

OTĚR MINERÁLNÍHO KATALYZÁTORU VE FLUIDNÍM ZPLYŇOVACÍM REAKTORU

MILOSLAV HARTMAN, KAREL SVOBODA,
MICHAEL POHOŘELÝ a MICHAL ŠYC

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
v. v. i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6-Suchbát
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 30.6.11, přepracováno 8.11.11, přijato 28.11.11.

Klíčová slova: zplyňování biomasy, otěr katalyzátoru,
fluidní vrstva, eliminace dehtu, dolomity a vápence

Úvod

Také technologie fluidního zplyňování biomasy nabízí možnosti, jak výhodně využívat potenciálu tohoto slibného obnovitelného zdroje energie. Za biomasu obvykle považujeme jakýkoliv organický materiál rostlinného původu, zplyňování biomasy pak představuje její částečnou vysokoteplotní oxidaci vedoucí k produkci palivového / energetického plynu. Jedním z vážných technických problémů při zplyňování biomasy je tvorba v mnoha směrech obtížných, zkondenzovatelných organických nečistot (dehtů) a jejich přítomnost v plynných produktech. Složení dehtů je velmi pestré, závisí hlavně na typu paliva a na pracovních podmínkách zplyňovacího procesu.

Obecně lze dehty eliminovat řadou fyzikálních či chemických (katalytických nebo nekatalytických) metod, aplikovaných ať už během samotného zplyňování, nebo v následném kroku. Mezi vhodné katalyzátory patří kyslíčníky kovů alkalických zemin, jako oxid vápenatý a oxid hořečnatý^{1,2}. Jak je známo, tyto oxidy jsou dominantními složkami kalcinátů dolomitických nebo magnezitových (karbonátových) hornin. Pro svou vysokou účinnost a snadnou dostupnost se takovéto kalcináty jeví jako velmi nadějně katalyzátory pro praktickou eliminaci dehtů při fluidním zplyňování biomasy^{3,4}.

CaO a MgO mají velmi podobné krychlové krystalové mřížky a vykazují na Mohsově stupnici tvrdost od 2–3 (CaO) do 4–5 (MgO). Jedná se tedy o relativně měkké materiály, ve fluidní vrstvě náchylné k otěru a k následnému nežádoucímu úletu (ztrátě) z reaktoru. Cílem této experimentální práce je vyšetřit a popsat rychlost (náchylnost k) otěru kalcinátu dolomitického vápence v turbulentní fluidní vrstvě⁵ za vysoké teploty. Dolomitické kalcináty jsou obvykle účinnějšími katalyzátory než kalcináty vápencové nebo magnezitové, a proto je používáme v našem studiu fluidního zplyňování biomasy. Je namístě uvést, že výše zmíněné kalcináty jsou též prakticky

využívány jako sorbenty k vysokoteplotní separaci kyselých složek jako SO_x, HCl a H₂S z plynné fáze^{6–11}.

Experimentální část

Rychlost otěru byla měřena při 850 °C jako úbytek hmotnosti částic kalcinátu z fluidní vrstvy obsahující též oblé, otěru odolné částice křemenného písku (tvrdost 7), používané při našich zplyňovacích experimentech. Spodní část vysokoteplotního fluidního reaktoru byla tvořena trubkou o vnitřním průměru 5,1 cm a výšce 50 cm. Horní část reaktoru byla též cylindrická o vnitřním průměru 9,9 cm a výšce 160 cm. Distributor fluidačního plynu (suchého vzduchu) byl opatřen otvory o průměru 1,4 mm. Reaktor byl elektricky ohříván a vybaven regulací teploty a průtoků. Jemné podíly částic unášené plynem byly separovány v cyklonu a ve filtru.

