

Pyrolýza hnědého uhlí s následnou úpravou těkavých produktů v termicko-katalytickém reaktoru

doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc.¹, Jaroslav Kusý², Ing. RNDr. Josef Valeš², Ing. Lenka Jílková¹, Ing. Lukáš Anděl²

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Praha 6; Karel.Ciahotny@vscht.cz

²Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, tř. Budovatelů 2830/3, Most; kusy@vuhu.cz

Přijato: 26. 10. 2015, recenzováno: 10. a 12. 11. 2015

Abstrakt

Při pyrolýze organických látek je část sirných, dusíkatých a kyslíkatých sloučenin obsažených v pyrolyzované surovině transformována do těkavých produktů. Kapalně produkty pyrolýzy tak často obsahují vysoké koncentrace kyslíku, dusíku a síry ve formě vázané do organických sloučenin. To je jednou z příčin vysoké reaktivity těchto kapalných produktů, kdy dochází k postupným polymerizacím, polykondenzacím a dalším reakcím vedoucím ke zvyšování průměrné molekulové hmotnosti kapalného produktu pyrolýzy a často i vypadávání látek v pevné formě. Proto je důležité snížit obsah kyslíku, dusíku i síry, vázaných v podobě organických sloučenin v těkavých produktech pyrolýzy, jejich transformací na vodní páru amoniak a sulfan. V dané práci byla zkoumána možnost termicko-katalytické rafinace těkavých produktů pyrolýzy hnědého uhlí v parní fázi v reaktoru, zařazeném přímo do proudu těkavých produktů odcházejících z pyrolýzní pece.

Brown coal pyrolysis with subsequent modification of volatile products in the thermal-catalytic reactor

Part of sulphur, nitrogen and oxygen compounds contained in the processed raw material is transformed into volatile products. Therefore liquid pyrolysis products often contain high concentrations of oxygen, nitrogen and sulphur bound in the form of organic compounds. It is one of the causes of the high reactivity of these products leading to the gradual polymerization, polycondensation and other reactions resulting in an increasing average molecular weight of liquid product of pyrolysis and often in formation of substances in the solid form. It is therefore important to reduce the content of oxygen, nitrogen and sulphur bound in the form of volatile organic compounds by their transformation into water vapour, ammonia and hydrogen sulphide. The study examined the possibility of thermal-catalytic refining of volatile products in the vapour phase in the reactor incorporated directly into the stream of volatile products leaving the pyrolytic furnace.

Pyrolyse der Braunkohle mit anschließender Aufbereitung von flüchtigen Produkten in thermisch-katalytischem Reaktor

Bei der Pyrolyse organischer Stoffe wird ein Teil der in dem zu pyrolysenden Gut enthaltenen Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen in gasförmige Produkte umgewandelt. Die flüssigen Pyrolyseprodukte enthalten also oft hohe Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelkonzentrationen, die in organischen Verbindungen gebunden sind. Das ist eine der Ursachen der hohen Reaktivität dieser flüssigen Produkte, wobei zu stufenweisen Polymerisierungen, Polykondensierungen und weiteren Reaktionen zukommt, die zur Erhöhung der durchschnittlichen Molekülmasse des flüssigen Produktes, und oft auch zum Ausfallen der Stoffe in fester Form führen. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, welche in Form von organischen Verbindungen in gasförmigen (flüchtigen) Pyrolyseprodukten gebunden sind, durch deren Umwandlung in Wasserdampf, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu reduzieren. In dieser Arbeit wurde eine Möglichkeit der thermisch-katalytischen Raffination der gasförmigen Produkte der Braunkohlepyrolyse in der Dampfphase im direkt in Strom von flüchtigen aus dem Pyrolyseofen abgehenden Produkte eingeordneten Reaktor, untersucht.

Klíčová slova: pyrolýza, těkavé produkty, rafinace, termicko-katalytický reaktor.

Keywords: pyrolysis, volatile products, refining, thermal-catalytic reactor.

