

催化剂对煤热解焦油品质的调控及其 表面积炭行为的分析

鲍卫仁^{1,2}, 王倩^{1,2}, 李挺³, 田茜^{1,2}, 王旒晨^{1,2}, 闫伦靖^{1,2}, 王美君^{1,2}, 常丽萍^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 山西能源学院 山西 晋中 030600)

摘要:以催化剂为核心和焦油提质为目的的低阶煤热解技术是保障国家能源安全和实现“双碳”目标的煤炭清洁高效转化技术。鉴于煤焦油品质调控和催化剂表面积炭行为的复杂性,阐述了金属、金属氧化物、天然矿物质、分子筛和炭基催化剂对煤和热解挥发物的催化作用及其对热解产物分布和组成的影响,并对比分析了各类催化剂的优缺点。探讨不同催化剂物理化学性质的区别及其与催化性能之间的关系,结合煤及热解挥发物中C—C、C—H、C=C、—OH、C=O、C—O和—COOH等化学键的断键行为,揭示了不同催化剂的作用机制。在此基础上,针对催化过程中存在的焦油产率低及提质效果差的问题,提出了利用金属尤其是过渡金属改性催化剂活化热解体系中的内部小分子氢供体和外部固体/气体氢供体对重质组分裂解碎片原位供氢的方法,实现焦油产率的提高及焦油品质的改善。同时,针对催化剂易积炭失活问题,分析了积炭的物理化学性质和组成以及积炭形成的原因。从催化剂设计及热解反应体系出发,分析了多种有效抑制积炭的途径,如多级孔与金属活性位点的组合效应、双金属改性调控Brønsted和Lewis酸性位点的比例、酸碱双功能催化剂的开发以及引入H₂O、CH₄、C₂H₆和CH₃OH等富氢小分子调控挥发物组成等,以为低阶煤催化热解技术的发展提供理论基础。

关键词:低阶煤;热解;挥发物;催化裂解;焦油提质

中图分类号:TQ530.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2024)02-1067-16

Analysis of catalytic control of tar quality during coal pyrolysis and the coke behavior on catalyst surface

BAO Weiren^{1,2}, WANG Qian^{1,2}, LI Ting³, TIAN Qian^{1,2}, WANG Nichen^{1,2}, YAN Lunjing^{1,2},
WANG Meijun^{1,2}, CHANG Liping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China; 3. Shanxi Institute of Energy, Jingzhong 030600, China)

Abstract: The low-rank coal pyrolysis technology with tar upgrading by catalyst is a clean and efficient coal conversion technology that ensures national energy security while also meeting the “carbon peaking and carbon neutrality” goals. The catalytic effects of metals, metal oxides, natural minerals, zeolites, and carbon-based catalysts on coal and pyrolysis volatiles are discussed due to the complexity in controlling tar quality and coke behavior. It also evaluates the effects of each

收稿日期: 2023-11-24 修回日期: 2023-12-27 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1600

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078224); 山西省基础研究计划资助项目(20210302123193)

作者简介: 鲍卫仁(1964—),男,山西应县人,教授,博士。E-mail: baoweiren@tyut.edu.cn

通讯作者: 常丽萍(1965—),女,山西襄垣人,教授,博士。E-mail: lpchang@tyut.edu.cn

引用格式: 鲍卫仁,王倩,李挺,等. 催化剂对煤热解焦油品质的调控及其表面积炭行为的分析[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 1067-1082.

BAO Weiren, WANG Qian, LI Ting, et al. Analysis of catalytic control of tar quality during coal pyrolysis and the coke behavior on catalyst surface[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 1067-1082.



移动阅读

type of catalysts on the distribution and composition of pyrolysis products, comparing their advantages and disadvantages. The differences in the physical and chemical properties of various catalysts, as well as their relationship with catalytic performance, are explored in detail, and the action mechanism of various catalysts is revealed by combining the bond breaking behavior of C—C, C—H, C=C, —OH, C=O, C—O and —COOH in coal and pyrolysis volatiles. Based on the studies above, aiming at the problems with low-tar yield and poor-tar quality during the catalytic process, it is proposed to use internal small molecule hydrogen donors and external solid/gaseous hydrogen donors activated by metal, particularly the transition metal modified catalysts, for in-situ hydrogen supply to heavy components cracking fragments in order to increase tar yield and improve tar quality during the catalytic process. Furthermore, to solve the problem of catalyst deactivation caused by coke, the chemical and physical characteristics and composition of coke, as well as the causes of coke formation, are examined in depth. Several effective strategies to coke inhibition are proposed, commencing with the design of the catalysts and the pyrolysis reaction system. Combining metal active sites with multi-level pores, bimetallic modification to control the ratio of Lewis and Brønsted acid sites, the synthesis of dual-functional catalysts with basic and acidic properties, and the introduction of hydrogen-rich small molecules such as H_2O , CH_4 , C_2H_6 , and CH_3OH to control volatiles composition all contribute to effective coke suppression methods. The study can serve as a theoretical basis for the advancement of catalytic pyrolysis technology for low rank coal.

Key words: low rank coal; pyrolysis; volatiles; catalytic cracking; tar upgrading

尽管石油制品作为燃料和原料在社会经济发展中起着关键的作用,但随着原油储量危机和环境问题加剧,对生产液体燃料和化学品的替代原料提出了迫切需求^[1]。在全球范围内,低阶煤(褐煤和次烟煤)占世界已探明煤炭总储量的 47.0%^[2]。目前,低阶煤的利用方式以直接燃烧或气化为,被认为是以对环境不友好的方式低效利用煤炭资源^[3]。热解技术是生产液体焦油,实现低阶煤清洁高效转化利用的有效途径,也是保障国家能源安全和实现双碳战略有机结合的重要落脚点^[1,3]。煤焦油可作为石油替代品生产柴油和汽油等燃料油,也可用于生产高附加值化学品,如苯、甲苯、乙苯、二甲苯和萘(BTEXN)及苯酚、甲酚和二甲酚(PCX)等^[4]。煤焦油经过深加工,其产品可广泛应用于塑料、涂料、合成纤维、合成橡胶、医药、农药和耐高温材料等领域^[5]。然而,煤焦油沸点大于 360 ℃ 的重质焦油质量分数占 50.0%~70.0%、黏度大且易在高温下反应,容易积炭、结焦及凝结粉尘,造成管路及设备堵塞,影响热解系统的长周期稳定运行,阻碍热解技术的发展及工业化推广应用^[6-7]。因此,以催化剂为核心和以焦油提质为目的的催化热解技术受到广泛关注,通过催化剂可改变煤热解挥发物的反应路径,裂解重质焦油,调控热解产物的分布和组成,提高焦油中高附加值化学品的选择性^[1]。然而,催化剂在催化裂解煤热解挥发物时,易导致焦油产率降低,甚至过度降低^[8]。另外,催化剂在煤热解过程中易积炭,堵塞催化剂孔道或覆盖活性位点而导致失活,限制了其有效应用^[9]。

笔者主要从催化剂对煤热解焦油品质和产率的调控及其表面积炭行为的角度出发,阐述不同类型催

化剂对煤和热解挥发物的催化作用及其对热解产物分布及组成的影响,进一步探讨不同催化剂物理化学结构的区别及其与催化性能之间的关系,揭示不同催化剂的作用机制。在此基础上,笔者从催化剂设计及热解反应体系出发,提出在保证焦油产率的前提下,实现轻质焦油产率最大化的方法。针对热解过程中存在的催化剂积炭失活问题,分析积炭的物理化学结构及组成,结合催化剂积炭失活的原因,提出抑制催化剂表面积炭的有效方法。

1 不同类型催化剂对低阶煤及热解挥发物的催化作用及作用机制

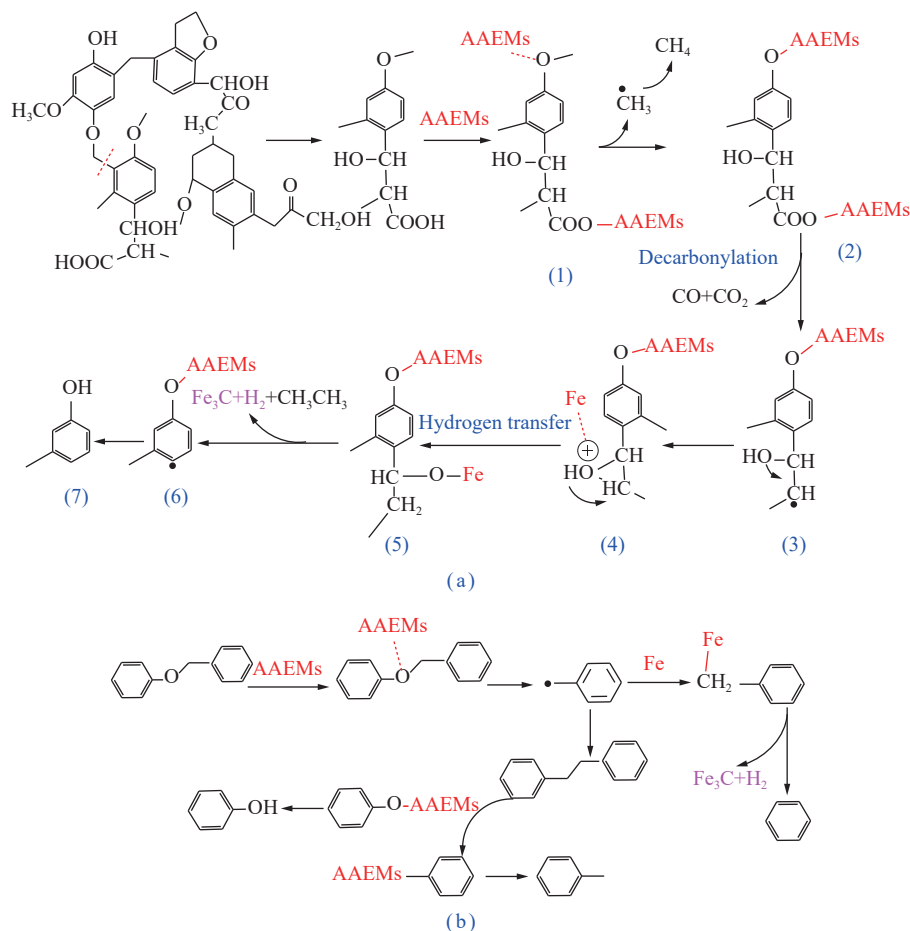
金属、金属氧化物、天然矿物质、分子筛和炭基催化剂等是目前用于低阶煤及热解挥发物催化转化的主要催化剂类型,但其物理化学性质各异,催化作用及作用机制不同,对焦油品质、热解产物分布和组成的影响也不相同。煤的催化转化过程中,无论催化剂机械混合到煤中还是负载或离子交换在煤表面,催化剂对煤裂解断键及挥发物反应均起催化作用;煤热解挥发物的原位催化转化过程中,催化剂主要对挥发物反应起催化作用。

1.1 金属及金属氧化物催化剂

碱金属和碱土金属(AAEMs)、过渡金属(Ni、Mo、W、Co、Zn 和 Fe 等)对煤及煤热解挥发物的催化作用显著。YAN 等^[10]使用 Py-GC/MS 研究了 AAEMs 对 3 种低阶煤热解产物组成及分布的影响。研究表明,负载在煤表面的 AAEMs 可将挥发物中的 3,5-二甲基苯酚和邻苯二酚等酚类和萘、菲、蒽和荧蒽等多环芳烃裂解成苯、甲苯、二甲苯、萘和苯酚等

