

生物质炭化生成焦油催化裂解的研究进展

李贤斌^{1,2}, 姚宗路^{2*}, 赵立欣², 孟海波², 丛宏斌², 侯书林¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083;

2. 农业部规划设计研究院农业部废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

摘要:对生物质热解焦油化学去除方法的研究进展进行综述。认为高温裂解法除焦油温度要求过高, 能耗严重, 局限性大。对催化裂解法除焦油的研究领域及方向进行了系统的总结和归类, 逐一介绍了催化剂类型、反应温度、气相停留时间、空速、催化介质等对焦油转化率影响参数以及各参数的适用范围, 分析了适合焦油催化裂解的最佳工艺条件。为方便催化裂解试验的进行, 提出了组分气拟合生物质热解气的工艺方法, 为今后进行高效、稳定的焦油催化裂解试验提供条件。

关键词:焦油; 催化裂解; 影响因素

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0046-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.010

Research progress of catalytic pyrolysis of biomass tar

LI Xian-bin^{1,2}, YAO Zong-lu^{2*}, ZHAO Li-xin², MENG Hai-bo², CONG Hong-bin², HOU Shu-lin¹

(1. School of engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Waste Energy Utilization, Ministry of Agriculture, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: The progress in the chemical removal of tar from biomass pyrolysis is reviewed. The conventional pyrolysis method is greatly limited in the removal of tar because of too high temperature and serious energy consumption. Catalytic pyrolysis has attracted great attention. Its research field and directions are systematically summarized and classified. The effects of catalyst type, reaction temperature, gas residence time, space velocity and catalytic medium on the conversion rate of tar are discussed. The optimum conditions for the catalytic pyrolysis of tar are analyzed. In order to facilitate the catalytic cracking experiment, a set of gas distribution fitted biomass pyrolysis process is put forward, which would provide the conditions for efficient and stable tar catalytic cracking experiment.

Key words: tar; catalytic cracking; influencing factors

生物质热解焦油是伴随着生物质热解炭化过程中产生的一种副产物, 焦油的成分十分复杂, 是炭氢化合物的集合体, 其中包含 100 多种成分, 最主要的有 20 多种, 大部分是苯的衍生物和多环芳烃^[1]。

焦油在高温下呈气态, 当温度在 200℃ 以下时, 大部分焦油会凝结成黑褐色黏稠状的液体, 易附着在管道和相关设备的内壁上, 对管道造成堵塞, 阻碍设备的正常运行, 同时焦油中的有毒物质对人的身体健康也会造成极大伤害, 因此, 焦油去除方法的研究具有重大意义^[1-2]。通常的焦油去除方法可分为 2 类: 物理法和化学法。物理法虽然也能比较有效地除焦, 但是它只是把焦油经历了相的转换, 并没有真正意义上的去除掉焦油, 并且还可能带来二次污染; 化学法不仅能够从根本上去除焦油, 还能够提高能源的利用率, 是一种非常有效的除焦方法。化学法可分为高温裂解法和催化裂解法, 而高温裂

解除焦油需要过高的温度, 对设备材料要求较高, 在一般热裂解中很难达到, 所以研究人员提出了利用催化剂来降低焦油转化中需要的活化能的构想。对比高温裂解而言, 催化裂解不仅降低了裂解所需的温度, 而且提高了焦油的裂解率, 这种除焦方法已经成为生物质焦油的研究热点问题。

1 生物质热解焦油特性分析

热解焦油在冷凝过程中会出现许多不同种类的物质, 不同温度下冷凝的焦油其物理特性有明显差异。隋海清等^[3]以棉秆为原料对焦油进行 300、100、0、-20℃ 4 级冷凝研究, 结果表明, 300℃ 冷凝产物似固体碳, 不含水分, 不具备流动性; 100℃ 冷凝产物呈黑褐色油状, 具有流动性, 0℃ 与前两级有明显差异, 产物出现分层现象, 上层是一些黑色轻油物质, 流动性较好, 下层则是黄色透明液体, 并且得到

收稿日期: 2016-06-26

基金项目: 农业部“引进国际先进农业科学技术”自由申报项目(2016-X55)

作者简介: 李贤斌(1992-), 男, 硕士生; 姚宗路(1980-), 男, 高级工程师, 主要从事可再生能源及生态环境保护领域的政策、技术与开发工作, 通讯联系人, 010-65929410, yaozonglu@163.com。

