

STANISŁAW PORADA\*, ANDRZEJ STRUGAŁA\*\*

## Wpływ dodatku związków żelaza i siarki na kinetykę hydrogazowania węgla kamiennego

### Słowa kluczowe

Węgiel, hydrogazowanie, kinetyka, katalizatory

### Streszczenie

Węgiel jest obecnie jednym z trzech najważniejszych surowców energetycznych, a z uwagi na jego zasoby będzie w przyszłości nadal odgrywał istotną rolę w bilansach energetycznych wielu krajów. Jedną z bardziej obiecujących technologii jego przetwórstwa jest proces hydrogazowania, którego celem jest konwersja paliwa stałego na gaz węglowodorowy. Problemem jest stosunkowo niska reaktywność węgla względem wodoru, stąd konieczność poszukiwania katalizatorów odpowiednich dla tego procesu. W pracy przedstawiono wyniki badań kinetyki hydrogazowania płomienno-węglowego węgla kamiennego. Pomiary prowadzono w warunkach nieizotermicznych, ogrzewając próbki od temperatury otoczenia do 1240 K z szybkością 3 K/min, przy ciśnieniu wodoru 2,5 MPa. W pierwszej serii badań porównano kinetykę hydrogazowania surowego węgla o dużej zawartości popiołu ( $A^a = 20,1\%$ ) z tym samym węglem, ale wzbogaconym w cieczach ciężkich ( $A^a = 7,0\%$ ). Obie próbki różniły się w sposób istotny zawartością popiołu i siarki pirytovej. Stwierdzono, że podczas hydrogazowania węgla surowego, a więc materiału o gorszych parametrach jakościowych, osiągnano znacznie większe sumaryczne wydajności węglowodorów. Było to związane ze wzrostem szybkości wydzielania się metanu — głównego produktu tego procesu. W drugim etapie badań jako surowca użyto węgla wzbogaconego z domieszkami określonych ilości pirytu, tlenku żelaza (II) oraz siarki elementarnej. Korzystny wpływ na przebieg hydrogazowania obserwowano w przypadku dodatku pirytu oraz mieszaniny tlenku żelaza (II) i siarki elementarnej. Dodatek tylko tlenku żelaza nie powodował większych zmian w przebiegu badanego procesu. Pozostałe dodatki zwiększały przede wszystkim wydajność i szybkość wydzielania metanu, ich wpływ na powstawanie węglowodorów  $C_2-C_3$  był natomiast niewielki. Wzrost szybkości reakcji tworzenia się metanu w procesie hydrogazowania węgla z dodatkami pirytu oraz tlenku żelaza (II) w mieszaninie z siarką elementarną uwidaczniał się dopiero w temperaturach powyżej 1120 K.

\* Dr., \*\* Dr inż., Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków.

## Wprowadzenie

Węgiel jest, obok gazu ziemnego i ropy naftowej, jednym z najważniejszych surowców energetycznych. W wielu krajach, w tym również w Polsce, jest on dominującym źródłem energii, a ponadto nadal ważnym surowcem chemicznym. Ocenia się, że całkowite światowe zasoby węgla (udokumentowane i rezerwowe) wynoszą 3429 Gtoe i są prawie pięciokrotnie wyższe od łącznych, całkowitych zasobów ropy naftowej i gazu ziemnego ocenianych na 713 Gtoe (Ney 1999). Można więc sądzić, że w bilansie surowców energetycznych węgiel będzie odgrywał istotną rolę przez najbliższe kilkadziesiąt lat. Dalsze, intensywne wykorzystanie tego surowca w przyszłości wymagać jednak będzie zastosowania nowych technologii jego przetwórstwa, bardziej efektywnych i przyjaznych dla środowiska naturalnego. Siarka, występująca w węglu w ilościach 0,2—11 % wag. — a najczęściej 1—3 % (Strugała 1998; Stańczyk i in. 1998) jest głównym czynnikiem ograniczającym szersze i efektywne jego wykorzystanie.

W tym aspekcie procesem rokującym szczególnie duże nadzieje wydaje się być hydrozgazowanie węgla. Produktami tego procesu jest wysokokaloryczny gaz, który stosunkowo łatwo można skonwertować na syntetyczny gaz ziemny (SGZ) — paliwo o wysokich walorach użytkowych i ekologicznych, oraz stała pozostałość — karbonizat, który jest w znacznym stopniu pozbawiony siarki. Pewnym problemem pojawiającym się w tym procesie jest, oprócz wysokiej ceny wodoru stosowanego jako czynnik zgazowujący, stosunkowo niska reaktywność węgla. Stąd też prowadzone są badania mające na celu dobór efektywnych i tanich katalizatorów tego procesu. Ich rezultatem było ustalenie, że efekt katalityczny w procesach hydrogenizacji węgla wykazują między innymi żelazowce (Nishiyama 1991, 1990, 1986; Hüttinger, Krauss 1981; Hüttinger, Schleicher 1981; Hüttinger 1983; Tomita i in. 1974). Wzrost szybkości tych procesów obserwowano również w przypadku dodatku pirytu do węgla poddawanego działaniu wodoru, co wyjaśniano katalitycznym wpływem pirotynu (Stenberg i in. 1983; Montano, Granoff 1980; Montano i in. 1981; Bommannavar, Montano 1982) lub żelaza (Cypres i in. 1981; Karcz, Porada 1998; Hüttinger, Krauss 1981) powstających w wyniku redukcji pirytu. Alternatywnym wyjaśnieniem korzystnego wpływu pirytu na przebieg tych procesów jest hipoteza, że właściwym katalizatorem jest tutaj siarkowodór powstający w wyniku rozkładu pirytu (Lambert 1982; Stenberg i in. 1983; Montano i in. 1981; Yokoyama i in. 1986; Thomas i in. 1982). Można więc przypuszczać, że połączenia siarki występujące w węglu nie tylko nie będą przeszkadzać, ale wręcz przeciwnie — mogą korzystnie wpływać na przebieg jego hydrozgazowania i hydropirolizy.

