PRACE NAUKOWE GIG
GÓRNICTWO I ŚRODOWISKO
Kwartalnik

RESEARCH REPORTS
MINING AND ENVIRONMENT
Quarterly 3/2012

Natalia Kamińska-Pietrzak [*], *Adam Smoliński*[**]

WPŁYW RODZAJU PALIWA STAŁEGO NA SKŁAD ORAZ ILOŚĆ SUBSTANCJI SMOLISTYCH POWSTAJĄCYCH W PROCESIE ZGAZOWANIA

Streszczenie

Ilość oraz skład substancji smolistych powstających podczas zgazowania paliw stałych jest z punktu widzenia ochrony środowiska bardzo istotnym zagadnieniem. Ze względu na zawartość wielu węglowodorów aromatycznych, substancje smoliste zostały uznane za odpad szkodliwy dla zdrowia człowieka, a także niebezpieczny dla środowiska. Wyróżniono wiele czynników mających wpływ na ilość smół powstających w procesie zgazowania, jak i zawartość pojedynczych, obecnych w nich związków. W niniejszym artykule przedstawiono obecny stan wiedzy z zakresu wpływu rodzaju poszczególnych paliw (węgiel kamienny i brunatny, biomasa roślinna) na skład oraz ilość substancji smolistych powstających w procesach ich zgazowania i współzgazowania. Podsumowano także wyniki światowych badań dotyczących wpływu struktur węglowych oraz katalitycznego działania substancji mineralnych zawartych w paliwach na reakcje krakingu i reformingu związków obecnych w smole.

Słowa kluczowe: *zgazowanie węgla, węgiel kamienny, węgiel brunatny, biomasa, zgazowanie, paliwo stałe, substancja smolista, substancja szkodliwa, produkt uboczny, smoła.*

The influence of solid fuel type on tar amount and composition in gasification process

Abstract

An important issue related to the development of solid fuels gasification is the quantity and composition of tars – the by-product. There are several factors determining the amounts of tars produced in the gasification process and their chemical composition. The paper presents the state of the art on the influence the kind of feedstock has on tar formation in terms of amounts and composition in gasification and co-gasification processes. The published world research results on the impact of kind of carbon structure and the catalytic effects of mineral matter present in a fuel on cracking and reforming reactions are also summarized.

Keywords: *gasification, hard coal, lignite, biomass, solid fuel, tars.*

1. WPROWADZENIE

Substancje smoliste, będące ubocznym produktem procesów zgazowania, to złożona mieszanina węglowodorów cięższych od benzenu. Przyjęto, iż większość z nich ma charakter aromatyczny (Li, Suzuki 2009). Smoła generatorowa zawiera tak dużą ilość związków chemicznych, iż jej skład najczęściej określa się przez podanie zawartości grup związków wykazujących podobne właściwości (Li, Suzuki 2010). Podział

[*]Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie w Zakresie Czystych Technologii Węglowych w Głównym Instytucie Górnictwa
[**] Główny Instytut Górnictwa

składników smoły w oparciu o zakres mas cząsteczkowych oraz wybrane właściwości fizyczne został przedstawiony w tabeli 1.

Tabela 1. Podział składników smoły (Milne, Evans, Abatzoglou 1998)

Klasa	Nazwa oraz wybrane właściwości	Przykładowe związki
1.	Niewykrywalne metodą chromatografii gazowej Bardzo ciężkie składniki, nie mogą być zidentyfikowane metodą chromatografii gazowej	Złożone, wysokoskondensowane struktury
2.	Heterocykliczne aromaty Składniki zawierające heteroatomy; wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie	Pirydyna, fenol, krezole, chinolina, izochinolina, dibenzofenol
3.	Lekkie aromaty Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne	Toluen, etylobenzen, ksyleny, styren
4.	Lekkie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Związki zawierające dwa lub trzy pierścienie aromatyczne; kondensują w niskich temperaturach, nawet przy niewielkim stężeniu	Inden, naftalen, metylonaftalen, bifenyl, acenaftalen, fluoren, fenantren, antracen
5.	Ciężkie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Związki zawierające więcej niż trzy pierścienie aromatyczne; kondensują w wysokich temperaturach nawet przy niewielkim stężeniu	Fluoranten, piren, chryzen, perylen, koronen

Ilość oraz rodzaj substancji smolistych powstających w procesie zgazowania, a także zawartość składników należących do poszczególnych klas, uwarunkowana jest wieloma czynnikami. Należą do nich m.in.:

- temperatura,
- rodzaj i ilość czynnika zgazowującego,
- obecność katalizatorów,
- rodzaj paliwa.

Istotną rolę w procesie powstawania i degradacji smół odgrywa również typ generatora. Wpływ rodzaju surowca jest przede wszystkim uwarunkowany jego budową strukturalną oraz zawartością substancji mineralnych, które mogą katalizować następcze reakcje substancji smolistych. Rodzaj występujących w strukturze paliwa wiązań determinuje ich podatność na reakcje pirolizy. Jednocześnie ma wpływ na ilość i skład powstających smół pierwotnych. Ciekłe produkty pierwotne wykazują natomiast zróżnicowaną podatność na następcze reakcje krakingu i reformingu. W związku z tym odpadowe smoły powstające w procesie zgazowania różnego rodzaju surowców, charakteryzują się odmiennym składem.

2. CHARAKTERYSTYKA SMÓŁ ZE ZGAZOWANIA WĘGLA

Wydajność smół generatorowych powstających w procesie zgazowania węgla kamiennego wynosi około 1% w stosunku do wsadu (Pindoria i in. 1997). Ze względu na obecność dużej ilości węglowodorów aromatycznych, substancje smoliste pochodzenia węglowego oraz ich mieszaniny, zostały umieszczone przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (ang. *The International Agency forResearch on Cancer* – IARC) na liście substancji kancerogennych.

Ilość substancji smolistych powstających w wyniku zgazowania węgla oraz ich skład uwarunkowane są budową i stopniem uwęglenia paliwa. W wyniku pirolizy

powstają produkty ciekłe charakteryzujące się malejącą wydajnością dla macerałów: egzynit > witrynit > inetrynit (Strugnell, Patrick 1996). Podczas pirolizy w temperaturze 650°C ich wydajność dla witrynitu wynosi 22,4%, natomiast dla inertynitu 13,4%. Różnice w tym zakresie znacznie zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury.