Jako výchozí materiál byl v práci použit vysokoprocenní dolomitický vápence, chemické složení jeho kalcinátu je uvedeno v tab. I. Vsádková měření byla realizována se dvěma vysítovanými frakcemi kalcinátu: 500–710 μm ($d_p = 605 \mu\text{m}$) a 710–1250 μm ($d_p = 980 \mu\text{m}$). Zdánlivá hustota kalcinátových částic byla 1149 kg m⁻³, minimální (prahová) rychlost fluidace (U_{mf}) frakcí činila při 850 °C 0,059 a 0,15 m s⁻¹. Použitá frakce písku (250–500 μm) o střední síťové velikosti $d_p = 375 \mu\text{m}$ měla hustotu 2530 kg m⁻³ a minimální rychlost fluidace při 850 °C byla $U_{mf} = 0,051 \text{ m s}^{-1}$. Prahové rychlosti fluidace byly stanoveny standardním postupem¹² a výsledky jsou v dobré shodě s předpověďmi našeho výpočtového vztahu¹³. Při řešení početních úloh o úletových (pádových) rychlostech jemných částic se dobře osvědčily naše nedávno publikované explicitní vztahy¹⁴.

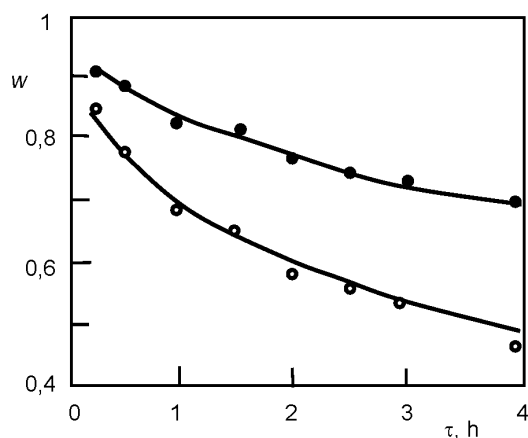
Výsledky a diskuse

Křivky na obr. 1 ilustrují typický průběh poklesu relativní hmotnosti kalcinátových částic ve vsádkové vrstvě s rostoucí dobou fluidace. Jak je zřejmé, hmotnost kalcinátu

Tabulka I
Zastoupení hlavních složek v kalcinátu^a výchozí karbonátové horniny (dolomitického vápence)

Složka	Hmot. podíl	Složka	Hmot. podíl
CaO	0,701	Fe ₂ O ₃	5,4·10 ⁻⁴
MgO	0,292	Cl	4,0·10 ⁻⁴
SiO ₂	2,9·10 ⁻³	K ₂ O	2,8·10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃	2,4·10 ⁻³	SO ₃	2,4·10 ⁻⁴

^a Relativní úbytek hmotnosti výchozího karbonátu po 1 h žíhání v muflové peci při 1000 °C v oxidačním prostředí činil 0,4650



Obr. 1. Pokles relativní hmotnosti částic kalcinátu dolomitického vápence ve vrstvě (w) jako funkce doby fluidace / otěru (τ) při 850 °C a dvou přebytečných rychlostech fluidačního plynu / vzduchu ($U - U_{mf}$); v počátečním stavu ($\tau = 0, w = 1$), vrstva obsahovala 559 g částic kalcinátu (m_o) o střední velikosti 605 μm (d_p) a 1050 g částic křemenného písku (m_s) o střední velikosti 375 μm (d_p). Čáry označují modelové predikce, \circ experimentální hodnoty při $U - U_{mf} = 1,74 \text{ m s}^{-1}$, \bullet experimentální hodnoty při $U - U_{mf} = 0,85 \text{ m s}^{-1}$

tu klesá nejrychleji v počátečních fázích procesu, s rostoucí dobou se rychlost poklesu postupně zpomaluje. Rychlý nástup abraze je zřejmě vyvolán rychlým počátečním obrušováním četných hran, vzniklých drcením matečného materiálu. Dlouhodobé zkoušky dále prokázaly, že abraze (otěr) částic se nezastavuje úplně ani po 15 hodinách nepřetržité fluidace. Ve světle této skutečnosti je často používaný pojem minimálního (limitního, konstantního) množství katalyzátoru zbývajících ve vrstvě nejednoznačný. Mikroskopická pozorování potvrdila, že původní ostré hrany částic postupně mizí a oblé tvary částic se s časem dále nemění. Velikost jemných (úletových) částic se pohybovala pod 60–70 μm . Na přebytekovou rychlost plynu ($U - U_{mf}$) lze pohlížet jako na míru (příkon) energie uváděné do vrstvy, a jak je na obr. 1 ukázáno, vyšší přebyteková rychlost vede k intenzivnějšímu otěru částic. Křivky velice podobné těm, jež jsou prezentovány na obr. 1, byly naměřeny i s kalcinátovými částicemi o střední velikosti $d_p = 980 \mu\text{m}$, a proto je neuvádíme. Víceméně dle očekávání se ukázalo, že menší částice jsou k otěru náchylnější.