Celem prowadzonych badań było ustalenie, czy i w jakim zakresie układy żelazo-siarka mogą być prekursorami katalizatorów w procesie hydrozgazowania węgla kamiennego.

### 1. Aparatura i metodyka badań

Przedmiotem badań był węgiel kamienny typu 31 z kopalni „Jaworzno”. W pierwszym etapie pracy porównano kinetykę hydrozgazowania tego węgla w stanie surowym oraz frakcji o gęstości 1,3—1,4 g/cm<sup>3</sup>, otrzymanej przez jego wzbogacenie w roztworach chlorku cynku

(dalej zwaną węglem wzbogaconym). Każdą z próbek poddano zachowawczemu rozdrabnianiu, tak aby uzyskać możliwie najwięcej ziaren o wymiarach 0,8—1,0 mm przeznaczonych do badań hydrogazowania. Charakterystyka badanych próbek jest przedstawiona w tabeli 1.

TABELA 1

Właściwości badanych węgla

TABLE 1

Characteristics of the examined coals

| Właściwości                             | Węgiel surowy | Węgiel wzbogacony |
|---|---------------|-------------------|
| Zawartość wilgoci $W^a$ [%]             | 7,4           | 7,5               |
| Zawartość popiołu $A^a$ [%]             | 20,1          | 7,0               |
| Zawartość części lotnych $V^{daf}$ [%]  | 39,7          | 38,5              |
| Zawartość węgla $C^{daf}$ [%]           | 78,1          | 76,8              |
| Zawartość wodoru $H^{daf}$ [%]          | 5,14          | 5,26              |
| Zawartość siarki całkowitej $S_t^a$ [%] | 1,84          | 0,88              |
| Zawartość siarki pirytovej $S_p^a$ [%]  | 1,34          | 0,26              |

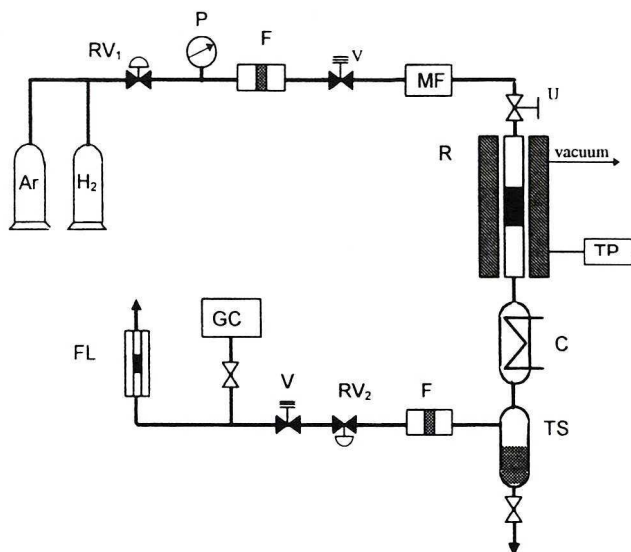
Jak wynika z analizy danych w niej zamieszczonych, wzbogacona próbka (frakcja 1,3—1,4 g/cm<sup>3</sup>) posiadała około trzykrotnie mniejszą zawartość popiołu.

W drugim etapie badań do węgla wzbogaconego dodawano piryt, tlenek żelaza (II) oraz siarkę elementarną, uzyskując nowe próbki o składzie:

- węgiel wzbogacony + 3% wag. pirytu,
- węgiel wzbogacony + 6% wag. pirytu,
- węgiel wzbogacony + 6% wag. pirytu + 4% wag. siarki,
- węgiel wzbogacony + 3% wag. FeO,
- węgiel wzbogacony + 3% wag. FeO + 1% wag. siarki.

Użyty do tego celu piryt pochodził z instalacji mokrego odsiarczania węgla i był wstępnie mielony do ziarna 0,8—1,0 mm. Siarka elementarna i tlenek żelaza (II) były chemicznie czyste. Substancje te były mieszane z węglem wzbogaconym w określonym stosunku wagowym, a następnie tak przygotowane próbki były dalej mielone do uziarnienia poniżej 0,2 mm.

Pomiary kinetyki wydzielania się gazowych węglowodorów w procesie hydrogazowania próbek węgla z kopalni „Jaworzno” prowadzono w półprzepływowym reaktorze różniczkowym, pracującym przy ciśnieniu 2,5 MPa w warunkach nieizotermicznych. Badane próbki o masie 0,5 g ogrzewano od temperatury otoczenia do 1240 K z szybkością 3 K/min w atmosferze wodoru, przepływającego przez retortę reakcyjną przy stałym masowym natężeniu przepływu. W odstępach sześciominutowych analizowano za pomocą chromatografu gazowego próbki gazu poreakcyjnego. Uzyskane wartości stężeń składników węglowodorowych C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> w gazie poreakcyjnym były podstawą obliczenia szybkości tworzenia się tych produktów, w przeliczeniu na 1 g węgla suchego i bezpopiołowego. Schemat stanowiska badawczego przedstawiony



