

煤炭加工与环保

活化前后半焦原位催化重整褐煤热解焦油研究

陈宗定 张 书 王芳杰 贾晓路 许德平 王永刚

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘 要: 为开发廉价环保焦油重整催化剂,以褐煤为原料制备半焦炭作为催化剂,在二阶石英反应器中对胜利褐煤热解产生的焦油进行原位催化重整研究。通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)对焦油组分进行了定性和定量分析,利用X-射线衍射(XRD)及扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)等技术对活化和未活化半焦进行分析比较。结果表明:焦油产率随温度升高而呈下降趋势,高温利于焦油中重组分裂解及轻组分生成;半焦对焦油具有较好的催化重整效果,相对未活化半焦,经水蒸气活化后半焦具有更加丰富的孔隙结构,比表面积和表面金属含量(如Fe、Ca等)更高,催化重整效果更加明显;增加活化半焦炭的用量使得焦油产率正比例下降,而增加未活化半焦的用量基本没有影响。

关键词: 半焦; 褐煤; 热解; 焦油; 催化重整

中图分类号: TD94

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2014)11-0105-06

Study on In-situ Catalytic Reforming of Coal Tar from Pyrolysis of Brown Coal by Activated and Inactivated Char

CHEN Zong-ding, ZHANG Shu, WANG Fang-jie, JIA Xiao-lu, XU De-ping, WANG Yong-gang

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to develop economic and environmental-friendly catalysts for tar reforming, taking char prepared with brown coal as catalysts, the in-situ catalytic reforming of coal tar from pyrolysis of Sheingli Lignite was studied in a two-stage fluidized-bed quartz reactor. Qualitative and quantitative analysis of the components in tars were made by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), while the property of chars was determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results showed that the yield of tar decreased with increasing temperature and high temperature could promote the cracking of heavy components forming of light components in tar. Both activated and inactivated chars were effective for the reforming of pyrolytic tars. Compared to inactivated char, the char activated by steam had more abundant pore structures, the higher specific area and more metallic species (such as Fe and Ca) on surfaces, thus showing better catalytic activity for tar reforming. Besides, with dosage increase of activated char had caused the reduction in tar yield proportionally while with dosage increase of inactivated char had little effect on the yield of tar.

Key words: char; brown coal; pyrolysis; tar; catalytic reforming

0 引 言

煤气化是实现煤洁净利用的重要途径之一,但气化过程中产生一定量的焦油(0.5~100 g/m³)^[1],这大幅限制了合成气的进一步应用,此外还

会堵塞管路、损坏或腐蚀设备,危害人体健康^[2-4],因此如何有效去除煤炭气化产品气中的煤焦油显得尤为重要。焦油脱除方法很多,其中催化重整可将焦油转化为合成气,有效提高气化效率,被公认为是比较可行的焦油脱除方法^[5-6]。用于催化重整的催

收稿日期: 2014-04-15; 责任编辑: 赵 瑞 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2014.11.027

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B02)

作者简介: 陈宗定(1990—),女,北京人,硕士。Tel: 13701195424, E-mail: ding5424@126.com

引用格式: 陈宗定,张 书,王芳杰,等.活化前后半焦原位催化重整褐煤热解焦油研究[J].煤炭科学技术,2014,42(11):105-110.

CHEN Zong-ding, ZHANG Shu, WANG Fang-jie et al. Study on In-situ Catalytic Reforming of Coal Tar from Pyrolysis of Brown Coal by Activated and Inactivated Char[J]. Coal Science and Technology 2014, 42(11): 105-110.