Rychlost otěru (r_a) můžeme definovat jako

$$r_a = -(1/w) (dw/d\tau) \quad \text{pro } w > 0 \quad (1)$$

kde $w = m/m_o$ je relativní hmotnost částice katalyzátoru v čase τ . Za předpokladů:

$$r_a = K_a (U - U_{mf}) \quad (2)$$

a

$$K_a = a \tau^b \quad (3)$$

dostaneme relaci

$$dw/w = -a (U - U_{mf}) \tau^b d\tau \quad (4)$$

jejíž řešení s počáteční podmínkou $w = 1$ při $\tau = 0$ vede k algebraické rovnici (5), popisující relativní množství kalcinátu zbývajících ve vrstvě (w) jako funkce času (τ):

$$w = \exp \left\{ - \left[(U - U_{mf}) a / (b + 1) \right] \tau^{b+1} \right\} \quad (5)$$

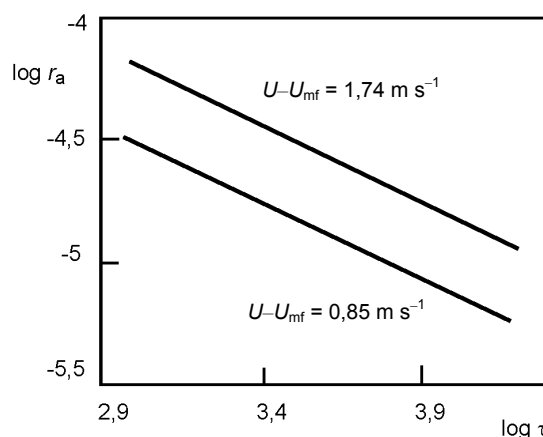
Symboly a a b v rov. (3) a (5) reprezentují zatím neznámé parametry. Jejich hodnoty byly vypočteny regresní procedurou minimalizující součet čtverců rozdílů mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami. K regresním výpočtům bylo použito na čtyři desítky dvojic a jejich výsledky jsou shrnuty v tab. II. Obr. 1 dokumentuje dob-

Tabulka II

Efektivní rychlostní parametry „ a “ a „ b “ pro výpočet celkového součinitele rychlosti otěru (K_a) dle rov. (3)^a

Veličina	Střední velikost částic, d_p [μm]	
	605	980
$a, \text{m}^{-1} \text{s}^{-b}$	$1,775 \cdot 10^{-3}$	$2,532 \cdot 10^{-3}$
95% interval spolehlivosti ^b	$\pm 1,952 \cdot 10^{-5}$	$\pm 2,585 \cdot 10^{-5}$
b	-0,4998	-0,6124
95% interval spolehlivosti ^b	$\pm 2,649 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,062 \cdot 10^{-3}$

^a Experimentální data byla získána z měření za pracovních podmínek uvedených v legendě k obr. 1, ^b na základě Studentova rozdělení



Obr. 2. Rychlost otěru kalcinátu dolomitického vápence (r_a) v tryskající bublinové fluidní vrstvě při 850 °C jako funkce doby fluidace / otěru (τ [s]) při různých přebytečných rychlostech fluidačního plynu / vzduchu; čáry označují modelové predikce pro částice o střední velikosti 980 μm a různé přebytekové rychlosti fluidačního plynu. Počáteční stav vrstvy je specifikován v legendě k obr. 1

rou shodu mezi modelem a experimentem. Velmi významný vliv přebytečné rychlosti fluidačního plynu na rychlost otěru kalcinátu ilustrují čáry na obr. 2. Jako každý, tak i náš navržený empirický model má svá omezení plynoucí především z rozsahu pracovních podmínek. Proto jakékoliv extrapolace by měly být činěny s náležitou opatrností. Vzhledem k rozdílnostem v experimentálních podmínkách není snadné porovnávat výsledky z různých laboratoří. Lee a spol.^{15,16} testovali, za podmínek podobných našim, oter kalcinátu vysokoprocenního vápence s významným podílem MgO. Naše výsledky prezentované na obr. 1 se liší v několika procentech, nejsou tedy v rozporu s daty těchto autorů^{15,16}.