1 Úvod

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. (VÚHU a.s.) Most a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT) spolupracují na výzkumu pyrolýzy různých organických materiálů již mnoho let [1-4]. Během realizovaného výzkumu bylo mimo jiné zjištěno, že kapalně produkty pyrolýzy obsahují často mnoho reaktivních látek, které způsobují řadu následných reakcí probíhajících mechanismy polymerace, polykondenzace, polyadice či dalšími reakčními mechanismy. To vede k tvorbě vysokomolekulárních látek v kapalných produktech pyrolýzy, které znesnadňují jejich následné technické využití. Byly proto provedeny pokusy s katalytickou rafinací těchto kapalných produktů v kapalně fázi [2], s použitím katalyzátoru na bázi Co-Mo. Vyšší molekulární látky

však způsobují rychlé zauhlikování katalyzátoru a jeho deaktivaci. Proto byla následně zkoušena i katalytická hydrorafinace kapalných produktů pyrolýzy v parní fázi, po jejich předchozím odpaření. I tato cesta se ukázala jako neschůdná, protože během zahřívání kapalně fáze dochází k nastartování celé řady výše zmiňovaných reakcí a kapalně produkt vlivem těchto reakcí velice rychle přechází na pevný, který při dalším zahřívání na vyšší teploty začíná pyrolyzovat. Bylo proto přistoupeno k pokusům termicko-katalytické rafinace těkavých produktů pyrolýzy přímo v pyrolýzním reaktoru ještě před jejich z kondenzováním [4]. Provedené pokusy ukázaly pozitivní vliv katalyzátoru na obsah fenolů a dalších kyslíkatých a sirných sloučenin v kapalných produktech pyrolýzy v případech, kdy byla do

pyrolýzního reaktoru umístěna nad vrstvu pyrolyzovaného uhlí ještě vrstva aluminu a katalyzátoru na bázi W-Ni oproti pokusům, kdy tato vrstva použita nebyla. Nevýhodou tohoto řešení je skutečnost, že teplota vrstvy aluminu i vrstvy katalyzátoru je během celé doby pyrolýzy ovlivňována teplotou pyrolýzní retorty. Proto bylo rozhodnuto zkonstruovat samostatný termicko-katalytický štěpný reaktor otápený samostatnou elektricky vyhřívanou pecí, s možností oddělené regulace teploty v termické a katalytické části reaktoru.

V literatuře jsou popisovány způsoby katalytického štěpení hnědouhelných dehtů za účelem výroby syntézního plynu, při použití katalyzátoru K_2CO_3 – $LaMn_{0,8}Cu_{0,2}O_3$ na alumině při teplotách do 700 °C [6]. Další možností zpracování hnědouhelného dehtu je jeho hydropyrolyza, kdy se, za využití různých katalyzátorů (Co-Mo, Ni-W), za zvýšeného tlaku a teploty, rozkládají složky dehtu na kapalné a plynné produkty [7,8].

