



Methods used in tar removal from biomass gasification gas – a review

Mateusz WNUKOWSKI¹

¹ Politechnika Wroclawska; Zakład Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych, Wyb. Stanisława Wyspiańskiego 27, Wrocław 50-370 tel.: 71 320 42 69, e-mail: mateusz.wnukowski@pwr.wroc.pl

Abstract

The main problem with the biomass gasification is the presence of tar compounds in the process gas. Use of the produced gas in thermal machines such as internal combustion engines or turbines requires deep gas cleansing. For this purpose, several methods, characterized by varying degrees of effectiveness and complexity, are applied, namely: mechanical, thermal, plasma, catalytic, primary and mixed methods. The article presents the problems connected with the presence of tar and describes a wide range of methods used to remove it.

Keywords: biomass, gasification, tar

Streszczenie

Metody stosowane w usuwaniu związków smół z gazu otrzymanego ze zgazowania biomasy – praca przeglądowa.

Podstawowym problemem związanym ze zgazowaniem biomasy jest obecność związków smół w gazach procesowych. Zastosowanie gazu generatorowego w maszynach cieplnych, takich jak silniki wewnętrznego spalania czy turbiny, wymaga głębokiego oczyszczenia gazu. W tym celu stosuje się wiele metod charakteryzujących się różną skutecznością i stopniem skomplikowania. Należą do nich metody: mechaniczne, termiczne, plazmowe, katalityczne, pierwotne oraz mieszane. W artykule przedstawiono problematykę związaną z występowaniem smół w gazie generatorowym oraz opisano szeroki zakres metod stosowanych w celu ich usunięcia.

Słowa kluczowe: biomasa, zgazowanie, smoły

1. Wstęp

W dobie proekologicznej polityki światowej biomasa stanowi jeden z ważniejszych substytutów tradycyjnych paliw kopalnych. Zarówno teraz, jak i z dużym prawdopodobieństwem w przyszłości, biomasa ma i będzie miała znaczący wpływ na produkcję energii odnawialnej [1]. W 2000 roku szacowano, że udział biomasy stanowi aż 9,5% z 14% (czyli blisko 68%) przypisywanych energetyce odnawialnej w całkowitej energetyce światowej [2]. Znaczenie biomasy jako odnawialnego nośnika energii wynika z łatwości jej pozyskania, dużego rozpowszechnienia oraz stosunkowo niskiej ceny. Przede wszystkim biomasa jest również paliwem niepowodującym wzrostu emisji dwutlenku węgla – ilość dwutlenku wytworzonego podczas spalania biomasy jest równa ilości dwutlenku węgla pochłoniętego przez roślinę.

Jedna z prostszych i najogólniejszych definicji biomasy traktuje ją, jako „organiczną materię pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego” [3]. Biomasa może być użyta w wielu różnych łańcuchach paliwowo-energetycznych takich jak: spalanie, zgazowanie, piroliza czy fermentacja [4]. Zgazowanie, proces, który w ostatnich latach cieszy się dużym zainteresowaniem badaczy, jest termochemicznym procesem mającym na celu przekształcenie paliwa, zazwyczaj stałego, w użyteczne gazy i związki chemiczne. Konwersja paliwa stałego, na przykład węgla bądź biomasy, w paliwo gazowe motywowana jest trzema głównymi czynnikami:

- wzrostem wartości opałowej paliwa wynikającym z usunięcia niepalnego balastu, takiego jak woda czy popiół [3],

- łatwiejszym usunięciem związków azotu i siarki z produktów zgazowania (gdzie pierwiastki te występują głównie w postaci N_2 , NH_3 i H_2S) niż z produktów spalania [3], dzięki czemu możliwe jest zmniejszenie emisji ich szkodliwych związków (NO_x , SO_2) do atmosfery,
- zmniejszeniem stosunku węgiel-wodór (C/H) w produkowanym paliwie gazowym w porównaniu do wyjściowego paliwa stałego (między innymi poprzez reforming parowy, dekarboksylację czy też koncentrację węgla w karbonizacie) - dzięki temu spalanie przekonwertowanego paliwa wiąże się z mniejszą emisją CO_2 i sadzy [3].

Dodatkowo, w przypadku biomasy, zgazowanie zapewnia zmniejszenie zawartości tlenu, który w biomacie stanowi z reguły od 40 do 60% masowych [3]. Otrzymany w wyniku zgazowania produkt gazowy może być użyty nie tylko do produkcji ciepła i energii elektrycznej, ale również jako surowiec chemiczny do procesów syntezy organicznej. Z procesem zgazowania - szczególnie biomasy - związana są jednak pewne trudności, które stoją na drodze jego rozpowszechnieniu i skomercjalizowaniu. Jedną z nich, być może najważniejszą, jest powstawanie w trakcie procesu związków smół.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie stanu wiedzy oraz wyników badań dotyczących metod usuwania smół z gazu otrzymywanego w wyniku zgazowania biomasy. Prezentowany przegląd w przeważającej mierze dotyczy prac badawczych przeprowadzanych w skali laboratoryjnej na związkach symulujących smoły lub na gazie otrzymanym w laboratoryjnych bądź pilotażowych zgazowarkach.

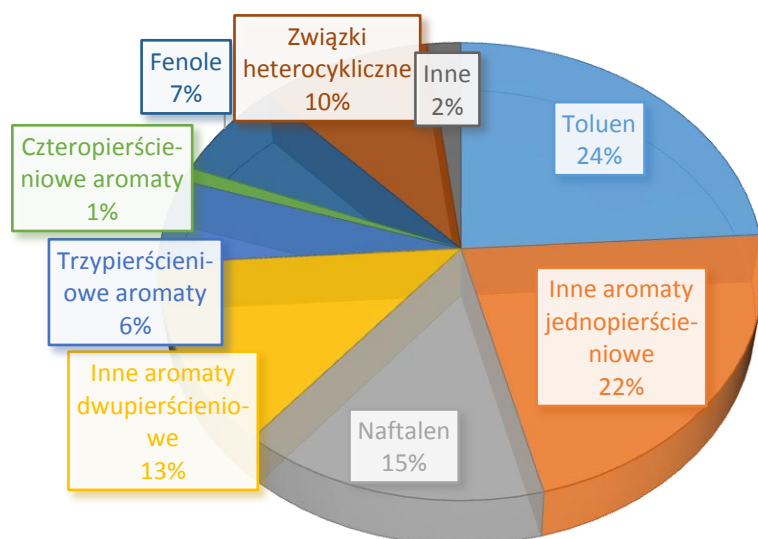
2. Charakterystyka smół

Powszechne rozumienie i wyobrażenie smoły, jako czarnej, gęstej i lepkiej substancji o nieprzyjemnym zapachu jest zbieżne z pobieżną charakterystyką smół otrzymywanych w procesie zgazowania. Brak jednak jednoznacznej, naukowej definicji smół. Jedną z najbardziej powszechnych i najogólniejszych definicji mówi, że w skład smół wchodzi wszystkie związki organiczne o masie cząsteczkowej powyżej 78 g/mol [5]. W tym przypadku granicznym związkiem, który jeszcze teoretycznie nie wchodzi w skład smół, jest benzen. Związek ten jednak podawany jest jako jeden z podstawowych, obok toluenu i naftalenu, składników smół [6]. Generalnie przyjmuje się, że w skład smół wchodzi węglowodory aromatyczne, zarówno jedno- jak i wielopierścieniowe, oraz związki heterocykliczne. Bardziej dokładna klasyfikacja [7] dzieli smoły na pięć klas przedstawionych w Tabeli 2.1:

Tabela 2.1. Klasyfikacja związków smolistych w tłumaczeniu z [7].

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

Mimo iż udział poszczególnych składników w smole zależy od różnych czynników, takich jak użyty surowiec biomasowy typ zgazowarki czy też warunki procesu, to jednak dość jednoznacznie można określić, które składniki bądź grupy związków dominują w smolach i mają w nich największy udział. Przykładowy skład smoły, który wyraźnie pokazuje tendencje w udziałach poszczególnych grup związków, przedstawiono w pracy [8] i zobrazowano na Rysunku 2.1 – w pracy nie zaznaczono pochodzenia biomasy.



Rysunek 2.1. Skład smół otrzymanych w procesie zgazowania biomasy [8].

Smoly powstają z podstawowych składników biomasy, które w dużej mierze są naturalnymi polimerami, takimi jak: celuloza, hemiceluloza i lignina. Smoly powstają w wieloetapowym procesie, który zaczyna się od depolimeryzacji podstawowych składników biomasy (proces ten ma miejsce głównie podczas pirolizy), a otrzymane na tej drodze, tak zwane smoly pierwotne, tworzą następnie, w wyższej temperaturze (powyżej 500 °C) produkt końcowy na drodze reformingu i kondensacji [3]. Ilość i skład smół zależy od warunków technologicznych procesu zgazowania. Przyjmuje się, że stężenie smół w gazie generatorowym, zależnie od warunków prowadzenia procesu, może wynosić od 0,5 do 100 g/Nm³ [9].