超过液体总量 50% 的生物油产率; -20℃ 将未能完全冷凝的热解气冷凝下来,得到几乎所有乙酸和超过 80% 的水分。

随着生物质热解反应温度的改变,热解焦油的化学特性也会发生改变,不同温度段下会产生一系列不同种类的物质,总结如表 1 所示^[2]。

表 1 不同热解温度下焦油主要成分

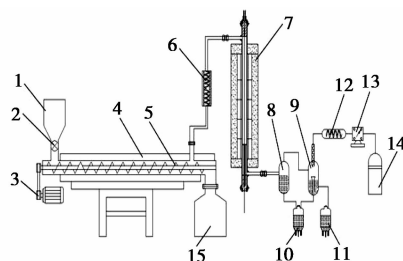
温度/℃	400	500	600	700	800	900
种类	混合的碳氢化合物	酚醚	烷基酚类物质	杂环醚	环芳烃	重环芳烃

生物质热解过程中 500℃ 焦油产物最多,当温度达到 600℃ 以上时焦油会发生二次裂解反应,生成二次焦油。二次焦油成分更加复杂,大约有 100 多种,其中苯、蔡、甲苯、二甲苯、苯乙烯、酚和苟的含量较多,大于 5%。随着温度的继续升高焦油裂解反应会加剧,高温下焦油会分解成 CO、CH₄、H₂ 等小分子气体,并会随温度、空速等外部反应条件的改变影响焦油裂解率,焦油的裂解性为化学法除焦油的研究提供了理论依据^[4-5]。

2 催化裂解法除焦油的研究

高温裂解法是利用较高的温度环境,使大分子焦油裂解成小分子气体,研究表明,温度越高焦油的裂解程度越大,周劲松等^[1]利用碳化硅这种惰性材料填充催化炉进行焦油高温裂解实验,研究表明,随着温度的升高焦油的裂解率会随之升高,但是在 900℃ 以下时裂解率只有 60% 左右。高温裂解焦油需要温度达到 1 100℃ 以上才能取得显著的效果,但是对设备的材质及承受高温的能力等有很高的要求,并且还需要良好的密封和保温,在现实的工业生产中不具有经济性。

催化裂解法就是利用催化剂的作用,降低焦油转化中需要的活化能,进而减小焦油热裂解所需的温度,使焦油在 750 ~ 900℃ 时就可可在短时间内达到 99% 以上的裂解率的一种方法。如图 1 所示,搭载连续式生物质热解炭化设备进行焦油去除的催化裂解装置,该装置工作过程,前端热解设备将生物质原料进行热解炭化,生物炭由集炭仓收集,而热解气则通过预热器输送到催化裂解炉内。裂解炉内可以装入特定的催化剂,反应器中心布置一个热电偶用于测量反应器内裂解温度,通过调节气体流量来控制热解气在裂解炉内的气相停留时间和空速,同时可以在炉内通入水蒸汽等催化介质,使之达到最佳催化裂解效果所需的外部环境。炉子进出口都设有取样点,包括焦油在内的所有热解气成分在裂解炉的高温及催化剂作用下进行催化裂解,焦油及大分子化合物则迅速分解为 CO、CO₂、CH₄、H₂ 等小分子气体,通过对比分析前后端的气体组分评价催化剂的裂解效果^[6-9]。



1—料斗;2—关风器;3—调频电机;4—加热炉;5—输料螺旋;
6—预热器;7—催化裂解炉;8—油气分离器;9—三相分离器;
10—储油罐;11—储水罐;12—冷凝器;13—尾气表;
14—储气罐;15—集炭仓

图 1 生物质焦油催化裂解实验系统图

目前国内外对催化裂解除焦油的研究较多,国外主要的研究机构有瑞典的 TPS AB 和 KTH,芬兰

of Fuel Chemistry & Technology, 2012, 40(10):1264-1268.

(上接第 45 页)

[21] Bates Eleanor D, Mayton Rebecca D, Ioanna Ntai, *et al.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.

[22] 刘海燕, 赵秀丽, 李睿. Gemini 胺功能离子液体吸收 CO₂ 的研究 [J]. *化学工程师*, 2011, 186(3): 9-11.

[23] 刘海燕. 枝状低聚咪唑表面活性剂的合成与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

[24] 王从敏. 氢键在功能化离子液体吸收 CO₂ 中的作用研究 [C]. 中国化工学会年会, 2015.