化剂有天然矿物质(如白云石、橄榄石等)^[7-9],镍基催化剂等^[10-11],近年来,一些研究表明:褐煤热解/气化得到的半焦具有丰富的孔隙结构以及表面富含高分散碱金属物质,成本低且活性较高,广泛用于载体或直接用作催化剂进行焦油的催化重整^[12-14]。对于焦油催化重整的研究,其析出规律的探索尤为重要。气化过程中,煤首先受热释放大挥发分(焦油前驱体),这些挥发分(焦油前驱体)在离开反应器之前会发生二次反应(裂解及缩聚);在气化环境下,还会与气化剂反应,从而改变最终焦油产率及组成。目前文献报道多为气化过程中的焦油生成规律^[1-2,8-10],无法区分挥发分自身二次反应及其与气化剂反应所造成焦油组分的变化,尤其是在有催化剂存在的情况下。从气化模型的建立及催化气化反应器设计等方面考虑,分别理解 2 种路径(尤其是挥发分自身二次反应)对焦油形成的影响十分重要。虽然热解环境和气化环境有所差异,但是热解作为气化过程的主要环节,其焦油析出及催化重整规律的探索利于深入认识气化过程中二次反应对焦油产率及组分影响,对今后的研究具有指导

意义。此外,热解气氛中的焦油组分浓度相对较大,有利于考察和比较催化剂的效果。基于此,笔者采用胜利褐煤热解产生的半焦作为催化剂,对褐煤热解过程中焦油催化重整进行了初步研究,通过分析焦油产率、组分变化规律及催化剂结构特点总结了影响半焦催化重整效果的基本因素,为深入研究半焦催化重整机理,进一步提高焦油转化效率提供了一定依据。

1 试 验

1.1 半焦(催化剂)制备

使用粒度 98 ~ 150 μm 的胜利褐煤作为原料(表 1),置于二阶石英反应器(图 1)中,采用慢速升温(升温速率约 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),在 900 $^{\circ}\text{C}$ 、高纯氩气(99.999%)环境下对原煤进行热解处理,达到预设温度后保持 0.5 h,取出反应器,惰性气氛下冷却至室温,得到未活化半焦;另外按照相同的方式,将原煤在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下热解 0.5 h 后调整氩气流量并通入水蒸气(气体流量为总体积流量的 15%),保留 10 min,在惰性气氛下冷却至室温,得到活化半焦。

表 1 胜利褐煤工业分析与元素分析

项目	工业分析				元素分析				
	M	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	$w(\text{C})_{daf}$	$w(\text{H})_{daf}$	$w(\text{N})_{daf}$	$w(\text{S})_{daf}$	$w(\text{O})_{daf}$
原煤	4.11	7.990	46.26	53.74	64.39	4.50	1.21	0.42	29.48
未活化半焦	6.28	12.640	13.70	86.30	91.59	1.46	1.05	0.23	5.67
活化半焦	7.87	12.085	11.77	88.23	93.66	1.57	1.27	0.23	3.26

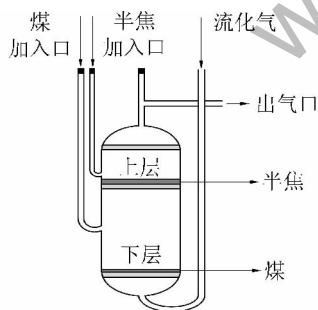


图 1 半焦制备/焦油催化重整试验二阶石英反应器

1.2 热解焦油的原位催化重整

原煤使用前先置于真空干燥箱中干燥(70 $^{\circ}\text{C}$, 24 h),焦油的催化重整试验在二阶石英反应器中进行,将约 1 g 的催化剂(第 1.1 节中所制得半焦)均匀平铺于上层筛板,将 1 g 原煤平铺于下层筛板,原煤在热解过程中产生的挥发分将通过上层半焦催化

剂进行原位催化重整。

试验温度 700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$,以高纯氩气为热解气氛,室温下气流量为 1.57 ~ 1.30 L/min(保证 700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 终温时,反应器内气体流速不变)。先通入氩气 5 min,使反应器内保持惰性气氛,再将反应器放入加热炉中慢速升温(升温速率约 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),至设定温度后,保留 1 h。反应结束后,立即提出反应器,在氩气气氛下冷却至室温。

