



Kopyrolýza uhlí a látek bohatých na vodík

Lenka JÍLKOVÁ¹, Karel CIAHOTNÝ¹, Josef VÁLEŠ², Jaroslav KUSÝ², Lukáš ANDĚL²*

¹ *Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha*

² *Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Budovatelů 2830, 434 37 Most*

* **Email:** Lenka.Jilkova@vscht.cz

Vysoká škola chemicko-technologická a Výzkumný ústav pro hnědé uhlí spolupracují na výzkumu pyrolýzy různých materiálů již několik let. Tento příspěvek se zabývá katalytickou kopyrolýzou hnědého uhlí a vybraných druhů odpadní biomasy (extrahovaných řepkových pokrutin, slupek ze slunečnicových semen a lihovarských výpalků). Předmětem zkoumání byl vliv použité biomasy na výtěžky a složení jednotlivých pyrolýzních produktů.

Klíčová slova: pyrolýza, biomasa, hnědé uhlí, katalytická pyrolýza, pyrolýzní produkty

1 Katalytická pyrolýza

Pyrolýzní proces je metoda známá a technologicky využívaná již několik desetiletí. Dochází však k neustálému testování nových možností tohoto procesu. Mnoho studií po celém světě se zabývá využíváním katalyzátorů během pyrolýzního procesu nebo při následné úpravě pyrolýzních produktů.

Velké množství prací [1 - 7] se věnuje katalytické pyrolýze, během které je jako katalyzátor používán zeolitický materiál. Německý výzkum [1] ukázal, že při pyrolýze lignitu je nejvyššího výtěžku nízkomolekulárních uhlovodíků dosaženo při teplotě 500 °C a poměru katalyzátor:uhlí 0,1 - 0,2. Výsledky výzkumu pracovní skupiny M. N. Amina [5] navíc prokázaly vyšší účinnost konverze při použití niklových zeolitických katalyzátorů oproti zeolitickým katalyzátorům bez přídavku niklu. Výzkum G. Li a kol. ukázal [7], že použití molybdenového zeolitického materiálu může sice způsobit aromatizaci olefinů a alkanů, dehydroxylaci fenolů a aromatizaci methanu, přesto však dosáhne vyšší konverze na benzen, toluen, ethylbenzen, xylen a naftalen než u katalyzátoru bez přídavku molybdenu.

Další studie [8, 9] se věnují přídavku Na₂CO₃ (do 15 % hm.) jako katalyzátoru během pyrolýzy uhlí. V těchto studiích bylo zjištěno, že s použitím katalyzátoru na bázi Na₂CO₃ se i) zvyšuje množství pyrolýzního plynu [9]; ii) zvyšuje podíl H₂ a CO v pyrolýzním plynu [8].

Mnoho výzkumných prací [10 - 13] studuje vliv kovových katalyzátorů na distribuci pyrolýzních produktů a jejich vlastnosti. V práci bylo zjištěno [10], že v případě použití katalyzátorů na bázi alkalických kovů a kovů alkalických zemin při pyrolýze hnědého uhlí klesá stupeň rozkladu uhelné hmoty v řadě: Ni > Fe ~ Ca > K, resp. Ca ~ Fe > Ni > K. Jiná studie [11] se zabývá kopyrolýzou uhlí, ropného zbytku a odpadních plastů za účelem získání pohonných hmot za použití nízkého tlaku a levného katalyzátoru. Bylo v ní zjištěno, že nejvyššího výtěžku žádané frakce bylo získáno při pyrolýze směsi s nízkým obsahem těžkých olejů a nerozpustných materiálů. Další výzkum [12] ukázal, že kovové katalyzátory



při pyrolýze uhlí na pevném loži efektivně podporují odstraňování dusíku z látek na bázi pyroly a pyridinu ve formě kyanovodíku.