[25] Wang Mei, Zhang Liqi, Liu Hao, *et al.* Studies on CO₂ absorption performance by imidazole-based ionic liquid mixtures [J]. *Journal*

[26] 汪志平. 氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的机理及 CO₂ 辅助的反萃取过程 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

[27] Xie Hongbin, Wei Xiaoxuan, Wang Pan, *et al.* CO₂ Absorption in an alcoholic solution of heavily hindered alkanolamine: Reaction mechanism of 2-(tert-butylamino) ethanol with CO₂ revisited [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(24): 6346-6353.

[28] 张筱丽. 氨基酸盐/离子液体混合水溶液吸收 CO₂ 的研究 [C]. 2014 中国环境科学学会学术年会, 2014.

[29] 阳涛, 毕崑, 郭开华. 1-氨基丙基-3-甲基咪唑溴功能型离子液体对 CO₂ 的吸收性能 [J]. *化工学报*, 2012, 63(10): 3152-3157.

[30] 张文林, 钱浩智, 李俊飞, 等. 一种新型含氨基双核碱性离子液体及其制备方法和应用: CN, 104876874A [P]. 2015-09-02. ■

的 VTT, 新西兰的 BTG BV, 还有西班牙的马德里和萨拉格萨大学^[10]。Narvaez 等^[11]的试验结果表明, 在反应器内加入一定质量的煅烧白云石可以改善气体的品质, 降低焦油的含量。Simell 等^[12]提出白云石只有经过煅烧才有催化效果, 并且白云石催化剂的使用温度必须在标准大气压下 800℃ 以上时, 才有显著效果。国内研究机构主要有中国科学院广州能源所、清华大学、浙江大学热能工程研究所、山东能源研究所、河南能源研究所和沈阳化工学院等。侯斌等^[13](清华大学)以玉米秸秆为原料, 煅烧后的石灰石和白云石作为催化剂对热解气中的焦油进行催化裂解实验, 以 TDX-01 和 5A 分子筛色谱柱对裂解前后的气体成分进行分析, 结果表明, 催化裂解后的气相转化率和能量转化率提高 1 倍以上, 焦油裂解率达到 90%, 煅烧后的石灰石和白云石有很强的催化裂解效果。

3 催化裂解法除焦油的影响因素

3.1 催化剂对焦油裂解效果影响

催化剂的选择是影响催化裂解效果的主要因素, 催化剂种类繁多, 目前最常用的及大部分文献中提到的催化剂种类主要有 3 种: 天然矿石催化剂、贵金属催化剂、复合催化剂。另外, 催化介质的加入一方面可以减少焦油的产生, 促进焦油裂解, 另一方面可以延长催化剂的使用寿命, 防止快速失活。

3.1.1 常用催化剂

运用最广泛的是天然矿石催化剂, 这种催化剂既可以作载体, 也可以单独作为催化剂使用, 最具代表的是白云石、石灰石和橄榄石。侯斌等^[13]用煅烧的白云石和石灰石作为催化剂进行实验比较, 实验发现 2 种催化剂在反应温度 800 ~ 850℃ 时均能使焦油的裂解率达到 90% 以上, 不同点是初始时刻煅烧石灰石条件下的气体产率比煅烧白云石条件下的气体产率要大, 但是 5 min 之后发现, 煅烧石灰石条件下的气体产率比煅烧白云石条件下气体产率减小得要快, 即作为催化剂的石灰石要比白云石失去活性快一些。对于橄榄石而言很多实验已经证明它的焦油催化裂解效果远低于白云石, 但是橄榄石的机械强度比白云石高, 抗磨损能力比较好, 所以在对催化剂机械强度要求高、高磨损的环境下应用橄榄石催化剂是较好的选择。