2 Použité experimentální zařízení

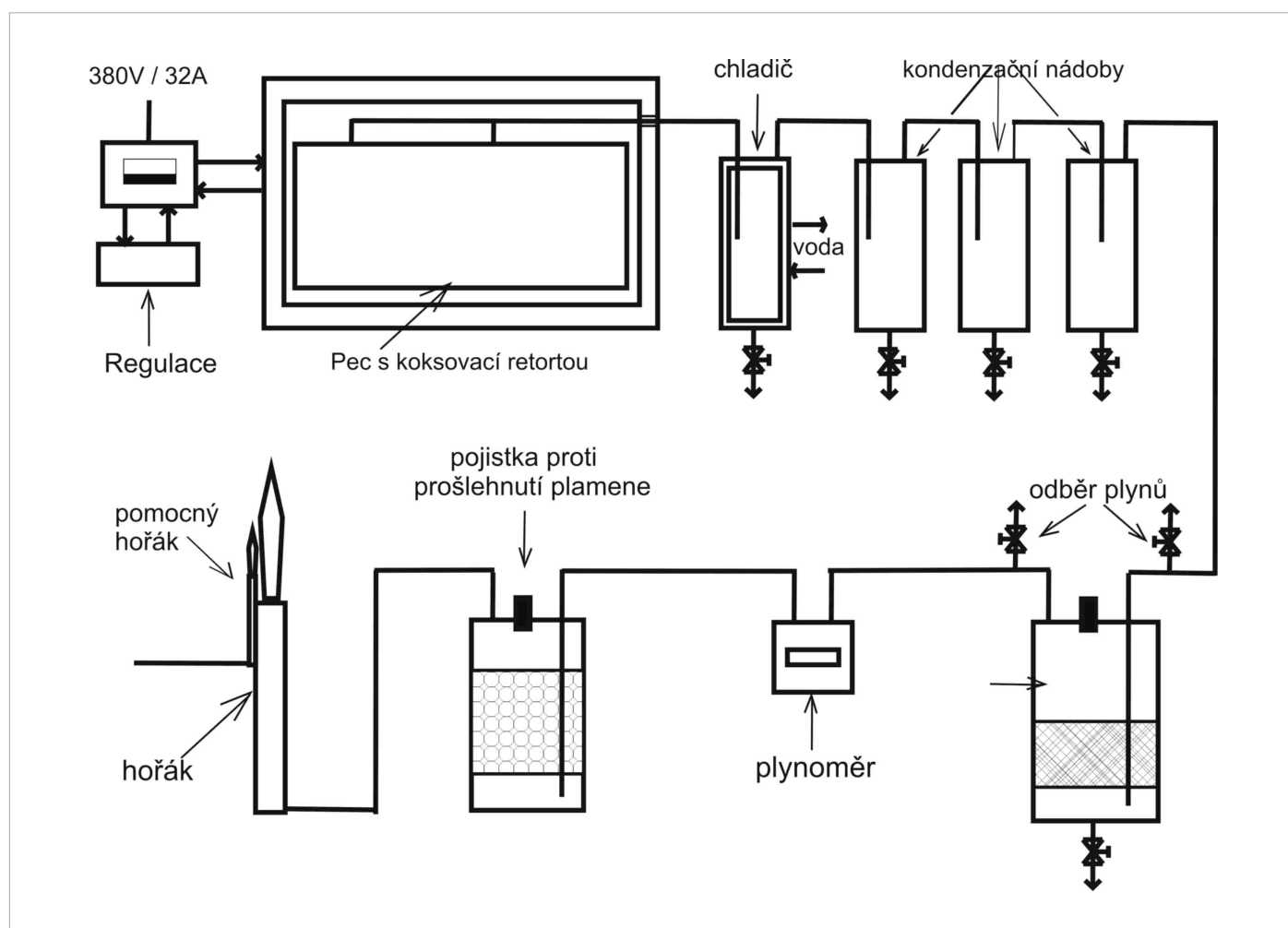
Termicko-katalytický reaktor byl navržen a zkonstruován v takové velikosti, aby mohl tvořit součást stávající pilotní pyrolýzní jednotky. Tato jednotka je podrobně popsána v publikaci [5]. Poloprovozní pyrolýzní vsázková jednotka byla navržena primárně ke koksování směsí různých druhů uhlí. Pyrolýza probíhá ve dvou retortách shodných rozměrů ve tvaru kvádrů

o délce 51 cm, výšce 41 cm a šířce 6 cm. Jedna koksovací retorta má objem cca 12,5 dm³. Je možné použít také pouze jednu retortu samostatně.

Jednotka má celkem 3 keramické topné desky, které jsou vybaveny elektrickým odporovým topením. Topení v topných deskách má programovatelnou teplotu v rozsahu 20 °C až 1 200 °C, s volitelnou rychlostí nárůstu teploty. Programování a záznam teploty v peci jsou řízeny připojeným PC s možností nastavení různých teplotních programů.

Retorty se během koksování nacházejí ve vnitřním prostoru jednotky umístěné vedle sebe. Každá retorta je otápena ze dvou stran keramickými topnými deskami – vždy jednou pevně umístěnou deskou a jednou vyjímatelnou topnou deskou společnou pro obě retorty. Systém otopu koksovacích retort (jen ze dvou stran) je tak svým uspořádáním velmi podobný systému otopu provozních koksovacích komor v koksové baterii.

Každá retorta je shora uzavřena odnímatelnou přírubou tvořící strop retorty. V přírubě je potrubí pro odvod těkavých produktů koksování mimo retortu a dále také vstup pro termočlánek, který zasahuje dovnitř hranolu pyrolyzovaného materiálu. Výstup těkavých produktů z obou retort je následně sveden do jednoho potrubí. Těkavé produkty odcházející z koksovacích retort vstupují do kondenzačního systému, který je tvořen jedním nepřímým vodním spirálovým chladičem a třemi následně



Obr. 1: Schématické znázornění původní poloprovozní koksovací jednotky.