Závěr

Navržený model dobře popisuje rychlost otěru kalcinátu vysokoprocenního dolomitického vápence v turbulentní fluidní vrstvě s pískem, provozované za zvýšené teploty ve vsádkovém režimu. Vedle materiálových vlastností a velikosti fluidovaných částic, závisí rychlost otěru velmi významně na přebytečné rychlosti fluidačního plynu. Na oter částic lze pohlížet jako na složitou souhru hydrodynamických sil působících ve vrstvě a mechanické odolnosti materiálu ve vrstvě přítomného.

Seznam symbolů

a	rychlostní (regresní) parametr v rov. (3) a (5), $m^{-1} s^{-b}$
b	rychlostní (regresní) parametr v rov. (3) a (5)
d_p	střední velikost částic stanovená síťováním, μm
K_a	celkový koeficient rychlosti otěru, m^{-1}
m	hmotnost kalcinátových částic ve vrstvě v daném čase τ , kg
m_s	hmotnost částic písku ve vrstvě, kg
m_o	počáteční hmotnost kalcinátových částic ve vrstvě (tj. při $\tau = 0$), kg
r_a	rychlost otěru definovaná rov. (1), s^{-1}
U	mimovrstvová rychlost plynu, $m s^{-1}$
U_{mf}	minimální rychlost fluidace, $m s^{-1}$
$U - U_{mf}$	přebytečná rychlost fluidačního plynu, $m s^{-1}$
$w = m/m_o$	relativní hmotnost kalcinátových částic ve vrstvě v daném čase τ
τ	doba (délka) fluidace / otěru, s

Práce vznikla v rámci grantového projektu IAA 400720701 finančně podporovaného Grantovou agenturou Akademie věd ČR a projektu RFCR-CT2010-00009 s podporou Research Fund for Coal and Steel of EC. Děkujeme recenzentovi za konstruktivní připomínky k rukopisu této práce.

LITERATURA

- Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H.: Fuel Process Technol. 73, 155 (2001).
- Abu El-Rub Z., Bramer E. A., Brem G.: Ind. Eng. Chem. Res. 43, 6911 (2004).
- Gil J., Caballero M. A., Martin J. A., Aznar M. P., Corella J.: Ind. Eng. Chem. Res. 38, 4226 (1999).
- Corella J., Toledo J.M., Aznar M.P.: Ind. Eng. Chem. Res. 41, 3351 (2002).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K.: Ing. Eng. Chem. Res. 48, 6830 (2009).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O.: Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1855 (1991).
- Hartman M., Trnka O.: AIChE J. 39, 615 (1993).
- Hartman M., Trnka O., Veselý V.: AIChE J. 40, 536 (1994).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K.: Chem. Eng. Sci. 55, 6269 (2000).
- Hartman M., Trnka O.: Ind. Eng. Chem. Res. 41, 6207 (2002).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Čermák Ji.: Ind. Eng. Chem. Res. 41, 2392 (2002).
- Hartman M., Coughlin R. W.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1213 (1993).
- Hartman M., Trnka O., Pohořelý M.: Ind. Eng. Chem. Res. 46, 7260 (2007).
- Hartman M., Trnka O., Pohořelý M.: Chem. Listy 103, 1037 (2009).
- Lee S. K., Jiang X., Keener T. C., Khang J.: Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2758 (1993).
- Cook J. L., Khang S. J., Lee S. K., Keener T. C.: Powder Technol. 89, 1 (1996).

M. Hartman, K. Svoboda, M. Pohořelý, and M. Šyc (Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Attrition of a Mineral Catalyst in a Gasification Fluidized-Bed Gasification Reactor

Experimental data are provided for the rate of attrition of lime particles in a batchwise fluidized-bed reactor at 850 °C. The influences of the operation time, gas velocity, and particle size were investigated. A simple empirical model is presented which describes the rate of attrition decaying exponentially with time. The attrition is viewed as a complex interplay of the hydrodynamic forces in the bed and mechanical strength of the bed material.