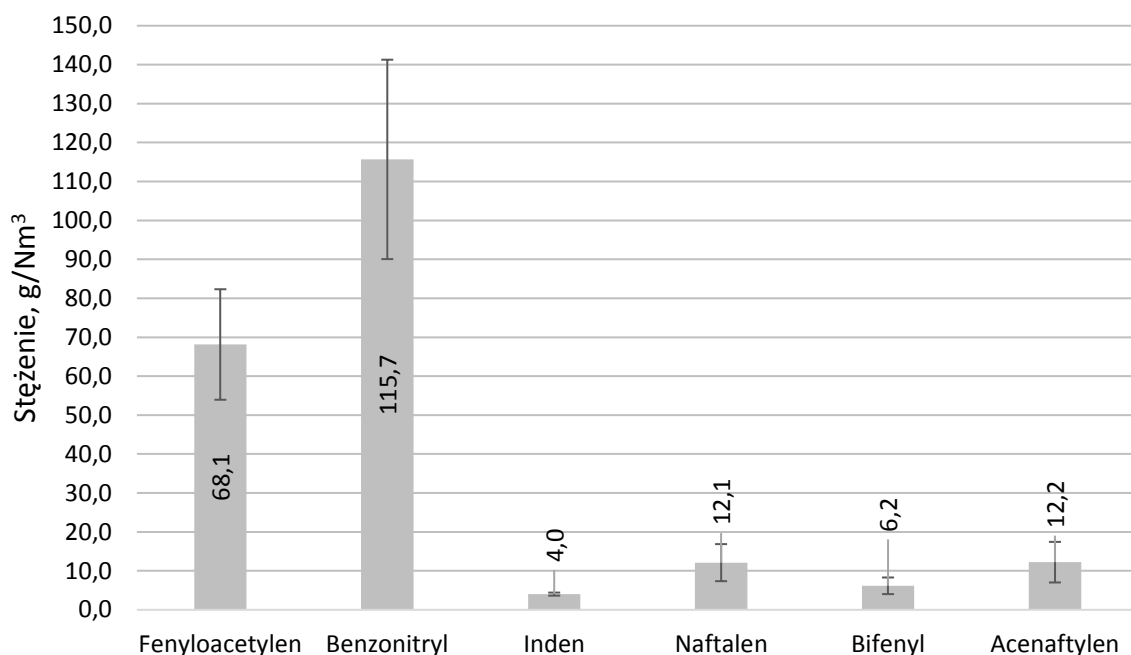
Należy mieć jednak na uwadze, że w plazmie mikrofalowej wzbudzenie oraz jonizacja to procesy wieloetapowe, wymagające wielu zderzeń z niskoenergetycznymi elektronami (elektrony mają zbyt niską energię by doprowadzić do wzbudzenia lub jonizacji w wyniku pojedynczego zderzenia). Należy również pamiętać, że decydującą rolę odgrywa wzbudzenie

oscylacyjne, które pośrednio może prowadzić do wzbudzenia elektronowego, dysocjacji i jonizacji. W przypadku wysokotemperaturowej plazmy mikrofalowej N₂ może również dysocjować termicznie. Wpływ cząstek azotu na rozkład związków aromatycznych można przedstawić na przykładzie reakcji R6.8-10 [125,224,225]. Omawiając reaktywne cząstki azotu szczególną uwagę należy poświęcić metastabilnym wzbudzonym stanom azotu N₂(A³Σ_u⁺). Cząstki te charakteryzują się długim czasem życia [211] i są swoistym rezerwuarem energii (6,2 eV [223]) dzięki łatwemu wzbudzaniu i niskiej efektywności relaksacji VT [226]. Obecność rodników N oraz wzbudzonych cząstek azotu wykazano w analizach OES (patrz: Punkt 6.1 oraz Rysunek 6.1).

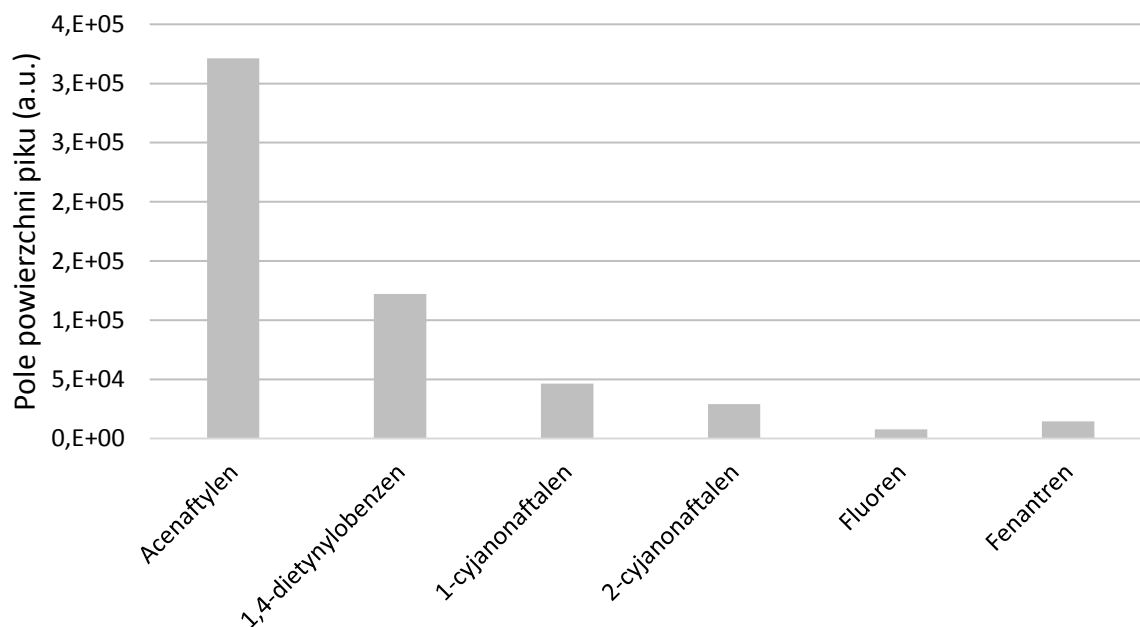


Analizy jakościowe produktów rozkładu benzenu potwierdzają przedstawione mechanizmy. Stopień konwersji osiągnięty podczas tych prób wynosił 89,6±1,2%, początkowe i końcowe stężenie benzenu odpowiednio 10,0 g/Nm³ i 1038±115 mg/Nm³. W gazie po-procesowym zidentyfikowano i oznaczono ilościowo (przy pomocy GC-FID) następujące związki: metan (13±3 ppm), acetylen (1462±85 ppm) i diacetylen (160±36 ppm). Dodatkowo, analizy z wykorzystaniem GC/MS wskazywały również na obecność w produktach cyjanowodoru (HCN), hekso-1,3,5-tryenu (C₆H₂) oraz cyjanoacetyleny (C₃HN). Użyta aparatura oraz brak wzorców uniemożliwiły jednak ilościowe oznaczenie tych związków. Poza gazowymi związkami alifatycznymi i związkami azotu wykryto również wiele aromatyczne produktów ubocznych. Rysunek 6.13 przedstawia wyniki analizy ilościowej części z tych produktów, które charakteryzowały się względnie dużym stężeniem. Dominującymi związkami był fenyloacetylen oraz benzonitryl. Obecność cięższych związków, tj. indenu, naftalenu, bifenyłu i acenaftyleny wydaje się bardziej problematyczna w kontekście kondensacji smół, ale jednocześnie ich stężenie jest kilkakrotnie mniejsze niż wspomnianych wcześniej jednopierścieniowych aromatów. Sposób powstawania tych związków został w uproszczony sposób przedstawiony na Rysunku 6.12. Ze względu na ich stosunkowo duże stężenie, związki te będą nazywane głównymi aromatycznymi produktami ubocznymi. Poza nimi, analizy jakościowe wykazały również obecność pomniejszych aromatycznych produktów ubocznych, które charakteryzowały się jeszcze większą masą cząsteczkową. Związki te przedstawiono na Rysunku 6.14. W związku z brakiem odpowiednich wzorców oraz bardzo niskim stężeniem tych związków nie oznaczono ich ilościowo. Zamiast

tego, wyniki przedstawiono jako odpowiedź detektora chromatografu (która jest proporcjonalna do stężenia związku), czyli pole powierzchni piku. Dane te zestawiono z polem powierzchni piku oznaczonego ilościowo acenaftylen (około 12 mg/Nm³). Takie przedstawienie danych uzmysławia, że stężenia pomniejszych produktów są faktycznie znikome – ich pola powierzchni stanowią ułamek pola acenaftylen.



Rysunek 6.13. Główne aromatyczne produkty uboczne powstałe w wyniku rozkładu benzenu w plazmie azotowej



Rysunek 6.14. Pomniejsze aromatyczne produkty uboczne powstałe w wyniku rozkładu benzenu

Ze wszystkich zidentyfikowanych związków benzonitryl oraz 1- i 2-cyjanonaftalen są charakterystyczne ze względu na obecność w ich strukturze azotu. Związki te mogą powstawać w wyniku reakcji pomiędzy benzenem/naftalenem (lub ich rodnikami) a rodnikiem CN [23], co na przykładzie benzenu przedstawiono w reakcjach R6.11 i R6.12 [227,228]:



W podobny sposób mogą powstawać wspomniane wcześniej związki cyjanoacetyleny. Z kolei powstawanie HCN (również obecnego w produktach gazowych) w plazmie zawierającej azot i węglowodory jest dobrze poznany i opisanym procesem [206,229,230]. Uwzględnia on reakcję pomiędzy atomowym azotem (powstałym w wyniku dysocjacji N_2) lub rodnikami CN a źródłem węgla, jak w przykładowych reakcjach R6.13-15:



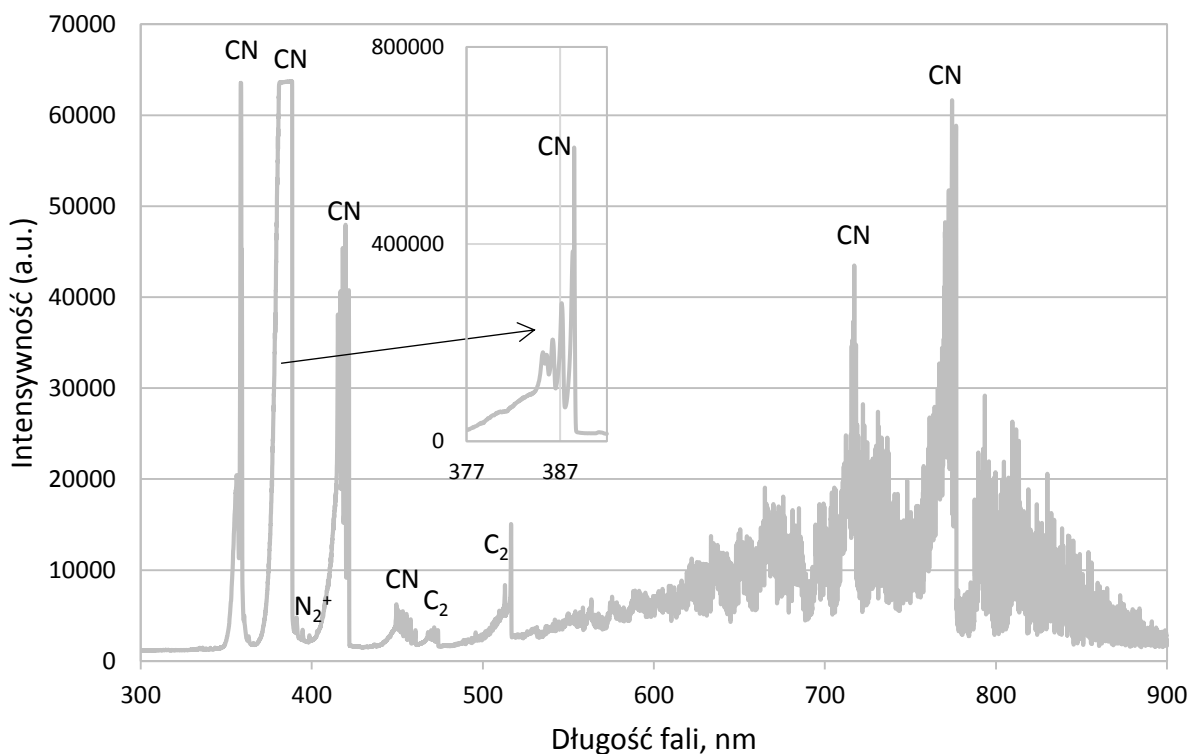
Oczywiście, powstawanie HCN nie wymaga obecności plazmy, gdyż może zachodzić w podwyższonej temperaturze, jak ma to miejsce w przypadku procesów spalania [231]. Proces taki uwzględnia rodniki CH_x powstałe w wyniku rozkładu związków organicznych, jak w reakcjach R6.16 i R6.17 [231]



Same rodniki CN mogą być tworzone w wyniku reakcji pomiędzy cząsteczkami azotu (w przypadku plazmy również jego wzbudzonymi molekułami) a cząsteczkami C pochodzącymi z praktycznie dowolnego źródła węgla (np. CO, CO_2 , węglowodory i ich rodniki), jak w reakcji R6.18 [206,229,231]:



Obecność wzbudzonych cząsteczek N_2 została potwierdzona analizami OES podczas prób z czystym azotem (Rysunek 6.1), a obecność CN oraz podczas rozkładu benzenu w azotowej plazmie mikrofalowej (Rysunek 6.15).

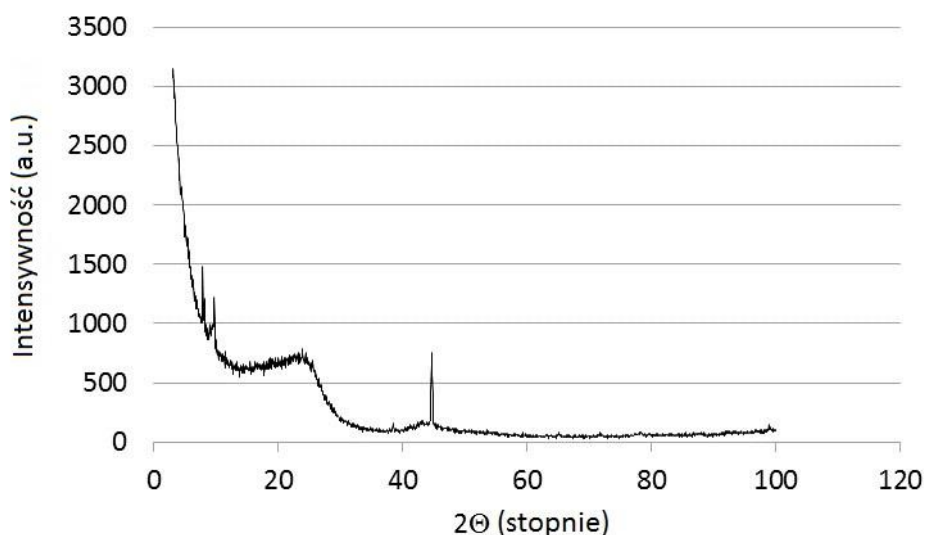


Rysunek 6.15. Widmo emisyjne plazmy mikrofalowej podczas prób rozkładu benzenu

Widmo emisyjne dla mieszaniny benzen-azot było zdominowane przez pasma CN ($B^2\Sigma-X^2\Sigma$ i $B^2\Sigma-X^2\Sigma$). Pomimo tego, zaobserwowano również słabe pasma N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$). Na widmie widoczne są także pasma C_2 ($A^3\Pi_g-X^3\Pi_u$) związane z obecnością i rozkładem związków organicznych.

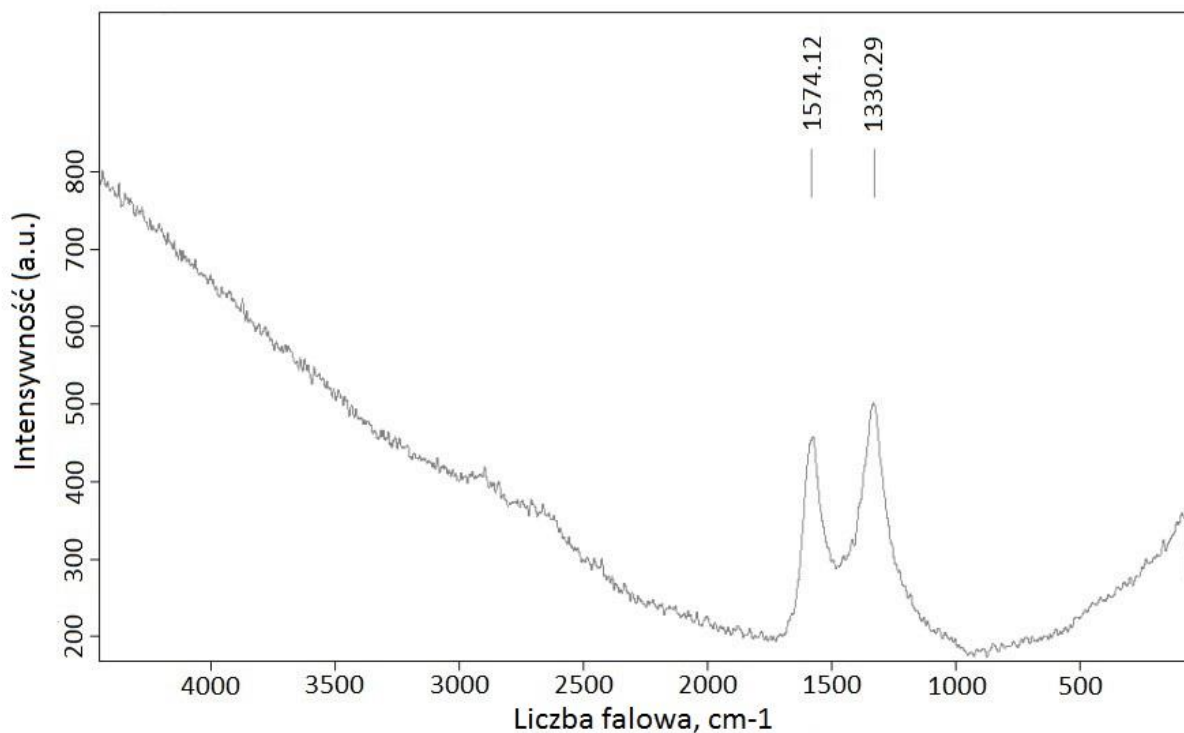
Ostatnim ważnym produktem dekompozycji benzenu była sadza. Powstawanie sadzy jest zawsze poprzedzone tworzeniem WWA i może odbywać się na drodze kilku mechanizmów. Jednym z podstawowych jest mechanizm HACA [222]. Ze względu na fakt, że obecność rodników fenylowych i acetylenu jest kluczowa w tym mechanizmie, może on mieć istotne znaczenie w tworzeniu sadzy podczas rozkładu benzenu. Inne potencjalne mechanizmy uwzględniają wzrost WWA na drodze addycji pochodnych węglowodorów aromatycznych, np. C_6H_5 [232] lub C_5H_5 [233–235]. Należy zaznaczyć, że wszystkie wspomniane mechanizmy prowadzą do powstawania naftalenu, indenu i acenaftyleny. Każdy z tych związków, będących ważnymi etapami pośrednimi w powstawaniu sadzy, został wykryty w gazie po-procesowym. Analiza elementarna sadzy wykazała następujący skład: C – 89,66%, H – 2,33% i N – 8,01%. Skład ten różni się od typowej sadzy otrzymanej z benzenu [236] obecnością azotu. Zjawisko to może być spowodowane wbudowywaniem azotu w węglową strukturę sadzy, podobnie do reakcji CN z benzenem (R6.11 i R6.12) lub naftalenem [23].

Drugą przyczyną może być dekompozycja heterocyklicznych związków zawierających azot, np. benzonitrylu. Zjawisko takie zostało wykazane przez Kharlamova i innych [237] na przykładzie pirolizy pirydyny prowadzącej do powstania sadzy o dużej zawartości azotu (nawet do 15 % wagowych). Obraz XRD sadzy, przestawiony na Rysunku 6.16, pokazuje dwa szerokie piki przy $23,8^\circ$ i $43,0^\circ$. Piki te są najprawdopodobniej związane z amorficzną strukturą sadzy, jak również z występowaniem węglowych nanorurek [238,239]. Dodatkowo, na widmie widoczny jest również ostry pik przy 45° , który również związany jest z obecnością węglowych nanorurek [238,239]. Widmo XRD nie wskazuje na obecność pików, które mogłyby być związane z obecnością krystalicznych struktur węglowych.



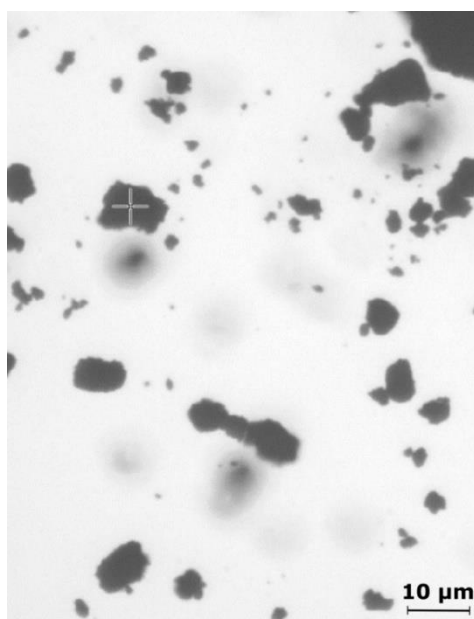
Rysunek 6.16. Obraz dyfrakcyjny XRD dla próbki sadzy otrzymanej z rozkładu benzenu

Na widmie Ramana (Rysunek 6.17) widoczne są dwa pasma przy $1330,29\text{ cm}^{-1}$ (pik D) i $1574,12\text{ cm}^{-1}$ (pik G). Tak jak w przypadku analizy XRD, pasma te mogą być odpowiednio przypisane obecności węgla amorficznego oraz jego grafitopodobnych struktur. Podobne widma Ramana wykazano w pracy Dikio [238] związanej ze spalaniem oleju napędowego, jak i w pracy Zhu i innych [150] dotyczącej rozkładu toluenu w plazmie typu GAP.



Rysunek 6.17. Widmo Ramana dla próbki sadzy pochodzącej z rozkładu benzenu

Kolejny dowód na dominujący udział amorficznej i niezdefiniowanej struktury sadzy dostarczyły zdjęcia mikroskopowe (Rysunek 6.18). Średni rozmiar mikrocząsteczki sadzy wynosił $2,90 \mu\text{m}$ (na podstawie pomiarów 71 cząsteczek), a ich kształt był bliski sferycznemu. Należy jednak zwrócić uwagę, że większość mikrocząsteczek sadzy składała się z zagregowanych quasi-sferycznych ziaren.



Rysunek 6.18. Powiększony (x1800) obraz sadzy

O ile przeprowadzone eksperymenty nie uwzględniały szczegółowej analizy ilościowej sadzy, to stężenia pozostałych produktów wskazują, że był to jeden z głównych produktów ubocznych. Pewnym potwierdzeniem tej tezy może być bilans węgla. Zgodnie z nim, bazując na wszystkich oznaczonych ilościowo produktach (tj. nieprzereagowany benzen, lekkie węglowodory i główne, uboczne związki aromatyczne), ilość węgla w tych produktach wynosiła $3173 \pm 616 \text{ mg/Nm}^3$. Biorąc pod uwagę początkowy udział węgla, pochodzący tylko z benzenu i wynoszący 9231 mg/Nm^3 , ilość nieoznaczonego węgla wynosiła $6058 \pm 616 \text{ mg/Nm}^3$. Należy mieć na uwadze, że w gazie znajdowały się również inne nieoznaczone ilościowo związki, takie jak chociażby pomniejsze aromatyczne produkty uboczne i HCN, ale ich udział był na tyle nieduży, że prawdopodobnie zdecydowaną większość nieoznaczonego węgla stanowiła sadza.

W kontekście omawianej sadzy, warto również zaznaczyć, że jej obecność mogła również skutkować powstawaniem rodników CN oraz HCN. W pracy P. Franceschi i innych [208], dotyczącej rozkładu benzenu w atmosferze azotu w atmosferycznym wyładowaniu DBD, również wykazano powstawanie organicznego, węglowego depozytu na ścianach reaktora. Analiza otrzymanego osadu (w tejże pracy) wykazała występowanie w nim grup $-\text{CN}$ oraz $-\text{NH}$ i NH_2 . Co więcej, stwierdzono również, że obecność grup $-\text{CN}$ skutkowała występowaniem w gazie wzbudzonych rodników CN. Skład elementarny sadzy otrzymanej w niniejszej pracy (wskazujący na obecność azotu), może również sugerować występowanie takich grup. Dodatkowo, w pracy H. Orikasa i A. Tomita [240], dotyczącej formowania HCN w procesie zgazowania karbonizatu węglowego, wykazano, że cyjanowodor może powstawać w wyniku oddziaływania pomiędzy grupami $-\text{CN}$ i $-\text{CH}$ występującymi w strukturze karbonizatu oraz w reakcji pomiędzy grupami $-\text{CN}$ a występującymi w gazie cząstkami H_2 i H. Obydwa procesy wymagają temperatury przekraczającej $900 \text{ }^\circ\text{C}$, co jest zapewnione w reaktorze plazmy mikrofalowej. Informacje zawarte w tych dwóch pracach mogą sugerować, że obecny w gazie po-procesowym HCN może powstawać nie tylko w wyniku reakcji R6.13-17, ale również w wyniku obecności depozytu sadzy. Równocześnie, wykazana w pracy [208] obecność rodników CN pochodzących z sadzy, może sugerować, że zidentyfikowane w gazie po-procesowym związki aromatyczne zawierające azot (jak benzonitryl i cyjanonaftaleny) mogą również powstawać w dalszej części reaktora zgodnie z reakcjami R6.11-12. Tym samym, trudno jednoznacznie stwierdzić, czy azot obecny w sadzy pochodzi w pewnej części od heterocyklicznych związków zawierających azot (jak sugerowano wcześniej), czy też związki te

powstają za sprawą azotu zawartego w sadzy. Co więcej, należy również zwrócić uwagę, że formowanie benzonitrylu i HCN może również zachodzić na drodze mechanizmów, które uwzględniają obecność cząstek NH [206,241] (mogących występować w sadzy, zgodnie z [208]). Eksperymenty przeprowadzone w ramach tej pracy nie umożliwiają jednoznacznej oceny, które z tych mechanizmów występują, dominują czy też w ogóle nie zachodzą.

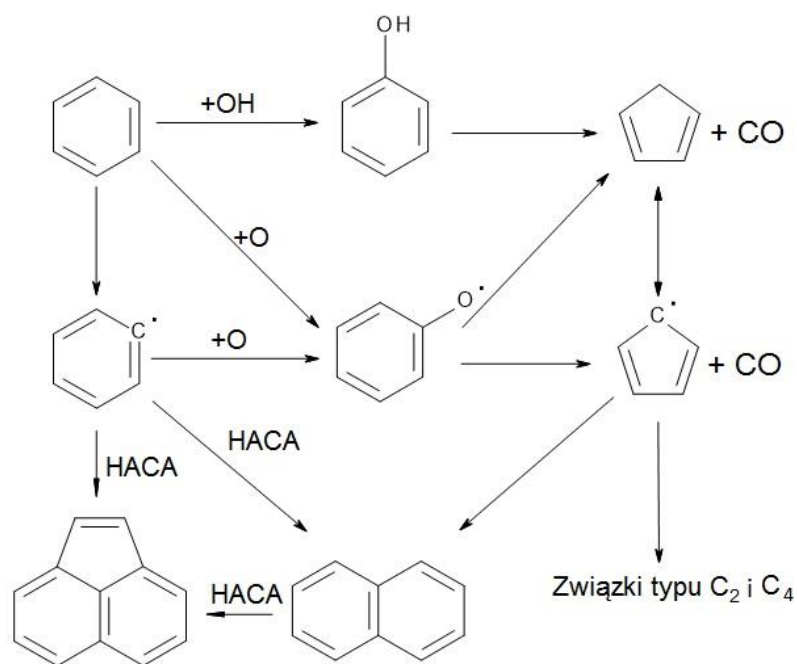
6.3.2. Wpływ pary wodnej

W sytuacji, gdy do plazmy mikrofalowej dodawana jest para wodna, otwierają się nowe ścieżki procesu dekompozycji aromatów, które uwzględniają reakcje z rodnikami OH, O i H [128,213,221]. Dysocjacja cząsteczek wody może zachodzić na drodze termolizy, oddziaływania elektronów, jonów, rodników, stanów metastabilnych i stanów wzbudzonych, a dominujący mechanizm zależy od charakteru wyładowania plazmowego [242]. W atmosferycznej plazmie mikrofalowej głównym mechanizmem jest termoliza (R6.19), ale nie można równocześnie wykluczyć wpływu oddziaływania reaktywnych cząstek azotu (R6.20-21) ani intensyfikacji procesu termolizy poprzez wzbudzenie oscylacyjne (R6.22) [242].



Niektóre z potencjalnych ścieżek reakcji uwzględniających rozkład benzenu w obecności rodników O i OH przedstawiono na Rysunku 6.19 (bazującym na pracy [221]). Należy pamiętać, że w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury cząstki OH mogą dysocjować dalej do O i H [179]. Wpływ rodników H polega na oderwaniu od struktury aromatycznej atomu wodoru, zgodnie z R6.2. Ogólnie, w uproszczony sposób, wpływ dodatków pary wodnej można wyrazić reakcjami R6.23-25 prowadzącymi ostatecznie do powstania CO, CO₂ i H₂:





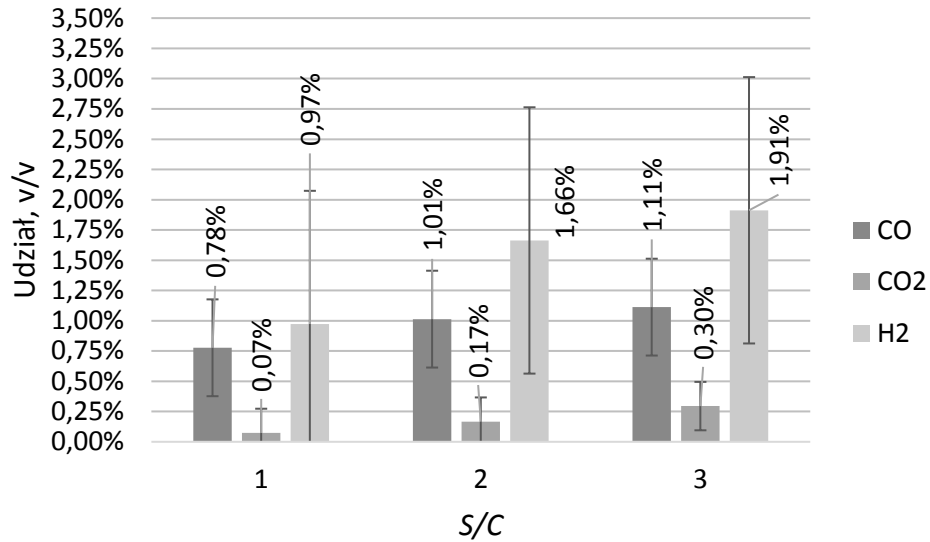
Rysunek 6.19. Ścieżki reakcji rozkładu benzenu w obecności O i OH

Zaprezentowane reakcje znalazły potwierdzenie w wynikach. Wpływ pary wodnej na skuteczność konwersji benzenu, dla różnych stosunków pary do węgla S/C , przedstawiono w Tabeli 6.3. Parametr S/C wyraża stosunek molowy pary wodnej do węgla zawartego w konwertowanym związku. W badaniach wykorzystano stosunki o wartości 1, 2 i 3, gdyż dane literaturowe wskazują, że S/C pomiędzy 2 a 3 jest zazwyczaj wystarczające do prawie całkowitej konwersji aromatów [25]. Jak wskazują dane zawarte w Tabeli 6.3, wzrost S/C prowadził do stopniowego wzrostu stopnia konwersji. Przy $S/C = 3$ możliwe było osiągnięcie niskiego końcowego stężenia benzenu na poziomie około 160 mg/Nm^3 . Podsumowując, otrzymane wyniki wskazują, że zastosowanie SC na poziomie pomiędzy 2 i 3 jest wystarczające do skutecznego reformingu związków smół. Ten wniosek jest zgodny z obserwacjami przedstawionymi w innych pracach [24,213].

Tabela 6.3. Wpływ dodatku pary wodnej na konwersję benzenu

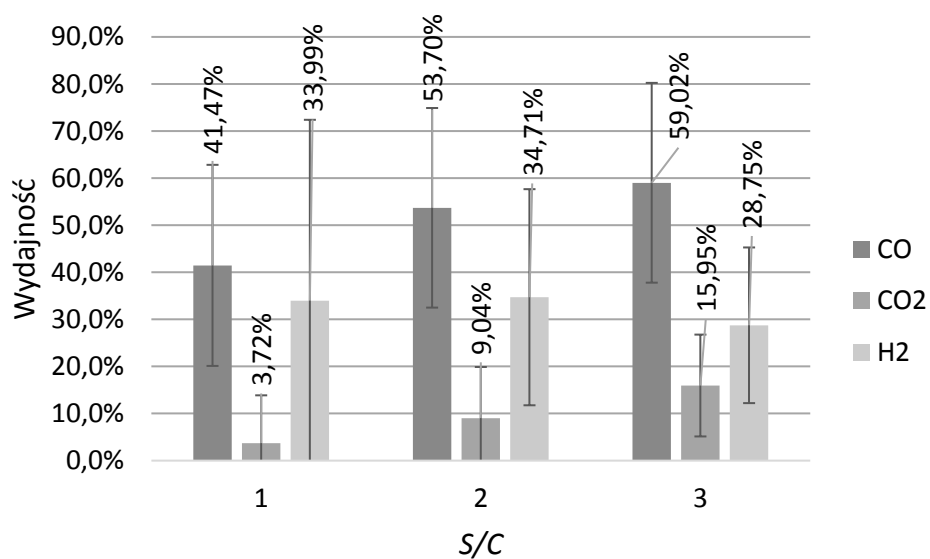
S/C	C mg/Nm^3	η %	η_{ex} %
0	1038 ± 115	$89,62 \pm 1,15$	$87,44 \pm 1,68$
1	596 ± 84	$94,04 \pm 0,84$	$93,33 \pm 1,04$
2	242 ± 70	$97,58 \pm 0,70$	$97,18 \pm 0,78$
3	167 ± 61	$98,33 \pm 0,61$	$98,21 \pm 0,66$

Poza ogólną poprawą procesu konwersji, dodatek pary wodnej umożliwił konwersję benzenu do cennych produktów, tj. CO i H₂. Rysunek 6.20 przedstawia stężenie CO, CO₂ i H₂ obecnych w gazie wylotowym z reaktora.



Rysunek 6.20. Udział tlenków węgla i wodoru w zależności od stosunku S/C

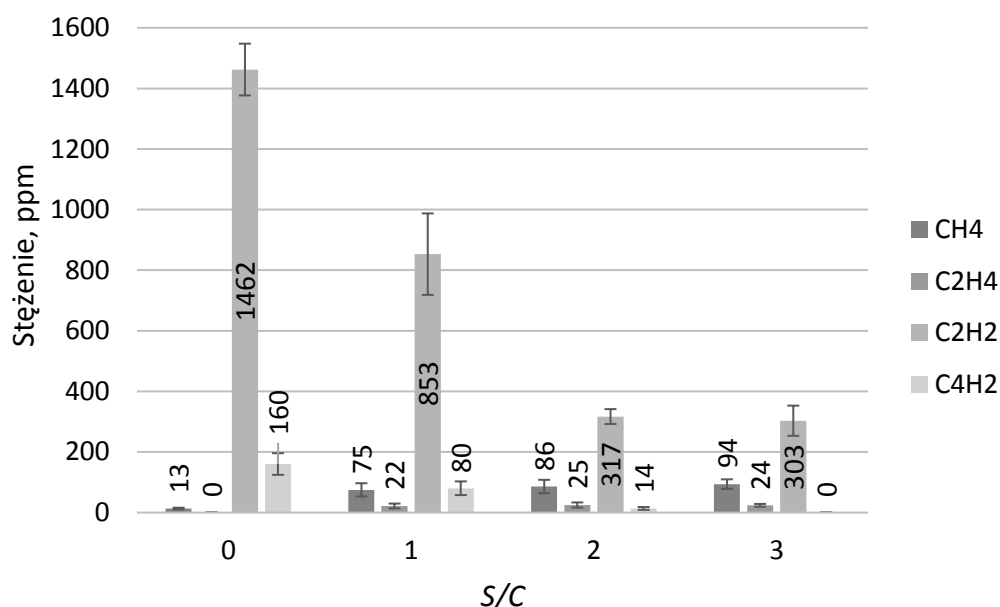
W przypadku braku dodatku pary wodnej ($S/C = 0$) żaden z tych związków nie został wykryty w produktach. Wprowadzenie pary wodnej skutkowało wzrostem ich stężenia – im większy był stosunek S/C tym większe były udziały tlenków węgla i wodoru. Wydajność tych produktów, obliczoną zgodnie z Równaniami 6-8, przedstawiono na Rysunku 6.21.



Rysunek 6.21. Wydajność tlenków węgla i wodoru dla różnych stosunków S/C

Wydajność tlenków węgla rosła wraz z nadmiarem pary wodnej. Ten sam nadmiar skutkował spadkiem wydajności wodoru, co związane było z nad-stechiometrycznym udziałem wody – zgodnie z Równaniem 8. Pozostały węgiel i wodór zawierał się w nieprzereagowanym benzenie oraz produktach ubocznych – związkach aromatycznych, lekkich węglowodorach, sadzy oraz cyjanach.

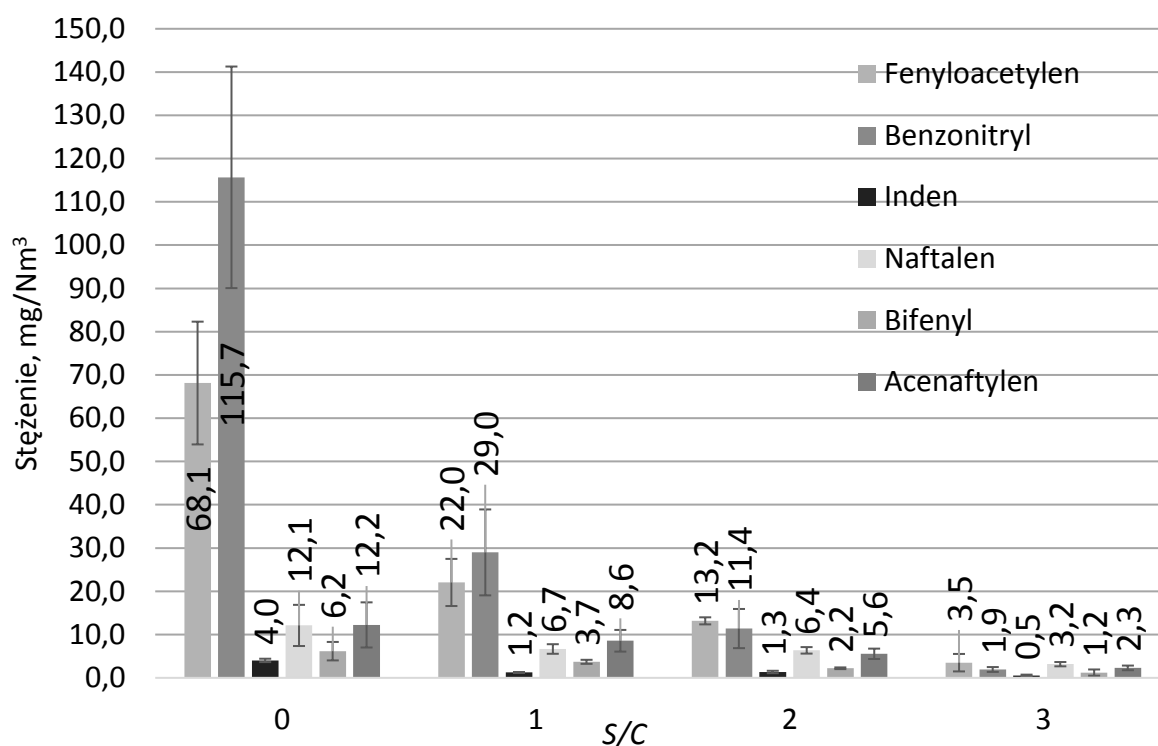
Dodatek pary wodnej miał wpływ nie tylko na benzen, ale również na inne związki węglowodorowe. Rysunek 6.22 przedstawia zmiany w stężeniu lekkich węglowodorów, otrzymanych w wyniku konwersji benzenu, wynikłe z dodatku pary wodnej. Biorąc pod uwagę, że obecność acetyleny i diacetyleny może prowadzić do powstania związków aromatycznych (w tym WWA) oraz sadzy [232], redukcja ich zawartości wydaje się być kluczowa w kondycjonowaniu gazu. Jak widać na Rysunku 6.22, jest to możliwe poprzez wprowadzenie do układu dodatku pary wodnej. Podczas gdy dla $S/C = 1$ poprawa był niewielka, zastosowanie stosunku S/C na poziomie 2 lub 3 prowadziło do znaczącej redukcji udziału C_2H_2 i C_4H_2 . Konwersja tych dwóch związków związana była z jednoczesnym wzrostem zawartości metanu, etylenu i gazów permanentnych (tj. CO , CO_2 i H_2).



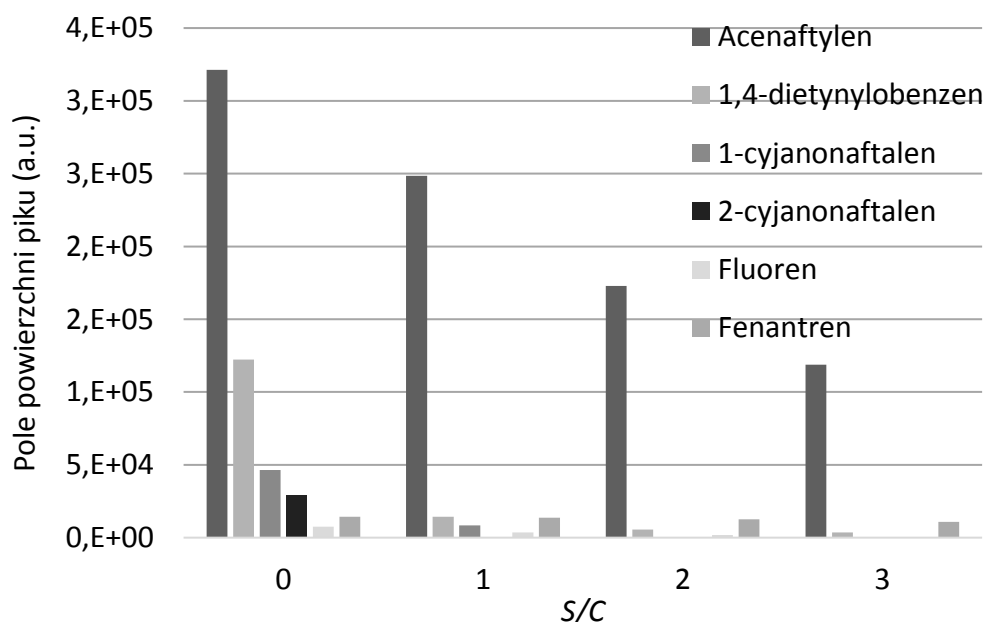
Rysunek 6.22. Wpływ pary wodnej na zawartość lekkich węglowodorów

Podobne wyniki, jak te dotyczące lekkich węglowodorów można zaobserwować w przypadku cięższych związków – głównych i pomniejszych aromatycznych produktów ubocznych. Analogicznie do związków C_2 - C_4 ich zawartość zmniejszała się stopniowo wraz z

dotądkiem pary, co przedstawiono na Rysunku 6.23 i Rysunku 6.24. Spadek ich zawartości jest szczególnie znaczący przy *S/C* wynoszącym 2 lub 3.



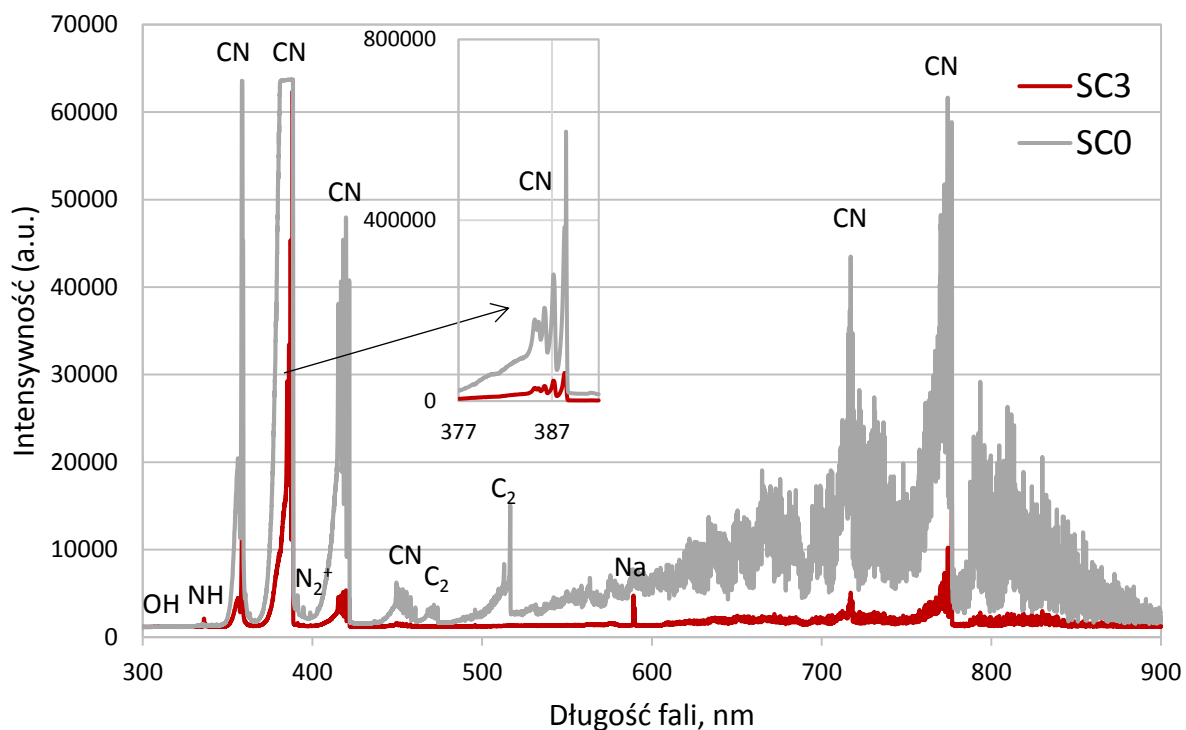
Rysunek 6.23. Wpływ dodatku pary wodnej na zawartość głównych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu



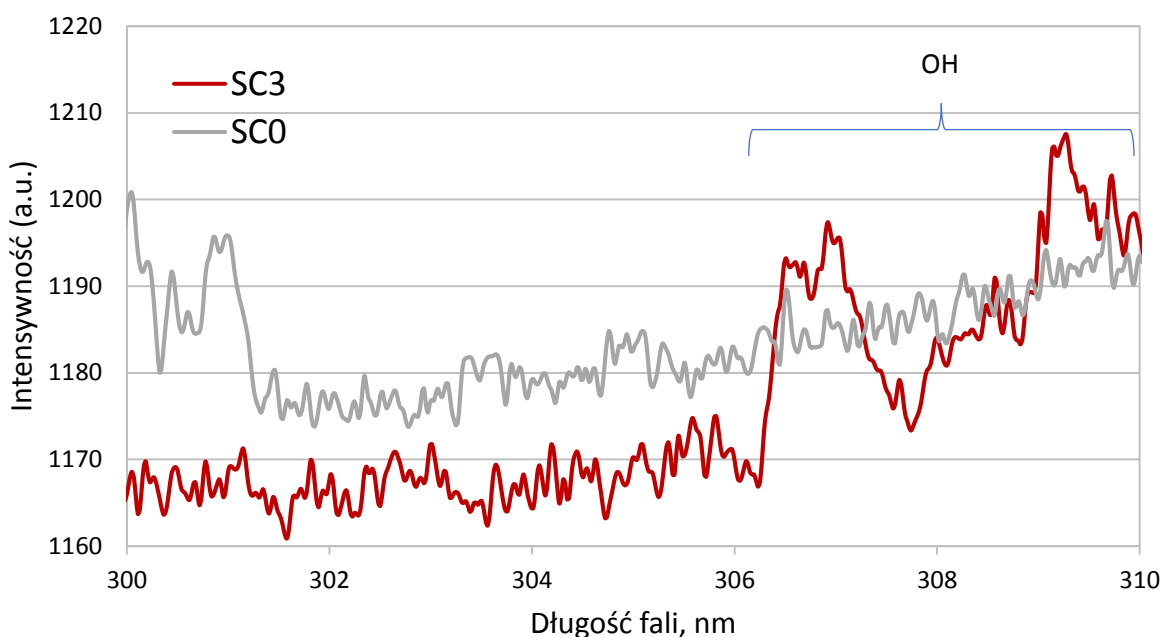
Rysunek 6.24. Wpływ dodatku pary wodnej na zawartość pomniejszych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu

Dotychczasowe informacje odnoszące się do wpływu pary wodnej na procesy zachodzące w plazmie zostały dostarczone przez analizę OES. Widma emisyjne plazmy mikrofalowej (azot-

benzen) z dodatkiem pary wodnej ($S/C = 3$) i bez jej dodatku ($S/C = 0$) zostały przedstawione na Rysunku 6.25a. W przypadku wyładowania z parą wodną widoczne są głowice pasm charakterystyczne dla wzbudzonych cząsteczek OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) przy 308,9 nm (Rysunek 6.25b) oraz NH ($A^3\Pi - X^3\Sigma^-$) przy długościach 336,0 i 337,1 nm. Te ostatnie mogą powstawać w wyniku reakcji pomiędzy N i OH lub H_2O , jak zasugerowano w pracy Tu i innych [213]. Co więcej, dodatek pary wodnej skutkowało zmniejszeniem intensywności pasm CN ($B^2\Sigma^- - X^2\Sigma$ i $A^2\Sigma - X^2\Sigma$) i praktycznym brakiem pasm C_2 ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$). Zjawisko to wynika najprawdopodobniej z szybkiej transformacji cząstek zawierających węgiel do CO i CO_2 w wyniku oddziaływania rodników O i OH [231].