Obr. 2: Termicko-katalytický reaktor a dvoupásmové elektrické topné pece.

zařazenými kondenzačními nádobami. V kónickém dně všech nádob jsou kohouty pro vypouštění zkondenzované kapalné fáze. Plyn zbavený kapalné fáze je dále veden pružným potrubím přes vzorkovací kohout pro odběr vzorků plynu k analýzám do adsorpční nádoby pro čištění plynu, která je naplněna granulovaným aktivním uhlím. Z adsorpční nádoby je plyn pomocí pružného potrubí veden přes další vzorkovací ventil do membránového plynoměru a přes bezpečnostní uzávěr do hořáku, kde je spalován.

Uspořádání původní pyrolýzní jednotky je schématicky znázorněno na obrázku č. 1. Tato jednotka byla doplněna termicko-katalytickým rafinačním reaktorem pro rafinaci těkavých produktů pyrolýzy, odcházejících z pyrolýzní retorty v parní fázi. Reaktor je tvořen válcovou nádobou z žárovečné oceli ve tvaru válce o průměru 20 cm a výšce 65 cm. Ve vnitřním prostoru reaktoru jsou umístěny dva děrované plechy tvořící dna pro umístění keramické vrstvy a vrstvy katalyzátoru. Těkavé produkty pyrolýzy vstupují do reaktoru zespodu a procházejí nejdříve prostorem naplněným porézní keramikou na bázi Al_2O_3 (dvě vrstvy koleček porézní aluminu o průměru 6,5 cm a výšce 2 cm) a vrstvou keramických válečků (200 g) o průměru 4 mm a délce cca 5-10 mm vypálených v muflové peci při 1 000 °C) a následně pak prostorem, ve kterém je umístěn katalyzátor na bázi W-Ni určený pro průmyslové hydrogenace (650 g). Tento katalyzátor je z výroby nasířen. Shora jsou do reaktoru zasunuty dva termočlánky, každý z nich zasahuje do jedné z vrstev náplně. Nádoba reaktoru je umístěna v elektrické topné peci se dvěma topnými okruhy. Každý okruh má samostatnou regulaci a slouží k ohřevu buď keramické, nebo katalytické vrstvy reaktoru.



Obr. 3: Zapojení termicko-katalytického reaktoru do pyrolýzní jednotky.

Tab. 1: Základní vlastnosti hnědého uhlí použitého k pokusům.

Parametr	Jednotka	Hodnota	Parametr	Jednotka	Hodnota
W^a	% hm.	5,62	V^{daf}	% hm.	52,18
A^d	% hm.	5,73	T_{SK}^d	% hm.	16,90
S_t^d	% hm.	0,89	K_{SK}^d	% hm.	64,60
S^{daf}	% hm.	0,94	W_{SK}^d	% hm.	9,31
C^d	% hm.	69,00	G_{SK}^d	% hm.	9,19
C^{daf}	% hm.	73,19	T_{SK}^{daf}	% hm.	17,92
H^d	% hm.	6,00	K_{SK}^{daf}	% hm.	62,42
H^{daf}	% hm.	6,36	W_{SK}^{daf}	% hm.	9,87
N^d	% hm.	0,82	G_{SK}^{daf}	% hm.	9,79
N^{daf}	% hm.	0,87	Q_s^d	MJ/kg	28,79
O^d	% hm.	17,57	Q_s^{daf}	MJ/kg	30,54
O^{daf}	% hm.	18,64	Q_i^d	MJ/kg	27,48
V^d	% hm.	48,18	Q_i^{daf}	MJ/kg	29,15