轻质芳烃。LIANG 等^[11]研究了 Mo 和 Fe 基催化剂对内蒙古煤 (NM) 和新疆煤 (XJ) 2 种低阶煤的催化作用, 添加 Mo 和 Fe 基催化剂后, 焦油产率分别为 NM 煤的 1.4 和 2.2 倍, 为 XJ 煤的 1.4 和 1.4 倍。Mo 和 Fe 基催化剂有利于煤的解聚, 促进了煤中化学键的断裂, 增强了挥发物中氢自由基与长链烃自由基之间的反应, 从而提高了焦油产率及焦油中沸点在 180~230 °C 和 230~300 °C 轻质馏分的比例。离子交换在煤表面的 AAEMs、Co 和 Ni 可降低煤热解反应的活化能, 破坏煤中不饱和烃中 π 电子云的稳定性, 削弱煤结构中苯环 C=C 和 C—H 键作用力, 促进挥发物中多环酚类化合物裂解为低环酚类化合物, 多环芳烃裂解为低环芳烃, 对焦油中的萘及其衍生物表现出较好选择性, 且过渡金属 Co 和 Ni 的作用更显著^[12]。另有研究表明, AAEMs 和过渡金属对焦油提质起到协同作用 (图 1), AAEMs 与挥发物中的含氧官能团结合生成 C—O—AAEM 和 COO—AAEM, 并将活性氧位点释放到活性炭位点, 导致 Fe 催化剂与活性氧位点结合在炭表面形成 Fe₂O₃ 和 Fe—(O)—C 促进部分挥发物裂解为单环苯类、单环酚类和气体^[13]。金属氧化物由于制备工艺简

单、价格低廉、来源广泛等优点, 受到了广泛关注。金属氧化物对煤及热解挥发物的催化作用见表 1。无论是单一金属氧化物还是复合金属氧化物的金属和活性氧 (O₂、O₂⁻ 和 O²⁻ 等) 等活性中心均影响 PAHs 中 π 电子云的稳定性, 促进 PAHs 裂解及 PCX、BTX 等轻质焦油的形成^[14]。此外, 不同金属氧化物的催化作用效果和作用机制存在差异, 多环芳烃的裂解反应可以通过侧链的脱烷基化或开环反应进行。Al₂O₃ 呈酸性可促进挥发物的脱烷基 (Cal—Cal 和 Car—Cal 等) 和脱氢反应提质焦油^[15-16]。Fe₂O₃ 则通过促进挥发物的脱氧反应 (—OH、C=O、C—O 和 —COOH) 和裂解反应 (如 C—C 和 C—H) 提质焦油^[17]。CaO 呈碱性与煤热解挥发物中的酸性基团 (—OH 和 —COOH 等) 作用, 发生式 (1)~(6) 的化学反应^[18], 促进含氧化合物的裂解, 有效提质焦油并释放 CO₂^[15, 18]。



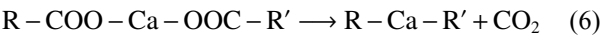
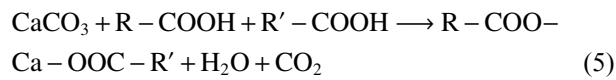
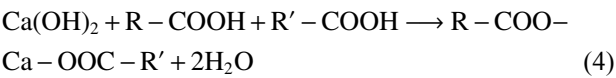
注: (1)~(7) 为反应中间体。

图 1 挥发物在 Fe 和 AAEMs 催化作用下的反应路径^[13]

Fig.1 Reaction pathways of volatiles under the catalytic effect of Fe and AAEMs^[13]

表 1 金属氧化物对煤及热解挥发物的催化作用
Table 1 Catalytic effects of metal oxides on coal and pyrolytic volatiles

反应器	原料煤	催化剂	催化作用	文献
热重分析仪	神府煤	CaO	金属氧化物对煤热解反应均有促进作用，热解活化能和指数前因子均有所降低，特征温度发生变化	[15]
	霍林格勒煤	Al ₂ O ₃		
Py-GC-MS	平朔煤	CaO	Fe ₂ O ₃ 对16种多环芳烃(PAHs)的催化裂解效果强于CaO，CaO对PAHs最大裂解率为52.9%，Fe ₂ O ₃ 对PAHs最大裂解率为60.6%，Fe ₂ O ₃ 可促进酚类化合物的生成	[14]
		Fe ₂ O ₃		
流化床	神木煤	CaO	CaO裂解了挥发物中的长链烷烃，促进焦油中的PCX和苯、甲苯和二甲苯(BTX)等轻质芳烃的生成，降低了焦油的(O+N+S)/C比值	[19]
固定床	平朔煤	金属氧化物	Fe ₂ O ₃ 、MnO _x 、CuO和NiO(TMOs)，TMOs导致焦油收率和重焦油质量分数降低，轻质焦油收率及H ₂ 、CO ₂ 、CO等气体产率增加	[20]
Py-GC-MS	宁东煤	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 促进了含氧化合物和PAHs的裂解，单环芳烃的形成	[17]
固定床	神木煤	CaO-Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 和CaO之间存在协同效应，促进PAHs的裂解，增加气体和焦油中一些高附加值化合物的产率，如：短链烷烃、萘、芴、菲	[21]
固定床	胜利煤	复合金属氧化物	NiO-MgO-γ-Al ₂ O ₃ 使轻油质量分数从6.0%增加至49.0%。裂解了部分蒽、苝、苈和荧蒽等多环芳烃，促进焦油中的PCX和BTX的形成	[22]



1.2 天然矿物质催化剂

方解石、白云石、高岭石、镜铁矿、褐铁矿、菱铁矿、赤铁矿和磁铁矿等天然矿物质对煤及其热解挥发物均具有催化作用，有利于提高焦油中低沸点化合物的质量分数^[23]。矿物质的催化活性主要与含有的金属活性组分相关，白云石和方解石的主要活性组分是CaO，高岭石是Al₂O₃，铁矿石是Fe、Fe₂O₃和Fe₃O₄，其中对焦油催化提质效果较好的是褐铁矿、赤铁矿和高岭石。赤铁矿和镜铁矿等对焦油中大分子化合物的裂解及含氧化合物的脱氧作用显著，可将焦油中氧的质量分数降低36.9%^[24]。SONG等^[25]在两段固定床反应器中研究2种赤铁矿(HA和HB)对煤热解挥发物的催化提质作用，认为HA和HB可将焦油中的沥青质量分数分别降低7.6%和8.9%，但焦油产率同时降低。如图2所示，HA和HB因活性组分的差异，使其催化作用明显不同。以Fe为主的HA对脂肪烃(C—C和C—H键)的裂解反应影响较大，而以Fe₂O₃和Fe₃O₄为主的HB对含氧化合物的脱氧反应(C—O键)影响较大。挥发物通过裂解、环化和芳构化等一系列反应转化为芳香烃。褐铁矿对挥发物中脂肪烃和含氧化合物转化同样具有较高的催化活性，苯、甲苯和萘可分别增加130.0%、30.0%和180.0%，但菱铁矿和磁铁矿影响不大，这主要归因于褐铁矿Fe组分

较多，相比铁氧化物更能促进BTEXN的形成^[26]。对模型化合物(C₁₉烷烃和邻甲酚)的测试表明，酚类物质很容易吸附在褐铁矿活性组分表面，形成表面苯氧基物质，最后转化为苯和甲苯^[27]。HCl改性高岭石(AMKs)可增加轻质焦油和焦油中的芳烃，HCl处理去除了部分高岭土的骨架Al产生了丰富的微孔/介孔和酸性位点，使单环芳烃和萘分别提高3.5~4.2倍和1.2~1.8倍^[28]。如图3所示，在AMKs酸性位点作用下，长链烷烃可以通过裂解、异构化、环化和芳构化转化为芳烃，而烯烃可以通过Diels-Alder反应生成芳烃，酚类和含氧化合物的脱氧(脱羧、脱羰基化和脱水)和齐聚反应形成芳烃和烯烃。

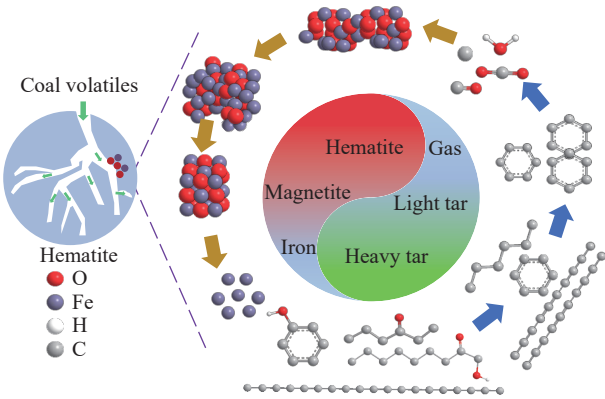


图 2 挥发物在赤铁矿上催化裂解机理^[25]

Fig.2 Possible mechanism of the catalytic cracking of tar over hematite^[25]

1.3 分子筛催化剂

Y型、USY、ZSM-5、ZSM-22和HZSM-5等分子筛催化剂具有离子交换性能、可调变的孔结构和酸性活性位点，并具有良好的热稳定性和水热稳定性。由表2分子筛对煤及热解挥发物的催化作用可知，分子