Nawet wysokie stężenie smół nie stanowi większego problemu, gdy gorący gaz jest transportowany bezpośrednio do kotła, gdzie jest spalany. Komplikacje natomiast pojawiają się, gdy gaz ma możliwość schłodzenia się, np. przy transporcie przez dłuższy ciąg rur przesyłowych. W takim wypadku kondensujące smoly mogą spowodować zator bądź nawet zatkanie się rury i w konsekwencji poważne awarie. Smoly są również poważną przeszkodą w użyciu gazu w maszynach cieplnych, takich jak tłokowe silniki spalinowe czy turbiny. Wprowadzenie smół do takich urządzeń grozi nie tylko zatkanie przewodów, ale również uszkodzeniami mechanicznymi. W literaturze podaje się, że dopuszczalne stężenia smół dla tłokowych silników spalinowych nie powinny przekraczać 50÷100 mg/Nm³, podczas gdy dla turbin gazowych granica ta wynosi już tylko 5 mg/Nm³ [3,7]. Kolejnym przykładem, wymagającym głębokiego usunięcia smół jest produkcja syn-gazu, gdzie dopuszczalne stężenie szacowane jest na poziomie 0,1 mg/Nm³ [3]. Przedstawione wartości dopuszczalnych stężeń smół są setki, a czasem nawet tysiące razy mniejsze niż stężenia smół w „surowym” gazie generatorowym. Fakt ten uzmysławia, jak znaczącym etapem na drodze komercjalizacji procesu zgazowania jest usuwanie smół. By móc w pełni korzystać z tego procesu, szczególnie w odniesieniu do zgazowania biomasy, oraz by móc wyprowadzić ją ze skali laboratoryjnej do poziomu komercyjnego i przemysłowego, niezbędne jest opracowanie niezawodnej i skutecznej techniki oczyszczania gazu generatorowego ze smół.

3. Metody usuwania smół

Wszyscy badacze zajmujący się procesem zgazowania zdają sobie sprawę z istoty i znaczenia opracowania metody umożliwiającej zredukowanie ilości smół w gazie generatorowym. Na przestrzeni ponad 20 lat powstało wiele koncepcji i technik, które różnymi metodami i z różną skutecznością umożliwiają zredukowanie zawartości smół w gazowym produkcie zgazowania.

Metody służące do redukcji/dekompozycji smół można podzielić na dwie grupy: pierwotne i wtórne.

3.1 Metody pierwotne

Celem metod pierwotnych jest ograniczenie generowania smół w reaktorze zgazowującym – innymi słowy, metody pierwotne służą zapobieganiu powstawaniu smół. Procesu tego dokonuje trzema drogami: poprzez dobór warunków technologicznych procesu zgazowania, poprzez stosowanie dodatków katalitycznych w złożu zgazowarki oraz poprzez odpowiednie ingerencje konstrukcyjne w budowę samego reaktora zgazowania [9].

3.1.1 Warunki technologiczne procesu zgazowania

Poprzez dobór warunków technologicznych prowadzenia procesu rozumie się sterowanie czterema parametrami mającymi wpływ na ilość i skład otrzymywanych smół. Parametrami tymi są: temperatura, ciśnienie, czynnik zgazowujący oraz czas przebywania reagentów w reaktorze [9].

Wiele badań wykonanych z wykorzystaniem różnego typu biomasy, między innymi drewna brzozy [10, 11] czy trocin [12], wykazało znaczący wpływ temperatury procesu na tworzenie smół. Wzrost temperatury powyżej 800 °C umożliwił znaczący spadek związków zawierających tlen, takich jak fenol, krezol czy benzofuran [10, 11]. W podwyższonej temperaturze zaobserwowano również spadek zawartości smół: podniesienie temperatury w reaktorze opadowym z 700 do 900 °C skutkowało czterdziestoprocentową redukcją smół [11], natomiast wzrost temperatury w reaktorze fluidalnym z 700 do 800 °C skutkował spadkiem zawartości smół o blisko 74% (z 19 do 5 g/Nm³) [13]. Poza ogólną redukcją stężenia smół, wzrost temperatury powoduje również zmiany w składzie smoły. Poza związkami heterocyklicznymi zawierającymi tlen wraz ze wzrostem temperatury procesu zaobserwowano również spadek w zawartości jedno- i dwupierścieniowych aromatów – szczególnie podstawionych [10, 11]. Jednak wzrost temperatury skutkował również zwiększeniem udziału benzenu, naftalenu oraz aromatów trzy- i czteropierścieniowych. Mimo pozytywnego wpływu wzrostu temperatury, nie tylko na konwersję smół, ale również na stopień konwersji węgla czy też usuwanie amoniaku [9], jej podnoszenie związane jest z pewnymi limitami. Wzrost temperatury ograniczony jest nie tylko wytrzymałością materiałową reaktora, ale również faktem, że może on skutkować obniżeniem wartości opałowej produktu gazowego oraz istnieniem ryzyka spiekania popiołu [9]. Mimo wszystko, zaleca się by temperatura procesu zgazowania przekraczała 800-900 °C [9].

Podobny efekt zaobserwowano przy wzroście ciśnienia. W pracy [14] dotyczącej ciśnieniowego zgazowania drewnianych wiórów wykazano, że wzrost ciśnienia do 21,4 bar skutkował generalnym obniżeniem całkowitej zawartości smół ze szczególnie wysokim stopniem usunięcia fenoli i równoczesnym wzrostem udziału WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych).

Następnym parametrem mającym wpływ na generowanie smół jest czynnik zgazowujący. W przypadku, gdy czynnikiem zgazowującym jest powietrze pewien wpływ na generowane smoły ma stosunek powietrza do paliwa ER (equivalence ratio). Wzrost ER powoduje znaczącą redukcję związków smół spowodowaną większą ilością tlenu reagującą z częściami lotnymi w strefie pirolizy [12]. Równocześnie jednak, większa zawartość tlenu powoduje obniżenie wartości opałowej produkowanego gazu poprzez zwiększenie udziału CO₂ i zmniejszenie koncentracji H₂ i CO oraz dodatkowo wpływa na zwiększenie stężenia WWA [12, 13]. Kolejnym czynnikiem stosowanym w zgazowaniu jest para wodna. W procesie zgazowania parą wodną stosuje się współczynnik SB wyrażający stosunek pary wodnej do biomasy. W pracy Herguido i innych [15] badano wpływ SB na skład produkowanego gazu. Wyniki badań wykazały, że wzrost SB z 0,5 do 2,5 skutkował wzrostem koncentracji H₂ i CO₂ kosztem CO, co ostatecznie skutkowało obniżeniem wartości opałowej, oraz wyraźnym obniżeniem zawartości smół – z udziału wynoszącego 8% do praktycznie zerowego. Ze względu na to, że reakcje z parą wodną są silnie endotermiczne - jej zastosowanie wymaga zapewnienia odpowiedniego źródła ciepła. Poza stosowaniem zewnętrznych źródeł ciepła badacze często stosują dodatek tlenu w parze wodnej by zapewnić autotermiczność procesu zgazowania wynikającą z reakcji spalania. Generalnie można powiedzieć, że dodatek tlenu do pary wodnej wpływa korzystnie na zmniejszenie zawartości smoły niż ma to miejsce w przypadku stosowania samej pary wodnej – ta z kolei daje mniejsze ilości smoły niż w przypadku stosowania samego powietrza [9]. Należy jednak mieć na uwadze, że stosowanie dodatku tlenu może skutkować obniżeniem udziału wartościowych gazów palnych, takich jak CO, CH₄ czy H₂, a wzrostem zawartości CO₂ [16].

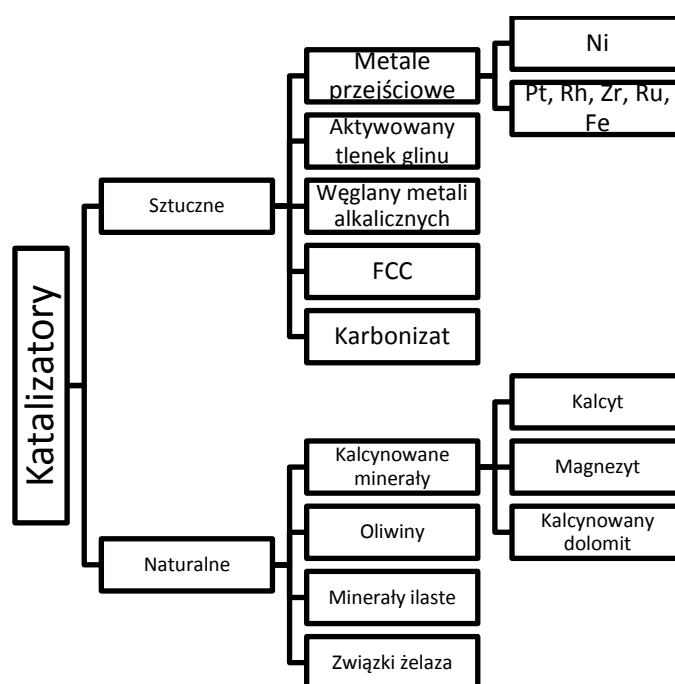
Czas przebywania reagentów w reaktorze jest następnym czynnikiem mającym wpływ na generowanie smół. Badania wykonane przez Kinoshita i innych [12] wykazały, że o ile czas ten nie miał większego znaczenia na ilość powstałych smół, to wyraźne było jego oddziaływanie na kompozycję składników smoły – wraz ze zwiększeniem czasu przebywania reagentów w reaktorze zmniejszała się zawartość związków zawierających

tlen oraz jedno- i dwupierścieniowych aromatów (poza benzenem i naftalenem), a zwiększała się zawartość aromatów trzy- i czteropierścieniowych.

Podsumowując, wpływ warunków procesu na ilość wytworzonej smoły jest znaczący. Co prawda, metody te nie pozwalają na wysoką skuteczność usuwania smół, ale ich wdrożenie jest proste i ma mały wpływ na komplikację układu, a dodatkowo pozwala poprawić efektywność samego procesu zgazowania. Metody te powinny być pierwszymi branymi pod uwagę przy próbach oczyszczania gazu, ale równocześnie należy mieć na uwadze, że mogą mieć one negatywny wpływ na jakość gazu, bądź mogą wymagać sporych nakładów – tak jak ma to miejsce przy zgazowaniu parą wodną i/lub dodatkiem tlenu.