P o u ž í t é

W^a	Obsah analytické vody
A^d	Obsah popela v sušině
S_t^d	Celkový obsah síry v sušině
S^{daf}	Obsah síry v hořlavině
C^d	Obsah uhlíku v sušině
C^{daf}	Obsah uhlíku v hořlavině
H^d	Obsah vodíku v sušině
H^{daf}	Obsah vodíku v hořlavině
N^d	Obsah dusíku v sušině
N^{daf}	Obsah dusíku v hořlavině
O^d	Obsah kyslíku v sušině
O^{daf}	Obsah kyslíku v hořlavině
V^d	Obsah prchavé hořlaviny v sušině
V^{daf}	Obsah prchavé hořlaviny v hořlavině
Q_i^d	Výhřevnost v sušině
T_{sk}^d	Množství dehtu v sušině
G_{sk}^d	Množství plynu v sušině
W_{sk}^d	Množství vody v sušině
K_{sk}^d	Množství polokoku v sušině
T_{sk}^{daf}	Množství dehtu v hořlavině
G_{sk}^{daf}	Množství plynu v hořlavině
W_{sk}^{daf}	Množství vody v hořlavině
K_{sk}^{daf}	Množství polokoku v hořlavině
Q_s^d	Spalné teplo v sušině
Q_s^{daf}	Spalné teplo v hořlavině
Q_i^d	Výhřevnost v sušině
Q_i^{daf}	Výhřevnost v hořlavině

Regulace teploty v příslušné reakční vrstvě je prováděna dle údajů daného termočlánku. Reaktor je možné provozovat i bez náplně, případně pouze s jednou z obou náplní. Fotografie štěpného reaktoru je znázorněna na obrázku č. 2. Obrázek č. 3 pak dokumentuje zapojení reaktoru do proudu těkavých produktů pyrolýzy hned za pyrolýzní pec. Potrubí pro odvod těkavých produktů pyrolýzy, spojující pyrolýzní retortu s termicko-katalytickým reaktorem, je vytápěno elektrickým topným kabelem na teplotu cca 310 °C a je tepelně izolováno vrstvou sibalové vaty. Z termicko-katalytického reaktoru pak pokračují těkavé produkty pyrolýzy do chladicí a kondenzační části původní pyrolýzní jednotky.

3 Popis provedených experimentů

Cílem provedených experimentů bylo zjistit vliv zapojení termicko-katalytického reaktoru na změnu výtěžků a změnu složení plyných a kapalných produktů pyrolýzy hnědého uhlí. Pro provádění pokusů bylo vybráno hnědé uhlí z Lomu Bílina (SD a.s.). Jeho základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Během testů byly provedeny následující pyrolýzy tohoto uhlí:

- bez termicko-katalytického reaktoru,
- s termicko-katalytickým reaktorem bez keramické i katalytické náplně,
- s termicko-katalytickým reaktorem obsahujícím pouze keramickou náplň,
- s termicko-katalytickým reaktorem obsahujícím pouze katalytickou náplň,
- s termicko-katalytickým reaktorem obsahujícím termickou i katalytickou náplň.

Pyrolýzy hnědého uhlí byly prováděny pouze v jedné pyrolýzní retortě. Navážka hnědého uhlí pro všechny pokusy činila 7,5 kg. Během prováděných pokusů byla pyrolýzní pec zahřívána teplotním gradientem cca 5 K/min až na konečnou teplotu 650 °C (na termočlánku umístěném ve středu pyrolyzované hmoty), při které byla retorta zahřívána ještě další 4 hodiny. Poté bylo vypnuto topení pyrolýzní pece a celé zařízení bylo samovolně chlazeno až na teplotu okolí. Termicko-katalytický reaktor byl v termické části vytápěn na konstantní teplotu 800 °C a v katalytické části na konstantní teplotu 600 °C, které byly udržovány po celou dobu pokusu až do okamžiku vypnutí topení pyrolýzní pece. V pravidelných intervalech byly odebrány vzorky pyrolýzního plynu, který byl následně analyzován metodou plynové chromatografie. Postup odběru vzorků i popis postupu analýzy jsou podrobně popsány v literatuře [5]. V pravidelných intervalech byly z chladiče i všech kondenzátorů odpouštěny kapalně produkty pyrolýzy, které byly homogenizovány v jedné nádobě. Po několika dnech došlo k oddělení organické a vodné fáze těchto produktů. Obě fáze byly následně analyzovány metodou GC-MS. Postup analýz těchto produktů je detailně popsán v literatuře [4].