筛及改性分子筛均对 BTEXN 表现出较好选择性, 催化活性主要与孔结构、酸性及负载的金属组分相关。

如图 4 所示, 煤热解挥发物中的甲氧基芳香键和醚键可被 Lewis-Brønsted 酸裂解, C—OH 通过氢质子在酸

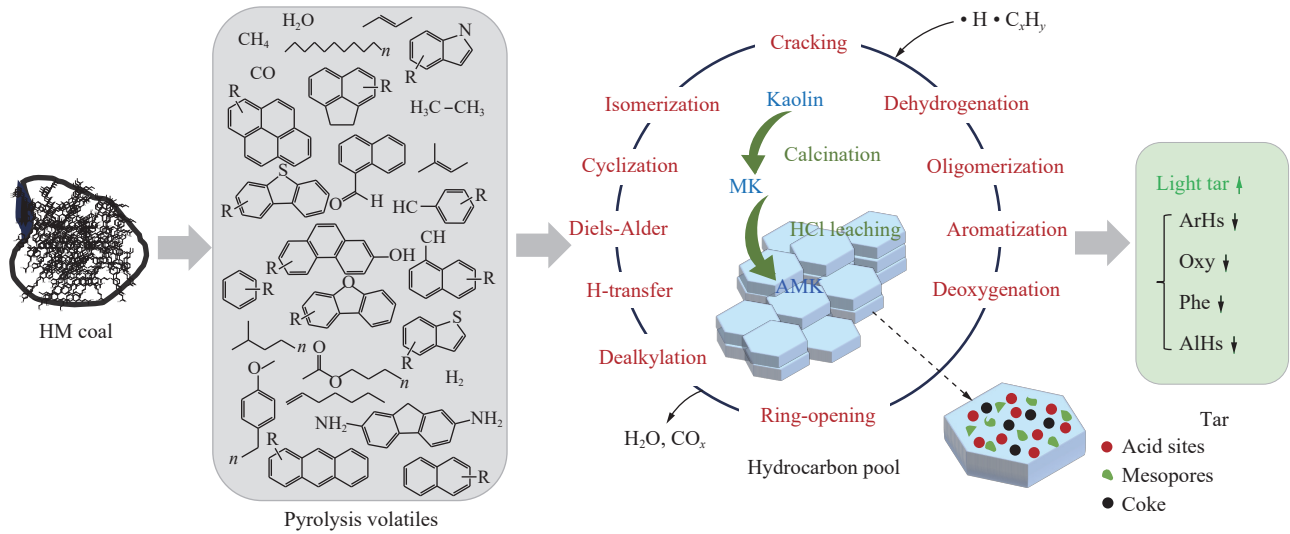


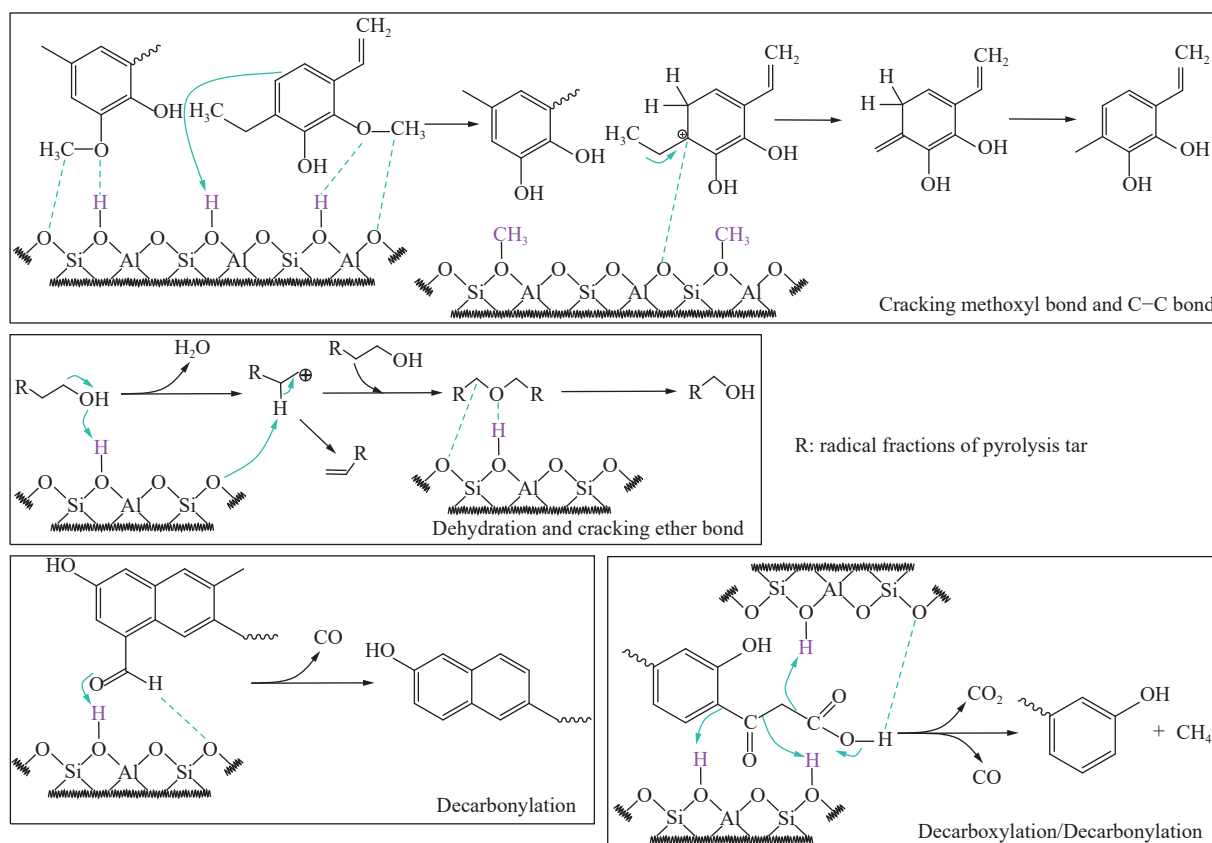
图 3 AMKs 作用下挥发物的提质机理示意^[28]

Fig.3 Schematic diagram of the possible upgrading mechanism for volatiles over AMKs^[28]

表 2 分子筛对煤及热解挥发物的催化作用

Table 2 Catalytic effects of zeolites on coal and pyrolytic volatiles

催化剂	反应温度/℃	原料	催化作用	文献
ZSM-22	450	榆林	选择性地促进了脂肪族、芳烃和酚类物质的形成, 裂解了部分醇类和含氮化合物, 尤其是弱酸位点	[35]
CoO _x /ZSM-22		低阶煤	数量较多、孔径较大的CoO _x /ZSM-22	
ZSM-5	600	白银花	低SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比的ZSM-5总酸度较高, 对挥发物表现出较好的裂解性能, 产生更多轻质芳烃, 特别是	[29]
		褐煤	ZSM-5摩尔比(w(SiO ₂)/w(Al ₂ O ₃)=50), 生成的BTEXN收率达20.8 mg/g	
HZSM-5	700	内蒙古	HZSM-5的催化提质作用与Brønsted、Lewis酸位点和孔隙结构密切相关。具有C—O桥键和脂肪族结	[38]
		褐煤	构的挥发物更易在催化剂作用下转化成BTEXN	
硫酸改性	600	胜利褐煤	SO ₄ ²⁻ 的络合低浓度的骨架外Al使硫酸化强度强于酸化脱Al强度, 增加了中等强度酸性位点的数量, 促进了BTEXN的生成	[39]
HZSM-5				
金属改性	500~700	胜利褐煤	Mo、Ni、Fe改性HZSM, 由于金属和酸位的参与, 部分含氧化合物转化为芳族化合物, 特别是	[30]
			Ni/HZSM-5可生成芳烃比例为94.2%的焦油	
金属改性	600	神东煤	BTEXN等轻质芳烃在Zn、Mo、Ni、Fe和Ga改性HZSM-5催化剂上的收率分别提高了1.5~3.1倍, 这种差异归因于对挥发物的裂解、脱氢和脱氧活性	[31]
Y型分子筛	700	宁夏煤	通过脱Al和脱Si合成的多及孔Y型分子筛促进了挥发物的传质, 使BTEXN收率从5 600 ng/mg增加到18 800 ng/mg	[36]
硝酸铵改性	700	内蒙古煤	NH ₄ ⁺ 与分子筛离子交换增加了Brønsted酸量, 促进重质芳烃向BTEXN转化。Brønsted/Lewis较高的分子筛能更能催化具有致密芳香结构的煤热解挥发物	[40]
Y型分子筛				
酸改性USY	600	白银花	HNO ₃ 、HCl和H ₂ C ₂ O ₄ 改性的分子筛, Brønsted/Lewis酸位比和介孔体积增加, 提高了轻质焦油尤其是	[41]
		褐煤	萘和甲基萘的选择性, 但焦油产率显著降低	
水热和HNO ₃	600	白银花	水热处理扩大了孔径, 降低了强酸量。硝酸处理去除了非骨架Al, 增加了比表面积。萘和甲基萘的	[42]
处理HY		褐煤	收率分别提高了8.9倍和6.8倍	
Ga/HZSM-5	600	胜利褐煤	Ga原子掺杂到HZSM-5骨架产生强Lewis酸位, Ga和酸性位促进了芳构化过程, BTEXN收率可达29.3 mg/g, Ga/HZSM-5在6次循环反应中保持较高的稳定性	[43]
Ga/ZSM-5	450	神东煤	与ZSM-5相比, Ga改性ZSM-5催化性能显著提高, 轻馏分收率和靶向产物均有显著提高, BTEXN收率可高达31.8 mg/g	[32]
NiO/ZSM-5	600	胜利褐煤	焦油中的沥青质量分数降低, 轻油、酚油、萘油、洗油和蒽油的质量分数增加; 焦油中的H/C摩尔比提高, N和S的质量分数降低, 改善了焦油品质	[44]

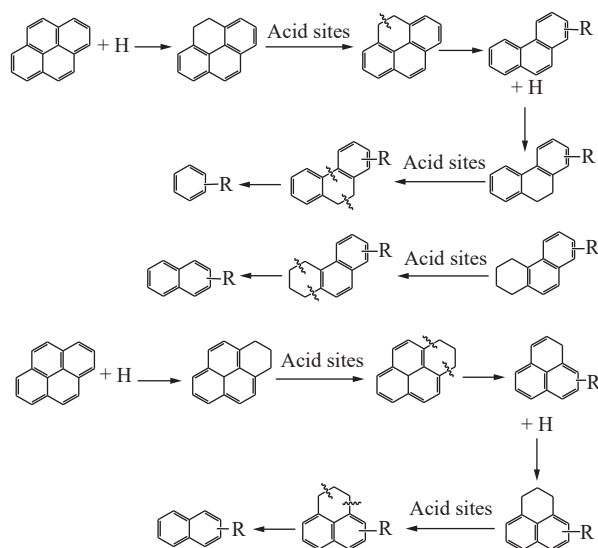
图 4 挥发物在分子筛作用下的催化裂解路径^[29]Fig.4 Possible pathways of catalytic cracking of volatiles under the action of zeolites^[29]

性位点的转移形成烯烃,挥发物中的含氧化合物通过裂解和氢转移反应被催化脱氧^[29]。芳香烃侧链的脱烷基化,醇类和酚类化合物的脱羟基化,烷烃和烯烃的芳构化反应促进了重质焦油向轻质焦油的转化,尤其是促进了 BTEXN 的形成^[30-34]。此外,酸性位点有利于多环芳烃的开环反应,促进 3~5 环的芳香烃转化为 1~2 环的芳香烃^[35-36]。多环芳烃先发生加氢反应,饱和环烃在酸性位点的作用下发生开环反应,最后形成轻质芳香烃(图 5)^[36]。分子筛在 400~700 °C 甚至更高的温度下均可有效改善焦油品质,增加 BTEXN 产率,但挥发物的催化裂解在消耗分子筛酸性位点的同时伴随积炭的形成。与使用前的分子筛相比,使用后分子筛的总酸量显著降低,强酸性位点和弱酸性位点的数量明显变少,孔体积和结晶度等物理性质也明显变差^[9, 37]。

1.4 炭基催化剂

炭基催化剂是一种具有发达孔隙结构、固有 AAEMs 和丰富表面基团的一种廉价环保材料,其作为热化学转化产品,可以从煤或生物质的热解或气化中获得^[45-49]。由表 3 炭基催化剂对煤及热解挥发物的催化作用可知,活性炭、生物质半焦、煤半焦、固体废弃物衍生炭材料及金属改性炭材料均有利于沥青等重质焦油的裂解和焦油品质的改善。炭基催化剂

较大的比表面积可增强挥发物与活性位点之间的相互作用,为挥发物在孔隙中充分反应提供充足的空间,从而促进煤热解挥发物的催化转化^[1, 45, 50]。炭结构缺陷可作为焦油提质的活性位点,促进焦油中部分重馏分转化为轻馏分和气体^[51]。炭基催化剂尤其是生物质焦具有 C=O、—OH、C—O、O—C=O 和 —COOH

图 5 分子筛作用下多环芳烃的催化转化路径^[36]Fig.5 Catalytic conversion pathways of PAHs under the action of zeolites^[36]

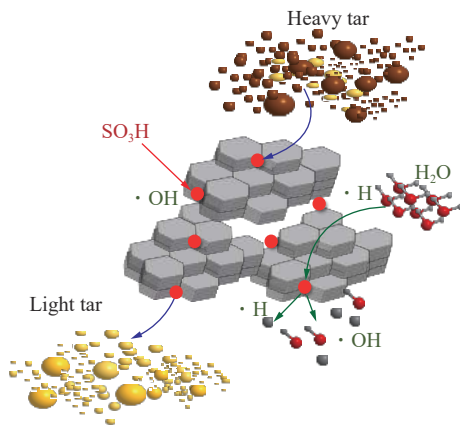
等丰富的含 O 官能团^[52], 部分含 O 官能团可形成酸性中心, 与多环芳烃的带负电荷的 π 电子系统结合, 促进多环芳烃的裂解^[53]。含 O 官能团中的活性极性氧可通过偶极力促进烃类转化, 形成部分 $\text{CH}_x \cdot$, $\text{H} \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$ 等小分子自由基, 稳定挥发物中的大分子自由基碎片而有效提质焦油^[54]。如图 6 所示, 炭基催化剂中的一 SO_3 有利于活化挥发物中的水分子生成 $\text{H} \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$, 稳定热解体系中的自由基碎片而促进轻质