3.1.2 Dodatki do złoża - katalizatory

Katalizatory stanowią jeden z najpowszechniej badanych i najskuteczniejszych czynników stosowanych w usuwaniu smół. Stosowane w urządzeniach zewnętrznych klasyfikowane są jako metody wtórne, natomiast w przypadku wprowadzenia katalizatora do złoża zgazowarki metoda uznawana jest za pierwotną. Zarówno w pierwszej metodzie, jak i w drugiej stosuje się szeroką gamę katalizatorów, które zostały przedstawione na Rysunku 3.1 zacytowanym z pracy Abu El-Ruba i innych [17].



Rysunek 3.1. Grupy katalizatorów stosowanych w usuwaniu smół; FCC – katalizatory krakingu katalitycznego (fluid catalytic cracking).

Katalizatory używane w metodach pierwotnych często nazywa się dodatkami – wynika z wprowadzania ich do złoża reaktora. Jednym z najpopularniejszych i szczególnie zbadanych dodatków jest dolomit. Wiele prac, w których zastosowano dolomit jako dodatek do złoża, wykazało jednoznacznie pozytywny wpływ tego minerału na rozkład smół. Praca Karlssona i innych [18], w której wykorzystano dolomit w złożu reaktora, wykazała zmniejszenie zawartości smół w produkowanym gazie do poziomu 1-2 g/Nm³ w przypadku lekkich smół i zaledwie 100-300 mg/Nm³ w przypadku smół ciężkich. Innym przykładem na wykorzystanie dolomitu w złożu reaktora zgazowującego jest praca Corella i innych [19], w której wykazano, że dodatek dolomitu zredukował udział masowy smół z 6,5 do 1,3%. W pracy [13] wykonano próby z kalcynowanym dolomitem wprowadzonym w biomase (3% wagowe), co skutkowało obniżeniem udziału smół o 40%. Należy zaznaczyć, że skuteczność dolomitu w redukcji zawartości smół zależy w dużej mierze od warunków technologicznych procesu, które przytoczono we wcześniejszej części pracy, tj. temperatury, czynnika zgazowującego czy ER [9]. Należy również zaznaczyć, iż mimo obiecujących właściwości w kontekście konwersji smół, zastosowanie dolomitu jest ograniczone głównie jego właściwościami mechanicznymi – minerał ten jest erodowany w złożu przez twardszy piasek lub może pękać podczas procesu kalcynacji i w konsekwencji, w postaci drobin, może być wynoszony ze złoża [9]. Innym związkiem, który tak jak dolomit zawiera wapń, i który był testowany jako katalizator rozkładu

smół był tlenek wapnia. Badania z wykorzystaniem tego typu katalizatora przeprowadzono w reaktorze współprądowym mieszając uprzednio katalizator z biomasą w ilości nieprzekraczającej 6% wagowych. Wyniki badań pokazały, że dodatek CaO umożliwił redukcję całkowitej ilości smół z około 600 mg/Nm³ do 120 mg/Nm³ przy jednoczesnym zwiększeniu sprawności procesu zgazowania oraz wartości opałowej produkowanego gazu [20].

Innym naturalnym minerałem, który wykazuje katalityczne właściwości względem rozkładu smół jest oliwin–naturalny minerał krzemianowy zawierający magnez i żelazo. Badania z jego udziałem wykazały nawet 90% redukcję smół [21]. Innym, bardzo popularnym katalizatorem stosowanym w procesie zgazowania jest nikiel. Badania nad jego wykorzystaniem wykazały, że zwiększa on ilość produkowanego gazu, a tym samym zmniejsza zawartość karbonizatu i smół [22]. Poważną wadą katalizatorów niklowych jest ich szybka dezaktywacja w wyniku osiadania sadzy czy też zatrucia H₂S [9]. W związku z tym, dużo lepszą alternatywą dla tego typu katalizatorów jest ich zastosowanie w metodach wtórnych. Wśród innych dodatków stosowanych w celu redukcji smół wymienić można węglan potasu [23] czy też karbonizat [24]. Ten ostatni jest o tyle interesujący, że jest stosunkowo tani, a w dodatku produkowany podczas samego procesu zgazowania. Jego aktywność katalityczna przypisywana jest porowatej strukturze, dużej powierzchni właściwej oraz składowi chemicznemu pozostałości mineralnej zawartej w popiele [17].

3.1.3 Budowa reaktora zgazowującego

Ostatnią z metod pierwotnych jest modyfikacja konstrukcji zgazowarki. Jednym z przykładów wpływu konstrukcji reaktora zgazowującego na ilość powstających smół jest reaktor współprądowy, który dzięki przechodzeniu części lotnych przez gorącą strefę karbonizatu produkuje ilość smół na poziomie kilku gramów w przeliczeniu na normalny metr sześcienny [3]. W przeciwieństwie do tego rozwiązania, reaktor przeciwprądowy skutkuje stężeniem smół na poziomie parudziesięciu g/Nm³ [3]. Poza tak podstawowymi modyfikacjami badacze stosują również inne, częściej znacznie bardziej skomplikowane sposoby modyfikowania reaktorów. Wśród nich wymienić można dysze powietrza wtórnego [13, 25]; dwuetapowe zgazowarki, w których oddzielnie występuje strefa pirolizy i redukcji, a dodatkowo stosuje się powietrze wtórne i złożę karbonizatu [26, 27]; częściową recyrkulację gazu wraz z jego spalaniem [28]. Wspomniane metody charakteryzują się bardzo małą zawartością smół, nawet na poziomie mg, co związane jest z częściowym spalaniem produktu i katalitycznym działaniem karbonizatu [9]. Innym nowatorskim podejściem umożliwiającym osiągnięcie bardzo niskich stężeń smół na poziomie kilkunastu mg/Nm³ jest zastosowanie współprądowego reaktora z zawirowanym przepływem powietrza [29].

3.2 Metody wtórne

W porównaniu do metod pierwotnych metody wtórne mają jedną, znaczącą przewagę – są uniwersalne, mogą być one użyte i połączone z każdego typu zgazowarką, zasilaną każdego typu biomasą.

Wyróżnia się cztery grupy metod wtórnych służących do ograniczenia stężenia smół: metody mechaniczne, metody termiczne, metody katalityczne oraz metody plazmowe. Redukcja zawartości smół w gazie może być osiągnięta dwoma drogami. Smoły mogą być usunięte, co należy rozumieć jako fizyczne usunięcie smół ze źródła pierwotnego i przeniesienie ich, bądź zmagazynowanie, w źródle wtórnym; bądź rozłożone. W tym drugim przypadku możemy mówić też o dekompozycji, konwersji bądź reformingu. Bez względu na nazwę rozłożenie smół polega na ich chemicznej przemianie w związki o mniejszej masie cząsteczkowej. Drugi sposób zmniejszenia stężenia smół jest korzystniejszy z dwóch powodów. Po pierwsze, faktycznie usuwa smoły ze środowiska, a nie tylko zmienia ich źródło, tym samym pozostawiając problem ich utylizacji nierozwiązany. Po drugie, konwersja smół zapewnia produkcję cennych związków, które są naturalnym produktem zgazowania, a tym samym zwiększa efektywność procesu. Usunięcie smół na drodze ich rozkładu jest jednak z reguły procesem bardziej kosztownym i wymagającym bardziej skomplikowanych urządzeń. Te dwa sposoby redukcji smół będą wyraźniej rozróżnione w niżej przedstawionych grupach metod wtórnych.

3.2.1 Metody mechaniczne

Metody mechaniczne można podzielić na dwie grupy: metody suche i mokre [7]. Metody suche wykorzystują urządzenia, których głównym celem jest oddzielenie cząstek stałych od gazu procesowego. Do urządzeń tych należą między innymi: cyklony, RPS (Rotational Particles Separator), adsorbery, filtry workowe, filtry ceramiczne, elektrofiltry, filtry ze złożem piasku, itp. [30]. Ze względu na to, że urządzenia te są stosowane głównie do usuwania cząstek stałych, takich jak pył, ich skuteczność jest raczej niska i zależnie od

zastosowanego urządzenia wynosi od 0 do 70%. Badania wykazały, że metody te nie są wystarczające do usunięcia smół powstałych ze zgazowania biomasy i mogą wymagać dodatkowego systemu usuwania smół [31]. Skuteczność metod suchych może znacząco wzrosnąć, gdy proces usuwania smół przebiegać będzie w wysokiej temperaturze. Tego typu metody łączone zostaną omówione w dalszej części pracy.

Metody mokre bazują na takich urządzeniach jak: skrubery, wieże natryskowe, cyklony mokre, elektrofiltry mokre [30] czy nowatorskie rozwiązania takie jak OLGA (holenderski akronim olejowej płuczki do czyszczenia gazu)[32], których skuteczność w usuwaniu smół może sięgać nawet 90%. Jakkolwiek metody mechaniczne może wyróżniać wysoka skuteczność usuwania smół z gazu procesowego [33, 34], mają one parę znaczących wad. Po pierwsze, w metodach mechanicznych smoła jest usuwana, a nie konwertowana. Jak już zaznaczono wcześniej, wiąże się to ze stratą energii chemicznej oraz z brakiem rozwiązania problemu utylizacji smół. Po drugie, głównym problemem w metodach mechanicznych są częste awarie, które są rezultatem zatykania filtrów czy też zanieczyszczaniem smołami oleju bądź wody w skrubkach.