Rysunek 6.25a. Widmo emisyjne plazmy podczas rozkładu benzenu dla $S/C = 0$ i $S/C = 3$

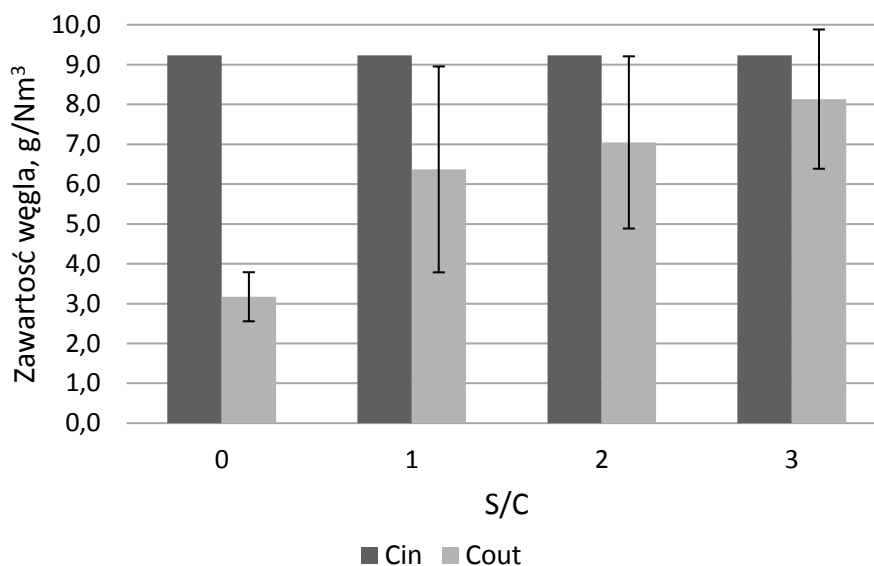


Rysunek 6.25b. Pasma OH (A-X) otrzymane w próbach rozkładu benzenu dla $S/C = 3$

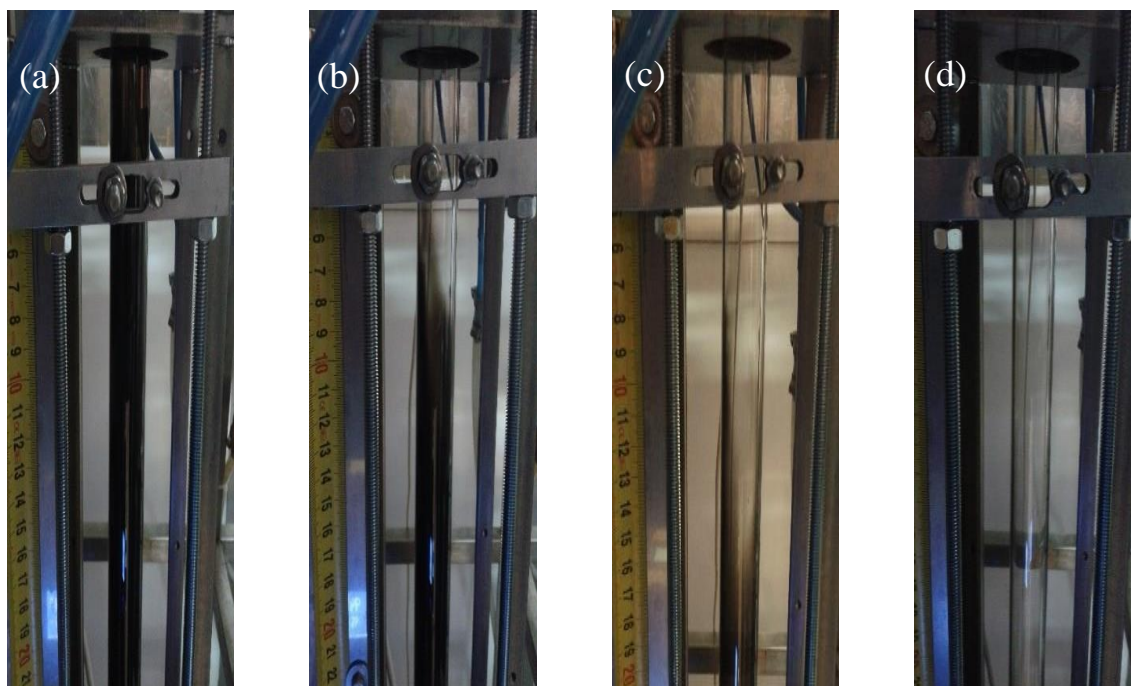
Należy również zwrócić uwagę, że na widmie zarejestrowanym w próbie z dodatkiem pary wodnej wygaszeniu uległy również pasma $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$. Mogło to być spowodowane wygaszaniem $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (jak w R6.20), które są źródłem N_2^+ [168]. Pasma $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ (świadczące o obecności metastabilnych stanów $N_2(A^3\Sigma_u^+)$) nie zostały jednoznacznie wykazane na widmie, ale jak wspomniano wcześniej, mogą być przysłonięte pasmami CN (patrz: Punkt 6.1). Jony N_2^+ są również źródłem rodników N [125]. Reasumując, dodatek pary wodnej mógł przyczynić się do zmniejszenia populacji reaktywnych cząstek azotu i tym samym hamować powstawanie CN. Na widmie otrzymanym dla prób z parą wodną widoczne są również linie Na I (dublet przy 589,0 i 589,6 nm), które najprawdopodobniej pochodzą ze śladowych ilości tego pierwiastka w wodzie.

Jak wspomniano w Punkcie 6.3.1, dekompozycja benzenu prowadzi do powstania znaczących ilości sadzy. Informacja ta jest istotna, gdyż wskazuje, że pomimo wysokiego stopnia konwersji benzenu, tak przeprowadzony proces ma poważną wadę. W kontekście kondycjonowania i oczyszczania gazu obecność sadzy wydaje się problematyczną kwestią, a co więcej, w przypadku stosowania plazmy mikrofalowej może prowadzić do jej gaśnięcia [156]. Rozwiązaniem tego problemu, jak pokazuje Rysunek 6.26, może być dodatek pary wodnej. Przy $S/C = 3$ różnica w bilansie węgla (bazującym na oznaczonych ilościowo związkach zawierających węgiel) zmniejszyła się z około 6 do 1 g/Nm³. Biorąc pod uwagę duże odchylenie standardowe, możliwe jest, że wartość ta może być nawet mniejsza. Tezę tę potwierdzają

Rysunki 6.27a-d, pokazujące depozyt sadzy w próbach z różnym stosunkiem S/C. Jak można zaobserwować, S/C na poziomie 3 było wystarczające do całkowitej eliminacji sadzy. Dodatek pary hamował powstawanie sadzy w skutek zmniejszenia stężenia acetylenu i rodników fenylowych, które, tak jak wspomniano wcześniej, są kluczowe w tworzenie WWA i sadzy. Wskazuje na to również spadek stężenia naftalenu, indenu i acetylenu, które są pośrednimi produktami tworzenia sadzy. Co więcej, przy nadmiarze pary, nawet jeśli cząsteczki sadzy powstaną, mogą zostać przekonwertowane zgodnie z R6.24. Zgodnie z tym co przedstawiono w Punkcie 6.3.1, obecność sadzy może prowadzić do powstawania związków zawierających azot (HCN, benzonitryl i cyjanonaftaleny). Tym samym, zmniejszenie ilości sadzy powinno ograniczyć powstawanie tego typu związków, co mogło znaleźć odzwierciedlenie w znaczącym spadku zawartości azotowych związków aromatycznych (Rysunek 6.23 i Rysunek 6.24).



Rysunek 6.26. Wpływ pary wodnej na bilans węgla



Rysunek 6.27a-d. Wpływ pary wodnej na powstawanie sadzy: a) SC=0, b) SC=1, c) SC=2, d) SC=3

Omawiając wpływ pary wodnej na konwersję benzenu, należy zwrócić uwagę, że strumień objętościowy gazu zwiększał się wskutek przemiany benzenu w tlenki węgla i wodór (celowo nie wspomniano pary wodnej, gdyż pobierane próbki gazu były suche). Fakt ten został pominięty przy prezentacji wyników poprzez założenie stałego strumienia gazu wynoszącego 30 NL/min. Uproszczenie takie wynikało z niewielkiego udziału objętościowego benzenu (około 0,3%), którego konwersja skutkowałą niewielkim wzrostem objętości. Co więcej, duże odchylenie standardowe powinno również marginalizować wpływ zmiany strumienia objętościowego na otrzymane wyniki ilościowe. Takie samo uproszczenie zastosowano w niżej opisanych próbach z toluenem i 1-metylnaftalenem.

6.3.3. Konwersja toluenu i 1-metylnaftalenu

Ze względu na fakt, że benzen nie zawsze wpisuje się w definicję smół (związki o masie cząsteczkowej większej niż benzenu [19]), przeprowadzono dodatkowe eksperymenty z wykorzystaniem cięższych związków – mieszanki toluenu i 1-metylnaftalenu (u udziale wagowym 80:20). Próby te nie były tak szczegółowe jak te dotyczące benzenu, a ich głównym celem była analiza rozkładu modelowego, dwupierścieniowego związku aromatycznego. Związki tego typu, jak chociażby naftalen, stanowią dużą część smół (patrz: Punkt 2.3), a z powodu wysokiej temperatury kondensacji stwarzają większe problemy niż związki jednopierścieniowe. 1-metylnaftalen został

zastosowany jako substytut naftalenu w związku ze zbliżoną budową (różniącą się tylko dodatkiem grupy metylowej) oraz jego ciekłą postacią, która w przeciwieństwie do krystalicznej struktury naftalenu, znacząco ułatwiła jego wprowadzanie do reaktora. W celu uzyskania warunków bardziej zbliżonych do rzeczywistych, gdzie udział naftalenu jest znacznie mniejszy niż benzenu czy toluenu, 1-metylnaftalen rozpuszczono w toluenie. Próby przeprowadzono przy strumieniu azotu wynoszącym 30 NL/min. Dodatkowo, w celu analizy wpływu dodatku aromatu dwupierścieniowego na proces konwersji, przeprowadzono porównawcze próby z samym tolueniem. Wszystkie te próby przebiegały z udziałem pary wodnej przy $S/C=3$. Próby te oznaczono następująco: TM – dla testów z mieszaniną toluen/1-metylnaftalen oraz T – dla testów z samym tolueniem.

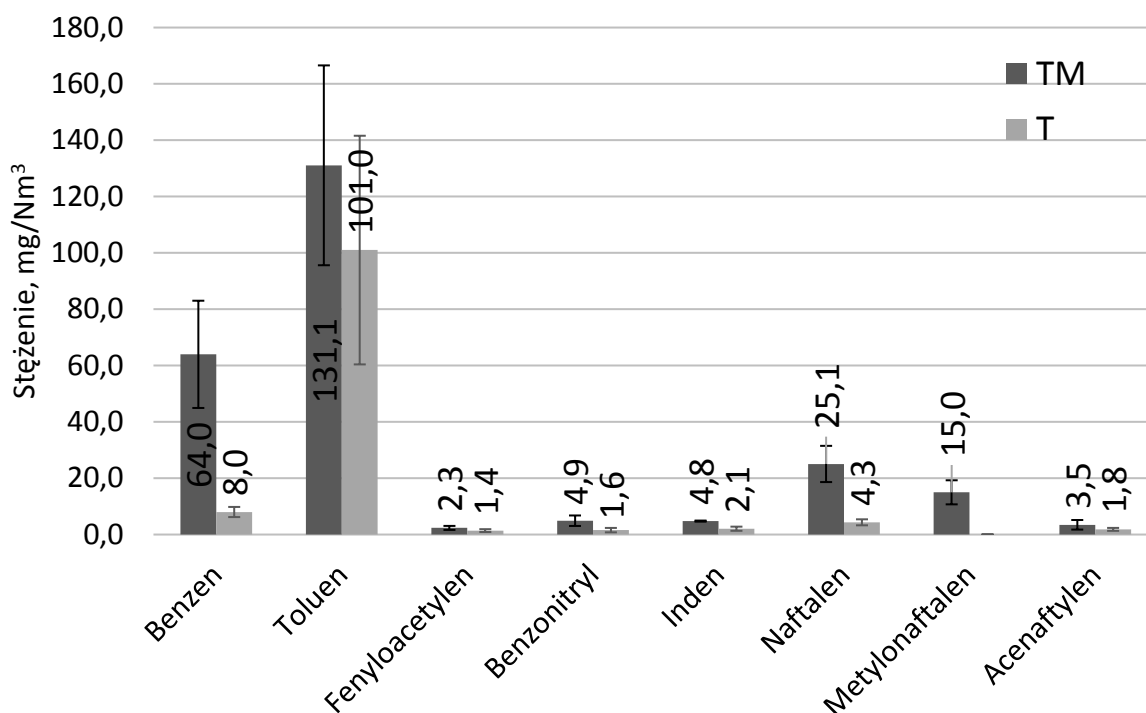
Tabela 6.4 przedstawia stopień konwersji uzyskany w próbach z tolueniem i mieszaniną toluen/1-metylnaftalen. Rysunek 6.28 przedstawia stężenie aromatycznych produktów ubocznych (oraz nieprzereagowanych substratów) otrzymanych w próbach T i TM.

Tabela 6.4. Stopień konwersji dla toluenu i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen

	$C_{0,\tau}$ mg/Nm ³	$C_{,\tau}$ mg/Nm ³	η %	η_{ex}^1 %
T	10000,0	101,0±40,6	98,99±0,41	98,80±0,46
TM	8000,0	131,1±35,5	98,36±0,44	97,49±0,70
	$C_{0,MN}$ mg/Nm ³	$C_{,MN}$ mg/Nm ³	η %	η_{ex}^1 %
TM	2000,0	15,0±4,3	99,25±0,22	97,49±0,70

Gdzie: T – odnosi się do toluenu, MN – odnosi się do 1-metylnaftalenu

¹ – w przypadku TM sprawność energetyczna (η_{ex}) obliczona była w odniesieniu do całkowitego (toluen + 1-metylnaftalen) stężenia mieszanki – 10 g/Nm³

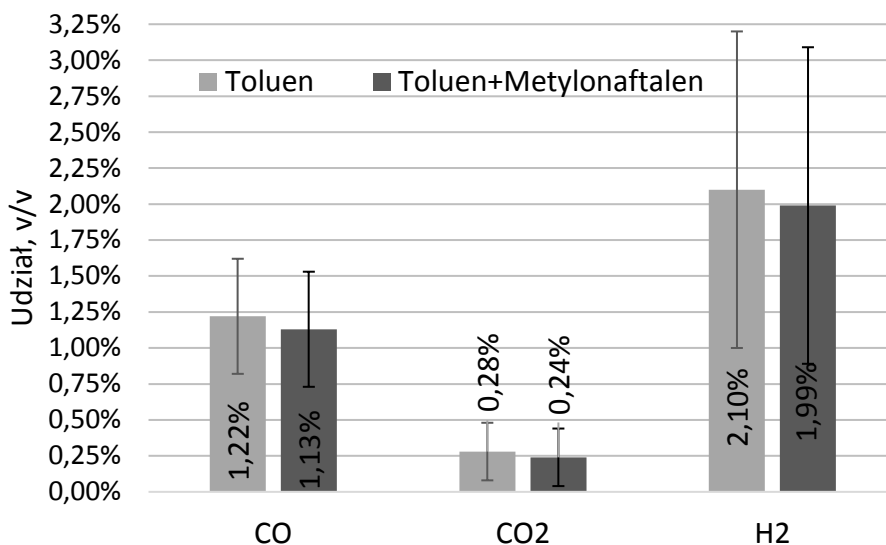


Rysunek 6.28. Aromatyczne produkty aromatyczne otrzymane w wyniku konwersji toluenu (T) i mieszaniny toluen/1-metylo-naftalen (TM)

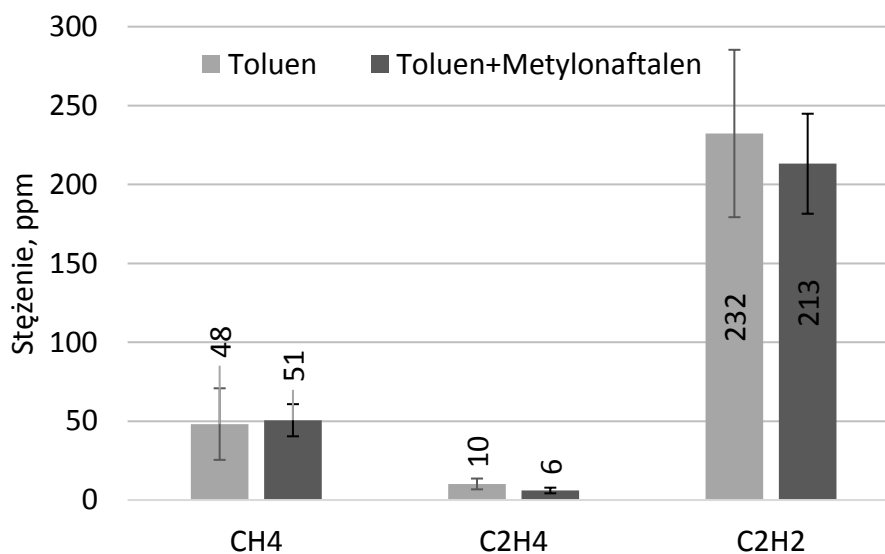
Analizując przedstawione dane (Rysunek 6.28 i Tabela 6.4), można zaobserwować znaczący wpływ dodatku metylo-naftalenu. W przypadku prób z samym toluenem, ilość benzenu była wyraźnie mniejsza niż w przypadku mieszaniny toluen/1-metylo-naftalen. Wyjaśnienie tego zjawiska można znaleźć w mechanizmie rozkładu aromatycznych związków dwupierścieniowych. Jednym z podstawowych etapów w rozkładzie metylo-naftalenu jest oderwanie grupy metylowej CH_3 [243]. W konsekwencji, głównym produktem tego etapu jest naftalen lub jego rodnik [244]. Ich rozkład z kolei, może prowadzić do powstania toluenu i benzenu [245], przy czym ten drugi związek jest dominującym produktem [214]. Poza zwiększonym stężeniem benzenu w końcowych produktach rozkładu, dodatek metylo-naftalenu skutkowało również większymi udziałami aromatycznych produktów ubocznych. Wzrost ich stężenia wynika bezpośrednio z większych udziałów benzenu i naftalenu, które prowadziły do powstania ich pochodnych: fenylo-naftalenu, benzonitrylu, indenu i acenaftyleny.

W przypadku permanentnych składników, lekkich węglowodorów oraz bilansu węgla, nie zaobserwowano żadnych znaczących różnic pomiędzy próbkami T i TM. Wyniki tych analiz przedstawiono na Rysunkach 6.29-31. Co więcej, wyniki te są zbliżone do tych otrzymanych dla prób z benzenem (Rysunek 6.20, 6.22 i 6.26).

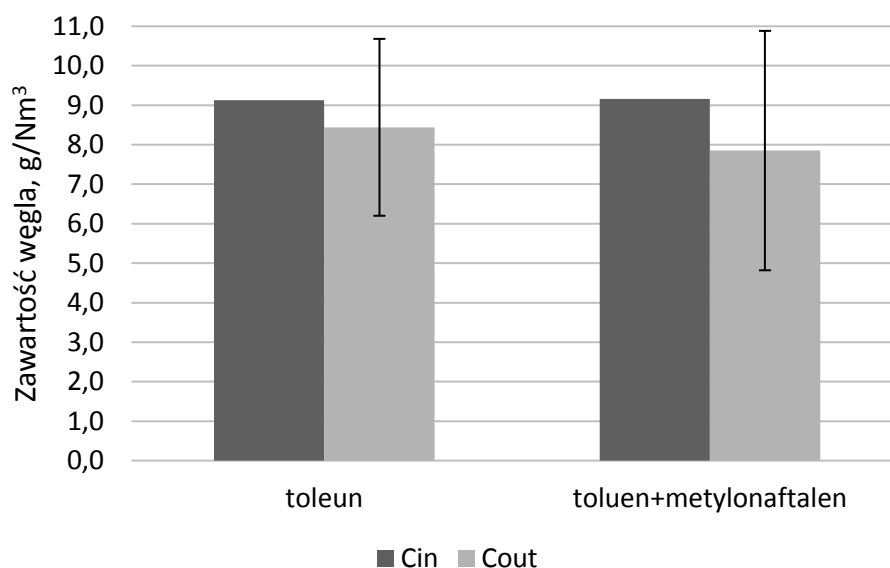
Generalnie, wszystkie trzy eksperymenty – z toluenem, toluenem/1-metylnaftalenem i benzenem – wykazały wysoki stopień konwersji na poziomie bliskim 98%, znikomą ilość sadzy, oraz zbliżone stężenia lekkich węglowodorów i gazów permanentnych. Jedyną zauważalną różnicą po wprowadzeniu związku dwupierścieniowego są większe stężenia aromatycznych produktów ubocznych, które jednak wciąż mają ten sam rząd wielkości jak w przypadku prób z benzenem czy toluenem.



Rysunek 6.29. Udział gazów permanentnych otrzymanych w próbach z toluenem i mieszaniną toluen/1-metylnaftalen (przy $S/C = 3$)



Rysunek 6.30. Udział lekkich węglowodorów w produktach konwersji toluenu i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen (przy $S/C = 3$)



Rysunek 6.31. Bilans węgla dla prób z toluenem i mieszaniną toluen/1-metylnaftalen (przy S/C=3)

6.4. Zachowanie permanentnych składników gazu syntezowego w środowisku plazmy mikrofalowej

Teza pracy doktorskiej postuluje, że obecność podstawowych składników syngazu może znacząco wpływać na konwersję związków aromatycznych w środowisku atmosferycznej MWP. W związku z tym, niniejszy, ważny podrozdział poświęcony został analizie interakcji pomiędzy permanentnymi składnikami gazu generatorowego (tj. CO, CO₂, CH₄ i H₂) w środowisku plazmy mikrofalowej oraz ich wpływowi na rozkład modelowego związku smół, tj. benzenu.

6.4.1. Wpływ plazmy mikrofalowej na procesy zachodzące z udziałem CO, CO₂, CH₄ i H₂

Istotnym i niezbędnym krokiem w analizie wpływu permanentnych składników gazu na konwersję związków smół jest zrozumienie interakcji i procesów, jakim podlegają same permanentne składniki w plazmie. W tym celu, przeprowadzono szereg eksperymentów ze sztucznie spreparowanymi mieszkami gazów. Zmiany zachodzące w składzie gazu po przejściu przez reaktor plazmy mikrofalowej, uwzględniające analizy ilościowe podstawowych składników oraz etylenu i acetyleny powstałych w próbach z metanem, przedstawiono w Tabeli 6.5. Tabela ta przedstawia zbiorcze wyniki dla wszystkich prób, natomiast bardziej szczegółowe analizy każdej z prób przedstawiono w dalszej części pracy. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w wyniku reakcji zachodzących pomiędzy składnikami gazowymi zmieniał się strumień objętościowy gazu. W związku z tym, w Tabeli 6.5 zestawiono strumień objętości

gazu po-procesowego dla każdej z prób. W próbie z parą wodną „ALL H₂O”, wydatek wody dobrany był tak, żeby odpowiadać $S/C = 2,5$ przy założeniu stężenia benzenu wynoszącego 10,0 g/Nm³ (pomimo, że w próbie tej nie było dodatku benzenu). Stosunek S/C wybrano bazując na wynikach przedstawionych w Punkcie 6.3.2.

Tlenek węgla

Zgodnie z danymi w Tabeli 6.5 widać, że tlenek węgla nie ulegał żadnym znaczącym reakcjom. Z drugiej strony, analizy wykazały śladowe ilości NO na poziomie 25 ppm. Jego obecność może sugerować zachodzenie reakcji R6.26, w której pewną rolę mogą odgrywać wzbudzone oscylacyjnie stany CO i N₂ [229].



Obecność rodników CN została potwierdzona przez analizę OES widm plazmy (Rysunek 6.4), które jednocześnie wykazały ich szybkie wygaszanie, najprawdopodobniej z uwzględnieniem reakcji odwrotnej do R6.26 [229]. Jednocześnie, należy zwrócić uwagę, że dodatek CO skutkowało znaczącą redukcją intensywności pasm N₂ ($\text{B}^3\Pi_g\text{-A}^3\Sigma_u^+$), co może świadczyć o wygaszaniu metastabilnych stanów azotu [204,225], zgodnie z reakcją R6.27:



Wodór

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku tlenku węgla, procesy zachodzące w plazmie nie spowodowały istotnej zmiany stężenia wodoru. Kluczowe są jednak procesy, jakim wodór podlegał we właściwej strefie plazmy. Analizując widmo emisyjne plazmy azotowo-wodorowej, poza wzbudzonymi cząsteczkami azotu, można również zaobserwować rodniki NH i H (Rysunek 6.2). Rodniki H odgrywają duże znaczenie w konwersji CH₄ [246] i CO₂ [247]. Co więcej, zgodnie z R6.2, mogą one również wpływać na rozkład benzenu. W plazmie mikrofalowej mogą one powstawać wskutek termolizy (R6.28), przy czym dysocjacji H₂ sprzyjają jego wzbudzone stany (elektronowe i oscylacyjne) [132]. Dodatkowo, w obecności N₂ rodniki H mogą powstawać poprzez oddziaływanie reaktywnych cząstek azotu, jak w R6.29 i R6.30 [168,224].

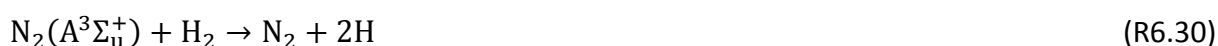


Tabela 6.5. Wpływ plazmy mikrofalowej na udział podstawowych składników syngazu

Mieszanki gazowe	V_{out} NL/min	Przed plazmą (PP) Za plazmą (ZP)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄ %	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
CO	30,0	PP	-	8,36	-	-	-	-
		ZP	-	8,33	-	-	-	-
H ₂	30,0	PP	-	-	8,66	-	-	-
		ZP	-	-	8,61	-	-	-
CO ₂	30,2	PP	12,95	-	-	-	-	-
		ZP	11,37	1,72	-	-	-	-
CH ₄	30,5	PP	-	-	-	3,872 ±0,056	-	-
		ZP	-	-	3,23	2,061 ±0,034	0,552 ±0,012	0,015
CO+H ₂	30,0	PP	-	8,32	8,63	-	-	-
		ZP	-	8,33	8,63	-	-	-
CO ₂ +H ₂	28,7	PP	12,89	-	8,44	-	-	-
		ZP	6,78	6,02	2,04	-	-	-
CO ₂ +CO	30,0	PP	12,79	8,19	-	-	-	-
		ZP	12,05	8,80	-	-	-	-
CO ₂ +CH ₄	32,6	PP	12,84	-	-	3,860 ±0,059	-	-
		ZP	5,14	10,60	3,18	0,257 ±0,014	0,086 ±0,003	0,008
CH ₄ +H ₂	30,9	PP	-	-	8,49	4,030 ±0,057	-	-
		ZP	-	-	13,75	0,740 ±0,023	0,933 ±0,018	0,049
CH ₄ +CO	30,6	PP	-	8,35	-	3,891 ±0,064	-	-
		ZP	-	8,33	3,17	1,880 ±0,053	0,491 ±0,010	0,013
ALL	31,9	PP	13,04	8,49	8,45	3,995 ±0,060	-	-
		ZP	4,01	19,74	11,09	0,327 ±0,010	0,107 ±0,006	0,016
ALL H ₂ O	31,8	PP	13,01	8,52	8,39	4,050 ±0,073	-	-
		ZP	5,24	18,19	12,14	0,360 ±0,006	0,093 ±0,004	0,014
40 ALL	41,7	PP	13,24	8,58	8,39	3,804 ±0,055	-	-
		ZP	5,76	17,73	10,45	0,905 ±0,011	0,153 ±0,010	0,021

Obecność cząstek N, N₂(A³Σ⁺_u), H i NH, sugerująca zachodzenie reakcji R6.29 i R6.30, została potwierdzona w analizach OES plazmy azotowo-wodorowej (patrz: Rysunek 6.2). Co więcej, spadek intensywności pasm N₂ oraz N w obecności wodoru (patrz: Rysunek 6.1 i Rysunek 6.2) oraz widoczne skrócenie płomienia plazmy (patrz: Rysunek 6.8a i b) sugeruje wygaszanie cząstek azotu, co również potwierdza zachodzenie reakcji R6.29 i R6.30.

Rodniki NH wydają się nie mieć większego znaczenia w plazmie N₂-H₂ i prawdopodobnie ulega szybkiej rekombinacji do H₂ i N₂ [229]. Należy jednak zwrócić uwagę, że rodniki te mogą nabierać znaczenia w obecności innych związków i prowadzić, np. do powstawania HCN [206] lub redukcji NO [231], jak przedstawiono w przykładowych reakcjach R.31 i R6.32:



Dwutlenek węgla

W przypadku prób „CO₂” analizy ilościowe bez wątpienia wykazały zachodzenie procesu dysocjacji CO₂. Podczas gdy w plazmie mikrofalowej proces ten może być osiągnięty na drodze termicznego rozkładu lub poprzez wzbudzenie oscylacyjne, wysoka temperatura plazmy determinuje dominację tego pierwszego mechanizmu [205]. Bez względu na mechanizm, dysocjacja CO₂ uwzględnia oderwanie O (R6.33) i jego rekombinację zgodnie z R6.34 i R6.35:



Co więcej, w przypadku plazmy CO₂-N₂, wzbudzone oscylacyjnie cząsteczki N₂ mogą ułatwiać rozkład CO₂ poprzez przekazanie energii w wyniku relaksacji VV [185]. Dodatkowo, rozkład CO₂ może również odbywać się z udziałem reaktywnych cząstek azotu (R6.36 i R6.37) [225], na co może wskazywać osłabienie intensywności pasm N₂ (B³Π_g-A³Σ⁺_u) i N w analizach OES prób „N₂+CO₂” i „N₂” (Rysunek 6.1 i Rysunek 6.3).



Zgodnie z reakcją R6.36, jednym z produktów może być NO. NO_x mogą jednak powstawać również w wyniku reakcji pomiędzy cząsteczkami azotu i tlenu oraz ich wzbudzonymi

i rodnikowymi pochodnymi [205,248,249], jak np. w reakcjach R6.38-40:

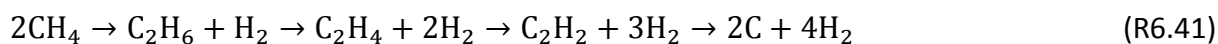


Wszystkie trzy związki, tj. O_2 , NO i NO_2 zostały wykryte w gazie po-procesowym, a ich stężenia wynosiły odpowiednio: 0,33%, 5900 ppm i 325 ppm. W kontekście wymienionych produktów dysocjacji CO_2 , należy zaznaczyć, że rodniki O mogą się znacznie przyczynić do konwersji związków węglowodorowych, w tym smół (patrz: Punkt 3.4.3).

Warto zaznaczyć, że analizy OES plazmy $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (Rysunek 6.3) wykazały również obecność rodników CN we właściwej strefie plazmy, jednak podobnie jak w przypadku „ CO ” były one szybko wygaszane we wtórnej strefie plazmy.

Metan

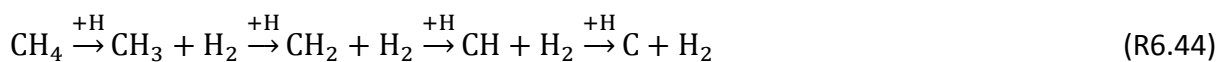
Próby „ CH_4 ” prowadziły do powstania znaczących ilości wodoru, acetylenu i sadzy. Beztlenowy, wysokotemperaturowy rozkład metanu jest dobrze poznanym procesem, który zachodzi w wyniku wieloetapowego mechanizmu (R6.41) i w uproszczony sposób może być opisany reakcją R6.42 [250–252]:



Ważnym, inicjującym krokiem tego mechanizmu jest powstawanie rodnika metylowego zgodnie z reakcją R6.43:



Rodnik ten następnie może rekombinować, prowadząc głównie do powstania związków C_2 , ale również cięższych produktów [250,253]. W obecności rodnika H , powstałego np. w reakcji R6.43 lub w wyniku rozkładu wodoru w wysokiej temperaturze, proces rozkładu metanu może zachodzić przy mniejszej energii aktywacji, zgodnie z R6.44 [147,251].



Ze względu na niskoenergetyczne elektrony obecne w plazmie mikrofalowej raczej niemożliwy jest bezpośredni rozkład metanu wskutek oddziaływania elektronów – proces ten wymaga wysokoenergetycznych elektronów (9-12 eV) [20]. Z drugiej strony, jak wspomniano w Punkcie 3.4.3, rozkład metanu może być intensyfikowany przez wzbudzenie oscylacyjne [180]. W plazmie, w której obecny jest azot istotny wpływ na rozkład metanu mogą mieć również

rodniki azotu oraz metastabilne wzbudzone stany azotu [147,205,206], jak w reakcjach R6.45 i R6.46. Warto podkreślić, że analizy OES (patrz: Rysunek 6.32a-b) prób z CH₄ wykazały faktyczną obecność rodników NH, co może potwierdzać zachodzenie reakcji R6.45.



Analizy gazu po-procesowego, otrzymanego w wyniku rozkładu metanu, z wykorzystaniem GC/MS wykazały obecność wielu związków C₂-C₄ (C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₄ (propadien i propyn), C₄H₄, C₄H₂), związków zawierających azot (C₂N₂, HCN, C₂H₃N, C₃H₃N) i benzenu. Spośród związków zawierających azot najbardziej dominującym był HCN. Jego formowanie zostało już opisane w Punkcie 6.3.1 i reakcjach R6.13-17 oraz R6.31. Warto również zaznaczyć, że rozkład metanu skutkował powstawaniem sadzy, a to również może sprzyjać tworzeniu HCN, szczególnie w obecności wodoru (patrz: Punkt 6.3.1).

Interakcje z udziałem metanu

Jak przedstawiono powyżej, oddziaływanie plazmy na metan skutkuje jego rozkładem. Analizując Tabelę 6.5 można zauważyć, że zarówno dodatek CO₂, jak i H₂, znacząco zwiększał stopień konwersji CH₄. Co więcej, dodatek tych gazów wpływał również znacząco na dystrybucję produktów ubocznych, tj. związków C₂-C₄, związków azotu, benzenu oraz sadzy. Zmiany te można zaobserwować w Tabeli 6.5, gdzie przedstawione są stężenia acetylenu i etylenu, ale również w Tabeli 6.6, w której przedstawiono pozostałe związki będące produktami konwersji metanu. Należy zauważyć, że Tabela 6.6 nie przedstawia właściwych stężeń tych związków, a jedynie pola pików otrzymanych wskutek analiz GC/MS. Nie mniej, dane te umożliwiają poglądową ocenę zmian w dystrybucji produktów oraz określenie dominujących związków.

Jak zaznaczono wcześniej (R6.44), rozkład metanu może przebiegać z udziałem rodnika H. Szybkość takiej reakcji może być o parę rzędów wyższa niż w przypadku termicznego rozkładu [250]. Należy jednak zwrócić uwagę, że obecność wodoru (w formie cząsteczkowej) może również prowadzić do reakcji z rodnikiem metylowym, w wyniku której powtórnie powstaje metan. Tą równowagową reakcją z udziałem metanu i wodoru przedstawiono w reakcji R6.47:



W istocie, wykazano, że w obecności wodoru, w temperaturach rzędu 1600-2000 K, proces

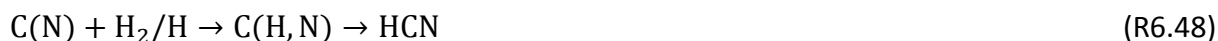
rozkładu metanu jest hamowany [250,254]. Jednocześnie, zjawisko to traci na sile wraz ze wzrostem temperatury [254]. Można więc założyć, że we właściwej strefie plazmy, gdzie reakcje R6.28-30 zapewniają wysokie stężenie rodników H, reakcja R6.47 przebiega w stronę produkcji rodnika metylowego. W konsekwencji, dodatek wodoru do plazmy mikrofalowej skutkowało wzrostem stopnia konwersji metanu. Podobny wpływ wodoru na rozkład metanu w środowisku plazmy zaobserwowano w innych pracach [246,255]. Dodatkowo, obecność wodoru i jego interakcja z produktami konwersji wpływa również na zmiany w udziałach tych produktów.

Tabela 6.6. Pola powierzchni pików produktów ubocznych powstałych w wyniku oddziaływania plazmy mikrofalowej na gazy zawierające metan i zidentyfikowanych przy pomocy GC/MS

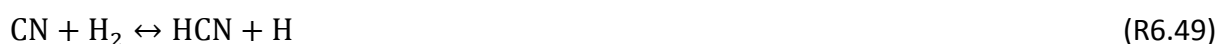
Związek	Wzór	CH ₄	CH ₄ +CO	CH ₄ +H ₂	CH ₄ +CO ₂	ALL	ALL H ₂ O
Powierzchnia pików *10 ⁻⁶							
Etylen	C ₂ H ₄	1.64	1.50	6.40	1.88	-	-
Acetylen	C ₂ H ₂	39.24	37.10	54.66	8.48	7.91	8.37
Etan	C ₂ H ₆	0.91	0.87	0.93	-	-	-
Cyjan	C ₂ N ₂	0.13	0.09	0.08	-	-	-
Propen	C ₃ H ₆	0.18	0.17	0.18	-	-	-
Propadien	C ₃ H ₄	1.11	1.09	0.42	0.06	-	-
Propyn	C ₃ H ₄	3.25	2.85	1.23	0.12	-	-
Cyjanowodór	HCN	19.15	15.95	26.96	1.55	0.26	0.30
But-1-en-3-yn	C ₄ H ₄	1.95	1.84	4.18	0.11	0.18	0.11
Diacetylen	C ₄ H ₂	10.32	9.31	5.15	0.15	0.07	0.11
Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	2.19	1.77	0.90	0.05	-	0.04
Akrylonitryl	C ₃ H ₃ N	0.43	0.30	0.82	-	-	-
Benzen	C ₆ H ₆	3.40	2.79	3.66	0.09	-	-

W Tabeli 6.6 widać, że dodatek wodoru skutkowało wyraźnym wzrostem udziału acetyleny, etylenu, cyjanowodoru i but-1-en-3-ynu oraz spadkiem udziału diacetyleny. Ze względu na fakt, że acetylen jest jednym z najbardziej stabilnych termicznie lekkich węglowodorów i dominującym produktem rozkładu CH₄, wzrost jego stężenia wraz ze wzrostem stopnia konwersji metanu wydaje się naturalny [170]. Wzrost udziału C₂H₂ i C₂H₄ w obecności wodoru w środowisku plazmy potwierdzają również inne prace [246,255]. Efekt ten może również wynikać z innej populacji rodników CH_x w wyniku dodatku wodoru, niż ma to miejsce w rozkładzie metanu bez jego dodatku [20,255]. Dane literaturowe wskazują, że obecność wodoru skutkuje również hamowaniem konwersji C₂H₄ oraz produkcji C₄H₂ [250,256]. Ze względu na to, że C₄H₂ powstaje z C₄H₄ [253], ograniczenie powstawania tego

pierwszego, może skutkować wzrostem udziału tego drugiego. Wzrost udziału HCN może być powodowany wieloma czynnikami. Jak już wspomniano wcześniej (patrz: Punkt 6.3.1), istotne znaczenie może mieć interakcja pomiędzy azotem zawartym w sadzy a wodorem, zgodnie z reakcją R6.48 [240]:

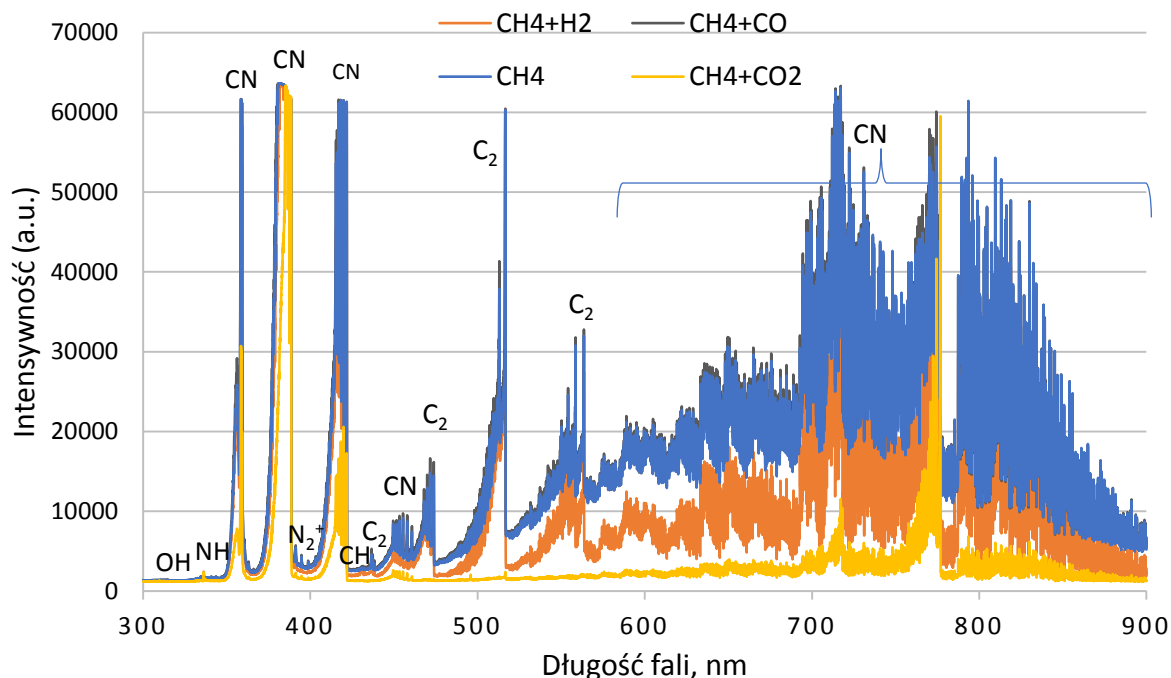


Dodatkowo, formowaniu HCN może również sprzyjać zachodzenie reakcji R6.49 [231]:

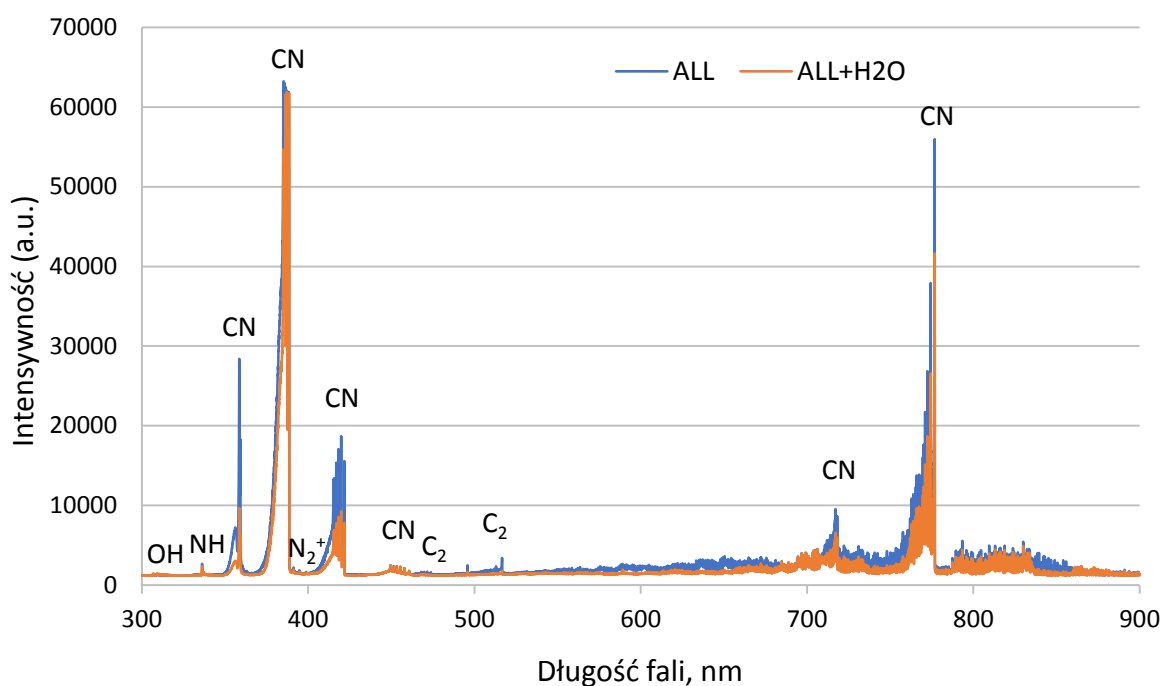


Kolejny mechanizm mogący mieć wpływ na tworzenie HCN uwzględnia interakcje z rodnikami NH (co wspomniano wcześniej w tym podrozdziale, patrz: R6.31). Należy zwrócić uwagę, że rodniki NH zostały zaobserwowane na wszystkich widmach OES z prób uwzględniających obecność CH_4 (Rysunek 6.32a i b), ale pasmo to było szczególnie intensywne w próbach „ H_2 ” (Rysunek 6.2). Tym samym, obecność wodoru mogła sprzyjać formowaniu NH i w konsekwencji tworzeniu HCN zgodnie z R6.31.

Poza obecnością pasm NH ($\text{A}^3\Pi - \text{X}^3\Sigma^-$), analizy OES prób z metanem wykazały również intensywne pasma C_2 ($\text{A}^3\Pi_g - \text{X}^3\Pi_u$), CN ($\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$ i $\text{A}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$) i CH ($\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi$, pasmo przy długości ok. 430 nm) typowe dla rozkładu związków organicznych.



Rysunek 6.32a Widmo emisyjne plazmy mikrofalowej dla mieszanin gazowych zawierających metan. Pasmo OH widoczne było tylko w próbach „ CH_4+CO_2 ”



Rysunek 6.32b. Widmo emisyjne plazmy mikrofalowej dla mieszanin gazowych zawierających wszystkie składniki z dodatkiem i bez dodatku pary wodnej

Dodatek CO₂ również skutkowało wzrostem konwersji metanu, podobnie jak w przypadku wodoru, ale w przeciwieństwie do niego, wpływ CO₂ na dystrybucję produktów rozkładu był jednoznaczny i w każdym przypadku powodował spadek ich udziału (Tabela 6.6). Wpływ dodatku CO₂ na konwersję CH₄ można wyjaśnić zachodzeniem suchego reformingu. Reakcja ta jest powszechnie znana w kontekście zgazowania. W środowisku plazmy może ona być dodatkowo wzmocniona przez wysoką temperaturę i reaktywne cząstki, jak np. rodniki O i OH [160]. Suchy reforming można przedstawić reakcją R6.50:



Faktyczny spadek udziału CO₂ i CH₄ przy jednoczesnym wzroście zawartości CO i H₂ został wykazany w badaniach i przedstawiony w Tabeli 6.5 dla próby „CO₂+CH₄”. Jednocześnie, w wyniku konwersji CH₄ do CO ograniczona była możliwość powstawania innych produktów, takich jak związki C₂-C₄ i cięższe, które dodatkowo również mogły ulegać suchemu reformingowi, co skutkowało spadkiem ich udziału (Tabele 6.5 i 6.6). Co więcej, wraz z ograniczeniem węglowodorów i ich rodników, w wyniku reakcji z CO₂, ograniczona została również produkcja HCN (R6.13-17). Wpływ na to mogło mieć również wygaszanie rodników N w reakcji z CO₂ (R6.36), które biorą udział w formowaniu HCN (R6.13-14), utlenianie cyjanowodoru i CN do CO wskutek jego reakcji z O i OH [231] oraz brak sadzy w próbach

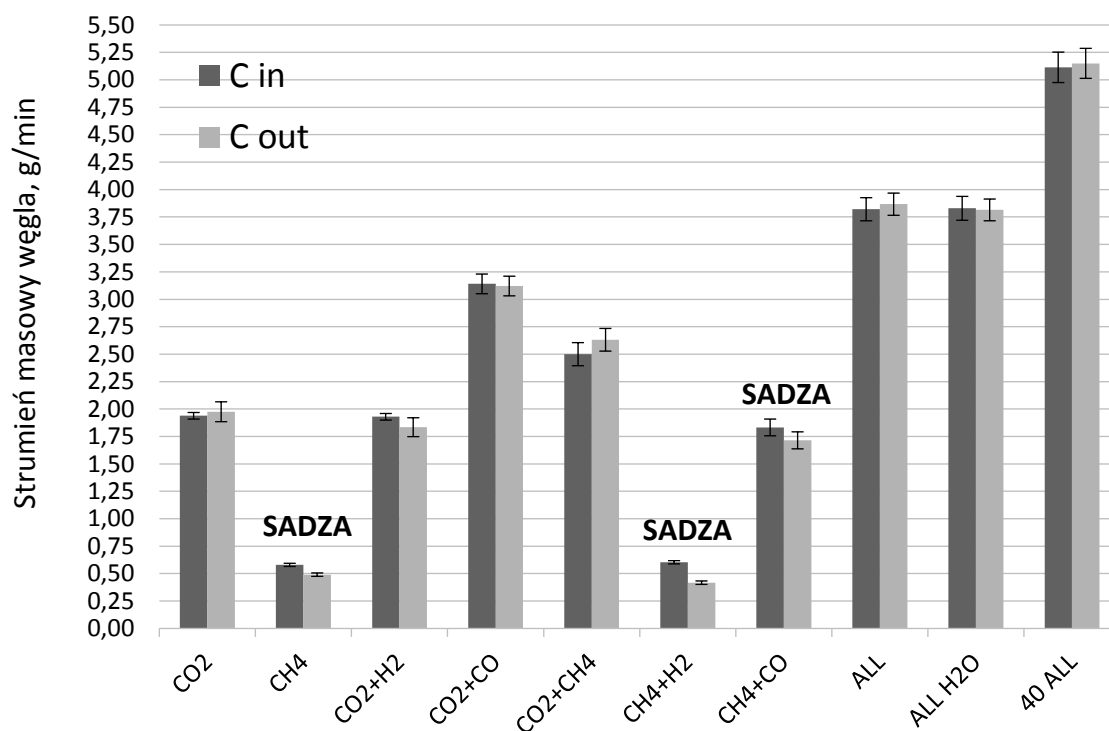
z dodatkiem CO₂. W takim kontekście, wyniki analiz chromatograficznych (Tabela 6.5 i 6.6) są spójne z analizami OES, w których dodatek CO₂ skutkowałoł najniższą intensywnością pasm CN, C₂ i CH (Rysunek 6.32a i b) oraz obecnością pasm OH (A²Σ⁺ - X²Π).