Existují studie [14 - 19], které se zabývají možností upgradu pyrolýzního kondenzátu, kdy je jako katalyzátor používán pyrolýzní zbytek naimpregnovaný kovem. Han a kol. zjistili [14], že použití těchto katalyzátorů (na bázi Co, Ni, Cu, Zn) má sice za následek snížení celkového množství kapalného produktu, ale naopak zvyšuje množství lehkého podílu v tomto kapalném produktu (o 25 % při poměru katalyzátor:uhlí 0,2).; stupeň rozkladu uhelné hmoty klesal v řadě Co > Ni > Cu > Zn. Jiný výzkum [17] sleduje účinky katalyzátoru na bázi aktivního uhlí použitého v reaktoru s fixním ložem a i v tomto případě bylo potvrzeno snížení celkového množství pyrolýzního kondenzátu, ale zvýšení podílu lehkých uhlovodíků v tomto kapalném produktu (o 18 %).

2 Experimentální část

2.1 Pyrolýzovaný materiál

Surovinami pro pyrolýzu byly směsi biomasy (více druhů) a hnědého uhlí. Hnědé uhlí pocházelo z lomu ČSA (Severní energetická a.s.). Extrahované pokrutiny, slunečnicové slupky a lihovarské výpalky byly získány od soukromých dodavatelů. Vzorky biomasy i hnědého uhlí byly před pyrolýzou upraveny na frakci s velikostí zrna 1 - 6 mm. Základní vlastnosti těchto pyrolýzovaných materiálů jsou uvedeny v tab. 1.

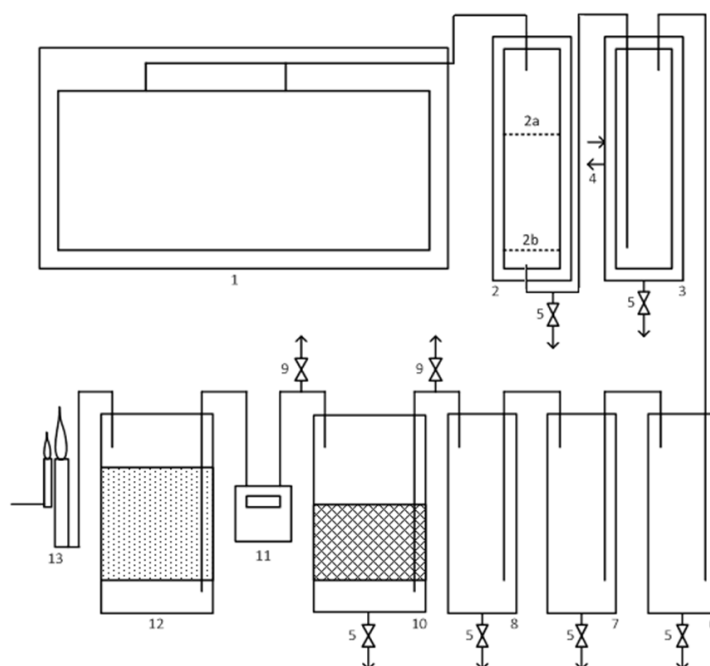
Tab. 1: Vlastnosti pyrolýzovaných materiálů

	hnědé uhlí	extrah. pokrutiny	sluneč. slupky	liho var. výpalky
W ^a [%]	11,8	11,0	-	-
A ^d [%]	4,1	7,8	2,8	5,4
S _i ^d [%]	1,0	0,7	0,2	0,5
C ^d [%]	71,7	45,5	51,3	48,8
H ^d [%]	6,7	6,8	7,5	7,7
N ^d [%]	1,1	6,1	1,2	5,1
O ^d [%]	15,5	33,0	37,2	32,5
V ^d [%]	53,2	74,3	77,0	81,6
Q _s ^d [MJ·kg ⁻¹]	31,15	19,4	20,5	22,2
Q _i ^d [MJ·kg ⁻¹]	29,69	18,0	18,9	20,5

V termicko-katalytickém reaktoru byly vrstvy aluminu a katalyzátoru. Aluminová vrstva byla tvořena porézní keramikou na bázi Al₂O₃ (dvě vrstvy válečků aluminu o průměru 6,5 cm a výšce 2 cm; válečky byly vypáleny v muflové peci při teplotě 700 °C) a vrstvou porézních keramických korundových válečků (o průměru 4 mm a výšce 5 – 10 mm; taktéž vypáleny v muflové peci při teplotě 700 °C; hmotnost 200 g). Katalyzátorová vrstva byla tvořena komerčním hydrokrakovacím katalyzátorem na bázi N-Wi, který je určený pro průmyslové využití (nasířený aluminosilikát) o hmotnosti 1000 g.