Badania (Casal i in. 2007) dotyczyły zależności między ilością i składem pierwotnych substancji smolistych, a budową strukturalną dziesięciu węgli poddanych pirolizie. Surowce scharakteryzowano pod kątem zawartości popiołu i części ciekłych oraz macerałów: witrynitu, leptynitu, fuzytu i semifuzytu. Analizie poddano także zawartość wybranych węglowodorów i grup funkcyjnych w substancjach smolistych uwalnianych w temperaturze 450 i 550°C. Stwierdzono, że produkty ciekłe otrzymane z węgli o wysokim stopniu uwęglenia i dużej zawartości witrynitu, składały się z węglowodorów aromatycznych lub ich tlenowych pochodnych, takich jak fenole czy krezole. Jednocześnie niskouwęglone węgle, charakteryzujące się większą od innych zawartością liptynitu, uwalniały pewne ilości alkanów C_{11}–C_{28}. Skład substancji smolistych wykazywał niewielkie zmiany wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku zgazowania obu węgli, w składzie produktów ciekłych obserwowano zmniejszoną ilość grup metylenowych. Zwiększała się natomiast zawartość aromatów oraz ich pochodnych tlenowych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż skład smół pierwotnych zależy od składu strukturalnego surowca. Im wyższa zawartość struktur aromatycznych w węglu, tym większy udział związków aromatycznych w smole. Wykazano liniową zależność między wydajnością produktów ciekłych, a zawartością części lotnych w węglu. W temperaturze 550°C ilość substancji smolistych wzrastała około dwukrotnie w stosunku do wartości uzyskanej w temperaturze 450°C.

W wysokiej temperaturze składniki smół zaczynają ulegać reakcjom wtórnym. Zbadano zachowanie się substancji smolistych w temperaturze 650–1200°C, biorąc pod uwagę tendencję do tworzenia sadzy oraz strukturę grup funkcyjnych (Zeng i in. 2011). Składniki smół powstałych z bitumicznych węgli przejawiały znaczną skłonność do tworzenia sadzy. Fakt ten tłumaczono wysoką aromatycznością powstających związków, które ulegają kondensacji w większym stopniu niż krakingowi, tworząc wielopierścieniowe struktury charakterystyczne dla sadzy. Podczas pirolizy węgli o niskiej jakości otrzymywano mniejsze ilości sadzy. Jednocześnie w produktach ciekłych obecne były pierścienie aromatyczne podstawione łańcuchami alkilowymi oraz grupami zawierającymi heteroatomy, które w wyniku krakingu uwalniały znaczne ilości gazów.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), powstające w dużych ilościach podczas pirolizy węgla, są związkami chemicznie stabilnymi. Zbadano rozkład substancji smolistych w temperaturze 1000°C (Ledesma i in. 2000). Do układu reakcyjnego dostarczano różne ilości tlenu; eksperymenty prowadzono w warunkach od beztlenowych do warunków utleniających stechiometryczną ilością tlenu. Wśród produktów ciekłych pirolizy wyodrębniono 27 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które zawierały od dwóch do dziewięciu pierścieni. Większość z tych związków była obecna także w próbkach z eksperymentów utleniania – dodatek tlenu na poziomie 0,3 stechiometrycznej ilości powodował osiągnięcie maksymalnej wydajności wielu z nich. W miarę zwiększania dodatku tlenu, wydajność wielopierście-

niowych węglowodorów aromatycznych stopniowo malała. Także w warunkach stechio-metrycznego utleniania zaobserwowano obecność trzech struktur tego typu: 9-fluorenonu, cyklopenta(def)fenantrenu oraz indeno(1,2,3-cd)fluorantenu.

Badania smół generatorowych pochodzenia węglowego skupiają się głównie na metodyce analizy jej składników. Substancje smoliste pochodzące ze zgazowania węgla bitumicznego, posiadające wysoką zawartość części lotnych, zawierają powyżej 80% węgla, około 5% wodoru i około 10% heteroatomów – tlenu, azotu i siarki (Pindoria i in. 1997). Ponad 90% atomów węgla występuje w postaci związków aromatycznych o różnej masie cząsteczkowej i właściwościach fizycznych. Jednocześnie cechą charakterystyczną smół węglowych jest duża zawartość składników ciężkich. Smoła powstająca jako produkt uboczny zgazowania węgla w temperaturze z przedziału 850–900°C zawiera ponad 40% pozostałości wrzącej powyżej 450°C. Wśród ciekłych produktów termochemicznego przetwórstwa węgla dominują silnie zdealkilowane struktury aromatyczne zawierające od jednego do ośmiu pierścieni. Benzologi heterocykli zawierających tlen, azot i siarkę stanowią zwykle niewielką część całkowitej zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Liu, Hodek, Heek 1998). W porównaniu ze smołą koksowniczą oraz pozostałością z destylacji ropy naftowej, smoła powstająca w procesie zgazowania zawiera składniki bardzo stabilne chemicznie, o najmniejszym zróżnicowaniu masy (Pindoria i in. 1997).

W niewielu pracach podjęto próbę usystematyzowanego porównania substancji smolistych powstających wskutek zgazowania węgla oraz innych surowców. Przeprowadzono proces zgazowania węgla oraz biomasy w reaktorze fluidalnym w temperaturze 700 i 900°C, porównując zmiany stężeń głównych składników powstających produktów ciekłych (Brage i in. 2000).

Skład smół powstających w obu procesach w temperaturze 700°C nie wykazywał znaczących różnic. Stężenie benzenu, toluenu i fenolu było porównywalne dla obu surowców. Substancje smoliste ze zgazowania węgla zawierały większą ilość naftalenu i indenu.

W temperaturze 900°C, zwłaszcza w początkowej fazie procesu, smoła węglowa charakteryzowała się wyższą zawartością naftalenu, toluenu oraz indenu. W ciekłych produktach powstających w zgazowaniu biomasy obserwowano występowanie większej zawartości benzenu. Zmiana stężenia składników w czasie trwania procesu wykazywała pewną prawidłowość. Najwyższą wydajność substancji smolistych (w przypadku obu surowców) zaobserwowano w początkowej fazie procesu, po czym następował znaczący jej spadek. Podczas 60 min trwania procesu do układu reakcyjnego dostarczano kolejne porcje paliw, co powodowało wzrastanie ilości karbonizatu odkładającego się w złożu. Spadek wydajności smół następował prawdopodobnie w wyniku oddziaływania składników kumulującego się karbonizatu i produktów ciekłych. Odnosząc się do wspomnianej wcześniej publikacji (Brage i in. 1997) stwierdzono, iż dodatek niewielkiej ilości węgla do biomasy, powodował ograniczenie ilości produkowanych substancji smolistych (ze względu na charakter substancji nieorganicznych zawartych w węglu, katalizujących kraking węglowodorów).

Znaczne interakcje między powstającymi podczas zgazowania węgla brunatnego produktami ciekłymi oraz karbonizatem, obserwowali także inni badacze (Zhang,

Hayashi, Li 2011). Badali oni ubytek karbonizatu w reakcjach zgazowania, stosując różne czasy interakcji karbonizat–produkty ciekłe (karbonizat wprowadzano do układu reakcyjnego z różnym natężeniem masowym). W tym przypadku stwierdzono, iż podczas wydłużenia kontaktu karbonizatu z produktami ciekłymi, ubytek karbonizatu w złożu spowalnia się w wyniku zajmowania centrów aktywnych karbonizatu przez rodniki, które powstają z produktów ciekłych, w tym także rodniki wodorowe.