W przypadku prób „ALL” i „ALL+H₂O” stopień konwersji CH₄ i ograniczenie produkcji innych węglowodorów oraz HCN jest bardzo zbliżone do tego otrzymanego w przypadku prób (CO₂+CH₄) (Tabela 6.5 i 6.6). Wyniki te znajdują również potwierdzenie w analizach OES (Rysunek 6.32b). Należy zaznaczyć, że w przypadku próby „ALL+H₂O” zaobserwowano duży spadek intensywności CN. Może to być spowodowany wzrostem populacji rodników O i OH biorących udział w utlenianiu CN oraz wygaszaniem reaktywnych cząstek azotu biorących udział w jego formowaniu, co zostało już omówione w kontekście prób „B+H₂O” (patrz: Punkt 6.3.2).

Dodatek CO w próbach „CH₄+CO” nie miał praktycznie żadnego wpływu na konwersję metanu, a wyniki są niemal identyczne jak te otrzymane w próbach „CH₄” zarówno w przypadku analiz chromatograficznych (Tabela 6.5 i 6.6) oraz OES (Rysunek 6.32a). Może to poniekąd świadczyć o słabym wpływie N₂(A³Σ⁺_u) na rozkład metanu i dominacji ścieżki termicznego rozkładu CH₄ w środowisku wysokotemperaturowej plazmy mikrofalowej. Wynika to z faktu, iż dodatek CO może prowadzić do wygaszania wzbudzonych cząsteczek N₂(A³Σ⁺_u), zgodnie z reakcją R6.27 (której szybkość wzrasta wraz z temperaturą) [225] i tym samym powinno skutkować obniżeniem stopnia konwersji, gdyby cząsteczki te faktycznie odgrywały kluczową rolę w procesie.

Rozkład metanu skutkowałoł również powstawaniem sadzy. O ile nie przeprowadzono żadnych szczegółowych analiz ilościowych sadzy, pewne informacje można wyciągnąć z bilansu węgla. Rysunek 6.33 przedstawia bilans węgla dla wszystkich prób, w których obecne były związki węgla. Sadza, jako czarny osad na kwarcowej rurze reaktora, zaobserwowana była we wszystkich próbach, w których obecny był metan, a brak było CO₂. Jak wskazano na Rysunku 6.33, są to próby ze znaczącą różnicą w bilansie węgla. Bilans węgla uwzględniał wszystkie oznaczone ilościowo związki, tj. CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄. W związku z tym, przy analizie prób z „CH₄” należy mieć na uwadze, że bilans nie uwzględnia wielu produktów jego konwersji (Tabela 6.6). O ile w większości przypadków produkty te były przypuszczalnie w znikomych ilościach, to HCN, C₄H₂ i C₄H₄ mogły już mieć znaczące udziały, szczególnie w próbie „CH₄+H₂”. Mogło to skutkować zawyżeniem różnicy w bilansie węgla dla tej próby. W istocie, literatura wskazuje, że dodatek wodoru skutkuje hamowaniem powstawania sadzy

[246][250][180], ale jednocześnie zjawisko to traci na znaczeniu wraz ze wzrostem temperatury [254]. W związku z tym, że dwutlenek węgla jest powszechnie znany jako związek zapobiegający powstawaniu sadzy [257], jego dodatek faktycznie skutkowało brakiem obecności depozytu sadzy na ścianie reaktora. Efekt ten zaobserwowano zarówno w próbie „CH₄+CO₂”, jak i w próbach „ALL”, „ALL+H₂O” i „40 ALL”.



Rysunek 6.33. Bilans węgla dla mieszanin gazowych zawierających związki węgla

Interakcje z udziałem CO₂

Jak zaznaczono wcześniej, w środowisku plazmy mikrofalowej CO₂ może dysocjować, a głównym produktem tego procesu jest CO. W związku z tym, w sytuacji gdy w gazie znajdują się już CO, jak miało to miejsce w przypadku prób „CO₂+CO”, przesunięcie równowagi chemicznej prowadzi do zmniejszenia stopnia konwersji CO₂ (Tabela 6.5). Jednocześnie, mniejszy stopień konwersji skutkuje również mniejszymi udziałami NO i NO₂, odpowiednio 4708 i 208 ppm, niż miało to miejsce w przypadku prób „CO₂”. W przeciwieństwie do CO, dodatek CH₄ lub H₂ skutkuje większym stopniem konwersji CO₂, która odbywa się na drodze suchego reformingu metanu lub redukcji wodorem [247]. O ile pierwszy z tych procesów został już w dużej mierze omówiony w części dotyczącej interakcji z udziałem metanu, to należy zaznaczyć, że powstały w jego wyniku wodór może teoretycznie prowadzić do dalszej redukcji

CO₂, podobnie jak w przypadku dodatku samego wodoru w próbach „CO₂+H₂”. Proces taki uwzględnia wiele etapów pośrednich [247], ale najważniejszy z nich można wyrazić reakcją R6.51:



W przypadku prób „CO₂+H₂”, rodniki H mogą pochodzić z reakcji R6.28-30. Powstały w reakcji rodnik OH (R6.51) przechodzi kolejne przemiany, których głównymi produktami są CO i H₂O [205], a ogólna, uproszczona reakcja opisująca ten proces może być wyrażona tak jak w R6.52:



Obecność rodników OH, pochodzących z interakcji pomiędzy CO₂ i źródłem wodoru (H₂ i/lub CH₄), została potwierdzona w próbach „CH₄+CO₂” oraz „ALL” przy pomocy analizy OES plazmy (Rysunek 6.32a i b).

Dodatek metanu czy wodoru skutkował również obniżeniem stężenia NO_x w gazie po-procesowym. Zjawisko to można wyjaśnić konkurencyjnymi dla powstawania NO_x reakcjami, które zużywają tlen, czyli reakcjami prowadzącymi do powstawania CO, CO₂, OH i H₂O. Warto również zaznaczyć, że zarówno w próbach z metanem (Rysunek 6.32a i b), jak i z wodorem (Rysunek 6.2) analizy OES wykazały obecność rodnika NH, który również może wpływać na redukcję NO (patrz: R6.32). Konsekwentnie, stężenia NO i NO₂ wynosiły 1925 i 35 oraz 424 i 6 ppm, odpowiednio dla prób „CO₂+H₂” i „CO₂+CH₄”. W przypadku prób „ALL” i „ALL+H₂O”, ze względu na obecność zarówno H₂ i CH₄, redukcja zawartości NO_x była największa, a ich stężenia wynosiły odpowiednio 155 ppm NO i 0 pmm NO₂ oraz 231 ppm NO i 0 ppm NO₂. Warto zaznaczyć, że w przypadku prób „ALL” osiągnięto również największy stopień konwersji CO₂. Dodatek H₂O w próbce „ALL+H₂O” skutkował nieznacznym podwyższeniem końcowej zawartości CO₂ (przy jednoczesnym obniżeniu zawartości CO i podwyższeniu udziału H₂) w związku z zachodzeniem reakcji konwersji tlenku węgla parą wodną (R2.5). Ze względu na fakt, że jest to reakcja egzotermiczna, jej wpływ był mocno ograniczony.

Interakcje z wodorem

Wpływ dodatku wodoru oraz związanych z nim rodników H wykazano już na przykładzie interakcji z CO₂ i CH₄. W przypadku ostatniej możliwej interakcji, w próbach „H₂+CO” nie zaobserwowano reakcji pomiędzy tymi składnikami. Udziały CO i H₂ są takie same przed reaktorem jak i w gazie po-procesowym (Tabela 6.5). W istocie, ze względu na silne wiązania, CO jest bardzo inertnym składnikiem. Inertny charakter CO został już wykazane

choćby na przykładzie prób „CH₄+CO”, które dały wyniki praktycznie identyczne do prób „CH₄” (Tabela 6.5 i 6.6 oraz Rysunek 6.32a).

Mieszanki typu ALL

Mieszanki gazowe zawierające wszystkie z podstawowych składników, tj. „ALL”, „ALL+H₂O” i „40 ALL” zostały już w dużej mierze omówione przy okazji opisywania interakcji pomiędzy poszczególnymi składnikami. Warto jednak zaznaczyć, że wzrost strumienia gazu (próby „40 ALL”) skutkowało ogólnym spadkiem stopnia konwersji, co znalazło odbicie w zmniejszeniu udziału CO i H₂ oraz wzroście zawartości CO₂ i węglowodorów, w porównaniu do prób przy mniejszym strumieniu gazu „ALL” (Tabela 6.5). Efekt ten mógł być spowodowany spadkiem temperatury i populacji reaktywnych cząstek oraz krótszym czasem reakcji, przy czym podejrzewa się, że decydujące znaczenie ma ten drugi czynnik, co omówiono we wcześniejszej części pracy (patrz: Rozdział 6.2).

6.4.2. Wpływ permanentnych składników gazu na konwersję benzenu

Tabela 6.7 przedstawia udziały podstawowych składników gazowych w próbach z benzenem. Jak można zaobserwować, wyniki te są bardzo zbliżone do tych otrzymanych dla prób bez benzenu (Tabela 6.5), a główna różnica widoczna jest w nieco wyższych stężeniach CO i H₂ w niektórych próbach (np. „B+CO₂”, „B+ALL”), wynikających z konwersji benzenu. W kontekście usuwania związków smół, znacznie ważniejsze niż udziały składników gazowych są dane dotyczące konwersji benzenu oraz produkty uboczne tego procesu.

Tabela 6.7. Udział głównych składników gazowych w próbach z dodatkiem benzenu ($C_0 = 8,76 \text{ g/Nm}^3$, $S/C = 2,5$)

Mieszanki gazowe	Przed plazmą (PP) Za plazmą (ZP)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄ %	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
B	PP	-	-	-	-	-	-
	ZP	-	-	-	0,001	-	0,145 ±0,011
B H ₂ O	PP	-	-	-	-	-	-
	ZP	0,27	1,01	1,81	0,011	-	0,053 ±0,005
B+CO	PP	-	8,53	-	-	-	-
	ZP	-	8,43	-	0,001	-	0,117 ±0,010
B+H ₂	PP	-	-	8,73	-	-	-
	ZP	-	-	8,46	0,024	±0,002	0,311 ±0,007
B+CO ₂	PP	12,74	-	-	-	-	-
	ZP	10,08	4,07	-	0,001	-	0,003
B+CH ₄	PP	-	-	-	3,870	±0,059	-
	ZP	-	-	2,87	1,812	±0,021	0,589 ±0,014
B+ALL	PP	12,78	8,21	8,52	3,794	±0,073	-
	ZP	3,92	20,27	12,11	0,423	±0,012	0,202 ±0,015
B+ALL H ₂ O	PP	12,88	8,45	8,41	3,984	±0,063	-
	ZP	5,01	18,92	13,06	0,560	±0,019	0,219 ±0,012
40 B+ALL	PP	12,81	8,26	8,43	3,837	±0,071	-
	ZP	5,55	17,56	10,64	1,089	±0,024	0,299 ±0,017

Konwersja benzenu

Tabela 6.8 przedstawia stopień konwersji benzenu (η i η_{ex}) oraz efektywność energetyczną w zależności od składu gazu. Należy zaznaczyć, że wyniki te uwzględniają zmiany strumienia objętościowego. Jak można wywnioskować bazując na danych zamieszczonych w tabeli, najlepsze wyniki (stopień konwersji na poziomie 98,3%) osiągnięto dla prób „B+CO₂”. Nieznacznie mniejszą skuteczność można przypisać próbom „B+H₂O” i „B+H₂”. Dodatek CO (w próbie „B+CO”) nie miał wpływu na skuteczność procesu, natomiast obecność CH₄ skutkowała znaczącym zmniejszeniem stopnia konwersji. Wyniki te wydają się zrozumiałe i oczywiste w kontekście tego, co zostało już omówione we wcześniejszych częściach pracy (patrz: Punkty 6.3.2 i 6.4.1).

Tabela 6.8. Wydajność reaktora plazmy mikrofalowej w konwersji benzenu (przy jego początkowym stężeniu $C_0 = 8,76 \text{ g/Nm}^3$ i $S/C = 2,5$) dla różnego składu gazu

Próba	B	B+H ₂ O	B+CO	B+H ₂	B+CO ₂	B+CH ₄	B+ALL	B+ALL H ₂ O	40 B+ALL
V_{out} , NL/min	30,0	30,9	30,0	30,0	30,4	30,5	32,4	32,3	42,1
C_b , mg/Nm ³	779±204	346±153	816±129	219±43	147±25	3284±662	1234±105	1364±120	2279±316
η , %	91,1±2,3	95,9±1,8	90,7±1,5	97,5±0,5	98,3±0,3	61,8±7,7	84,8±1,3	83,2±1,5	72,6±5,1
η_{ex} , %	88,6±2,6	95,5±2,0	88,5±1,8	97,2±0,6	98,2±0,3	58,8±7,8	84,3±1,3	82,6±1,6	71,8±5,2
η_e , g/kWh	4,79	5,04	4,77	5,12	5,17	3,25	4,46	4,37	5,09

Dodatek H₂O lub CO₂ prowadził do powstania rodników O, OH i H, które odgrywają znaczącą rolę w konwersji związków aromatycznych. Z przeprowadzonych badań trudno jednoznacznie stwierdzić dlaczego dodatek CO₂ skutkowało większym stopniem konwersji niż dodatek pary wodnej. Należy jednak zwrócić uwagę, że udział CO₂ (ok. 13%) był większy niż wody (ok. 4,1%). Z pewnością duże znaczenie miał również populacja reaktywnych cząstek powstałych z tych dwóch związków, kinetyka ich powstawania oraz kinetyka ich oddziaływania na konwersję benzenu.

Wzrost stopnia konwersji w przypadku dodatku wodoru spowodowany jest reakcją z udziałem rodnika H (patrz: R6.2), podobnie jak miało to miejsce w przypadku metanu w próbach „CH₄+H₂”. Co ciekawe, zjawisko to stoi w sprzeczności z obserwacjami poczynionymi przy okazji testowania wyładowania koronowego i metod katalitycznych w konwersji smół. Wyniki eksperymentalne wykazały, że obecność wodoru w stricte nietermicznej plazmie koronowej nie miała wpływu na skuteczność procesu [146]. Co więcej, w przypadku testowania oliwinu jako katalizatora, obecność wodoru w gazie procesowym skutkowało spadkiem stopnia konwersji naftalenu [245]. Brak wpływu H₂ w przypadku plazmy koronowej wyjaśniono niską koncentracją rodników H, która spowodowana była ich wygaszaniem w skutek obecności innych cząsteczek oraz niewystarczającą mocą dostarczoną do plazmy. Zjawiska takie najwyraźniej nie miały miejsca w testowanym reaktorze plazmy mikrofalowej, gdzie wpływ wodoru i obecność rodników H zostały jednoznacznie potwierdzone. W przypadku oliwinu wskazano dwie przyczyny, które mogły być odpowiedzialne za spadek stopnia konwersji w wyniku oddziaływania H₂ [245]. Pierwsza z nich była związana z redukcją żelaza na powierzchni katalizatora. Druga dotyczyła reakcji rodników naftalenu z cząsteczkami

wodoru, która prowadziło do odtwarzania się cząsteczek naftalenu. Zjawisko to może być powiązane z dowolnymi związkami aromatycznymi i odgrywa kluczową rolę w hamowaniu powstawania WWA i sadzy [258]. Innymi słowy, obecność H_2 powoduje przyłączenie wodoru, jak w reakcjach R6.2 i R6.47, a w konsekwencji hamuje powstawanie sadzy i WWA kosztem konwersji lżejszych aromatów. Efekt ten nie był obserwowany w przypadku plazmy mikrofalowej, co świadczy o przesunięciu równowagi reakcji R6.2 w prawo. Może to świadczyć o pewnej przewadze techniki plazmy mikrofalowej w konwersji związków smół nad metodami z wykorzystaniem katalizatorów czy plazmy stricte nietermicznej.

Dodatek CO w próbach „B+CO” nie miał praktycznie żadnego wpływu na konwersję benzenu, podobnie jak miało to miejsce w przypadku konwersji metanu w testach „CH₄+CO”. Po raz kolejny, podobnie jak w przypadku prób „CH₄+CO”, może to świadczyć o słabym wpływie $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ na rozkład aromatów na tle krakingu termicznego czy też oddziaływania rodników O, OH i H.

Negatywny wpływ na stopień konwersji benzenu zaobserwowano w próbach z dodatkiem metanu „B+CH₄”. Zjawisko takie może mieć parę przyczyn. Po pierwsze, produkty rozkładu metanu mogą reagować ze sobą lub z produktami rozkładu benzenu prowadząc odpowiednio do jego powstawania lub wtórnego formowania [219,253]. Obecność cząsteczek benzenu w produktach rozkładu CH₄ została potwierdzona w próbach z metanem (Tabela 6.6). Wydają się to szczególnie istotne w związku z tym, że wśród głównych produktów rozkładu metanu można wymienić C₂H₂ i C₄H₂ (Tabela 6.6). Związki te są produktami rozkładu benzenu [219,259], ale równocześnie podstawowymi substratami w procesie kondensacji prowadzącym do powstawania związków aromatycznych [232]. Można więc założyć, że w układzie panowała pewna równowaga pomiędzy rozkładem a tworzeniem benzenu. Biorąc pod uwagę, że w próbach „B+CH₄” udział molowy CH₄ była około 15-krotnie większy od benzenu, przesunięcie tej równowagi skutkowało większym udziałem C₆H₆ w gazie poprocesowym niż w pozostałych próbach. Drugi z czynników, który mógł mieć wpływ na negatywny oddziaływanie metanu na konwersję benzenu, można powiązać ze wzbudzonymi cząsteczkami $N_2(A^3\Sigma^+_u)$. Cząsteczki te mogą mieć wpływ na rozkład węglowodorów, szczególnie przy braku obecności cząstek OH i O (patrz: 6). W związku z dużo większym udziałem cząsteczek metanu niż benzenu, zachodziło znacznie większe prawdopodobieństwo, że cząsteczki $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ przereagują z tymi pierwszym. Jednocześnie, wcześniejsze rozważania

dotyczące niewielkiego wpływu wzbudzonych cząsteczek azotu na rozkład aromatów (w próbach „B+CO”), mogą sugerować, że dominujący wpływ na obniżenie stopnia konwersji może mieć pierwszy z czynników.

W przypadku prób z wszystkimi składnikami („B+ALL”) stopień konwersji benzenu był o parę punktów procentowych niższy niż w próbach „B”, ale znacznie wyższy niż w próbach „B+CH₄”. Podobnie jak w próbach „B+CH₄”, obniżenie stopnia konwersji można powiązać z obecnością metanu. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku prób „B+ALL” wpływ wtórnego formowania benzenu na niższy stopień konwersji miał raczej mniejsze znaczenie niż w próbach „B+CH₄”. Wynika to z faktu, że w obecności CO₂, H₂, H₂O i pochodnych rodników (H, OH i O) zapewniony był wysoki stopień konwersji CH₄. Co ważniejsze, metan przereagowywał do CO i CO₂, tym samym ograniczając powstawanie rodników CH_x oraz związków C₂ i C₄, które są kluczowe w tworzeniu aromatów. Potwierdzają to dane zawarte w Tabelach 6.5 i 6.6 (dla prób „ALL” i „ALL H₂O”) oraz w Tabeli 6.7 (dla prób „B+ALL” i „B+ALL H₂O”), które wskazują na wyższy stopień konwersji CH₄ oraz mniejszy udział produktów węglowodorowych niż w innych próbach z udziałem metanu. Potwierdzają to również widma OES (Rysunek 6.32a i b) dla prób „CH₄+CO₂” oraz „ALL” i „ALL H₂O”, na których zaobserwowano znaczący spadek pasm C₂ i CH. Z drugiej strony, konwersja metanu była konkurencyjna dla procesu konwersji benzenu w kontekście „zużywania” rodników O, OH i H. Innymi słowy, dużo większe stężenie metanu niż benzenu ograniczało interakcje tego drugiego z rodnikami i w rezultacie prowadziło do spadku jego konwersji. Dodatek pary wodnej („B+ALL H₂O”) nie wpłynął na poprawę konwersji benzenu, należy jednak pamiętać, że para wodna była obecna w mieszance również w związku z reakcją redukcji CO₂ wodorem (R6.51-52). Zwiększenie strumienia gazu („40 B+ALL”) skutkowało obniżeniem stopnia konwersji wiążącym się najprawdopodobniej ze skróceniem czasu reakcji.

Sprawność energetyczna jest kolejnym, obok stopnia konwersji, parametrem służącym charakterystyce procesu konwersji smół. W przypadku przedstawionych wyników, jego wartość wahała się od 3,30 g/kWh do 5,18 g/kWh. Wartości te mieszczą się w szerokim zakresie uzyskiwanym dla różnych technik plazmowych (od 0,12 do 796 g/kWh) [134] pomimo, że praca ta nie miała na celu optymalizacji procesu. Uwzględniając wyniki przedstawione w Tabeli 6.8, wydaje się oczywiste, że ogólny wzrost konwersji benzenu skutkowało wyższą sprawnością energetyczną. Konsekwentnie, dodatek H₂, H₂O czy CO₂ poprawiał η_e , podczas

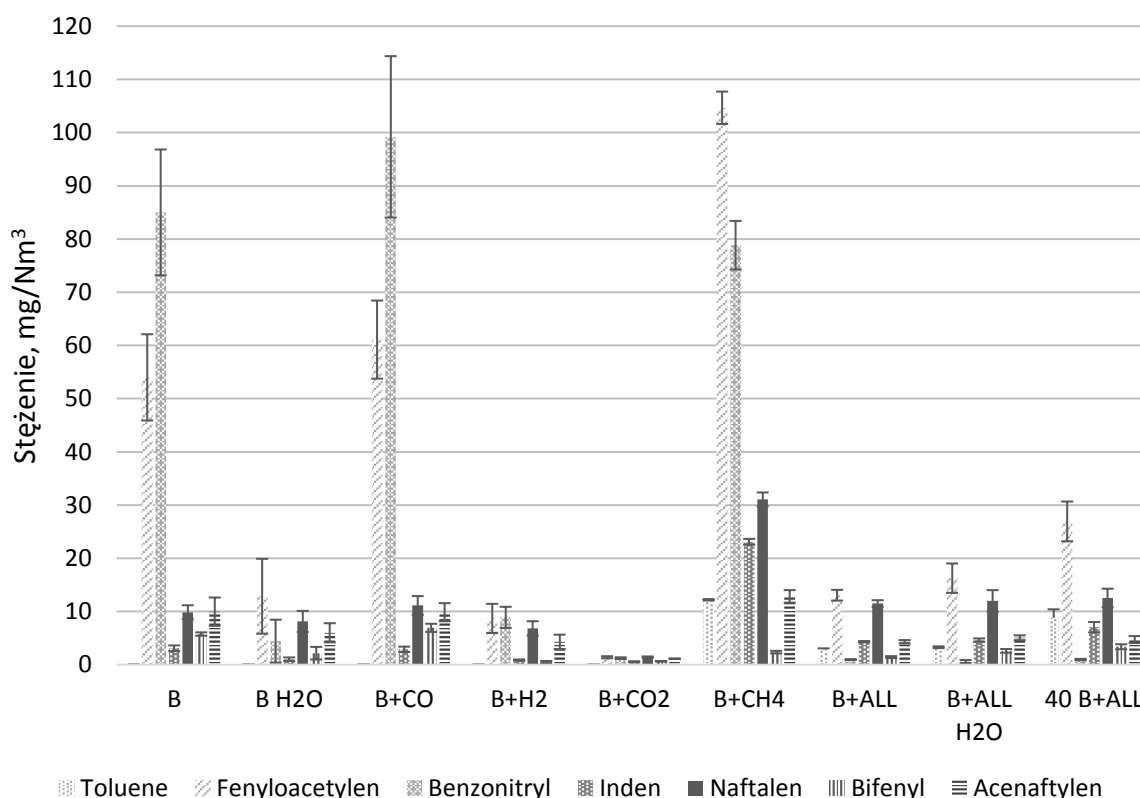
gdy dodatek CH_4 skutkowało jej obniżeniem. Wzrost strumienia gazu („40B+ALL”) prowadził do otrzymania najwyższej η_e , ale był to prosty rezultat zmniejszenia *SEI* – końcowe stężenie benzenu było zdecydowanie większe niż w przypadku prób z mniejszym strumieniem objętościowym „B+ALL”.

Produkty uboczne konwersji benzenu

Rysunek 6.34 i 6.35 przedstawiają główne (oznaczone ilościowo) i pomniejsze (nie oznaczone ilościowo) aromatyczne produkty rozkładu benzenu. Należy zaznaczyć, że dane przedstawione na tych rysunkach nie uwzględniają zmiany strumienia objętościowego gazu wiążącego się z reakcjami zachodzącymi w reaktorze. W przypadku pomniejszych produktów nie ma to większego znaczenia, gdyż celem Rysunek 6. jest poglądowe przedstawienie znikomej ilości tych związków. W przypadku głównych produktów aromatycznych wybrano takie przedstawienie danych, gdyż wyrażenie stężenia produktów ubocznych w mg/Nm^3 wydaje się bardziej intuicyjne i łatwiej pozwala zaobserwować skalę zjawiska powstawania produktów ubocznych. Aby jednak uwzględnić zmianę objętości, wyniki dotyczące podstawowych produktów aromatycznych, wyrażone w mg/min , przedstawiono również w Załączniku E. Różnice wynikające ze zmiany strumienia objętościowego są jednak nieznaczące i Rysunek 6.34 może służyć interpretacji wyników bez ich jednoczesnego wypaczenia.

Szczegóły dotyczące produktów rozkładu benzenu oraz ścieżek reakcji prowadzących do ich powstawania zostały omówione wcześniej (patrz: Punkt 6.3.1). Generalnie, obecność podstawowych składników syngazu miała taki sam wpływ na końcowe stężenie uboczny produktów konwersji benzenu, jak na końcowe stężenie samego benzenu. Wydaje się to logiczne, gdyż aromatyczne produkty konwersji mogły podlegać takim samym procesom jak benzen, a dodatkowo, ich powstawanie ogranicza utlenianie rodników węglowodorowych do CO i CO_2 . Najmniejsze stężenie aromatycznych produktów konwersji osiągnięto w próbach „B+ CO_2 ”. Nieznacznie wyższe stężenie może być przypisane próbom z wodorem („B+ H_2 ”) i parą wodną („B+ H_2O ”). Jak w każdym innym przypadku uwzględniającym CO, jego dodatek nie miał praktycznie żadnego znaczenia, a wyniki z prób „B+CO” są bardzo zbliżone do prób z samym azotem „B”. Dodatek metanu skutkowało wzrostem udziału indenu i naftalenu, których formowaniu sprzyja odpowiednio obecność C_3H_4 i C_2H_2 [260], czyli związków będących produktami rozkładu CH_4 (patrz: Tabela 6.6). Co więcej, próby

z metanem były jedynymi, w których wykryto obecność toluenu, co może wskazywać na interakcję pomiędzy rodnikami metylowymi i fenyłowymi. Poza obecnością toluenu, próby „B+ALL” i „B+ALL H₂O” wykazały stężenia aromatycznych produktów ubocznych zbliżone do tych dla prób „B+H₂O” i „B+H₂”. Zwiększenie strumienia gazu z 30 do 40 NL/min („40 B+ALL”) skutkowało nieznacznym wzrostem udziału produktów ubocznych, szczególnie fenyloacetyleny. Generalnie, produktami, które charakteryzował największy udział był właśnie fenyloacetylen i benzonitryl. Jednocześnie, stężenie tych związków ulegało największemu spadkowi w próbach z dodatkiem CO₂, H₂O i H₂. Z drugiej strony, naftalen wykazywał największą trwałość, ale w żadnym z przypadków jego stężenie nie przekraczało 15 mg/Nm³.

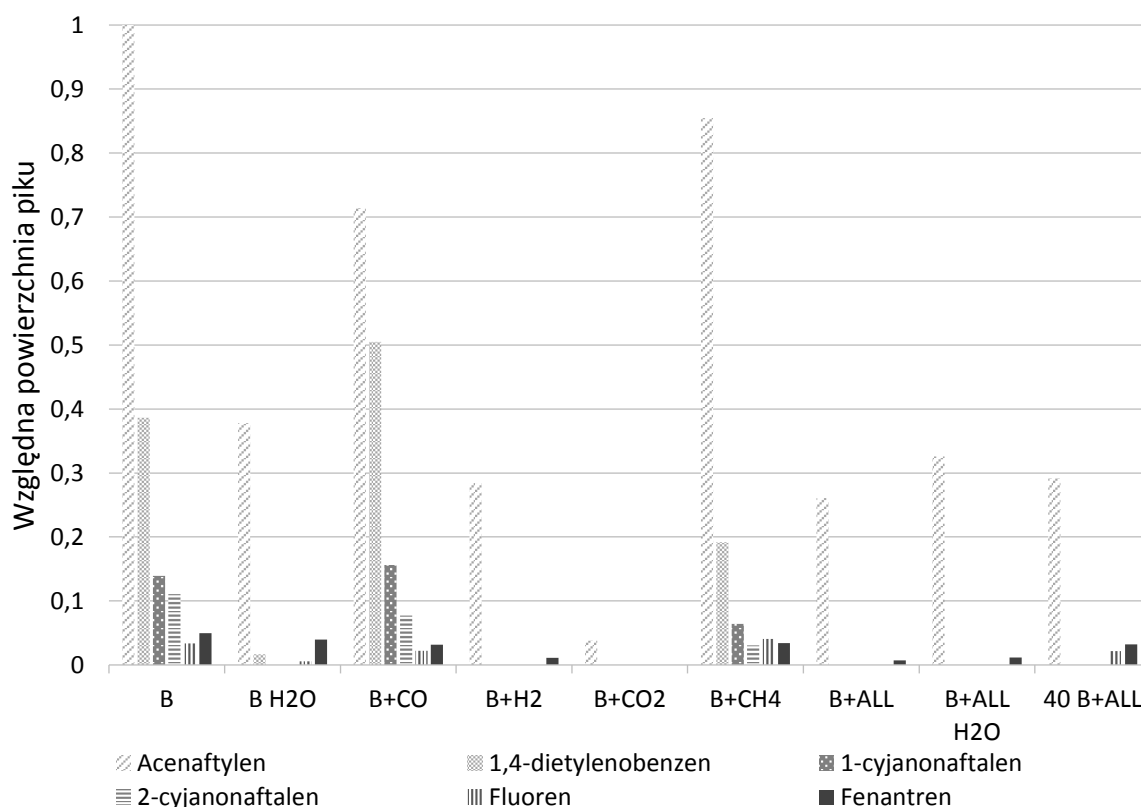


Rysunek 6.34. Stężenie głównych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu dla różnych mieszanek gazowych

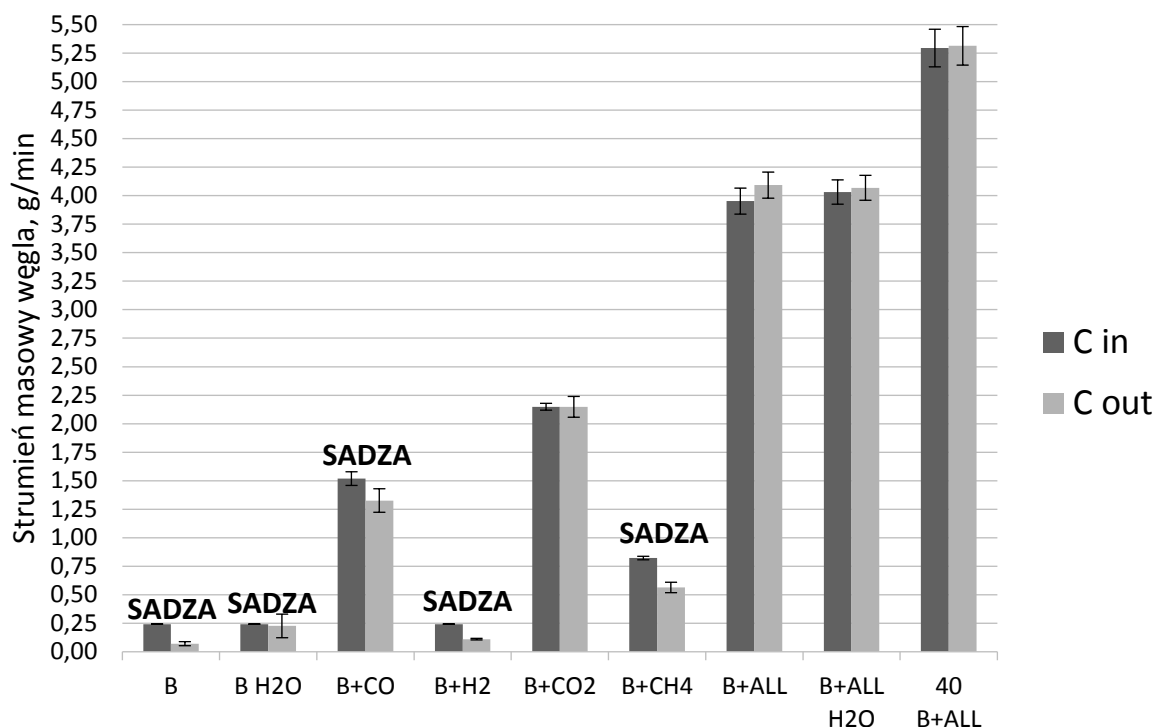
Podczas gdy pomniejsze aromatyczne produkty uboczne nie były oznaczone ilościowo (w związku z brakiem wzorców i niewielkim stężeniem), powierzchnia ich pików chromatograficznych została porównana z acenaftylenem (Rysunek 6.35). Jak można zaobserwować, ich powierzchnia stanowi zazwyczaj ułamek pola pików acenaftylenu. Biorąc pod uwagę, że jego stężenia osiągały maksymalnie około 13 mg/Nm³, można stwierdzić, że

stężenie pomniejszych produktów ubocznych było znikome.

Poza aromatycznymi produktami ubocznymi, rozkład benzenu, tak samo jak metanu, skutkował również powstawaniem sadzy. Podobnie jak w przypadku prób z metanem, dodatek CO₂ kompletnie hamował powstawanie sadzy, niezależnie od tego czy w próbie uczestniczył sam benzen („B+CO₂”) czy też benzen oraz metan („B+ALL”, „B+ALL H₂O”, „40 ALL”). Bilans węgla (uwzględniający oznaczone ilościowo związki zawierające węgiel), który można poglądowo powiązać z ilością powstającej sadzy przedstawiono na Rysunku 6.36. Należy zaznaczyć, że w przypadku prób z parą wodną „B+H₂O”, ilość powstałej sadzy była znikoma, a depozyt sadzy na rurze reaktora ledwie zauważalny.



Rysunek 6.35. Wpływ składu gazu na udział pomniejszych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu



Rysunek 6.36. Bilans węgla dla prób z benzenem

6.5. Analiza wpływu temperatury oraz obecności cząstek $N_2(A^3\Sigma^+_u)$, H, OH i O na konwersję związków aromatycznych w atmosferycznej MWP

We wcześniejszych częściach pracy (Punkty 6.3 i 6.4) niejednokrotnie zaznaczano, że konwersja związków aromatycznych w atmosferycznej MWP może odbywać się na drodze termicznego rozkładu i/lub oddziaływania reaktywnych cząstek, tj. rodników i metastabilnych cząsteczek azotu $N_2(A^3\Sigma^+_u)$. Jak już zaznaczono w Punkcie 3.4.3, obydwa rodzaje oddziaływania mogą zachodzić jednocześnie i praktycznie nie jest możliwe jednoznaczne określenie udziału każdego z nich. Nie wyklucza to jednak możliwości poglądowej oceny procesu, która może być przydatna do porównania oddziaływania atmosferycznej MWP z innymi wyładowaniami.

Analizy OES widma plazmy mikrofalowej wykazały obecność cząstek N, $N_2(A^3\Sigma^+_u)$, OH i H. Nie wykazano obecności wzbudzonych cząstek O, ale obecność rodników tlenu jest wysoce prawdopodobna w próbach, gdzie obecna była para wodna i/lub CO_2 . Świadczyć o tym może chociażby obecność tlenu w gazie po-procesowym w próbach „ CO_2 ”. Literatura wskazuje, że wszystkie z tych cząstek mają duże znaczenie dla rozkładu związków węglowodorowych, w tym aromatycznych [126,135]. W wielu pracach kluczowe znaczenie dla rozkładu związków aromatycznych przypisuje się wzbudzonym stanom azotu $N_2(A_3\Sigma)$. Dotyczy to zarówno stricte plazmy nietermicznej, jak DBD [261] czy PCP [125,126], ale również plazmy GAP [23,25]. Równie kluczowe znaczenie wykazuje się dla rodników OH [25,125,261]. Należy jednak zwrócić

uwagę, że oddziaływanie rodników OH na rozerwanie pierścienia aromatycznego jest inne dla plazmy stricte nietermicznej, a inne w warunkach wysokiej temperatury [262]. W tym pierwszym przypadku, rozerwanie pierścienia następuje wskutek przyłączenia grupy OH i stworzenia nietrwałego produktu pośredniego, a proces ten nie zależy od temperatury. W drugim przypadku, proces rozkładu inicjowany jest przez oderwanie atomu H wskutek ataku rodnika OH. Pewna różnica pomiędzy plazmą nietermiczną i plazmą zapewniającą wysoką temperaturę występuje również w kontekście oddziaływania rodnika O. W przypadku plazmy nierównowagowej, takiej jak PCP czy DBD, obecność tlenu, a tym samym rodników O, sprzyja konwersji związków organicznych tylko do określonych wartości udziału tlenu, np. 2% [125]. Wynika to z faktu, że zbyt duży udział tlenu powoduje obniżenie gęstości elektronów oraz sprzyja powstawaniu ozonu, który wykazuje słabą reaktywność względem węglowodorów [125,261]. Efektu takiego nie zaobserwowano w przypadku plazmy zapewniającej temperaturę rzędu 1000-2000 K (wyładowanie jarzeniowe i iskrowe) [125] i w plazmie GAP [23], gdzie wzrost zawartości tlenu zapewniał ciągły wzrost stopnia konwersji aromatów. Należy również zaznaczyć, że prace z wyładowaniem PCP wykazały, że obecność CO, CO₂, H₂ w gazie procesowym skutkowała niższą efektywnością konwersji związków smół niż w przypadku czystego azotu [126,146]. Efekt taki wyjaśniono wygaszaniem N₂(A³Σ⁺_u) przez cząsteczki innych gazów, w wyniku którego powstawały między innymi rodniki O i OH, ale w niskiej temperaturze gazu plazmy nie umożliwiały one tak skutecznej konwersji, jak wzbudzony azot [126,225]. W istocie, warto podkreślić, że w plazmach stricte nietermicznych, proces konwersji związków organicznych przeprowadzany jest zazwyczaj w temperaturach nie przekraczających 300 °C (często znacznie niższych) [146,261]. W takich warunkach termiczny rozkład benzenu jest praktycznie bez znaczenia, a stałe szybkości reakcji z udziałem rodników mogą być znacznie niższe niż w przypadku reakcji z N₂(A³Σ⁺_u).

Przedstawione powyżej rozważania nie zgadzają się w pełni z wynikami otrzymanymi dla atmosferycznej MWP, a wynika to z wysokiej temperatury plazmy. Wyniki przedstawione w Punkcie 6.4 wykazują, że dodatek CO₂ czy H₂ nie tylko nie zmniejsza efektywności procesu, ale wręcz przeciwnie, zapewnia wyższy stopień konwersji benzenu. Co więcej, brak obniżenia stopnia konwersji, pomimo dodatku tlenku węgla, który skutecznie wygasza N₂(A³Σ⁺_u) [126,225], sugeruje, że metastabilne, wzbudzone cząsteczki azotu nie odgrywają kluczowej roli. W takim wypadku, można wnioskować, że rozkład benzenu w azotowej, atmosferycznej

MWP zachodzi głównie na drodze rozkładu termicznego. Pewnego potwierdzenia i wyjaśnienia tych zjawisk może dostarczyć analiza kinetyki procesu rozkładu benzenu w obecności $N_2(A^3\Sigma)$, OH, O i H oraz wskutek rozkładu termicznego.

W Tabeli 6.9a przedstawiano wartości stałych szybkości dla reakcji związanych z procesami rozkładu benzenu i naftalenu w różnych temperaturach. Same reakcje, do których odnoszą się stałe, przedstawiono w Tabeli 6.9b. W rzeczywistości, szybkość reakcji zazwyczaj zależy również od stężenia reagentów, a różne produkty powstałe w wyniku inicjujących reakcji rozkładu aromatów (Tabela 6.9b) podlegają dalszym reakcjom, które również mogą przebiegać z różnymi szybkościami. Należy mieć jednak na uwadze, że rozważania przedstawione w tym podrozdziale mają charakter poglądowy i nie uwzględniają szczegółowych analiz kinetyki procesu. W związku z tym, same stałe szybkości reakcji wydają się być wystarczającym wskaźnikiem do określenia zmiany wpływu poszczególnych reakcji w rozkładzie aromatów w zależności od temperatury.

Analizując dane przedstawione w Tabeli 6.9a, należy mieć na uwadze, że stałe szybkości reakcji z udziałem N i $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ przyjmuje się zazwyczaj za niezależne od temperatury (ich E_a wynosi 0 kJ/mol) [224]. Co więcej, dane kinetyczne dostępne w literaturze, pomimo że dotyczą tych samych reakcji, często mogą od siebie odbiegać (np. wskutek wyznaczenia ich w różnych przedziałach temperatur). W związku z tym, dla niektórych reakcji przedstawiono podwójne wyniki związane z bazowaniem na danych dostępnych w różnych pracach. Niezależnie od tego, wyniki przedstawione w tabeli pokazują wyraźne i jednoznaczne trendy. Stała szybkości reakcji z udziałem O, OH i H oraz reakcji termicznego oderwania H rosną wraz z temperaturą i przy jej wartościach zbliżonych do tych osiągniętych w plazmie mikrofalowej (ok. 6000 K) charakteryzują się wartościami zbliżonymi lub nawet wyższymi niż te, które przypisuje się reakcjom z udziałem N i $N_2(A^3\Sigma)$. Innymi słowy, wraz ze wzrostem temperatury znaczenie reakcji przebiegających z udziałem cząstek azotu słabnie, znacząco wzrasta znaczenie termicznego rozkładu aromatów oraz ich konwersji z udziałem rodników O, OH i H. Warto również zwrócić uwagę, że poza właściwą strefą plazmy populacja $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ znacząco spada, nawet pomimo ich długiej żywotności (patrz: Rysunek 6.1). Jednocześnie, wysoka temperatura we wtórnej strefie plazmy powinna umożliwić ciągłą generację rodników. Nie oznacza to jednak, że $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ nie ma żadnego wpływu na procesy

zachodzące w plazmie, gdyż cząsteczki te mogą wpływać na generację dodatkowej puli rodników w wyniku reakcji z CO_2 , H_2 i H_2O (patrz: R6.20, R6.30 i R6.37).

Wartym podkreślenia jest również fakt, że rodniki i cząsteczki zarejestrowane przy pomocy OES to cząstki w stanach wzbudzonych. Jak już wspomniano (patrz: Rozdział 3), stany takie sprzyjają dysocjacji cząsteczek oraz intensyfikują procesy z ich udziałem poprzez obniżenie energii aktywacji. Istotny wpływ na powstawanie stanów wzbudzonych może mieć wykazane w Punkcie 6.1 odstępstwo MWP od LTE. Tym samym, nie można założyć, że w atmosferycznej MWP konwersja związków smół zachodzi tylko i wyłącznie dzięki oddziaływaniu wysokiej temperatury. Bez wątpienia można natomiast stwierdzić, że ten rodzaj oddziaływania ma kluczowe znaczenie.

Wyniki przedstawione w Punktach 6.3 i 6.4 oraz rozważania zamieszczone w tym podrozdziale potwierdzają tezę pracy, w której postulowano, że: „Zastosowanie plazmy mikrofalowej umożliwi osiągnięcie wysokiego stopnia konwersji związków smół, przy czym decydującą rolę w tym procesie będzie odgrywała wysoka temperatura plazmy oraz rodniki pochodzące z podstawowych składników gazu generatorowego.”

Tabela 6.9a. Stałe kinetyczne konwersji benzenu i naftalenu z udziałem różnych cząstek dla różnych temperatur

Cząstka	Benzen									Naftalen ¹	
	N ₂ (A ³ Σ ⁺ _u) ¹	N ¹	Rozkład termiczny		H	OH		O	O	H	
Reakcja ²	1	2	3		4	5		6	7	8	
Wzór na stałą ²	1	2	3.1	3.2	4.1	4.2	5.1	5.2	6	7	8
Źródło	[224]	[224]	[263]	[264]	[263]	[264]	[264]	[125]	[264]	[126]	[126]
Temperatura, K	Wartość stałej szybkości reakcji k, cm ³ /(s·mol)										
273			9,75E-68	1,72E-71	6,85E+8	3,88E+1	4,59E+9	2,04E+10	3,26E+9	5,13E+11	6,92E+10
773			7,58E-13	1,46E-15	3,67E+12	7,48E+9	1,08E+12	1,01E+12	1,14E+12	4,35E+12	3,05E+13
1273			0,45	1,43E-3	2,31E+13	4,48E+11	3,48E+12	7,26E+12	3,99E+12	6,88E+12	1,13E+14
1773			6,07E+5	2,43E+2	5,16E+13	2,66E+12	5,81E+12	2,73E+13	6,90E+12	8,40E+12	1,99E+14
2273	9,63E+13	1,81E+13	3,13E+9	1,54E+7	1,08E+14	1,37E+13	9,28E+12	1,66E+14	1,14E+13	1,01E+13	3,36E+14
3273			5,13E+11	2,77E+9	1,52E+14	2,96E+13	1,16E+13	5,77E+14	1,44E+13	1,10E+13	4,30E+14
4273			9,91E+12	5,67E+10	1,86E+14	4,63E+13	1,31E+13	1,50E+15	1,66E+13	1,16E+13	4,95E+14
5273			6,87E+13	4,08E+11	2,13E+14	6,20E+13	1,43E+13	3,25E+15	1,81E+13	1,19E+13	5,44E+14
6273			2,69E+14	1,64E+12	2,33E+14	7,61E+13	1,52E+13	6,24E+15	1,93E+13	1,22E+13	5,81E+14

¹ - stałych szybkości dla reakcji benzenu z N i N₂(A³Σ⁺_u) często używa się do obliczeń w reakcjach z naftalenem [126,225]

² - patrz: Tabela 6.9b.