焦油的生成^[55]。碱性含 N 基团易吸附热解挥发物中的弱酸性化合物, 将其催化转化生成酚类和芳烃, 并释放出更多 CO_2 和 H_2O ^[56]。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 等较高催化温度下, 炭基催化剂表面含有的碱性含 N 和酸性含 O 基团会在挥发物的催化裂解过程中消耗, 从而改变炭基催化剂表面活性位点的数量及酸性/碱性^[56]。如图 7 所示, 挥发物可以被 AAEMs 活性位点吸附裂解形成轻质焦油、气体和新的自由基 ($\text{H} \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$), AAEMs

表 3 分子筛对煤及热解挥发物的催化作用

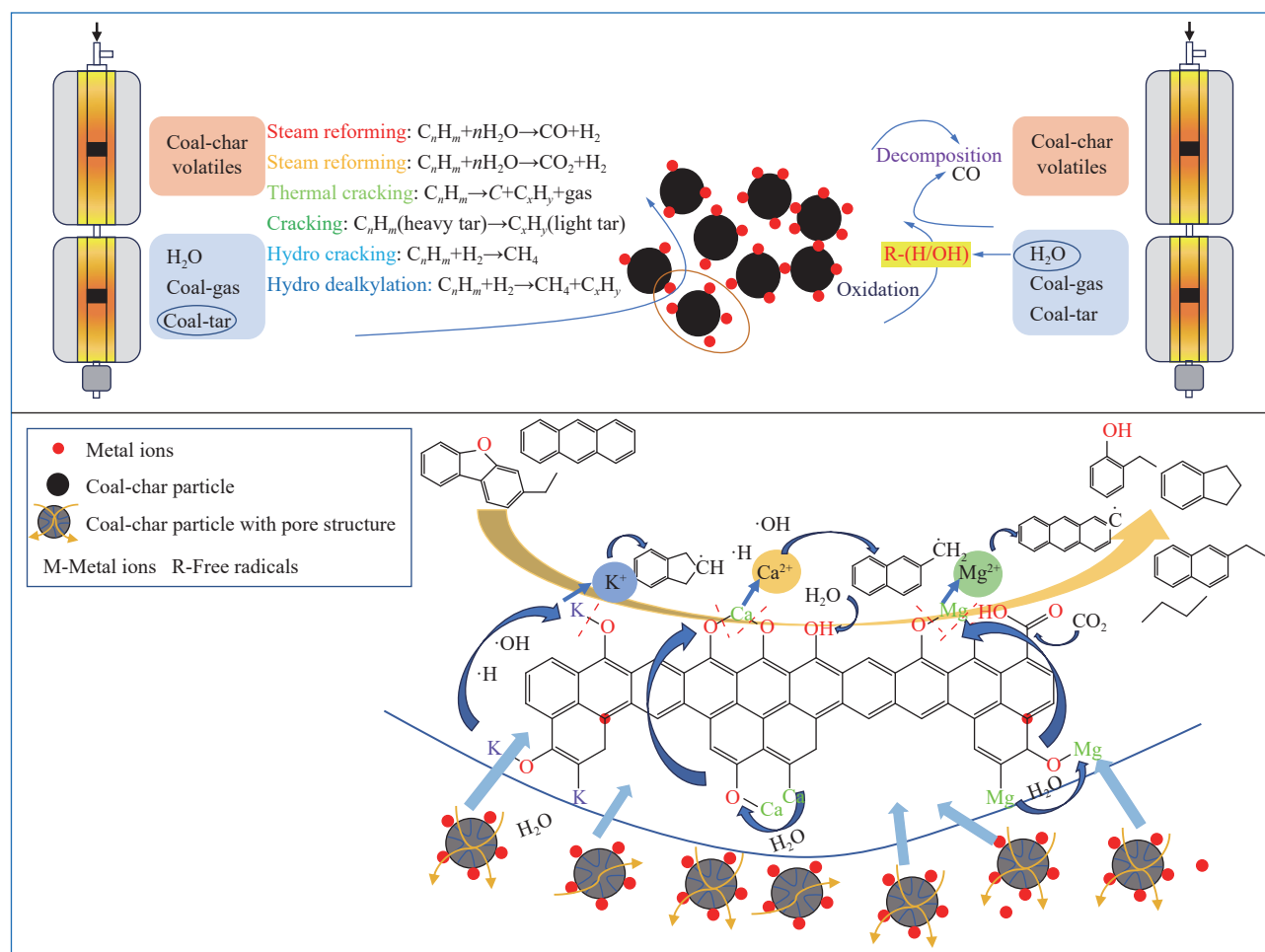
Table 3 Catalytic effects of carbon-based catalysts on coal and pyrolytic volatiles

催化剂	制备方式	催化作用	文献
改性活性炭	HCl处理活性炭(AC) 水蒸气和KOH对商业活性炭活化改性	轻质焦油质量分数与活性炭介孔表面积呈良好的线性关系, AC中的矿物有利于焦油的改质。改性AC提高了轻油和萘油的质量分数, 降低沥青质量分数, 对苯和萘(可达50.3%)表现出良好的选择性	[50]
多孔炭材料	生物质焦与煤混合热解并炭化后的炭材料及水蒸气活化后的炭材料	生物质焦影响炭材料的催化作用。未活化的炭材料有利于提高沸点低于170 $^{\circ}\text{C}$ 的轻油的收率; 活化后的炭材料由于炭结构缺陷增加, 比未活化的炭材料更有利于沥青的裂解, 也更容易形成积炭	[54]
煤半焦	煤快速热解产物	在上部行床和下部移动床组成的集成反应器中, 保证焦油产率的前提下, 半焦可使轻质焦油质量分数提高至69.0%。半焦对挥发物的催化提质可通过温度和半焦床层厚度控制	[51, 58]
稻草半焦	快速热解及慢速热解制备	热解方式影响AAEMs和含O官能团在半焦表面的分布, 快速热解制备的半焦的催化裂解效果较好, 焦油中溶于正己烷轻质组分可增加30.3%, 促进部分多环芳烃裂解及单环芳烃和单环酚的生成	[53]
废红油衍生炭材料	废红油加热、过滤, 过滤后的固体热解	红油衍生炭材料对煤热解挥发物的催化活性高于半焦及活性炭, 其较高的比表面积、较多的缺陷和含硫官能团促进了重质焦油向轻质焦油的转化	[55]
煤半焦	不同热解终温和时间下制备的半焦	热解终温和时间影响半焦表面的官能团, 半焦表面的OH、C-N和C-O-C官能团是影响挥发物催化裂解的主要因素, 其有助于沥青的裂解	[48]
煤半焦活性炭	煤热解产物半焦 商业椰壳活性炭	活性炭对挥发物的催化效果强于半焦, 焦油中的重质组分(沥青)转化为轻质焦油和气体, 轻质焦油质量分数可增加30.4%, 催化剂的矿物质、高比表面积和缺陷结构是促进焦油提质的主要因素	[59]
半焦	生物质、褐煤、烟煤、无烟煤和石墨热解	半焦的表面积与其催化性能没有直接的相关性。低阶煤炭材料的半焦含有丰富的官能团和高度无序的碳结构, 半焦结构变化对焦油产量和焦油成分产生了巨大影响	[60]
金属改性半焦	浸渍法(ZnCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl_2)	金属改性炭基催化剂表面酸性位点较多, 对挥发物的提质效果优于炭基催化剂, 其活性顺序为: $\text{Co-char} > \text{Ni-char} > \text{Cu-char} > \text{Zn-char}$ 。Ni-char作用下, 轻质焦油质量分数可分别提高32.7%, 焦油中N、S质量分数可分别降低45.6%和43.5%	[6]

图 6 挥发物在含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 炭基催化剂上的反应过程^[55]Fig.6 Reaction process of volatiles on a carbon-based catalyst containing $-\text{SO}_3\text{H}$ ^[55]

等金属阳离子在挥发物中起着交联点的作用, 金属阳离子与挥发物之间的连接键反复形成和断裂^[57]。

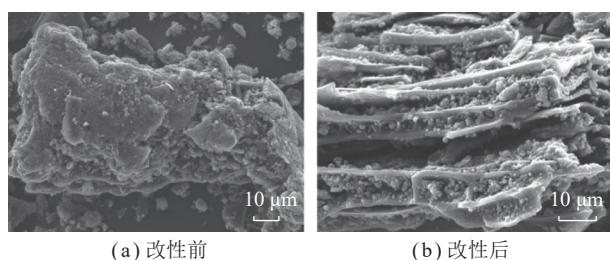
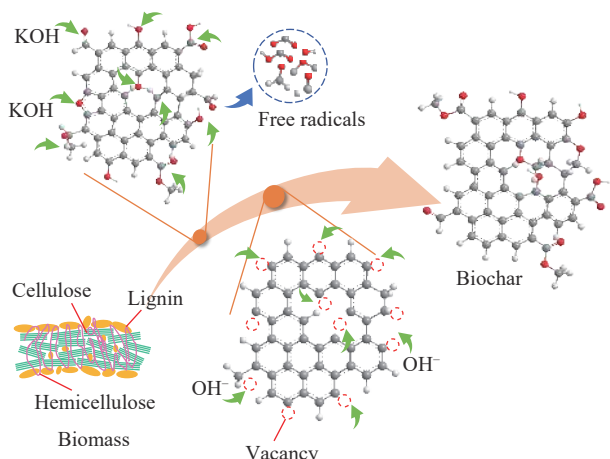
总之, 催化剂对煤及煤热解挥发物的催化活性及焦油提质效果的行为可以通过轻质焦油和沥青组分的质量分数变化进行评价, 轻质焦油质量分数越高及沥青质量分数越低, 催化剂对焦油的提质效果越好。综合国内外研究结果, 相比煤单独热解及惰性催化剂 SiO_2 催化热解下的空白实验, 轻质焦油质量分数普遍可增加 10.0%~50.0%, 沥青质量分数普遍可降低 10.0%~60.0%。金属、金属氧化物、天然矿物质、分子筛和炭基催化剂对焦油的催化提质作用和作用机制各具优势, 且与其物理化学性质密切相关。AAEMs 是煤及热解挥发物的有效交联点, 可与含氧官能团结

图7 炭基催化剂对挥发物的催化作用机理示意^[57]Fig.7 Schematic diagram of catalysis mechanism of carbon-based catalyst for volatiles^[57]

合生成 C—O—AAEM 和 COO—AAEM, 连接键在热解过程中反复断裂和生成, 从而提高焦油品质^[12-13]。过渡金属在催化热解过程中表现出良好的催化加氢性能, 这些金属元素电子结构中只含 1 个 d 电子的空轨道, d 电子可与 H₂ 中的 s 电子配对, 发生化学吸附生成氢自由基, 并提高氢自由基对煤或挥发物裂解产生的活性烃碎片的供给速率, 促进焦油中高附加值化合物的生成^[61-62]。金属氧化物尤其是 CaO、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的金属原子、晶格氧及晶格氧脱氧形成的氧空位对催化煤及热解挥发物发挥了重要作用, 其可破坏挥发物中大分子化合物的骨架和侧链, 促进小分子化合物的形成^[14, 17, 20]。天然矿物质的催化作用与金属及金属活性组分密切相关。分子筛的催化作用主要与酸性位点相关, 分子筛中的酸性位点 (Lewis 和 Brønsted) 有助于促进挥发物中 C—C、C—O 和 C—OH 键的断裂和 BTEXN 的产率的提高^[29, 35, 40, 63-64]。炭基催化剂的催化作用则与炭结构、表面基团、AAEMs 等因素相关, 可通过促进重质焦油的裂解和小分子气体的活化供氢使重质焦油向轻质焦油转化^[52-53, 57]。