Istnieje teza, sugerująca iż za zdolność karbonizatu do katalizowania reakcji krakingu i reformingu substancji smolistych odpowiadają zawarte w nim składniki nieorganiczne (Liu i in. 2004). Podjęto zatem badania nad zachowaniem się w procesie pirolizy węgla poddanego demineralizacji, do którego w części testów wprowadzano także substancje nieorganiczne, takie jak tlenek glinu lub magnezu oraz węglan potasu. W tym przypadku nie zauważono znaczących różnic w składzie produktów ciekłych. Sformułowano zatem wniosek, iż na aktywność niektórych karbonizatów (opisywaną przez innych badaczy) wpływa nie tylko znaczna obecność w popiele substancji mineralnych, ale także sposób ich rozmieszczenia.

3. CHARAKTERYSTYKA SMÓŁ ZE ZGAZOWANIA BIOMASY

Termochemicznemu przetwarzaniu biomasy towarzyszy powstawanie znacznych ilości produktów ciekłych. Stanowią one główny produkt pirolizy. W procesach zgazowania ich wydajność waha się między 0,1 a 20% (Li, Suzuki 2010).

Pojęcie biomasy obejmuje surowce o różnych właściwościach, budowie chemicznej oraz składzie pierwiastkowym. Grupa ta w porównaniu z węglem charakteryzuje się wyższą zawartością części lotnych i wilgoci, a także zazwyczaj niższą zawartością popiołu. W składzie surowców pochodzenia biologicznego znajduje się dwukrotnie więcej wodoru i znacznie więcej tlenu niż w stałych paliwach kopalnych. W związku z tym podczas zgazowania biomasy otrzymuje się substancje smoliste, o udziale węgla rzędu 50% i tlenu około 40% (Valero, Uson 2006). Tak wysoka zawartość tlenu sprawia, iż produkty ciekłe są w dużej mierze polarne (w konsekwencji zwiększają one swoją rozpuszczalność w wodzie, pociągając konieczność rozwinięcia w instalacji zgazowania węzła oczyszczania ścieków). Badania prowadzone przez Thunmana sugerują, że temperatura prowadzenia procesu nie wpływa na skład pierwiastkowy smół (Thunman i in. 2001).

Morf, Hasler i Nussbaumer badali przebieg reakcji substancji smolistych podczas pirolizy biomasy drzewnej. Zidentyfikowane związki zostały wskazane przez badaczy, jako typowe dla pierwotnych, wtórnych i dalszych, następczych reakcji produktów ciekłych (tab. 2).

Stężenia wymienionych powyżej związków mogą stanowić wskaźnik nasilenia reakcji następczych w przypadku stosowania podobnego surowca (odpady drewna). W składzie drewna można wyodrębnić trzy podstawowe struktury:
• celulozę, • hemicelulozę, • ligninę.

Tabela 2. Podział ciekłych produktów pirolizy drewna (Morf, Hasler, Nussbaumer 2002)

Klasa związków	Grupa składników	Nazwy składników
Smoły pierwotne	kwasy	kwas octowy, kwas propionowy, kwas masłowy
	ketony	hydroksyaceton
	fenole	fenol, 2,3-dimetylofenol, 2,4/2,5-dimetylofenol, 2,6-dimetylofenol, 3,4-dimetylofenol, 3,5-dimetylofenol
	gwajakole	gwajakol, 4-metylogwajakol
	furany	furfural, alkohol furfurylowy, 5-metylofurfural
Smoły wtórne	fenole	fenol, o-krezol, p-krezol, m-krezol
	węglowodory mono-aromatyczne	P/m-ksylen, o-ksylen
Smoły wtórne lub powstałe w wyniku dalszych reakcji następczych	węglowodory mono-aromatyczne	benzen, etylobenzen, α-metylostyren, 2-metylostyren, 3-metylostyren, 4-metylostyren, 2-etylotoluen, 3-etylotoluen, 4-etylotoluen
	różne węglowodory	2,3-benzofuran, dibenzofuran, bifenyl, inden
	metylowe pochodne aromatów	2-metylonaftalen, 1-metylonaftalen, toluen
Smoły powstałe w wyniku dalszych reakcji następczych	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benz[a]antracen, chryzen, benz[e]acefenantrylen, benzo[k]fluoranten, benzo[a]-piren, perylen, dibenzo[a,h]antracen, indeno[1,2,3-cd]piren, bezno[ghi]perylen

W wyniku pirolizy celulozy i hemicelulozy powstają duże ilości pierwotnych produktów ciekłych (w stosunku do gazu i karbonizatu). W ich skład wchodzą: anhydrocukry, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe oraz furany (Hosoya, Kawamoto, Saka 2007). Poddanie pirolizie ligniny powoduje tworzenie głównie alkoholi fenolowych oraz ich oligomerów (syryngilu i gwajacylu). Wydajność gazu otrzymanego w procesie pirolizy ligniny jest niewielka, natomiast ilość pozostałości stałej jest około dwukrotnie większa niż podczas pirolizy celulozy. Hosoya, Kawamoto i Saka zbadali także wtórne reakcje produktów pirolizy celulozy i ligniny w reaktorze o konstrukcji zamkniętej ampuły (Hosoya, Kawamoto, Saka 2008). Po czasie przebywania wynoszącym 120 s pierwotne smoły pochodzące z celulozy w znacznej mierze ulegały krakingowi, tworząc gaz. Jednocześnie ciekłe produkty pirolizy ligniny w większości przekształcały się w smoły wtórne. W ich składzie przeważały pierścieniowe struktury typu katecholu, o-krezolu i fenolu. Wskazuje to na homolizę wiązań O-CH_3, jako dominującą ścieżkę reakcyjną. W podanych warunkach pierwotne substancje smoliste, pochodzące z ligniny, przereagowały z sześciokrotnie niższym stopniem konwersji niż smoły z celulozy. Lignina w porównaniu do innych struktur obecnych w biomasie (celulozy i ksylanu) przejawia umiarkowaną reaktywność w zgazowaniu mieszaniną pary wodnej i powietrza, nawet w temperaturze 900°C (Hanaoka i in. 2005). W pracy porównano również skład gazowych produktów procesu, powstałych w efekcie zgazowania czystej celulozy i ligniny oraz roślinnych surowców, w których struktury te przeważają – odpowiednio japońskiego dębu oraz kory czerwonej sosny. Wydajność poszczególnych produktów była zbliżona dla wyodrębnionych struktur i zawierających je roślin.