Tabela 6.9b. Reakcje i wzory stałych szybkości dla procesów konwersji benzenu i naftalenu w obecności różnych reaktywnych cząstek

Reakcja		Wzór na stałą szybkości k	
1	N ₂ (A ³ Σ ⁺ _u) + C ₆ H ₆ → produkty	1	A · e ^{(0/(RT))}
2	N + C ₆ H ₆ → produkty	2	A · e ^{(0/(RT))}
3	C ₆ H ₆ → C ₆ H ₅ + H	3.1	7,08 · 10 ¹⁷ · e ^($\frac{-444}{RT}$)
		3.2	5,00 · 10 ¹⁵ · e ^($\frac{-452}{RT}$)
4	C ₆ H ₆ + H → C ₆ H ₅ + H ₂	4.1	3,98 · 10 ¹⁴ · e ^($\frac{-30}{RT}$)
		4.2	2,50 · 10 ¹⁴ · e ^($\frac{-67}{RT}$)
5	C ₆ H ₆ + OH → C ₆ H ₅ + H ₂ O	5.1	2,13 · 10 ¹³ · e ^($\frac{-19}{RT}$)
		5.2	1,67 · 10 ¹⁰ · $\left(\frac{T}{273}\right)^{4,1}$ · e ^($\frac{-452}{RT}$)
6	C ₆ H ₆ + O → C ₆ H ₅ O + H	6	2,78 · 10 ¹³ · e ^($\frac{-21}{RT}$)
7	C ₁₀ H ₈ + O → C ₁₀ H ₇ O + H	7	1,40 · 10 ¹³ · e ^($\frac{-7,5}{RT}$)
8	C ₁₀ H ₈ + H → produkty	8	8,49 · 10 ¹⁴ · e ^($\frac{-21}{RT}$)

6.6. Próby na rzeczywistym gazie generatorowym

Próby przeprowadzone w skali laboratoryjnej na symulowanym gazie umożliwiły zrozumienie procesów i zależności zachodzących w środowisku plazmy mikrofalowej w kontekście usuwania związków smół w syngazie. Prace takie jednak zawierały wiele uproszczeń, które wiązały się między innymi z zastosowaniem tylko wybranych związków a pominięciem wielu innych, głównie węglowodorowych, czy też całkowitym wykluczeniem obecności cząstek stałych. Badania laboratoryjne charakteryzowały też stabilne warunki pracy, podczas gdy na rzeczywistym obiekcie wykorzystującym gazogenerator, skład gazu i warunki pracy mogą zmieniać się w czasie. Uproszczone warunki laboratoryjne nie pozwalają również na konfrontację z potencjalnymi problemami technicznymi, które mogą wystąpić w rzeczywistych warunkach. Kolejnym krokiem w badaniach było więc przeprowadzenie prób na rzeczywistym gazie generatorowym. W tym celu wykorzystano reaktor zgazowania osadów ściekowych znajdujący się w posiadaniu firmy REMIX S.A w Świebodzinie. Reaktor ten był połączony z układem oczyszczania gazu, w skład którego wchodził również prototypowy reaktor plazmy mikrofalowej PlazmaTECH.

Jak już było wspomniane (Punkt 5.1.3), próby z wykorzystaniem reaktora PlazmaTECH podzielone były na dwa etapy, podczas których wykonano w sumie cztery próby przy różnym stosunku mocy do strumienia gazu. Tabela 6.10 przedstawia parametry pracy dla wszystkich czterech prób. Należy zwrócić uwagę, że SEI wyliczane było w oparciu o strumień objętościowy gazu za reaktorem plazmy. Takie podejście, wymuszone umieszczeniem gazomierza (Rysunek 5.6), odbiega od definicji SEI (Równanie 9), ale jest częściowo usprawiedliwione faktem, że ubogi skład gazu nie zmieniał się znacząco wskutek zastosowania plazmy (Tabela 6.11), a tym samym strumień gazu przed reaktorem i za nim powinien być zbliżony.

Tabela 6.10. Parametry pracy reaktora PlazmaTECH podczas prób oczyszczania gazu generatorowego z osadów ściekowych

Parametry pracy	Próba			
	1.1	1.2	2.1	2.2
SEI kWh/Nm ³	0,29	0,59	1,14	1,44
Przepływ Nm ³ /h	17	17	14	9
Moc zasilania kW	5	10	16	13
Moc mikrofal kW	3	6	10	8

6.6.1. Wpływ plazmy na permanentne składniki gazu i lekkie węglowodory

Analizę składu gazu z dwóch etapów badań przedstawiono w Tabeli 6.11. Jak widać, skład gazu różni się w obu testach, co potwierdza, że praca gazogeneratorska nie była stabilna i występowały duże różnice w składzie gazu dla obu etapów. Należy mieć również na uwadze, że przedstawione w tabelach dane dotyczą gazu pobieranego na przestrzeni kilku minut, podczas gdy sam proces zgazowania trwał parę godzin. Generalnie, analizując wyniki przedstawione w tej części pracy, należy mieć na uwadze, że badania były przeprowadzone na prototypowej i eksperymentalnej instalacji, z którą związane było wiele problemów technicznych, a sam proces zgazowania nie zapewniał stabilnych warunków pracy ani gazu o powtarzalnych parametrach. W związku z tym, otrzymane wyniki mogą charakteryzować się dużym zakresem błędów i należy je traktować raczej, jako wyniki poglądowe niż dokładne i szczegółowe dane. Trudne do kontroli i niepowtarzalne warunki procesu oraz niewielka ilość wykonanych prób powodowała również brak podstaw do analizy błędów pomiarowych wykonanych analiz. Pomimo tego, otrzymane rezultaty dostarczają cennych danych, które poszerzają wiedzę odnośnie zastosowania plazmy mikrofalowej w oczyszczaniu gazu generatorowego oraz mogą służyć, jako wskazówki w dalszym udoskonalaniu procesu.

Tabela 6.11. Podstawowe składniki gazu dla pierwszego i drugiego etapu badań

Składnik	Etap pierwszy			Etap drugi		
	Przed Reaktorem plazmy MW	Za reaktorem plazmy MW		Przed Reaktorem plazmy MW	Za reaktorem plazmy MW	
		SEI, kWh/Nm ³			SEI, kWh/Nm ³	
		0,29	0,59		1,14	1,44
H ₂ , %	3,18	4,19	4,05	2,86	2,81	3,43
CO, %	4,77	7,17	9,57	3,77	10,81	10,81
CO ₂ , %	14,09	12,98	11,37	15,32	10,09	10,08
O ₂ , %	2,48	1,85	1,54	0,62	0,43	0,58
Metan, %	2,221	1,590	1,210	1,299	0,410	0,511
Etan, %	0,119	0,114	0,105	Śladowe ilości < 0,010		
Etylen, %	0,972	0,713	0,597	0,250	0,087	0,103
Propan, %	0,013	0,017	0,018	Śladowe ilości < 0,010		
Propen/-yn ¹ , %	0,175	0,179	0,160	Śladowe ilości < 0,010		
Acetylen, %	0,190	0,177	0,256	0,194	0,193	0,211
NO, ppm	50	51	41	61	55	61
NO ₂ , ppm	0	0	6	0	0	8

¹ – analizy nie umożliwiły jednoznacznej identyfikacji związku.

Bazując na danych zawartych w tabeli, można zaobserwować, że otrzymany gaz był niskiej jakości, co przekładało się na małą zawartość CO, H₂ i CH₄, a równocześnie dużą zawartość CO₂. Jednocześnie, w gazie znajdował się tlen, co może świadczyć o źle prowadzonym procesie zgazowania i słabym wymieszaniu reagentów w reaktorze. Bez względu na to, przedstawione dane dość jednoznacznie wskazują na pozytywny wpływ MWP. Zastosowanie plazmy skutkowało znaczącym wzrostem zawartości H₂ i CO. Wzrost tego pierwszego sięgał około 20-30%, chociaż pewne wątpliwości może budzić wynik otrzymany dla prób o SEI równym 1,14. Wynik ten nie wpasowuje się w ogólny trend wzrostu zawartości wodoru przy zastosowaniu plazmy i może on najprawdopodobniej wynikać z błędu popełnionego podczas poboru lub analizy próbki, czy też być skutkiem niestabilnego procesu zgazowania i chwilowych zmian składu gazu. Takich niejednoznaczności nie ma w przypadku CO, którego udział znacząco wzrasta w każdej próbie, a wzrost ten może wynosić od 200 do 300%. Pomimo wyraźnych różnic w początkowym składzie gazu i SEI, procentowy wzrost udziału H₂ i CO jest zbliżony do tego otrzymanego dla sztucznego syngazu (patrz: Tabela 6.5 i Tabela 6.7, Próby „ALL”, „40 ALL”, „B+ALL” i „40 B+ALL”). Wzrost stężenia CO i H₂ wiązał się z jednoczesnym spadkiem CO₂ i CH₄. Spadki te, choć znaczące, nie są tak duże jak w

przypadku sztucznego gazu (patrz: Tabela 6.5 i Tabela 6.7, Próby „ALL” „40 ALL”, „B+ALL” i „40 B+ALL”), co najprawdopodobniej może wynikać z niższego *SEI* i zdecydowanie mniejszego stężenia wodoru, który ma wpływ zarówno na konwersję węglowodorów i CO₂ (R6.47 i R6.51).

Analizując wpływ plazmy na lekkie węglowodory obecne w gazie, można zauważyć, że metan i etan wykazują jednoznaczny spadek wraz ze wzrostem *SEI*. W przypadku pozostałych związków brak jest tak jednoznacznego trendu, a ich stężenia wahają się wokół w miarę stabilnych wartości. Przy wieloskładnikowej mieszaninie trudno jednoznacznie wskazać na przyczyny takiego zachowania. Należy zwrócić uwagę, że wszystkie te związki mogą się rozkładać i jednocześnie tworzyć w wyniku rekombinacji produktów rozkładu metanu i innych węglowodorów, na co wskazuje literatura [20,253,255] oraz wyniki z prób z metanem (patrz: Tabela 6.6).

Należy również zwrócić uwagę, że zastosowanie plazmy skutkowało spadkiem zawartości tlenu, co świadczy o jego udziale w procesie utleniania węglowodorów. Jednocześnie, zanotowano brak wzrostu NO_x, co wynika z obecności w gazie H₂ i węglowodorów zapobiegających jego powstawaniu i prowadzących do jego redukcji (patrz: Punkt 6.4.1).

Podsumowując, otrzymane dane dość jasno wykazują pozytywny wpływ plazmy na skład gazu, skutkujący wzrostem zawartości CO i H₂ przy jednoczesnym spadku udziałów CO₂ i węglowodorów. Jednocześnie, nie zaobserwowano wzrostu NO_x ponad poziom obecny w surowym gazie generatorowym.

6.6.2. Wpływ plazmy na związki aromatyczne

Tabela 6.12 przedstawia stężenia podstawowych, oznaczonych ilościowo aromatycznych związków obecny w gazie generatorowym oraz ich zmiany wskutek oddziaływania plazmą. Poza związkami przedstawionymi w tabeli, gaz generatorowy wprowadzany do reaktora plazmy zawierał również inne związki, które obrazowo przedstawiono na chromatogramach (Rysunek 6.37a i b).

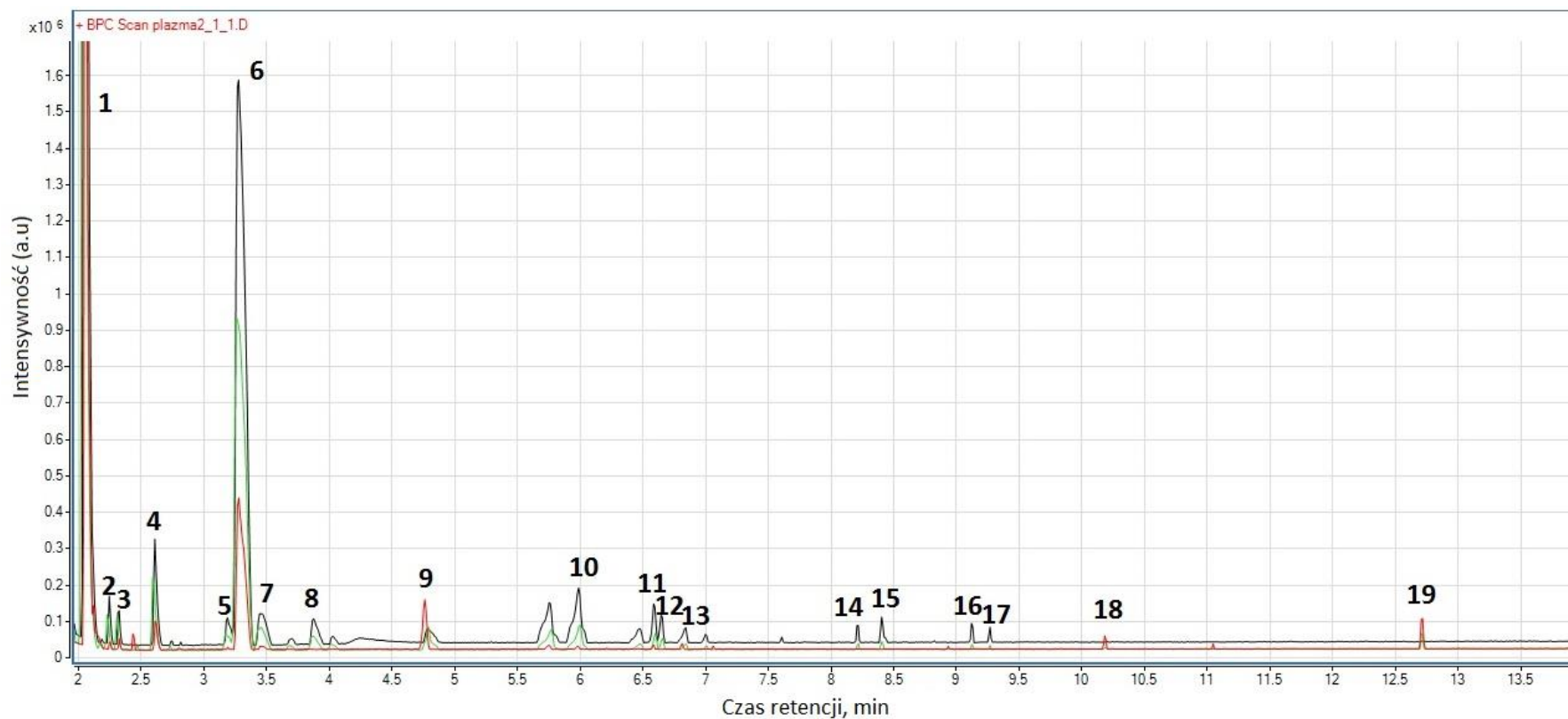
Analizując dane zawarte w tabeli oraz chromatogramy, można zauważyć, że gaz generatorowy wprowadzany do reaktora plazmy zawierał głównie niskowrzące związki organiczne. W skład tych związków wchodziły aromaty (głównie benzen oraz jego podstawione formy), związki cykliczne (podstawione związki cyklopentanu i cykloheksanu) oraz związki alifatyczne (C₇-C₁₀). Zdecydowaną dominację w udziałach tych związków można

przypisać benzenowi oraz toluenowi. Jednocześnie, gaz zawierał również niewielkie stężenia cięższych związków, tj. indenu, naftalenu i acenaftyleny.

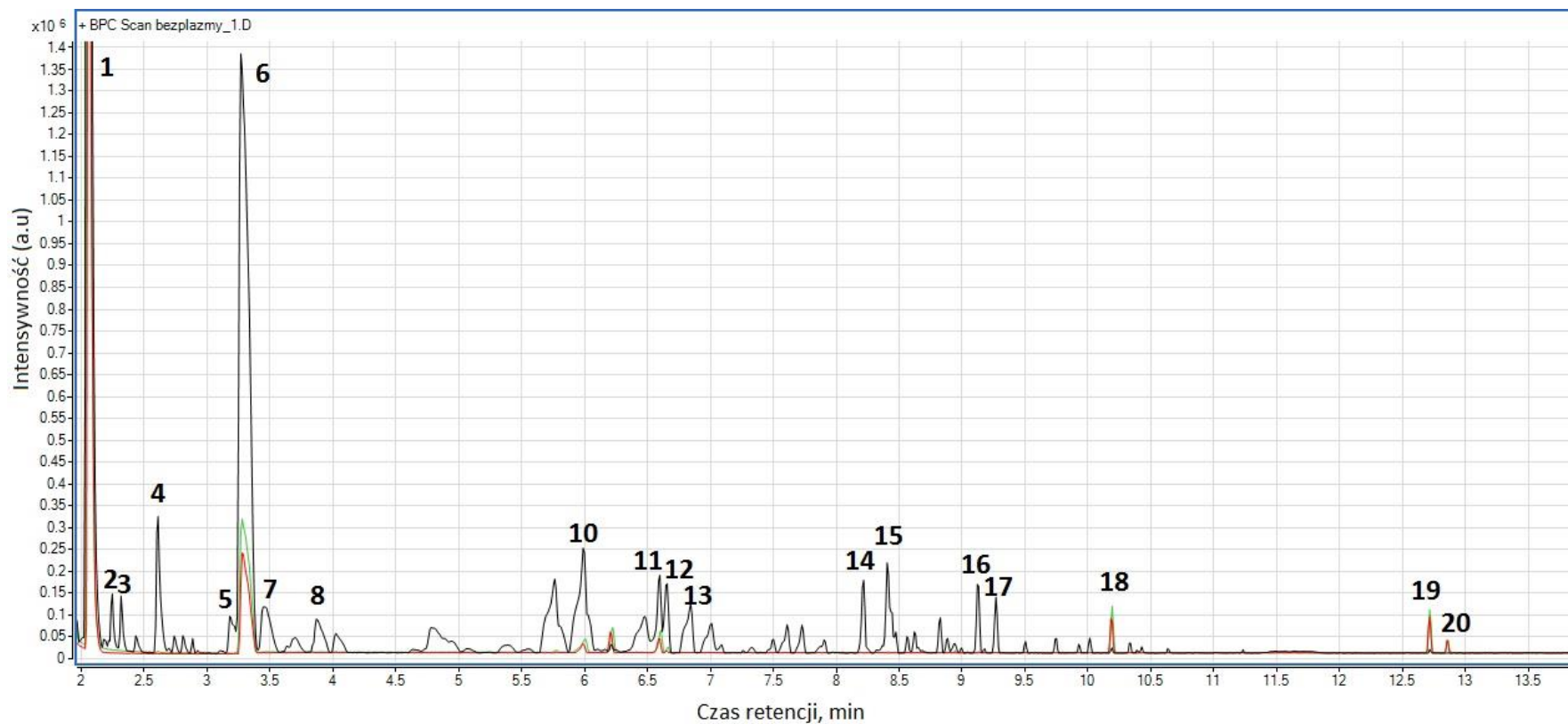
Przed przystąpieniem do rozważań nad wpływem plazmy na konwersję związków zawartych w gazie, należy zaznaczyć, że poszczególne próby różniły się nie tylko SEI, ale również strumieniem gazu (a tym samym czasem reakcji), jak i początkowymi stężeniami tych związków. O ile fakt ten utrudnia bezpośrednio, precyzyjne porównywanie wyników i obarcza je dużym błędem, o tyle nie rzutuje on na określenie ogólnych trendów i charakterystyki procesu.

Tabela 6.12. Związki aromatyczne (oznaczone ilościowo) w etapie pierwszym i drugim

Związek	Etap pierwszy					Etap drugi				
	Przed reaktorem plazmy	Za reaktorem plazmy				Przed reaktorem plazmy	Za reaktorem plazmy			
		SEI, kWh/Nm ³					SEI, kWh/Nm ³			
		0,29	0,59			1,14	1,44			
	<i>C</i> ₀ , mg/Nm ³	<i>C</i> , mg/Nm ³	<i>η</i> , %	<i>C</i> , mg/Nm ³	<i>η</i> , %	<i>C</i> ₀ , mg/Nm ³	<i>C</i> , mg/Nm ³	<i>η</i> , %	<i>C</i> , mg/Nm ³	<i>η</i> , %
Benzen	908,9	739,1	18,7	443,0	51,3	1833,0	683,0	62,7	517,8	71,8
Toluen	438,5	299,3	31,8	124,6	71,6	605,4	130,2	78,5	89,4	85,2
Inden	0,0	5,8	nd	13,0	nd	11,9	14,9	nd	23,0	nd
Naftalen	2,4	4,8	nd	8,8	nd	1,9	10,8	nd	10,0	nd
Acenaftylen	0,8	1,5	nd	1,8	nd	0,5	1,6	nd	2,3	nd



Rysunek 6.37a. Chromatogram dla próbek otrzymanych w pierwszym etapie badań z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego
 Linia czarna – gaz przed reaktorem plazmy, linia zielona – gaz za reaktorem plazmy przy $SEI = 0,29 \text{ kWh/Nm}^3$, linia czerwona – gaz za reaktorem plazmy przy $SEI = 0,59 \text{ kWh/Nm}^3$, 1 – benzen, 2 – 1,2-dimetylocyklopentan, 3 – heptan, 4 – metylocykloheksan, 5 – 2-metyloheptan, 6 – toluen, 7 – 1,4-dimetylocykloheksan, 8 – oktan, 9 – etylocykloheksan, 10 – p-ksylen, 11 – styren, 12 – 1,3-dimetylobenzen, 13 – nonan, 14 – propylobenzen, 15 – 1-etylo-3-metylobenzen, 16 – mezytylen, 17 – dekan, 18 – inden, 19 – naftalen



Rysunek 6.37b. Chromatogram dla próbek otrzymanych w drugim etapie badań z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego

Linia czarna – gaz przed reaktorem plazmy, linia zielona – gaz za reaktorem plazmy przy $SEI = 1,14 \text{ kWh/Nm}^3$, linia czerwona – gaz za reaktorem plazmy przy $SEI = 1,44 \text{ kWh/Nm}^3$, 1 – benzen, 2 – 1,2-dimetylocyklopentan, 3 – heptan, 4 – metylocykloheksan, 5 – 2-metyloheptan, 6 – toluen, 7 – 1,4-dimetylocykloheksan, 8 – oktan, 10 – p-ksylen, 11 – styren, 12 – 1,3-dimetylobenzen, 13 – nonan, 14 – propylobenzen, 15 – 1-etylo-3-metylobenzen, 16 – mezytylen, 17 – dekan, 18 – inden, 19 – naftalen, 20 – benzotiofen

Analizując zmiany powierzchni pików na chromatogramach (które są proporcjonalne do stężeń) można zaobserwować, że zdecydowanie większy stopień konwersji osiągnięto dla związków cyklicznych, alifatycznych i podstawionych związków benzenu niż dla samego benzenu. Potwierdzają to również dane zawarte w Tabeli 6.12, które uwidaczniają znacząco wyższy stopień konwersji toluenu niż benzenu. Opierając się na polach powierzchni pików i zakładając i proporcjonalność do stężenia, stopień konwersji nieoznaczonych ilościowo związków (czyli związków cyklicznych, alifatycznych i podstawionych aromatów) można oszacować na następujące wielkości: ok. 40% dla SEI 0,29 kWh/Nm³, 70-80% dla SEI 0,59 kWh/Nm³, ok. 90% dla SEI 1,14 kWh/Nm³ i ok. 95% dla SEI 1,44 kWh/Nm³. Stopnie konwersji otrzymane dla toluenu i benzenu są niższe, ale ich początkowe stężenie było zdecydowanie większe. Jednocześnie, kondycjonowanie gazu z użyciem plazmy mikrofalowej skutkowało również widocznym wzrostem stężenia indenu, naftalenu i acenaftyleny. Generalnie, można stwierdzić, że wzrost SEI skutkowało wzrostem stopnia konwersji większości związków, ale jednocześnie przyczyniał się do wzrostu udziału cięższych składników, jak inden, naftalen i acenaftylen. Należy przy tym zaznaczyć dysproporcję pomiędzy rozkładanymi i powstającymi związkami – spadek zawartości stężenia benzenu i toluenu był o około dwa rzędy większy niż przyrost cięższych związków.

Zaobserwowany wpływ plazmy na udziały poszczególnych składników jest spójny z wynikami i rozważaniami przedstawionymi w części pracy związanej z badaniami laboratoryjnymi (patrz: Punkty 6.3 i 6.4.2). Względnie niski stopień konwersji benzenu związany jest z wysoką stabilnością termiczną tego związku, obecnością lekkich związków organicznych (patrz: Tabela 6.11) oraz możliwością powstawania benzenu w wyniku rozkładu jego podstawionych form. Co więcej, produkty rozkładu benzenu oraz innych aromatów (głównie rodnik fenyłowy) mogą prowadzić do powstawania cięższych związków (patrz: Rysunek 6.12), w tym indenu, naftalenu i acenaftyleny. Jedną z różnic pomiędzy ubocznymi produktami aromatycznymi otrzymanymi w próbach z gazem rzeczywistym, a tymi otrzymanymi w próbach laboratoryjnych z symulowanym gazem, jest brak obecności (w tym pierwszym przypadku) fenyloacetyleny, benzonitrylu i bifenyłu. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przeciwieństwie do indenu, naftalenu i acenaftyleny, udział tych związków ulegał drastycznemu spadkowi w obecności podstawowych składników syngazu (patrz: Rysunek 6.34), które były obecne w gazie rzeczywistym. Dodatkowo, początkowe stężenie aromatów

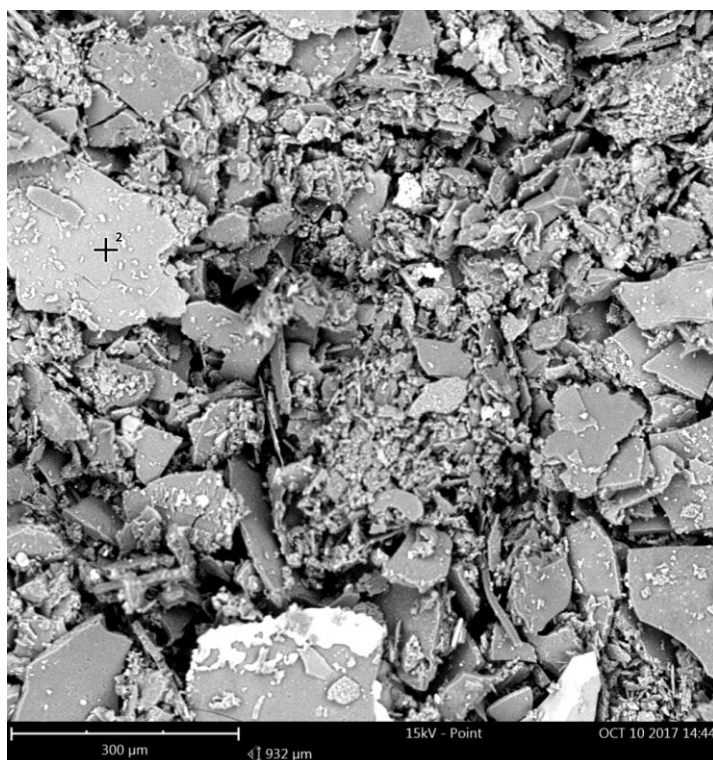
jest znacznie niższe w przypadku prób z gazem rzeczywistym niż w przypadku prób ze sztucznym gazem. Te dwa czynniki mogą wyjaśniać brak fenyloacetyleny, benzonitrylu i bifenyli w analizowanych próbkach. Drugą różnicą wiąże się z względnie dużym udziałem indenu. W przypadku prób ze sztucznym gazem, dominującym składnikiem (spośród indenu, naftalenu i acenaftyleny) był naftalen. W przypadku eksperymentów z rzeczywistym gazem generatorowym to inden wykazuje największe stężenia oraz jego największy przyrost. Fakt ten może wynikać z obecności w gazie podstawionych związków benzenu oraz związków C₃, które mogą sprzyjać powstawaniu indenu [260], a których brak było w przypadku prób ze sztucznym gazem generatorowym.

6.6.3. Porównanie efektywności procesu w próbach ze sztucznym i rzeczywistym gazem generatorowym

Porównując wyniki z prób przeprowadzonych na sztucznym i rzeczywistym gazie generatorowym można dojść również do konkluzji, że w tym drugim przypadku efektywność metody jest widocznie niższa. Przejawia się to nie tylko niższym stopniem konwersji aromatów, ale również mniejszym stopniem przereagowania permanentnych składników, np. CO₂ czy CH₄. Należy przy tym zaznaczyć, że stężenie związków smół jest zdecydowanie mniejsze w przypadku prób z rzeczywistym gazem generatorowym. Sytuacja wydaje się dość oczywista w przypadku niskich wartości *SEI*, ale ma ona również miejsce w przypadku, gdy parametr ten jest zbliżony – 1,44 kWh/Nm³ w próbach z gazem generatorowym oraz 1,66 i 1,25 kWh/Nm³ dla odpowiednio prób „B+ALL” i „40 B+ALL”.

Pogorszenie efektywności reaktora plazmy mikrofalowej może wynikać z paru czynników. Jednym z nich może być osad powstający wewnątrz reaktora. O ile w przypadku prób ze sztucznym gazem dodatek CO₂ i/lub H₂O zapobiegał powstawaniu osadu, o tyle w przypadku eksperymentów z rzeczywistym gazem powstawanie osadu było nieuniknione. Co więcej, osad ten miał inny charakter niż ten powstały w próbach z benzenem. W tym drugim przypadku osad był po prostu sadzą (pochodzącą z rozkładu benzenu i/lub metanu) o amorficznej strukturze, w skład której wchodził C, H i N (patrz: Punkt 6.3.1 i Rysunek 6.18). W próbach z gazem rzeczywistym, zebrany osad miał strukturę krystaliczną, a w jego skład wchodził dodatkowo O, S, Al, Cl oraz Si. Zdjęcie SEM oraz przykładowy skład ziarna osadu przedstawiono na Rysunku 6.38 i w Tabeli 6.13. Co więcej, sadza zebrana w próbach z benzenem dawała się łatwo usunąć z kwarcowej rury reaktora, a w próbach z gazem

generatorowym osad był spieczony i wymagał zeszkrobienia z rury reaktora. Te czynniki wskazują, że osad był mieszką sadzy oraz nieorganicznego pyłu niesionego w gazie generatorowym. W istocie, w trakcie realizacji projektu „Kogeneracyjny układ zgazowywania osadów ściekowych z plazmowym doczyszczeniem gazu” (patrz: Punkt 5.1.3) oznaczano zawartość pyłu w gazie [265], która wynosiła od 1 do 2 g/Nm³. Powstawanie takiego osadu na całej długości rury mogło prowadzić do pochłaniania mikrofal i utrudniało ich transfer do gazu/plazmy.



Rysunek 6.38. Zdjęcie SEM osadu

Tabela 6.13. Analiza składu osadu w punkcie (2) wskazanym na Rysunku 6.38

Liczba atomowa	Symbol	Nazwa	Stęż. atom. %	Stęż. wag. %
6	C	Węgiel	58,51	51,94
7	N	Azot	22,79	23,59
8	O	Tlen	16,53	19,55
16	S	Siarka	0,97	2,29
13	Al	Glin	0,64	1,27
17	Cl	Chlor	0,28	0,74
14	Si	Krzem	0,30	0,62

Kolejny ważny czynnik, który mógł odgrywać duże znaczenie w spadku efektywności procesu, związany był z geometrią reaktora. W przypadku badań laboratoryjnych wykorzystywano reaktor z jednym generatorem mikrofal, który skupiał całą moc w niewielkiej objętości. W przypadku eksperymentów z rzeczywistym gazem, reaktor plazmy wyposażony był w cztery reaktory ulokowane wzdłuż rury reaktora. W efekcie, o ile *SEI* mogło być zbliżone w obu przypadkach, to rzeczywisty rozkład energii był zgoła odmienny. Rozłożenie mocy wzdłuż całego reaktora zamiast w małej objętości na jego początku, mogło skutkować niższą koncentracją reaktywnych cząstek, takich jak H, O i OH, które sprzyjają procesom rozkładu związków organicznych. Co więcej, wspomniane powstawanie osadu mogło skutkować mniejszą absorpcją mikrofal z każdym kolejnym generatorem. Omawiając geometrię reaktora,

warto również zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku prób ze zgazowaniem osadów ściekowych, wzrost strumienia gazu był nieproporcjonalnie większy do wzrostu wymiarów reaktora (w porównaniu z próbami na gazie sztucznym). Objętość reaktora PlazmATON-II wynosiła około 320 cm³, podczas gdy reaktora PlazmaTECH około 1530 cm³ – oznacza to około pięciokrotny wzrost objętości. Jednocześnie, w etapie laboratoryjnym pracowano przy przepływach wynoszących 1,8 lub 2,4 Nm³/h, podczas gdy w próbach ze zgazowaniem przepływ ten wynosił od 9 do 17 Nm³/h. W efekcie, próby z rzeczywistym gazem generatorowym mógł charakteryzować krótszy czas reakcji.

Kolejny czynnik mogący wpływać na spadek efektywności reaktora mógł być powiązany z mniejszą zawartością wodoru w gazie. Jak wykazano w Punktach 6.4.1 i 6.4.2, wodór, a dokładniej jego rodniki (oraz mogące powstać w wyniku jego oddziaływania rodniki OH (R6.51)), miały pozytywny wpływ na wzmocnienie procesów rozkładu, zarówno benzenu jak i metanu. W próbach z gazem rzeczywistym zawartość wodoru jest dwu-/trzykrotnie mniejsze niż w przypadku prób ze sztucznym gazem. Co więcej, utrudniona penetracja mikrofal oraz mniejsze skupienie mocy mikrofal mogło skutkować obniżeniem populacji reaktywnych rodników. W rezultacie, wpływ rodników H mógł być znacząco ograniczony, a co więcej, możliwa jest nawet sytuacja, że obecność cząsteczkowego wodoru utrudniała proces rozkładu (patrz: Punkt 6.4 oraz Równania R6.2 i R6.47).

7. Podsumowanie

W rozdziale tym przedstawiono podsumowanie najważniejszych wniosków wynikających z przeprowadzonych badań. Co więcej, w dalszej części rozdziału, bazując na przedstawionych wnioskach, zaprezentowano rozważania dotyczące potencjału technologii plazmowej oraz jej optymalizacji w kontekście konwersji związków smół. Na koniec przedstawiono plany dalszych badań związanych z tematyką prezentowaną w pracy.

7.1. Podsumowanie wyników

Przeprowadzone w ramach pracy badania pozwoliły na wysunięcie następujących, głównych wniosków:

- Zastosowanie plazmy mikrofalowej umożliwiło osiągnięcie wysoce skutecznej konwersji związków smół, ale skuteczność procesu zależna jest od początkowego stężenia smół, strumienia objętości gazu plazmotwórczego oraz jego składu.

Ostatecznie, w zależności od warunków procesu, stopień konwersji smół wynosił od 30% do około 98%. Wykorzystując sztucznie skomponowany syngaz oraz rzeczywisty gaz generatorowy, przy *SEI* wynoszącym około 1,5-1,6 kWh/Nm³, osiągnięto stopień konwersji wynoszący około 80%. Jednocześnie, bazując na badaniach z wykorzystaniem sztucznego gazu stwierdzono, że przeprowadzony proces był bardzo energochłonny – sprawność energetyczna wyniosła około 4,5 g/kWh (w odniesieniu do ilości przekonwertowanych związków smół).

- Do czynników mających decydujący wpływ na spadek stopnia konwersji smół w reaktorze plazmy mikrofalowej, należała wielkość strumienia gazu oraz obecność metanu. W tym pierwszym przypadku zmniejszenie stopnia konwersji wynikało głównie ze spadku czasu reakcji. W drugim przypadku, dodatek metanu skutkowało wtórnym tworzeniem się benzenu i innych aromatów oraz konkurencyjną dla benzenu interakcją z rodnikami.
- Wysoka temperatura w reaktorze plazmy mikrofalowej sprawiała, że główne ścieżki konwersji modelowych związków smół prowadziły przez rozkład termiczny oraz reakcje z udziałem rodników OH, O i H. Tym samym, obecność w gazie CO₂, H₂O i H₂ sprzyjała zwiększeniu stopnia konwersji związków węglowodorowych (smół i metanu). Znaczenie reaktywnych cząsteczek azotu N₂(A³Σ⁺_u) było zdecydowanie mniejsze niż w przypadku wyładowań plazmowych charakteryzujących się niższymi temperaturami, np. PCP czy DBD.
- Poza redukcją zawartości smół, zastosowanie plazmy mikrofalowej sprzyjało również poprawie składu gazu, związanej ze wzrostem zawartości H₂ i CO przy jednoczesnym spadku udziału CO₂ i CH₄.
- Przeprowadzenie prób z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego wykazało, że istotnym problemem w zastosowaniu technologii plazmy mikrofalowej w kondycjonowaniu gazu generatorowego może być obecność w gazie pyłu pochodzenia nieorganicznego, który odkładany na ściankach reaktora utrudniał transfer mikrofal do gazu/plazmy.

Podsumowując, w odpowiednich warunkach plazma mikrofalowa umożliwia osiągnięcie wysokiego stopnia konwersji związków smół, a decydujący wpływ na ten proces ma wysoka temperatura w reaktorze oraz obecność reaktywnych cząstek powstałych

w plazmie i pochodzących ze składników obecnych w gazie generatorowym. Tym samym potwierdzona została teza pracy.

Dodatkowo, przeprowadzone badania i analiza wyników umożliwiły wystosowanie następujących, pobocznych wniosków:

- Atmosferyczna MWP powstająca w obecności składników gazu generatorowego zapewniała wysoką temperaturę sięgającą 5000-6000 K w jądrze plazmy, co sprzyjało procesom konwersji składników syngazu.
- Analizy OES wykazały możliwość występowania w atmosferycznej MWP wyraźnego odstępstwa od LTE, skutkującego różnicą w T_{vib} i T_{rot} sięgającą od ok. 500 do blisko 4000 K. Dodatek H_2 do plazmy azotowej sprzyjał wzrostowi tej różnicy, co mogło być spowodowane zwiększeniem energii elektronów w wyniku ich rzadszych zderzeń w obecności cząsteczek wodoru.
- Wyznaczenie temperatur (T_{rot} i T_{vib}) na podstawie cząstek OH i CN obarczone może być dużym błędem w związku z dysocjacją OH w wysokiej temperaturze oraz tworzeniem CN w wyniku reakcji chemicznych. Ten ostatni aspekt był szczególnie widoczny w przypadku, gdy w mieszaninie gazowej występowały związki organiczne. W przeprowadzonych próbach, dodatek CH_4 lub C_6H_6 skutkowało zarejestrowaniem wyższej T_{rot} niż T_{vib} , co nie jest zgodne z transferem energii w układach plazmowych.
- Obecność pary wodnej i/lub CO_2 w gazie plazmotwórczym sprzyjała konwersji węglowodorów do CO , CO_2 i H_2 . Obecność CO_2 jednocześnie skutkowało utlenianiem H_2 i powstawaniem NO_x . Brak dwutlenku węgla i pary wodnej skutkowało większym udziałami acetylenu, sadzy, HCN oraz innych węglowodorów alifatycznych typu $\text{C}_2\text{-C}_4$, szczególnie w obecności w gazie CH_4 .
- Obecność wodoru w gazie plazmotwórczym sprzyjała rozkładowi związków węglowodorowych i jednocześnie wpływała na udziały związków powstających w wyniku ich rozkładu.
- Dodatek CO do gazu plazmotwórczego nie wpływał praktycznie na procesy konwersji węglowodorów w plazmie mikrofalowej. Może to potwierdzać znikomą rolę $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma^+_u)$ w tychże procesach. Wynika to z faktu, że CO prowadzi do szybkiego wygaszania $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma^+_u)$ i tym samym powinno skutkować spadkiem stopnia konwersji, gdyby wzbudzone cząsteczki azotu faktycznie odgrywały w nich kluczową rolę.

- Sadza otrzymywana w azotowej, atmosferycznej MWP w wyniku rozkładu związków węglowodorowych zawiera w sobie azot. Może to skutkować powstawaniem HCN we wtórnej strefie plazmy.
- Poza rozkładem związków smół do lżejszych produktów i sadzy, w gazie poprocesowym obecne były również cięższe węglowodory aromatyczne. Związki te powstawały w wyniku wysokotemperaturowej kondensacji pierścieni aromatycznych oraz addycji podstawników. Do produktów tych należały głównie fenyloacetylen, benzonitryl, inden, naftalen, bifenyli i acenaftylen. Ich udział był znacząco mniejszy niż ilość przekonwertowanego modelowego związku smół, a obecność w gazie H_2 , H_2O i CO_2 znacząco hamowała ich powstawanie.
- Wyniki otrzymane wskutek przeprowadzonych badań z wykorzystaniem sztucznego gazu generatorowego były zbliżone do tych otrzymanych na rzeczywistym gazie generatorowym. Jednocześnie, wyniki otrzymane z wykorzystaniem sztucznego gazu generatorowego znacząco różniły się od tych otrzymanych dla prób z samym azotem lub dodatkiem pary wodnej. Pozwala to na ogólne stwierdzenie, że w przypadku badań nad wykorzystaniem technik plazmowych w oczyszczaniu gazu generatorowego bardziej celowe, uzasadnione i wartościowe wydaje się przeprowadzanie badań z wykorzystaniem prostych, sztucznych mieszanek gazu generatorowego niż mieszanin zawierających jedynie azot, argon i parę wodną.

7.2. Potencjał optymalizacyjny i aplikacyjny technologii plazmy mikrofalowej w oczyszczaniu syngazu

Przedstawione w pracy badania miały charakter bardziej naukowy niż aplikacyjny. Nie uwzględniały one praktycznie żadnych zadań mających na celu optymalizację procesu ani wykorzystanie gazu w urządzeniu końcowym. Uzyskane wyniki i zawarta w pracy wiedza powinny stanowić wskazówkę w dalszych badaniach i rozwijaniu technologii plazmy mikrofalowej w kontekście oczyszczania gazu generatorowego. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że wdrożenie tej technologii wymaga jeszcze wielu lat badań i rzeczywistego zapotrzebowania na technologie zgazowania biomasy. Niezależnie od tego, w niniejszym podrozdziale, w oparciu o otrzymane wyniki, przedstawiono wstępne rozważania dotyczące najkorzystniejszego, zdaniem autora, wykorzystania technologii oraz jej optymalizacji.

Gaz generatorowy może być wykorzystywany na drodze dwóch ścieżek technologicznych: w kogeneracji mającej na cel wytworzenie energii cieplnej i elektrycznej lub w produkcji wodoru i syntezie chemicznej.

Otrzymane wyniki sugerują, że zastosowanie reaktora plazmy mikrofalowej powinno umożliwić wykorzystanie syngazu w kogeneracji. Układ taki zazwyczaj wykorzystuje tłokowy silnik spalinowy współpracujący z gazogeneratorem współprądowym. Takie połączenie umożliwi otrzymanie gazu o stosunkowo niskiej zawartości smół (około 1 g/Nm^3 , czyli znacznie mniej niż w przeprowadzanych pomiarach) i dopuszcza względnie wysokie stężenia smół w gazie wprowadzanym do silnika (do 100 mg/Nm^3). Co więcej, w przypadku silnika tłokowego lekkie związki aromatyczne takie jak benzen czy toluen nie stanowią problemu, gdyż nie kondensują i są spalane w silniku [16]. W tym kontekście należy zaznaczyć, że przeprowadzone badania wykazały, że rozkład 1-metylnaftalenu (przy stężeniu wynoszącym 2 g/Nm^3 i w obecności toluenu) w plazmie mikrofalowej sprzyjał powstawaniu benzenu, a końcowa zawartość cięższych aromatów (metylnaftalen, naftalen, acenaftylen) nie przekraczała około 50 mg/Nm^3 . Wyniki te dotyczyły plazmy azotowej, ale jak pokazano w próbach ze sztucznym gazem generatorowym, obecność podstawowych składników syngazu skutkowała jeszcze mniejszymi udziałami aromatycznych produktów ubocznych niż w przypadku prób z samym azotem. Co więcej, zastosowanie gazogeneratora współprądowego umożliwi osiągnięcie gazu o lepszym składzie niż użyty w badaniach, tj. zawierającego więcej wodoru i mniej metanu [77]. Zarówno większa zawartość wodoru jak i mniejsza metanu powinny umożliwić osiągnięcie wysokiego stopnia konwersji. Niezależnie od tych argumentów, bezsprzecznym pozostaje fakt, że proces taki byłby bardzo kosztowny. W istocie, przy założeniu takich warunków przepływu ($1,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$) i mocy zasilania (3 kW) jak w przeprowadzonych badaniach oraz optymistycznej wartości opałowej gazu wynoszącej $4,5 \text{ MJ/Nm}^3$ i sprawności silnika wynoszącej 40%, ilość generowanej energii elektrycznej wynosiłaby 0,9 kW i tym samym byłaby ponad trzykrotnie mniejsza niż wymagana moc zasilania. Taki bilans, nawet przy założeniu znaczącej optymalizacji procesu, praktycznie wyklucza zastosowanie techniki plazmy mikrofalowej w kogeneracyjnym układzie wykorzystanie syngazu. Co więcej, istnieją już funkcjonujące instalacje, które umożliwiają uzyskanie odpowiedniego stopnia czystości prostszymi technikami [59,62,220], a samo wykorzystanie gazu w silniku spalinowym wymaga jego

schłodzenia, co prowadziłoby do jeszcze większych strat związanych z wysoką temperaturą gazu po procesie plazmowego oczyszczania. Pewną alternatywą mogłoby być wykorzystanie wysokotemperaturowych ogniw paliwowych typu SOFC lub MCFC (ang. *Molten Carbonate Fuel Cell*). Charakteryzują się one wyższą sprawnością niż silniki spalinowe, a jednocześnie wymagają czystszej gazu, ze względu na możliwość powstawania na anodzie ogniwa depozytu węgla [16,266]. Co więcej, wysokotemperaturowy charakter pracy ogniw typu SOFC lub MCFC umożliwiłby zagospodarowanie ciepła odpadowego z reaktora plazmy.

Drugą ścieżką wykorzystania gazu generatorowego jest produkcja wodoru i synteza chemiczna. W istocie rzeczy, przeważająca ilość syngazu wykorzystywana jest właśnie w tych procesach, a duży wpływ na to ma cena otrzymanych produktów, która sprawia, że proces taki jest bardziej opłacalny niż produkcja energii cieplnej czy elektrycznej (patrz: Punkt 2.1). Warto również zaznaczyć, że produkcja energii cieplnej i elektrycznej może odbywać się na wiele sposobów uwzględniających energetykę odnawialną, podczas gdy produkcja wodoru czy syngazu, zwłaszcza w skali przemysłowej, praktycznie zawsze wymaga zużycia paliw kopalnianych. W takim kontekście, zastosowanie plazmy mikrofalowej do oczyszczania syngazu z biomasy na cele produkcji chemicznej wydaje się bardziej uzasadnione niż jego aplikacja w kogeneracji. Takie połączenie wiąże się jeszcze z paroma warunkami, które zdają się sprzyjać zastosowaniu technologii plazmy mikrofalowej. Po pierwsze, wykorzystanie syngazu czy produkcja wodoru wymagają głębokiego oczyszczenia gazu i to nie tylko z ciężkich aromatów, ale praktycznie ze wszystkich węglowodorów. Wynika to z faktu, że związki te mogą tworzyć depozyt węglowy na katalizatorach używanych w procesach produkcji wodoru oraz wysycić złoża ab- i adsorpcyjne używane do usuwania CO₂ i H₂S [267]. Tym samym, wysoka skuteczność plazmy mikrofalowej oraz redukcja zawartości również lżejszych związków takich jak, np. benzen czy metan, może być uzasadniona i usprawiedliwiać wysokie koszty eksploatacyjne. Po drugie, procesy syntezy chemicznej i produkcji wodoru to praktycznie zawsze procesy katalityczne wymagające temperatur rzędu 250-400 °C. Takie warunki umożliwiłyby zagospodarowanie wysokotemperaturowego ciepła odpadowego z reaktora plazmy mikrofalowej. Co więcej, wykorzystanie syngazu w celach syntezowych wymaga dążenia do maksymalizacji udziału w gazie CO i H₂. Takim wymogom sprzyja prowadzenie zgazowania w maksymalnie wysokiej temperaturze oraz zgazowanie z wykorzystaniem tlenu. Jednocześnie, tak prowadzony proces

minimalizowałyby wiele niedogodności związanych z plazmowym oczyszczaniem gazu, które wykazano w tej pracy. Wiązałoby się to między innymi z małą zawartością smół oraz metanu, co znacząco poprawiłoby wydajność procesu konwersji związków węglowodorowych w MWP. Znikoma zawartość azotu zapobiegałaby powstawaniu niepożądanych związków typu HCN czy NO_x . Natomiast wysoki udział wodoru powinien dodatkowo sprzyjać konwersji węglowodorów.

Niezależnie od układu, w jakim mógłby pracować reaktor plazmy mikrofalowej oraz od końcowego wykorzystania oczyszczonego syngazu, wyniki badań wskazują na wyraźną potrzebę optymalizacji procesu. Badania przedstawione w tej pracy wykazały, że duża moc zasilania generatorów mikrofal przy jednoczesnym niewielkim przepływie gazu plazmotwórczego skutkowały wysoką *SEI* oraz niską sprawnością energetyczną. Co więcej, w niektórych przypadkach osiągnęto niezadowalający poziom końcowego stężenia związków aromatycznych. Należy mieć jednak na uwadze, że badania nie skupiały się na optymalizacji procesu. Poniżej przedstawiono rozwiązania, które mogłyby przyczynić się do poprawy wydajności procesu:

- Optymalizacja geometrii reaktora. Jak wykazały badania, wzrost strumienia gazu plazmotwórczego nie wpływał znacząco na temperatury panujące w plazmie czy też w reaktorze (przynajmniej w przypadku plazmy azotowej), ale obniżał wydajność procesu poprzez skrócenie czasu reakcji. Tym samym, wydaje się, że zwiększenie średnicy reaktora, jego wydłużenie, czy też zwiększenie stopnia zawirowania, np. poprzez zastosowanie większej ilości wlotów, powinno zwiększyć wydajność procesu poprzez wydłużenie czasu reakcji. Należy przy tym zaznaczyć, że wydłużenie reaktora ma tylko sens przy zachowaniu odpowiednio wysokiej temperatury, a zwiększanie średnicy będzie ograniczone zapewnieniem odpowiednich warunków do zainicjowania plazmy.
- Optymalizacja mocy generatora mikrofal. W przeprowadzonych badaniach dysponowano tylko generatorami o stałej mocy. Tym samym, regulacja *SEI* ograniczona była do zmiany strumienia gazu, co wiąże się z jednoczesną zmianą czasu reakcji. Dużo bardziej wydajna powinna być regulacja mocą generatora mikrofal, co umożliwiają odpowiednie zasilacze. W istocie rzeczy, w pracy R.M. Rodrigo i innych [156], poświęconej wykorzystaniu plazmy mikrofalowej w usuwaniu symulowanej

mieszaniny smół, wykazano, że o ile zainicjowanie plazmy wymagało mocy 3000 W, to dalsze podtrzymanie plazmy już tylko 1000 W.