Należy zaznaczyć, że wiele z metod mechanicznych (np. cyklony, absorbery czy elektrofiltry i filtry workowe) to tak zwane metody „zimnego gazu” [30]. Oznacza to, że gaz przed wprowadzeniem do urządzenia oczyszczającego należy schłodzić. Takie rozwiązanie może być nieopłacalne z ekonomicznego i energetycznego punktu widzenia, np. gdy gaz trzeba ponownie podgrzać do temperatury wymaganej przez urządzenie użytkujące gaz.

3.2.2 Metody termiczne

Metody termicznej dekompozycji smół opierają się na reakcjach krakingu termicznego. Badania wykazały, że sam kraking termiczny jest nieskuteczny i wymaga dodatkowych operacji. Do operacji tych zaliczyć można wydłużenie czasu przebywania smół w reaktorze, na przykład poprzez zastosowanie źródła ciepla lub bezpośredni kontakt z niezależnie ogrzewaną powierzchnią, co wymaga osobnego źródła ciepła. Kolejną modyfikacją krakingu termicznego jest zastosowanie częściowego utlenienia, które może zapewnić wymaganą temperaturę i znacząco obniżyć zawartość smół, ale jednocześnie negatywnie wpływać na wartość opałową produkowanego gazu [30]. Nawet z tymi ulepszeniami metody termiczne mają niską sprawność, gdy porówna się je do metod wtórnych. Wykazano, że osiągnięcie zadowalająco wysokiego stopnia usunięcia smół, tj. do poziomu poniżej 50 mg/Nm^3 wymagało temperatury $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ i czasu przebywania reagentów w reaktorze wynoszącego $0,5 \text{ s}$ [35]. W badaniach tych nie brano jednak pod uwagę lekkich węglowodorów aromatycznych takich jak benzen, toluen i ksylen.

3.2.3 Metody katalityczne

Duża część badań dotyczących konwersji smół poświęcona jest metodom katalitycznym. Metody te cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na wysoką skuteczność przy jednoczesnej zamianie smół w cenne związki, takie jak tlenek węgla czy wodór. Katalizator zapewnia kraking (katalityczny) ciężkich, dużych związków smoły w temperaturze niższej niż wymagana dla krakingu termicznego. Porównanie skuteczności metod mechanicznych i katalitycznych przedstawiono w Tabeli 3.1 zaczerpniętej z pracy [31]. Należy jednak zwrócić uwagę, że prezentowane wyniki dotyczą różnych związków reprezentujących smoły.

Jednym z najpowszechniej używanych katalizatorów w procesach dekompozycji smół jest katalizator niklowy [8]. Skuteczność jego działania została wykazana w wielu pracach [36, 37, 38]. Efektywność redukcji smół waha się w przedziale od około 20 do prawie 100% i zależy od tego, jakie związki rozkładano, rodzaju użytego katalizatora niklowego oraz od temperatury procesu. Dodatkowo, podczas procesu zaobserwowano wzrost stężenia wodoru w gazie procesowym sięgający nawet kilku punktów procentowych [36]. Jak wszystkie katalizatory, katalizator niklowy jest wrażliwy na zatrucie. W przypadku zagadnień dotyczących zgazowania biomasy największym zagrożeniem dla katalizatora są cząstki stałe oraz sama smoła. By zapobiec zatruciu katalizatora tymi składnikami oraz aby przedłużyć czas jego życia, używa się odpowiednich nośników, takich jak Al_2O_3 , ZrO_2 czy TiO_2 [39, 40]. W celu poprawienia skuteczności konwersji stosuje się również mieszanki katalizatorów. Mieszanki takie składają się z niklu i dodatkowego metalu aktywnego takiego jak molibden czy żelazo [37], [41]. Inne katalizatory metaliczne takie jak Rh czy Pd mają właściwości podobne do katalizatora niklowego, ale ze względu na dostępność i cenę są znacznie rzadziej używane [42].

Tabela 3.1. Redukcja smół i cząstek stałych przy wykorzystaniu metod mechanicznych i katalitycznych.

	Temperatura °C	Redukcja cząstek stałych %	Redukcja smół %
Filtr ze złoża piasku	10-20	70-99	50-97
Wieża natryskowa	50-60	60-98	10-25
Skruber Venturiego	-	-	50-90
Mokry elektrofiltr	40-50	>99	0-60
Filtr workowy	130	70-95	0-50
Obrotowy oddzielacz cząstek stałych (RPS)	130	85-90	30-70
Adsorber ze złożem stałym	80	-	50
Kraking katalityczny	900	-	>95

Wspomniane żelazo używane jest nie tylko jako dodatek do innych katalizatorów, ale również jako samodzielny katalizator. W pracy [43] wykazano, że zastosowanie tlenku żelaza (III) umożliwiło zwiększenie udziału produktów gazowych w procesie zgazowania drewna cedrowego oraz poprawienie jakości gazu (rozumianej jako udział CO i H₂). W pracy nie dokonano pomiarów konkretnych związków smół, ale wykazany wzrost produktów gazowych jednoznacznie przypisano rozkładowi smół. Jeszcze lepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu katalizatora żelazowo-cerowego CeO₂-F₂O₃ [44].

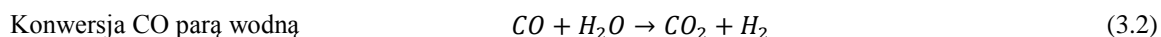
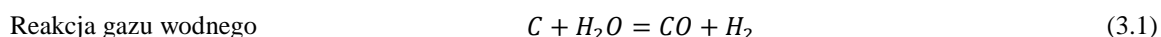
Kolejnym typem katalizatorów stosowanych do redukcji smół są metale alkaliczne. Wiele prac badawczych wykazało, że związki metali alkalicznych, takie jak tlenki, węglany czy wodorotlenki, wykazują efektywność w procesie reformingu smół oraz zapewniają wzrost produktów gazowych w procesie zgazowania [45, 46, 47].

Poza katalizatorami niklowymi i alkalicznymi stosuje się i bada również inne związki wykazujące działanie katalityczne w procesie reformingu smół. Znajdują się wśród nich tlenki metali ziem alkalicznych [47] oraz naturalne minerały takie jak dolomit [48] czy oliwin [49]. Nie są one jednak tak skuteczne jak katalizatory metaliczne. Co więcej, cząsteczki Ca zawarte w naturalnych minerałach, np. w dolomicie, mają tendencję do aglomeracji w wysokich temperaturach, co w konsekwencji prowadzi do utraty aktywności katalizatora [8]. Kolejną wadą katalizatorów pochodzących z minerałów jest ich niska wytrzymałość mechaniczna – dotyczy to szczególnie dolomitu [17, 8]. Właściwości te powodują, że naturalne katalizatory oraz metale ziem alkalicznych nie są tak powszechnie używane jak wcześniej wymienione katalizatory niklowe – szczególnie w przypadku metod wtórnych.

Innym typem katalizatora, jest karbonizat otrzymywany, np. z pirolizy drewna sosnowego [50]. Tego typu katalizator wykazał wysoką skuteczność (ponad 90%) w usuwaniu fenolu i naftalenu w temperaturze do 900 °C [50]. W tej samej pracy wykazano, że skuteczność katalizatora otrzymanego z karbonizatu biomasy jest niewiele mniejsza od katalizatora niklowego, a przy tym jest on tani i może być otrzymany w samym procesie zgazowania, co czyni go szczególnie atrakcyjnym. Dodatkowo, uważa się, że katalizatory węglowe wykazują dużą odporność na spiekanie, a ich rozwinięta powierzchnia właściwa ułatwia proces usuwania smół, co daje im dodatkową przewagę nad innymi katalizatorami [8]. Katalityczne działanie karbonizatu przypisuje się częściowo obecności w nim metali alkalicznych i żelaza [51]. Ze względu na duży sukces karbonizatu jako katalizator smół podjęto również próby związane z impregnowaniem karbonizatu żelazem, które skutkowały istotnym obniżeniu energii aktywacji procesu usuwania toluenu [51].

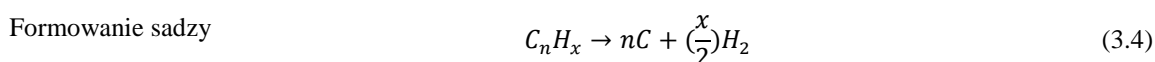
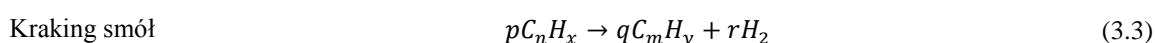
W celu poprawienia katalitycznej konwersji smół często stosuje się dodatek tlenu i/bądź pary wodnej w procesie zgazowania. Z wśród tych dwóch para wodna wydaje się być lepszym rozwiązaniem ze względu na to, że jej dodatek powoduje powstawanie związków, które łatwiej rozłożyć przy pomocy katalizatora [52]. Dodatek pary wodnej sprzyja również powstawaniu wodoru poprzez przesunięcie równowagi reakcji gazu wodnego (1) oraz

reakcji konwersji tlenku węgla parą wodną (2). Warto zaznaczyć, iż pierwsza z tych dwóch reakcji przyczynia się do zmniejszenia ilości sadzy, co zapobiega zatruciu katalizatora.