W pracy Paasena i Kiela (2004) badano reakcje substancji smolistych charakteryzujących się różną budową (węglowodory aromatyczne, lekkie i ciężkie WWA, heterocykle oraz bardzo ciężkie struktury). Biomasę drzewną poddawano zgazowaniu w reaktorze fluidalnym ze złożem pęcherzowym, w zakresie temperatury 750–950°C. Wraz ze wzrostem temperatury spadała całkowita ilość substancji smolistych oraz

zawartość heterocykli, jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a także ciężkich struktur, nieidentyfikowalnych metodą chromatografii gazowej. Ciężkie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wraz ze wzrostem temperatury intensywnie powstawały, natomiast zawartość lekkich WWA, mimo drobnych wahań, utrzymywała się na podobnym poziomie, po czym ulegała niewielkiemu obniżeniu. Największy spadek zaobserwowano w przypadku heterocykli. W temperaturze przekraczającej 850°C i czasie przebywania 4 s, następował ich całkowity rozkład. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, wykazywały w temperaturze 750°C niewielką wydajność. W temperaturze około 900°C stężenie ciężkich WWA wzrastało, podczas gdy lżejszych struktur tego typu, jak bifenyl czy fenantren, stopniowo obniżało się. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano dwa możliwe wyjaśnienia drogi powstawania ciężkich węglowodorów aromatycznych, tj.:

- kraking niewykrywalnych za pomocą chromatografii gazowej bardzo ciężkich struktur,
- dobudowa pierścieni lżejszych węglowodorów aromatycznych.

Spadek zawartości najcięższych struktur przy jednoczesnym wzroście stężenia ciężkich wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, przemawiał za przyjęciem pierwszej ścieżki. W celu jej zweryfikowania autorzy ww. pracy przeprowadzili analizę metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej ciężkich WWA. Pomimo zauważalnego spadku zawartości najcięższych struktur już w temperaturze 800°C, nie obserwowano występowania WWA. Znaczny wzrost ich ilości miał miejsce dopiero powyżej 850°C, przy jednoczesnym spadku zawartości lekkich WWA. Obserwacje potwierdzały zatem przyjęcie mechanizmu dobudowy. Zakładając jednak, iż najcięższe związki, niewykrywalne metodą chromatografii gazowej, powstają w analogiczny sposób (tj. przez dobudowę aromatycznych struktur pochodzących z ciężkich WWA), autorzy pracy nie wykazali jej wysokiej zawartości w niskich temperaturach prowadzenia procesu. Przyjęto zatem, iż prekursorami bardzo ciężkich struktur, niewykrywalnych metodą chromatografii gazowej, są związki heterocykliczne, których zawartość już w temperaturze 750°C ulegała znacznemu zmniejszeniu. Yu, Brage i Chen (1997) wykazali, że podczas pirolizy drewna brzozowego, wraz ze wzrostem temperatury, zawartość większości podstawionych jedno- i dwupierścieniowych związków aromatycznych w produktach spada, podczas gdy lekkich i ciężkich WWA rośnie.

Inni, w tym Brage, zaobserwowali także, iż wzrost temperatury z 700 do 900°C powoduje wzrost wydajności węglowodorów aromatycznych pozbawionych podstawników, takich jak benzen i toluen (Brage i in. 2000). Temu procesowi towarzyszy także 50% zmniejszenie zawartości toluenu i jeszcze większy spadek zawartości fenolu.

W innych pracach (Paasen, Kiel 2004; Abu El-Rub, Bramer, Brem 2008) nie stwierdzono występowania fenolu wśród produktów zgazowania biomasy w temperaturze przekraczającej 800°C. W licznych badaniach nad zgazowaniem biomasy w wysokiej temperaturze (Narvaez i in. 1996; Qin, Feng, Li 2010) zaobserwowano zmniejszenie całkowitej wydajności substancji smolistych powstających w procesie. Badania (Myren i in. 2002; Gil i in. 1999; Michel i in. 2011) pomimo odmienności

układu reakcyjnego, potwierdzają, że wśród składników substancji smolistych otrzymanych w temperaturze około 700°C dominują: fenol, toluen, ksyleny i krezole. Obecne są również aromatyczne związki zawierające heteroatomy, takie jak: chinolina, izochinolina oraz pirydyna, a także struktury z bocznym łańcuchem alkilowym. Wzrost temperatury powoduje stopniowe zmniejszenie zawartości fenolu, krezoli, toluenu, ksylenów oraz etylobenzenu, podczas gdy w produktach rośnie udział: benzenu, naftalenu, indenu oraz cięższych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W temperaturze 900°C w produktach ciekłych obserwowano zazwyczaj zdealkilowane struktury aromatyczne, niezawierające heteroatomów. Pierwotne smoły pochodzące z biomasy można zatem uznać za struktury bardzo podatne na kraking termiczny. Substancje smoliste pochodzące z biomasy wykazują również dużą skłonność do ulegania reakcjom krakingu i reforminu, katalizowanym przez substancje mineralne. To między innymi Narvaez zauważył, iż przy niewielkim dodatku dolomitu do złoża (już na poziomie 3%) wydajność substancji smolistych otrzymanych podczas zgazowania powietrzem (w ilości wynoszącej 0,3 w stosunku do stechiometrycznego utleniania) w temperaturze 800°C spadała z 11,5 do około 4 g/kg surowca (Narvaez i in. 1996).

Wymienić można wiele prac poświęconych dystrybucji produktów zgazowania różnych rodzajów biomasy oraz ich składu. Między innymi Van der Drift porównywał zawartość produktów ciekłych otrzymanych podczas zgazowania w tych samych warunkach dziesięciu różnych rodzajów biomasy odpadowej (Van der Drift i in. 2001). Badania przeprowadzono w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym, w temperaturze 850°C, stosując jako czynnik zgazowujący powietrze. Odpady z podkładów kolejowych oraz mieszanina pouŜytkowych odpadów drewnianych z osadem ściekowym uwalniały w trakcie zgazowania największe ilości substancji smolistych. Oba surowce zawierały pewną ilość węglowodorów aromatycznych, które pochodziły ze środków ochrony drewna i farb. Stwierdzono jednak, że nie stanowiły one prekursora smół, gdyż w warunkach przeprowadzania procesu ulegały degradacji. Najmniej substancji smolistych powstawało podczas zgazowania odpadów drewna z kompostowania oraz trawy. Ustalono, iż w zastosowanych warunkach ilość otrzymanych smół uzależniona była od odmiennego oddziaływania katalitycznego substancji mineralnych zawartych w karbonizatach z różnych surowców.

Myren wraz ze współautorami badań porównywali wydajność smół oraz ich wybranych składników dla trzech surowców: drewna brzozowego, słomy i trzciny *Miscanthus giganteus* (Myren i in. 2002). Zbadano także wpływ temperatury (700–900°C) na zmianę składu smół. Jako dodatek do złoża zastosowano mieszaninę dolomitu i krzemionki. Drewno brzozowe okazało się surowcem, który w całym zakresie temperatury, tworzył najmniejsze ilości ubocznych produktów ciekłych o najniższej zawartości naftalenu. Największe stężenie naftalenu stwierdzono w procesie zgazowania słomy. Podczas zgazowania *Miscanthus giganteus* powstawały największe ilości smoły oraz benzenu. W produktach ciekłych otrzymanych ze wszystkich wymienionych surowców zachodziły wraz ze wzrostem temperatury podobne zmiany, tj. wzrastała zawartość zdealkilowanych węglowodorów aromatycznych.