相比其它催化剂, 分子筛和炭基催化剂更易通过

改变物理化学性质调变其催化性能, 尤其是炭基催化剂。通过水热处理、酸处理、调变 SiO₂/Al₂O₃ 比例、金属的负载方式及负载量均可改变分子筛的催化活性, 有效提质焦油^[29-32, 35-36, 38-43]。炭基催化剂通过改变原料 (生物质、煤和固体废弃物) 可有效调变其炭结构类型, 通常物质的等级越低其热解后所制备的炭材料缺陷越多^[8, 48, 60]; 通过改变原料的热解条件 (热解温度、热解时间、升温速率) 可调变炭基催化剂的孔结构和表面官能团^[53]; 通过改变活化方式 (物理活化: H₂O、CO₂ 和 H₂O/CO₂; 化学活化: KOH、K₂CO₃、KHCO₃、CH₃COOK、ZnCl₂、H₃PO₄ 和 NaOH) 可有效调变其孔结构 (图 8)、表面基团和 AAEMs 的分布^[52, 65-68]。如图 9 所示, 通过 KOH 活化的炭基催化剂表面的含氧基团明显增加^[69]; 通过 NH₃ 和 H₂SO₄ 等表面改性炭基催化剂可有效调变其表面的含 N 和含 S 基团^[70-71]; 通过浸渍法和离子交换法负载金属可有效调变炭基催化剂表面的金属分布及价态^[8, 72]。此外, 通过过渡金属和金属氧化物改性可有效调变炭基催化剂的酸碱性, 通常过渡金属会增加炭基催化剂的

图8 水蒸气改性前后炭基催化剂形貌 SEM 图^[67]Fig.8 SEM images of carbon-based catalyst before and after steam modification^[67]图9 KOH 对炭基催化剂的化学活化机理^[69]Fig.9 Chemical activation mechanism of carbon-based catalysts by KOH^[69]

Lewis 酸性位点, CaO 和 MgO 会增加碱性位点^[73-74]。

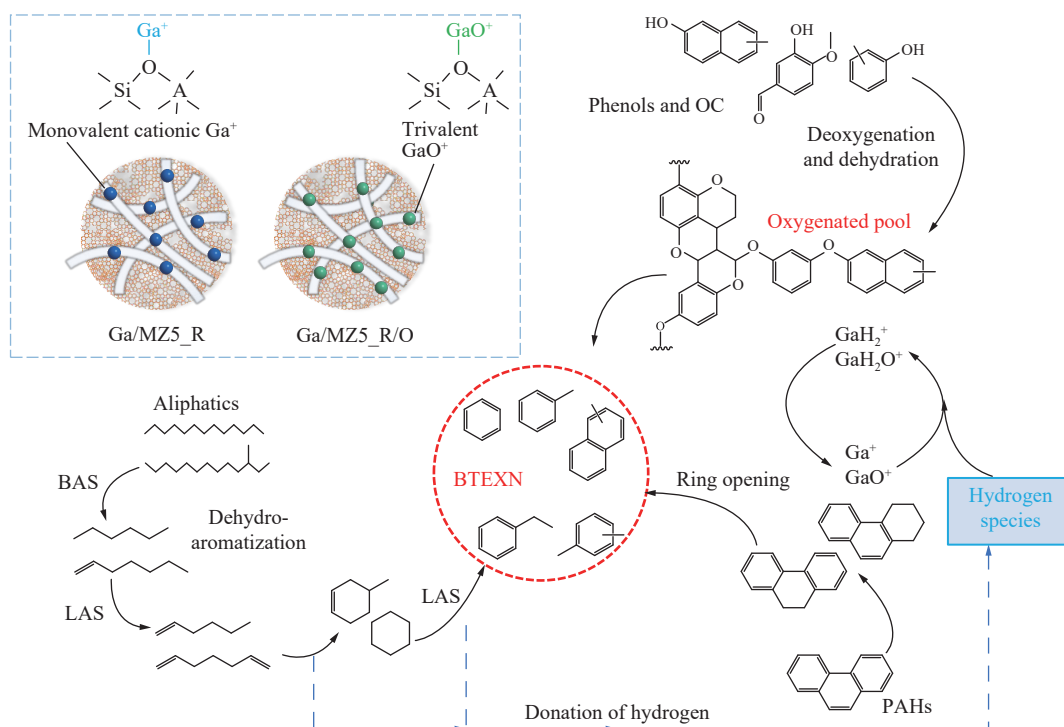
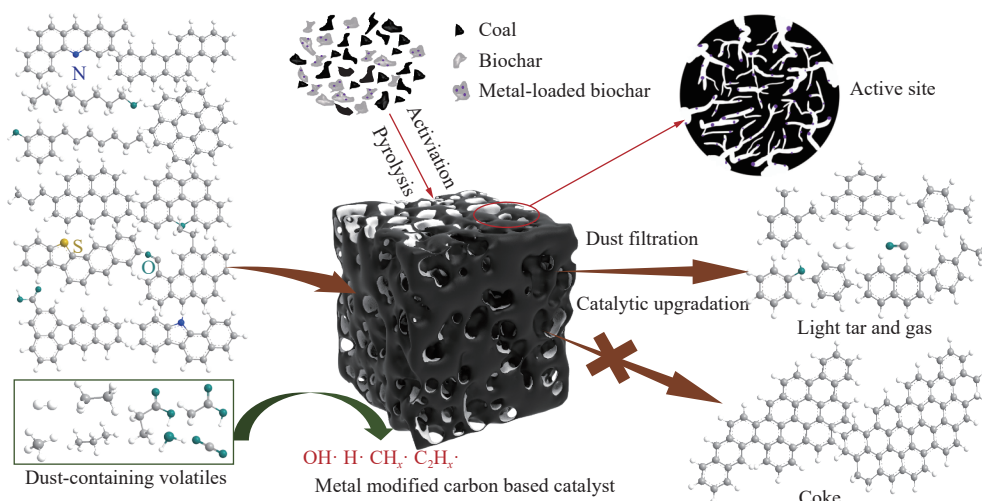
然而, 不同种类催化剂对焦油的催化提质仍面临许多问题。天然矿物质和金属氧化物催化剂需要解决轻质焦油产率低及催化提质效果差的问题, 而金属、分子筛、活性炭催化剂催化裂解活性强, 挥发物极易在表面过度裂解导致焦油产率显著降低且易形成积炭覆盖活性位点造成催化剂积炭失活, 特别是微孔为主的催化剂, 如微孔分子筛、活性炭不利于大分子焦油的传质, 积炭失活更为显著^[41-42, 75]。因此, 焦油、轻质焦油产率低及催化剂积炭失活是焦油催化提质过程中亟需解决的关键问题。

2 供氢体系下催化剂对焦油产率及品质的有效调控

煤热解是一个富炭缺氢的过程, 挥发物裂解自由基碎片缺乏富氢小分子自由基稳定是导致焦油产率低及焦油品质差的主要原因。挥发物自身存在 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 等富氢小分子, 通过催化剂有效活化为挥发物尤其是重质组分裂解碎片原位供氢是提高焦油产率改善焦油品质的有效途径^[76]。从催化剂自身构筑出发, 利用具有加氢作用的金属尤其是过渡金属

改性催化剂活化热解体系中的内部小分子氢供体, 是提高焦油产率和改善焦油品质较为普遍的方式。研究发现, Co、Mo 和 Ni 改性 HZSM-5 影响了褐煤热解挥发物提质过程中的脱氧和氢转移途径, CH_4 和 H_2 可在金属活性位点活化为 $H\cdot$ 和 $CH_x\cdot$ 等富氢自由基, 稳定大分子芳香烃裂解碎片, 有效增加焦油中 BTEXN 的产率^[30, 37]。金属改性分子筛 (Zn、Mo、Ni、Fe 和 Ga 等) 对促进涉及氢物种的反应 (例如脱氢/加氢脱氧反应) 具有较高活性。金属组分促进了热解体系内的氢转移过程, 链烃脱氢形成的氢可以稳定煤初始热解阶段产生的自由基碎片。此外, 金属组分还可以有效地促进酚类化合物加氢脱氧为芳香烃, 抑制大分子化合物的聚合反应, 有效利用热解体系中的富氢小分子并提质焦油^[31-32]。如图 10 所示, 以 Ga 改性的 ZSM-5 为例, Ga 可有效活化烷烃和小分子富氢气体中的 C—H 键对热解体系有效供氢, 促进了挥发物的脱氧和氢转移反应, 从而提高了轻质焦油产率^[32]。通过 Zr 和过渡金属 (Ni、Fe 和 Co) 改性高岭石可促进氢在挥发物中的重新分布, 从而提高焦油质量^[77]。— CH_x —桥键、氢化芳烃和侧链中的氢原子首先在金属位点上吸附及活化, 然后立即与挥发物中生成的自由基碎片反应形成轻焦质焦油, 轻质焦油、轻油和酚油的质量分数最高分别可达 77.0%、75.0% 和 55.6%。金属改性催化剂虽可有效活化富氢小分子供氢, 但存在对挥发物裂解能力过强, 裂解速率与供氢速率不能有效匹配的问题。通过设计多级孔和金属有效匹配耦合的炭基催化剂在一定程度上可解决此问题 (图 11), 过渡金属 (Fe 和 Ni) 及其氧化物尤其是零价过渡金属将挥发物中富氢小分子化合物活化为 $H\cdot$ 、 $OH\cdot$ 、 $CH_x\cdot$ 和 $C_2H_x\cdot$ 自由基, 而多级孔促进挥发物裂解碎片尤其是大分子化合物裂解碎片的扩散与传质, 提高了富氢自由基与裂解碎片的结合机率, 对苯, 萘, 联苯和蒽表现出较好的选择性^[8]。SUN 等^[78]同样证明催化剂多级孔和金属活性位点的组合效应可实现挥发物裂解速率和供氢速率的有效匹配耦合, 改善焦油品质。

通过催化剂内部活化富氢小分子气体供氢有利于提高轻质焦油产率, 但由于内部氢供体数量有限和裂解速率与供氢速率的匹配不足问题导致焦油产率不易提高。因此, 在催化剂的作用下, 引入外部固体或气体氢供体可解决上述问题并提高焦油和轻质焦油产率。与煤相比, 生物质 H/C 的摩尔比更高, 生物质热解释放的 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 富氢自由基可稳定煤热解挥发物中的自由基碎片, 促进焦油和轻质焦油的生成^[79-80]。以铁矿石为催化剂, 玉米秸秆和煤共热解表现出积极的协同作用, 焦油产率高于计算值^[81]。HZ-

图 10 挥发物在 Ga 改性的 ZSM-5 催化剂上的反应路径^[32]Fig.10 Reaction pathways of volatiles on Ga modified ZSM-5 catalyst^[32]图 11 金属改性炭基催化剂对挥发物的催化机理^[8]Fig.11 Catalytic mechanism of metal modified carbon-based catalyst for volatiles^[8]

SM-5 及 Ga 和 Mo 改性的 HZSM-5 作用下, 含氢量高的塑料制品在煤热解过程中也可作为供氢体, 促进焦油中轻芳烃的形成^[82]。废轮胎热解挥发物中的富氢自由基可在一定程度上抑制煤热解挥发物的交联和缩聚反应, 提高焦油产率和焦油质量, 降低焦油的平均分子量^[83]。除固体氢供体外, 气体氢供合体对增加焦油和轻质焦油的产率作用显著。H₂O(g) 气氛下, Ni/Al₂O₃ 可将水蒸气活化为 H· 和 OH· 对热解挥发物供氢, 增加焦油和轻质焦油的产率, 焦油的平均分子量可从 353 amu 减少到 253 amu^[84]。热解气、