- Wykorzystanie sprawniejszych generatorów mikrofal. Typowa sprawność generatorów mikrofal o częstotliwości 2,45 GHz wynosi około 60%. Producenci wskazują [268], że generatory o częstotliwości 915 MHz, które zazwyczaj charakteryzuje również większa moc, osiągają sprawność na poziomie 85%.
- Wzrost temperatury wlotowej gazu. W badaniach przeprowadzonych w pracy wykorzystywano gaz o temperaturze otoczenia lub podgrzany do temperatur 120 lub 230 °C. W praktyce, gaz wprowadzany do reaktora plazmy mikrofalowej mógłby mieć znacznie wyższą temperaturę, sięgającą np. 700 °C. Zastosowanie gazu o wyższej temperaturze powinno umożliwić zastosowanie mniejszej mocy mikrofal.
- Izolacja reaktora. Reaktor wykorzystywany w badaniach nie tylko nie był izolowany termicznie, ale był dodatkowo chłodzony z wykorzystaniem wentylatorów i płaszczy wodnych. Brak izolacji oraz zastosowanie kwarcowej rury umożliwiało obserwację tego, co dzieło się wewnątrz reaktora. Wydają się możliwe by zoptymalizować ten proces, tak by zapewnić jak najmniejsze straty ciepła, a jednocześnie zapobiec uszkodzeniu rury reaktora. Takie podejście mogłoby mieć ogromne znaczenie, gdyby zamiast rury kwarcowej zastosować reaktor ceramiczny. Odpowiednio przygotowana ceramika zapewnia przepuszczenia mikrofal oraz wytrzymałość na temperatury do 2000 °C [269]. Wzrost temperatur wiązałby się z krótszym czasem przebywania gazu w reaktorze, ale wydają się, że wzrost szybkości reakcji (patrz: Punkt 2.4.1, Metody termiczne) miałby większe znaczenie. Izolacja reaktora i zapewnienie wyższych temperatur umożliwiłoby też wydłużenie reaktora.
- Zastosowanie katalizatora. Badania nad wykorzystaniem hybrydowego układu plazma-katalizator są tematem coraz częstszych prac naukowych [154,155] świadczących o znaczącym wzroście wydajności procesu przy zastosowaniu takiego połączenia. Plazma mikrofalowa współpracująca ze złożem katalizatora zapewniałaby wysoką temperaturę oraz mogłaby przyczynić się do zniwelowania problemu dezaktywacji katalizatora sadzą. Istotnie, badania laboratoryjne wykazały brak sadzy w mieszkankach zawierających CO₂ i H₂O. Z drugiej strony, próby z gazem rzeczywistym wskazywały na

istotny problem związany powstawaniem osadu zawierającego sadzę i związki nieorganiczne, który mógłby wpływać na strukturę katalizatora.

7.3. Dalsze prace

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy pozwoliły na wyciągnięcie wielu wniosków, które mogą być pomocne w zrozumieniu zjawisk zachodzących w plazmie mikrofalowej w atmosferze gazu generatorowego. Pomimo przeprowadzenia eksperymentów z wykorzystaniem sztucznego i rzeczywistego gazu generatorowego, pozostało wiele zagadnień, których ta praca nie obejmowała swoim zakresem, a które mogą mieć duże znaczenie w procesie wykorzystania plazmy mikrofalowej w kondycjonowaniu gazu generatorowego.

Jednym z takich zagadnień, choć zaznaczonym w tej pracy to wymagającym znaczącego rozwinięcia, jest zagadnienie cząstek stałych obecnych w gazie i mających wpływ na prace reaktora plazmy. W badaniach przeprowadzonych na gazie rzeczywistym wykorzystywano gaz powstały ze zgazowania osadów ściekowych, które charakteryzowały się dużą zawartością popiołu (około 30-35% w przeliczeniu na suchą masę [270]), w skład którego wchodziło między innymi żelazo fosfor i krzem. Biomasa pochodzenia roślinnego charakteryzuje się zawartością popiołu na poziomie od 0,1% (dla drewna) do 15% (dla odpadów rolnych) [12], a podstawowymi składnikami jest między innymi potas i wapń, których temperatura wrzenia jest znacznie niższa niż krzemu czy żelaza [271,272]. Wydaje się więc, że w przypadku zgazowania biomasy pochodzenia roślinnego zawartość części nieorganicznej niesionej w gazie może mieć mniejszy lub inny wpływ na prace reaktora plazmy mikrofalowej.

Istotnym zagadnieniem wartym przebadania jest również analiza wydajności układu plazma mikrofalowa-katalizator. Badania takie powinny uwzględniać dobór katalizatora, skuteczność katalizatora w różnych temperaturach panujących w reaktorze plazmy, wpływ temperatury na zmiany struktury katalizatora, oddziaływanie lotnego popiołu na katalizator, czy też wpływ permanentnych składników syngazu na aktywność katalizatora.

W kontekście wykorzystania katalizatora istotna wydaje się też kwestia przemian, jakim w plazmie mikrofalowej podlegają związki siarki (głównie H_2S) i azotu (głównie NH_3), które są obecne w gazie generatorowym, a nie były uwzględnione w badaniach wykonanych w ramach pracy doktorskiej. Związki te znane są, jako trucizny katalizatorów [273,274].

Uwaga powinna również zostać poświęcona procesom optymalizującym wydajność reaktora MWP, które zostały omówione we wcześniejszym podrozdziale. W tym zakresie należałoby również uwzględnić prace z wykorzystaniem bogatszego gazu, zawierającego między innymi większe ilości H_2 . Należy jednak zwrócić uwagę, że zmiana składu gazu w porównaniu z tym testowanym w pracy, może przekładać się na zmianę stabilności pracy reaktora. Jak zaznaczono w Punkcie 3.2, azot podlega jonizacji pośredniej i jest ważnym źródłem elektronów w atmosferycznej MWP. Spadek jego udziału może utrudniać podtrzymanie wyładowania i w konsekwencji wymagać większej mocy mikrofal. Zagadnienie

Bibliografia

- [1] H.A.M. Knoef, *History of biomass gasification*, w: Handbook Biomass Gasification, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2005.
- [2] S. Searle, C. Malins, *A reassessment of global bioenergy potential in 2050*, GCB Bioenergy. 7 (2015) 328–336. doi:10.1111/gcbb.12141.
- [3] C. Higman, M. van der Burgt, *Introduction*, w: Gasification, wydanie drugie, Gulf Professional Publishing, 2008.
- [4] H.A.M. Knoef, *Introduction*, w: Handbook Biomass Gasification, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2005.
- [5] Gasification & Syngas Technologie Council: The Gasification Industry, <http://www.gasification-syngas.org/resources/the-gasification-industry/>, (31.07.2017).
- [6] B. Cañete, C.E. Gigola, N.B. Brignole, *Synthesis Gas Processes for Methanol Production via CH₄ Reforming with CO₂, H₂O, and O₂*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 53 (2014) 7103–7112. doi:10.1021/ie404425e.
- [7] A. Steynberg, *Introduction to Fischer-Tropsch technology*, w: Fischer-Tropsch Technology, pod redakcją A. Steynberg, M. Dry, Elsevier Science, 2004.
- [8] J. Rezaian, N.P. Cheremisinoff, *Principles of gasification*, w: Gasification Technology A Primer for Engineers and Scientists, CRC Press, 2005.
- [9] C. Higman, M. van der Burgt, *Feedstocks and feedstock characteristics*, w: Gasification, wydanie drugie, Gulf Professional Publishing, 2008.
- [10] J. Rezaian, N.P. Cheremisinoff, *Coal gasification technologies*, w: Gasification Technology A Primer for Engineers and Scientists, CRC Press, 2005.
- [11] C. Higman, M. van der Burgt, *Gasification processes*, w: Gasification, wydanie drugie, Gulf Professional Publishing, 2008.
- [12] H.A.M. Knoef, *Practical aspects of biomass gasification*, w: Handbook Biomass Gasification, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2005.
- [13] P. Basu, *Biomass characteristics*, w: Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Academic Press, 2010.
- [14] A.F. Kirkels, G.P.J. Verbong, *Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15 (2011) 471–481. doi:10.1016/j.rser.2010.09.046.
- [15] P. Basu, *Introduction*, w: Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Academic Press, 2010.
- [16] T. A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou, Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion, raport, National Renewable Energy Laboratory, Golden (Colorado), 1998. doi:10.2172/3726.
- [17] H.A.M. Knoef, *A review of syngas cleaning technologies*, w: Handbook Biomass Gasification, wydanie drugie, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2012.
- [18] V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z. Memon, N. Shah, E. Anthony, P. Fennell, *An overview of advances in biomass gasification*, Energy & Environmental Science. 9 (2016) 2939–2977. doi:10.1039/C6EE00935B.
- [19] S. Anis, Z.A. Zainal, *Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15 (2011) 2355–2377. doi:10.1016/j.rser.2011.02.018.

- [20] D.H. Lee, K.T. Kim, Y.H. Song, W.S. Kang, S. Jo, *Mapping plasma chemistry in hydrocarbon fuel processing processes*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 33 (2013) 249–269. doi:10.1007/s11090-012-9407-7.
- [21] S.A. Nair, K. Yan, A.J.M. Pemen, G.J.J. Winands, F.M. van Gompel, H.E.M. van Leuken, E.J.M. van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg, *A high-temperature pulsed corona plasma system for fuel gas cleaning*, Journal of Electrostatics. 61 (2004) 117–127. doi:10.1016/j.elstat.2004.02.002.
- [22] S.A. Nair, A.J.M. Pemen, K. Yan, F.M. Van Gompel, H.E.M. Van Leuken, E.J.M. Van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg, *Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges*, Fuel Processing Technology, 84 (2003) 161–173. doi:10.1016/S0378-3820(03)00053-5.
- [23] L. Yu, X. Li, X. Tu, Y. Wang, S. Lu, J. Yan, *Decomposition of naphthalene by dc gliding arc gas discharge*, Journal of Physical Chemistry A. 114 (2010) 360–368. doi:10.1021/jp905082s.
- [24] Y.N. Chun, S.C. Kim, K. Yoshikawa, *Decomposition of benzene as a surrogate tar in a gliding arc plasma*, Environmental Progress and Sustainable Energy. 32 (2013) 837–845. doi:10.1002/ep.11663.
- [25] S. Liu, D. Mei, L. Wang, X. Tu, *Steam reforming of toluene as biomass tar model compound in a gliding arc discharge reactor*, Chemical Engineering Journal. 307 (2017) 793–802. doi:10.1016/j.cej.2016.08.005.
- [26] J. Mizeraczyk, M. Jasiński, H. Nowakowska, M. Dors, *Studies of atmospheric-pressure microwave plasmas used for gas processing*, Nukleonika. 57 (2011) 241–247.
- [27] G.J. van Rooij, D.C.M. van den Bekerom, N. den Harder, T. Minea, G. Berden, W.A. Bongers, R. Engeln, M.F. Graswinckel, E. Zoethout, M.C.M. van de Sanden, *Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation*, Faraday Discussions. 183 (2015) 233–248. doi:10.1039/C5FD00045A.
- [28] A. Molino, S. Chianese, D. Musmarra, *Biomass gasification technology: The state of the art overview*, Journal of Energy Chemistry. 25 (2016) 10–25. doi:10.1016/j.jechem.2015.11.005.
- [29] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, S. Chewathanakup, H. Mahaudom, *Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel*, Journal of Power Sources. 161 (2006) 308–322. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.080.
- [30] Z.R. Xu, J.L. Luo, K.T. Chuang, *The study of Au/MoS₂ anode catalyst for solid oxide fuel cell (SOFC) using H₂S-containing syngas fuel*, Journal of Power Sources. 188 (2009) 458–462. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.008.
- [31] S. Heidenreich, P.U. Foscolo, *New concepts in biomass gasification*, Progress in Energy and Combustion Science. 46 (2015) 72–95. doi:10.1016/j.pecs.2014.06.002.
- [32] W. Kordylewski, *Zgazowanie paliw stałych*, w: Splanie i paliwa, wydanie piąte, pod redakcją W. Kordylewski, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [33] C. Higman, M. van der Burgt, *The thermodynamics of gasification*, w: Gasification, wydanie drugie, Gulf Professional Publishing, 2008.
- [34] A.J. Grootjes, G. Aranda, C.M. Van Der Meijden, A. Van Der Drift, B.J. Vreugdenhil, *Gasification of low rank coal*, raport, Energy Research Center of The Netherlands, Patten, 2015.
- [35] S.C. Bhattacharya, *Biomass gasification in Asia*, w: Handbook Biomass Gasification, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2005.

- [36] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 lutego 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii. Dz.U. 2010 nr 34 poz. 182.
- [37] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. Nr 112, poz. 1206.
- [38] K. Maniatis, *Progress in Biomass Gasification: An Overview*, w: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, pod redakcją A. V. Bridgwater, Blackwell Science Ltd, 2008. doi:10.1002/9780470694954.ch1.
- [39] O. Mamięcińska, G. Wielgosiński, A. Targaszewska, *Oddziaływanie emisji zanieczyszczeń ze spalarni odpadów*, *Nowa Energia*. 55 (2017) 17–21.
- [40] Council of the European Communities (1991). Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EEC). *Official Journal of the European Communities*, No. L 135/40-52, 1991.
- [41] A. Kelessidis, A.S. Stasinakis, *Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries*, *Waste Management*. 32 (2012) 1186–1195. doi:10.1016/j.wasman.2012.01.012.
- [42] T.P. Thomsen, Z. Sárossy, B. Gøbel, P. Stoholm, J. Ahrenfeldt, F.J. Frandsen, U.B. Henriksen, *Low temperature circulating fluidized bed gasification and co-gasification of municipal sewage sludge. Part 1: Process performance and gas product characterization*, *Waste Management*. 66 (2017) 123–133. doi:10.1016/j.wasman.2017.04.028.
- [43] N. Gil-Lalaguna, J.L. Sánchez, M.B. Murillo, M. Atienza-Martínez, G. Gea, *Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char*, *Energy*. 76 (2014) 652–662. doi:10.1016/j.energy.2014.08.061.
- [44] Ochrona Środowiska 2016, raport, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2016.
- [45] J.W. Judex, M. Gaiffi, H.C. Burgbacher, *Gasification of dried sewage sludge: Status of the demonstration and the pilot plant*, *Waste Management*. 32 (2012) 719–723. doi:10.1016/j.wasman.2011.12.023.
- [46] P. Manara, A. Zabaniotou, *Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion - A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 2566–2582. doi:10.1016/j.rser.2012.01.074.
- [47] S. You, W. Wang, Y. Dai, Y.W. Tong, C.H. Wang, *Comparison of the co-gasification of sewage sludge and food wastes and cost-benefit analysis of gasification- and incineration-based waste treatment schemes*, *Bioresource Technology*. 218 (2016) 595–605. doi:10.1016/j.biortech.2016.07.017.
- [48] Council of the European Communities (1999). Dyrektywa Rady z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów (1999/31/WE). *Official Journal of the European Communities*, No. L 182/11-19, 1999.
- [49] Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022. M.P. 2016 poz. 784.
- [50] Council of the European Communities (1986). Dyrektywa Rady z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie (86/278/EWG). *Official Journal of the European*

- Communities, No. L 181/6, 1986.
- [51] S. Werle, R.K. Wilk, *A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective*, *Renewable Energy*. 35 (2010) 1914–1919. doi:10.1016/j.renene.2010.01.019.
- [52] H. Tian, J. Gao, L. Lu, D. Zhao, K. Cheng, P. Qiu, *Temporal Trends and Spatial Variation Characteristics of Hazardous Air Pollutant Emission Inventory from Municipal Solid Waste Incineration in China*, *Environmental Science & Technology*. 46 (2012) 10364–10371. doi:10.1021/es302343s.
- [53] H.A.M. Knoef, *Handbook Biomass Gasification*, wydanie drugie, BTG biomass technology group, 2012.
- [54] H.A.M. Knoef, *Handbook Biomass Gasification*, BTG biomass technology group, 2005.
- [55] S. Werle, *Gasification of a Dried Sewage Sludge in a Laboratory Scale Fixed Bed Reactor*, *Physics Procedia*. 66 (2015) 253–256. doi:10.1016/j.egypro.2015.02.046.
- [56] Y.K. Choi, T.Y. Mun, M.H. Cho, J.S. Kim, *Gasification of dried sewage sludge in a newly developed three-stage gasifier: Effect of each reactor temperature on the producer gas composition and impurity removal*, *Energy*. 114 (2016) 121–128. doi:10.1016/j.energy.2016.07.166.
- [57] Ivesteko: Technologia, <http://investeko.pl/technologia/> (8.08.2017).
- [58] Nowatorska instalacja do produkcji energii z odpadów w Świętochłowicach, http://energetyka.wnp.pl/nowatorska-instalacja-do-produkcji-energii-z-odpadow-w-swietochlowicach,270511_1_0_0.html (8.08.2017).
- [59] H.A.M. Knoef, Success stories, w: *Handbook Biomass Gasification*, wydanie drugie, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2012.
- [60] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. Van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine*, *Renewable Energy*. 30 (2005) 565–587. doi:10.1016/j.renene.2004.07.014.
- [61] P. Basu, *Tar production and destruction*, w: *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*, Academic Press, 2010.
- [62] M.L. Valderrama Rios, A.M. González, E.E.S. Lora, O.A. Almazán del Olmo, *Reduction of tar generated during biomass gasification: A review*, *Biomass and Bioenergy*. 108 (2018) 345–370. doi:10.1016/j.biombioe.2017.12.002.
- [63] Y. Qin, A. Campen, T. Wiltowski, J. Feng, W. Li, *The influence of different chemical compositions in biomass on gasification tar formation*, *Biomass and Bioenergy*. 83 (2015) 77–84. doi:10.1016/j.biombioe.2015.09.001.
- [64] Z. Abu El-Rub, E. Bramer, G. Brem, *Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45 (2004) 75–80. doi:10.1021/ie0498403.
- [65] P.J. Woolcock, R.C. Brown, *A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas*, *Biomass and Bioenergy*. 52 (2013) 54–84. doi:10.1016/j.biombioe.2013.02.036.
- [66] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*, *Biomass and Bioenergy*. 24 (2002) 125–140. doi:10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [67] C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, *Tar formation under different biomass gasification conditions*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 29 (1994) 169–181. doi:10.1016/0165-2370(94)00796-9.
- [68] Q. Yu, C. Brage, G. Chen, K. Sjöström, *Temperature impact on the formation of tar*

- from biomass pyrolysis in a free-fall reactor*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 40–41 (1997) 481–489. doi:10.1016/S0165-2370(97)00017-X.
- [69] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström, *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal*, Biomass and Bioenergy. 18 (2000) 87–91. doi:10.1016/S0961-9534(99)00069-0.
- [70] I. Narváez, A. Orío, M.P. Aznar, J. Corella, *Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 35 (1996) 2110–2120. doi:10.1021/ie9507540.
- [71] R.A. Knight, *Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass*, Biomass and Bioenergy. 18 (2000) 67–77. doi:10.1016/S0961-9534(99)00070-7.
- [72] T. Phuphuakrat, N. Nipattummakul, T. Namioka, S. Kerdsuwan, K. Yoshikawa, *Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge*, Fuel. 89 (2010) 2278–2284. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.015.
- [73] I. Aigner, U. Wolfesberger, H. Hofbauer, *Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification and low temperature pyrolysis of straw and wood— influence of temperature*, Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology, Wiedeń, Austria. (2009). http://publik.tuwien.ac.at/files/PubDat_177839.pdf.
- [74] J. Herguido, J. Corella, J. Gonzalez-Saiz, V. Der Beek, W. Lengton, A. Abbreviations, L. Cited, *Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed at a Small Pilot Scale . Effect of the Type of Feedstock*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 31 (1992) 1274–1282. doi:10.1021/ie00005a006.
- [75] M. Mayerhofer, P. Mitsakis, X. Meng, W. De Jong, H. Spliethoff, M. Gaderer, *Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification*, Fuel. 99 (2012) 204–209. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.022.
- [76] J.J. Hernández, R. Ballesteros, G. Aranda, *Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions*, Energy. 50 (2013) 333–342. doi:10.1016/j.energy.2012.12.005.
- [77] N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, K. Bouziane, *Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas*, Energy Procedia. 36 (2013) 596–606. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.068.
- [78] G. Karlsson, C. Ekstrom, L. Liinaki, *The development of a biomass IGCC process for power and heat production*, w: Biomass for energy, environment, agriculture and industry: proceedings of the 8th European Biomass Conference, pod redakcją P. Chartier, Pergamon, 1995.
- [79] J. Corella, J. Herguido, J. Gonzalez-Saiz, J. Alday, J. Rodriguez-Trujillo, *Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst*, w: Research in Thermochemical Biomass Conversion, pod redakcją A.V. Bridgwater, Elsevier, 1988.
- [80] C.A. Jordan, G. Akay, *Effect of CaO on tar production and dew point depression during gasification of fuel cane bagasse in a novel downdraft gasifier*, Fuel Processing Technology. 106 (2013) 654–660. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.061.
- [81] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles*, Biomass and Bioenergy. 19 (2000) 187–197. doi:10.1016/S0961-9534(00)00031-3.

- [82] C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, *In-Bed Catalytic Tar Reduction in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43 (2004) 1634–1640. doi:10.1021/ie030742b.
- [83] E.G. Baker, L.K. Mudge, M.D. Brown, *Methanol and ammonia from biomass*, *Chemical Engineering Progress*. 80 (1984) 43–46.
- [84] D.C. Elliott, E.G. Baker, *The effect of catalysis on wood-gasification tar composition*, *Biomass*. 9 (1986) 195–203. doi:10.1016/0144-4565(86)90089-2.
- [85] K.S. Seshadri, A. Shamsi, *Effects of temperature, pressure, and carrier gas on the cracking of coal tar over a char-dolomite mixture and calcined dolomite in a fixed-bed reactor*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37 (1998) 3830–3837. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie980190a>.
- [86] Y.G. Pan, X. Roca, E. Velo, L. Puigjaner, *Removal of tar by secondary air in fluidised bed gasification of residual biomass and coal*, *Fuel*. 78 (1999) 1703–1709. doi:10.1016/S0016-2361(99)00118-0.
- [87] T. Bui, R. Loof, S.C. Bhattacharya, *Multi-stage reactor for thermal gasification of wood*, *Energy*. 19 (1994) 397–404. doi:10.1016/0360-5442(94)90118-X.
- [88] P. Brandt, E. Larsen, U. Henriksen, *High tar reduction in a two-stage gasifier*, *Energy and Fuels*. 14 (2000) 816–819. doi:10.1021/ef990182m.
- [89] H. Susanto, A.A.C.M. Beenackers, *A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas*, *Fuel*. 75 (1996) 1339–1347. doi:10.1016/0016-2361(96)00083-X.
- [90] M. Wnukowski, *Methods used in tar removal from biomass gasification gas – a review*, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 18 (2016) 17–34. <http://awmep.org>.
- [91] P. Hasler, T. Nussbaumer, *Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification*, *Biomass and Bioenergy*. 16 (1999) 385–395. doi:10.1016/S0961-9534(99)00018-5.
- [92] M. Asadullah, *Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40 (2014) 118–132. doi:10.1016/j.rser.2014.07.132.
- [93] H. Boerrigter, S.V.B. van Paasen, P.C. a Bergman, J.W. Könemann, R. Emmen, A. Wijnands, *“Olga” Tar Removal Technology*, raport, Energy Research Center of The Netherlands, 2005.
- [94] P. Bergman, S. van Paasen, H. Boerrigter, *The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas*, w: *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, pod redakcją A.V. Bridgwater, CPL Press, 2002.
- [95] M. Ma, M. Müller, *Investigation of various catalysts for partial oxidation of tar from biomass gasification*, *Applied Catalysis A: General*. 493 (2015) 121–128. doi:10.1016/j.apcata.2015.01.012.
- [96] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass*, *Bioresource Technology*. 178 (2015) 53–64. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.010.
- [97] S. Nakamura, S. Kitano, K. Yoshikawa, *Biomass gasification process with the tar removal technologies utilizing bio-oil scrubber and char bed*, *Applied Energy*. 170 (2016) 186–192. doi:10.1016/j.apenergy.2016.02.113.
- [98] Z. Chen, H. Chen, Y. Zhu, Q. Cui, L. Wan, R. Cheng, *Experimental Performance of Tar Removal by a Quench Coupled with Adsorption Technology*, *Energy Procedia*. 105 (2017) 576–582. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.359.

- [99] Y. Zhou, W. Wang, J. Sun, L. Fu, Z. Song, X. Zhao, Y. Mao, *Microwave-induced electrical discharge of metal strips for the degradation of biomass tar*, *Energy*. 126 (2017) 42–52. doi:10.1016/j.energy.2017.03.008.
- [100] N. Tippayawong, P. Inthasan, *Investigation of Light Tar Cracking in a Gliding Arc Plasma System*, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 8 (2010).
- [101] P. Brandt, U.R. Henriksen, *Decomposition of Tar in Gas From Updraft Gasifier By Thermal Cracking*, w: *Proceedings of 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, Seville (Spain), 2000.
- [102] A. Jess, *Catalytic upgrading of tarry fuel gases: A kinetic study with model components*, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 35 (1996) 487–494. doi:10.1016/S0255-2701(96)04160-8.
- [103] J. Fjellerup, B. Gøbel, J. Ahrenfeldt, U. Henriksen, *Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification*, raport, Technical University of Denmark, 2005.
- [104] Y. Shen, K. Yoshikawa, *Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis - A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21 (2013) 371–392. doi:10.1016/j.rser.2012.12.062.
- [105] R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer, *Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas*, *Energy Conversion Management*. 45 (2004) 995–1014. doi:10.1016/j.enconman.2003.08.016.
- [106] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, D. Montané, *Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation*, *Fuel Processing Technology*. 74 (2001) 19–31. doi:10.1016/S0378-3820(01)00214-4.
- [107] T. Wang, J. Chang, X. Cui, Q. Zhang, Y. Fu, *Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel-magnesium solid solution catalysts*, *Fuel Processing Technology*. 87 (2006) 421–428. doi:10.1016/j.fuproc.2005.10.006.
- [108] H. Liu, T. Chen, X. Zhang, J. Li, D. Chang, L. Song, *Effect of additives on catalytic cracking of biomass gasification tar over nickel-based catalyst*, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. 31 (2010) 409–414. doi:10.1016/S1872-2067(09)60061-9.
- [109] K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kunimori, *Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor*, *Catalysis Today*. 89 (2004) 389–403. doi:10.1016/j.cattod.2004.01.002.
- [110] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, *Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts*, *Fuel*. 87 (2008) 451–459. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.021.
- [111] G. Duman, T. Watanabe, M.A. Uddin, J. Yanik, *Steam gasification of safflower seed cake and catalytic tar decomposition over ceria modified iron oxide catalysts*, *Fuel Processing Technology*. 126 (2014) 276–283. doi:10.1016/j.fuproc.2014.04.035.
- [112] J. Yanik, S. Ebale, A. Kruse, M. Saglam, M. Yüksel, *Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst*, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 4520–4526. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.06.024.
- [113] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, J. Wang, *Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst*, *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 942–950. doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.015.
- [114] Y.R. Xie, L.H. Shen, J. Xiao, D.X. Xie, J. Zhu, *Influences of additives on steam gasification of biomass. 1. pyrolysis procedure*, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 5199–5205.

- doi:10.1021/ef900459j.
- [115] Z. Xiaodong, *The mechanism of tar cracking by catalyst and the gasification of biomass*, praca doktorska, Uniwersytet Zhejiang (Chiny), 2003.
- [116] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization*, Applied Catalysis A: General. 294 (2005) 68–79. doi:10.1016/j.apcata.2005.07.044.
- [117] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, *Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 58 (2016) 450–461. doi:10.1016/j.rser.2015.12.316.
- [118] Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, *Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction*, Fuel. 87 (2008) 2243–2252. doi:10.1016/j.fuel.2008.01.004.
- [119] J.R. Kastner, S. Mani, A. Juneja, *Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar*, Fuel Processing Technology. 130 (2015) 31–37. doi:10.1016/j.fuproc.2014.09.038.
- [120] K. Qian, A. Kumar, *Catalytic reforming of toluene and naphthalene (model tar) by char supported nickel catalyst*, Fuel. 187 (2017) 128–136. doi:10.1016/j.fuel.2016.09.043.
- [121] S.Y. Park, G. Oh, K. Kim, M.W. Seo, H.W. Ra, T.Y. Mun, J.G. Lee, S.J. Yoon, *Deactivation characteristics of Ni and Ru catalysts in tar steam reforming*, Renewable Energy. 105 (2017) 76–83. doi:10.1016/j.renene.2016.12.045.
- [122] C. Xu, J. Donald, E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification*, Fuel. 89 (2010) 1784–1795. doi:10.1016/j.fuel.2010.02.014.
- [123] S. Zhao, Y. Luo, Y. Zhang, Y. Long, *Experimental investigation of the synergy effect of partial oxidation and bio-char on biomass tar reduction*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 112 (2015) 262–269. doi:10.1016/j.jaap.2015.01.016.
- [124] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.-E. Wganer, *Thermal and nonthermal plasmas*, w: Nonthermal Plasma Chemistry and Physics, pod redakcją J. Meichsner, CRC Press, 2013.
- [125] A.N. Trushkin, I. V. Kochetov, *Simulation of toluene decomposition in a pulse-periodic discharge operating in a mixture of molecular nitrogen and oxygen*, Plasma Physics Reports. 38 (2012) 407–431. doi:10.1134/S1063780X12040083.
- [126] V.A. Bityurin, E.A. Filimonova, G. V. Naidis, *Simulation of naphthalene conversion in biogas initiated by pulsed corona discharges*, IEEE Transactions of Plasma Science. 37 (2009) 911–919. doi:10.1109/TPS.2009.2019756.
- [127] A. Ostapczuk, T. Hakoda, A. Shimada, T. Kojima, *Naphthalene and acenaphthene decomposition by electron beam generated plasma application*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 28 (2008) 483–494. doi:10.1007/s11090-008-9144-0.
- [128] A.N. Trushkin, M.E. Grushin, I. V. Kochetov, N.I. Trushkin, Y.S. Akishev, *Decomposition of toluene in a steady-state atmospheric-pressure glow discharge*, Plasma Physics Reports. 39 (2013) 167–182. doi:10.1134/S1063780X13020025.
- [129] A. Fridman, *Introduction to theoretical and applied plasma chemistry*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [130] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.-E. Wganer, *Introduction*, w: Nonthermal Plasma Chemistry and Physics, pod redakcją J. Meichsner, CRC Press, 2013.
- [131] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmanson, P. Leprince, *Atmospheric pressure plasmas: A review*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 61 (2006) 2–30.

- doi:10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [132] A. Fridman, *Non-thermal and thermal plasma dissociation of diatomic molecules*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [133] T. Kozák, A. Bogaerts, *Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model*, Plasma Sources Science and Technology, 24 (2014). doi:10.1088/0963-0252/24/1/015024.
- [134] T. Nunnally, A. Tsangaris, A. Rabinovich, G. Nirenberg, I. Chernets, A. Fridman, *Gliding arc plasma oxidative steam reforming of a simulated syngas containing naphthalene and toluene*, International Journal of Hydrogen Energy. 39 (2014) 11976–11989. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.005.
- [135] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.-E. Wganer, *Dry Air, Oxygen, and Nitrogen Plasma Chemistry*, w: Nonthermal Plasma Chemistry and Physics, pod redakcją J. Meichsner, CRC Press, 2013.
- [136] H.D. Stryczewska, T. Jakubowski, S. Kalisiak, T. Gizewski, J. Pawlat, *Power systems of plasma reactors for non-thermal plasma generation*, Journal of Advanced Oxidation Technology. 16 (2013) 52–62. doi:10.1515/jaots-2013-0105.
- [137] A. Wu, J. Yan, H. Zhang, M. Zhang, C. Du, X. Li, *Study of the dry methane reforming process using a rotating gliding arc reactor*, International Journal of Hydrogen Energy. 39 (2014) 17656–17670. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.036.
- [138] H. Zhang, C. Du, A. Wu, Z. Bo, J. Yan, X. Li, *Rotating gliding arc assisted methane decomposition in nitrogen for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy. 39 (2014) 12620–12635. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.047.
- [139] A. Fridman, *Elementary plasma-chemical reactions*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [140] A. Fridman, *Ionization Processes*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [141] L.F. Spencer, *The Study of CO₂ Conversion in a Microwave Plasma / Catalyst System*, praca doktorska, Uniwersytet Michigan (USA), 2012.
- [142] A. Fridman, *Fundamentals of Plasma Chemistry: Major Components of Chemically Active Plasma and Mechanisms of Plasma-Chemical Processes*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [143] A. Fridman, *Excitation and Dissociation of Neutral Particles in Ionized Gases*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [144] A. Fridman, *Elementary Chemical Reactions Of Excited Molecules: Fridman-Macheret α -Model*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [145] D. van den Bekerom, N. den Harder, T. Minea, N. Gatti, J.P. Linares, W. Bongers, R. van de Sanden, G. van Rooij, *Non-equilibrium Microwave Plasma for Efficient High Temperature Chemistry*, Journal of Visualized Experiments. 126 (2017) 1–8. doi:10.3791/55066.
- [146] A.J.M. Pemen, S.A. Nair, K. Yan, E.J.M. Van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg, *Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas*, Plasmas and Polymers. 8 (2003) 209–224. doi:10.1023/A:1024813306111.
- [147] H. Zhang, W. Wang, X. Li, L. Han, M. Yan, Y. Zhong, X. Tu, *Plasma activation of methane for hydrogen production in a N₂ rotating gliding arc warm plasma: a chemical kinetics study*, Chemical Engineering Journal. 345 (2018) 67–78. doi:10.1016/j.cej.2018.03.123.
- [148] A. Fridman, *Arc discharges*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.

- [149] L. Yu, X. Tu, X. Li, Y. Wang, Y. Chi, J. Yan, *Destruction of acenaphthene, fluorene, anthracene and pyrene by a dc gliding arc plasma reactor*, Journal of Hazardous Materials. 180 (2010) 449–455. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.051.
- [150] F. Zhu, X. Li, H. Zhang, A. Wu, J. Yan, M. Ni, H. Zhang, A. Buekens, *Destruction of toluene by rotating gliding arc discharge*, Fuel. 176 (2016) 78–85. doi:10.1016/j.fuel.2016.02.065.
- [151] Y.N. Chun, S.C. Kim, K. Yoshikawa, *Removal characteristics of tar benzene using the externally oscillated plasma reformer*, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 57–58 (2012) 65–74. doi:10.1016/j.cep.2012.03.007.
- [152] M. Materazzi, P. Lettieri, L. Mazzei, R. Taylor, C. Chapman, *Reforming of tars and organic sulphur compounds in a plasma-assisted process for waste gasification*, Fuel Processing Technology. 137 (2015) 259–268. doi:10.1016/j.fuproc.2015.03.007.
- [153] O. Karatum, M.A. Deshusses, *A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor*, Chemical Engineering Journal. 294 (2016) 308–315. doi:10.1016/j.cej.2016.03.002.
- [154] S.Y. Liu, D.H. Mei, M.A. Nahil, S. Gadkari, S. Gu, P.T. Williams, X. Tu, *Hybrid plasma-catalytic steamreforming of toluene as a biomass tar model compound over Ni/Al₂O₃ catalysts*, Fuel Processing Technology. 166 (2017) 669–275.
- [155] K. Tao, N. Ohta, G. Liu, Y. Yoneyama, T. Wang, N. Tsubaki, *Plasma enhanced catalytic reforming of biomass tar model compound to syngas*, Fuel. 104 (2013) 53–57. doi:10.1016/j.fuel.2010.05.044.
- [156] R.M. Elliott, M.F.M. Nogueira, A.S. Silva Sobrinho, B.A.P. Couto, H.S. Maclel, P.T. Lacava, *Tar reforming under a microwave plasma torch*, Energy and Fuels. 27 (2013) 1174–1181. doi:10.1021/ef301399q.
- [157] H.S. Medeiros, A. Pilatau, O.S. Nozhenko, A.S. Da Silva Sobrinho, G. Petraconi Filho, *Microwave Air Plasma Applied to Naphthalene Thermal Conversion*, Energy and Fuels. 30 (2016) 1510–1516. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02451.
- [158] M. Jasiński, D. Czyłkowski, B. Hrycak, M. Dors, J. Mizeraczyk, *Atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 11473–11483. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.105.
- [159] M. Jasiński, M. Dors, H. Nowakowska, J. Mizeraczyk, *Hydrogen Production Via Methane Reforming Using Various Microwave Plasma Sources*, Chemicke Listy. 102 (2008) 1332–1337.
- [160] S.M. Chun, Y.C. Hong, D.H. Choi, *Reforming of methane to syngas in a microwave plasma torch at atmospheric pressure*, Journal of CO₂ Utilization. 19 (2017) 221–229. doi:10.1016/j.jcou.2017.03.016.
- [161] H. Nowakowska, M. Jasinski, P.S. Debicki, J. Mizeraczyk, *Numerical Analysis and Optimization of Power Coupling Efficiency in Waveguide-Based Microwave Plasma Source*, IEEE Transactions on Plasma Science. 39 (2011) 1935–1942. doi:10.1109/TPS.2011.2163531.
- [162] B. Hrycak, R. Miotk, D. Czyłkowski, M. Jasiński, M. Dors, J. Mizeraczyk, *Hydrogen production by dry reforming of kerosene using microwave plasma*, Przegląd Elektrotechniczny. 92 (2016) 40–43. doi:10.15199/48.2016.08.11.
- [163] L. Su, R. Kumar, B. Ogungbesan, M. Sassi, *Experimental investigation of gas heating and dissociation in a microwave plasma torch at atmospheric pressure*, Energy Conversion Management. 78 (2014) 695–703. doi:10.1016/j.enconman.2013.12.001.
- [164] B. Ogungbesan, R. Kumar, L. Su, M. Sassi, *Experimental validation of local thermal*

- equilibrium in a MW plasma torch for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 15210–15218. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.099.
- [165] B. Hrycak, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, *Spectroscopic study of CO₂ plasma in microwave source designed for hydrogen production via hydrocarbons decomposition*, Acta Physica Polonica A. 125 (2014) 1326–1328. doi:10.12693/APhysPolA.125.1326.
- [166] J. Mizeraczyk, B. Hrycak, M. Jasiński, M. Dors, *Spectroscopic investigations of plasma generated by waveguide-supplied nozzleless microwave source*, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology. 6 (2012) 239–245. doi:10.1088/1742-6596/406/1/012037.
- [167] S.Y. Moon, W. Choe, *A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 58 (2003) 249–257. doi:10.1016/S0584-8547(02)00259-8.
- [168] S.-Z. Li, X. Zhang, C.-J. Chen, J. Zhang, Y.-X. Wang, G.-Q. Xia, *The quenching effect of hydrogen on the nitrogen in metastable state in atmospheric-pressure N₂-H₂ microwave plasma torch*, Physics of Plasmas. 21 (2014) 73513. doi:10.1063/1.4891664.
- [169] Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovský, L. Leštinská, V. Foltin, V. Martišoviš, M. Morvová, *Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications*, Journal of Molecular Spectroscopy. 243 (2007) 194–201. doi:10.1016/j.jms.2007.03.001.
- [170] M. Dors, H. Nowakowska, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, *Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 34 (2014) 313–326. doi:10.1007/s11090-013-9510-4.
- [171] Y.C. Lin, T.Y. Wu, S.R. Jhang, P.M. Yang, Y.H. Hsiao, *Hydrogen production from banyan leaves using an atmospheric-pressure microwave plasma reactor*, Bioresource Technology. 161 (2014) 304–309. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.067.
- [172] A. Fridman, *Elementary Relaxation Processes Of Energy Transfer Involving Vibrationally, Rotationally, And Electronically Excited Molecules*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [173] B. Hrycak, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, B. Hrycak, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, *Spectroscopic characterization of nitrogen plasma generated by waveguide-supplied coaxial-line-based nozzleless microwave source*, Journal of Physics: Conference Series. 406 (2012) 239–245. doi:10.1088/1742-6596/406/1/012037.
- [174] R. Miotk, B. Hrycak, D. Czyłkowski, M. Dors, M. Jasinski, J. Mizeraczyk, *Liquid fuel reforming using microwave plasma at atmospheric pressure*, Plasma Sources Science and Technology. 25 (2016). doi:10.1088/0963-0252/25/3/035022.
- [175] T. Nakano, H. Toyoda, H. Sugai, *Electron-Impact Dissociation of Methane into CH₃ and CH₂ Radicals I. Relative Cross Sections*, Japan Journal of Applied Physics. 30 (1991) 2908–2911. doi:10.1143/JJAP.30.2908.
- [176] A. Pilatau, H.S. Medeiros, A.S. Da Silva Sobrinho, G. Petraconi Filho, *Numeric Model for Assessment of Naphthalene Conversion through Ionization Reactions in a Microwave Air Plasma Torch*, Energy and Fuels. 30 (2016) 7704–7712. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01048.
- [177] H.S. Kwak, H.S. Uhm, Y.C. Hong, E.H. Choi, *Disintegration of Carbon Dioxide Molecules in a Microwave Plasma Torch*, Scientific Reports. 5 (2015) 1–13. doi:10.1038/srep18436.

- [178] A. Fridman, *CO₂: Dissociation in plasma, thermal, and non-thermal mechanisms*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [179] Y.H. Jung, S.O. Jang, H.J. You, *Hydrogen generation from the dissociation of water using microwave plasmas*, Chinese Physics Letters. 30 (2013). doi:10.1088/0256-307X/30/6/065204.
- [180] A. Fridman, *Conversion Of Methane Into Acetylene And Other Processes Of Gas-Phase Conversion Of Hydrocarbons In Non-Thermal Plasmas*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [181] H.S. Uhm, H.S. Kwak, Y.C. Hong, *Carbon dioxide elimination and regeneration of resources in a microwave plasma torch*, Environmental Pollution. 211 (2016) 191–197. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.053.
- [182] D.H. Choi, S.M. Chun, S.H. Ma, Y.C. Hong, *Production of hydrogen-rich syngas from methane reforming by steam microwave plasma*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 34 (2016) 286–291. doi:10.1016/j.jiec.2015.11.019.
- [183] D. Czyłkowski, B. Hrycak, R. Miotk, M. Jasiński, M. Dors, J. Mizeraczyk, *Hydrogen production by conversion of ethanol using atmospheric pressure microwave plasmas*, International Journal of Hydrogen Energy. 40 (2015) 14039–14044. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.101.
- [184] D. Czyłkowski, B. Hrycak, M. Jasiński, M. Dors, J. Mizeraczyk, *Microwave plasma-based method of hydrogen production via combined steam reforming of methane*, Energy. 113 (2016) 653–661. doi:10.1016/j.energy.2016.07.088.
- [185] S. Heijkers, R. Snoeckx, T. Kozák, T. Silva, T. Godfroid, N. Britun, R. Snyders, A. Bogaerts, *CO₂ Conversion in a Microwave Plasma Reactor in the Presence of N₂: Elucidating the Role of Vibrational Levels*, The Journal of Physical Chemistry C. 119 (2015) 12815–12828. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01466.
- [186] H. Huang, L. Tang, *Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology*, Energy Conversion Management. 48 (2007) 1331–1337. doi:10.1016/j.enconman.2006.08.013.
- [187] P.G. Rutberg, A.N. Bratsev, V.A. Kuznetsov, V.E. Popov, A.A. Ufimtsev, S. V. Shtengel', *On efficiency of plasma gasification of wood residues*, Biomass and Bioenergy. 35 (2011) 495–504. doi:10.1016/j.biombioe.2010.09.010.
- [188] Püschner MicrowavePowerSystems, <http://www.pueschner.com/en/microwave-technology/microwave-drying> (19.09.2017).
- [189] Shanghai Nasan Industry Co., <http://www.nasan.com.cn/> (19.09.2017).
- [190] Muegge Industrial Microwave + Plasma Systems, <https://www.muegge.de/en/products/microwave-generators/> (19.09.2017).
- [191] Advanced Environmental Technologies Limited, <http://www.envcare.net/microwave-generator-electrical-cabinet.html> (19.09.2017).
- [192] A.N. Johnson, J.D. Wright, M.R. Moldover, P.I. Espina, *Design and Uncertainty Analysis for a PVTt Gas Flow Standard*, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 108 (2003) 21–47. doi:10.1088/0026-1394/40/5/301.
- [193] A. Kossakowska, *Wzorce analityczne, kalibracja oraz badania biegiłości w monitoringu powietrza*, Sigma-Aldrich, 2012.
- [194] T. Mączka, *Technologie plazmowe zgazowania biomasy i odpadów organicznych dla wytwarzania paliw płynnych*, Wydawnictwo Książkowe Instytutu Elektrotechniki, Warszawa, 2014.
- [195] J.T. Scanlon, *Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using*

- the Effective Carbon Number Concept*, Journal of Chromatographic Science, 23 (1985) 333–340.
- [196] H.A.M. Knoef, Standardisation of tar measurements in producer gas, w: Handbook Biomass Gasification, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2005.
- [197] P. Jamróz, Spektralna diagnostyka wyładowań jarzeniowych w mieszaninach reaktywnych zawierających azot i pierwiastki IV grupy, praca doktorska, Politechnika Wroclawska, 2002.
- [198] Y. Babou, P. Rivièrè, M.-Y. Perrin, A. Soufiani, *Spectroscopic study of microwave plasmas of CO₂ and CO₂–N₂ mixtures at atmospheric pressure*, Plasma Sources Science and Technology. 17 (2008) 45010. doi:10.1088/0963-0252/17/4/045010.
- [199] C. Yubero, M.C. García, M. Varo, P. Martínez, *Gas temperature determination in microwave discharges at atmospheric pressure by using different Optical Emission Spectroscopy techniques*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 90 (2013) 61–67. doi:10.1016/j.sab.2013.10.004.
- [200] NIST ASD – Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [201] R.W. Pearse, A.G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, Wiley, New York, 1976.
- [202] W. Kordylewski, J. Michalski, M. Ociepa, M. Wnukowski, *Application of a microwave plasma reactor for gas conditioning – concept and preliminary results*, materiały konferencyjne: 1st International Conference Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability, Sitges, Spain, 2016.
- [203] R. Miotk, M. Jasiński, J. Mizeraczyk, *Electromagnetic optimisation of a 2.45GHz microwave plasma source operated at atmospheric pressure and designed for hydrogen production*, Plasma Sources Science and Technology. 27 (2018) 1–10. doi:10.1088/1361-6595/aab39a.
- [204] L.G. Piper, *Quenching rate coefficients for N₂ ($\alpha' \ ^1 \Sigma^-_u$)*, The Journal of Chemical Physics. 87 (1987) 1625–1629. doi:10.1063/1.453223.
- [205] A. Bogaerts, A. Berthelot, S. Heijckers, S. Kolev, R. Snoeckx, S.R. Sun, G. Trenchev, K. van Laer, W. Wang, *CO₂ conversion by plasma technology: Insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design*, Plasma Sources Science and Technology. 26 (2017). doi:10.1088/1361-6595/aa6ada.
- [206] A. Oumghar, J.C. Legrand, A.M. Diarney, N. Turillom, *Methane Conversion by an Air Microwave Plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 15 (1995) 87–107.
- [207] H. Latif, A. Saeed, S.J. Rana, B.S. Khan, S.S. Hayat, *Nitrogen dissociation and its excitation/vibrational temperature with hydrogen admixture in 50 Hz DC discharge*, Radiation Effects and Defects in Solids. 172 (2017) 851–865. doi:10.1080/10420150.2017.1413648.
- [208] P. Franceschi, G. Guella, G. Scarduelli, P. Tosi, G. Dilecce, S. De Benedictis, *Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene*, Plasma Processes and Polymers. 4 (2007) 548–555. doi:10.1002/ppap.200700004.
- [209] U. Fantz, *Basics of plasma spectroscopy*, Plasma Sources Science and Technology. 15 (2006). doi:10.1088/0963-0252/15/4/S01.
- [210] N. Boudesocque, C. Vandesteendam, C. Lafon, C. Girold, J.M. Baronnet, *Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma*, World Hydrogen Energy Conference. Lyon (Francja), materiały konferencyjne, 16 (2006) 13–16.