1.3 焦油的定量与定性分析

1) 定量分析。为保证焦油收集的效果,试验采用较为复杂的焦油收集装置。如图 2 所示,洗瓶 a 置于冰水混合物(0 $^{\circ}\text{C}$)中,用于冷凝挥发分中少量水分,以避免水分在后续的低温系统中结冰从而堵塞管路;洗瓶 b、c、d 置于干冰(-78 $^{\circ}\text{C}$)中,用于冷凝/吸收焦油组分。置于干冰中的洗瓶 b 内部装有

干冰,以保证足够低的温度,从而更好地冷凝焦油的重质组分。洗瓶c和d装有玻璃球、甲醇和三氯甲烷的混合溶剂(体积比1:4),用来吸收焦油中的轻质组分。试验结束后,断开瓶1与反应器出气口连接处,用溶剂洗涤洗瓶、连接处及反应器出气口。

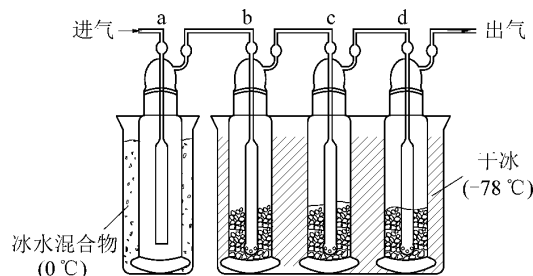


图2 焦油收集装置

将得到的溶剂-焦油混合体系置于铝盘中,在35℃真空干燥箱中放置4h,此时溶剂已挥发完全且焦油组分几乎不发生变化^[13,15],获得加入溶剂-焦油前与溶剂烘干后铝盘质量差值,即焦油质量。

2) 定性分析。焦油定性分析采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS-4000, VARIAN),色谱柱型号为VF-5ms,规格为60m×0.25mm,50℃保持6min,以5℃/min速率升到290℃,保持30min。质谱(MS)离子源为EI源(电子轰击源),电子能量为70eV,灯丝电流为25μA,焦油中各组分含量通过GC-MS测得的各峰面积计算得出。

1.4 半焦(催化剂)分析

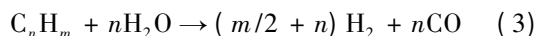
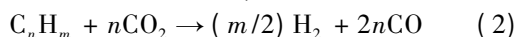
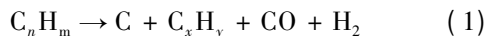
利用X射线衍射(XRD)分析确定催化半焦微晶结构,采用D/max-2400多晶衍射计,以Cu-Kα为发射源,2θ角度连续扫描,扫描角度为10°~90°,扫描速度为1(°)/min,测角精度为0.02°,X射线波长为0.154178nm。使用SEM-EDS扫描电镜和JSM-7001F能谱分析仪确定焦炭形貌及表面金属元素含量,在放大100倍条件下取10个点进行点扫,取每种金属元素在各点处含量的平均值,认为是该元素在半焦表面的相对含量。通过BET比表面测试定量分析催化半焦比表面积,试验采用N₂吸附法,温度为77K,通过自动吸附分析仪测定。

2 试验结果与讨论

2.1 半焦催化对焦油产率和组成的影响

图3显示了无半焦、加入未活化半焦及活化半焦作为催化剂对焦油产率的影响。总体来说,有/无半焦存在条件下,焦油产率均随温度升高而降低。与活化半焦相比,不同温度下未活化半焦催化重整

效果差别较小,说明活化和未活化半焦的结构和活性位是不同的,这将在第2.3节进一步讨论。煤热解或气化过程生成的焦油在一定温度下可能发生如下反应^[16-17]:



其中: C_nH_m 特指焦油; C_xH_y 指小分子气态烃。

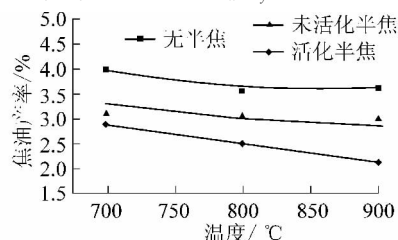
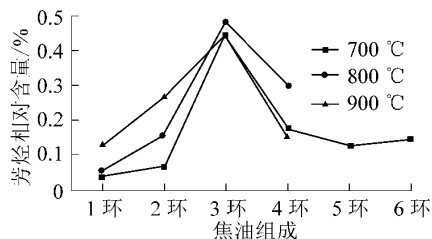