4 Výsledky provedených pokusů

V tabulce č. 2 jsou uvedeny procentuální výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy (pevný pyrolýzní zbytek, vodná fáze, organická kapalná fáze, plyn + ztráty) získané z jednotlivých pokusů. V tabulce č. 3 jsou pak uvedena množství plyných produktů,

Tab. 2: Výtěžky základních pyrolýzních produktů při jednotlivých pokusech.

Pokus	Bez štěpného reaktoru	S prázdným štěpným reaktorem	S naplněnou štěpnou částí reaktoru	S naplněnou katalytickou částí reaktoru	S naplněnou štěpnou i katalytickou částí reaktoru
komponent	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.
hnědé uhlí	100	100	100	100	100
pyrolýzní pevný zbytek	47,73	48,67	49,16	46,88	46,35
voda + dehet	35,01	25,31	28,43	28,85	28,94
voda	29,10	23,02	24,75	25,91	26,21
dehet	5,91	2,29	3,68	2,94	2,73
plyn	13,35	15,60	17,51	18,75	16,77
ztráty	3,91	10,42	4,90	5,52	7,94

Tab. 3: Množství plyných a kapalných pyrolýzních produktů získaná při jednotlivých pokusech.

Pokus	Objem plynu m ³ /pokus	Množství vodné fáze g/pokus	Množství org. fáze g/pokus
bez štěpného reaktoru	1,144	2 182	443
s prázdným štěpným reaktorem	1,337	1 727	172
s naplněnou štěpnou částí reaktoru	1,379	1 856	276
s naplněnou katalytickou částí reaktoru	1,607	1 944	220
s naplněnou štěpnou i katalytickou částí reaktoru	1,437	1 966	205

Tab. 4: Průměrné složení pyrolýzních plynů při jednotlivých pokusech.

Pokus	Bez štěpného reaktoru	S prázdným štěpným reaktorem	S naplněnou štěpnou částí reaktoru	S naplněnou katalytickou částí reaktoru	S naplněnou štěpnou i katalytickou částí reaktoru
komponent	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.
vodík	23,59	24,28	21,35	23,07	23,07
kyslík	<0,01	<0,01	0,06	0,06	0,06
dusík	2,17	2,42	2,80	2,46	2,46
methan	30,52	21,99	31,01	27,84	27,84
oxid uhličitý	12,76	11,62	10,53	11,64	11,64
ethen	1,88	2,37	2,28	2,18	2,18
ethan	1,47	0,99	0,92	1,13	1,13
propen	0,34	0,26	0,19	0,27	0,27
propan	1,00	0,56	0,38	0,65	0,65
sulfan	0,32	0,24	0,21	0,26	0,26

Tab. 5: Produkce nejvýznamnějších org. sloučenin v kapalném podílu pyrolýzy (všechny údaje v g/pokus).

Skupina org. látek	Bez štěpného reaktoru	S prázdným štěpným reaktorem	S naplněnou štěpnou částí reaktoru	S naplněnou katalytickou částí reaktoru	S naplněnou štěpnou i katalytickou částí reaktoru
benzen a homology	21,9	3,5	6,1	3,5	6,4
naftalen a homology	109,4	43,2	68,5	47,6	43,6
antracen a homology	28,1	13,6	22,5	21,5	14,1
fenoly a substituované fenoly	81,8	21,0	36,6	34,3	25,5

kapalné vodní fáze a kapalné organické fáze získaná při těchto pokusech. Ze získaných výsledků je zřejmé, že při použití štěpného reaktoru rostou výtěžky plynu na úkor výtěžků organické kapalné fáze. Produkce vodné fáze při použití tohoto reaktoru rovněž klesá. Tabulka č. 4 pak uvádí průměrné složení pyrolýzních plynů z jednotlivých pokusů. Z těchto výsledků není možné jednoznačně specifikovat vliv štěpného reaktoru na složení plynů. Při jeho nasazení došlo k poklesu koncentrace CO_2 a nárůstu koncentrací ethenu v plynu. V tabulce č. 5 jsou uvedena množství nejvýznamnějších organických sloučenin, vyprodukovaná při jednotlivých pokusech a zjištěná bilančními výpočty na základě výsledků GC-MS analýz těchto produktů. Štěpný reaktor se uplatňuje významným způsobem při degradaci aromatických uhlovodíků v těkavých produktech pyrolýzy, a to jak monoaromátů a jejich homologů (snížení produkce o 70-84 %), tak diaromátů a jejich homologů (snížení produkce o 37-60 %) i triaromátů a jejich homologů (snížení produkce o 20-52 %) či fenolů (snížení produkce o 55-74 %).