2.2 Pyrolýzní jednotka

Pyrolýzní testy byly prováděny na poloprovodní pyrolýzní jednotce (obr. 1).



Obr. 1: Schéma pyrolýzní jednotky

1 - pec s pyrolýzní retortou; 2 – termicko-katalytický reaktor; 2a - lože s aluminou; 2b - lože s katalyzátorem;
3 - nepřímý vodní chladič; 4 – přívod/odvod vody; 5 - sběr kondenzátu; 6 - 8 – 3 kondenzační nádoby;
9 - vzorkování plynu; 10 - adsorbér; 11 - plynoměr; 12 - pojistka proti prošlehnutí plamene; 13 - hořák

Vsázka pyrolyzovaného materiálu byla nasypána do kovové retorty, která byla umístěna do programovatelné elektricky vyhřívané pece (1). Retorta má tvar kvádra (51 x 41 x 6 cm) a objem cca 12,5 dm³. Teploty na topné stěně, na stěně retorty a uprostřed vsázky jsou kontrolovány třemi termočlánky. Retortu lze vyhřívat různým teplotním gradientem na teploty do 1000 °C.

Vyvíjené páry a aerosoly jsou vedeny nejdříve do termicko-katalytického reaktoru (2), a poté do kondenzačního systému. Potrubí pro transport těkavých produktů pyrolýzy z retorty do termicko-katalytického reaktoru je vytápěno a tepelně izolováno. V termicko-katalytickém reaktoru dochází k rafinaci těkavých produktů pyrolýzy odcházejících z retorty v plynné fázi. Reaktor je tvořen válcovou ocelovou nádobou o průměru 20 cm a výšce 65 cm. Uvnitř reaktoru jsou navařeny dva děrované plechy pro keramickou a katalytickou vrstvu. Těkavé produkty pyrolýzy vstupují do reaktoru shora a procházejí nejdříve keramickou zónou a následně pak katalytickou zónou. Každá zóna reaktoru je vyhřívána zvlášť a teplota v obou zónách je kontrolována termočlánky umístěnými do vrstvy příslušného materiálu. Reaktor je možné provozovat i) s oběma náplněmi; ii) s jednou náplní; iii) může zůstat prázdný.

Z termicko-katalytického reaktoru pokračují produkty do kondenzačního systému, který tvoří nepřímý vodní spirálový chladič (3) a tři za sebou řazené kondenzační nádoby (6 - 8). V tomto systému dochází ke kondenzaci kapalných produktů pyrolýzy, proto jsou nádoby (3, 6, 7, 8) opatřeny kónickým dnem a ventily (5) pro vypouštění kondenzátu. Pyrolýzní plyn pokračuje do adsorbéru (10), kde je na aktivním uhlí zbaven zbytků dehtu a kyselých plynů, a poté je veden pružným potrubím přes membránový plynoměr (11), bezpečnostní uzávěr (12) až do hořáku (13), kde je spalován. Vzorek pyrolýzního plynu je odebírán v odběrném místě před adsorbérem (9) do vzorkovacích tedlarových vaků. Po skončení pyrolýzy je systém samovolně ochlazen na laboratorní teplotu. Po ukončení každého pyrolýzního testu byla provedena hmotnostní bilance a analýza pyrolýzních produktů.



2.3 Popis experimentů

Při pyrolýzních testech na poloprovodní jednotce bylo použito hnědé uhlí, extrahované pokrutiny, slunečnicové slupky, lihovarské výpalky, alumina a katalyzátor, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Ke zjištění vlivu použité biomasy na výtěžky a složení pyrolýzních produktů, byly provedeny pyrolýzní testy, dle reakčních podmínek uvedených v tabulce 2.