图3 不同温度下半焦催化对焦油产率影响

式(1)为焦油自身的裂解反应,式(2)、式(3)分别为焦油的干重整(CO_2 重整)和水蒸气重整。由于温度升高,焦油前躯体裂解/重整为小分子气体,如 CO_2 、 H_2 、 CO 及气态烃(式(1)一式(3)),同时大分子物质(3环以上烃类物质)含量降低,转化为轻组分,摩尔分子量下降,焦油产率相应降低。为进一步验证焦油组分随温度变化情况,对热解所得焦油进行了GC-MS分析,根据各物质峰面积计算得出其相对含量,如图4所示。在无半焦催化情况下,随温度升高,少环(1—2环)芳烃相对含量增加,而多环芳烃相对含量降低,在800、900℃下热解得到的焦油组分中不含5、6环芳烃,表明高温利于焦油中重质组分的裂解,而对于3环以下的组分,由于其性质较为稳定,很难通过热裂解作用脱除;同时,高温下焦油中大分子与酚羟基氢化生成 H_2O 重整反应加剧,是高温下多环分子较少的原因之一^[18]。



1—6环分别代表芳烃环数为1—6环的物质

图4 无半焦情况下不同热解温度下的焦油组分分布

相比之下,半焦的加入使焦油产率明显下降,主要是因半焦表面富含金属(Fe 、 Na 、 Mg 、 Ca 等)物质,具有较高活性,对焦油重整起重要的催化作用^[12]。Jun-Ichiro Hayashi等^[19]研究了煤中固有金属体系

对焦油二次反应影响,结果表明相比于酸洗后的煤(其中 Na、Mg、Ca、Fe 等金属物质已被脱除),表面富含金属物质的原煤气化过程中水蒸气消耗量较高而焦油产率较低,表明这些高度分散的金属体系可有效促进焦油的水蒸气重整。未加入催化剂时,焦油的脱除主要依靠热裂解作用,而这对焦油(尤其是 1—3 环组分)的脱除非常有限,催化剂的加入在很大程度上促使焦油的裂解及重整作用加剧,从而降低焦油产率^[16]。对 800 °C 条件下活化/未活化半焦催化重整后的焦油进行组成分析(图 5)。