5 Závěr

Zapojení štěpného termicko-katalytického reaktoru do proudu horkých těkavých produktů pyrolýzy se ukázalo jako zajímavá možnost úpravy složení těchto produktů, vznikajících při pyrolýze hnědého uhlí. Použití štěpného termicko-katalytického reaktoru vyhrátého na vysoké teploty (800 °C/600 °C) pro rafinaci těkavých produktů pyrolýzy hnědého uhlí vede ke snížení výtěžku kapalných produktů až o 20 % ve srovnání s případem, kdy reaktor není do systému odvodu těkavých produktů zapojen. Sloučeniny tvořící kapalnou část pyrolýzních produktů jsou ve štěpném reaktoru transformovány hlavně na plynné produkty. Produkce pyrolýzních plynů při použití štěpného reaktoru stoupá. Zajímavé je, že reakce ve štěpném reaktoru se částečně účastní i voda, jejíž produkce při použití štěpného reaktoru je nižší než v případě, kdy pyrolýzní plyny a páry tímto reaktorem vůbec neprocházejí. Voda vstupuje do konverzních reakcí patrně hlavně při zplynění pyrolýzního uhlíku, který se ve štěpném reaktoru vylučuje při rozkladu méně stabilních organických látek. Nebyly však pozorovány velké rozdíly ve složení a produkci kapalných produktů pyrolýzy v závislosti na režimu, ve kterém byl štěpný reaktor provozován. Bylo to způsobeno patrně příliš vysokou teplotou nastavenou v termické i katalytické části reaktoru, což vedlo k rychlému zauhlikování katalytické vrstvy a její deaktivaci. Další výzkumné práce bude proto nutné zaměřit na zjištění optimálních pracovních podmínek (optimální teploty termické i katalytické části) štěpného reaktoru, aby nedocházelo k tak masivní transformaci kapalných produktů pyrolýzy na produkty plynné.

Literatura

- [1] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., KUSÝ J., KÁŇA, J.: Kopyrolýza hnědého uhlí a řepkových pokrutin. Paliva 3 (4), str. 119-125, 2011.
- [2] KUSÝ, J., ANDĚL, L., ŠAFÁŘOVÁ, M., VALEŠ, J., CIAHOTNÝ, K.: Hydrogenation proces of the tar obtained from the pyrolysis of brown coal. Fuel 101 (1), str. 38-44, 2012.

- [3] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., ČERNÝ, R., KUSÝ, J., VALEŠ, J.: Pyrolýza hnědého uhlí s vysokým obsahem prchavých látek. Paliva 5 (4), str. 149-155, 2013.
- [4] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., KUSÝ, J.: Pyrolýza českého hnědého uhlí za přítomnosti katalyzátoru na bázi W-Ni na laboratorní jednotce. Paliva 6 (2), str. 59-62, 2014.
- [5] KUSÝ J., ANDĚL, L., CIAHOTNÝ, K., ŠAFÁŘOVÁ, M.: Vývoj a testování poloprovozní koksovací jednotky. Paliva 3 (4), str. 138-143.
- [6] YOUNG-KWANG KIM, JOO-ILPARK, DOOHWANG JUNG, JIN MIYAWAKI, SEONG-HO YOON, ISAO MOCHIDA: Low-temperature catalytic conversion of lignite: 3. Tar reforming using the supported potassium carbonate. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (vol. 20) 2014, pp. 9-12.
- [7] WEN LI, NA WANG, BOAQUING LI: Product analysis of catalytic multi-stage hydrolysis of lignite. Fuel 82, pp. 569-573, 2003.
- [8] BINLIN DOU, JINSHENG GAO, XINGZHONG SHA, SEUNG WOOK BAEK: Catalytic cracking of tar component from high temperature fuel gas. Applied Thermal engineering 23 (2003), pp. 2229-2239.