在贵金属催化剂中, 镍基催化剂是目前公认的价格适中、催化效果较好的催化剂。它在较低的温度下(750℃)催化能力高于其他碱金属、白云石

等催化剂, 对焦油具有较好的催化裂解效果。镍基催化剂的缺点在于, 一是相对于天然矿石催化剂价格昂贵, 增加了生物质催化裂解的成本, 不适合大规模的工业生产; 二是镍基催化剂迅速失活问题, 在热解炭化过程中会有 S 元素的溢出, 镍基催化剂遇到 S 会中毒失效。研究中镍基催化剂不单独使用, 除了选择合适载体外另一种常用方法就是与白云石等其他催化剂联合使用, 构成多级反应装置, 一级热解反应器, 二级白云石催化裂解反应器, 三级镍基催化剂裂解反应器, 经过热解反应后产生的热解气会把焦油带入二级裂解反应器, 在白云石催化作用下可以破坏气体内的重焦油, 并且吸收含 S 元素等气体, 经过二级裂解净化后的气体随后进入到三级镍基催化裂解装置, 张瑞芹^[14]实验表明, 反应系统对可凝性焦油的转化率大于 99%。由于白云石去除了大部分的 S 毒物, 催化剂寿命明显增加, 一般在 100 h 左右没有明显的失活现象。西班牙的 Saragoza 大学和 Madrid 大学的研究者也研究过三级反应器, 二级白云石裂解器又加装了以 Ni 为催化剂的三级甲烷重整反应器, 并取得了显著的焦油脱除效果^[10]。

复合型催化剂是由不同的催化剂按照一定的比例复合而成, 不仅能够提高催化剂的活性, 而且还能够有效地防止催化剂的失活, 提高使用寿命。最常见的是在镍基催化剂中添加铝, 铝的添加量不同会影响催化剂的活性。郭建维^[15]在流化床反应器中生物质的催化裂解气化实验研究中发现, 初始时随着镍铝混合比例的增大催化剂活性随之增大, 当镍铝低于 0.5:1 时催化剂更加稳定, 没有发现催化剂失活现象, 而当镍铝比高于 1:1 时催化剂失活速度则加快。

另外, 各种催化剂性能及优缺点总结如表 2 所示。

表 2 常用催化剂优缺点汇总一览表

常用催化剂名称	优点	缺点
镍基催化剂	很高的焦油转化率	由于硫和焦油存在会迅速失活, 价格昂贵
煅烧白云石和石灰石	较高的焦油转化率, 价格低廉	机械强度低, 寿命低, 热稳定性差
橄榄石和铁基催化剂	价格低廉、耐磨损	比白云石活性低, 需要较高的煅烧温度
炭基催化剂	热解炭化过程的产物比白云石催化性能好	反应过程中被消耗

3.1.2 催化介质对催化剂活性的影响

焦油的裂解实验中, 碳的转化率是衡量焦油裂

解率最主要的参数,因此,碳转化率的增加则意味着焦油转化率的增加。为了探寻水蒸汽的加入对催化剂活性的影响情况,周丛丛^[16]在焦油裂解实验中做出了对照实验,一是在焦油的催化裂解实验中不加入水蒸汽,二是控制水碳比为2进行加入水的催化裂解实验,分析实验结果可得,在无水蒸汽的催化裂解条件下,碳的转化率随反应时间先增大后减小,当反应时间达到40 min时,碳转化率达到最大值为99.1%,此时的催化剂活性最强;随着时间的增加,碳转化率又出现减小趋势,这说明反应已经形成较多积炭,导致了催化剂活性降低。在加入水蒸汽实验中发现,随着时间的增加碳转化率一直趋于稳定,说明水蒸汽的加入有利于维持催化剂活性,防止积炭失活。

水蒸汽的加入有利于维持催化剂的稳定性,促进焦油的裂解率,但是水蒸汽加入量的多少也是衡量焦油转化率的一个重要参数。张文华^[17]在反应温度800℃,载气流速30 mL/min,通过改变水流量控制水碳比,进行了水碳比为1.0、1.5、2.0 3种情况下的焦油裂解实验,结果发现,随着水碳比从1.0增加到2.0的过程中,碳转化率从39.5%增加到58.3%后降低为50.3%,当水碳比为1.5时,焦油的转化率最高。说明水蒸汽的加入有利于碳的转化,但水碳比过大或者过小都不利于焦油转化率的提高,当水碳比过小时,水蒸汽与积炭的水碳反应不完全,从而导致催化剂积炭失活;而当水碳比过大时,水蒸汽的分解容易导致催化剂的钝化,从而引起催化剂积炭与失活。

3.2 裂解反应条件对焦油裂解效果影响

外部环境对焦油催化裂解的影响十分显著,一方面影响催化剂的活性及寿命,另一方面影响焦油的反应时间和二次裂解反应程度,进而影响到焦油的裂解率,所以在催化裂解反应中,考虑外部影响因素是必不可少的。