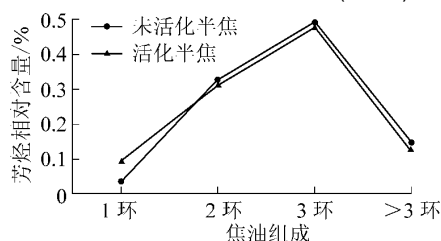


图 5 经活化/未活化半焦催化重整所得焦油组分分布

经半焦催化重整后,少环芳烃相对含量增加,而多环芳烃(>3 环)相对含量降低。从焦油组分自身

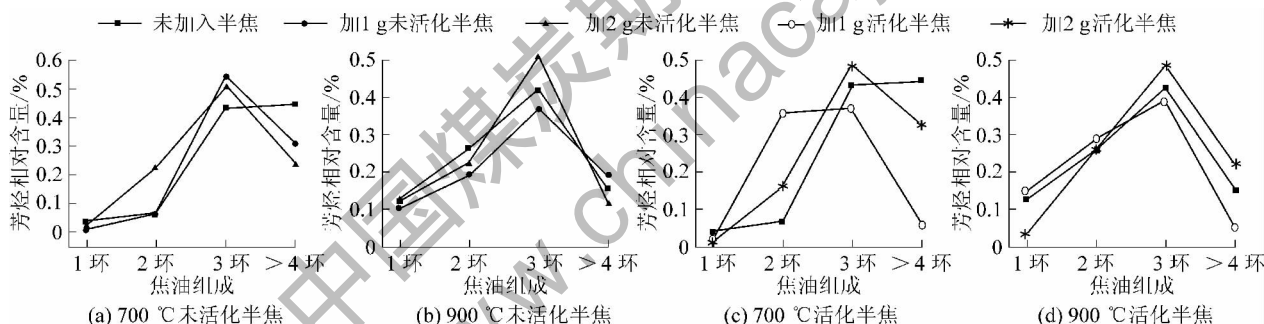


图 6 不同停留时间下经不同质量未活化半焦与活化半焦催化重合的焦油组分

由图 6a 和图 6b 相比可知,活化半焦床层厚度增加对焦油催化重整效果影响非常显著,而未活化半焦床层厚度的增加对焦油产率的影响甚微,这再次表明 2 种半焦作为焦油重整催化剂较大的差异性,而造成这种差异的主要原因可能是活化半焦比未活化半焦具有更多的活性位,而且 2 种半焦活性位本身的催化能力和多样性有较大区别。对 2 种半焦催化重整后焦油组分进一步分析,结果如图 6a 和图 6d 所示。由图 6a、图 6b 可知,对于未活化半焦,增加催化剂床层厚度使其中少环物质(1—2 环)含量增加,多环物质(3—4 环)含量降低,表明未活化半焦对焦油中多环物质具有良好的重整作用,但增加半焦用量后焦油总产率基本不变,说明未活化半焦只能将焦油中多环组分重整为少环组分,却无法重整为小分子气体(如 CO_2 、 CO 、 H_2 等)或者固体

性质来讲,多环的分子尺寸比较大,结构复杂,与半焦吸附力强,不易脱附,而相对来说,少环物质与半焦的吸附力(吸附点少)小得多,容易脱附,因此大环与半焦的反应要强烈得多。从半焦结构考虑,活化半焦对焦油催化重整效果优于未活化半焦,这可能由于 2 个方面原因所致:①半焦结构,包括半焦微晶结构(石墨化度)及孔隙结构(孔隙率);②半焦表面的活性位,主要为高度分布于半焦表面的金属物质(如 Fe、碱金属及碱土金属)含量^[12],这将在第 2.3 节中进行详细讨论。

2.2 停留时间对焦油催化重整的影响

通过改变挥发分流动速度以及催化剂床层高度,本质上都能改变焦油组分与催化剂的作用时间,笔者采用后者,结果如图 6 所示。理论上,随着床层厚度增加,焦油产率总体呈下降趋势;增加催化剂床层厚度,挥发分与催化剂作用时间增加,相应反应活性位增加,发生重整反应概率增加,使较轻的产物组分含量增大,焦油的平均分子量减小,在某些方面与提高温度效果类似^[20-21]。

(焦炭),重整后依然以焦油组分形式存在。由图 6c、图 6d 可知,相对于无催化剂情况下,当加入 1 g 活化半焦时,少环物质含量增加而多环物质含量减少,进一步增加活化半焦的量,少环物质相对含量减少,而多环物质含量相对增加,综合焦油产率(图 6b)及上述分析可知,增加活化半焦层厚度利于各焦油组分的催化重整;与未活化半焦相比,活化半焦具有丰富而多样的活性位(如半焦与水蒸气的反应可能改变半焦表面的极性以及金属元素的价态等),促进了焦油组分中多环物质的多次重整,最终生成气体(或少量固体),总体焦油产率大幅下降,不同停留时间下焦油产率见表 2。

2.3 半焦(催化剂)性质分析

1) 经水蒸气活化前后半焦结构变化。为探索经水蒸气活化前后半焦的微晶结构变化,进行了

XRD 分析 结果如图 7 所示。

表 2 不同停留时间下焦油产率

温度/ ℃	焦油产率/%				
	未加 半焦	加 1 g 未 活化半焦	加 2 g 未 活化半焦	加 1 g 活 化半焦	加 2 g 活 化半焦
700	5.25	3.10	3.24	2.89	1.71
900	4.62	3.00	2.89	2.12	1.09