- [211] C.D. Pintassilgo, C. Jaoul, J. Loureiro, T. Belmonte, T. Czerwiec, *Kinetic modelling of a N₂ flowing microwave discharge with CH₄ addition in the post-discharge for nitrocarburizing treatments*, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 40 (2007) 3620–3632. doi:10.1088/0022-3727/40/12/011.
- [212] H.J. Park, S.H. Park, J.M. Sohn, J. Park, J.K. Jeon, S.S. Kim, Y.K. Park, *Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts*, *Bioresource Technology*, 101 Supplement (2010) S101-S103. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.036.
- [213] S. Liu, D. Mei, L. Wang, X. Tu, *Steam reforming of toluene as biomass tar model compound in a gliding arc discharge reactor*, *Chemical Engineering Journal*. 307 (2017) 793–802. doi:10.1016/j.cej.2016.08.005.
- [214] A. Jess, *Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels*, *Fuel*. 75 (1996) 1441–1448. doi:10.1016/0016-2361(96)00136-6.
- [215] C. Li, K. Suzuki, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13 (2009) 594–604. doi:10.1016/j.rser.2008.01.009.
- [216] M. Shanshal, M.M. Muala, *C-C Bond Cleavage in Aromatic Molecules; Benzene, Toluene and Naphthalene*, *Jordan Journal of Chemistry*, 8 (2013) 113–124.
- [217] H. Huang, D. Ye, D.Y.C. Leung, F. Feng, X. Guan, *Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 336 (2011) 87–93. doi:10.1016/j.molcata.2011.01.002.
- [218] M.A. Shanshal, M.A. Al-Yassiri, Q.A. Yusof, *Reactions paths and transition states of the C-C and C-H bond cleavage in the aromatic anthracene and phenanthrene molecules*, *European Journal of Chemistry*. 7 (2016) 166–176. doi:10.5155/eurjchem.7.2.166.
- [219] A. Laskin, A. Lifshitz, *Thermal decomposition of benzene. Single-pulse shock-tube investigation*, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, Combustion Institute, materiały konferencyjne. (1996) 669–675.
- [220] H.A.M. Knoef, *Success stories on biomass gasification*, w: *Handbook Biomass Gasification*, pod redakcją H.A.M. Knoef, BTG biomass technology group, 2005.
- [221] C. Saggese, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi, *A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of benzene*, *Combustion and Flame*. 160 (2013) 1168–1190. doi:10.1016/j.combustflame.2013.02.013.
- [222] H. Wang, *Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames*, *Proceedings of the Combustion Institute*. 33 (2011) 41–67. doi:10.1016/j.proci.2010.09.009.
- [223] S. Pasquiers, W. Faider, N. Blin-Simiand, L. Magne, P. Jeanney, F. Jorand, *Role of Nitrogen Metastable States in Non-Thermal Plasma Conversion of Volatile Organic Compounds*, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*. 6 (2012) 149–155.
- [224] J.T. Herron, *Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of N (²D), N (²P), and N (A³Σ⁺_u) in the Gas Phase*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 28 (1999) 1453–1483. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.556043.
- [225] V.A. Bityurin, E.A. Filimonova, G. V. Naidis, *Mechanism of conversion of heavy hydrocarbons in biogas initiated by pulsed corona discharges*, w: *Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents*, pod redakcją S. Guceri i A. Fridman, Springer, 2007.

- [226] S.Y. Savinov, H. Lee, H.K. Song, B.K. Na, *The Effect of Vibrational Excitation of Molecules on Plasmachemical Reactions Involving Methane and Nitrogen*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 23 (2003) 159–173. doi:10.1023/A:1022477005020.
- [227] N. Balucani, O. Asvany, Y. Osamura, L.C.L. Huang, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, *Laboratory investigation on the formation of unsaturated nitriles in Titan's atmosphere*, *Planet and Space Science*. 48 (2000) 447–462. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0032-0633(00)00018-0.
- [228] D.E. Woon, *Modeling chemical growth processes in Titan's atmosphere: 1. Theoretical rates for reactions between benzene and the ethynyl (C₂H) and cyano (CN) radicals at low temperature and pressure*, *Chemical Physics*. 331 (2006) 67–76. doi:10.1016/j.chemphys.2006.09.028.
- [229] A. Fridman, *Plasma synthesis and conversion of organic nitrogen compounds*, w: *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 2008.
- [230] T. Juul-Dam, N.F. Brockmeier, *Kinetics of Formation of Hydrogen Cyanide from Methane and Ammonia in a Microwave Plasma*, *Industrial & Engineering Chemistry Products Research and Development*. 9 (1970) 388–397. doi:10.1021/i360035a023.
- [231] J.A. Miller, C.T. Bowman, *Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion*, *Progress in Energy and Combustion Science*. 15 (1989) 287–338.
- [232] H. Böhm, H. Jander, *PAH formation in acetylene – benzene pyrolysis*, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1 (1999) 3775–3781.
- [233] C. Cavallotti, D. Polino, *On the kinetics of the C₅H₅+C₅H₅ reaction*, *Proceedings of the Combustion Institute*. 34 (2013) 557–564. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.097.
- [234] L. Zhang, J. Cai, T. Zhang, F. Qi, *Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure*, *Combustion and Flame*. 157 (2010) 1686–1697. doi:10.1016/j.combustflame.2010.04.002.
- [235] M.R. Djokic, K.M. Van Geem, C. Cavallotti, A. Frassoldati, E. Ranzi, G.B. Marin, *An experimental and kinetic modeling study of cyclopentadiene pyrolysis: First growth of polycyclic aromatic hydrocarbons*, *Combustion and Flame*. 161 (2014) 2739–2751. doi:10.1016/j.combustflame.2014.04.013.
- [236] A. Santamaria, N. Yang, E. Eddings, F. Mondragon, *Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels*, *Combustion and Flame*. 157 (2010) 33–42. doi:10.1016/j.combustflame.2009.09.016.
- [237] A.I. Kharlamov, G.A. Kharlamova, M.E. Bondarenko, *Preparation of Onion-Like Carbon with High Nitrogen Content (~ 15 %) from Pyridine*, *Russian Journal of Applied Chemistry*. 86 (2013) 1493–1503. doi:10.1134/S1070427213100054.
- [238] E.D. Dikio, *Morphological characterization of soot from the atmospheric combustion of diesel fuel*, *International Journal of Electrochemical Science*. 6 (2011) 2214–2222. doi:10.1155/2011/323872.
- [239] A.N. Mohan, B. Manoj, *Synthesis and characterization of carbon nanospheres from hydrocarbon soot*, *International Journal of Electrochemical Science*. 7 (2012) 9537–9549.
- [240] H. Orikasa, A. Tomita, *A Study of the HCN Formation Mechanism during the Coal Char Gasification by O₂*, *Energy and Fuels*. 17 (2003) 1536–1540. doi:10.1021/ef0300794.
- [241] A. Martin, H. Berndt, B. Lücke, M. Meisel, *Reaction pathway of benzonitrile formation during toluene ammoxidation on vanadium phosphate catalysts*, *Topics in Catalysis*. 3

- (1996) 377–386. doi:10.1007/BF02113862.
- [242] P. Bruggeman, D.C. Schram, *On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas*, Plasma Sources Science and Technology. 19 (2010) 45025. doi:10.1088/0963-0252/19/4/045025.
- [243] J. Yang, M. Lu, *Thermal growth and decomposition of methylnaphthalenes*, Environmental Science & Technology. 39 (2005) 3077–3082. doi:10.1021/es048537q.
- [244] J. Yang, X. Wang, L. Li, K. Shen, X. Lu, W. Ding, *Catalytic conversion of tar from hot coke oven gas using 1-methylnaphthalene as a tar model compound*, Applied Catalysis B: Environmental. 96 (2010) 232–237. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.026.
- [245] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: Effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 44 (2005) 9096–9104. doi:10.1021/ie050801g.
- [246] C. Shen, D. Sun, H. Yang, *Methane coupling in microwave plasma under atmospheric pressure*, Journal of Natural Gas Chemistry. 20 (2011) 449–456. doi:10.1016/S1003-9953(10)60209-5.
- [247] J.F. de la Fuente, S.H. Moreno, A.I. Stankiewicz, G.D. Stefanidis, *Reduction of CO₂ with hydrogen in a non-equilibrium microwave plasma reactor*, International Journal of Hydrogen Energy. 41 (2016) 21067–21077. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.032.
- [248] W. Kordylewski, *Środowiskowe aspekty procesów spalania*, w: Splanie i paliwa, wydanie piąte, pod redakcją W. Kordylewski, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [249] A. Fridman, *Plasma-chemical synthesis of nitrogen oxides from air and nitrogen–oxygen mixtures: thermal and non-thermal mechanisms*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [250] O. Olsvik, O.A. Rokstad, A. Holmen, *Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen*, Chemical Engineering & Technology. 18 (1995) 349–358. doi:10.1002/ceat.270180510.
- [251] D.C. Toncu, G. Toncu, S. Soleimani, *On methane pyrolysis special applications*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 95 (2015). doi:10.1088/1757-899X/95/1/012026.
- [252] M. Wullenkord, *Determination of Kinetic Parameters of the Thermal Dissociation of Methane*, praca doktorska, German Aerospace Center, Kolonia (Niemcy) 2011.
- [253] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, *A computational tool for the detailed kinetic modeling of laminar flames : Application to C₂H₄/CH₄ coflow flames*, Combustion and Flame. 160 (2013) 870–886. doi:10.1016/j.combustflame.2013.01.011.
- [254] H. Drost, H. Klotz, G. Schulz, *The Influence of Hydrogen on the Kinetics of Plasmapyrolytic Methane Conversion*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 5 (1985) 55–65. doi:https://doi.org/10.1007/BF00567909.
- [255] C.J. Liu, R. Mallinson, L. Lobban, *Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma*, Journal of Catalysis. 179 (1998) 326–334. doi:10.1006/jcat.1998.2225.
- [256] A. Fridman, *Thermal plasma pyrolysis of methane and other hydrocarbons: production of acetylene and ethylene*, w: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008.
- [257] P.D. Teini, D.M.A. Karwat, A. Atreya, *The effect of CO₂/H₂O on the formation of soot particles in the homogeneous environment of a rapid compression facility*, Combustion

- and Flame. 159 (2012) 1090–1099. doi:10.1016/j.combustflame.2011.10.002.
- [258] H. Guo, F. Liu, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder, *Numerical study on the influence of hydrogen addition on soot formation in a laminar ethylene-air diffusion flame*, Combustion and Flame. 145 (2006) 324–338. doi:10.1016/j.combustflame.2005.10.016.
- [259] K. Hou, H. Palmer, *The kinetics of thermal decomposition of benzene in a flow system*, Journal of Physical Chemistry. 69 (1965) 555–568. doi:10.1021/j100887a027.
- [260] A.M. Mebel, A. Landera, R.I. Kaiser, *Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames*, The Journal of Physical Chemistry A. 121 (2017) 901–926. doi:10.1021/acs.jpca.6b09735.
- [261] H.M. Lee, M.B. Chang, *Abatement of Gas-phase p-Xylene via Dielectric Barrier Discharges*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 23 (2003) 541–558.
- [262] G. Gerasimov, *Kinetic mechanisms of electron-beam induced polycyclic aromatic hydrocarbons transformation in flue gases*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 35 (2015) 895–911. doi:10.1007/s11090-015-9629-6.
- [263] T. Asaba, N. Fujii, *Shock-Tube Study of High-Temperature Pyrolysis of Benzene*, Symposium (International) on Combustion. 13 (1971) 155-164. doi:10.1016/S0082-0784(71)80020-6
- [264] D.A. Bittker, Oxidation mechanisms of toluene and benzene, raport (NASA Technical Paper 3546), Lewis Research Center, Ohio (Cleveland, USA), 1995.
- [265] J. Niewczas, D. Łuszkiewicz, Sprawozdanie z pomiarów stężenia pyłów i substancji smolistych w instalacji zgazowania osadów ściekowych lidera projektu w Świebodzinie, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 2017.
- [266] M. Liu, P. V. Aravind, *The fate of tars under solid oxide fuel cell conditions: A review*, Applied Thermal Engineering. 70 (2014) 687–693. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.05.068.
- [267] H. Boerrigter, H.P. Calis, D.J. Slor, H. Bodenstaff, *Gas Cleaning for Integrated Biomass Gasification (Bg) and Fischer-Tropsch (Ft) Systems; Experimental Demonstration of Two Bg-Ft Systems*, 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass Energy, Industry and Climate Protection, Rzym (Włochy), 2004. doi:ECN-RX--04-041.
- [268] Industrial Microwave Systems, L.L.C., <http://www.industrialmicrowave.com/> (5.11.2018).
- [269] Frialit-Degusit, Zaawansowana Ceramika Techniczna, <http://frialit.pl/> (5.11.2018).
- [270] Ł. Smędowski, Raport z badań nr: 366/LP/2015 w ramach projektu GEKON, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze, 2015.
- [271] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification*, Fuel. 105 (2013) 40–76. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041.
- [272] T. Hardy, W. Kordylewski, K. Mościcki, *Aluminosilicate sorbents for control of KCl vapors in biomass combustion gases*, Journal of Power Technologies. 93 (2013) 37-43. <http://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/373>.
- [273] C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Sulfur Poisoning of Metals*, Advances in Catalysis. 31 (1982) 135–242. doi:10.1016/S0360-0564(08)60454-X.
- [274] V.R.R. Pendyala, M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W. Ma, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Fischer-Tropsch synthesis: Effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst*, Applied Catalysis A: General. 468 (2013) 38–43. doi:10.1016/j.apcata.2013.07.060.

Lista skrótów

CHP – *Combined Heat and Power*
CZDA – Czysty do analizy
DBD - *Dielectric Barrier Discharge*
ECD – *Electrochemical Detector*
EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*
ER – *Equivalence Ratio*
FCC – *Fluid Catalytic Cracking*
FID – *Flame Ionization Detector*
FVB – *Full Vertical Binding*
GAP – *Gliding Arc Plasma*
GC – chromatografia gazowa/chromatograf gazowy
HACA – *Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition*
IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*
LTE – *Local Thermal Equilibrium*
MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*
MWP – *Microwave Plasma*
NDIR – *Nondispersive Infrared Detector*
NIST – *National Institute of Standards and Technology*
NTP – *Normal Temperature and Pressure*
OES – *Optical Emission Spectroscopy*
OZE – Odnawialne Źródła Energii
PCP – *Pulsed Corona Plasma*
RDF - *Refuse-Derived Fuel*
SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*
SEI – *Specific Energy Input*
TCD – *Thermal Conductivity Detector*
VOC – *Volatile Organic Compounds*
VT – relaksacja oscylacyjno-translacyjna (ang. *Vibrational-Translational Relaxation*)
VV – relaksacja oscylacyjno-osylacyjna (ang. *Vibrational- Vibrational Relaxation*)
WWA – Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne
XRD – *X-ray diffraction*

Spis reakcji

R2.1	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
R2.2	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
R2.3	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$
R2.4	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
R2.5	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
R2.6	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
R2.7	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
R2.8	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$
R2.9	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
R2.10	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
R2.11	$pC_nH_x \rightarrow qC_mH_y + rH_2$
R2.12	$C_nH_x \rightarrow nC + \frac{x}{2}H_2$
R2.13	$C_nH_x + X \rightarrow \text{produkty}$
R3.1	$e + AB \rightarrow AB^+ + e + e$
R3.2	$e + AB \rightarrow A + B^+ + e + e$
R3.3	$e + A \rightarrow A^* + e \rightarrow A^+ + e + e$
R3.4	$A^* + B \rightarrow B^+ + e + A$
R3.5	$e + AB^+ \rightarrow (AB)^* \rightarrow A + B^*$
R3.6	$e + AB \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow A + B^-$
R3.7	$A^- + B \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow AB + e$
R3.8	$e + A \rightarrow A^* + e$
R3.9	$e + AB(v_1) \rightarrow AB^-(v_i) \rightarrow AB(v_2) + e$
R6.1	$C_6H_6 \leftrightarrow C_6H_5 + H$
R6.2	$H + C_6H_6 \leftrightarrow C_6H_5 + H_2$
R6.3	$e + N_2 \rightarrow 2e + N_2^+$
R6.4	$e + N_2^* \rightarrow 2e + N_2^+$
R6.5	$e + N_2 \rightarrow e + N_2^*$
R6.6	$e + N_2^* \rightarrow e + N + N$
R6.7	$e + N_2^+ \rightarrow N + N$
R6.8	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + C_7H_8 \rightarrow C_7H_7 + H + N_2$
R6.9	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + C_7H_8 \rightarrow C_6H_5 + CH_3 + N_2$
R6.10	$N + C_{10}H_8 \rightarrow \text{produkty (NH, H, C}_x\text{H}_y\text{N)}$
R6.11	$C_6H_6 + CN \rightarrow C_7H_5N + H$
R6.12	$C_6H_5 + CN \rightarrow C_7H_5N$
R6.13	$N + C_2H_2 \rightarrow HCN + CH$
R6.14	$N + CH_3 \rightarrow HCN + H_2$
R6.15	$CN + CH_4 \rightarrow HCN + CH_3$
R6.16	$CH + N_2 \rightarrow HCN + N$

R6.17	$\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$
R6.18	$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{N}$
R6.19	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$
R6.20	$\text{N}_2^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{N}_2$
R6.21	$\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{OH}$
R6.22	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$
R6.23	$\text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2\text{O} \rightarrow p\text{H}_2 + q\text{CO}$
R6.24	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
R6.25	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
R6.26	$\text{CO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{NO}$
R6.27	$\text{CO} + \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2$
R6.28	$\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}_2$
R6.29	$\text{N} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$
R6.30	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$
R6.31	$\text{NH} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}$
R6.32	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$
R6.33	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$
R6.34	$\text{CO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$
R6.35	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$
R6.36	$\text{N} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$
R6.37	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{CO} + \text{N}_2$
R6.38	$\text{O} + \text{N}_2/\text{N}_2^* \rightarrow \text{NO} + \text{N}$
R6.39	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$
R6.40	$\text{NO}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$
R6.41	$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + 4\text{H}_2$
R6.42	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
R6.43	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
R6.44	$\text{CH}_4 \xrightarrow{+\text{H}} \text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{+\text{H}} \text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{+\text{H}} \text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{+\text{H}} \text{C} + \text{H}_2$
R6.45	$\text{CH}_4 + \text{N} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}$
R6.46	$\text{CH}_4 + \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2$
R6.47	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$
R6.48	$\text{C}(\text{N}) + \text{H}_2/\text{H} \rightarrow \text{C}(\text{H}, \text{N}) \rightarrow \text{HCN}$
R6.49	$\text{CN} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HCN} + \text{H}$
R6.50	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
R6.51	$\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$
R6.52	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Spis rysunków

Rysunek 2.1. Podstawowe dziedziny wykorzystania gazu syntezowego	5
Rysunek 2.2. Schematyczna prezentacja zgazowania, jako procesu termicznej konwersji	6
Rysunek 2.3. Liczba instalacji otrzymywania gazu syntezowego w zależności od stosowanego paliw. .	7
Rysunek 2.4a. Wzrost mocy cieplnej działających instalacji zgazowania biomasy z rozróżnieniem wykorzystania gazu generatorowego.....	8
Rysunek 2.4b. Wzrost ilości publikacji dotyczących zgazowania biomasy z rozróżnieniem na poszczególne obszary geograficzne.....	12
Rysunek 2.5. Uproszczony mechanizm powstawania smół	13
Rysunek 2.6. Ilość produkowanych smół w zależności od temperatury zgazowania	14
Rysunek 2.7. Przykładowy udział wagowy smół otrzymanych w procesie zgazowania biomasy	15
Rysunek 2.8. Grupy katalizatorów stosowanych w usuwaniu smół.....	19
Rysunek 3.1 Schemat reaktora plazmy mikrofalowej	35
Rysunek 5.1. Schemat stanowiska badawczego używanego w etapie wstępnych badań laboratoryjnych	43
Rysunek 5.2a-b. Głowica reaktora PlazMATON-I	44
Rysunek 5.3. Schemat stanowiska badawczego z I etapu głównych badań laboratoryjnych	47
Rysunek 5.4. Schemat stanowiska badawczego z II etapu głównych badań laboratoryjnych.	51
Rysunek 5.5. Zdjęcie reaktora PlazMATON-II	54
Rysunek 5.6. Schemat poglądowy stanowiska badawczego w Świebodzinie	55
Rysunek 5.7. Zdjęcie reaktora PlazmaTECH	57
Rysunek 6.1. Widmo emisyjne dla próby „N ₂ ” w różnych odległościach od falowodu	65
Rysunek 6.2. Widmo emisyjne dla próby „H ₂ ” w różnych odległościach od falowodu.....	66
Rysunek 6.3. Widmo emisyjne dla próby „CO ₂ ” w różnych odległościach od falowodu	67
Rysunek 6.4. Widmo emisyjne dla próby „CO” w różnych odległościach od falowodu.....	67
Rysunek 6.5. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "N ₂ " - pasmo N ₂ ⁺ (B-X)	70
Rysunek 6.6a. Temperatura rotacyjna i oscylacyjna plazmy dla różnych przepływów azotu.....	71
Rysunek 6.6b. Intensywność głowic pasm N ₂ ⁺ i N ₂ oraz jej zmiana wraz ze zmianą strumienia azotu.	76
Rysunek 6.7. Profil temperatury wzdłuż osi reaktora	72
Rysunek 6.8a-f. Zdjęcia wyładowania plazmy mikrofalowej dla prób: a) „N ₂ ” b) „H ₂ ” c) „CO” d) „CO ₂ ” e) „CH ₄ ” f) „ALL”	74
Rysunek 6.9a. Stopień konwersji benzenu w zależności od jego początkowego stężenia i strumienia gazu	77
Rysunek 6.9b. Stopień konwersji toluenu w zależności od jego początkowego stężenia i strumienia gazu	77
Rysunek 6.10a. <i>SEI</i> i sprawność energetyczne procesu rozkładu benzenu w plazmie mikrofalowej ...	78
Rysunek 6.10b. <i>SEI</i> i sprawność energetyczne procesu rozkładu toluenu w plazmie mikrofalowej	79
Rysunek 6.11. Rozkład benzenu w reaktorze PLAZMATON-II (przy przepływie azotu wynoszącym 30 NL/min).....	80
Rysunek 6.12. Ścieżki reakcji rozkładu benzenu.....	81
Rysunek 6.13. Główne aromatyczne produkty uboczne powstałe w wyniku rozkładu benzenu w plazmie azotowej.....	83
Rysunek 6.14. Pomniejsze aromatyczne produkty uboczne powstałe w wyniku rozkładu benzenu....	83
Rysunek 6.15. Widmo emisyjne plazmy mikrofalowej podczas prób rozkładu benzenu	85
Rysunek 6.16. Obraz dyfrakcyjny XRD dla próbki sadzy otrzymanej z rozkładu benzenu	86
Rysunek 6.17. Widmo Ramana dla próbki sadzy pochodzącej z rozkładu benzenu	87

Rysunek 6.18. Powiększony (x1800) obraz sadzy.....	87
Rysunek 6.19. Ścieżki reakcji rozkładu benzenu w obecności O i OH	90
Rysunek 6.20. Udział tlenków węgla i wodoru w zależności od stosunku S/C.....	91
Rysunek 6.21. Selektywność tlenków węgla i wodoru dla różnych stosunków S/C.....	91
Rysunek 6.22. Wpływ pary wodnej na zawartość lekkich węglowodorów	92
Rysunek 6.23. Wpływ dodatku pary wodnej na zawartość głównych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu	93
Rysunek 6.24. Wpływ dodatku pary wodnej na zawartość pomniejszych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu	93
Rysunek 6.25a. Widmo emisyjne plazmy podczas rozkładu benzenu dla S/C = 0 i S/C = 3	94
Rysunek 6.25b. Widmo emisyjne plazmy podczas rozkładu benzenu dla S/C = 0 i S/C = 3	95
Rysunek 6.26. Wpływ pary wodnej na bilans węgla.....	96
Rysunek 6.27a-d. Wpływ pary wodnej na powstawanie sadzy: a) SC=0, b) SC=1, c) SC=2, d) SC=3	97
Rysunek 6.28. Aromatyczne produkty aromatyczne otrzymane w wyniku konwersji toluenu (T) i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen (TM)	99
Rysunek 6.29. Udział gazów permanentnych otrzymanych w próbach z toluenem i mieszaniną toluen/1-metylnaftalen (przy S/C = 3)	100
Rysunek 6.30. Udział lekkich węglowodorów w produktach konwersji toluenu i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen (przy S/C = 3).....	100
Rysunek 6.31. Bilans węgla dla prób z toluenem i mieszaniną toluen/1-metylnaftalen (przy S/C=3)	101
Rysunek 6.32a. Widmo emisyjne plazmy mikrofalowej dla mieszanin gazowych zawierających metan	108
Rysunek 6.32b. Widmo emisyjne plazmy mikrofalowej dla mieszanin gazowych zawierających wszystkie składniki z dodatkiem i bez dodatku pary wodnej.....	109
Rysunek 6.33. Bilans węgla dla mieszanin gazowych zawierających związki węgla	111
Rysunek 6.34. Stężenie głównych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu dla różnych mieszanek gazowych	119
Rysunek 6.35. Wpływ składu gazu na udział pomniejszych aromatycznych produktów ubocznych konwersji benzenu	120
Rysunek 6.36. Bilans węgla dla prób z benzenem.....	121
Rysunek 6.37a. Chromatogram dla próbek otrzymanych w pierwszym etapie badań z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego	131
Rysunek 6.37b. Chromatogram dla próbek otrzymanych w drugim etapie badań z wykorzystaniem rzeczywistego gazu generatorowego	131
Rysunek 6.38. Zdjęcie SEM osadu	135

Spis tabel

Tabela 2.1. Reakcje chemiczne procesu zgazowania	6
Tabela 2.2. Wybrane parametry reaktorów zgazowania	11
Tabela 2.3. Klasyfikacja związków smolistych	14
Tabela 2.4. Stopień redukcji zawartości smół i cząstek stałych przy wykorzystaniu metod mechanicznych	20
Tabela 3.1. Wybrane parametry podstawowych wyładowań plazmowych stosowanych w oczyszczaniu gazu	26
Tabela 3.2. Wybrane parametry procesowe dla różnych plazmowych technologii konwersji smół	33
Tabela 5.1. Parametry pracy chromatografów gazowych wykorzystywanych w analizach.....	61
Tabela 5.2. Parametry pracy analizatora GAS 3100R	63
Tabela 6.1. Temperatura rotacyjna i oscylacyjna plazmy mikrofalowej w zależności od składu gazu i analizowanego pasma	68
Tabela 6.2. Względna intensywność głowic pasm dla wybranych cząsteczek w różnych odległościach od falowodu	75
Tabela 6.3. Wpływ dodatku pary wodnej na konwersję benzenu	90
Tabela 6.4. Stopień konwersji dla toluenu i mieszaniny toluen/1-metylonafatlen	98
Tabela 6.5. Wpływ plazmy mikrofalowej na udział podstawowych składników syngazu.....	103
Tabela 6.6. Pola powierzchni pików produktów ubocznych powstałych w wyniku oddziaływania plazmy mikrofalowej na gazy zawierające metan i zidentyfikowanych przy pomocy GC/MS	107
Tabela 6.7. Udział głównych składników gazowych w próbach z dodatkiem benzenu	114
Tabela 6.8. Wydajność reaktora plazmy mikrofalowej w konwersji benzenu dla różnego składu gazu	115
Tabela 6.9a. Stałe kinetyczne konwersji benzenu i naftalenu z udziałem różnych cząstek dla różnych temperatur	125
Tabela 6.9b. Reakcje i wzory stałych szybkości dla procesów konwersji benzenu i naftalenu w obecności różnych reaktywnych cząstek.....	125
Tabela 6.10. Parametry pracy reaktora PlazmaTECH podczas prób oczyszczania gazu generatorowego z osadów ściekowych	127
Tabela 6.11. Podstawowe składniki gazu dla pierwszego i drugiego etapu badań.....	128
Tabela 6.12. Związki aromatyczne (oznaczone ilościowo) w etapie pierwszym i drugim.....	130
Tabela 6.13. Analiza składu osadu w punkcie (2) wskazanym na Rysunku 6.38	135

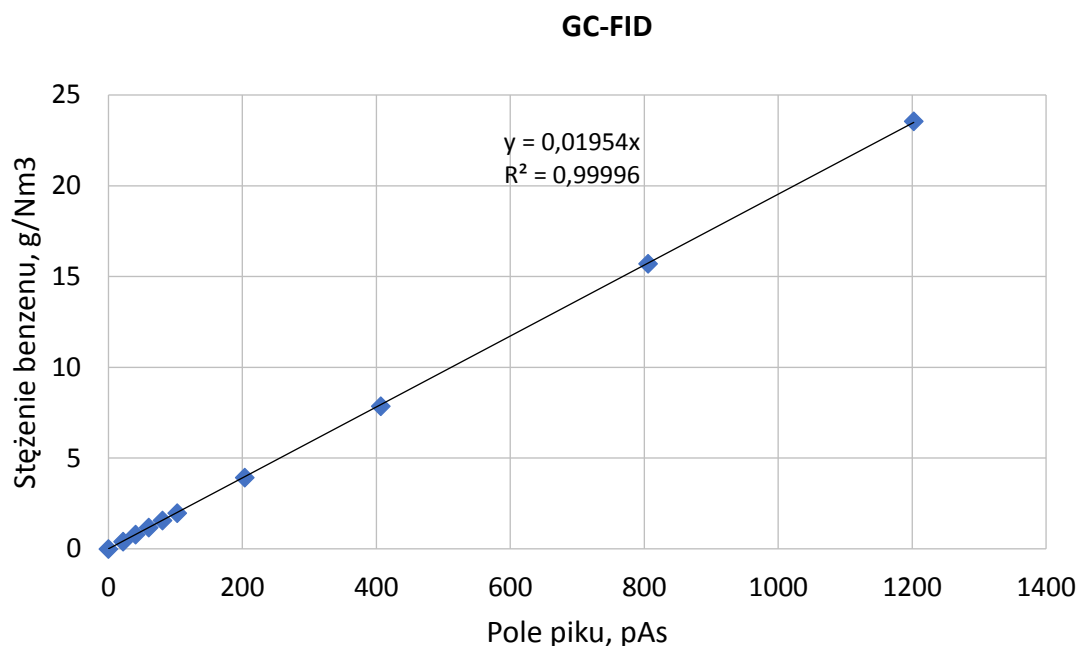
ZAŁĄCZNIK A

Załącznik A przedstawia krzywe kalibracyjne związane z analizą jakościową wykonywaną przy pomocy technik chromatografii gazowej.

Krzywe kalibracyjne dla analiz z wykorzystaniem GC-FID (HP 6890) wykonane były ręcznie, w oparciu o otrzymane chromatogramy. W związku z tym, poza samymi krzywymi, w załączniku uwzględniono również dane liczbowe związane ze stężeniem próbek użytych do konstruowania krzywej oraz odpowiadające im odpowiedzi chromatografu (w postaci pola powierzchni pików). W konstrukcji krzywych posłużono się średnimi z otrzymanych wyników, które uwzględniały od 10 do 15 pomiarów.

W przypadku analiz z wykorzystaniem GC/MS i GC-TCD (Agilent 7820) krzywe kalibracyjne konstruowane były z wykorzystaniem oprogramowania dostarczonego przez producenta chromatografu (Agilent Technologies, Mass Hunter Workstation Software Quantitative Analysis Version B.07.01 SP1). Wykresy krzywych uwzględniają wszystkie punkty pomiarowe, których ilość dla każdego stężenia wzorcowego wynosiła od 3 do 4.

W załączniku przedstawiono również chromatogram wzorcowy dla kolumny Rt-Alumina BOND (KCl) (Restek) dostarczony przez producenta kolumny, który posłużył do jakościowej identyfikacji niektórych ze związków C₂-C₄ w gazie po-procesowym.

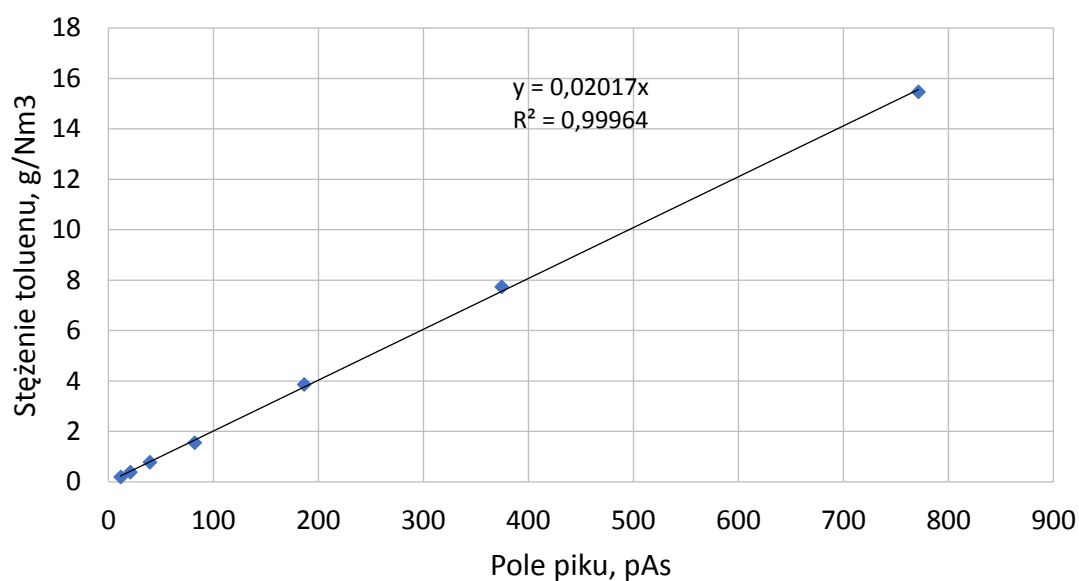


Rys.

1A. Krzywa kalibracyjna dla benzenu (GC-FID)

Tabela 1A. Dane liczbowe punktów pomiarowych użytych do konstrukcji krzywej kalibracyjnej dla benzenu

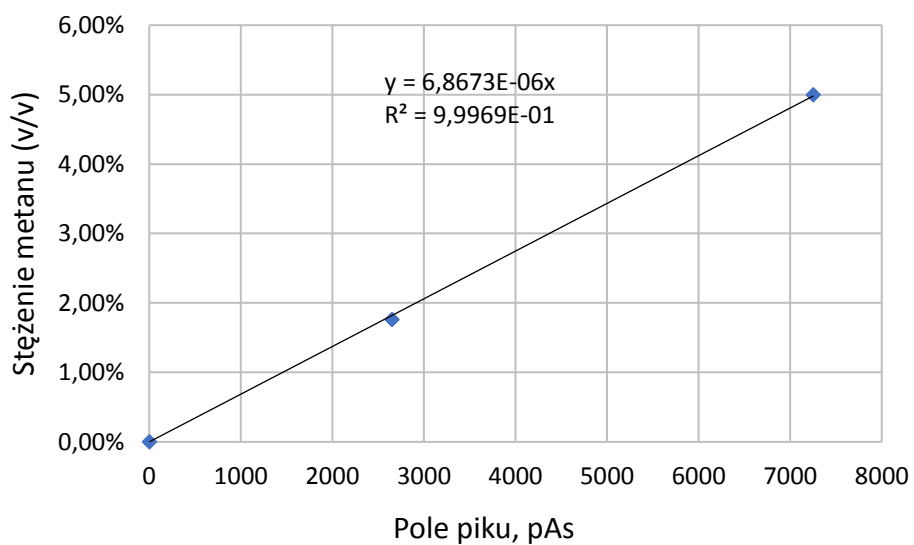
Lp.	Stężenie próbek wzorcowych, g/Nm ³								
	0,393	0,785	1,178	1,571	1,963	3,926	7,853	15,706	23,559
	Pole powierzchni pików, pAs								
1	22,15	44,76	64,78	80,48	102,06	202,83	387,02	801,95	1202,98
2	21,70	40,75	62,36	79,71	101,72	200,45	393,85	792,20	1192,49
3	21,27	41,97	62,07	79,85	103,69	203,40	392,93	809,85	1198,67
4	20,70	41,23	62,02	78,23	102,02	204,44	382,92	792,18	1190,96
5	21,49	41,02	61,10	78,82	102,54	202,04	394,83	797,45	1208,73
6	24,53	39,22	57,69	75,44	106,93	209,62	431,77	822,07	1223,50
7	22,37	39,63	57,54	82,86	103,20	208,52	427,46	811,41	1202,52
8	22,29	39,12	56,94	84,07	101,44	200,42	421,30	795,64	1198,06
9	21,27	39,36	59,59	83,33	102,70	199,96	417,66	822,94	1192,75
10	21,50	39,52	58,21	83,32	103,15	202,72	418,85	811,24	1214,28
Średnia	21,93	40,66	60,23	80,61	102,95	203,44	406,86	805,69	1202,49



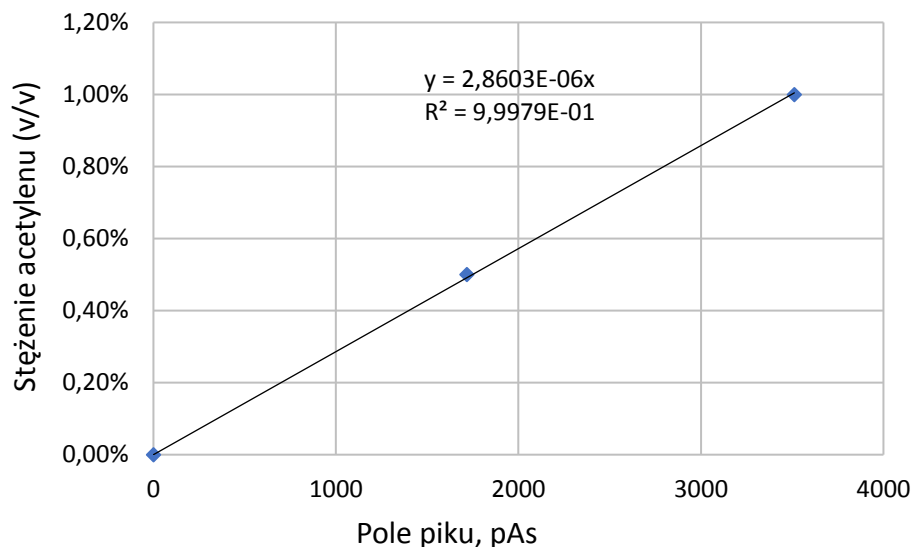
Rys. 2A. Krzywa kalibracyjna dla toluenu (GC-FID)

Tabela. 2A. Dane liczbowe punktów pomiarowych użytych do konstrukcji krzywej kalibracyjnej dla toluenu

Lp.	Stężenie próbek wzorcowych, g/Nm ³						
	0,193	0,387	0,773	1,546	3,865	7,731	15,462
Pole powierzchni pików, pAs							
1	13,63	20,39	35,44	83,63	192,89	382,37	815,48
2	11,40	20,52	38,95	76,31	183,28	371,66	801,77
3	11,54	21,57	39,20	74,83	188,60	367,61	773,90
4	11,59	21,26	36,40	73,09	179,73	371,75	757,74
5	11,61	20,88	39,85	70,11	180,35	365,03	739,90
6	13,29	19,74	43,50	98,45	192,42	378,37	779,15
7	11,44	19,99	42,88	86,53	190,02	375,26	785,59
8	10,74	19,02	39,16	81,75	189,95	378,06	783,30
9	11,11	20,03	36,67	77,83	185,75	371,72	776,54
10	11,36	20,22	38,11	79,03	188,75	374,05	769,52
11	12,17	21,42	44,53	97,17	184,31	379,63	742,41
12	10,84	21,49	41,84	86,14	186,22	375,53	766,95
13	10,99	22,88	36,23	82,30	190,04	376,62	766,54
14	11,53	22,73	40,17	82,03	188,03	378,64	766,69
15	11,52	21,46	37,92	81,27	175,61	369,66	744,81
Średnia	11,65	20,91	39,39	82,03	186,39	374,40	771,35



Rys. 3A. Krzywa kalibracyjna dla metanu (GC-FID)



Rys. 4A. Krzywa kalibracyjna dla acetyleny (GC-FID)

Tabela. 3A. Dane liczbowe punktów pomiarowych użytych do konstrukcji krzywej kalibracyjnej dla metanu i acetyleny

Lp.	Stężenie próbek wzorcowych, % (v/v)			
	Metan		Acetylen	
	1,76	5,00	0,50	1,00
	Pole powierzchni piku, pAs			
1	2645,5	7260,6	1703,6	3492,4
2	2650,0	7247,2	1721,1	3516,7
3	2652,9	7240,1	1723,7	3526,0
Średnia	2649,5	7249,3	1716,1	3511,7

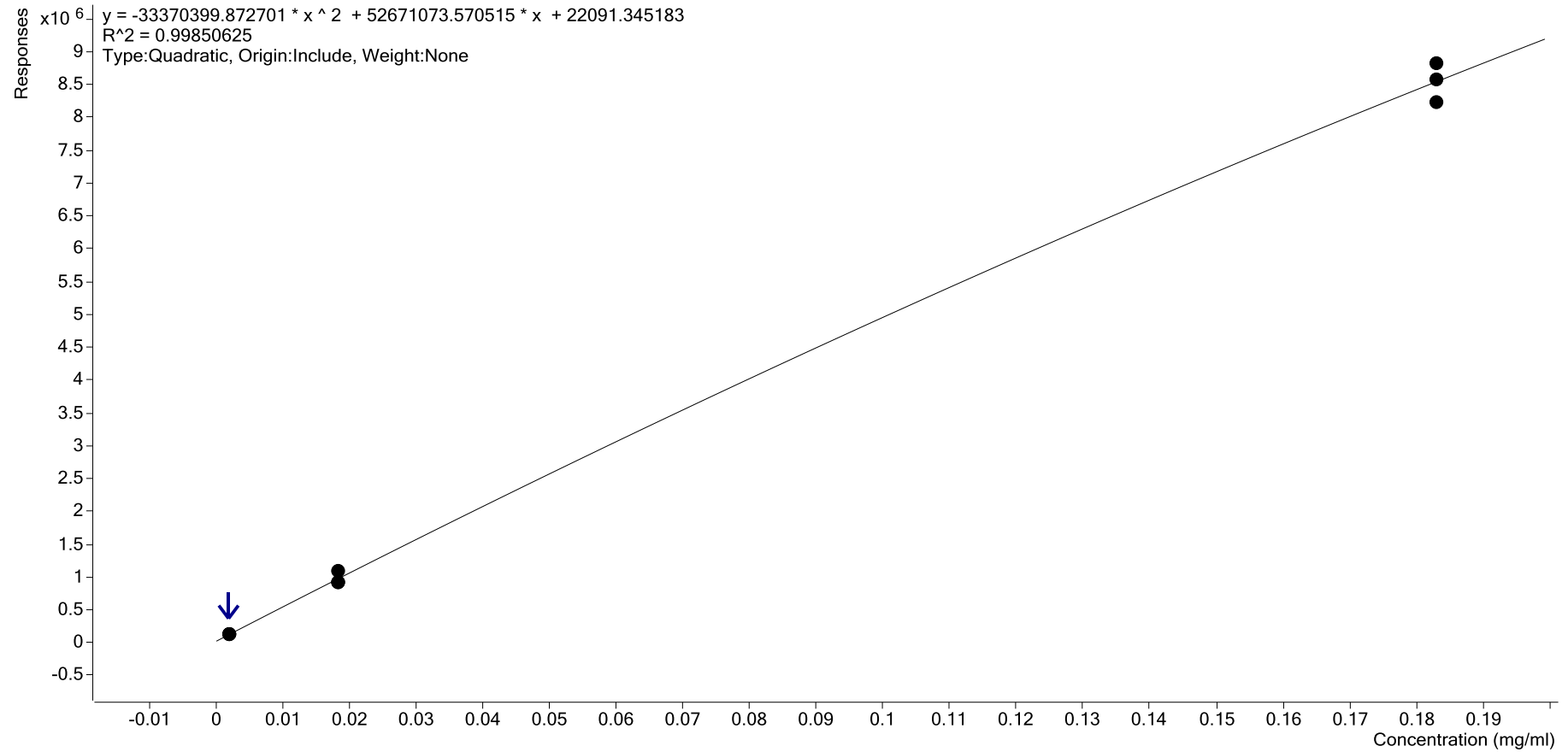
W przypadku analiz ilościowych etylenu i diacetyleny posłużono się krzywą dla acetyleny, przy czym w przypadku diacetyleny otrzymane stężenia podzielono przez dwa (ze względu na stosunek atomów węgla w obu cząsteczkach). Zastosowanie takiej procedury możliwe jest dzięki właściwości detektora FID, którego odpowiedź jest proporcjonalna do stężenia i do ilości atomów węgla w cząsteczce¹.

¹ J.T. Scanlon, *Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept*, Journal of Chromatographic Science, 23 (1985) 333–340.