Jednym z czynników warunkujących powstawanie substancji smolistych z różnych rodzajów biomasy jest rodzaj i zawartość substancji nieorganicznych. Mogą one odgrywać rolę naturalnego katalizatora reakcji krakingu lub reformingu węglowodorów. Skoulou poddał zgazowaniu parą wodną w temperaturze 850 i 950°C pestki oliwek, z których część poddano wcześniej ługowaniu (Skoulou i in. 2009). Wyługowane pestki zawierały o około 1% mniej popiołu i znacznie mniejszą ilość tlenków metali alkalicznych. Podczas zgazowania w temperaturze 850°C całkowita ilość substancji smolistych powstałych z wyługowanych pestek była czterokrotnie wyższa od tej, którą uwalniał niepoddany ługowaniu odpad. W wyższej temperaturze ilość smół dla obu surowców była porównywalna i nieznacznie niższa niż w temperaturze 850°C. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska było zachodzące w wysokich temperaturach przechodzenie aktywnych składników popiołu (tlenków metali alkalicznych) do fazy gazowej. Ulatnianie się związków metali alkalicznych katalizujących rozkład składników smół sprawiło, że ich ilość uległa znacznemu zmniejszeniu i była zbliżona dla pestek o różnej wyjściowej zawartości tych związków.

Katalityczny wpływ popiołu pochodzącego z biomasy na reakcje prowadzące do rozkładu substancji smolistych był także przedmiotem badań Abu El-Ruba, Bramera i Brema (2008). W pracach porównano stopień konwersji składników, stanowiących model smoły (fenol i naftalen) w obecności różnych dodatków[1]. Proces zgazowania prowadzono przy użyciu pary wodnej w reaktorze ze złożem stałym. W temperaturze 700°C największy stopień przereagowania fenolu uzyskano przy dodatku katalizatora niklowego oraz dolomitu. Komercyjnie dostępny karbonizat pozwolił na uzyskanie podobnego stopnia przereagowania fenolu, jak katalizator zeolitowy FCC (ang. *Fluid Catalytic Cracking* – fluidalny katalityczny kraking). Najmniejsze wartości stopnia konwersji dla substancji smolistych stwierdzono w przypadku oliwinu. W temperaturze 900°C nastąpił całkowity zanik fenolu nawet bez użycia katalizatora. Stopień przereagowania naftalenu badano wyłącznie w temperaturze 900°C. Użycie katalizatora niklowego umożliwiło całkowitą konwersję naftalenu, natomiast komercyjnie dostępny karbonizat pozwolił na uzyskanie 99,6% stopnia konwersji. Niższy stopień konwersji (94,4%) uzyskano z użyciem karbonizatu otrzymanego przez autorów badań. Katalityczne oddziaływanie popiołu było słabsze (73,7% stopień konwersji), ale wyższe niż z zastosowaniem dolomitu, zeolitu i oliwinu. Opisane wyniki badań pozwalają przypuszczać, że na aktywność w usuwaniu substancji smolistych wpływa nie tylko rodzaj substancji mineralnej, ale także sposób jej rozmieszczenia w centrach aktywnych na powierzchni karbonizatu.

4. SMOŁY Z PROCESU WSPÓŁZGAZOWANIA WĘGLA I BIOMASY

Wpływ różnych czynników na przemiany węglowodorów w procesach termochemicznych jest bardzo złożony. Większość prac poświęconych badaniom substancji smolistych w procesie współzgazowania koncentruje się na określeniu ich jakościowego i ilościowego składu. Wyniki badań nad współzgazowaniem węgla i biomasy

[1] Niklowy katalizator reformingu parowego, katalizator fluidalnego krakingu katalitycznego, dolomit, oliwin, karbonizaty biomasy: pozostałość ze zgazowania oraz dostępny komercyjnie, popiół z biomasy.

wskazują na zróżnicowany wpływ proporcji składników w mieszaninie na powstawanie smoły. Z szeregu przeanalizowanych prac wynika, iż nie istnieje prosta zależność między stosunkiem masowym biomasy do węgla, a zmianą ilości smół powstających w procesie współzgazowania.

Weiland, Means i Morreale (2012) poddali pirolizie węgiel kamienny i biomasę oraz ich trzy mieszaniny o zawartości 15, 30 i 50% biomasy z trawy *Panicum virgatum*. Pirolizę przeprowadzono w temperaturze 900°C. Podczas badań zaobserwowano, iż wraz ze zwiększaniem zawartości biomasy w mieszaninie, liniowo wzrastała także wydajność lekkich produktów ciekłych. Zjawisku temu towarzyszył jednoczesny spadek wydajności związków ciężkich. Na chromatogramach substancji smolistych z procesu pirolizy wszystkich mieszanin obserwano węglowodory aromatyczne. Obecność węgla w mieszaninie powodowała występowanie w smole dibenzotiofenu. Jednocześnie substancje smoliste powstałe z mieszanin oraz biomasy, zawierały pewne ilosci benzenodioli i związków chloru, nieobecne w smole węglowej. Przeprowadzono także analizę ilościową metali obecnych w paliwach. Biomasa charakteryzowała się zdecydowanie wyższą zawartością wapnia, potasu i magnezu. Tym samym węgiel zawierał więcej metali grup przejściowych, tj. glinu, żelaza i tytanu. Obserwowane różnice wskazują, iż za skład smoły, tzn. zmieniające się wraz ze zmianą składu mieszaniny wsadowej stosunki ciężkich i lekkich składników, odpowiada szereg katalitycznych heterogenicznych reakcji między składnikami fazy gazowej i karbonizatu.

Pinto i inni (2007) badali tworzenie smół i amoniaku podczas zgazowania mieszanek węgla z biomasą (odpady z drewna sosnowego), polietylenem i koksem ponaftowym. Najniższą ilość substancji smolistych uzyskano dla próbki zawierającej 80% węgla i 20% biomasy. Podczas jej zgazowania otrzymano mniej smół niż w zgazowaniu samego węgla. Gdy mieszaninę węgiel-polietylen wzbogacono w dodatek biomasy, zmniejszeniu uległa ilość otrzymanych substancji smolistych. Analogiczny efekt uzyskano także w obecności katalizatorów.