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej

R — reaktor;  $RV_1$ ,  $RV_2$  — zawory redukcyjne, MF — regulator przepływu, V — zawory regulacyjne, F — filtr, FL — przepływomierz, P — manometr, TP — regulator-programator temperatury pieca, C — chłodnica, TS — zbiornik kondensatu, GC — chromatograf gazowy

Fig. 1. The equipment used for kinetics examination of hydrogasification process

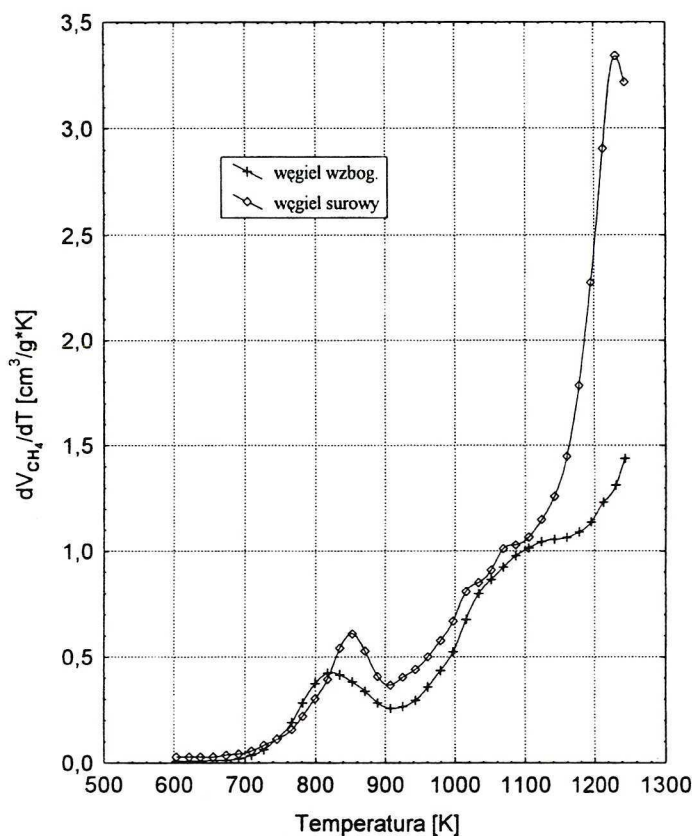
R — reactor;  $RV_1$ ,  $RV_2$  — pressure reducing valve, MF — flow controller, V — control valve, F — filter, FL — flow-meter, P — pressure gauge, TP — thermoregulator, C — gas cooler, TS — condensate container, GC — gas chromatograph

jest na rysunku 1, dokładny opis metodyki pomiarów zawierają natomiast wcześniejsze publikacje (Karcz, Porada 1995, 1995a; Porada 1996)

## 2. Wyniki pomiarów i ich analiza

W pierwszej serii badań porównano przebieg hydrozgaszowania węgla surowego i wzbogaconego. Krzywe kinetyczne tworzenia się metanu podczas hydrozgaszowania obu próbek przedstawia rysunek 2. Wynika z niego, że wydzielanie metanu rozpoczyna się od około 600 K i w miarę przyrostu temperatury szybkość tego procesu stopniowo rośnie, osiągając lokalne maksimum przy około 850 K. Po przekroczeniu temperatury około 930 K obserwuje się dalszy wzrost szybkości wydzielania się metanu, który to proces w przypadku węgla surowego staje się szczególnie intensywny w końcowej fazie. Krzywe kinetyczne metanu są dla obu badanych próbek bardzo zbliżone w zakresie temperatur do 1120 K; powyżej tej temperatury znacznie wyższą reaktywnością odznacza się węgiel surowy.

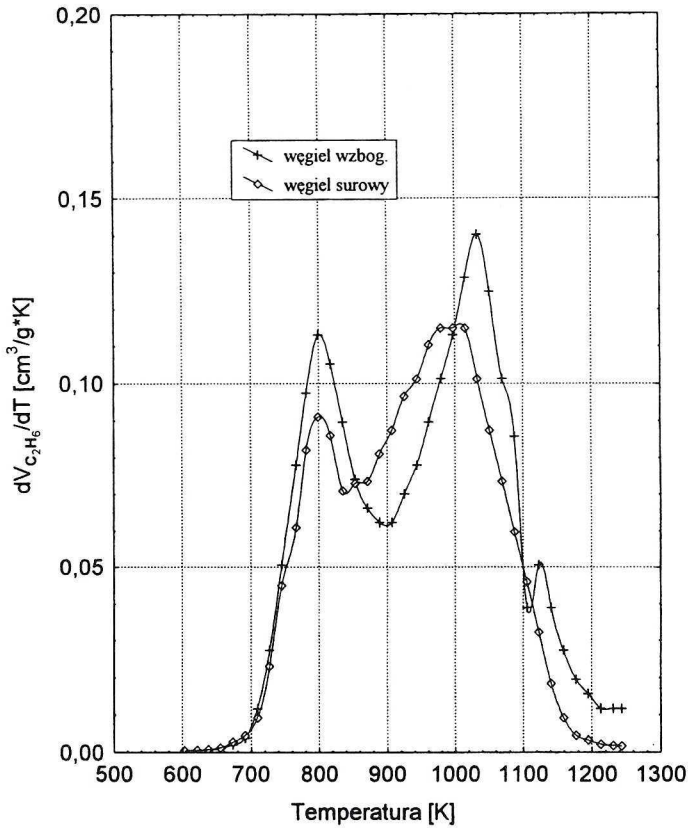
Reakcje tworzenia się pozostałych węglowodorów podczas hydrozgaszowania badanych próbek odznaczały się odmiennym przebiegiem. Widoczne jest to na rysunku 3, który na przykładzie etanu ilustruje zmiany szybkości powstawania tego produktu w funkcji temperatury