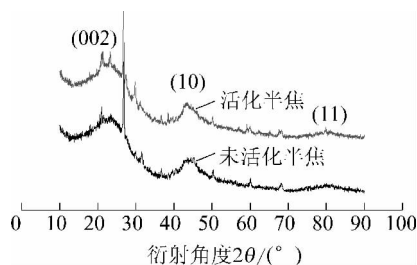


图 7 经水蒸气活化前后半焦 XRD 分析

主要的衍射峰有 (002)、(10) 和 (11) 峰。(002) 峰反映焦炭微晶中芳香层的堆积程度, (10) 和 (11) 峰反映芳香环的平面结构^[22]。体现半焦结构的参数, 即活化半焦芳香层间距、芳香层堆砌高度和宽度分别是与 Bragg 角及半峰宽相关的参数^[23]。活化前后半焦的 (002) 峰和 (10) 峰所对应的 Bragg 角和半峰宽差异很小, 表明二者结构差异不突出, 所以造成 2 种半焦不同催化活性的主要原因应该不是半焦的微晶结构。

XRD 分析结果说明造成不同焦油催化重整效果的主要原因并非为半焦的碳结构, 笔者进一步对焦炭的孔隙结构进行研究, 图 8 为活化前后半焦的 SEM 照片。经活化后, 半焦具有更丰富的孔隙结构, 这是由于水蒸气与部分焦炭发生反应, 生成小分子气体 CO、H₂ 逸出, 在一定程度上使半焦孔径变大, 孔隙结构增多。

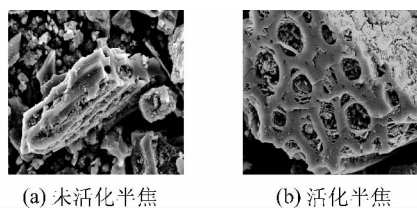


图 8 经水蒸气活化前后焦炭 SEM 分析

为进一步定量分析半焦的孔隙变化, 对催化半焦采用 N₂ 吸附法进行了 BET 比表面积分析, 测得活化/未活化半焦比表面积分别为 422.671 和 9.302 cm²/g, 表明水蒸气具有较好的扩孔作用。同时, 丰富的孔隙结构意味着充分的活性位和反应场所, 为

焦油催化重整反应创造了条件。

2) 经水蒸气活化前后半焦表面金属含量变化。半焦表面的活性位包含 2 个方面: 一是半焦本身碳结构的缺陷, 但这类活性位本身不易定性和定量, 另外在参与反应后可能会消失, 为检测分析带来一定难度, 目前尚未发现可靠手段来对其进行检测; 二是焦炭表面高度分散的一些金属物质(如 Fe、Na、Mg、Ca 等), 研究表明这些金属物质对焦油催化重整具有较高的活性^[12-24]。为考察这类活性物质的量, 进行了 EDS 分析, 测得每个点相对金属含量后取平均值, 再与相应半焦比表面积相乘, 得到表面金属含量。未活化半焦与活化半焦中 Na、Mg、Ca、Fe 的含量分别为 0.050 23、0.039 07、0.195 34、0.077 21 和 0.549 47、0.972 14、4.099 91、4.649 38, 表明活化半焦表面几种活性物质的总量要远高于未活化半焦, 这是由于水蒸气与表面 C 反应, 使原本位于半焦内部的金属元素更多地显露出来, 其中以 Fe、Ca 尤为显著。