W kolejnej pracy dotyczącej współzgazowania (Pinto i in. 2009), badaniom poddano mieszaniny węgla z biomasą, w których 10, 20, 30 i 40% stanowiły odpady drewna sosnowego, oraz oba surowce oddzielnie. Dla poznania efektu zastosowania innego rodzaju biomasy przygotowano również mieszaniny węgla z wytłoczynami z oliwek (10 i 20% biomasy). Zgazowanie parą wodną prowadzono w temperaturze 850°C, w dwustopniowym układzie reakcyjnym (w drugiej części reaktora następował katalityczny rozkład smół). Eksperymenty przeprowadzono w dwóch seriach, z użyciem wysokopopiołowego węgla o niskiej zawartości części lotnych oraz węgla o średniej zawartości popiołu, ale o bardzo wysokiej zawartości części lotnych. Podczas zgazowania mieszanin węgla z odpadami drzewnymi, niezależnie od rodzaju węgla, zanotowano zmniejszenie ilości powstających substancji smolistych przy zwiększeniu stosunku biomasa/węgiel. Najniższą zawartość smoły uzyskano podczas zgazowania samego drewna. Mieszaniny węgla z 10% udziałem wytłoczyn oliwek pozwalały na uzyskanie mniejszej ilości produktów ciekłych[2]. Przy większym dodatku wytłoczyn z oliwek ilość powstających substancji smolistych zwiększyła się (do po-

[2] W porównaniu z węglem wysokopopiołowym nieznacznie, natomiast dla węgla o wysokiej zawartości części ciekłych o ponad jedną trzecią.

ziomu większego niż stężenie otrzymane w zgazowaniu węgla wysokopopiołowego). Uzyskanie najniższej wydajności smoły w przypadku biomasy spowodowane było prawdopodobnie największą podatnością jej składników na reakcje katalityczne, prowadzące do zmniejszenia ich całkowitej ilości.

W pracy dotyczącej współzgazowania drewna i węgla, w obecności oliwinu przy temperaturze 870°C (Aigner, Pfeifer, Hofbauer 2011), zauważono, że wraz ze wzrostem ilości biomasy w mieszaninie spadała zawartość ciężkich substancji smolistych niewykrywalnych za pomocą chromatografii gazowej. Stężenie lekkich produktów ciekłych nie wykazywało natomast znaczących zmian. Badacze stwierdzili, że stała zawartość lekkich składników wynika z większej reaktywności ciężkich struktur pochodzących z biomasy. Ulegają one łatwiej krakingowi do lżejszych węglowodorów niż struktury pochodzące z węgla.

Ilość substancji smolistych powstałych podczas współzgazowania węgla o wysokiej zawartości części lotnych z biomasą określał także w badaniach Kumabe i współpracownicy (2007). Oba wykorzystane surowce charakteryzowały się niską zawartością popiołu (węgiel zawierał 1,1%, natomiast cedr 0,6% nieorganicznej substancji mineralnej). Proces przebiegał w temperaturze 900°C bez dodatku katalizatora, a czynnikiem zgazowującym była mieszanina pary wodnej z powietrzem. Analogicznie do wcześniej omawianych prac (Pinto i in. 2007, 2009) zauważono, iż wraz ze wzrostem zawartości biomasy w mieszaninie, spadała wydajność substancji smolistych. Także w tym przypadku autorzy badań nie identyfikowali składników występujących w smole. Można zatem przypuszczać, iż niestabilne w wysokiej temperaurze struktury zawierające heteroatomy i łańcuchy alkilowe, występujące przede wszystkim w biomasie, łatwiej ulegały krakingowi termicznemu, powodując widoczny spadek całkowitej wydajności produktów ciekłych. W wyniku porównania składu produktów zgazowania biomasy drzewnej oraz jej mieszanin z węglem brunatnym, mimo braku smoły w produktach zgazowania samej biomasy, zaobserwowano wśród nich największą ilość stałej pozostałości oraz wodoru (Mastellone, Zaccariello, Arena 2010). Stwierdzony skład produktów wyjaśniono zachodzeniem reakcji krakingu pośrednich produktów, katalizowanych przez składniki popiołu. Reakcje te prowadziły do powstania sadzy, nanocząstek organicznego węgla oraz cząsteczek wodoru. Charakterystyka popiołów wszystkich badanych surowców i mieszanin potwierdziła, iż biomasa drzewna zawiera największe ilości substancji katalizujących rozkład smół, szczególnie żelaza i potasu. Efekt zmniejszenia ilości substancji smolistych powstających we współzgazowaniu, oberwowano także w pracy Pinto z roku 2011. Dodatek 10% wytłoczyn oliwek lub trocin sosnowych do węgla powodował obniżenie zawartości składników smół w stosunku do oznaczonych podczas zgazowania samego węgla. Mniejsze ilości smoły obserwowano dla mieszanin zawierających węgiel o wyższej zawartości części lotnych oraz niższej zawartości popiołu.

Niektóre odpady przemysłu spożywczego, takie jak: zużyte oleje i odpady z produkcji tłuszczy, np. wytłoczyny podczas przetwarzania termochemicznego, uwalniają szczególnie duże ilości substancji smolistych. Podczas współzgazowania mieszanki węgla i oleju rzepakowego w stosunku masowym 1:1, przy użyciu różnych czynników zgazowujących, zauważono kilkakrotnie wyższe stężenie frakcji BTK (tj. benzen,

toluen, ksyleny) i cięższych substancji smolistych w porównaniu z uzyskanymi dla węgla różnych gatunków (Svoboda i in. 2012). W skład odpadu wchodziły w większości tłuszcze i ich pochodne, zawierające nienasycone wiązania węgiel-węgiel, skłonne do tworzenia, w wyniku działania wysokiej temperatury, składników aromatycznych. Dla procesów współzgazowania polecany jest zatem znacznie mniejszy dodatek tłuszczy roślinnych do węgla, sięgający 10% (Pinto i in. 2005). Z analogicznych przyczyn maksymalna zawartość wytłoczyn nasion roślin oleistych w mieszaninie nie powinna przekraczać 40% (André i in. 2005).