Tab. 2: Podmínky pyrolýzních testů

hnědé uhlí	biomasa	teplota pyrolýzy	teplota v termické části reaktoru	teplota v katalytické části reaktoru
100 %				
65 %	35 % <i>ex.pokr.</i>	650 °C	400 °C	300 °C
65 %	35 % <i>sl.slup.</i>	650 °C	400 °C	300 °C
65 %	35 % <i>lih.výp.</i>	650 °C	400 °C	300 °C

Během prováděných pokusů byla pyrolýzní pec zahřívána (rychlost cca 4,2 °C·min⁻¹) na teplotu 650 °C, požadované teploty tak bylo dosaženo vždy po dvou a půl hodinách. Do doby, než teplota v retortě dosáhla 200 °C, byl systém proplachován inertním plynem – dusíkem. Po dosažení teploty 650 °C byla tato teplota držena ještě další 4 hodiny a po této době byla pyrolýza ukončena (vypnutí ohřevu) a pyrolýzní pec se několik dalších hodin samovolně chladila na okolní teplotu. Termicko-katalytický reaktor byl samostatně vyhříván v každé části (termická a katalytická) na požadovanou teplotu, a to po celou dobu pyrolýzního testu až do ukončení pyrolýzy. Během pyrolýzních pokusů byly každou hodinu odebírány vzorky pyrolýzního plynu, které byly následně analyzovány metodou plynové chromatografie. V pravidelných intervalech byly odebírány kapalné produkty z kondenzačního systému. Kapalné produkty byly homogenizovány v jedné nádobě a následně byl od sebe gravitačně oddělen vodný a organický podíl (několik hodin). Po vychladnutí systému byla stanovena hmotnost pyrolýzního zbytku (polokoksu).

2.4 Složení plynů

Pyrolýzní plyny, které byly odebírány do plynotěsných tedlarových vaků, byly analyzovány metodou plynové chromatografie na plynovém chromatografu GC 82TT (Labio Praha) s dvojitým tepelně vodivostním detektorem (TCD), vybaveným pozlacenými wolframovými vlákny. Na prvním TCD detektoru byly při teplotě 150 °C stanovovány obsahy H₂, O₂, N₂, CH₄ a CO. Separace složek byla prováděna na dvoumetrové nerezové koloně o průměru 3,2 mm; jako stacionární fáze bylo použito molekulové síto 5A. Nosným plynem byl argon o čistotě 5.0. Na druhém detektoru TCD byl při teplotě 150 °C stanovován CO₂. Na dvoumetrové teflonové koloně o průměru 3,2 mm byla použita stacionární fáze Porapak Q. Nosným plynem bylo helium o čistotě 4.8.

2.5 Složení kapalných produktů

Kvalitativní stanovení složení organické i vodné části kondenzátu bylo provedeno metodou plynové chromatografie na chromatografu Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973. Plynový chromatograf byl opatřen kolonou DB XLB o délce 30 m

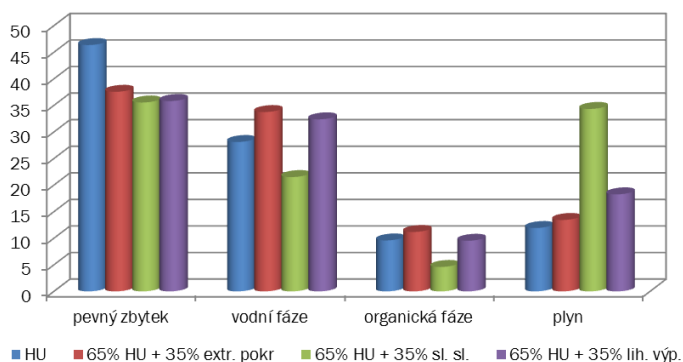


a průměru 0,25 mm. Nosným plynem bylo helium (4.8). Termostat udržoval první minutu kolonu na teplo-tě 50 °C. Následně se teplota zvyšovala z 50 °C na 300 °C s teplotním gradientem 10 °C·min⁻¹. Na teplo-tu 300 °C byla kolona vyhřívána ještě dalších 6 minut.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Hmotnostní bilance

Odstavec 2.3 popisuje provedení experimentu, vč. stanovení hmotnostní bilance. Výsledky bilancí provedených pyrolýzních testů ukazuje graf na Obr. 2.