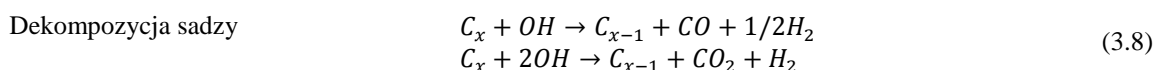
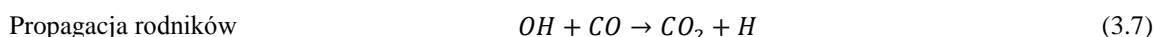
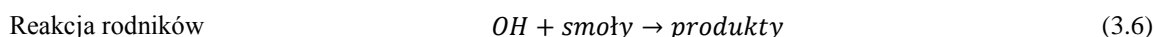
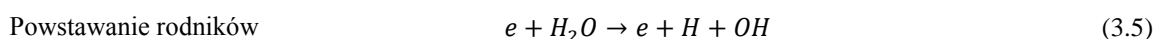
3.2.4 Metody plazmowe

Techniki plazmowe są kolejną grupą metod wtórnych, obok metod katalitycznych, które charakteryzują się dużą skutecznością reformingu smół. Ze względu na to, że plazma jest wysokotemperaturowym źródłem wolnych elektronów, jonów, rodników oraz wzbudzonych cząstek i atomów, które charakteryzuje duża reaktywność, można uznać ją za swoiste połączenie metod termicznych i katalitycznych. W bardzo uproszczony sposób reakcje, którym podlegają smoły w reaktorze plazmy można przedstawić następująco [53]:

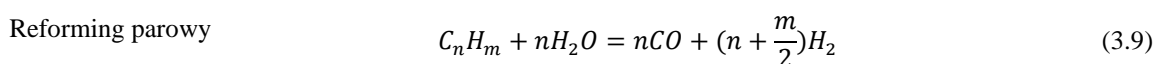


gdzie C_nH_x oznacza smoły, C_mH_y oznacza węglowodory o masie mniejszej niż C_nH_x , a C oznacza sadzę. Wzór 3.3 i 3.4 pokazuje, że dominującymi reakcjami w procesie plazmowej dekompozycji smół są reakcje krakingu i formowania sadzy. Tym samym, podstawowymi produktami są węglowodory lżejsze od wprowadzonych smół, sadza i wodór.

Powszechną praktyką przy zastosowaniu metod plazmowych jest wprowadzanie do reaktora pary wodnej. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku metod katalitycznych, tak i w metodach plazmowych wprowadzenie pary wodnej pozwala na dekompozycję smół i sadzy oraz zwiększenie udziału wodoru w otrzymywanych produktach. Reakcje to umożliwiające związane są z otrzymywaniem rodników w wyniku działania plazmy. Przedstawiają to poniższe równania [54, 55].



Wprowadzenie pary wodnej pozwala również na dalszy reforming parowy węglowodorów powstałych w wyniku krakingu smół [56], [57]. Pozwala to na uzyskanie większego udziału tlenku węgla i wodoru. Reakcję tą można przedstawić następująco:



gdzie C_nH_m to lekkie węglowodory otrzymane w wyniku krakingu smół.

Podobnie jak w metodach katalitycznych, metody plazmowe wykazują dużą skuteczność redukcji smół wynoszącą od kilkudziesięciu do 100%. Efektywność zależy od składnika, na którym przeprowadzano próby rozkładu, rodzaju zastosowanego reaktora oraz od jego parametrów pracy reaktora. Większość prac badawczych dotyczących metod plazmowych poświęcona jest plazmie koronowej (z ang. coronaplasma) [58, 59, 60] oraz plazmie ze ślizgającym się wyładowaniem (z ang. glidingarcplasma) [61, 62].

Plazma pulsacyjnego wyładowania koronowego (PulsedCoronaPlasma – PCP) jest plazmą nietermiczną i została dokładnie przebadana przez Nair'a i innych [54, 58, 60]. Podstawą działania PCP jest cykliczne wyładowanie o wielkiej mocy. Impuls wyładowania może trwać nie dłużej niż nanosekundy, ale niesie wystarczającą energię by umożliwić wzbudzenie cząstek gazu. Częstotliwość impulsów może wynosić nawet 1000 impulsów na

sekundę (pps) [63]. Moc impulsów jak i ich częstotliwość zależą od źródła zasilania, które jest głównym i najważniejszym elementem reaktora PCP i tym samym całej instalacji usuwania smół. Więcej szczegółowych informacji dotyczących tego typu reaktora dostępnych jest w pracach [58, 63].

W pracy [58] przeprowadzono badania na rozkładem mieszanki symulującej smołę i składającej się z toluenu, naftalenu i fenolu. Poza eksperymentami z wykorzystaniem sztucznie spreparowanej mieszanki aromatów przeprowadzono również testy na gazie otrzymanym w reaktorze zgazowania. Wyniki laboratoryjne wykazały, że wszystkie związki smół zawarte w gazie zostały usunięte ze skutecznością wynoszącą około 99%. Wymagało to jednak ogromnego nakładu energetycznego (400~600 J/l – ilość energii na pojedyncze wyładowanie impulsowe) czyniąc sam proces nieopłacalnym ekonomicznie. Wykazano również, że sam rozkład przebiega znacznie łatwiej w atmosferze czystego azotu niż w atmosferze mieszaniny gazowej symulującej gaz generatorowy oraz, że rozkład naftalenu wymagał mniej energii niż rozkład jednopierścieniowych aromatów. Wyniki przeprowadzone na rzeczywistym gazie generatorowym wykazały, że w wyniku rozkładu ciężkich smół (WWA - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) powstawały jej lekkie składniki. Bardziej szczegółowe pomiary zawarte w pracy pokazują jak zmienia się stopień konwersji smół w zależności od gęstości energii. Dla przykładu, dla gęstości energii wynoszącej 127 J/l skuteczność usuwania smół (sumy lekkich i ciężkich) wynosiła 19% natomiast dla 330 J/l już 43%.

Podobny eksperyment z podobnymi warunkami i wynikami został przeprowadzony przez Biturin'a i innych w pracy [64] mającej na celu numeryczne modelowanie rozkładu naftalenu.

W związku z małą dostępnością do impulsowych źródeł mocy w skali przemysłowej, w pracy [65] przeprowadzono próby ze źródłem zasilania zmodyfikowanym do powszechnego zasilacza DC/AC. Skuteczność usuwania naftalenu okazała się zbliżona do osiągniętej przy zastosowaniu impulsowego źródła zasilania. Przy początkowej koncentracji toluenu wynoszącej 3-4 g/Nm³ stopień konwersji wynosił około 90% przy gęstości energii wynoszącej 200 J/l. Gaz procesowy składał się w 90% z azotu i 10% CO₂ oraz był wstępnie podgrzany do 300 °C. Należy zaznaczyć, że w instalacjach z koronowym wyładowaniem kondycjonowany gaz cyrkuluje w pętli przez określony czas, często wynoszący minuty.

Następnym rozwiązaniem stosowanym w usuwaniu smół jest plazma ze ślizgającym się wyładowaniem (Gliding Arc Plasma – GAP). Rozwiązanie te zaistniało już w latach 90-tych [61], ale dopiero kilka ostatnich lat jest okresem ożywionego zainteresowania tą techniką w procesie usuwania smół – można powiedzieć, że zastąpiła ono wyładowanie koronowe.

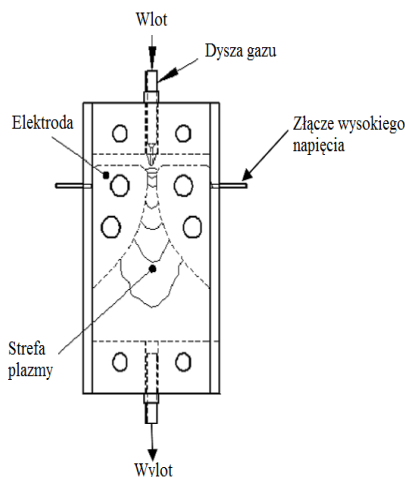
GAP jest plazmą niskotemperaturową i nie termiczną, a kluczowym elementem reaktora są elektrody. W tego typu rozwiązaniu plazma ślizga się pomiędzy elektrodami – stąd nazwa plazmy. Elektrody mają kształt zbliżony do noży – ich szerokość zmniejsza się wraz kierunkiem przepływu gazu i tym samym rośnie szerokość przestrzeni między nimi. Typowe napięcie zasilające elektrody wynosi około 10 kV. Wyładowanie pojawia się między elektrodami w miejscu, gdzie odległość między nimi jest najmniejsza, a przez elektrody przepływa gaz. Przepływ gazu powoduje ruch wyładowania wzdłuż elektrod. Wraz ze zwiększającą się odległością między elektrodami ilość dostarczanej energii jest za mała by móc utrzymać wyładowanie. Ostatecznie wyładowanie wygasa i cykl się powtarza wraz z powstaniem kolejnego przebiecia skutkującego powstaniem wyładowania. Schemat reaktora wraz ze zdjęciem przedstawiającym wytworzoną w nim plazmę przedstawia Rysunek 3.2a i 3.2b.

W pracy Liang Yu i innych [66] badano rozkład acenaftalenu, fluorenu, antracenu i pirenu (związki reprezentujące smoły ciężkie) przy użyciu reaktora GAP. Przy rozkładzie przeprowadzanym w atmosferze azotu, w zależności od wielkości zewnętrznego oporu, stopień konwersji dla acenaftalenu, fluorenu, antracenu i pirenu wynosił odpowiednio 61 do 72%, 60 do 70%, 80 do 86% i 77 do 83%. Wartość stopnia konwersji zależała od warunków prowadzonego procesu.

W pracy [53] reaktor GAP został użyty w badaniach nad usuwaniem naftalenu (o stężeniu od 130 do 690 mg/Nm³). Zastosowano dwa reaktory, które można było połączyć szeregowo. Stopień konwersji, w zależności od dostarczonej mocy i stężenia naftalenu, wynosił od 70 do 95% dla jednego reaktora przy poborze mocy wynoszącym 0,5 - 1,29 kWh/m³. Przy szeregowym połączeniu reaktorów i mocy wynoszącej od 1,8 do 2,9 kWh/m³ stopień konwersji wynosił 100%.