研究表明, Fe、Ca 金属体系有助于提高焦炭气化反应活性, 同时具有较好的焦油催化重整效果^[6]。其中, Fe 的活性与氧化/还原状态密切相关^[24-25]。对于热解半焦, Fe 主要以其还原态 (α -Fe 及 γ -Fe) 形式存在, 700 ℃ 以下, α -Fe 较为稳定, 在 700~900 ℃ 2 种形态共存, 900 ℃ 以上, 则以 γ -Fe 更为稳定。而对于气化产生的焦炭, 随着气化时间增加, 还原态的 α -Fe 及 γ -Fe 逐渐向氧化态 Fe₃O₄ 转化。不同形态的 Fe 对半焦气化活性、水-气转化反应及焦油的催化重整均有着重要影响^[26], 因而对半焦中铁元素的赋存形态转化及其对焦油催化重整效果的影响将作为下一步研究的重点。Ca、Mg 为白云石主要组成元素, 高温下形成 MgO-CaO 的配合物, 使颗粒表面具有吸附焦油分子的极性活性位, 降低了 C-C 和 C-H 键断裂键能以及烃类与 H₂O、CO₂ 反应的活化能^[27]。在降低焦油产率方面, Na⁺ 具有和 Ca⁺ 有着几乎相同(甚至更好)的效果^[12]。此外, 位于载体或催化剂中的 MgO、CaO、K₂O、Fe₂O₃ 等成分可抑制结焦, 从而有效防止催化剂失活, 延长催化剂使用寿命。

3 结 语

在探索以廉价褐煤为原料制备半焦催化剂, 并考察其对胜利褐煤不同温度热解焦油催化重整效果, 分析总结了温度、半焦性质及停留时间对重整效果的影响规律。焦油产率均随温度升高而呈下降趋

势,高温利于焦油重组分裂解及轻组分生成;半焦能够较好地催化焦油裂解和重整。相比之下,经水蒸气活化后半焦具有更加丰富的孔隙结构、比表面积和表面金属含量,是重整效果提高的重要原因;延长挥发分在活化半焦层中的停留时间,有利于焦油前躯体的裂解/重整,焦油产率下降。相比之下,增加未活化半焦的量对焦油产率影响不大,但是可促使焦油中多环组分重整为少环组分。

参考文献:

- [1] Kurkela E, Stalberg P. Air Gasification of Peat, Wood and Brown Coal in a Pressurized Fluidized-bed Reactor. I. Carbon conversion, Gas Yields and Tar Formation[J]. *Fuel Processing Technology*, 1992, 31(1): 1-21.
- [2] Demirbas A. Potential Applications of Renewable Energy Sources, Biomass Combustion Problems in Boiler Power Systems and Combustion Related Environmental Issues[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31: 171-192.
- [3] 赵新法, 杨黎燕, 石振海. 煤中矿物质在气化反应中的催化作用分析[J]. *煤炭科技*, 2005, 24(1): 103-105.
- [4] 豆斌林, 高晋生, 沙兴中, 等. 不同催化剂条件下高温煤气中焦油组分的催化裂解[J]. *燃料化学学报*, 2000, 28(6): 577-510.
- [5] SHEN Ya-fei, KUNIO Y. Recent Progresses in Catalytic Tar Elimination During Biomass Gasification or Pyrolysis - A Review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 21: 371-392.
- [6] HAYASHI J I, TAKAHASHI H, IWATSUKI M, *et al.* Rapid Conversion of Tar and Char from Pyrolysis of a Brown Coal by Reactions with Steam in a Drop-tube Reactor[J]. *Fuel*, 2000, 79(3/4): 439-447.
- [7] JOHN N K, ZHAO Zhong-kui, ALLYSON S N, *et al.* Ni-olivine Catalysts Prepared by Thermal Impregnation: Structure, Steam Reforming Activity, and Stability[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 341(1/2): 43-49.
- [8] XU C C, DONALD J, ENKHSARUUL B, *et al.* Recent Advances in Catalysts for Hot-gas Removal of Tar and NH₃ from Biomass Gasification[J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 1784-1795.
- [9] ZHANG Rui-qin, YAN Chang-Wang, ROBERT C B. Steam Reforming of Tar Compounds over Ni/olivine Catalysts Doped with CeO₂[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(1): 68-77.
- [10] CORSON C, UDRON L, SWIERCZYNSKI D, *et al.* Hydrogen Production from Biomass Gasification on Nickel Catalysts: Tests for Dry Reforming of Methane[J]. *Catalysis Today*, 2002, 76(1): 75-86.
- [11] ZHANG R, BROWN R C, SUBY A, *et al.* Catalytic Destruction of Tar in Biomass Derived Producer Gas[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 995-1014.
- [12] LI Chun-Zhu. Some Recent Advances in the Understanding of the Pyrolysis and Gasification Behaviour of Victorian Brown Coal[J]. *Fuel*, 2007, 86: 1664-1683.
- [13] MIN Zhen-hua, YIMSIRI P, ASADULLAH Mohammad, *et al.* Catalytic Reforming of Tar During Gasification: Char as a Catalyst or as a Catalyst Support for Tar Reforming[J]. *Fuel*, 2011, 90: 2545-2552.
- [14] ZHANG Shu, ASADULLAH M, LI Dong, *et al.* An Advanced Biomass Gasification Technology with Integrated Catalytic Hot Gas Cleaning. Part II: Tar Reforming Using Char as a Catalyst or as a Catalyst Support[J]. *Fuel*, 2013, 112: 646-653.
- [15] MIN Zhen-hua, ASADULLAH M, YIMSIRI P, *et al.* Catalytic Reforming of Tar During Gasification. Part I. Steam Reforming of Biomass Tar Using Ilmenite as a Catalyst[J]. *Fuel*, 2011, 90: 1847-1854.
- [16] ALBERTO G B, PEDRO O B L. Optimization of Char and Tar Conversion in Fluidized Bed Biomass Gasifiers[J]. *Fuel*, 2013, 103: 42-52.
- [17] 夏明. 关于煤气化焦油裂解实验及无焦油气化技术的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [18] 张双全. 煤化学[M]. 2版. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009.
- [19] HAYASHI J I, IWATSUKI M, MORISHITA K, *et al.* Roles of Inherent Metallic Species in Secondary Reactions of Tar and Char During Rapid Pyrolysis of Brown Coals in a Drop-tube Reactor[J]. *Fuel*, 2002, 81: 1977-1987.
- [20] KIONSHITA C M, WANG Y, Zhou J. Tar Formation Under Different Biomass Gasification Conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1994, 29(2): 169-181.
- [21] 王晨光, 王铁军, 吕鹏梅, 等. 整体式催化剂催化重整净化生物质粗燃气性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35(3): 285-288.
- [22] 尹艳山, 盛昌栋, 张军. 热解温度对酚醛树脂焦的微观结构和还原 NO 反应性的影响[J]. *工程热物理学报*, 2009, 30(3): 1613-1618.
- [23] MIN Fan-fei, ZHANG Ming-xu, ZHANG Yu, *et al.* An Experimental Investigation into the Gasification Reactivity and Structure of Agricultural Waste Chars[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(1): 250-257.
- [24] LUCA D F, CLAIRE C, PIER U F, *et al.* Iron and Nickel Doped Alkaline-earth Catalysts for Biomass Gasification with Simultaneous tar Reformation and CO₂ Capture[J]. *Hydrogen Energy*, 2011, 36(9): 5296-5310.
- [25] YU Jiang-long, FU Jun-tian, MEE C C, *et al.* Effect of Iron on the Gasification of Victorian Brown Coal with Steam: Enhancement of Hydrogen Production[J]. *Fuel*, 2006, 85(2): 127-133.
- [26] YU J, TIAN Fu-jun, MCKENZIE L J, *et al.* Char-supported Nano Iron Catalyst for Water-gas-shift Reaction - Hydrogen Production from Coal/Biomass Gasification[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2006, 84(2): 125-130.
- [27] KATHEKLAKIS L E, LU Shi-lin, BARTLE K D, *et al.* Effect of Free Board Residence Time on the Molecular Mass Distribution of Fluidized Bed Pyrolysis Tar[J]. *Fuel*, 1990, 69(2): 172-176.