Obr. 2: Hmotnostní bilance pyrolýzních testů

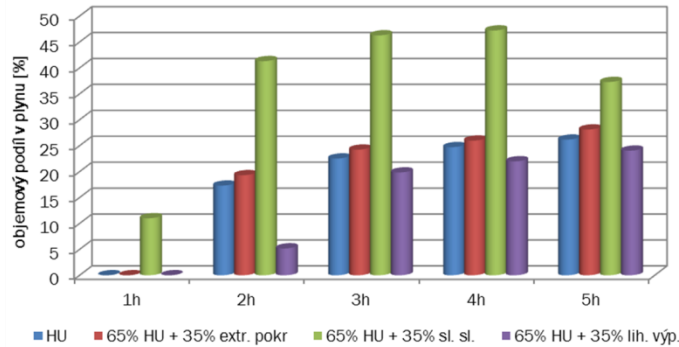
Z obr. 2 vyplývá, že nejvyšších výtěžků pyrolýzního zbytku dosáhla pyrolýza hnědého uhlí, výtěžky zbytků u kopyrolýz se pohybovaly okolo 35 %. Pyrolýzy, kdy součástí vstupní směsi byly extrahované pokrutiny a lihovarské výpalky, vykazovaly nejvyšší výtěžky kapalných produktů. Pyrolýzy, při kterých byly pyrolýzované slunečnicové slupky, vykazovaly nejvyšší výtěžky pyrolýzního plynu.

3.2 Složení pyrolýzních plynů

Metodika stanovení složení plynů je popsána v odstavci 2.4. Pomocí plynové chromatografie byly stanoveny obsahy vodíku, kyslíku, dusíku, methanu, oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, ethanu, ethenu, propanu a propenu. Vzorky pyrolýzních plynů byly odebrány během pyrolýzních testů každou hodinu. Při odběru v první hodině se teplota uvnitř pyrolýzní retorty pohybovala od 250 °C do 300 °C. Při prvním odběru byl hlavní složkou pyrolýzního plynu dusík, kterým byla zpočátku každého testu retorta proplachována, aby bylo dosaženo inertního prostředí bez přítomnosti kyslíku. Při druhém odběru vzorku (po 2 h) byla teplota uvnitř retorty o cca 50 °C nižší, než byla požadovaná teploty pyrolýzy. Při odběrech ve třetí, čtvrtou a pátou hodinu pyrolýzního testu bylo již i uvnitř retorty (ve středu vsázky) dosaženo požadované teploty 650 °C. Následující grafy (obrázky 3 - 6) znázorňují podíly nejdůležitějších majoritních složek v odebraných pyrolýzních plynech.



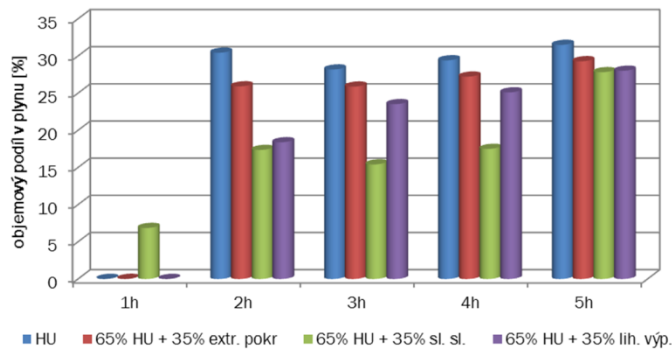
Vodík



Obr. 3: Podíl vodíku v odebraných pyrolýzních plynech

Z grafu na obrázku 3 vyplývá, že s postupem pyrolýzního testu (nárůstem teploty uvnitř retorty) roste i obsah vodíku v pyrolýzním plynu. Nejvyšší podíly vodíku v odebraných vzorcích měly plyny pocházející z pyrolýz, u kterých byly součástí vstupního materiálu slunečnicové slupky. Naopak nejnižší obsah vodíku v pyrolýzním plynu produkovaly pyrolýzy, kde byly vstupním materiálem směsi uhlí s lihovarskými výpalky.