Rys. 2. Zmiany szybkości wydzielania się metanu w procesie hydrogazowania węgla surowego i wzbogaconego

Fig. 2. Changes in the rate of methane evolution during hydrogasification process of the examined coals

procesu. Wydzielanie etanu rozpoczyna się podobnie jak metanu przy temperaturze około 600 K, ale praktycznie zanika pod koniec pomiaru. Krzywe kinetyczne posiadają dwa maksima, jednak w przypadku pozostałych węglowodorów jedno z nich jest czasami słabo zaznaczone w postaci kolana. Na podstawie uzyskanych krzywych kinetycznych obliczono wydajności metanu, etanu, etenu, propanu i propenu w procesie hydrogazowania węgla surowego i wzbogaconego. Z danych zamieszczonych w tabeli 2 oraz przebiegu krzywych kinetycznych wynika, że podczas hydrogazowania węgla surowego, materiału o wyższej zawartości siarki i substancji mineralnej (w tym również pirytu), osiągnęto znacznie większe sumaryczne wydajności węglowodorów. Było to związane ze wzrostem szybkości wydzielania się, a co za tym idzie, również zwiększeniem wydajności metanu — głównego produktu tego procesu. Tak więc gorsze parametry jakościowe tego węgla pozytywnie wpływają na przebieg jego hydrogazowania. Można sądzić, że obserwowany efekt związany był głównie z wyższą zawartością pirytu w węglu surowym w porównaniu do węgla wzbogaconego, chociaż należy nadmienić, że także inne czynniki — jak na przykład odmienny skład petrograficzny obu próbek — mogły również odgrywać pewną rolę. Z tego też powodu w następnej serii badań dla ustalenia wpływu pirytu



Rys. 3. Zmiany szybkości wydzielania się etanu w procesie hydrogazowania węgla surowego i wzbogaconego

Fig. 3. Changes in the rate of ethane evolution during hydrogasification process of the examined coals

TABELA 2

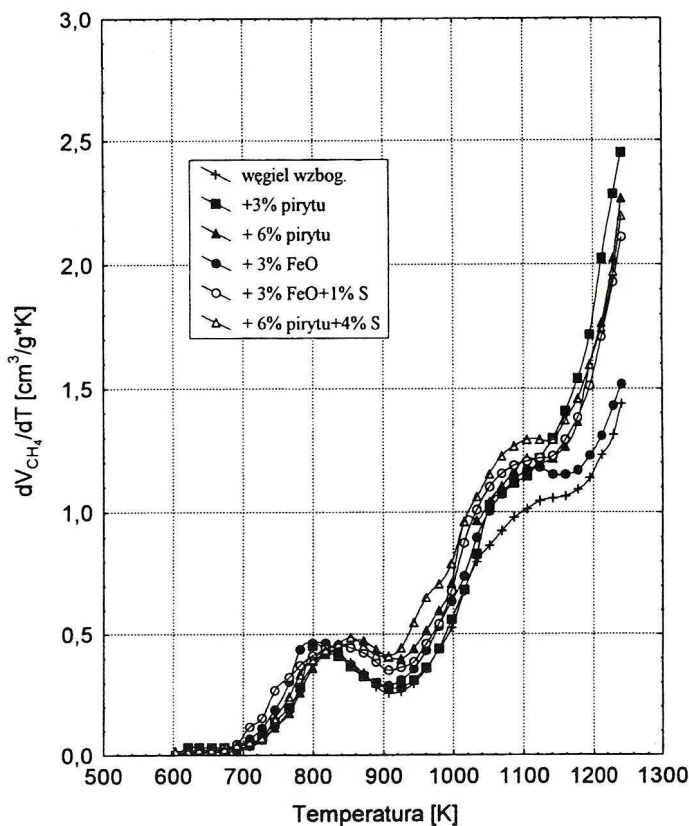
Wydajność węglowodorów w procesie hydrogazowania badanych węgli

TABLE 2

Yield of hydrocarbons during hydrogasification process of the examined coals

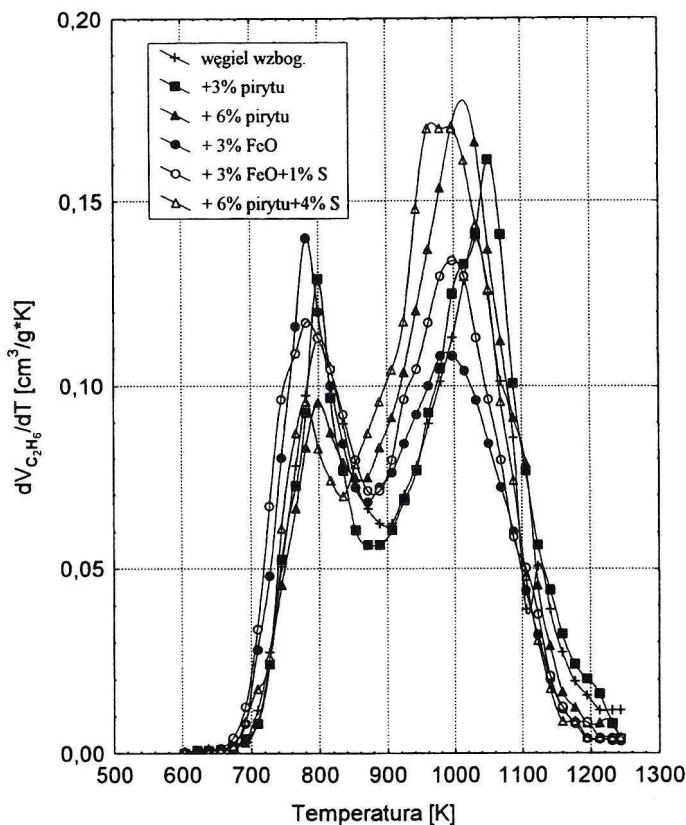
| Węgiel     | Uzysk [cm <sup>3</sup> /g] |                               |                               |                               |                               |                                  |
|------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
|            | CH <sub>4</sub>            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | Σ C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> |
| Surowy     | 485,57                     | 33,91                         | 3,39                          | 2,35                          | 1,66                          | 526,88                           |
| Wzbogacony | 334,35                     | 37,73                         | 4,26                          | 5,32                          | 3,95                          | 385,61                           |