GC/MS

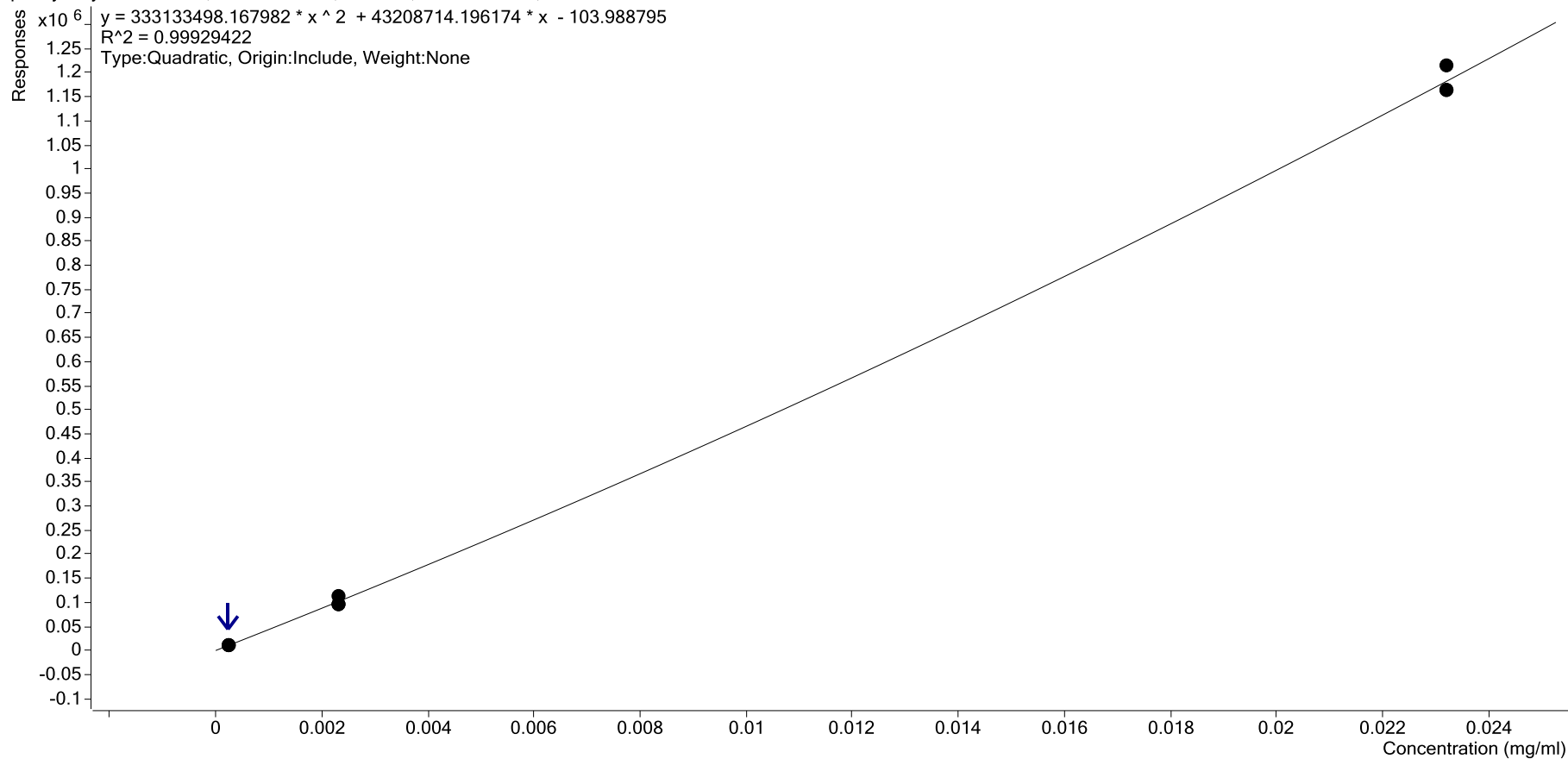
benzen - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs

$y = -33370399.872701 * x^2 + 52671073.570515 * x + 22091.345183$
 $R^2 = 0.99850625$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 5A. Krzywa kalibracyjna dla benzenu (GC/MS)

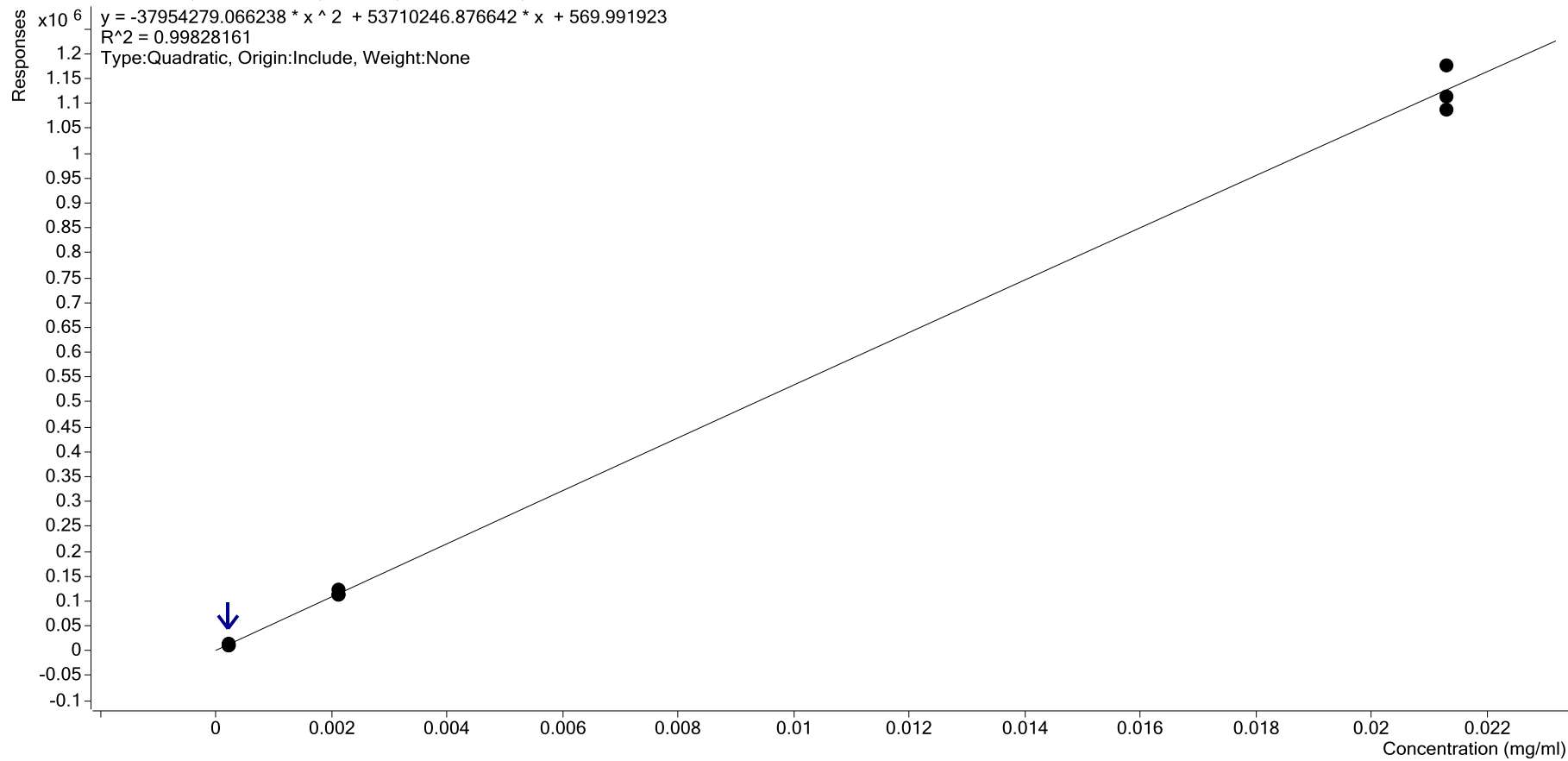
phenylethyne - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs



Rys. 6A. Krzywa kalibracyjna dla feniloacetylenu (GC/MS)

benzotrile - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs

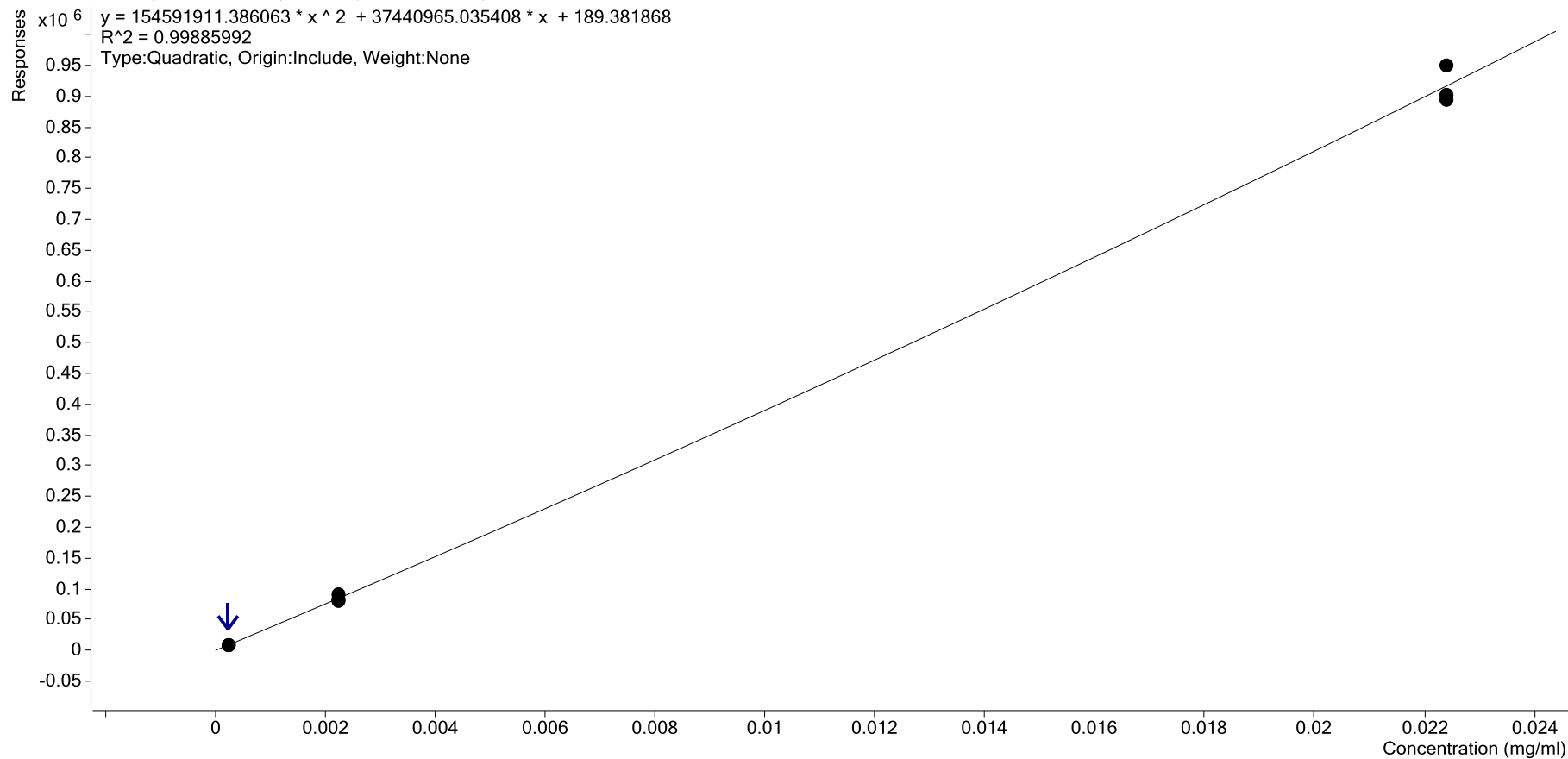
Responses $\times 10^6$
 $y = -37954279.066238 * x^2 + 53710246.876642 * x + 569.991923$
 $R^2 = 0.99828161$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 7A. Krzywa kalibracyjna dla benzotrile (GC/MS)

indene - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs

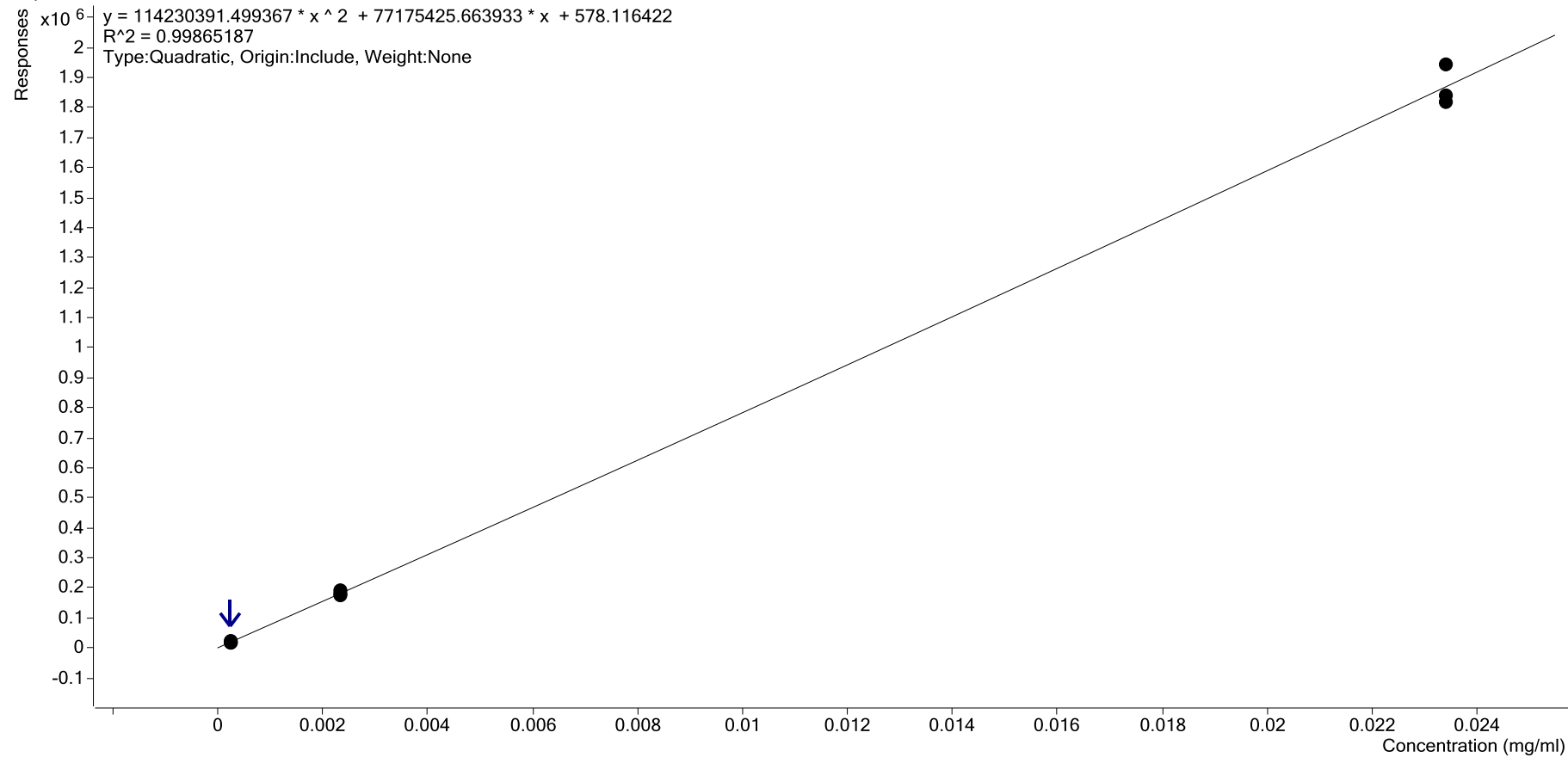
Responses $\times 10^6$
 $y = 154591911.386063 * x^2 + 37440965.035408 * x + 189.381868$
 $R^2 = 0.99885992$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 8A. Krzywa kalibracyjna dla indenu (GC/MS)

naphthalene - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs

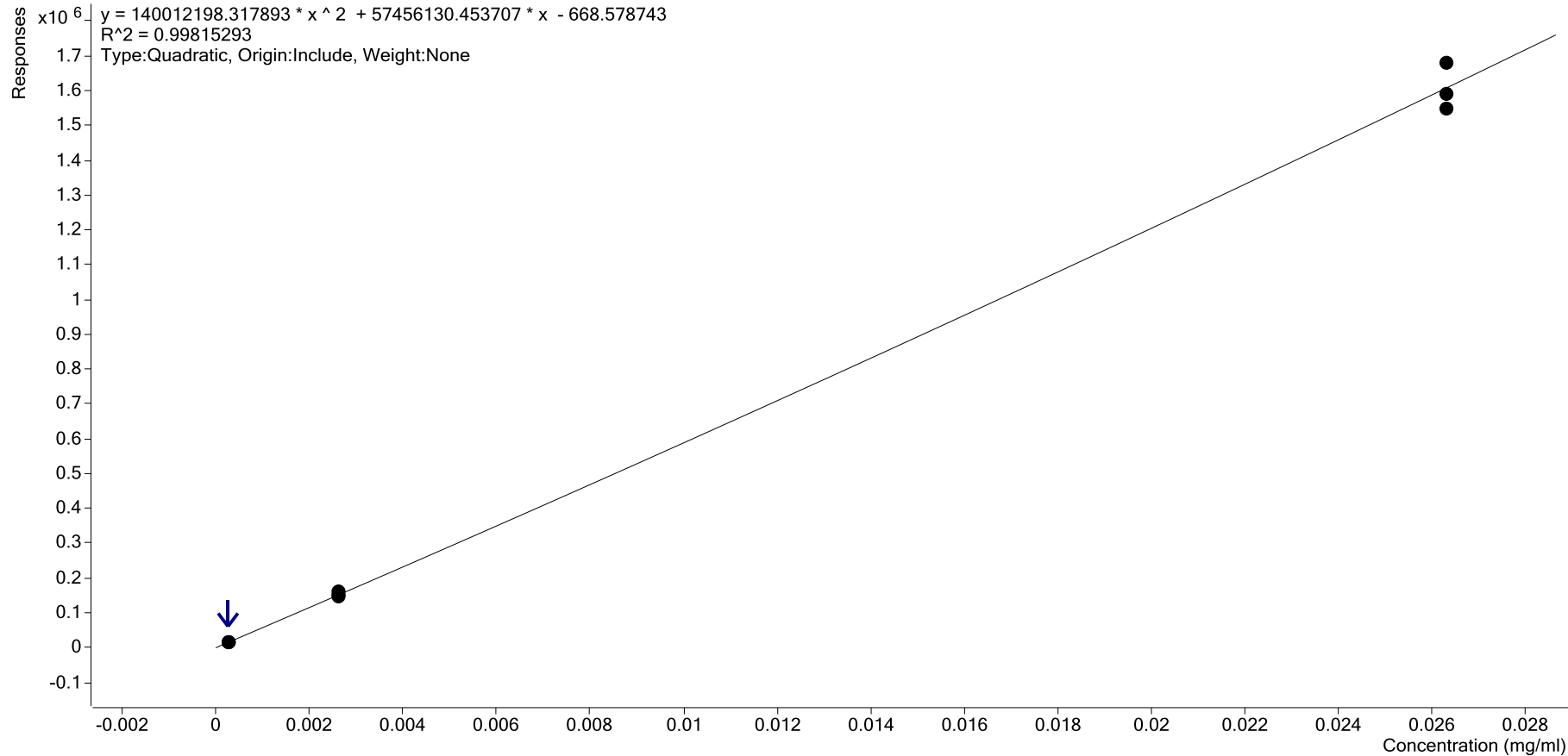
$y = 114230391.499367 * x^2 + 77175425.663933 * x + 578.116422$
 $R^2 = 0.99865187$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 9A. Krzywa kalibracyjna dla naftalenu

biphenyl - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs

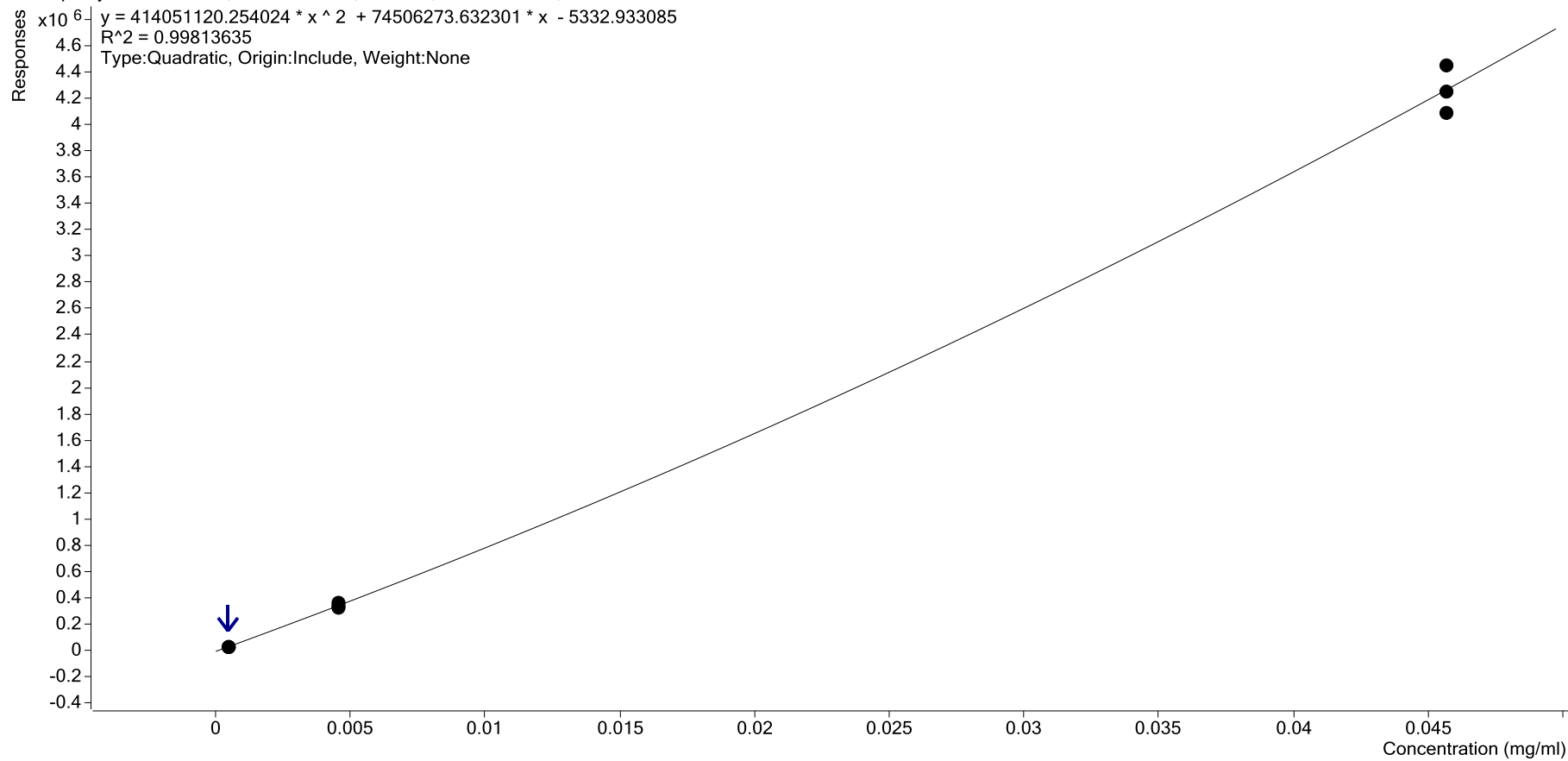
$y = 140012198.317893 * x^2 + 57456130.453707 * x - 668.578743$
 $R^2 = 0.99815293$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 10A. Krzywa kalibracyjna dla bifenylu

acenaphthylene - 3 Levels, 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs

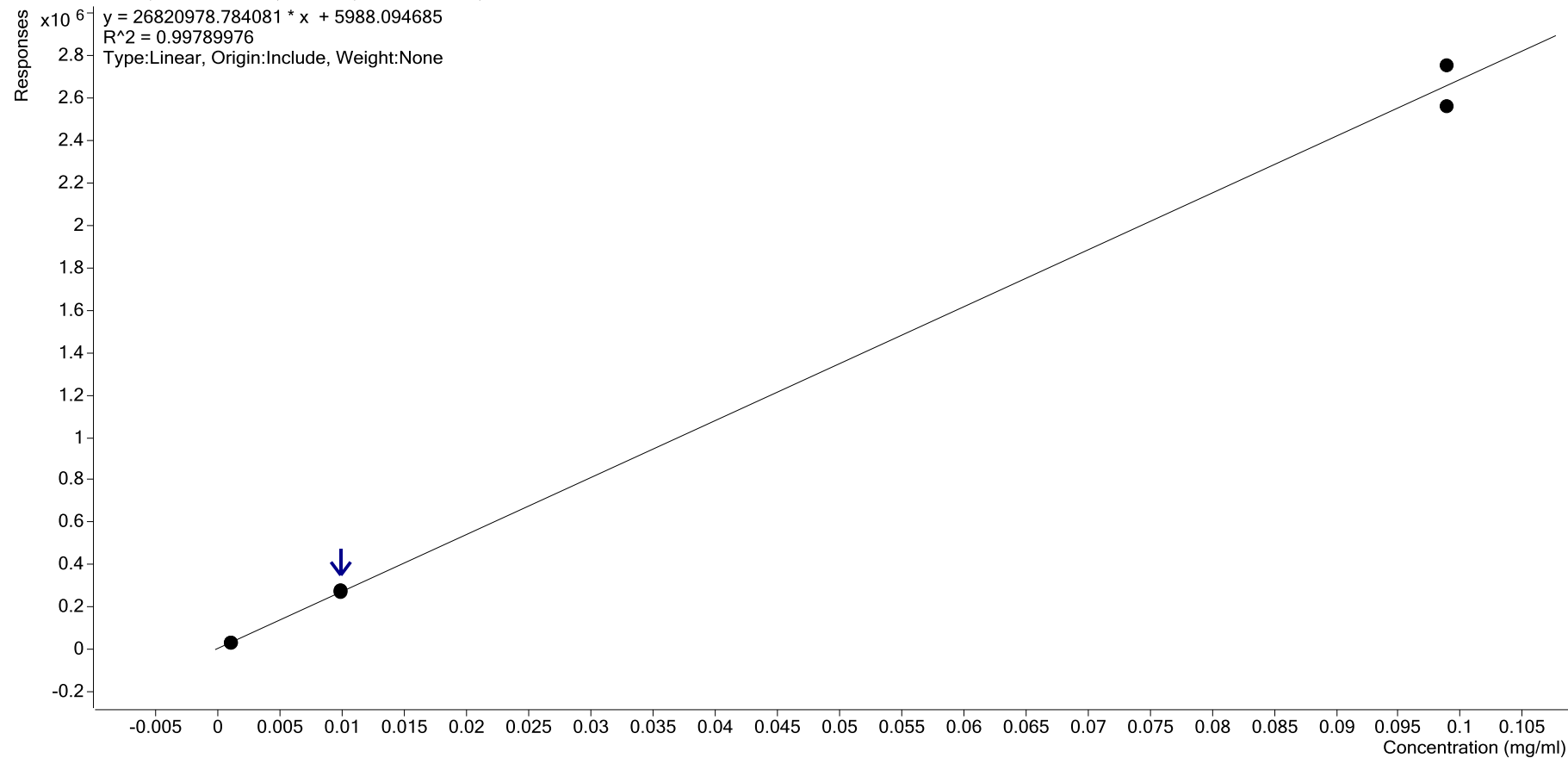
Responses $\times 10^6$
 $y = 414051120.254024 * x^2 + 74506273.632301 * x - 5332.933085$
 $R^2 = 0.99813635$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 11A. Krzywa kalibracyjna dla acenaftylenu

toluen - 3 Levels, 3 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

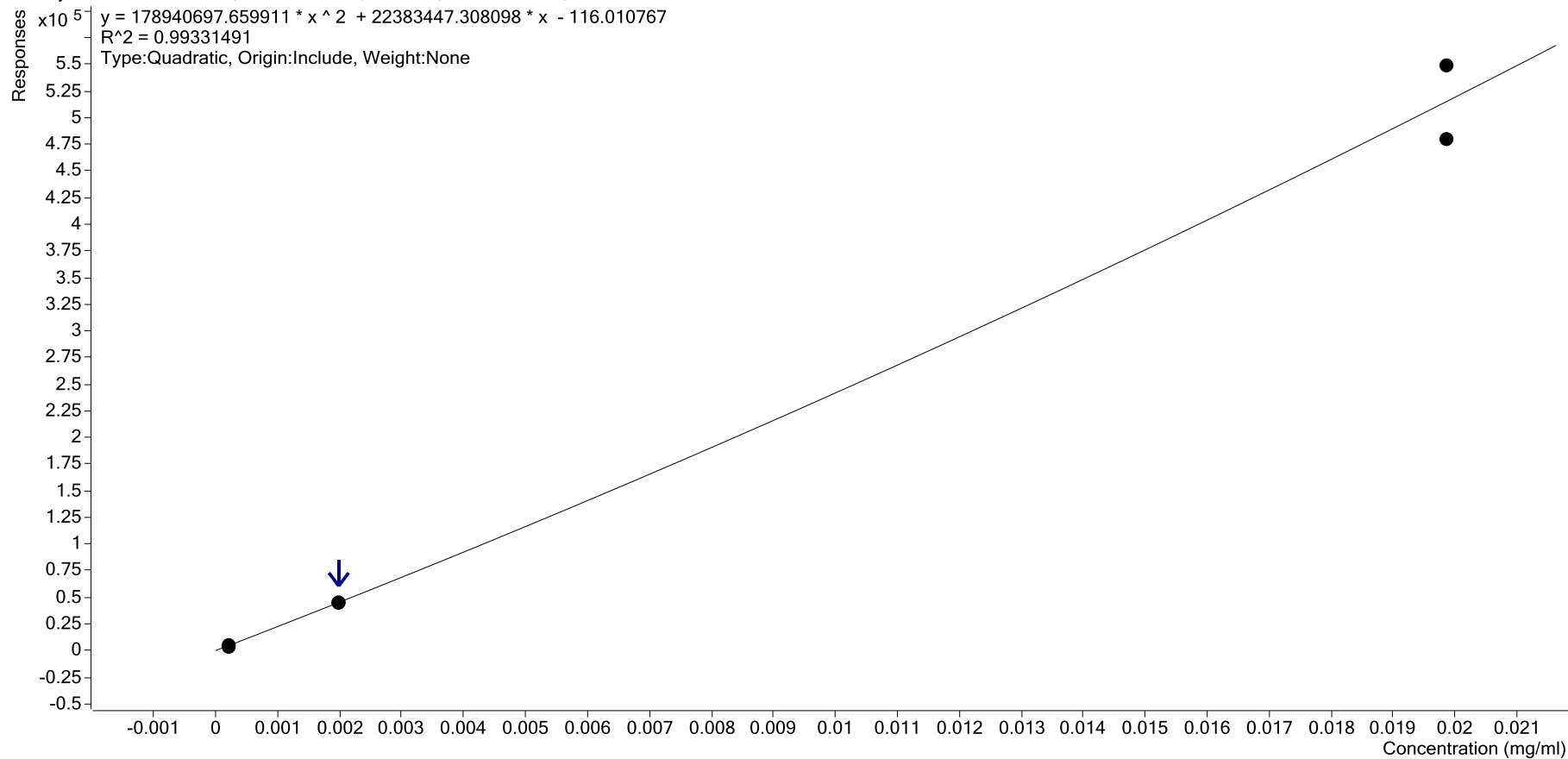
$y = 26820978.784081 * x + 5988.094685$
 $R^2 = 0.99789976$
Type:Linear, Origin:Include, Weight:None



Rys. 12A. Krzywa kalibracyjna dla toluenu (GC/MS)

1-metylnaftalen - 3 Levels, 3 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

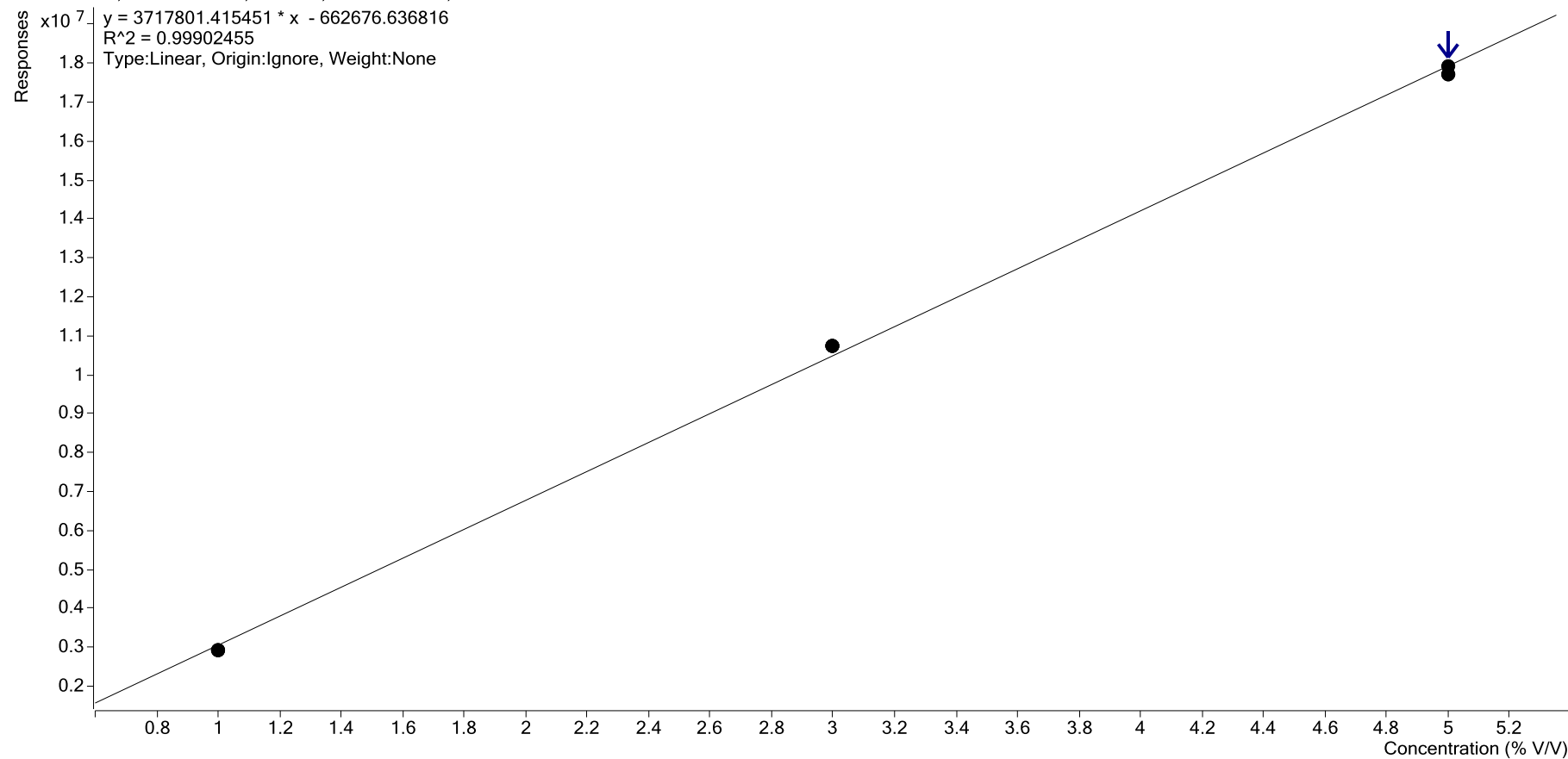
Responses $\times 10^5$
 $y = 178940697.659911 * x^2 + 22383447.308098 * x - 116.010767$
 $R^2 = 0.99331491$
Type:Quadratic, Origin:Include, Weight:None



Rys. 13A. Krzywa kalibracyjna dla 1-metylnaftalenu (GC/MS)

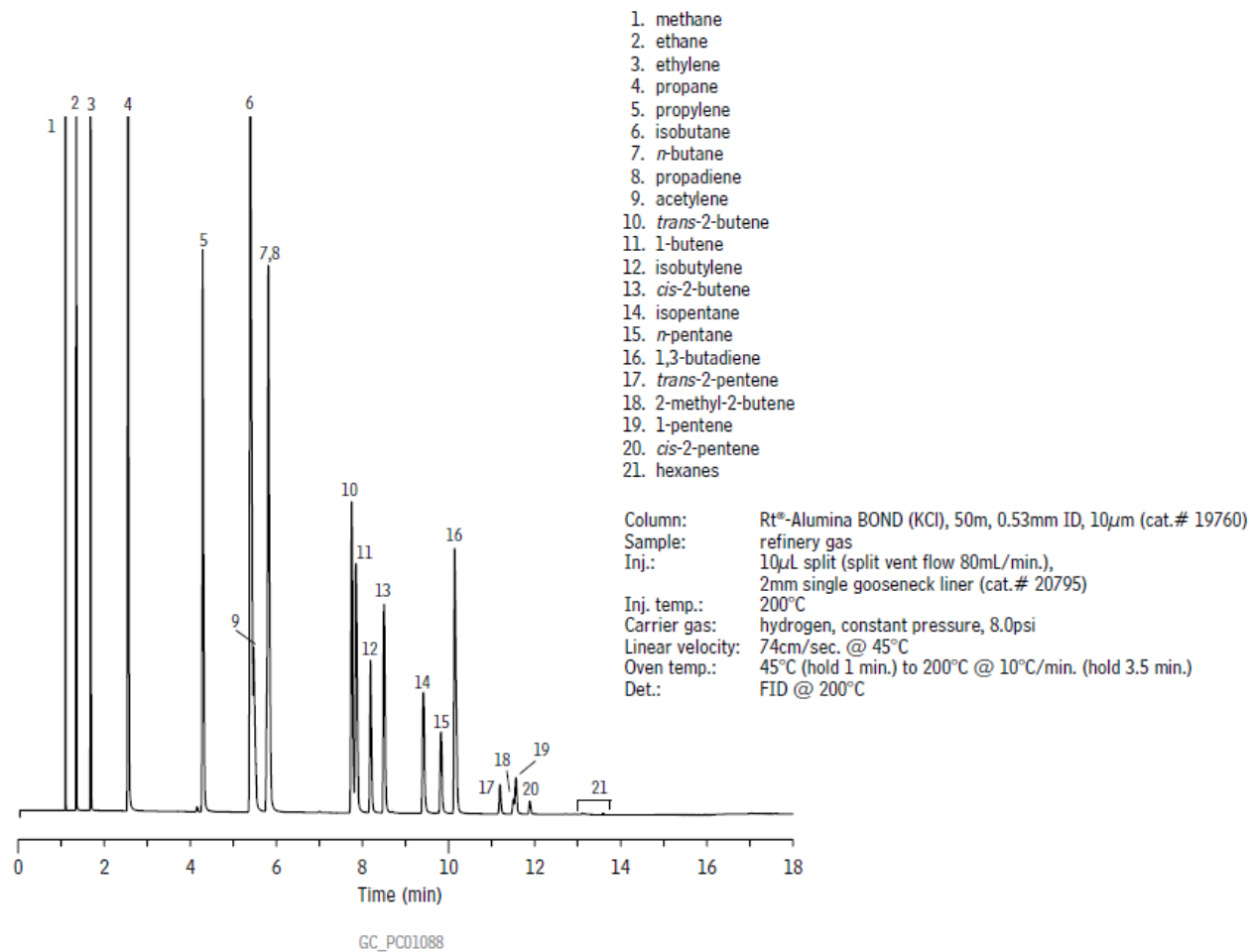
GC-TCD

Ar - 3 Levels Used, 9 Points, 9 Points Used, 0 QCs



Rys. 14A. Krzywa kalibracyjna dla argonu (GC-TCD)

Refinery Gas
Rt®-Alumina BOND (KCI)



Restek Corporation 110 Benner Circle Bellefonte, PA 16823
 814-353-1300 • 800-356-1688 • Fax: 814-353-1309 • www.restek.com

Rys. 15A. Chromatograf wzorcowy kolumny Rt-Alumina BOND (KCI) (Restek) służący do jakościowej analizy związków C₂-C₄

ZAŁĄCZNIK B

W załączniku przedstawiono tabelę zawierającą oznaczenia prób uwzględniające różny skład gazu. Oznaczenia te dotyczą prób wykonanych w II etapie głównym badań laboratoryjnym i przedstawionych w Rozdziale 6.4 („Zachowanie permanentnych składników gazu syntezowego w środowisku plazmy mikrofalowej”) we właściwej części pracy doktorskiej.

Tabela 1B. Oznaczania prób z uwzględnieniem składu mieszaniny gazowej, dodatek benzenu oraz pary wodnej i strumień objętościowy gazu

Oznaczenie próby	Składniki mieszaniny						Strumień obj. gazu NL/min		
	N ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₆ H ₆		H ₂ O	
	Udział objętościowy, %							Stężenie, g/Nm ³	Wydatek, mL/min
	Do 100*	Ok. 8,5	Ok. 4	Ok. 8,5	Ok. 13	8,76		0,90**	
N ₂	+	-	-	-	-	-	-	30	
H ₂	+	+	-	-	-	-	-	30	
CH ₄	+	-	+	-	-	-	-	30	
CO	+	-	-	+	-	-	-	30	
CO ₂	+	-	-	-	+	-	-	30	
CO+H ₂	+	+	-	+	-	-	-	30	
CO ₂ +H ₂	+	+	-	-	+	-	-	30	
CO ₂ +CO	+	-	-	+	+	-	-	30	
CO ₂ +CH ₄	+	-	+	-	+	-	-	30	
CH ₄ +H ₂	+	+	+	-	-	-	-	30	
CH ₄ +CO	+	-	+	+	-	-	-	30	
ALL	+	+	+	+	+	-	-	30	
ALL H ₂ O	+	+	+	+	+	-	+	30	
40 ALL	+	+	+	+	+	-	-	40	
B	+	-	-	-	-	+	-	30	
B H ₂ O	+	-	-	-	-	+	+	30	
B+CO	+	-	-	+	-	+	-	30	
B+H ₂	+	+	-	-	-	+	-	30	
B+CO ₂	+	-	-	-	+	+	-	30	
B+CH ₄	+	-	+	-	-	+	-	30	
B+ALL	+	+	+	+	+	+	-	30	
B+ALL H ₂ O	+	+	+	+	+	+	+	30	
40 B+ALL	+	+	+	+	+	+	-	40	

* - Azot stanowił uzupełnienie mieszaniny do 100% (w udziałach objętościowych nie uwzględniano benzenu i pary wodnej). ** - taki wydatek wody odpowiadał S/C=2,5

ZAŁĄCZNIK C

W niniejszym załączniku przedstawiono dane liczbowe związane z niepewnością pomiarową analiz ilościowych. Procedura ta dotyczy analiz stężenia modelowych związków smół oraz produktów ich konwersji we wstępnym i głównym etapie laboratoryjnym.

W związku z tym, że analiza ilościowa odbywała się z wykorzystaniem technik GC (dla związków węglowodorowych) oraz analizatora gazu (dla CO, CO₂ i H₂) błąd tych dwóch typów pomiarów wyznaczany był odmiennie.

W analizach jakościowych z wykorzystaniem GC, w celu wyznaczenia błędu pomiarowego, zastosowano odchylenia standardowe średniej dla przedziału ufności wynoszącego 68%. Ze względu na niewielką ilość pomiarów (zazwyczaj 3-4) posłużono się rozkładem Studenta. W konsekwencji, błąd pomiarowy określany był zgodnie z następującym równaniem¹:

$$\delta x = t_{0,32} \times \sigma_{\bar{x}}$$

gdzie $t_{0,32}$ jest współczynnikiem poprawkowym dla określonego przedziału ufności (68%), a $\sigma_{\bar{x}}$ oznacza odchylenie standardowe średniej.

Współczynnik poprawkowy zależy od ilości pomiarów, a jego wartości w zależności od tej zmiennej przedstawiono w Tabeli 1C. Odchylenie standardowe średniej wyznaczone jest z następującego równania¹:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$$

gdzie σ_x oznacza odchylenie standardowe, a N ilość pomiarów.

Odchylenie standardowe wyznacza się z równania¹:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

gdzie x_i oznacza wartość i -tego pomiaru, a \bar{x} wartość średnią z i pomiarów.

Tabela 1C. Współczynniki poprawkowy rozkładu Studenta w zależności od ilości pomiarów [1]

N	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$t_{0,32}$	1,321	1,196	1,140	1,109	1,088	1,074	1,064	1,057	1,050

¹ J.R. Taylor, *Wstęp do Analizy Błędu Pomiarowego*, Wydanie II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.

W przypadku analiz CO, CO₂ i H₂, do wyznaczenia błędu posłużono się precyzją analizatora i tym samym błąd wynosił odpowiednio 0,40%, 0,20% i 1,10%. Należy zaznaczyć, że analizy ilościowe tych składników z wykorzystaniem analizatora GAS 3100R charakteryzowały się dużą powtarzalnością, dlatego posłużenie się precyzją aparatury wydaje się bardziej stosowne niż zastosowanie odchylenia standardowego.

W dalszej części załącznika przedstawiono szczegółowe dane pomiarowe związane z analizą ilościową z wykorzystaniem technik GC.

1. W Tabelach 2C-5C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędów w próbach rozkładu benzenu w plazmie azotowej w reaktorze PlazmATON-I we wstępnym etapie laboratoryjnym. Dane te odnoszą się do Rysunku 6.9a we właściwej części pracy.

Tabela 2C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem benzenu dla strumienia azoty wynoszącego 50 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	5,278	10,095	15,618	22,901
2	5,256	9,978	16,371	22,853
3	5,372	10,050	15,845	22,472
4	5,306	9,843	15,402	21,890
5	5,251	10,000	15,085	21,348
6	5,275	9,790	15,211	21,225
7	5,362		15,884	21,754
8				21,486
9				21,316
\bar{x} , g/Nm ³	5,300	9,959	15,631	21,916
σ_x , g/Nm ³	0,054	0,132	0,484	0,707
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,020	0,54	0,183	0,236
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	2,952	6,240	10,873	15,215
2	2,900	6,074	10,527	14,751
3	3,028	6,126	9,471	16,101
4	3,008	6,043	9,374	
5	3,060	6,167	10,837	
6	3,026	6,294		
\bar{x} , g/Nm ³	2,996	6,157	10,216	15,355
σ_x , g/Nm ³	0,065	0,107	0,841	0,906
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,027	0,044	0,376	0,523

Tabela 3C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem benzenu dla strumienia azoty wynoszącego 40 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	5,446	10,743	15,410	20,247
2	5,476	10,412	15,532	20,573
3	5,269	10,318	15,323	20,156
4	5,368	10,303	14,916	20,538
5	5,276	10,440	15,385	20,243
6	5,308	10,051	14,846	
7	5,569	10,374		
\bar{x} , g/Nm ³	5,387	10,377	15,235	20,351
σ_x , g/Nm ³	0,124	0,224	0,314	0,217
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,047	0,084	0,128	0,097
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	2,185	4,802	8,756	13,620
2	2,137	4,971	8,584	11,642
3	2,070	5,085	8,532	12,194
4	2,090	5,332	8,425	12,131
5	2,129	5,280	8,556	11,508
6	2,092	5,386	9,630	
\bar{x} , g/Nm ³	2,117	5,143	8,747	12,219
σ_x , g/Nm ³	0,046	0,254	0,494	0,956
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,019	0,104	0,202	0,427

Tabela 4C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem benzenu dla strumienia azoty wynoszącego 30 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	5,292	10,181	15,326	20,642
2	5,118	10,198	15,405	19,992
3	5,263	10,066	15,018	19,817
4	5,188	10,163	15,406	21,461
5	4,955	10,447	15,417	20,849
6	4,896		15,597	
7			15,832	
\bar{x} , g/Nm ³	5,119	10,152	15,429	20,552
σ_x , g/Nm ³	0,180	0,161	0,271	0,760
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,074	0,072	0,102	0,340
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	0,572	2,873	6,382	11,167
2	0,514	2,871	6,179	10,726
3	0,450	2,953	6,478	11,092
4	0,434	2,888	6,375	11,081
5	0,445	3,172	6,405	11,425
6	0,449	3,187	6,826	
\bar{x} , g/Nm ³	0,483	2,991	6,441	11,098
σ_x , g/Nm ³	0,060	0,166	0,236	0,286
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,025	0,068	0,097	0,128

Tabela 5C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem benzenu dla strumienia azoty wynoszącego 20 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	5,588	10,029	14,823	20,417
2	5,533	10,160	15,336	24,151
3	5,193	10,121	15,772	22,920
4	5,450	10,332	15,299	22,334
5	5,537	10,210	14,865	24,151
6		9,986	15,360	
7		10,507	14,818	
\bar{x} , g/Nm ³	5,460	10,192	15,182	22,795
σ_x , g/Nm ³	0,179	0,196	0,392	1,763
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,080	0,074	0,148	0,788
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	0,069	0,344	1,881	5,492
2	0,040	0,242	1,494	5,499
3	0,034	0,220	1,275	5,107
4	0,030	0,142	1,355	5,052
5	0,029	0,106	1,347	5,157
6		0,077	1,469	5,380
\bar{x} , g/Nm ³	0,041	0,189	1,470	5,281
σ_x , g/Nm ³	0,019	0,110	0,241	0,222
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,009	0,045	0,098	0,090

2. W Tabelach 6C-9C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędów w próbach rozkładu toluenu w plazmie azotowej w reaktorze PlazmATON-I we wstępnym etapie laboratoryjnym. Dane te odnoszą się do Rysunku 6.9b we właściwej części pracy.

Tabela 6C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem toluenu dla strumienia azoty wynoszącego 50 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	4,948	9,832	12,029	14,603
2	5,222	9,800	11,821	14,732
3	5,025	9,407	12,179	14,553
4	4,974	9,200	12,739	14,201
5	5,122	9,309	12,209	14,509
6		9,533	12,553	
7		9,886	12,318	
\bar{x} , g/Nm ³	5,058	9,567	12,264	14,520
σ_x , g/Nm ³	0,129	0,300	0,336	0,224
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,058	0,113	0,127	0,100
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	2,351	5,211	6,972	7,939
2	2,398	5,472	6,835	8,102
3	2,226	5,191	6,795	7,853
4	2,268	5,281	7,074	8,404
5	2,938	5,339	7,258	7,833
6	2,336	5,517	6,891	8,798
\bar{x} , g/Nm ³	2,420	5,335	6,971	8,155
σ_x , g/Nm ³	0,290	0,149	0,191	0,421
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,118	0,061	0,078	0,172

Tabela 7C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem toluenu dla strumienia azoty wynoszącego 40 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	5,243	9,492	12,768	14,800
2	5,294	9,622	12,596	14,525
3	5,243	9,579	12,629	15,601
4	5,196	9,815	12,253	14,931
5	5,302	10,805	11,970	14,510
6				14,373
\bar{x} , g/Nm ³	5,256	9,863	12,443	14,790
σ_x , g/Nm ³	0,049	0,615	0,371	0,496
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,022	0,275	0,166	0,203
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	1,197	3,448	5,876	6,972
2	1,188	3,215	5,169	6,632
3	1,222	3,285	5,646	6,279
4	1,454	3,374	6,199	7,154
5	1,193	3,392	5,660	7,537
6	1,299	3,407	6,246	7,749
\bar{x} , g/Nm ³	1,259	3,353	5,799	7,054
σ_x , g/Nm ³	0,116	0,096	0,445	0,610
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,047	0,039	0,182	0,249

Tabela 8C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem toluenu dla strumienia azoty wynoszącego 30 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	5,157	9,559	12,267	14,270
2	5,127	9,511	12,556	14,460
3	5,023	9,399	13,588	14,806
4	4,974	9,230	13,400	15,734
5	5,235	9,502	12,342	15,070
6	5,024	9,462	12,081	15,527
7			11,751	14,600
8				14,650
\bar{x} , g/Nm ³	5,090	9,444	12,569	14,890
σ_x , g/Nm ³	0,110	0,131	0,741	0,555
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,045	0,053	0,280	0,196
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	0,188	1,104	2,735	4,974
2	0,190	1,009	2,599	3,876
3	0,174	1,131	3,084	4,213
4	0,157	1,192	3,304	4,539
5	0,145	1,197	3,242	5,225
6	0,155	1,143	2,568	5,269
7	0,146			5,035
8	0,166			
\bar{x} , g/Nm ³	0,165	1,129	2,922	4,733
σ_x , g/Nm ³	0,019	0,076	0,364	0,583
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,007	0,031	0,149	0,220

Tabela 9C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem toluenu dla strumienia azoty wynoszącego 20 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	4,997	9,367	12,586	14,013
2	5,284	9,682	13,293	14,726
3	5,039	9,114	12,175	14,528
4	4,925	9,305	12,607	15,110
5	4,876	9,859	12,850	14,769
6	5,227	8,820	13,085	16,551
7	4,995		11,344	13,239
8			11,918	14,201
9			12,761	15,217
10			12,255	15,132
11				16,089
\bar{x} , g/Nm ³	5,049	9,358	12,487	14,870
σ_x , g/Nm ³	0,165	0,417	0,612	0,971
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,062	0,170	0,194	0,293
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³			
1	0,072	0,296	0,905	0,438
2	0,063	0,223	0,442	0,367
3	0,051	0,200	0,372	1,178
4	0,045	0,200	0,377	0,439
5	0,049	0,162	0,261	0,462
6	0,040	0,173	0,290	0,475
7	0,034			
\bar{x} , g/Nm ³	0,051	0,209	0,441	0,560
σ_x , g/Nm ³	0,014	0,053	0,262	0,338
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,005	0,022	0,107	0,138

3. W Tabeli 10C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędów w próbach rozkładu benzenu w plazmie azotowej w reaktorze PlazMATON-II w głównym etapie laboratoryjnym. Dane te odnoszą się do Rysunku 6.11 we właściwej części pracy.

Tabela 10C. Wartości pomiarowe i analiza błędów w próbach z rozkładem benzenu dla strumienia azoty wynoszącego 30 NL/min

<i>i</i>	Początkowe stężenie benzenu, g/Nm ³					
1	5,575	8,905	12,896	14,686	18,067	21,584
2	5,713	8,933	12,973	14,659	18,041	21,562
3	5,710	8,889	12,930	14,676	18,008	21,696
4	5,697			14,682	17,994	21,263
5				14,583		20,944
6				14,644		
\bar{x} , g/Nm ³	5,674	8,909	12,933	14,655	18,027	21,410
σ_x , g/Nm ³	0,079	0,030	0,051	0,043	0,039	0,348
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,040	0,017	0,029	0,018	0,020	0,156
<i>i</i>	Końcowe stężenie benzenu, g/Nm ³					
1	0,190	0,819	2,086	3,907	5,630	11,452
2	0,169	0,787	2,078	3,829	5,441	11,554
3	0,166	0,781	2,029	3,757	5,386	11,453
4	0,166	0,778	1,841	3,700		11,269
5	0,159	0,739	2,026	3,767		11,452
6			1,934	3,763		
7			1,987			
\bar{x} , g/Nm ³	0,170	0,781	1,998	3,787	5,486	11,436
σ_x , g/Nm ³	0,013	0,032	0,094	0,079	0,170	0,118
$\sigma_{\bar{x}}$, g/Nm ³	0,006	0,014	0,035	0,032	0,098	0,053

4. W Tabelach 11C i 12C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędów produktów konwersji benzenu w plazmie azotowej z i bez dodatku pary wodnej w reaktorze PlazMATON-II w głównym etapie laboratoryjnym. Dane te odnoszą się do Rysunków 6.13, 6.22 i 6.23 oraz Tabeli 6.3 we właściwej części pracy.