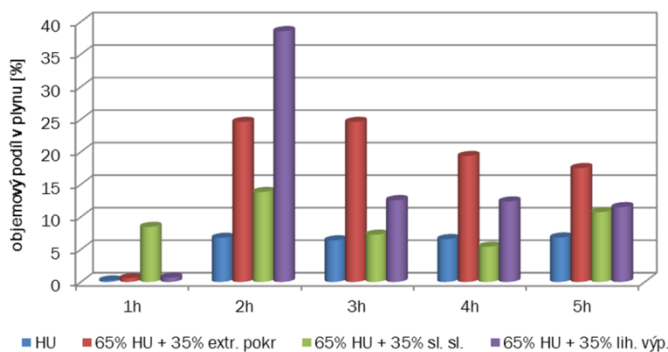
Methan



Obr. 4: Podíl methanu v odebraných pyrolýzních plynech

Graf na obrázku 4 ukazuje, že ve většině případů provedených pyrolýz s rostoucí teplotou v retortě mírně roste i obsah methanu v pyrolýzním plynu. Nejnižší podíly methanu v odebraných vzorcích měly plyny pocházející z pyrolýz, u kterých byly součástí vstupního materiálu slunečnicové slupky. Nejvyšší podíl methanu v plynu byl u pyrolýz hnědého uhlí.

Oxid uhličitý

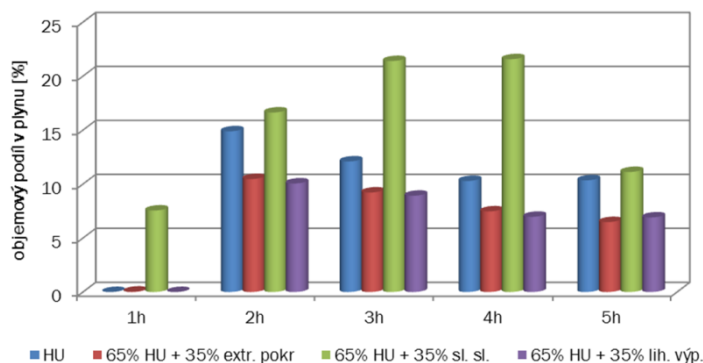


Obr. 5: Podíl oxidu uhličitého v odebraných pyrolýzních plynech



Z grafu na obrázku 5 vyplývá, že s postupem pyrolýzního testu (nárůstem teploty uvnitř retorty) klesá obsah oxidu uhličitého v pyrolýzním plynu. Nejvyššího obsahu CO₂ dosahovaly téměř ve všech případech plyny z pyrolýz, ve kterých byly součástí vstupní suroviny extrahované pokruty.

Oxid uhelnatý



Obr. 6: Podíl oxidu uhelnatého v odebraných pyrolýzních plynech

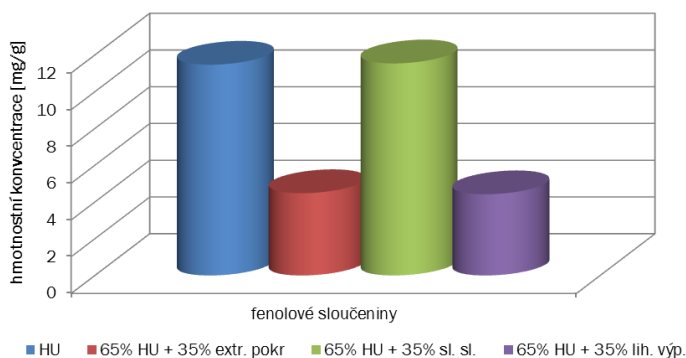
U většiny provedených pyrolýz je jasně viditelný trend klesajícího obsahu oxidu uhelnatého s postupujícím časem pyrolýzy (resp. rostoucí teplotou uvnitř retorty), jak ukazuje graf na obrázku 6. Výjimku tvoří plyny z pyrolýz, kterých se účastnily slunečnicové slupky, které zároveň obsahovaly nejvíce oxidu uhelnatého.