W pracy Young Nam Chun'a i innych [67] przeprowadzono badania nad rozkładem benzenu przy pomocy plazmy ze ślizgającym się wyładowaniem. Cały układ był bardzo podobny do tych prezentowanych wcześniej z tą różnicą, że reaktor posiadał trzy elektrody, a do reaktora dodatkowo wprowadzano parę wodną.

Wprowadzenie pary miało na celu konwersję sadzy powstającej podczas rozkładu benzenu w wodór i tlenek węgla. W pracy badano wpływ różnych czynników na skuteczność rozkładu benzenu. Do czynników tych należały dodatek pary wodnej, wielkość strumienia przepływu, stężenie benzenu, ilość wprowadzonej energii, średnica dyszy, długość elektrod, odległość między elektrodami i kształt elektrod. Maksymalna skuteczność dekompozycji wynosiła 82,6%, a efektywność energetyczna procesu wynosiła 20,9 g/kWh.



Rysunek 3.2a. Schemat reaktora plazmy typu Gliding Arc [53].

Rysunek 3.2b. Zdjęcie plazmy powstającej w reaktorze Gliding Arc [53].

Ci sami autorzy w swojej kolejnej pracy z 2012 roku [68] do wcześniej prezentowanego układu dodali urządzenie oscylacyjne. Modyfikacja ta polegała na zastosowaniu fali dźwiękowej powodującej ekspansję przestrzenną wyładowania, a tym samym zwiększała skuteczność dekompozycji benzenu. Reaktor tego typu nazwano ExternallyOscillatedPlasma Reformer (EOPR). Urządzenie oscylacyjne składało się z głośnika, wzmacniacza, generatora funkcyjnego oraz miernika poziomu dźwięku. Przy takich samych warunkach jak w pracy [67] dzięki zastosowaniu EOPR udało się osiągnąć sprawność wynoszącą 90,7% i efektywność energetyczną wynoszącą 22,95 g/kWh.

Innym typem plazmy jest plazma mikrofalowa. Jakkolwiek plazma mikrofalowa była wykorzystywana w różnych badaniach nad konwersją energii – takich jak reforming metanu [69] czy zgazowanie [70] – to jednak jej zastosowanie w usuwaniu smół związane jest ze niewielką ilością prac badawczych.

Plazma w reaktorze plazmy mikrofalowej wzbudzana jest przez dostarczenie do gazu energii w postaci mikrofal. Mikrofałe generowane są w magnetronach i następnie dostarczane do strumienia gazu przy pomocy falowodów. W reaktorach tego typu z reguły nie używa się elektrod. Wyjątkiem jest inicjowanie zapłonu plazmy, podczas którego wprowadza się elektrodę w celu skupienia energii mikrofal. Praktycznie wszystkie reaktory plazmy mikrofalowej mają identyczną budowę różniącą się tylko wymiarami poszczególnych elementów i mocą generatorów.

W Praca Elliott'a i innych [71] opisano zastosowanie plazmy mikrofalowej w procesie oczyszczania gazu generatorowego ze smół. Badania przeprowadzane były na miksturze symulującej smołę i składającej się z etanolu (63,49% wagowych), wody (6,51%) i smoły drzewnej (30%). Aby zapobiec wprowadzeniu do reaktora kropli mieszaniny symulującej smołę, mieszaninę gazów i par smół przed wprowadzeniem do reaktora podgrzewano do 350 °C przy pomocy dwóch pieców oporowych znajdujących się na drodze przewodów gazowych. Tak podgrzany gaz wprowadzano do reaktora. Maksymalna moc reaktora wynosiła 3000 W i była używana do zainicjowania plazmy. Po wzbudzeniu plazmy moc reaktora redukowana była do 1000 W. Stężenie smół wynosiło od 1,7 g/Nm³ do 4,2 g/Nm³. W gazie procesowym nie wykazano obecności smół ani węglowodorów. Autorzy pracy stwierdzili, że głównymi produktami otrzymanymi podczas procesu był tlenek węgla, tlen, sadza i prawdopodobnie wodór. Warto zaznaczyć, że powstająca sadza akumulowała się na ścianie kwarcowej rury i utrudniała mikrofalom dotarcie do gazu. Po dłuższym czasie skutkowało to gaśnięciem plazmy.

3.3 Metody hybrydowe

Ze względu na potrzebę bardzo skutecznego usuwania smół oraz wady i często niewystarczającą skuteczność metod prezentowanych powyżej, dość naturalną wydaje się koncepcja łączenia ze sobą poszczególnych metod.

Najbardziej intuicyjna i niewymagająca większego komentarza wydaje się możliwość łączenia metod pierwotnych. Ma to szczególne uzasadnienie dla niskonakładowych metod regulacji procesu zgazowania, takich jak kontrola temperatury zgazowania czy też geometria zgazowarki. Metody takie nie tylko zapewniają niższą zawartość smół, ale również zwiększają efektywność samego procesu zgazowania. Równie naturalne, stosowne i niewymagające dużej komplikacji układu wydaje się łączenie metod pierwotnych i wtórnych. Takie połączenie jest znaną koncepcją, która umożliwia głębsze usunięcie smół po ich wstępnym ograniczeniu w ramach metod pierwotnych [9]. Ostatnim sposobem łączenia metod usuwania smół jest zastosowanie więcej niż jednej metody wtórnej. Taki hybrydowy układ jest najbardziej skomplikowany, gdyż wymaga wprowadzenia dodatkowych urządzeń zewnętrznych, ale równocześnie wiąże się z bardzo wydajnym usuwaniem smół, często połączonym z usunięciem innych zanieczyszczeń, takich jak cząstki stałe.

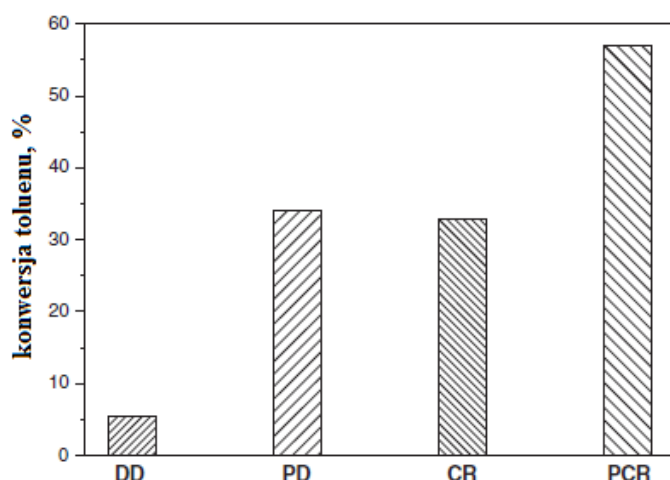
Jednym z podstawowych układów hybrydowych jest wysokotemperaturowa filtracja. Metoda łączy metodę mechaniczną z termiczną. W pracy [72] przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej przy pomocy zgazowarki ze złożem fluidalnym. Praca ta jest doskonałym przykładem równoczesnego wykorzystania paru metod. Wykorzystano w niej parę wodną jako czynnik zgazowujący, filtry świecowe oraz dodatek dolomitu w złożu fluidalnym. Filtry świecowe pracowały w temperaturze 800 °C, co odpowiada temperaturze gazu generatorowego, a wychwytywane na nich cząstki stałe usuwane były impulsowym przedmuchem azotu. Zastosowanie takiego hybrydowego układu pozwoliło na osiągnięcie maksymalnej sprawności wynoszącej 53% w przeliczeniu na całkowitą zawartość smół. Według autorów, osiągnięta skuteczność wynikała nie tylko z termicznych reakcji zachodzących na filtrze, który dodatkowo wydłużał czas reakcji, ale również z katalitycznego działania dolomitu, zarówno w złożu jak i wtórnie osadzonemu na filtrze, i karbonizatu, który osiadał na filtrze. Dodatkowo, prezentowany w pracy układ wyposażony był w rurę znajdującą się na wyjściu z układu filtrów, która potencjalnie mogłaby służyć jako reformer zawierający wtórne złożo katalityczne.

W pracy [73] przeprowadzono próby usuwania smół na drodze wysokotemperaturowego reformingu katalitycznego z wykorzystaniem karbonizatu wspomaganego częściowym utlenieniem. W pracy tej, jako źródło smół oraz karbonizatu wykorzystano produkty z pirolizy słomy ryżowej. Eksperymenty przeprowadzono w trzech temperaturach (700, 800 oraz 900 °C) oraz w trzech stężeniach tlenu (0, 1 i 5%). Otrzymane wyniki wykazały jednoznaczny wzrost skuteczności usuwania smół wraz ze wzrostem temperatury. Wykazano również znaczący wpływ zastosowania katalizatora i/lub dodatku tlenu na skuteczność reformingu smół – szczególnie widoczny w temperaturze 700 °C gdzie efektywność wzrosła z około 75 do blisko 90%. O ile w przypadku temperatur 700 °C zastosowanie zarówno katalizatora jak i tlenu dawało znacząco wyższą skuteczność, o tyle w wyższych temperaturach różnica w efektywności usuwania smół była coraz mniejsza i sięgała maksymalnie 95,84% przy wykorzystaniu najwyższej temperatury, katalizatora i tlenu w udziale 5%. W pracy nie przedstawiono wpływu tlenu na zawartość CO i H₂.