oraz związków żelaza i siarki na przebieg hydrogazowania, jako surowca użyto węgla wzbogaconego z domieszkami określonych ilości pirytu, tlenku żelaza (II) oraz siarki elementarnej. Rezultatem przeprowadzonych pomiarów hydrogazowania tych materiałów były krzywe kinetyczne reakcji tworzenia się gazowych węglowodorów, których przebieg na przykładzie metanu i etanu ilustrują rysunki 4 i 5. Obliczono również wydajności badanych produktów, a ich wartości zamieszczono w tabeli 3. Z analizy przedstawionych danych wynika, że dodatek pirytu do węgla wzbogaconego w sposób istotny zwiększa szybkość reakcji tworzenia metanu. Wyraźnie zauważalny wzrost intensywności wydzielania się metanu obserwuje się w temperaturach 1020 K, a w temperaturze 1120 K, podobnie jak dla węgla surowego, wzrost ten jest szczególnie wysoki. Rezultatem tego jest zwiększenie wydajności metanu, która w przypadku tych próbek jest wyższa o około 27% w porównaniu z wydajnościami uzyskiwanymi podczas hydrogazowania węgla wzbogaconego. Dodatek pirytu wpływa korzystnie także na szybkość powstawania i wydajność etanu. Widoczne jest również, że dalszy wzrost ilości dodawanego pirytu z 3 do 6%



Rys. 4. Zmiany szybkości wydzielania się metanu w procesie hydrogazowania węgla wzbogaconego z dodatkiem pirytu, tlenku żelaza (II) i siarki

Fig. 4. Changes in the rate of methane evolution during hydrogasification process of the enriched coal with the addition of pyrite, iron oxide (II) and sulphur



Rys. 5. Zmiany szybkości wydzielania się etanu w procesie hydrogazowania węgla wzbogaconego z dodatkiem pirytu, tlenku żelaza (II) i siarki

Fig. 5. Changes in the rate of ethane evolution during hydrogasification process of the enriched coal with the addition of pyrite, iron oxide (II) and sulphur

niewiele wpływa na szybkość i wydajność metanu, co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami (Karcz, Porada 1998, 2001).

W literaturze spotyka się wiele doniesień na temat korzystnego oddziaływania pirytu na wydajności ciekłych i gazowych produktów hydrogenizacji węgla (Stenberg i in. 1983; Montano, Granoff 1980; Montano i in. 1981; Bommannavar, Montano 1982; Cypres i in. 1981; Karcz, Porada 1998; Hüttinger, Krauss 1981) jednak jego rola w tych procesach nie jest w pełni wyjaśniona. Nie ulega wątpliwości, że w procesie pirolizy, zwłaszcza prowadzonej w atmosferze wodoru, związek ten ulega redukcji i w tym świetle nie można go traktować jako katalizatora. Jest on raczej prekursorem substancji wykazującej aktywność w badanym procesie. Nie ma natomiast zgodności, który ze związków powstających w wieloetapowym rozkładzie pirytu będzie posiadał własności katalityczne. Rozkład ten rozpoczyna się już w temperaturze 623 K, a w jego wyniku w pierwszym etapie powstaje pirotyt i siarka elementarna (Attar 1978; Gryglewicz, Jasieńko 1992; Gryglewicz 1991). Rozkład pirytu przebiega najintensywniej



TABELA 3

Wydajność węglowodorów w procesie hydrozgazowania badanych próbek

TABLE 3

Yield of hydrocarbons during hydrogasification process of the examined samples

| Węgiel wzbogacony       | Uzysk [cm <sup>3</sup> /g] |                               |                               |                               |                               |                                  |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
|                         | CH <sub>4</sub>            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | Σ C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> |
| Bez dodatków            | 334,35                     | 37,73                         | 4,26                          | 5,32                          | 3,95                          | 385,61                           |
| Z dod. 3% FeO           | 378,71                     | 37,01                         | 2,94                          | 5,53                          | 3,82                          | 428,01                           |
| Z dod. 3% FeO + 1% S    | 429,83                     | 40,63                         | 3,88                          | 5,48                          | 4,55                          | 484,37                           |
| Z dod. 3% pirytu        | 421,91                     | 39,82                         | 3,52                          | 5,71                          | 3,96                          | 474,92                           |
| Z dod. 6% pirytu        | 427,75                     | 43,72                         | 4,51                          | 4,34                          | 3,51                          | 483,83                           |
| Z dod. 6% pirytu + 4% S | 455,67                     | 43,12                         | 4,52                          | 3,75                          | 2,92                          | 509,98                           |

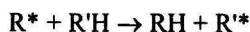
w przedziale temperatur 723—773 K i kończy się (w atmosferze wodoru) w temperaturze około 870 K. Powstały pirotyn rozkłada się następnie do żelaza metalicznego. Pozytywny wpływ pirytu na wydajności produktów hydropirolizy jest często wyjaśniany katalitycznym oddziaływaniem powstającego w tych procesach pirotynu (Stenberg i in. 1983; Montano, Granoff 1980; Montano i in. 1981; Bommannavar, Montano 1982). Z przedstawionych powyżej wyników naszych badań widać, że co prawda w zakresie temperatur charakterystycznych dla powstawania pirotynu obserwowano pewne zwiększenie szybkości reakcji tworzenia się metanu, to jednak większy przyrost był obserwowany w temperaturze powyżej 1030 K, a szczególnie silny powyżej 1120 K, a więc w temperaturach znacznie wyższych od tych, w których w reagującym układzie można się spodziewać maksymalnych stężeń pirotynu.