3.3 Složení kapalných produktů

Metodika stanovení složení kapalných produktů je popsána v odstavci 2.5. Pomocí plynového chromatografu s hmotnostním detektorem bylo stanoveno složení jednotlivých kapalných produktů (z každé pyrolýzy vodné a organické fáze. Oddělení organické a vodné fáze je popsáno v odstavci 2.3. Následující grafy (obrázky 7 - 9) znázorňují podíly fenolových sloučenin ve vodné fázi a obsahy vybraných sloučenin v tzv. lehkých a těžkých frakcích organické fáze.

Vodná fáze

Následující graf (obrázek 7) znázorňuje podíly fenolových sloučenin (fenol, 2-methylfenol, 3-methylfenol, 4-methylfenol) ve vodných fázích kapalných produktů pyrolýz.



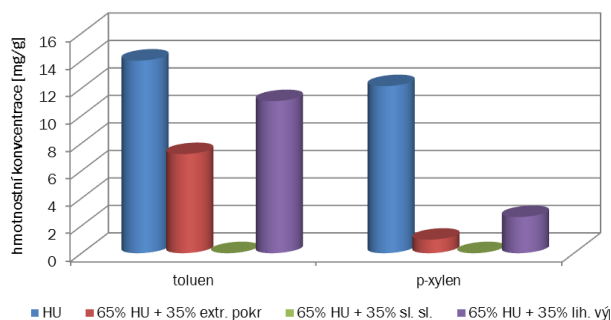
Obr. 7: Podíl fenolových sloučenin ve vodné fázi kapalného produktu



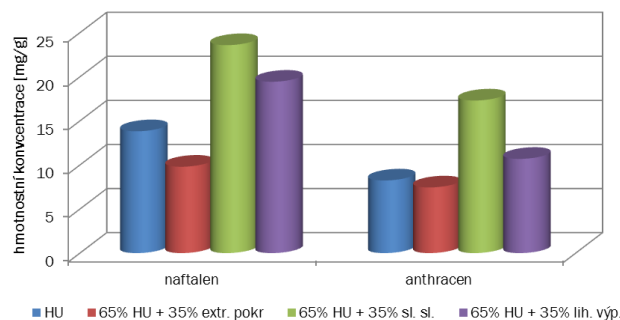
Graf (obr. 7) znázorňuje, že nejvíce fenolových sloučenin (cca 10 mg/g) obsahovaly vodné fáze z pyrolýz hnědého uhlí a hnědého uhlí se slunečnicovými slupkami.

Organická fáze

Následující grafy (obrázky 8 a 9) znázorňují obsah vybraných sloučenin v tzv. lehkých a těžkých frakcích organických fází kapalných produktů.



Obr. 8: Obsah toluenu a p-xylenů v organické fázi kapalného produktu



Obr. 9: Obsah naftalenu a anthracenu v organické fázi kapalného produktu

Z grafů na obr. 8 a 9 vyplývá, že nejvyššího podílu lehké frakce vykazovaly pyrolýzy, ve kterých součástí vstupního materiálu byly lihovarské výpalky (v případech, kdy byly pyrolýzovány směsí uhlí a biomasy). Nejvyšší podíly těžké frakce pak obsahovaly organické fáze z pyrolýz směsí uhlí a slunečnicových slupek.

4 Závěr

Z provedených pyrolýz vyplývá, že nejvyšších výtěžků pyrolýzního zbytku dosáhly pyrolýzy hnědého uhlí. Pyrolýzy, ve kterých byly součástí vstupních směsí extrahované pokrutiny a lihovarské výpalky, vykazovaly nejvyšší výtěžky kapalných produktů. Pyrolýzy, při kterých byly pyrolýzované slunečnicové slupky, vykazovaly nejvyšší výtěžky pyrolýzního plynu.

S rostoucí teplotou v retortě během pyrolýz rostl obsah vodíku a mírně i obsah methanu, a to téměř ve všech pyrolýzních plynech. Nejvyšší podíly vodíku a naopak nejnižší podíly methanu měly pyrolýzní plyny z pyrolýz, ve kterých jako vstupní suroviny figurovaly slupky slunečnicových semen. Nejvyšší podíl methanu v plynu byl u pyrolýz hnědého uhlí.