A. Paethanom i inni [74] w swojej pracy nad redukcją smół badali dwie metody mechaniczne – absorpcję i adsorpcję. Badania przeprowadzane były na gazie pirolitycznym. Wybór dwóch metod wynikał z różnego charakteru lekkich i ciężkich składników smół. Metody absorpcyjne, z wykorzystaniem oleju roślinnego i zużytego oleju do smażenia, służyły pochłonięciu ciężkich składników, natomiast metody adsorpcyjne, z wykorzystaniem łupin ryżu i ich karbonizatu, miały na celu usunięcie lekkich składników. Metoda absorpcyjna wykazała dość wysoką skuteczność, która przy wykorzystaniu intensywnego mieszania i oleju roślinnego wynosiła blisko 90%. Skuteczność ta bazowała na termogravimetrycznych oznaczeniach smół. Metoda adsorpcyjna dała mniej jednoznaczne wyniki, silnie zależące od analizowanego związku chemicznego. Generalnie jednak wykazano znacznie wyższą skuteczność karbonizatu łusek ryżu niż nieprzetworzonego materiału. Zaobserwowano również dość szybkie wysycanie się adsorbenta, co skutkowało brakiem dalszej adsorpcji i drastycznym spadkiem efektywności usuwania smół po kilkunastu/kilkudziesięciu minutach. Połączenie obu metod dało sumaryczną skuteczność usuwania smół na poziomie 95,4%. Autorzy pracy podkreślają tanie koszty tej metody oraz jej prostotę. Należy pamiętać, że metody tego typu nie rozwiązują kwestii utylizacji smół i wymagają zagospodarowania zużytych adsorbentów i adsorbentów, bądź ich regeneracji.

Innym typem układu hybrydowego jest połączenie dwóch wysokosprawnych metod: krakingu katalitycznego i plazmy. W pracy [75] przedstawiono wyniki badania nad rozkładem toluenu w temperaturze 500 °C z wykorzystaniem katalizatora niklowego, plazmy nietermicznej, obydwu metod lub żadnej z nich (w tym przypadku oznaczało to kraking termiczny w 500 °C). Do reaktora wprowadzano toluen w ilości 0,024 ml/min oraz parę wodną w stosunku molowym para-węgiel (S/C ratio) wynoszącym 1. Skuteczność poszczególnych

metod przedstawiono na Rysunku 3.3, na którym wyraźnie widać najwyższą skuteczność przy połączeniu metody plazmowej i katalitycznej.



Rysunek 3.3. Skuteczność usuwania toluenu w 500 °C dla poszczególnych metod: termiczna (DD), plazmowa (PD), katalityczna (CR) oraz łączona (PCR) [75].

Kolejny przykład wykorzystania połączenia technik plazmowych i katalitycznych został przedstawiony w pracy [76]. W pracy tej wykonano wstępne próby nad zastosowaniem reaktora plazmy typu GlidingArc w usuwaniu smół z procesu zgazowania biomasy. W badaniach tych użyto również katalizatora niklowego (w złożu o temperaturze około 900 °C) oraz niewielkiego dodatku tlenu – kilku procent w stosunku do oczyszczanego gazu. Taki układ pozwolił na uzyskanie skuteczności wynoszącej 65-85%, przy czym najwyższa skuteczność odpowiadała najwyższej temperaturze złoża i najmniejszemu udziałowi tlenu. Podczas badań próby przeprowadzane były na rzeczywistym gazie generatorowym, a ze względu na wstępny charakter badań, ilość smół analizowana była na podstawie zawartości Lotnych Substancji Organicznych (LZO).

4. Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono przegląd literaturowy metod służących usuwaniu smół z gazu generatorowego. Metody te, a w szczególności wyniki prezentowanych badań, mimo dość wyraźnych różnic, trudno jest jednak porównywać. Trudności te wynikają z wielu powodów. Zaliczyć można do nich, na przykład, różne warunki podczas prowadzenia procesu, różną skalę układu czy też inny substytut smoły użyty w badaniach. Mimo to, źródła literaturowe jednoznacznie pokazują pewne tendencje. Można zauważyć, że metody mechaniczne, mimo często niskiej skuteczności i braku faktycznego reformingu smół, cieszą się dużą popularnością ze względu na prostotę rozwiązania – widoczne jest to szczególnie w instalacjach pilotażowych. Wyraźny jest również powrót do metod pierwotnych, które znacznie upraszczają układ w porównaniu do metod wtórnych, lub ich skojarzenie z wtórnymi sposobami redukcji smół. W ostatnich latach widać również malejącą liczbę publikacji związanych z wykorzystaniem metod termicznych czy też plazmowych, co w dużej mierze wynika z energochłonności tych procesów. Metody te jednak znajdują swoje miejsce w układach kombinowanych, zazwyczaj z wykorzystaniem katalizatorów. Same katalizatory, wykorzystywane w procesie usuwania smół poprzez ich katalityczny kraking, zdają się być jedną z najbardziej obiecujących metod, co skutkuje poszukiwaniami coraz to nowszych rozwiązań charakteryzujących się nie tylko dużą skutecznością usuwania smół, ale również wystarczającą długą żywotnością. Obok modyfikacji katalizatorów niklowych dużą uwagę poświęcono ostatnio katalizatorom otrzymany z karbonizatu.

Zdaniem autora, jest jeszcze za wcześnie by móc stwierdzić, która z prezentowanych metod jest najlepsza i w przyszłości może przysłużyć się rozwiązaniu problemu smół – nie było to również celem niniejszej pracy. Przedstawiony przegląd pokazuje, że wszystkie prezentowane metody posiadają pewne zalety jak i wady, a ich potencjalne wdrożenie i rozpowszechnienie wymaga dalszych, intensywnych badań uwzględniających nie tylko skuteczność i prostotę metody, ale również jej opłacalność ekonomiczną.

Literatura

1. IEA. World Energy Outlook 2006. Paris : International Energy Agency, 2006.
 2. HH. Roger, A. Popescu. An Introduction to Energy. World energy assessment: energy and the challenge of sustainability. Nowy York : United Nations Development Programme, 2000.
 3. Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design. Oxford : Elsevier, 2010.
 4. Kaygusuz, K. Biomass as a Renewable Energy Source for Sustainable Fuels. 2009, Vol. 31, 6, pp. 535-545.
 5. J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, P.A. Simell, M.A. Dorrington, N. Abatzoglou, S. Deutch, C. Greil, G.J. Buffinga, C. Brage, M. Soumalainen. Guideline for Sampling an Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas, Version 3.1. 1999. Energy project EEN5-1999-00507 (tar protocol).
 6. T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou. Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion. Golden, Colorado : National Renewable Energy Laboratory, 1998.
 7. S. Anis, Z.A. Zainala. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011, Vol. 15, pp. 2355-2377.
 8. Y. Shen, K. Yoshikawa. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013, Vol. 21, pp. 371-392.
 9. L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. Biomass and Bioenergy. 2003, Vol. 24, pp. 125-140.
 10. C. Brage, Q. Tu, G. Chen, K. Sjöström. Tar evaluation profiles obtained from gasification of biomass and coal. Biomass and Bioenergy. 2000, Vol. 18, pp. 87-91.
 11. Q. Yu, C. Brage, G. Chen, K. Sjöström. Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1997, Vols. 40-41, pp. 481-489.
 12. CM. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou. Tar formation under different biomass gasification conditions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1994, Vol. 29, pp. 169-181.
 13. I. Narvaez, A. Orió, MP. Aznar, J. Corella. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling Fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of produced raw gas. Industrial and Engineering Chemistry Research. 1996, Vol. 35, pp. 2110-2120.
 14. Knight, R.A. Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. 2000, Vol. 18, pp. 67-77.
 15. J. Herguido, J. Corella, J. Gonzalez-Saiz. Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. 1992, Vol. 31, pp. 1274-1282.
 16. J. Gil, MP. Aznar, MA. Caballero, E. Frances, J. Corella. Biomass gasification fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions. 1997, Vol. 11, pp. 1109-1118.
 17. Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. 2004, Vol. 43, pp. 6911-6919.
 18. G. Karlsson, C. Ekström, L. Liinaki. The development of a biomass IGCC process for power and heat production. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry. s.l. : Pergamon Pr; 1st edition, 1995, pp. 1538-1549.
 19. J. Corella, J. Herguido, J. Gonzalez-Saiz, JF. Alday, JL. Rodríguez-Trujillo. Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst. Research in thermochemical biomass conversion. London : Elsevier, 1988, pp. 754-765.
 20. C. A. Jordan, G. Akay. Effect of CaO on tar production and dew point depression during gasification of fuel cane bagasse in a novel downdraft gasifier. 2013, Vol. 106, pp. 654-660.
 21. S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, PU. Foscolo. Steam-gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles. 2000, Vol. 19, pp. 187-197.
-