Innym tłumaczeniem korzystnego wpływu pirytu na przebieg rozpatrywanych procesów jest hipoteza, że rolę katalizatora pełni tutaj żelazo metaliczne, które powstaje jako końcowy produkt redukcji pirytu (Cypres i in. 1981; Karcz, Porada 1998; Hüttinger, Krauss 1981). Na katalityczny wpływ żelazowców na wydajności produktów hydropirolizy i hydrozgazowania wielokrotnie zwracano uwagę (Nishiyama 1991, 1990, 1986; Hüttinger, Krauss 1981; Hüttinger, Schleicher 1981; Hüttinger 1983; Tomita i in. 1974). Cypres i in. (1981), badając hydrozgazowanie grafitu w obecności pirytu i pirotynu, nie stwierdzali w produkowanym gazie metanu, dopóki w układzie nie pojawiało się  $\alpha$ -żelazo pochodzące z rozkładu wprowadzonych dodatków. W tym przypadku istotnym elementem wydaje się być temperatura, w której następuje redukcja pirotynu do żelaza. Przyjmuje się, że powstający w wyniku rozkładu pirytu pirotyn jest w procesie pirolizy stabilny do temperatury 1273 K, tzn. nie ulega dalszemu rozkładowi do żelaza metalicznego (Strugała 1998; Attar 1978; Gryglewicz 1991, 1992). Przy wyższych ciśnieniach wodoru (a z taką sytuacją mamy do czynienia w prezentowanych badaniach) jest możliwe, że redukcja pirotynu do żelaza następuje w temperaturach niższych od 1273 K (Attar 1978; Popiel i in. 1990). Z prezentowanych powyżej (rys. 4), jak również naszych wcześniejszych badań (Karcz, Porada 2002, 1998) wynika, że najwyższy wzrost szybkości wydzielania się

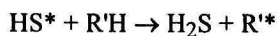
metanu podczas hydrogazowania węgla z dodatkami pirytu występuje dopiero powyżej 1120 K, a więc w temperaturach, w których żelazo metaliczne może już być obecne. Podobną konkluzję można spotkać w pracy Hüttingera i Kraussa (1981), którzy stwierdzili, że żelazo z rozkładu pirytu katalizuje hydrogazowanie węgla do metanu i że efekt ten widoczny jest dopiero w temperaturze powyżej 1123 K. Z tego też powodu w badaniach przeprowadzono pomiary hydrogazowania węgla z 3% dodatkiem tlenku żelaza (II). Temperatura przy której następuje redukcja tlenków żelaza do metalu jest niższa niż dla pirotynu i wynosi około 980—1050 K (Hüttinger, Schleicher 1981; Strugała 1998). Rezultatem tych pomiarów były prezentowane na rysunkach 4 i 5 krzywe kinetyczne metanu i etanu. Wpływ domieszek tlenku żelaza (II) na przebieg badanego procesu jest nieco mniejszy niż pirytu. Co prawda w jego obecności obserwuje się zwiększenie szybkości wydzielania się metanu począwszy od temperatury około 1030 K (a więc podobnie jak to miało miejsce przy hydrogazowaniu próbek z dodatkami pirytu), jednak wzrost szybkości w wyższych temperaturach nie jest już tak gwałtowny. Nie stwierdzono wpływu tego związku na wydajność pozostałych produktów. Na podstawie uzyskanych wyników można więc stwierdzić, że piryt jest prekursorem aktywnych substancji w procesie hydrogazowania, którymi mogą być zarówno pirotyn jak i żelazo metaliczne, choć być może ich mechanizm działania jest odmienny. Wei i in. (1993), badając rozkład substancji modelowych węgla w atmosferze wodoru wykazali, że żelazo metaliczne powoduje wzrost intensywności reakcji uwodornienia substratu, piryt natomiast — wzrost reakcji jego hydrokrakowania.

Jeszcze inną próbą wyjaśnienia wpływu pirytu na przebieg procesów hydropirolizy i hydrogazowania węgla jest hipoteza, że obserwowany efekt katalityczny jest związany z siarkowodorem powstającym podczas rozkładu pirytu (Lambert 1982; Stenberg i in. 1983; Montano i in. 1981; Yokoyama i in. 1986; Thomas i in. 1982). Dla wyjaśnienia wpływu siarki na przebieg badanego procesu, w ostatnim etapie badań przeprowadzono serię pomiarów, w których do węgla poddawanego hydrogazowaniu oprócz pirytu lub tlenku żelaza (II) wprowadzano dodatkowo siarkę elementarną. Krzywe kinetyczne reakcji tworzenia się metanu i etanu podczas hydrogazowania tych próbek są przedstawione na rysunkach 4 i 5, a obliczone wartości uzysków węglowodorów zawiera tabela 3. Z analizy przebiegu zmian szybkości wydzielania się metanu wynika, że domieszka siarki wprowadzona wraz z pirytem do węgla zwiększa nieco szybkość wydzielania się tego produktu w środkowym zakresie temperatur hydrogazowania. Nie obserwuje się wzrostu wydajności węglowodorów wyższych od metanu. Odmienny efekt widoczny był w przypadku oddziaływania siarki w połączeniu z tlenkiem żelaza — szybkość reakcji tworzenia się metanu wyraźnie wzrastała w końcowych temperaturach procesu, a ponadto zwiększała się wydajność wszystkich produktów. Siarka wprowadzona do węgla poddawanego hydrogazowaniu w warunkach pomiaru przechodzi w siarkowódor, który również jest uważany za związek wykazujący aktywność katalityczną w procesach hydrogenizacji węgla (Lambert 1982; Stenberg i in. 1983; Montano i in. 1981; Yokoyama i in. 1986; Thomas i in. 1982).