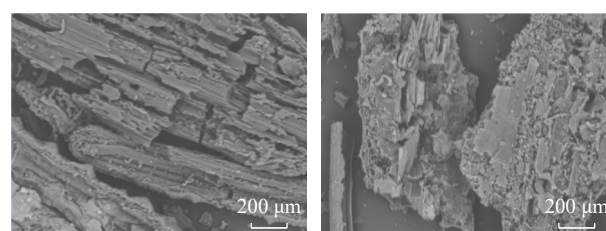
CO/H₂、CO₂/H₂ 和 CO₂/CH₄ 气氛下, Ni/MgO 可活化这些小分子气体并促进小分子气体之间的重整供氢, 从而促进焦油产率的提高^[85]。CH₄/H₂ 气氛下, Mo/HZSM-5 可活化 CH₄ 为 H· 和 CH_x· 供氢, CH₄ 气氛下焦油收率为 21.5%(daf), 明显高于 N₂ 气氛下的 14.6% 和 H₂ 气氛下的 15.3%。CH₄ 和 H₂O(g) 气氛下, Ni/AC 不仅可催化重质焦油裂解, 还可催化 CH₄ 和 H₂O 重整产生小分子自由基, 并稳定焦油裂解产生的自由基, 避免焦油过度裂解, 显著提高焦油和轻质焦油产率, 另外利用 D₂D₆ 或 D₂O 作为同位素示踪剂

验证了此过程^[73]。CH₄ 和 CO₂ 气氛下, Ni/Al₂O₃ 和 Ni/AC 可促进 CH₄ 和 CO₂ 重整产生 H· 和 CH_x· 供氢, 提高焦油和轻质焦油产率, 降低焦油的平均分子量(从 279 amu 降低到 160 amu)^[86-87]。相比 N₂ 气氛, 模拟热解气 (H₂、CH₄、CO 和 CO₂) 气氛下, Ni-Mo/HZSM-5 催化剂可使轻质焦油质量分数提 15.6%^[88]。

3 催化剂表面积炭行为及积炭的有效抑制

焦油提质是一个复杂的物理化学过程, 涉及扩散、吸附、脱附、催化反应等一系列步骤, 催化反应主要为非均相过程, 几乎全部发生在催化剂的界面、表面和催化剂的内部结构中^[89]。非均相催化中积炭的形成是不可避免的, 积炭主要沉积在催化剂载体外表面、金属颗粒表面和金属-载体界面上(图 12、13), 积炭易堵塞催化剂的孔结构尤其是微孔结构并覆盖表面的活性位点造成催化剂失活^[9, 53, 75]。积炭主要分为无定形炭和石墨炭, 通常石墨化程度低的无定形炭在焦油的催化提质过程中较为常见, 石墨炭呈高度石墨化, 通常以炭纳米纤维、炭纳米管或炭网络存在^[90-91]。积炭主要是位于孔隙中和外表面的 2 种具有芳香性和脂肪性炭质物质^[9]。外表面的积炭为沸点低于 200 °C 的饱和脂肪烃, 孔隙中沉积的焦炭主要为沸点范围为 350~650 °C 大分子结构的芳香烃^[92]。通过催化剂积炭的燃烧特性分析可对积炭进行分类, 420 °C 以下可以消耗的炭归属为活性炭, 430~460 °C 消耗的炭归属为中性碳, 470 °C 以上消耗的炭峰归属为惰性碳, 惰性碳是高度芳香和石墨化的炭聚合物^[93]。另有研究将热重分析 250~450、450~600 和 600~750 °C 的失重峰分别对应归为“软炭”、“硬炭”和“石墨”^[94]。催化剂表面的积炭行为复杂, 积炭形成与挥发物组成密切相关, 脂肪烃、含氧化合物和多环芳烃在催化剂的作用下转化成轻质芳烃的同时也极易转化为积炭^[30, 33]。催化剂类型不同, 催化剂表面的积炭行为也不相同。催化剂特性(载体类型、酸碱特性、金属的存在及其分散程度和孔结构等)决定积炭的化学组成、性质和其在催化剂表面的位置^[75, 95]。分子筛和活性炭等典型的微孔材料催化剂, 平均孔径较小, 严重限制了反应物和产物在通道中的传质, 挥发物易缩聚形成积炭堵塞狭窄的孔隙, 催化剂的外表面主要以脂肪烃和含氧化合物积炭为主, 孔结构尤其是微孔内主要以石墨化程度较高的芳香炭为主^[9, 36, 54]。酸性金属氧化物(γ-Al₂O₃ 等)、分子筛(ZSM-5 等)等固体酸催化剂的酸性位点会加剧挥发物的芳构化和缩聚反应, 积炭首先在强 Brønsted 酸性位点和外表面酸性位点上生成, 随着反应进行酸性位点减少, 积炭生成

速率减慢^[29, 65, 96-97]。固体酸催化剂上的积炭量相对较大, 且以无定型炭和石墨炭为主^[9]。固体酸催化剂促进挥发物裂解反应形成积炭, 而固体碱催化剂 CaO、MgO 及碱性炭基催化剂等易促进挥发物脱氧反应(C=O、C—O 和—COOH), 抑制大分子含氧的交联反应, 抑制积炭形成, 降低积炭量^[74, 98]。此外, AAEMs 和过渡金属(Co、Mo 和 Ni 等)等组分会增加催化剂对挥发物的催化活性, 但在一定程度上也会促进积炭形成并沉积在金属表面, 金属表面积炭主要以无定形炭组成的包封积炭和由碳纳米棒或纳米管组成的丝状积炭为主, 金属的存在会减少积炭中的含氧化合物^[30, 53, 75, 90]。



(a) 实验前

(b) 实验后

图 12 实验前后炭基催化剂的 SEM 图^[53]

Fig. 12 SEM images of carbon-based catalyst before and after the experiment^[53]

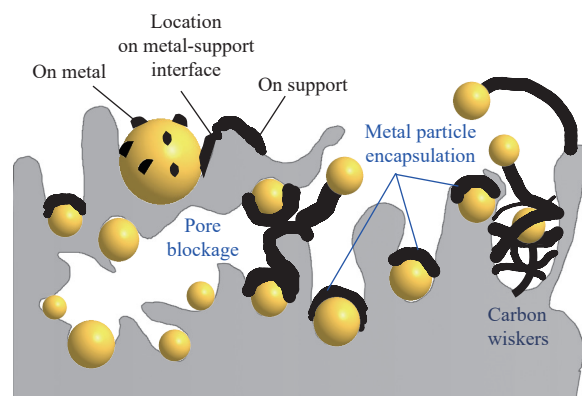


图 13 催化剂表面的积炭分布^[75]

Fig. 13 Distribution of coke on the surface of catalyst^[75]

焦油催化提质过程中催化剂的积炭失活问题难以避免, 通过调控催化剂的物理化学性质和挥发物的组成来抑制积炭是解决该问题的关键。多级孔或介孔催化剂的构筑有助于提质焦油并抑制积炭, 微孔有助于提高催化剂的吸附性能, 而介孔可有效降低挥发物的扩散阻力, 增强大分子芳香烃化合物的传质, 提高活性位点的可及性, 促进多环芳香烃的裂解, 提高催化剂的使用寿命^[36, 50, 99-101]。已有研究证明用于焦油催化提质的多级孔炭材料和由炭骨架网络构成的三维多孔炭材料的表面炭产率明显低于微孔活性炭^[8, 54]。此外, 在多级孔和金属活性位点的协同作用

下,挥发物的裂解速率和小分子的活化供氢速率相对平衡,因此催化剂表面的积炭可得到有效抑制^[8]。

通过调变催化剂的酸/碱性同样可提质焦油并抑制积炭。双金属或多金属改性催化剂有助于调变催化剂酸性抑制积炭。Ni-Ce 双金属改性半焦具有更多 Lewis 酸性位点,在 Ni 改性半焦中引入 Ce 有利于镍的分散,提高了催化剂抗积炭性能^[45]。Ni-Ce 双金属改性的 Y 形分子筛中 Ce 物种的添加促使催化剂 Brønsted/Lewis 酸性位比例适宜,从而有效抑制积炭^[101]。M-Co(M=Mo、Ni)^[102]和 Ga-Sn 改性的 HZSM-5^[103]在挥发物的催化提质过程中增加了 Lewis 酸性位点的数量,可有效抑制积炭,Ga-Sn 改性的 HZSM-5 在 3 次循环实验后,BTEXN 的产率仍保持在 22.0 mg/g 以上^[103]。YANG 等^[104]通过调节镁铝水滑石(Mg_xAl-LDHs)中 Mg/Al 的比例,合成了一系列酸碱性质可调的镁铝复合氧化物催化剂(Mg_xAl-LDOs),用于煤热解挥发物提质的结果表明,酸碱双功能的 Mg_xAl-LDOs 既促进了重质焦油的裂解(酸性位点),又提高了催化剂的抗积炭性能(碱性位点)。碱金属 Ca 掺入制备的 HZSM-5,降低了酸性位点的数量,抑制了积炭的生成^[105]。碱性 CaO 和酸性 HZSM-5 耦合可抑制积炭,挥发物在 CaO 上的预裂解和预脱氧作用降低了 HZSM-5 分子筛酸性位点上大分子缩聚反应的可能性,从而降低了分子筛的积炭^[106]。由此可见,酸碱双功能催化剂的开发可能是提高焦油质量、抑制积炭的有效策略。

通过调控催化剂的物理化学性质可有效抑制积炭,但煤热解体系是个富炭缺氢的过程,挥发物中的自由基碎片在没有氢自由基稳定的情况下仍可转化为积炭^[107]。因此,在催化剂作用的基础上,通过 H₂O、CH₄、C₂H₆ 和 CH₃OH 等富氢小分子调控挥发物的组成可有效抑制积炭。在 Ce、Zr 和 Al 改性的 Fe₂O₃^[108]、Ni-Ce/Al₂O₃^[109]、Ce-Mn/Fe₂O₃^[110]和 Ni/Al₂O₃^[84]作用下引入水蒸气,水蒸气可分解为 H·和 OH·稳定挥发物裂解碎片中的自由基,减小焦油的平均分子量有并有效抑制积炭。CH₃OH 在 ZSM-5 分子筛^[96]和改性高岭石^[111]作用下可分解为 H·和 CH₃·,减少多环芳烃的生成,抑制积炭。此外,Ni/AC 能有效活化 C₂H₆ 和 H₂O,生成的 H·和 CH_x·与焦油裂解产生的自由基结合,产生抑制积炭的作用^[73]。

4 结 语

(1) 金属、金属氧化物、天然矿物质、分子筛和炭基催化剂可促进煤及热解挥发物中 C—C、C—H、

C=C、—OH、C=O、C—O 和 —COOH 等化学键的断裂及稳定,有效催化裂解沥青等重质焦油,增加 BTEXN 和 PCX 等高附加值轻质焦油的产率。各类催化剂的物理化学性质不同,其对化学键的断裂能力及焦油的提质效果不同。相比其他催化剂,分子筛和炭基催化剂更易通过改变物理化学性质调变其催化性能。然而,焦油、轻质焦油产率低及催化剂积炭失活是焦油催化提质过程中亟需解决的关键问题。