Ruoppolo, Miccio i Chirone podczas prowadzenia procesu w temperaturze 800°C, obserwowali, że zgazowanie samej biomasy parą wodą prowadzi do powstawania większej ilości substancji smolistych, niż współzgazowanie z węglem brunatnym (Ruoppolo, Miccio, Chirone 2010). Podobne wyniki uzyskano w badaniach przeprowadzonych przez Vreughdenhila (2009), które miały na celu określenie zmian w składzie gazu i smoły z procesu zgazowania parą wodną podczas zastępowania części biomasy (wióry bukowe) węglem brunatnym. W badaniach oznaczono całkowitą ilość powstajacej smoły oraz zawartości heterocykli, jednopierścieniowych aromatów, lekkich i ciężkich WWA, powstających przy zgazowaniu biomasy i mieszanin zawierających 28 i 55% węgla brunatnego. Przy zwiększaniu zawartości węgla następowało zmniejszenie wydajności substancji smolistych (odpowiednio o 16 i 47%) oraz wszystkich wyodrębnionych klas jej składników. Zmniejszenie ilości substancji smolistych podczas współzgazowania węgla kamiennego z biomasą (brzoza) zanotowali także inni badacze (Sjöström i in. 1999). Poddali oni zgazowaniu powietrzem wzbogaconym w tlen szereg mieszanin biomasy z węglem oraz oba surowce oddzielnie. Proces prowadzono w temperaturze 900°C w reaktorze fluidalnym ze złożem pęcherzowym. Różnice między produktami ciekłymi z obu surowców dotyczyły zawartości lekkich i ciężkich substancji smolistych. Jako lekkie składniki smoły opisano identyfikowalne metodą chromatografii gazowej związki o masie 78–303 g/mol. W tabeli 3 przedstawiono wydajność frakcji, uzyskaną podczas współzgazowania mieszanin oraz surowców oddzielnie (Sjöström i in. 1999). Wśród składników lekkich produktów ciekłych w przypadku biomasy i węgla znaczną część stanowił benzen i toluen, a ich wydajność z wyłączeniem powyższych składników nie różniła się znacząco. Ciężkie składniki smół powstawały w tych samych warunkach z dwukrotnie wyższą wydajnością w przypadku węgla. Interesujące było zmniejszenie ilości zarówno lekkiej, jak i ciężkiej smoły dla wszystkich mieszanin drewna z węglem, w porównaniu do zgazowania obu surowców oddzielnie. Przy około 60% zawartości biomasy zaobserwowano maksimum powstawania zarówno lekkich, jak i ciężkich substancji smolistych. Podczas współzgazowania drewna z węglem notowano także większą wydajność gazu (liniowy wzrost wraz ze wzrostem ilości biomasy w mieszaninie) i mniejszą wydajność karbonizatu (liniowy wzrost wraz ze wzrostem zawartości węgla). Zaproponowano kilka sposobów wyjaśnienia zachodzących zjawisk:

- Reaktywna biomasa uwalnia znaczną ilość gazowych produktów, które stanowią źródło dużej ilości wolnych rodników. Wolne rodniki powstałe z biomasy reagują z organiczną substancją węgla, inicjując reakcje zgazowania.

- Bogate w wodór struktury uwolnione podczas odgazowania biomasy oraz wodór powstały z ich rozpadu reagują z wolnymi rodnikami z węgla, w momencie ich powstawania. Zapobiega to reakcjom rekombinacji i powstawaniu mało reaktywnych struktur karbonizatów wtórnych.
- Metale alkaliczne, obecne w biomasie w dużej ilości, nasilały reakcje konwersji węgla oraz produktów lotnych z czynnikiem zgazowującym.

Van der Hoeven i inni wykazali również, że większa zawartość wodoru w paliwie ma wpływ na zmniejszenie ilości substancji smolistych i zwiększenie zawartości lekkich składników (Van der Hoeven, Lange, Van Steenhoren 2006). Stwierdzono rozkład substancji smolistych w reakcjach hydrokrakingu.

Tabela 3. Wydajność frakcji smoły uzyskana podczas współzgazowania mieszanin drewna i węgla w różnych proporcjach masowych

Surowiec drewno/węgiel, g/g	Drewno 1:0	Mieszanina 1 1:0,25	Mieszanina 2 1:0,5	Mieszanina 3 1:0,75	Mieszanina 4 1:1	Węgiel 0:1
Wydajność lekkiej smoły g/kg_{sur}	34,5	9,1	11,7	19,9	25,4	25,4
Wydajność lekkiej smoły bez benzenu i toluenu, g/kg_{sur}	18,1	4,8	6,0	10,5	9,5	16,0
Wydajność ciężkiej smoły g/kg_{sur}	7,6	–	4,2	7,5	6,5	14,3

5. PODSUMOWANIE

Substancje smoliste, powstające podczas zgazowania węgla i biomasy, różnią się przede wszystkim składem. Podczas zgazowania węgla powstają głównie zdealkilowane związki aromatyczne, w tym WWA. Smoła natomiast charakteryzuje się niewielką zawartością heteroatomów. Cechą charakterystyczną smół pochodzących z biomasy jest wysoka zawartość związków zawierających tlen, zwłaszcza fenolu i krezoli, a także obecność węglowodorów aromatycznych posiadających boczny łańcuch alkilowy. Wraz z intensyfikacją reakcji krakingu (w wyniku podwyższania temperatury lub obecności katalizatorów), skład smół ze zgazowania biomasy staje się podobny do składu smół węglowych. Ilość substancji smolistych uzyskiwanych z węgla i biomasy w znacznej mierze zależy od charakterystyki paliwa kopalnego (zawartość popiołu, cześci lotnych) oraz gatunku i sposobu przygotowania rośliny/odpadu. Mieszaniny węgla i biomasy we współzgazowaniu wykazują pod względem tworzenia smół zróżnicowane zachowanie. Wiele prac obejmuje analizę próbek o zbyt małej rozpiętości zawartości składników, co pozwala na ocenę możliwości technologicznych ich utylizacji, nie daje jednak wystarczającego obrazu wpływu zawartości składnika w mieszaninie na ilość powstających substancji smolistych. Dostępne dane na temat składu smół otrzymanych w wyniku współzgazowania węgla z biomasą są w wielu przypadkach niepełne: dotyczą zawartości kilku składników smoły lub różnicują je wyłącznie na lekkie i ciężkie pod względem wykrywalności metodą chromoatografii gazowej. Wyniki badań często wskazują na spadek wydajności ciężkich składników (w stosunku do surowca formującego ich większe ilości), występujący we współzgazowaniu węgli i biomasy. Obecny stan wiedzy zakłada również występowanie oddzia-

ływania między różnymi rodzajami surowców (zwłaszcza oddziaływania gazu z karbonizatem), które powodują widoczną zmianę w ilości i składzie substancji smolistych.