-
22. EG. Baker, LK. Mudge, MD. Brown. Methanol and ammonia from biomass. 1984, Vol. 80, pp. 43-46.
 23. CE. Douglas, EG. Baker. The effect of catalysis on wood-gasification tar composition. 1986, Vol. 9, pp. 195-203.
 24. Seshadri, KS. Effects of temperature, pressure, and carrier gas on the cracking of coal tar over a char-dolomite mixture and calcined dolomite in a fixed-bed reactor. 1998, Vol. 37, pp. 3830-3837.
 25. YG. Pan, X. Roca, E. Velo, L. Puigjaner. Removal of tar by secondary air injection in fluidized bed gasification of residual biomass and coal. 1999, Vol. 78, pp. 1703-1709.
 26. T. Bui, R. Loof, SC. Bhattacharya. Multi-stage reactor for thermal gasification of wood. 1994, Vol. 19, pp. 397-404.
 27. P. Brandt, E. Larsen, U. Henriksen. High tar reduction in a two-stage gasifier. 2000, Vol. 14, pp. 816-819.
 28. H. Susanto, AACM. Beenackers. A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas. 1996, Vol. 75, pp. 1139-1147.
 29. E. B. Machin, D. T. Pedroso, N. Proenza, J. L. Silveira, L. Conti, L. B. Braga, A. B. Machin. Tar reduction in downdraft biomass gasifier using a primary method. 2015, Vol. 78, pp. 478-483.
 30. Asadullah, M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. 2014, Vol. 40, pp. 118-132.
 31. P. Hasler, Th. Nussbaumer. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. Biomass and Bioenergy. 1999, Vol. 16, pp. 385-395.
 32. 14th European Biomass Conference & Exhibition. H. Boerrigter, S. van Passen, P. Bergman, J-W. Konemann, R. Emmen. Paris :s.n., 2005. Tar removal from biomass product gas; development and optimisation of the OLGA tar removal technology.
 33. W. de Jong, O. rUnal, J.s Andries, K.R.G. Hein. Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning. Biomass and Bioenergy. 2003, Vol. 25, pp. 59-83.
 34. J. la C. Jansen, K. Jönsson, M. Hagman. Biological detoxification of tar-water. Water Science and Technology. 2002, Vol. 46, pp. 59-65.
 35. Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking. Brandt P, Ulrik Henriksen. Seville, Spain :s.n., 2000. Proceedings of the first world conference on biomass for energy and industry.
 36. R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas. Energy Conversion and Management. 2004, Vol. 45, pp. 995-1014.
 37. R. Coll, J. Salvado, X. Farriol, D. Montane. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. Fuel Processing Technology. 2001, Vol. 74, pp. 19-31.
 38. T. Wang, J. Chang, X. Cui, Q. Zhang, Y. Fu. Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel-magnesium solid solution catalysts. Fuel Processing Technology. 2006, Vol. 87, pp. 421-428.
 39. J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, K. Fujimoto. Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam. Fuel. 2006, Vol. 85, pp. 2419-2426.
 40. T. Miyazawa, T. Kimura, J. Nishikawa, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige. Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass. Catalysis Today. 2006, Vol. 115, pp. 254-262.
 41. L. Haibo, C. Tianhu, Z. Xianlong, L. Jinhu, C. Dongyin, S. Lei. Effect of Additives on Catalytic Cracking of Biomass Gasification Tar over a Nickel-Based Catalyst. Chinese Journal of Catalysis. 2010, Vol. 31, pp. 409-414.
 42. K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kunimori. Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor. Catalysis Today. 2004, Vol. 89, pp. 389-403.
-

43. Md. A. Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel*. 2008, Vol. 87, pp. 451-459.
 44. G. Duman, T. Watanabe, Md.A. Uddin, J. Yanik. Steamgasification of safflower seed cake and catalytic tar decomposition over ceria modified iron oxide catalysts. *Fuel Processing Technology*. 2014, Vol. 126, pp. 276-283.
 45. J. Yanik, S. Ebale, A. Kruse, M. Saglam, M. Yuksel. Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. *Int J Hydrogen Energy*. 2008, Vol. 33, pp. 4520-4526.
 46. Z. Wang, F. Wang, J. Cao, J. Wang. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology*. 2010, Vol. 91, pp. 942-950.
 47. Y.R. Xie, L.H. Shen, J. Xiao, D.X. Xie, J. Zhu. Influences of Additives on Steam Gasification of Biomass. 1. Pyrolysis Procedure. *Energy Fuels*. 2009, Vol. 23, pp. 5199-5205.
 48. Zhang, X. The dissertation of Zhejiang University (China). The mechanism of tar cracking by catalyst and the gasification of biomass. 2003.
 49. L. Devi, M. Craje, P. Thune, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization. *Applied Catalysis A: General*. 2005, Vol. 294, pp. 68-79.
 50. Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel*. 2008, Vol. 87, pp. 2243-2252.
 51. J. R. Kastner, S. Mani, A. Juneja. Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar. *Fuel Processing Technology*. 2015, Vol. 130, pp. 31-37.
 52. T.A. Milne, N. Abatzoglou, R.J. Evans. Biomass gasifier "tars": their nature, formation, and conversion. Golden, Colorado : National Renewable Energy Laboratory, 1998.
 53. N. Tippayawong, P. Inthasan. Investigation of light tar cracking in a gliding arc plasma system. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2010, Vol. 8, pp. 1-16.
 54. A. J. M. Pemen, S. A. Nair, K. Yan, E. J. M. van Heesch, K. J. Ptasinski, A. A. H. Drinkenburg. Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas. *Plasmas and Polymers*. 2003, Vol. 8, pp. 209-224.
 55. Ch. M. Du, J. H. Yan, X. D. Li, B. G. Cheron, X. F. You, Y. Chi, M. J. Ni, K. F. Cen. Simultaneous Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Particles from flue Gas by Gliding arc Discharge Treatment. *Plasma Chem Plasma Process*. 2006, Vol. 26, pp. 517-525.
 56. Dayton, D. A Review of the Literature on Catalytic. Golden, Colorado : National Renewable Energy Laboratory, 2002. NREL/TP-510-32815.
 57. Y. N. Chun, Y.C. Yang, K. Yoshikawa. Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer. *Catalysis Today*. 2009, Vol. 148, pp. 283-289.
 58. S.A. Nair, A.J.M. Pemen, K. Yana, F.M. van Gompel, H.E.M. van Leuken, E.J.M. van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg. Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges. *Fuel Processing Technology*. 2003, Vol. 84, pp. 161-173.
 59. B.E.J.M. van Heesch, G.A.J.M. Pemen, K. Yan, S.V.B. van Paasen, K.J. Ptasinski, P.A.H.J. Huijbrechts. Pulsed corona tar cracker. *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*. 2000, Vol. 28, pp. 1571-1575.
 60. Nair, S.A. PhD Thesis. Corona Plasma for Tar Removal.s.l. : Eindhoven University of Technology, 2004.
 61. K. Pikoń, Z. Czekalska, S. Stelmach, W. Ścierański. Zastosowanie metod plazmowych do oczyszczania gazu procesowego ze zgazowania biomasy. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 2010, Vol. 12, pp. 61-72.
 62. L.P.L.M. Rabou, R.W.R. Zwart, B.J. Vreugdenhil, L. Bos. Tar in Biomass Producer Gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) Experience: An Enduring Challenge. *Energy Fuels*. 2009, Vol. 23, pp. 6189-6198.
-

-
63. S.A. Nair, K. Yan, A.J.M. Pemen, G.J.J. Winands, F.M. van Gompel, H.E.M. van Leuken, E.J.M. van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg. A high-temperature pulsed corona plasma system for fuel gas cleaning. *Journal of Electrostatics*. 2004, Vol. 61, pp. 117-127.
64. V.A. Bityurin, E.A. Filimonova, G.V. Naidis. Simulation of Naphthalene Conversion in Biogas Initiated by Pulsed Corona Discharges. *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*. 2009, Vol. 37, pp. 911-919.
65. S.A. Nair, K. Yan, A. Safitri, A.J.M. Pemen, E.J.M. van Heesch, K.J. Ptasinski, A.A.H. Drinkenburg. Streamer corona plasma for fuel gas cleaning: comparison of energization techniques. *Journal of Electrostatics*. 2005, Vol. 63, pp. 1105-1114.
66. L. Yu, X. Tu, X. Li, Y. Wang, Y. Chi, J. Yan. Destruction of acenaphthene, fluorene, anthracene and pyrene by a dc gliding arc plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, Vol. 180, pp. 449-455.
67. Y.N. Chun, S.C. Kim, K. Yoshikawa. Decomposition of Benzene as a Surrogate Tar in a Gliding Arc Plasma. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2012, Vol. 32, pp. 837-845.
68. Y.N. Chun, S.C. Kim, K. Yoshikawa. Removal characteristics of tar benzene using the externally oscillated plasma reformer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2012, Vols. 57-58, pp. 65-74.
69. M. Jasiński, M. Dors, J. Mizeraczyk. Production of hydrogen via methane reforming using atmospheric pressure microwave plasma. *Journal of Power Sources*. 2008, Vol. 181, pp. 41-45.
70. Mączka, T. Idea plazmowego przetwarzania materiałów organicznych - Wykorzystanie plazmy wielkiej częstotliwości do termicznego przetwarzania materiałów organicznych. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*. 2013, 3, pp. 41-44.
71. R.M. Elliott, M.F.M. Nogueira, A.S.S. Sobrinho, B.A.P. Couto, H.S. Maciel, P.T. Lacava. Tar Reforming under a Microwave Plasma Torch. 2013, Vol. 27, p. 1174-1181.
72. S. Tuomi, E. Kurkela, P. Simell, M. Reinikainen. Behaviour of tars on the filter in high temperature filtration of biomass-based gasification gas. *Fuel*. 2015, Vol. 139, pp. 220-231.
73. S. Zhao, Y. Luo, Y. Zhang, Y. Long. Experimental investigation of the synergy effect of partial oxidation oxidation and bio-char on biomass tar reduction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015.
74. A. Paethanom, S. Nakahara, M. Kobayashi, P. Prawisudha, K. Yoshikawa, A. Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*. 2012, Vol. 104, pp. 144-154.
75. K. Tao, N. Ohta, G. Liu, Y. Yoneyama, T. Wang, N. Tsubaki. Plasma enhanced catalytic reforming of biomass tar model compound to syngas. *Fuel*. 2013, Vol. 104, pp. 53-57.
76. K. Pikoń, Z. Czekalska, S. Stelmach, W. Ściarski. Zastosowanie metod plazmowych do oczyszczania gazu procesowego ze zgazowania biomasy. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 2010, Vol. 12, pp. 61-72.
-