(2) 利用金属尤其是过渡金属改性催化剂活化热解体系中的内部小分子氢供体和外部固体/气体氢供体对重组分裂解碎片原位供氢可实现焦油产率的提高及焦油品质的改善,有望解决催化过程中存在的焦油产率低及提质效果差的问题。

(3) 焦油催化提质过程中催化剂的积炭失活问题难以避免,从催化剂本身设计及热解反应体系出发,通过多级孔与金属活性位点的组合效应促进挥发物的传质及提高活性位点的可及性;双金属改性催化剂调整强酸和弱酸性位点的比例;酸碱双功能催化剂的开发;H₂O、CH₄、C₂H₆ 和 CH₃OH 等富氢小分子调控挥发物组成,有望抑制催化剂表面积炭的生成,延长催化剂的使用寿命,实现热解系统的长周期稳定运行。

参考文献(References):

- [1] REN Xueyu, FENG Xiaobo, CAO Jingpei, et al. Catalytic conversion of coal and biomass volatiles: A Review[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(9): 10307–10363.
- [2] SARDI Bambang, UNO Irianto, PASILA Felix, et al. Low rank coal for fuel production via microwave-assisted pyrolysis: A review[J]. *Fire Phys Chem*, 2023, 3(2): 106–120.
- [3] 王倩,李挺,刘倩,等.低阶煤热解含尘焦油气品质调控及除尘分析[J].*煤炭学报*,2023,48(9):3542–3553.
WANG Qian, LI Ting, LIU Qian, et al. Quality control and dust removal analysis of dust-containing gaseous tar from low rank coal pyrolysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(9): 3542–3553.
- [4] XUE Fengfeng, LI Dong, GUO Yuting, et al. Technical progress and the prospect of low-rank coal pyrolysis in China[J]. *Energy Technology*, 2017, 5(11): 1897–1907.
- [5] BENDER Trandon A, DABROWSKI Jennifer A, GAGNÉ Michel R. Homogeneous catalysis for the production of low-volume, high-value chemicals from biomass[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(5): 35–46.
- [6] HAN Jiangze, WANG Xingdong, YUE Junrong, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 122: 98–106.
- [7] ZHOU Qiaoqiao, LIU Qingya, SHI Lei, et al. Behaviors of coking and radicals during reaction of volatiles generated from fixed-bed pyrolysis of a lignite and a subbituminous coal[J]. *Fuel Processing*

- Technology, 2017, 161: 304–310.
- [8] WANG Qian, LI Ting, LIU Qian, et al. Three-dimensional porous carbon materials as catalysts for upgrading coal pyrolysis volatiles to boost light tar[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130221.
- [9] REN Xueyu, CAO Jingpei, ZHAO Shixuan, et al. Insights into coke location of catalyst deactivation during in-situ catalytic reforming of lignite pyrolysis volatiles over cobalt-modified zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 613: 118018.
- [10] YAN Lunjing, BAI Yonghui, KONG Xiaojun, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 122: 169–174.
- [11] LIANG Litong, HUANG Wei, GAO Fuxing, et al. Mild catalytic depolymerization of low rank coals: A novel way to increase tar yield[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2493–2503.
- [12] YAO Qiuxiang, MA Mingming, LIU Yongqi, et al. Pyrolysis characteristics of metal ion-exchanged Shendong coal and its char gasification performance[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 155: 105087.
- [13] HE Renze, DENG Jin, DENG Xiaoling, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals of inherent minerals on Fe-catalyzed coal pyrolysis[J]. *Energy*, 2022, 238: 121985.
- [14] WANG Yulong, ZHAO Ruifang, ZHANG Chun, et al. The investigation of reducing PAHs emission from coal pyrolysis by gaseous catalytic cracking[J]. *Scientific World Journal*, 2014, 2014: 528413.
- [15] LIU Quanrun, HU Haoquan, ZHOU Qiang, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 713–718.
- [16] MENG Fanyu, GUPTA Sushil, YU Jianglong, et al. Effects of kaolinite addition on the thermoplastic behaviour of coking coal during low temperature pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 502–510.
- [17] SONG Qiang, ZHAO Hongyu, MA Qingxiang, et al. Catalytic upgrading of coal volatiles with Fe_2O_3 and hematite by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Fuel*, 2022, 313: 122667.
- [18] WU Daohong, ZHANG Shunli, ZHENG Qianqian, et al. The influence of CaO on the pyrolysis behavior and kinetic characteristics of low rank coal[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 2039–2046.
- [19] ZHU Tingyu, ZHANG Shouyu, HUANG Jiejie, et al. Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 64(1): 271–284.
- [20] WANG Dechao, JIN Lijun, LI Yang, et al. Effect of reducibility of transition metal oxides on in-situ oxidative catalytic cracking of tar[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 197: 111871.
- [21] CHENG Xiaohan, HE Xuanming, CHEN Cheng, et al. Influence of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalysts on the pyrolysis products of low-rank coal[J]. *Energy Technology*, 2015, 3(10): 1068–1071.
- [22] LI Yi, AMIN Muhammad Nadeem, LU Xingmei, et al. Pyrolysis and catalytic upgrading of low-rank coal using a $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 155: 194–200.
- [23] ROETS Leon, BUNT John R, NEOMAGUS Hein W J P, et al. The effect of added minerals on the pyrolysis products derived from a vitrinite-rich demineralised South African coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121: 41–49.
- [24] ZHAO Hongyu, LI Yuhuan, SONG Qiang, et al. Effects of iron ores on the pyrolysis characteristics of a low-rank bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(5): 3831–3839.
- [25] SONG Qiang, ZHAO Hongyu, CHANG Shengqiang, et al. Study on the catalytic pyrolysis of coal volatiles over hematite for the production of light tar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 151: 104927.
- [26] HE Lu, HUI Helong, LI Songgeng, et al. Production of light aromatic hydrocarbons by catalytic cracking of coal pyrolysis vapors over natural iron ores[J]. *Fuel*, 2018, 216: 227–232.
- [27] HE Lu, LI Songgeng, LIN Weigang. Catalytic cracking of pyrolytic vapors of low-rank coal over limonite ore[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(9): 6984–6990.
- [28] HOU Yujie, BAI Zongqing, LU Hao, et al. In-situ catalytic upgrading of Hami coal pyrolysis volatiles over acid-modified kaolin[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125660.
- [29] REN Xueyu, CAO Jingpei, ZHAO Xiaoyan, et al. Catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics over ZSM-5: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio effects and mechanism insights[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 139: 22–30.
- [30] LIU Tianlong, CAO Jingpei, ZHAO Xiaoyan, et al. In situ upgrading of Shengli lignite pyrolysis vapors over metal-loaded HZSM-5 catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 160: 19–26.
- [31] ZHANG Zhuangzhuang, CHANG Hui, GAO Ting, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles over metal-loaded HZSM-5 catalysts in a fluidized bed reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 139: 31–39.
- [32] BI Chenyao, ZHANG Zhuangzhuang, HAN Daizong, et al. Effective regulation of Ga active species in mesoporous ZSM-5 for catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124105.
- [33] WANG Linyang, YAO Qiuxiang, LIU Yongqi, et al. Modeling the catalytic conversion of anthracene oil fraction to light aromatics over mesoporous HZSM-5[J]. *Fuel*, 2022, 319: 123825.
- [34] LIU Yongqi, YAO Qiuxiang, SUN Ming, et al. Catalytic fast pyrolysis of coal tar asphaltene over zeolite catalysts to produce high-grade coal tar: An analytical Py-GC/MS study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105127.
- [35] LI Qing, FENG Xiuyan, WANG Xiao, et al. Pyrolysis of Yulin coal over ZSM-22 supported catalysts for upgrading coal tar in fixed bed reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 390–396.
- [36] LÜ Peng, YAN Lunjing, LIU Yan, et al. Catalytic conversion of coal pyrolysis vapors to light aromatics over hierarchical Y-type zeolites[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(4): 1354–1363.
- [37] REN Xueyu, CAO Jingpei, ZHAO Xiaoyan, et al. Increasing light aromatic products during upgrading of lignite pyrolysis vapor over Co-modified HZSM-5[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 130: 190–197.
- [38] HE Yuanyuan, YAN Lunjing, LIU Yujie, et al. Effect of

- SiO₂/Al₂O₃ ratios of HZSM-5 zeolites on the formation of light aromatics during lignite pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 188: 70–78.
- [39] ZHAO Jingping, CAO Jingpei, WEI Fu, et al. Sulfation-acidified HZSM-5 catalyst for in-situ catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics[J]. *Fuel*, 2019, 255: 115784.
- [40] YAN Lunjing, LIU Yujie, LÜ Peng, et al. Effect of Brønsted acid of Y zeolite on light arene formation during catalytic upgrading of coal pyrolysis gaseous tar[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2247–2254.
- [41] WEI Baoyong, JIN Lijun, WANG Dechao, et al. Effect of different acid-leached USY zeolites on in-situ catalytic upgrading of lignite tar[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117089.
- [42] WEI Baoyong, JIN Lijun, WANG Dechao, et al. Catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles over modified HY zeolites[J]. *Fuel*, 2020, 259: 116234.
- [43] YANG Zhen, CAO Jingpei, ZHU Chen, et al. In situ reforming of lignite pyrolysis volatiles for enriching light aromatics over Ga substituted HZSM-5[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 248: 117235.
- [44] AMIN Muhammad Nadeem, LI Yi, RAZZAQ Rauf, et al. Pyrolysis of low rank coal by nickel based zeolite catalysts in the two-staged bed reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 118: 54–62.
- [45] HAN Jiangze, LIU Xiaoxing, YUE Junrong, et al. Catalytic upgrading of in situ coal pyrolysis tar over Ni-char catalyst with different additives[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8): 4934–4941.
- [46] WANG Duo, YUAN Wenqiao, JI Wei. Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(5): 1656–1663.
- [47] ZHANG Lixin, MATSUHARA Toru, KUDO Shinji, et al. Rapid pyrolysis of brown coal in a drop-tube reactor with co-feeding of char as a promoter of in situ tar reforming[J]. *Fuel*, 2013, 112: 681–686.
- [48] LEI Zhang, HAO Shu, YANG Jia, et al. Study on solid waste pyrolysis coke catalyst for catalytic cracking of coal tar[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19280–19290.
- [49] 张俊杰, 王光永, 徐绍平, 等. 新生半焦对神木烟煤快速热解焦油的改质作用[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(S1): 499–505.
- ZHANG Junjie, WANG Guangyong, XU Shaoping, et al. Upgrading of coal tar from fast pyrolysis of Shenmu bituminous coal by nascent char[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(S1): 499–505.
- [50] XIA Mingjin, ZHU Jialong, WEI Baoyong, et al. Catalytic upgrading of ex-situ heavy coal tar over modified activated carbon[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122912.
- [51] CHEN Zhaohui, WANG Demin, LI Changming, et al. A tandem pyrolysis-upgrading strategy in an integrated reactor to improve the quality of coal tar[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 220: 113065.
- [52] YANG Haiping, CHEN Zhiqun, CHEN Wei, et al. Role of porous structure and active O-containing groups of activated biochar catalyst during biomass catalytic pyrolysis[J]. *Energy*, 2020, 210: 118646.
- [53] FU Daqing, LI Xiaohong, LI Wenying, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis products over bio-char[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 176: 240–248.
- [54] WANG Meijun, WANG Qian, LI Ting, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles by porous carbon materials derived from the blend of biochar and coal[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(5): 3800–3808.
- [55] WANG Deliang, CHEN Zhaohui, ZHOU Zhimao, et al. Catalytic upgrading of volatiles from coal pyrolysis over sulfated carbon-based catalysts derived from waste red oil[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 189: 98–109.
- [56] CHEN Wei, FANG Yang, LI Kaixu, et al. Bamboo wastes catalytic pyrolysis with N-doped biochar catalyst for phenols products[J]. *Applied Energy*, 2020, 260: 114242.
- [57] JIANG Yuan, ZONG Peijie, BAO Yuan, et al. Catalytic conversion of gaseous tar using coal char catalyst in the two-stage downer reactor[J]. *Energy*, 2022, 242: 123013.
- [58] WANG Demin, CHEN Zhaohui, LI Changming, et al. High-quality tar production from coal in an integrated reactor: rapid pyrolysis in a drop tube and downstream volatiles upgrading over char in a moving bed[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119156.
- [59] JIN Lijun, BAI Xiaoyu, LI Yang, et al. In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar on carbon-based catalyst in a fixed-bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 147: 41–46.
- [60] ZHANG Shu, CHEN Zongding, ZHANG Haiyong, et al. The catalytic reforming of tar from pyrolysis and gasification of brown coal: Effects of parental carbon materials on the performance of char catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 174: 142–148.
- [61] FENG Jie, XUE Xiaoyong, LI Xiaohong, et al. Products analysis of Shendong long-flame coal hydrolysis with iron-based catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130: 96–100.
- [62] CHIANELLI Russell R, BERHAULT Gilles, TORRES Brenda. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(3-4): 275–286.
- [63] YAN Lunjing, KONG Xiaojun, ZHAO Ruifang, et al. Catalytic upgrading of gaseous tars over zeolite catalysts during coal pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 424–429.
- [64] KONG Xiaojun, BAI Yonghui, YAN Lunjing, et al. Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites[J]. *Fuel*, 2016, 180: 205–210.
- [65] GUPTA Shubhi, PATEL Pushpraj, MONDAL Prasenjit. Catalytic pyrolysis using a nickel-functionalized chemically activated biochar catalyst: insight into process kinetics, products, and mechanism[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(18): 5770–5780.
- [66] LIU Shasha, WU Gang, SYED-HASSAN Syed Shatir A, et al. Catalytic pyrolysis of pine wood over char-supported Fe: Bio-oil upgrading and catalyst regeneration by CO₂/H₂O[J]. *Fuel*, 2022, 307: 121778.
- [67] WANG Fangjie, ZHANG Shu, CHEN Zongding, et al. Tar reforming using char as catalyst during pyrolysis and gasification of Shengli brown coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,