3.2.1 反应温度对焦油裂解效果的影响

焦油的催化裂解率也是随着温度的升高而升高的,一般900℃时焦油就会达到很高的催化裂解率,再升高温度则没有太明显的效果^[18-19]。李波等^[20]在助剂改性镍铈负载橄榄石焦油裂解催化剂的研究过程中对3种催化剂进行了升温实验,通过逐渐升温并保证在不同的温度点停留一定的时间,来考察反应温度对催化剂裂解焦油性能的影响。实验表明,3种催化剂下的裂解反应,焦油裂解率都会随着温度的升高而升高,当温度为800℃时裂解率达到

95%以上,并且随着时间的延长焦油裂解率不会有太明显变化。同样他在焦油催化裂解反应的实验研究中得出数据,随着反应温度的增加,焦油裂解率呈上升趋势,在450~650℃温度范围内,每升高50℃焦油转化率由35%~45%升高到90%左右,这是由于随着反应温度的升高,焦油的二次裂解反应加剧,使大分子键更容易断裂生成小分子可燃气体^[4]。

3.2.2 气相停留时间对焦油裂解效果的影响

对于焦油催化裂解这种复杂的多相催化反应,其催化裂解效果不仅和催化剂的反应温度有关,而且还与气体和催化剂的接触时间有关,试验中接触时间的长短可以用气相停留时间来表示^[21-22]。周劲松等^[1]在实验中设定催化炉温度为800℃,调整气体在催化炉中的停留时间,得出焦油裂解率随停留时间变化的结果,随着停留时间的增加焦油的裂解率呈升高趋势。停留时间的增加加深了焦油的二次反应,焦油和催化剂得到更充分地接触,使得焦油的含量减少。但实验结果还显示了当停留时间高于1 s时,再延长停留时间则焦油转化率几乎没有提高。王铁柱^[5]在采用白云石作为催化剂,裂解温度850℃的条件下进行试验,发现在0.5~1.0 s的时间内,焦油的裂解率随气相停留时间的延长增加7%~10%。同样发现当气相停留时间增加到0.8 s之后,焦油裂解率随气相停留时间的延长增加趋势变得缓慢,之后再延长停留时间则焦油裂解率基本没有变化。因此,适当延长热解气在催化裂解反应器内的停留时间可以增加焦油的裂解率,但增加到一定程度之后,再延长停留时间则对焦油含量的下降影响不再明显。

3.2.3 空速对焦油裂解效果的影响

热解气在催化剂上的停留时间可以用空速来表示,空速的改变意味着焦油与催化剂的接触时间会发生改变^[23]。李波^[4]在焦油催化裂解实验中,反应温度800℃,焦油浓度1.06 g/m³条件下,研究同一催化剂在不同空速下的性能,结果显示,空速在5 000~10 000 h⁻¹时,催化剂焦油转化率均超过98%,表现出很高的催化活性。当再次提高反应空速时,焦油转化率有所下降。随着反应空速提高,焦油与催化剂的接触时间则会随之降低,导致焦油的二次裂解反应减少,最终使得焦油转化率下降。杨小芹^[18]在焦油水蒸汽重整实验中测了3组不同空速下的试验数据,结果显示,当空速为2.5 h⁻¹时,焦油转化率为21%,产气中H₂含量只有11%。当减小空速为0.6 h⁻¹时,转化率可达60%左右,产气组

成中 H_2 含量高达 50% 以上。即降低空速有利于反应转化率和氢产率的提高。

总结以上催化裂解效果影响因素如表 3 所示。

表 3 焦油催化裂解效果影响因素一览表

影响因素	变化	焦油裂解率变化情况
水碳比	增加(合适的范围内)	水碳比过大或过小都不利于焦油裂解率的提高,合理范围内的增加可以提高焦油裂解率
热解温度	升高	一般温度越高焦油裂解率越高
停留时间	(一定范围内)增加	适当延长热解气在催化裂解反应器内的停留时间可以增加焦油的裂解率
空速	降低	最佳空速为 5000 ~ 10000 h^{-1} 可达到较高的焦油裂解率

4 小结

(1) 生物质热解焦油会随反应温度的变化产生一系列不同的物质,并且热解焦油在不同温度段的冷凝产物特性也有所不同,通过对焦油物理和化学特性的分析,为焦油的去除提供了理论依据。