Tabela 11C. Wartości pomiarowe i analiza błędów aromatycznych produktów konwersji benzenu (w tym nieprzereagowanego benzenu) w plazmie azotowej z i bez dodatku pary wodnej

Próba	Związek	Stężenie końcowe mg/Nm ³				\bar{x} mg/Nm ³	σ_x mg/Nm ³	$\sigma_{\bar{x}}$ mg/Nm ³
		962	1153	1232	805			
B	Benzen	962	1153	1232	805	1038	231	115
	Fenylacetylen	86,3	49,1	69,0		68,1	24,6	14,2
	Benzonitryl	146,4	79,8	120,8		115,7	44,3	25,6
	Inden	4,1	4,5	3,5		4,0	0,7	0,4
	Naftalen	19,0	10,5	6,8		12,1	8,2	4,8
	Bifenyl	9,0	3,4	6,1		6,2	3,7	2,1
	Acenaftalen	20,0	9,6	7,1		12,2	9,0	5,2
B H ₂ O S/C 1	Benzen	475	623	691		596	146	84
	Fenylacetylen	28,5	14,4	23,2		22,0	9,4	5,4
	Benzonitryl	15,4	41,4	30,2		29,0	17,2	9,9
	Inden	1,1	1,2	1,4		1,2	0,2	0,1
	Naftalen	5,2	8,1	6,7		6,7	1,9	1,1
	Bifenyl	3,0	4,1	4,0		3,7	0,8	0,5
	Acenaftalen	12,3	7,3	6,1		8,6	4,3	2,5
B H ₂ O S/C 2	Benzen	142	260	323		242	121	70
	Fenylacetylen	12,0	14,1	13,4		13,2	1,4	0,8
	Benzonitryl	10,1	6,2	17,9		11,4	7,8	4,5
	Inden	1,0	1,3	1,7		1,3	0,5	0,3
	Naftalen	7,4	6,2	5,5		6,4	1,3	0,7
	Bifenyl	2,0	2,5	2,1		2,2	0,3	0,2
	Acenaftalen	6,2	6,7	3,8		5,6	2,1	1,2
B H ₂ O S/C 3	Benzen	88	163	249		167	106	61
	Fenylacetylen	1,2	6,4	2,9		3,5	3,5	2,0
	Benzonitryl	2,5	2,2	1,1		1,9	1,0	0,6
	Inden	0,8	0,3	0,5		0,5	0,3	0,2
	Naftalen	3,9	2,6	3,0		3,2	0,9	0,5
	Bifenyl	0,8	2,3	0,6		1,2	1,2	0,7
	Acenaftalen	1,8	3,1	2,0		2,3	0,9	0,5

Tabela 12C. Wartości pomiarowe i analiza błędów lekkich węglowodorów powstałych w wyniku konwersji benzenu w plazmie azotowej z i bez dodatku pary wodnej

Próba	Związek	Stężenie ppm			\bar{x} ppm	σ_x ppm,	$\sigma_{\bar{x}}$ ppm
		17	13	10			
B	Metan (CH ₄)	17	13	10	13	5	3
	Etylen (C ₂ H ₄)		< 5		nd.	nd.	nd.
	Acetylen (C ₂ H ₂)	1487	1340	1560	1462	148	85
	Diacetylen (C ₄ H ₂)	171	109	201	160	62	36
B H ₂ O S/C 1	CH ₄	108	61	56	75	38	22
	C ₂ H ₄	33	12	20	22	14	8
	C ₂ H ₂	1006	660	893	853	233	134
	C ₄ H ₂	111	78	52	80	39	23
B H ₂ O S/C 2	CH ₄	119	64	75	86	38	22
	C ₂ H ₄	37	15	23	25	15	8
	C ₂ H ₂	296	354	301	317	42	24
	C ₄ H ₂	13	20	8	14	8	5
B H ₂ O S/C 3	CH ₄	121	70	112	73	94	16
	C ₂ H ₄	31	16	30	19	24	5
	C ₂ H ₂	230	420	301	262	303	100

5. W Tabelach 13C i 14C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędów produktów konwersji toluenu i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen w plazmie azotowej z dodatkiem pary wodnej w reaktorze PlazMATON-II w głównym etapie laboratoryjnym. Dane te odnoszą się do Rysunków 6.28 i 6.30 oraz Tabeli 6.4 we właściwej części pracy.

Tabela 13C. Wartości pomiarowe i analiza błędów aromatycznych produktów konwersji toluenu (T) i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen (TM) w plazmie azotowej z dodatkiem pary wodnej ($S/C = 3$)

Próba	Związek	Stężenie końcowe mg/Nm ³			\bar{x} mg/Nm ³	σ_x mg/Nm ³	$\sigma_{\bar{x}}$ mg/Nm ³
T	Benzen	9,7	9,0	5,3	8,0	3,1	1,8
	Toluen	99,8	48,4	154,9	101,0	70,3	40,6
	Fenylacetylen	0,8	1,3	2,1	1,4	0,7	0,4
	Benzonitryl	0,7	2,7	1,3	1,6	1,0	0,6
	Inden	1	2,9	2,3	2,1	1,0	0,6
	Naftalen	4,0	4,0	4,0	4,3	1,4	0,8
	Acenaftalen	1,2	1,7	2,6	1,8	0,7	0,4
TM	Benzen	36,6	94,4	61,0	64,0	33,0	19,0
	Toluen	125,3	187,8	80,2	131,1	61,4	35,5
	Fenylacetylen	1,7	3,6	1,7	2,3	1,2	0,7
	Benzonitryl	3,6	8,2	3,0	4,9	3,2	1,9
	Inden	4,6	5,1	4,6	4,8	0,3	0,2
	Naftalen	22,0	36,0	17,2	25,1	11,1	6,4
	1-Metylnaftalen	13,2	22,2	9,6	15,0	7,4	4,3
Acenaftalen	2,3	6,4	1,7	3,5	2,9	1,7	

Tabela 14C. Wartości pomiarowe i analiza błędów lekkich węglowodorów powstałych w wyniku konwersji toluenu (T) i mieszaniny toluen/1-metylnaftalen (TM) w plazmie azotowej z dodatkiem pary wodnej ($S/C = 3$)

Próba	Związek	Stężenie ppm			\bar{x} ppm	σ_x ppm,	$\sigma_{\bar{x}}$ ppm
T	Metan (CH ₄)	82	36	27	48	39	23
	Etylen (C ₂ H ₄)	15	9	7	10	6	3
	Acetylen (C ₂ H ₂)	290	252	155	232	92	53
TM	CH ₄	65	47	39	51	18	10
	C ₂ H ₄	8	4	6	6	3	2
	C ₂ H ₂	246	166	227	213	55	32

6. W Tabeli 15C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędów stężenia metanu oraz produktów jego konwersji. Wyniki te dotyczą prób wykonanych bez dodatku benzenu w reaktorze PlazMATON-II w głównym etapie laboratoryjnym i odnoszą się do Tabeli 6.5 we właściwej części pracy.

Tabela 15C. Wartości pomiarowe i analiza stężenia metanu oraz produktów jego konwersji

Próba	Związek	Stężenie ppm			\bar{x} ppm	σ_x ppm	$\sigma_{\bar{x}}$ ppm
CH ₄	CH ₄ przed MWP	3,852	3,811	3,953	3,872	0,097	0,056
	CH ₄ za MWP	2,013	2,101	2,069	2,061	0,059	0,034
	C ₂ H ₂ za MWP	0,568	0,550	0,538	0,552	0,020	0,012
CO ₂ +CH ₄	CH ₄ przed MWP	3,933	3,869	3,778	3,86	0,103	0,059
	CH ₄ za MWP	0,274	0,260	0,237	0,257	0,024	0,014
	C ₂ H ₂ za MWP	0,090	0,087	0,080	0,086	0,006	0,03
CH ₄ +H ₂	CH ₄ przed MWP	3,957	4,027	4,106	4,030	0,099	0,057
	CH ₄ za MWP	0,764	0,750	0,706	0,740	0,040	0,023
	C ₂ H ₂ za MWP	0,956	0,933	0,910	0,933	0,031	0,018
CH ₄ +CO	CH ₄ przed MWP	3,975	3,890	3,808	3,891	0,110	0,064
	CH ₄ za MWP	1,811	1,880	1,950	1,880	0,092	0,053
	C ₂ H ₂ za MWP	0,499	0,498	0,476	0,491	0,017	0,010
ALL	CH ₄ przed MWP	4,070	4,001	3,914	3,995	0,103	0,060
	CH ₄ za MWP	0,314	0,325	0,342	0,327	0,018	0,010
	C ₂ H ₂ za MWP	0,099	0,107	0,115	0,107	0,010	0,06
ALL H ₂ O	CH ₄ przed MWP	3,954	4,146	4,05	4,05	0,127	0,073
	CH ₄ za MWP	0,361	0,367	0,352	0,36	0,010	0,006
	C ₂ H ₂ za MWP	0,087	0,094	0,098	0,093	0,007	0,004
40 ALL	CH ₄ przed MWP	3,733	3,801	3,878	3,804	0,096	0,055
	CH ₄ za MWP	0,922	0,895	0,898	0,905	0,020	0,011
	C ₂ H ₂ za MWP	0,155	0,166	0,138	0,153	0,018	0,010

7. W Tabelach 16C i 17C przedstawiono szczegółowe dane liczbowe dotyczące analizy ilościowej i analizy błędu produktów konwersji benzenu w sztucznych mieszkankach gazowych o różnym składzie w reaktorze PlazmATON-II w głównym etapie laboratoryjnym. Dane te odnoszą się do Tabeli 6.7 i 6.8 oraz Rysunku 6.34 we właściwej części pracy.

Tabela 16C. Wartości pomiarowe i analiza błędu aromatycznych produktów konwersji benzenu (w tym nieprzereagowanego benzenu) w próbach z różnym składem gazu plazmotwórczego

Próba	Związek	Stężenie końcowe mg/Nm ³			\bar{x} mg/Nm ³	σ_x mg/Nm ³	$\sigma_{\bar{x}}$ mg/Nm ³
B	Benzen	1068	542	725	779	353	204
	Fenyloacetylen	65,3	44,2	52,5	54,0	14,0	8,1
	Benzonitryl	88,9	67,9	98,2	85,0	20,5	11,8
	Inden	2,6	3,9	2,8	3,1	0,9	0,5
	Naftalen	11,7	8,3	9,6	9,8	2,3	1,3
	Bifenyl	5,9	6,1	5,3	5,8	0,5	0,3
	Acenaftylen	13,1	6,2	10,6	10,0	4,6	2,7
	B H ₂ O	Benzen	556	156	325	346	265
Fenyloacetylen		22,5	4,1	12,0	12,9	12,0	7,0
Benzonitryl		10,5	0,8	2,0	4,4	7,0	4,0
Inden		1,5	0,6	1,0	1,0	0,6	0,3
Naftalen		10,8	5,6	8,0	8,1	3,4	2,0
Bifenyl		3,8	0,7	2,0	2,2	2,1	1,2
Acenaftylen		8,7	4,3	5,0	6,0	3,1	1,8

Tabela 16C cd

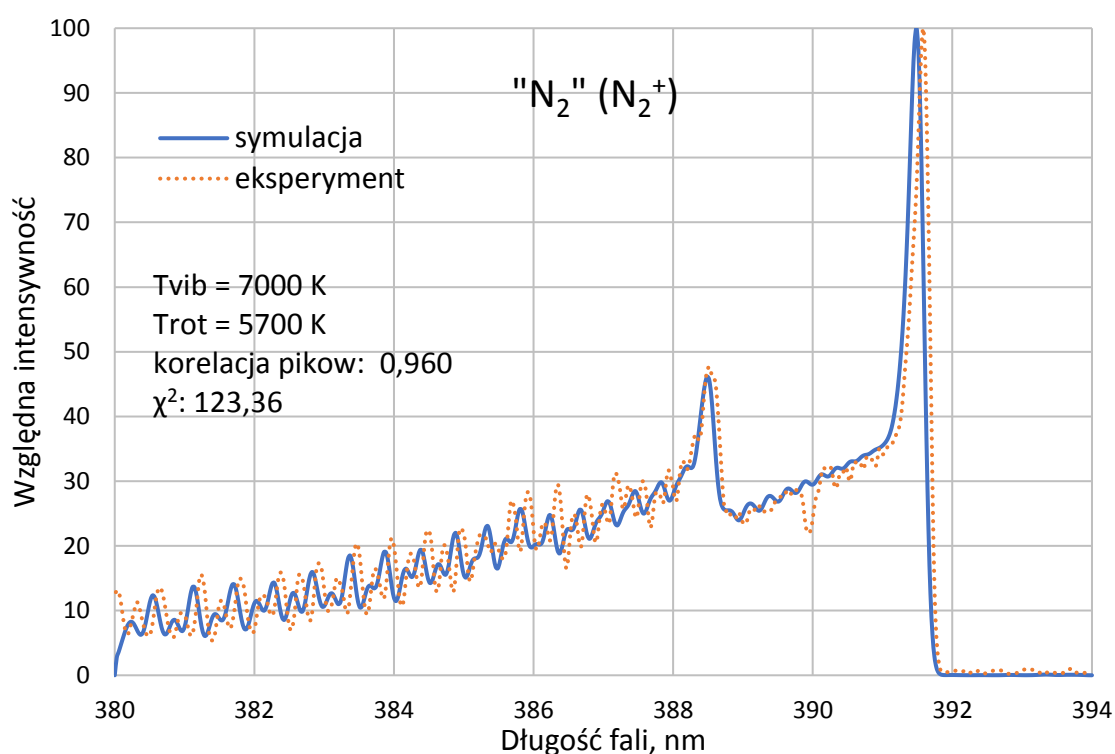
B+CO	Benzen	981	643	823	816	223	129
	Fenylacetilen	72,1	54,2	57,0	61,1	12,7	7,3
	Benzonitryl	112,3	76,3	109,0	99,2	26,3	15,2
	Inden	3,5	2,2	3,0	2,9	0,9	0,5
	Naftalen	13,8	9,6	10,0	11,1	3,1	1,8
	Bifenyl	7,9	5,9	7,0	6,9	1,3	0,8
	Acenaftilen	12,4	8,2	9,0	9,9	2,9	1,7
B+H ₂	Benzen	164	278	216	219	75	43
	Fenylacetilen	5,1	12,3	8,7	8,7	4,8	2,7
	Benzonitryl	6,2	11,4	9,1	8,9	3,4	2,0
	Inden	0,7	0,9	1,0	0,9	0,2	0,1
	Naftalen	13,8	9,6	10,0	11,1	3,1	1,3
	Bifenyl	7,9	5,9	7,0	6,9	1,3	0,2
	Acenaftilen	12,4	8,2	9,0	9,9	2,9	1,3
B+CO ₂	Benzen	116	119	126	147	43	25
	Fenylacetilen	1,6	1,1	1,5	1,4	0,3	0,2
	Benzonitryl	1,4	1	1,3	1,2	0,3	0,2
	Inden	0,7	0,5	0,5	0,6	0,2	0,1
	Naftalen	1,6	1,3	1,4	1,4	0,2	0,1
	Bifenyl	0,7	0,6	0,6	0,6	0,1	0,1
	Acenaftilen	1,1	1,1	1,2	1,1	0,1	0,1
B+CH ₄	Benzen	4239	2540	3073	3284	1147	662
	Toluen	12,3	12,0	12,3	12,2	0,2	0,1
	Fenylacetilen	107,5	100,1	106,4	104,7	5,3	3,0
	Benzonitryl	84,1	72,3	80,1	78,8	7,9	4,6
	Inden	23,3	23,7	22,3	23,1	1,0	0,5
	Naftalen	30,8	32,9	29,5	31,1	2,3	1,3
	Bifenyl	2,0	2,5	2,6	2,4	0,4	0,2
Acenaftilen	11,1	14,1	13,3	12,8	2,1	1,2	
B+ALL	Benzen	1219	1379	1104	1234	182	105
	Toluen	3,0	3,0	2,6	2,9	0,3	0,2
	Fenylacetilen	12,8	14,5	11,9	13,1	1,7	1,0
	Benzonitryl	1,0	1,0	0,9	1,0	0,1	0,1
	Inden	4,2	4,5	4,3	4,3	0,2	0,1
	Naftalen	11,3	12,4	10,8	11,5	1,1	0,6
	Bifenyl	1,3	1,7	1,3	1,4	0,3	0,2
Acenaftilen	4,0	4,8	4,1	4,3	0,6	0,3	
B+ALL H ₂ O	Benzen	1521	1206	1366	1364	208	120
	Toluen	3,5	3,1	3,3	3,3	0,3	0,2
	Fenylacetilen	18,7	12,1	18,0	16,3	4,8	2,8
	Benzonitryl	0,5	0,3	1,0	0,6	0,5	0,3
	Inden	4,7	4,2	5,0	4,6	0,5	0,3
	Naftalen	14,0	9,0	13,0	12,0	3,5	2,0
	Bifenyl	2,7	2,1	3,0	2,6	0,6	0,3
Acenaftilen	5,7	4,5	5,0	5,1	0,8	0,5	
40 B+ALL	Benzen	2361	2647	1829	2279	548	316
	Toluen	9,2	10,6	6,5	8,8	2,8	1,6
	Fenylacetilen	27,9	31,3	21,6	26,9	6,5	3,7
	Benzonitryl	1	1,1	0,8	1,0	0,2	0,1
	Inden	7,3	8,2	5,7	7,0	1,7	1,0
	Naftalen	13,0	14,6	10,1	12,6	3,0	1,7
	Bifenyl	3,5	3,9	2,7	3,4	0,8	0,5
Acenaftilen	4,9	5,5	3,8	4,7	1,1	0,7	

Tabela 17C. Wartości pomiarowe i analiza błędów lekkich węglowodorów powstałych w wyniku konwersji benzenu w próbach z różnym składem gazu plazmotwórczego

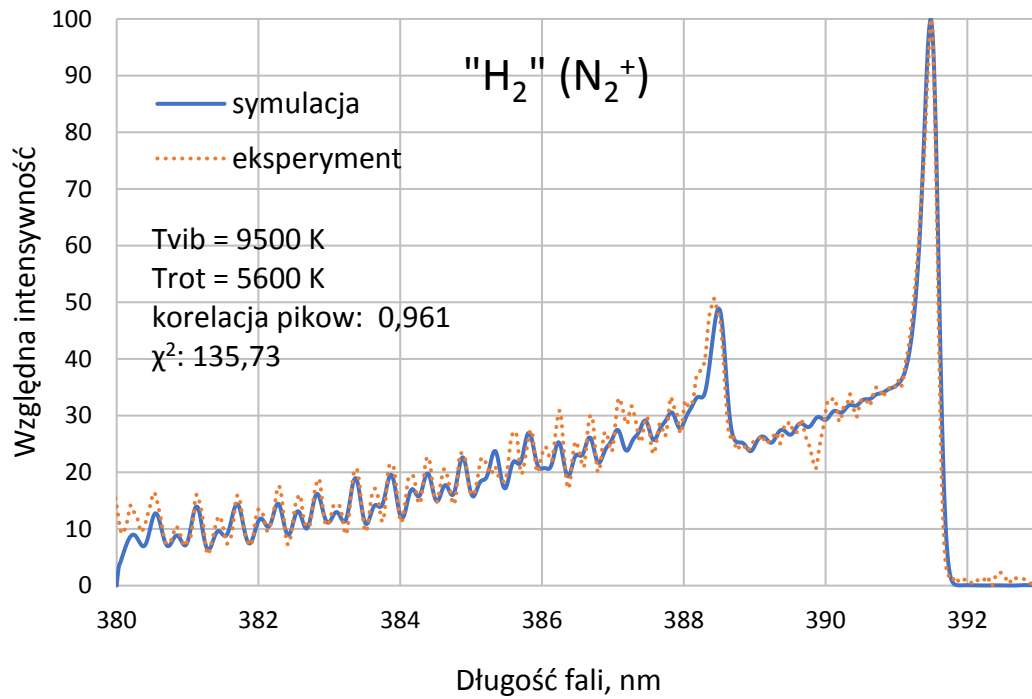
Próba	Związek	Stężenie			\bar{x}	σ_x	$\sigma_{\bar{x}}$
		ppm			ppm	ppm,	ppm
B	C ₂ H ₂ za MWP	0,131	0,144	0,16	0,145	0,019	0,011
B H ₂ O	C ₂ H ₂ za MWP	0,059	0,0525	0,046	0,053	0,009	0,005
B CO	C ₂ H ₂ za MWP	0,129	0,118	0,104	0,117	0,017	0,010
B+H ₂	CH ₄ za MWP	0,024	0,027	0,021	0,024	0,004	0,002
	C ₂ H ₂ za MWP	0,312	0,32	0,301	0,311	0,013	0,007
B+CH ₄	CH ₄ przed MWP	3,792	3,871	3,947	3,870	0,103	0,059
	CH ₄ za MWP	1,783	1,815	1,838	1,812	0,037	0,021
	C ₂ H ₂ za MWP	0,607	0,571	0,589	0,589	0,024	0,014
B+ALL	CH ₄ przed MWP	3,792	3,699	3,891	3,794	0,127	0,073
	CH ₄ za MWP	0,405	0,437	0,427	0,423	0,021	0,012
	C ₂ H ₂ za MWP	0,221	0,203	0,182	0,202	0,026	0,015
B+ALL H ₂ O	CH ₄ przed MWP	4,067	3,982	3,903	3,984	0,108	0,063
	CH ₄ za MWP	0,535	0,584	0,561	0,560	0,032	0,019
	C ₂ H ₂ za MWP	0,203	0,219	0,235	0,219	0,021	0,012
40 B+ALL	CH ₄ przed MWP	3,936	3,751	3,824	3,837	0,123	0,071
	CH ₄ za MWP	1,083	1,061	1,123	1,089	0,041	0,024
	C ₂ H ₂ za MWP	0,277	0,299	0,321	0,299	0,029	0,017

ZAŁĄCZNIK D

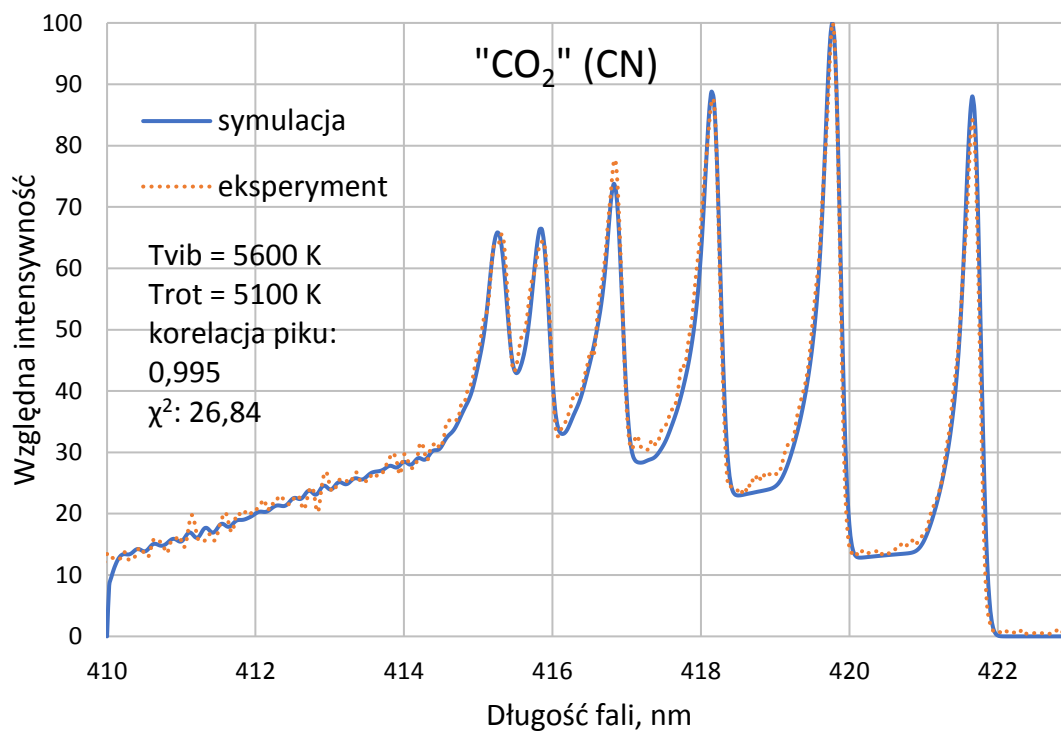
Na Rysunkach 1D-11D przedstawiono porównanie rzeczywistych widm emisyjnych plazmy z widmami symulowanymi w programie Lifbase. Rysunki uwzględniają próbę z samym azotem oraz z dodatkami CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O i benzenu. W zależności od składu gazu widma mogą przedstawiać różne pasma. Na podstawie symulacji wyznaczono temperaturę oscylacyjną i rotacyjną. Dodatkowo, na rysunkach przedstawiono parametry obrazujące zgodność dopasowania widma rzeczywistego z symulowanym, tj. korelację pików i chi-kwadrat (χ^2) (parametry te określano przy pomocy oprogramowania Lifbase).



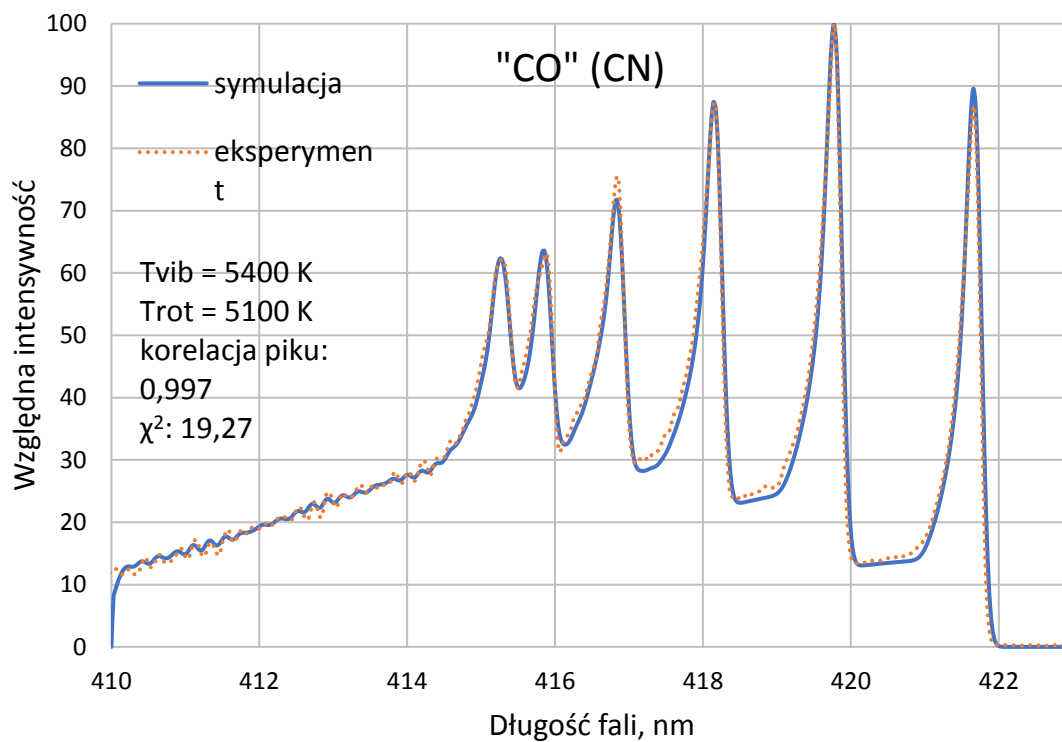
Rysunek 1D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "N₂" - pasmo N₂⁺ (B-X)



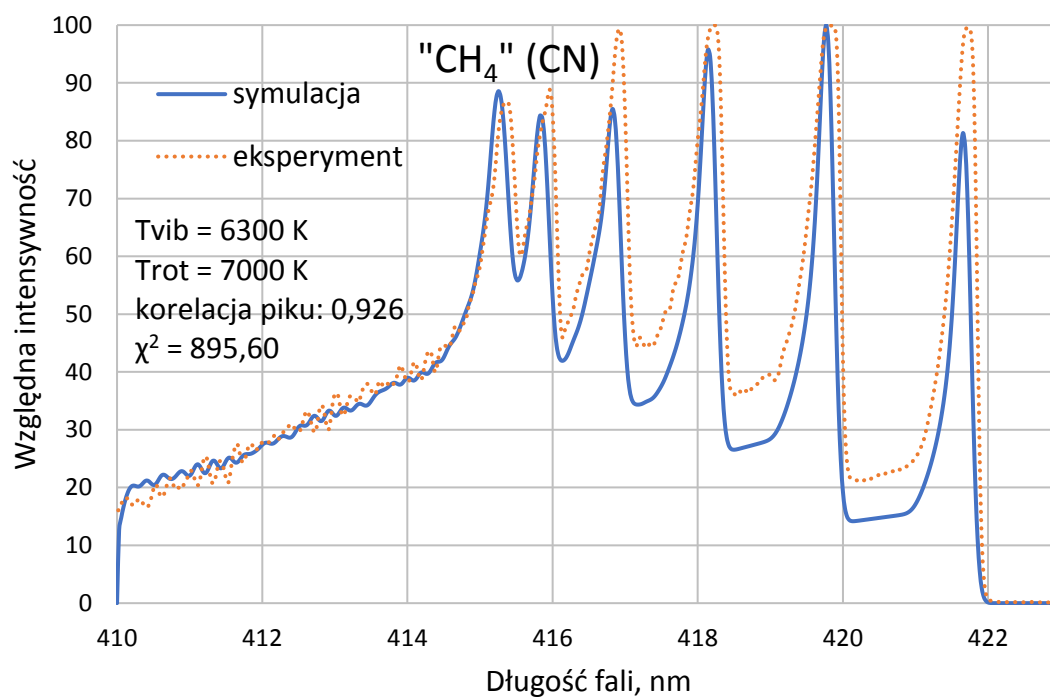
Rysunek 2D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "H2" - pasmo N2+ (B-X)



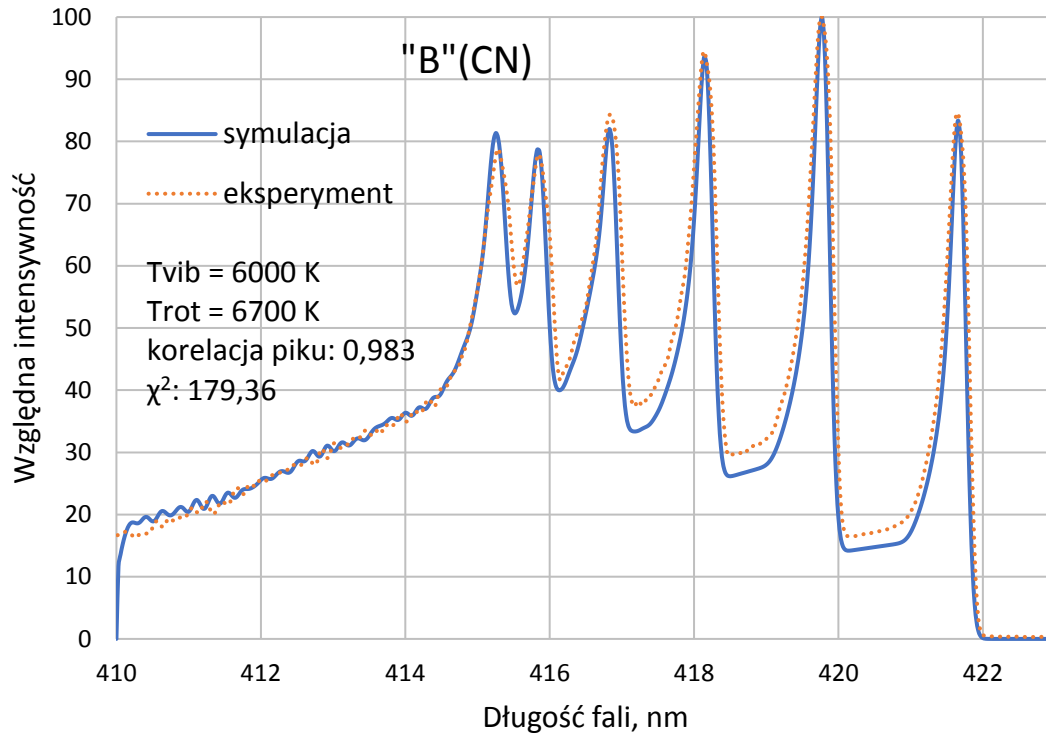
Rysunek 3D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "CO2" - pasmo CN (B-X)



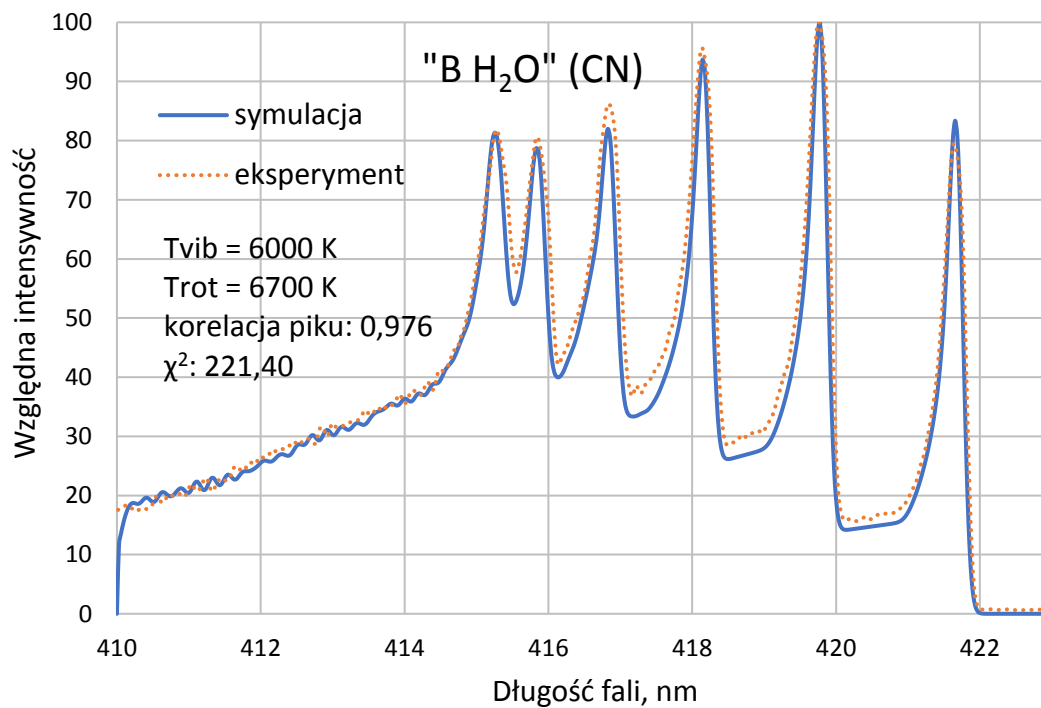
Rysunek 4D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "CO" - pasmo CN (B-X)



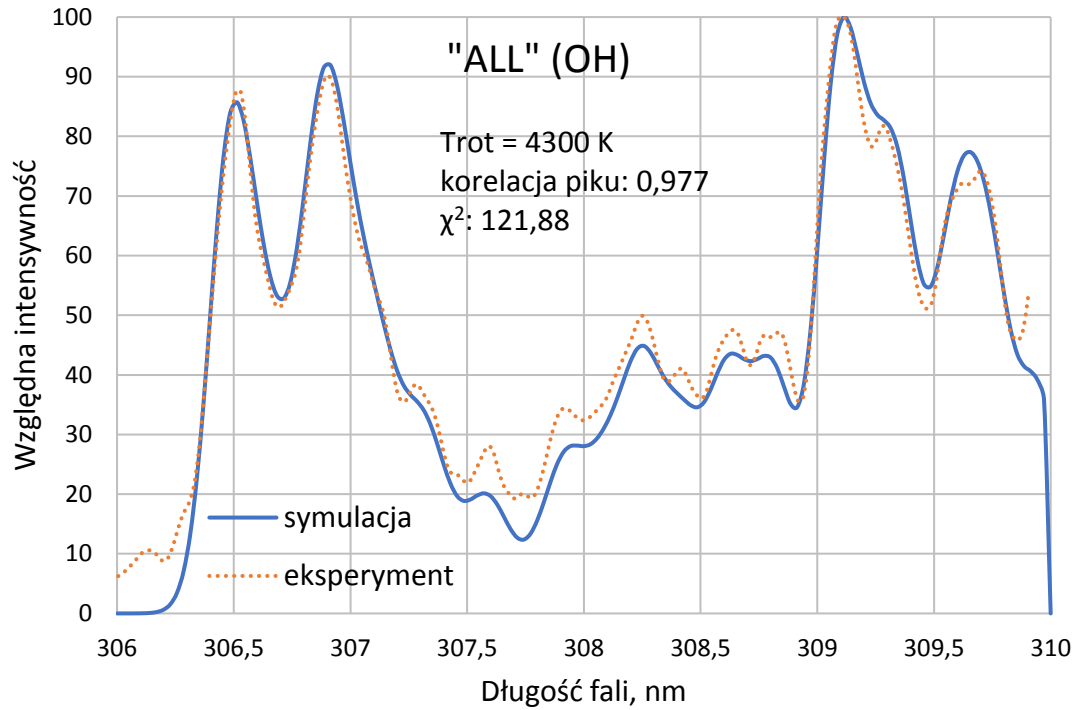
Rysunek 5D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "CH₄" - pasmo CN (B-X)



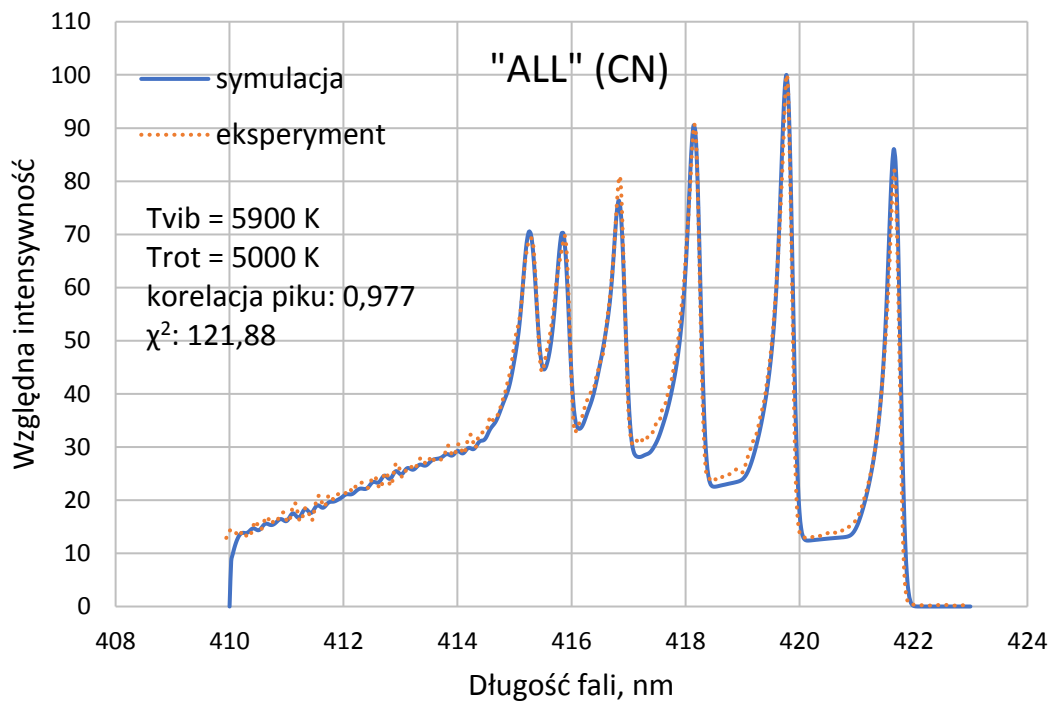
Rysunek 6D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "B" - pasmo CN (B-X)



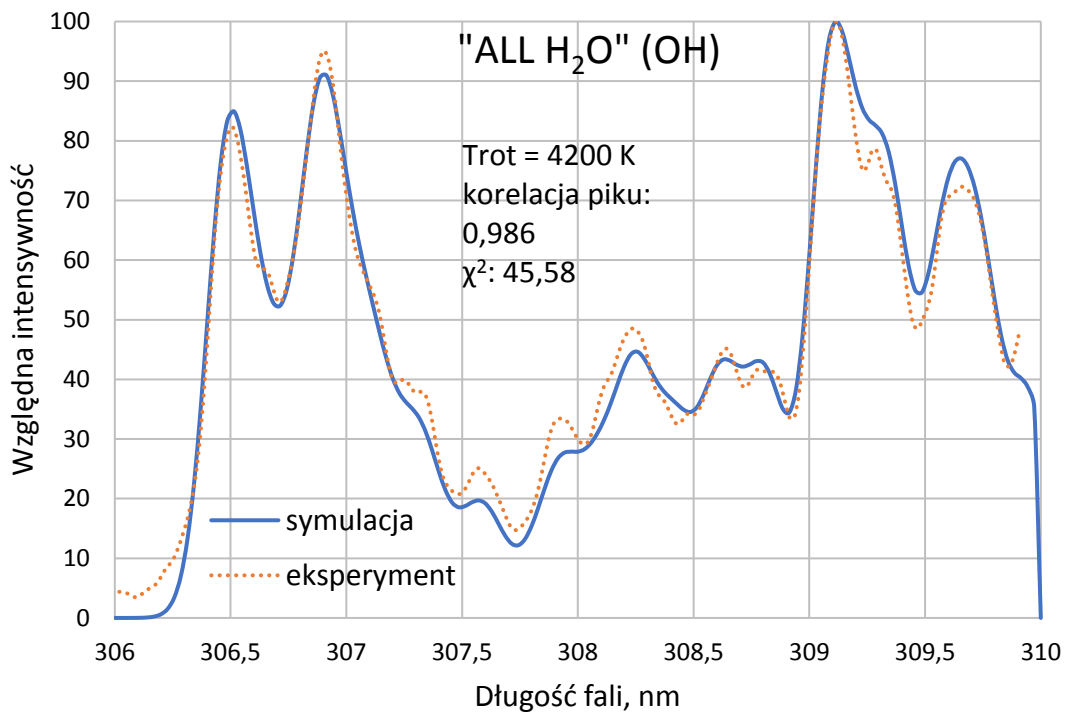
Rysunek 7D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "B H₂O" - pasmo CN (B-X)



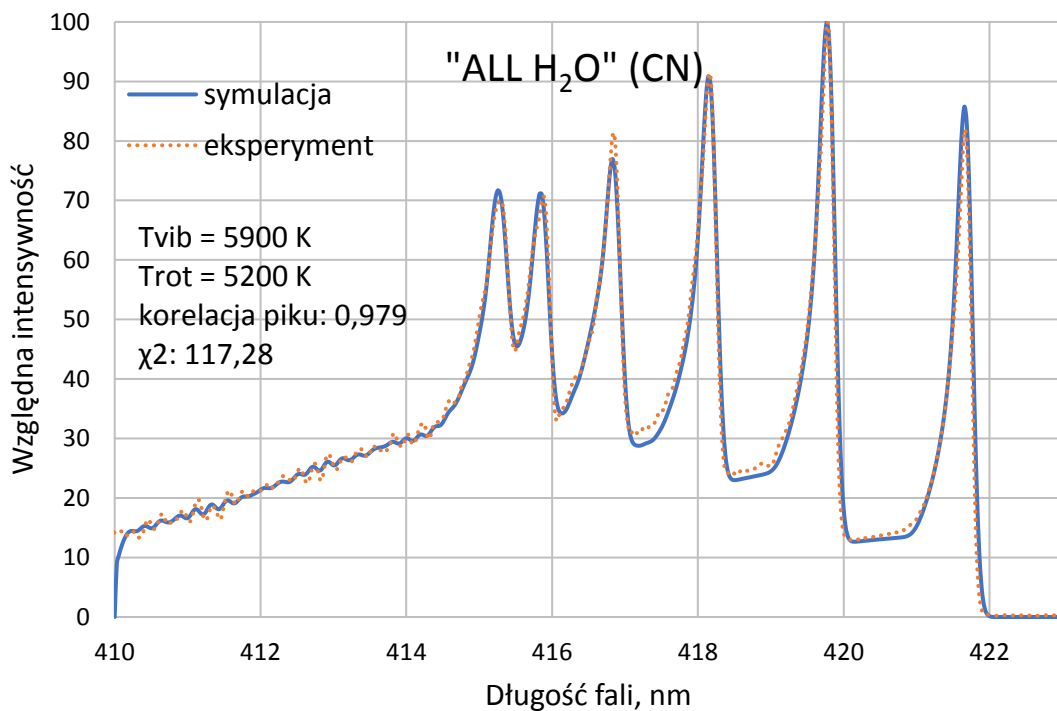
Rysunek 8D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "ALL" - pasmo OH (A-X)



Rysunek 9D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "ALL" - pasmo CN (B-X)



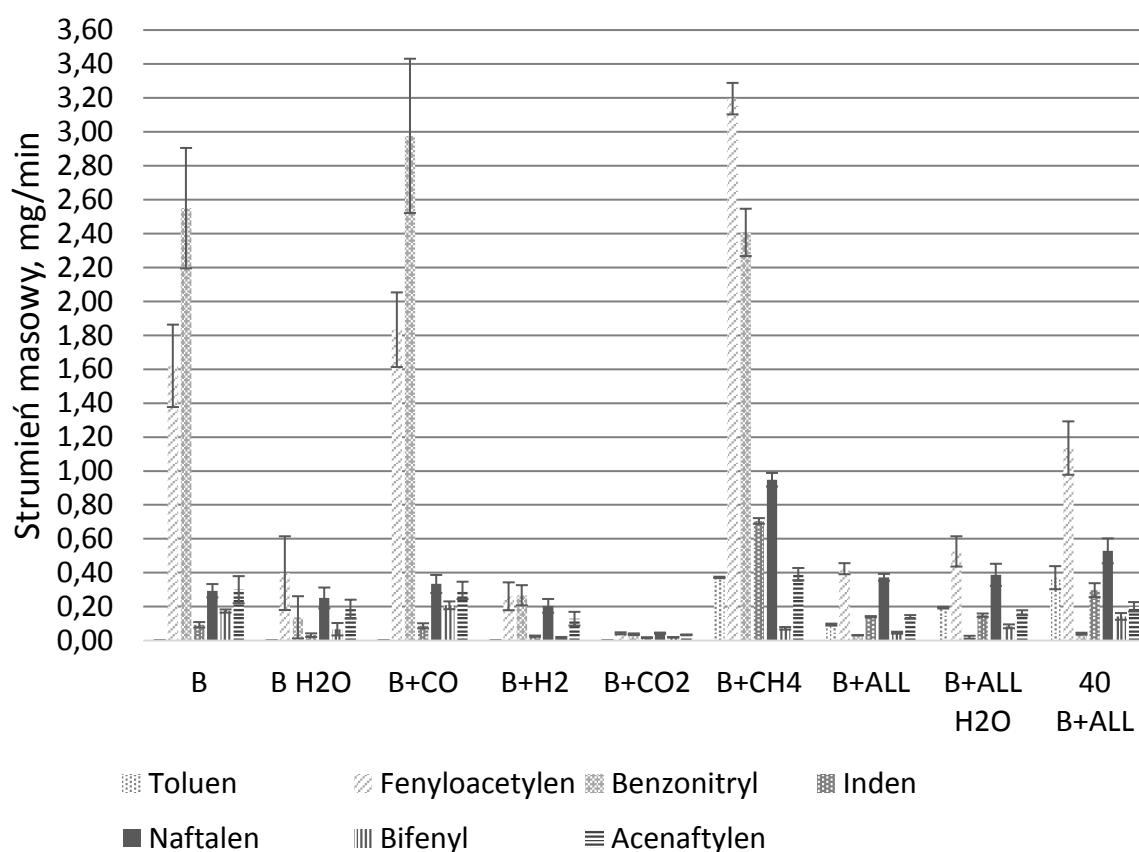
Rysunek 10D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "ALL H₂O" - pasmo OH (A-X)



Rysunek 11D. Widmo eksperymentalne i rzeczywiste dla próby "ALL H₂O" - pasmo CN (B-X)

ZAŁĄCZNIK E

Na Rysunku 1E przedstawiono strumień masowy aromatycznych produktów ubocznych otrzymanych podczas konwersji benzenu w plazmie mikrofalowej w obecności podstawowych składników syngazu. Rysunek ten nawiązuje do Rysunku 6.34 we właściwej części pracy (Punkt 6.4.2) i stanowi jego uzupełnienie. Na Rysunku 6.34 aromatyczne produkty uboczne wyrażono w mg/Nm^3 i tym samym nie uwzględniono zmiany objętości gazu, która następowała w wyniku interakcji pomiędzy składnikami gazu. Rysunek 1E przedstawia udział aromatycznych produktów ubocznych w postaci strumienia masowego i tym samym uwzględnia zmiany strumienia objętościowego.



Rysunek 1E. Aromatyczne produkty uboczne konwersji benzenu w różnych mieszkankach gazowych wyrażone w postaci strumieni masowych