Literatura

1. Abu El-Rub Z., Bramer E.A., Brem G. (2008): Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. Fuel Vol. 87, s. 2243–2252.
2. Aigner I., Pfeifer C., Hofbauer H. (2011): Co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed gasifier. Fuel Vol. 90, s. 2404–2412.
3. André R.N., Pinto F., Franco C., Dias M., Gulyultru I., Matos M.A.A., Cabrita I. (2005): Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. Fuel Vol. 84, s. 1635–1644.
4. Brage C., Chen G., Yu Q., Rosén C., Sjöström K. (1997): Co-gasification of birch wood and Daw mill coal in a pressurised fluidised bed reactor. Biomass gasification and pyrolysis. Newbury, CPL Press, s. 182–190.
5. Brage C., Yu Q., Chen G., Sjöström K. (2000): Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. Biomass and Bioenergy Vol. 18, s. 87–91.
6. Casal M.D., Díez M.A., Alvarez R., Barriocanal C. (2007): Primary tar of different coking coal ranks. International Journal of Coal Geology Vol. 76, s. 237–242.
7. Gil J., Corella J., Aznar M.P., Caballero M.A. (1999): Gasification in atmospheric and bubbling fluidised bed. Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. Biomass and Bioenergy Vol. 17, s. 389–403.
8. Hanaoka T., Inoue S., Uno S., Ogi T., Minowa T. (2005): Effect of woody biomass components on air-steam gasification. Biomass and Bioenergy Vol. 28, s. 69–76.
9. Hosoya T., Kawamoto H., Saka S. (2007): Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. Journal of Analytical Applied Pyrolysis Vol. 78, s. 328– 336.
10. Hosoya T., Kawamoto H., Saka S. (2008): Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor. Journal of Analytical Applied Pyrolysis Vol. 83, s. 71–77.
11. Kumabe K., Hanaoka T., Fujimoto S., Minowa T., Sakanishi K. (2007): Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. Fuel Vol. 86, s. 684–689.
12. Ledesma E.B., Kalish M.A., Nelson P.F., Wornat M.J., Mackie J.C. (2000): Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. Fuel Vol. 79, s. 1801–1814.
13. Li C., Suzuki K. (2009): Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification. An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol. 13, s. 594–604.
14. Li C., Suzuki K. (2010): Resources, properties and utilization of tar. Resources, Conservation and Recycling Vol. 54, s. 905–915.
15. Liu Y., Hodek W., Heek K.H. (1998): Characterization of tar, char and gas from pyrolysis of coal asphaltenes. Fuel Vol. 77, s. 1099–1105.
16. Liu Q., Hu H., Zhou Q., Zhu S., Chen G. (2004): Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis. Fuel Vol. 83, s. 713–718.
17. Mastellone M.L., Zaccariello L., Arena U. (2010): Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor. Fuel Vol. 89, s. 2991–3000.

18. Michel R., Rapagna S., Burg P., Celso G.M., Courson C., Zimny T., Gruber R. (2011): Steam gasification of Miscanthus X Giganteus with olivine as catalyst production of syngas and analysis of tars (IR, NMR and GC/MS). Biomass and Bioenergy Vol. 35, s. 2650–2658.
19. Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N. (1998): Biomass gasifier "tars": their nature, formation and conversion. Report no. NREL/TP–570–25357.
20. Morf P., Hasler P., Nussbaumer T. (2002): Mechanisms and kinetics of homogenous secondary reactions of tar from continous pyrolysis of wood chips. Fuel Vol. 1, s. 843–853.
21. Myren C., Hörnell C., Björnbom E., Sjöström K. (2002): Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. Biomass and Bioenergy Vol. 23, s. 217–227.
22. Narvaez I., Alberto O., Aznar M.P., Corella J. (1996): 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 Vol. 35, s. 2110–2120.
23. Paasen S.V.B., Kiel J.H.A. (2004): Tar formation in fluidised-bed gasification – Impact of gasifier operating conditions. 2-nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy. Industry and Climate Protection.
24. Pindoria R.V., Megaritis A., Chatzakis I.N., Vasanthakumar S., Zhang S.F., Lazaro M.J., Herod A.A., Garcia X.A., Gordon A.L., Kandiyoti R. (1997): Structural characterization of tar from a coal gasification plant. Fuel Vol. 76, s. 101–113.
25. Pinto F., André R.N., Franco C., Carolino C., Costa R., Miranda M., Gulyurtlu I. (2011): Comparison of a pilot scale gasification installation performance when air or oxygen is used as gasification medium 1. Tars and gaseous hydrocarbons formation. Fuel (w druku) (dostępne on-line).
26. Pinto F., André R.N., Franco C., Lopes H., Gulyurtlu I., Cabrita I. (2009): Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement. Fuel Vol. 88, s. 2392–2402.
27. Pinto F., Franco C., Lopes H., André R., Gulyurtlu I., Cabrita I. (2005): Effect of used edible oils in coal fluidised bed gasification. Fuel Vol. 84, s. 2236–2247.
28. Pinto F., Lopes H., André R.N., Gulyultru I., Cabrita I. (2007): Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 1. Tars and nitrogen compounds abatement. Fuel Vol. 86, s. 2052–2063.
29. Qin Y-H., Feng J., Li W.Y. (2010): Formation of tar and its characterization during air–steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor. Fuel Vol. 89, s. 1344–1347.
30. Ruoppolo G., Miccio F., Chirone R. (2010): Fluidized bed cogasification of wood and coal adopting primary catalytic method for tar abatement. Energy Fuels Vol. 24, s. 2034–2041.
31. Sjöström K., Chen G., Yu Q., Brage C., Rosén C. (1999): Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: synergies in the thermochemical process. Fuel Vol. 78, s. 1189–1194.
32. Skoulou V., Kantarelis E., Arvelakis S., Yang W., Zabaniotou A. (2009): Effect of biomass leaching on H_2 production, ash and tar behavior during high temperature steam gasification (HTSG) process. International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34, s. 5666–5673.
33. Strugnell B., Patrick J.W. (1996): Rapid hydropyrolysis studies on coal and maceral concentrates. Fuel Vol. 75, s. 300–306.
34. Svoboda K., Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Hartman M., Skoblja S., Šyc M. (2012): Fluidized bed gasification of coal-oil and coal-water-oil slurries by oxygen-steam and oxygen-CO_2 mixtures. Fuel Processing Technology Vol. 95, s. 16–26.

35. Thunman H., Niklasson F., Johnsson F., Leckner B. (2001): Composition of volatiles, gases and thermochemical properties of wood for modelling of fixed or fluidized beds. Energy and Fuels Vol. 15, s. 148–197.
36. Valero A., Uson S. (2006): Oxy-co-gasification of coal and biomass in an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant. Energy Vol. 31, s. 1643–1655.
37. Van der Drift A., Van Doorn J., Vermeulen J.W. (2001): Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasication. Biomass and Bioenergy Vol. 20, s. 45–56.
38. Van der Hoeven T.A., Lange H.C., Van Steenhoven A.A. (2006): Analysis of hydrogen – influence on tar removal by partial oxidation. Fuel Vol. 85, s. 1101–1110.
39. Vreugdenhil B.J. (2009): Co-gasification of biomass and lignite, Presented at 2009 International Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, PA, USA.
40. Weiland N.T., Means N.C., Morreale B.D. (2012): Product distributions from isothermal co-pyrolysis of coal and biomass. Fuel Vol. 94, s. 563–570.
41. Yu Q., Brage C., Chen G. (1997): Temperature impact on the formation of tar from the biomass pyrolysis from a free-fall reactor. Journal of Analytical Applied Pyrolysis Vol. 40, s. 481–489.
42. Zeng D., Hu S., Sayre A.N., Sarv H. (2011): On the rank-dependence of coal tar secondary reactions. Proceedings of the Combustion Institute Vol. 33, s. 1707–1714.
43. Zhang S., Hayashi J., Li C.Z. (2011): Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IX. Effects of volatile-char interactions on char-H_2O and char-O_2 reactivities. Fuel Vol. 90, s. 1655–1661.