- 2014, 105: 269–275.
- [68] FENG Dongdong, ZHANG Yu, ZHAO Yijun, et al. Improvement and maintenance of biochar catalytic activity for in-situ biomass tar reforming during pyrolysis and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 172: 106–114.
- [69] CHEN Wei, GONG Meng, LI Kaixu, et al. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis; Chemical reactions between O-containing groups and KOH[J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115730.
- [70] KONWAR Lakhya Jyoti, MäKI-ARVELA Päivi, MIKKOLA Jyri-Pekka. SO_3H -Containing functional carbon materials: Synthesis, structure, and acid catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(22): 11576–11630.
- [71] LEI Z, HAO S, LEI Z, et al. Gas-Modified pyrolysis coke for in situ catalytic cracking of coal tar[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(25): 14911–14923.
- [72] JIN Xin, YAN Lunjing, CUI Beibei, et al. Nickel loaded on carbon materials prepared from co-pyrolysis of biochar and caking coal for catalytic conversion of volatiles[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 169: 105825.
- [73] DI Minna, WANG Mingyi, JIN Lijun, et al. In-situ catalytic cracking of coal pyrolysis tar coupled with steam reforming of ethane over carbon based catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 209: 106551.
- [74] PAN Hu, XIA Qineng, WANG Yuan, et al. Recent advances in biodiesel production using functional carbon materials as acid/base catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 237: 107421.
- [75] GRAMS Jacek, RUPPERT Agnieszka M. Catalyst stability—Bottleneck of efficient catalytic pyrolysis[J]. *Catalysts*, 2021, 11(2): 265.
- [76] DONG Chan, JIN Lijun, LI Yang, et al. Integrated process of coal pyrolysis with steam reforming of methane for improving the tar yield[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7377–7384.
- [77] ZHONG Mei, ZOU Da, XU Yuebing, et al. Effect of kaolinites modified with Zr and transition metals on the pyrolysis behaviors of low-rank coal and its model compound[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 95: 41–51.
- [78] SUN Junming, KARIM Ayman M, LI Xiaohong, et al. Hierarchically structured catalysts for cascade and selective steam reforming/hydrodeoxygenation reactions[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(93): 16617–16620.
- [79] KRERKKAIWAN Supachita, FUSHIMI Chihiro, TSUTSUMI Atsushi, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 115: 11–18.
- [80] ZHAO Hongyu, SONG Qiang, LIU Shucheng, et al. Study on catalytic co-pyrolysis of physical mixture/staged pyrolysis characteristics of lignite and straw over an catalytic beds of char and its mechanism[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 161: 13–26.
- [81] ZHAO Hongyu, LI Yuhuan, SONG Qiang, et al. Catalytic reforming of volatiles from co-pyrolysis of lignite blended with corn straw over three different structures of iron ores[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 144: 104714.
- [82] WANG Tao, LIU Qian, ZHONG Wenqi, et al. Production of light aromatics by co-pyrolysis of lignite and plastics: Effect of metal loaded HZSM-5[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105927.
- [83] HONG Yu, GUAN Jun, LIANG Changhai, et al. Co-pyrolysis of low-rank coal and waste truck-tire: A comprehensive study on product distributions, product properties, and synergistic effects[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105893.
- [84] CAO Siqian, WANG Dechao, WANG Mingyi, et al. In-situ upgrading of coal pyrolysis tar with steam catalytic cracking over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(16): 4905–4912.
- [85] ZHU Ping, YU Zhengpeng, ZHANG Jinli, et al. Catalytic pyrolysis of bituminous coal under pyrolysis gas over a Ni/MgO catalyst[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2017, 40(9): 1605–1610.
- [86] WANG Mingyi, JIN Lijun, ZHAO Haibin, et al. In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over activated carbon supported nickel in CO_2 reforming of methane[J]. *Fuel*, 2019, 250: 203–210.
- [87] 胡浩权, 狄敏娜, 王明义, 等. 煤热解焦油催化裂解和乙烷水蒸气重整耦合提高焦油品质[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(1): 386–392.
- HU Haoquan, DI Minna, WANG Mingyi, et al. Upgrading of coal pyrolysis tar by catalytic cracking coupled with steamreforming of ethane[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 386–392.
- [88] 高超, 马风云, 马空军, 等. 热解气氛对煤催化热解焦油品质的影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(8): 1956–1962.
- GAO Chao, MA Fengyun, MA Kongjun, et al. Effect of pyrolysis gas on the tar quality from coal catalytic pyrolysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(8): 1956–1962.
- [89] ZENG Xi, WANG Fang, HAN Zhennan, et al. Assessment of char property on tar catalytic reforming in a fluidized bed reactor for adopting a two-stage gasification process[J]. *Applied Energy*, 2019, 248: 115–125.
- [90] LU Qiuxiang, YUAN Shenfu, WANG Xianyang, et al. Coking behavior and syngas composition of the char supported Fe catalyst of biomass pyrolysis volatiles reforming[J]. *Fuel*, 2021, 298: 120830.
- [91] HE Limo, LIAO Guang, LI Hanjian, et al. Evolution characteristics of different types of coke deposition during catalytic removal of biomass tar[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2497–2504.
- [92] SUN Hongliang, SUN Shaozeng, FENG Dongdong, et al. Mechanism of coke formation and corresponding gas fraction characteristics in biochar-catalyzed tar reforming during corn straw pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 221: 106903.
- [93] SUN Hongliang, FENG Dongdong, SUN Shaozeng, et al. Effect of steam on coke deposition during the tar reforming from corn straw pyrolysis over biochar[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 224: 107007.
- [94] DING Yalong, WANG Hua Qin, XIANG Mei, et al. The effect of Ni-ZSM-5 catalysts on catalytic pyrolysis and hydro-pyrolysis of biomass[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 790.
- [95] 李攀, 王彪, 徐骏浩, 等. 生物质热解催化剂积炭问题的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(1): 236–246.
- LI Pan, WANG Biao, XU Junhao, et al. Research progress on car-

- bon deposition of catalysts for biomass pyrolysis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(1): 236–246.
- [96] WANG Yuelun, YU Junping, AN Huihui, et al. Catalytic upgrading of coal tar coupling with methanol using model compound over hierarchal ZSM-5 for increasing light aromatic production under atmosphere pressure[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 211: 106600.
- [97] 李挺, 王倩, 申岩峰, 等. 过滤介质对低阶煤热解焦油气反应行为的影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(3): 257–264.
- LI Ting, WANG Qian, SHEN Yanfeng, et al. Effect of filter media on gaseous tar reaction during low-rank coal pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(3): 257–264.
- [98] THANGADURAI Tavayogeshwary, TYE Ching Thian. Acidity and basicity of metal oxide-based catalysts in catalytic cracking of vegetable oil[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(1): 1–20.
- [99] BI Chenyao, WANG Xu, YOU Qing, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles by Ga-substituted mesoporous ZSM-5[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117217.
- [100] WEI Baoyong, YANG He, HU Haoquan, et al. Enhanced production of light tar from integrated process of in-situ catalytic upgrading lignite tar and methane dry reforming over Ni/mesoporous Y[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118533.
- [101] WEI Baoyong, LI Yang, YANG He, et al. Maximizing production of high-quality tar from catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles over Ni-xCe/Y under CH₄/CO₂ atmosphere[J]. *Fuel*, 2021, 297: 120767.
- [102] REN Xueyu, CAO Jingpei, ZHAO Xiaoyan, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from lignite over mono/bimetal-loaded mesoporous HZSM-5[J]. *Fuel*, 2018, 218: 33–40.
- [103] YANG Zhen, CAO Jingpei, LIU Tianlong, et al. Boosted production of aromatics by catalyzing upgrade pyrolysis vapors from lignite over Sn-Ga/HZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 155: 105064.
- [104] YANG Hang, ZHANG Jiehan, LI Changming, et al. The effect of acid-base synergistic catalysis on upgrading of volatiles from coal pyrolysis over Mg-Al composite oxides[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124030.
- [105] GHAEDI Mohammad, IZADBAKHSH Ali. Effects of Ca content on the activity of HZSM-5 nanoparticles in the conversion of methanol to olefins and coke formation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(10): 1468–1486.
- [106] YANG Hang, ZHANG Jiehan, CHEN Zhaohui, et al. Base-acid relay catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles over CaO and HZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 170: 105926.
- [107] ZHENG Yunwu, WANG Jida, WANG Dechao, et al. Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review[J]. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2022, 10: 100061.
- [108] SONOYAMA Nozomu, NOBUTA Kazunari, KIMURA Tokuji, et al. Production of chemicals by cracking pyrolytic tar from Loy Yang coal over iron oxide catalysts in a steam atmosphere[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(4): 771–775.
- [109] ZHONG Mei, ZHAI Jianrong, XU Yuebing, et al. Catalytic cracking of coal-tar model compounds over ZrO₂/Al₂O₃ and Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts under steam atmosphere[J]. *Fuel*, 2020, 263: 116763.
- [110] YAO Demeng, WANG Dechao, JIN Lijun, et al. Preparation of Ce-Mn/Fe₂O₃ catalysts for steam catalytic cracking of coal tar[J]. 2018, 3(44): 12537–12543.
- [111] ZOU Da, JIN Lijun, ZHONG Mei, et al. Catalytic performance of modified kaolinite in pyrolysis of benzyl phenyl ether: A model compound of low rank coal[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2314–2324.