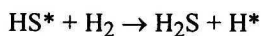
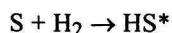
Uwodornienie węgla jest poprzedzone pirolizą; w wyniku której powstają wolne rodniki, które następnie łączą się z wodorem z przestrzeni gazowej tworząc stabilne formy. Według Rebicka (1980) oraz Lamberta (1982) rola siarkowodoru sprowadza się do katalizowania reakcji przenoszenia wodoru typu:



Autorzy ci stwierdzają, że ten wolny etap może być zastąpiony następującymi szybkimi reakcjami:



Należy zauważyć, że w wyniku przebiegu tych reakcji siarkowodor nie jest zużywany, a więc zachowuje się tak jak katalizator. Thomas i in. (1982) sugerują, że reakcja tworzenia się siarkowodoru z siarki powstającej w wyniku rozkładu pirytu (ewentualnie siarki elementarnej dodanej do węgla) jest procesem wolnorodnikowym, przebiegającym według schematu:



Efektom tych przemian jest dysocjacja wodoru cząsteczkowego i powstanie rodników wodorowych, biorących udział w dalszych reakcjach uwodarniania i hydrokrakowania.

W nawiązaniu do prezentowanych wyników można przyjąć, że siarkowodor powstający z siarki elementarnej dodawanej do próbek poddawanych hydrozgazowaniu może wykazywać katalityczny wpływ na przebieg tego procesu, ale jedynie w zakresie niższych temperatur. Pod koniec pomiaru (w wyższych temperaturach) jest mało prawdopodobne, aby w reagującym układzie pozostawała jeszcze nieprzereagowana siarka i powstający z niej siarkowodor. Z tego powodu dla obserwowanego w wyższych temperaturach wzrostu szybkości wydzielania się metanu podczas hydrozgazowania węgla z dodatkiem tlenku żelaza (II) i siarki należy znaleźć inne wytłumaczenie.

### Podsumowanie

Przedstawione w pracy wyniki badań szybkości hydrozgazowania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

— Podczas hydrozgazowania węgla surowego, materiału o wyższej zawartości siarki i substancji mineralnej (w tym również pirytu), osiągnano znacznie większe sumaryczne wydajności węglowodorów. Było to związane ze wzrostem szybkości wydzielania się, a co za tym idzie, również zwiększeniem wydajności metanu — głównego produktu tego procesu. Tak więc gorsze parametry jakościowe tego węgla pozytywnie wpływają na przebieg jego hydrozgazowania.

— Dodatek pirytu do węgla wzbogaconego w sposób istotny zwiększał szybkość reakcji tworzenia metanu. Wyraźnie zauważalny wzrost intensywności wydzielania się metanu obserwowano w temperaturze 1020 K, a stawał się on szczególnie wysoki w temperaturach powyżej

1120 K. Rezultatem tego był wzrost wydajności metanu, która w przypadku tych próbek była wyższa o około 27% w porównaniu z wydajnościami uzyskiwanymi podczas hydrozgazowania węgla wzbogaconego. Dodatek pirytu korzystnie wpływał także na wzrost wydajności etanu, natomiast w przypadku pozostałych węglowodorów nie był on już tak wyraźny. Stwierdzono również, że wzrost ilości dodawanego pirytu z 3 do 6% niewiele wpływał na uzysk metanu.

— Wpływ domieszek tlenu żelaza (II) na przebieg badanego procesu był nieco mniejszy niż pirytu. Obserwowano zwiększenie intensywności wydzielania się metanu począwszy od temperatury około 1030 K (a więc podobnie jak to miało miejsce przy hydrozgazowaniu próbek z dodatkami pirytu), jednak w wyższych temperaturach efekt ten nie był już tak widoczny. Nie stwierdzono wpływu tego związku na wydajność pozostałych produktów.

— Domieszki siarki wprowadzone wraz z pirytem do węgla zwiększały nieco szybkość wydzielania się metanu w środkowym zakresie temperatur hydrozgazowania. Nie obserwowano natomiast wzrostu wydajności węglowodorów wyższych od metanu. Odmienny efekt widoczny był w przypadku oddziaływania siarki w połączeniu z tlenkiem żelaza — szybkość reakcji tworzenia się metanu wyraźnie wzrastała w końcowych temperaturach procesu, a ponadto zwiększała się wydajność wszystkich produktów.

Niniejsza praca była zrealizowana w ramach pracy statutowej AGH nr. 11.11.210.62.