Dále dle provedených pyrolýz lze konstatovat, že s postupem pyrolýzy (resp. s rostoucí teplotou uvnitř retorty během pyrolýzy) klesají podíly oxidu uhličitého i oxidu uhelnatého v pyrolýzních plynech.

Nejvíce fenolových sloučenin obsahovaly vodné fáze z pyrolýz hnědého uhlí a hnědého uhlí se slunečnicovými slupkami.

Nejvyššího podílu lehké frakce vykazovaly pyrolýzy, ve kterých byly součástí vstupního materiálu lihovarské výpalky. Nejvyšší podíly těžké frakce pak obsahovaly organické fáze z pyrolýz směsí uhlí a slunečnicových slupek.

Z výše zmíněných závěrů lze říci, že pro katalytické pyrolýzní zpracování odpadní biomasy ve směsi s hnědým uhlím se z testovaných vzorků za daných podmínek jako nejvýhodnější, z hlediska hmotnostní bilance a složení pyrolýzních produktů, ukázaly lihovarské výpalky. Nejméně vhodným testovaným materiálem pro toto zpracování jsou pak slupky slunečnicových semen.



Použitá literatura

- [1] Appelt, J.; Heschel, W.; Meyer, B. Catalytic pyrolysis of central German lignite in a semi-continuous rotary kiln - Performance of pulverized one-way ZSM-5 catalyst and ZSM-5-coated beads. *Fuel Process. Technol.* 2016, 144, 56–63.
- [2] Zhang, B.; et al. Catalytic upgrading of fast pyrolysis biomass vapors over fresh, spent and regenerated ZSM-5 zeolites. *Fuel Process. Technol.* 2015, 138, 430–434.
- [3] Yan, L.; et al. Catalytic upgrading of gaseous tars over zeolite catalysts during coal pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 2015, 138, 424–429.
- [4] Jin, L.; et al. Integrated coal pyrolysis with methane aromatization over Mo/HZSM-5 for improving tar yield. *Fuel* 2013, 114, 187–190.
- [5] Amin, M. N.; et al. Pyrolysis of low rank coal by nickel based zeolite catalysts in the two-staged bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2016, 118, 54–62.
- [6] Syamsiro, M.; et al. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia* 2014, 47, 180–188.
- [7] Li, G.; et al. Improving aromatic hydrocarbons yield from coal pyrolysis volatile products over HZSM-5 and Mo-modified HZSM-5. *Fuel* 2014, 130, 154–159.
- [8] Ding, L.; et al. Catalytic effects of Na_2CO_3 additive on coal pyrolysis and gasification. *Fuel* 2015, 142, 134–144.
- [9] Ding, L.; et al. Gas evolution characteristics during pyrolysis and catalytic pyrolysis of coals by TG–MS and in a high-frequency furnace. *Fuel* 2015, 154, 222–232.
- [10] Yang, J.; Cai, N. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal. *J Fuel Chem Technol* 2006, 34 (6), 650–654.
- [11] Ali, M.; Ahmed, S.; Qureshi, M. S. Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels. *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 1109–1120.
- [12] Wu, Z.; Sugimoto, Y.; Kawashima, H. Catalytic nitrogen release during a fixed-bed pyrolysis of model coals containing pyrrolic or pyridinic. *Fuel* 2001, 80, 251–254.
- [13] Grams, J.; et al. Influence of Ni catalyst support on the product distribution of cellulose fast pyrolysis vapors upgrading. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2015, 113, 557-563.
- [14] Han, J.; et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2014, 122, 98–106.
- [15] Shen, Y.; et al. In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel–iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier. *Applied Energy* 2015, 160, 808–819.
- [16] Shen, Y.; et al. In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Appl. Catal., B* 2014, 152-153, 140–151.
- [17] Jin, L.; et al. In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar on carbon-based catalyst in a fixed-bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 2015, xxx, xxx–xxx.
- [18] Li, X.; et al. Semi-coke as solid heat carrier for low-temperature coal tar upgrading. *Fuel Process. Technol.* 2016, 143, 79–85.
- [19] Lin, H.; et al. Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91, 1355–1363.