(2) 化学去除焦油方法中高温裂解法虽然也能有效去除焦油,但是裂解温度要求过高,使得设备材料价格昂贵,不适用于工业推广。

(3) 催化裂解法除焦油是一直以来研究的重点,主要集中在以下几个方面:催化剂选择与制备,空速及气相停留时间对催化效果的影响,催化介质的加入对催化效果的影响。

5 展望

在焦油的催化裂解实验研究中,焦油裂解性能的确需要经过许多次试验的验证,在连续式生物质热解炭化及焦油催化裂解整个装置中,进行后端的催化裂解实验则每次都需要先开启前端热解炭化,这样既耗费能源又在产气上浪费不少时间。为了方便实验进行,笔者提出一种主动配气装置,其原理是根据生物质热解气组分配制出一种与之成分接近的类似混合物,在进行催化裂解实验时可以直接用它代替生物质热解气,这样可以更快地进行多组实验的对比,经济有效。

参考文献

[1] 周劲松,王铁柱,骆仲决,等. 生物质焦油的催化裂解研究[J]. 燃料化学学报,2003,31(2):144-148.

[2] 袁惠新,王宁,付双成,等. 生物质焦油的特性及其去除方法的研究现状[J]. 过滤与分离,2011,21(3):45-47.

[3] 隋海清,李攀,王贤华,等. 生物质热解气分级冷凝对生物油特性的影响[J]. 化工学报,2015,66(10):4138-4144.

[4] 李波. 生物质焦油催化裂解的实验研究[D]. 郑州:河南工业大学,2013:1-58.

[5] 王铁柱. 生物质焦油催化裂解试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2003:1-99.

[6] 贺军,李锬,王应德,等. 秸秆气焦油高温裂解实验分析及研究[J]. 内燃机与动力装置,2008,(6):44-46.

[7] Corella J, Bilbao R, Molina J A, et al. Variation with time of the mechanism, observable order, and activation energy of the catalytic deactivation by coke in the FCC proceed [J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1985, 24: 625-636.

[8] 贾立. 生物质热解气白云石催化重整的实验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2007:1-62.

[9] 骆仲决,张晓东,周劲松. 生物质热解焦油的热裂解与催化裂解[J]. 高校化学工程学报,2004,18(2):164-170.

[10] Delgado J, Azner M P, Corella J. Biomass gasification with steam in fluidized bed; Effectiveness of CaO, MgO and CaO-MgO for hot raw gas cleaning[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(5):1535-1543.

[11] Narvaez I, Corella J, Orío A. Fresh tar elimination over a commercial steam-reform catalyst: Kinetics and effect of different variable of operation[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(2):317-327.

[12] Simell P A, Leppaelahti J, Bredenlerg J. Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials[J]. Fuel, 1992, 71(2):211-218.

[13] 侯斌,吕子安,李晓辉,等. 生物质热解产物中焦油的催化裂解[J]. 燃料化学学报,2001,29(1):70-75.

[14] 张瑞芹. 生物质焦油的催化脱除及气化制氢[J]. 郑州大学学报,2003,35(4):71-73.

[15] 郭建维,宋晓锐,崔英德,等. 流化床反应器中生物质的催化裂解气化研究[J]. 燃料化学学报,2001,29(4):319-322.

[16] 周丛丛. 生物质焦油水蒸气重整橄榄石负载铁催化剂的研究[D]. 大连:大连理工大学,2013:1-72.

[17] 张文华. 生物质焦油在半焦基催化剂下水蒸气重整的研究[D]. 大连:大连理工大学,2014:1-76.

[18] 杨小芹. 用于生物质焦油水蒸气重整的橄榄石负载镍催化剂的研究[D]. 大连:大连理工大学,2009:1-127.

[19] 孙云娟,蒋剑春. 生物质气化过程中焦油的去除方法综述[J]. 生物质化学工程,2006,40(2):31-35.

[20] 李波,雷廷富,白炜,等. 助剂改性镍负载橄榄石焦油裂解催化剂的研究[J]. 河南科学,2013,(1):101-104.

[21] 王铁军,常杰,吴创之,等. 生物质焦油裂解催化剂制备及其催化裂解性能[J]. 煤炭转化,2003,26(1):89-93.

[22] Jose coerlla, A Orfo, P Aznar, et al. Biomass gasification with air in fluidized bed: Reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 4617-4626.

[23] Simell P, Stahlberg P, Kurkela E, et al. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifies version 1998 [J]. Biomass Bioenergy, 2000, 18(1):19-38. ■