#### LITERATURA

- Attar A., 1978 — Sulfur reactions in coal pyrolysis and hydrogenation. *Coal Proc. Technology AICE* vol. IV, s. 26.
- Bommanavar A.S., Montano P.A., 1982 — Mössbauer study of the thermal decomposition of FeS<sub>2</sub> in coal. *Fuel* 61, s. 523.
- Bommanavar A.S., Montano P.A., 1982 — Mössbauer study of the thermal decomposition of FeS<sub>2</sub> in coal. *Fuel* 61, s. 523.
- Cypres R. i in., 1981 — Behaviour of pyrite during hydrogenation of graphite at atmospheric pressure. *Fuel* 60, s. 247.
- Gryglewicz G., Jasieńko S. 1992 — The behaviour of sulphur forms during pyrolysis of low-rank coal. *Fuel* 71, s. 1225.
- Gryglewicz G., 1992 — Ugrupowania siarki w węglach wsadowych i mechanizm przechodzenia siarki do koksu. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 8, s. 186.
- Hüttinger K.J., 1983 — Fundamental problems in iron-catalysed coal gasification — a survey. *Fuel* 62, s. 166.
- Hüttinger K.J., Krauss W., 1981 — Catalytic activity of coal minerals in hydrogasification of coal. *Fuel* 60, s. 93.
- Hüttinger K.J., Schleicher P., 1981 — Kinetics of hydrogasification of coke catalysed by Fe, Co and Ni. *Fuel* 60, s. 1005.
- Karcz A., Porada S., 2002 — Catalytic properties of iron in C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbon formation during hydrogasification of coal. *Acta Montana* No. 11, s. 15.
- Karcz A., Porada S., 1998 — Wpływ pirytu na hydrozgazowanie węgla. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 12, s. 395.
- Karcz A., Porada S., 1995 — Możliwości konwersji węgla na metan w świetle wyników badań kinetycznych procesów pirolizy i hydrozgazowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 11, s. 235.
- Karcz A., Porada S., 1995a — Formation of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons during pressure pyrolysis and hydrogasification in relation to structural changes in coal. *Fuel* 74, s. 806.
- Lambert J.M., 1982 — Alternative interpretation of coal liquefaction catalysis by pyrite. *Fuel* 61, s. 777.
- Montano P.A., Granoff B., 1980 — Stoichiometry of iron sulphides in liquefaction residues and correlation with conversion. *Fuel* 59, s. 214.

- Montano P.A. i in., 1981 — Mössbauer study of decomposition of pyrite in hydrogen. *Fuel* 60, s. 712.
- Ney R., 1999 — Gaz ziemny w polskiej energetyce (perspektywy i warunki). *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 12, s. 440.
- Nishiyama Y., 1991 — Catalytic gasification of coals — Features and possibilities. *Fuel Processing Technology* 29, s. 31.
- Nishiyama Y. i in., 1990 — A kinetic feature of catalytic gasification of carbons — Activation of nickel and iron catalysts during gasification. *Carbon* 28, s. 185.
- Nishiyama Y., 1986 — Catalytic behaviour of iron and nickel in coal gasification. *Fuel* 65, s. 1404.
- Popiel E., Komraus J.L., Stańczyk K., 1990 — Badanie transformacji związków żelaza w procesach hydropirolizy węgla z kopalni „Janina” metodą spektroskopii mössbaucowskiej. *Koks-Smoła-Gaz* 2, s. 36.
- Rebick C., 1980 — Frontier of free radical Chemistry. Praca zbiorowa. Ed. Pryor W.A., Academic Press, New York, s. 117.
- Stańczyk K. i in., 1998 — Przemiany struktur organicznych związków siarki występujących w węglu z kopalni „Janina” w procesie pirolizy i hydropirolizy. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 4, s. 152.
- Stenberg V.I. i in., 1983 — Hydrocracking of diphenylmethane. *Fuel* 62, s. 1487.
- Strugała A., 1998 — Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania. *Gosp. Sur. Min.* 14, s. 5.
- Thomas M.G. i in. 1982 — Decomposition of pyrite under coal liquefaction conditions: a kinetic study. *Fuel* 61, s. 761.
- Tomita A. i in., 1974 — Hydrogenation of carbons catalyzed by nickel, platinum and rhodium. *Carbon* 12, s. 143.
- Wei X.Y. i in., 1993 — Effects of iron catalyst precursors, sulfur, hydrogen pressure and solvent type on the hydrocracking of di (1-naphthyl) methane. *Fuel* 72, s. 1547.
- Yokoyama i in., 1986 — Catalytic activity of various iron sulphides in coal liquefaction. *Fuel* 65, s. 164.

STANISŁAW PORADA, ANDRZEJ STRUGAŁA

#### EFFECT OF IRON — AND SULPHUR COMPOUNDS ON THE KINETICS OF HARD COAL HYDROGASIFICATION

#### Key words

Coal, hydrogasification, kinetics, catalysts

#### Abstract

Currently, coal is ranked among the three most important energy sources. Due to its abundant resources coal will play an important part in world energy balance in the years to come. One of the most interesting ways of its conversion is the process of hydrogasification. However, the low coal reactivity with hydrogen constitutes a problem. Therefore, catalysts required for this process must be selected. The paper presents the results of kinetics examination of hard coal with high volatile matter contents. The first series of examinations involved comparison of hydrogasification kinetics for raw coal and for coal with reduced contents of ash and pyrite. In the former case much higher yields of hydrocarbons were observed, mainly due to a higher yield of methane. In the second series of examinations, coal with additions of pyrite, iron — oxide (II) and elementary sulphur were observed to have a beneficial effect on the process of hydrogasification. In this case, the increase in the rate of reaction occurred at temperatures exceeding 1150 K. The iron — oxide (II) alone was reported to have no influence on hydrogasification reaction. The other additives increased the yield of methane, not exerting any influence on other products of hydrogasification process.