



学 | 术 | 专 | 著

Study on Catalytic Mechanism of Iron catalyst on
Low Rank Coal

Fe 催化剂对低阶煤催化作用 机理研究

齐学军 著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



学 | 术 | 专 | 著

Study on Catalytic Mechanism of Iron catalyst on
Low Rank Coal

Fe 催化剂对低阶煤催化作用 机理研究

齐学军 著



中南大学出版社 · 长沙 ·
www.csupress.com.cn

图书在版编目 (C I P) 数据

Fe 催化剂对低阶煤催化作用机理研究 / 齐学军著. --长沙: 中南大学出版社, 2017. 8

ISBN 978 - 7 - 5487 - 2971 - 6

I. ①F… II. ①齐… III. ①催化剂—作用—煤—催化—研究
IV. ①TQ530

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 200958 号

Fe 催化剂对低阶煤催化作用机理研究

Fe CUIHUAJI DUI DIJIEMEI CUIHUA ZUOYONG JILI YANJIU

齐学军 著

☐责任编辑 刘颖维

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址: 长沙市麓山南路

邮编: 410083

发行科电话: 0731 - 88876770

传真: 0731 - 88710482

☐印 装 长沙理工大印刷厂

☐开 本 720 × 1000 1/16 ☐印张 8 ☐字数 160 千字

☐版 次 2017 年 8 月第 1 版 ☐2017 年 8 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 2971 - 6

☐定 价 68.00 元

图书出现印装问题, 请与经销商调换

前言

>>>

中国能源结构的特点决定了煤炭在今后相当长一段时间内仍是国内的主要能源。但是从长远来看,煤炭的不可再生性和对环境的破坏性,决定了煤炭在中国的能源结构中比例会不断减小。低阶煤,主要是指处于低变质阶段的煤,根据煤化程度,可分为低变质烟煤(包括长焰煤、不黏煤、弱黏煤)和褐煤。低阶煤具有“三高一低”的特点,所谓的“三高”是指含水量高、含氧量高、活性高;“一低”是指释放的热量低。此外,低阶煤还具有易燃、易风化和长距离运输经济性差的特点。2013年,全国煤炭产量约为37亿吨,其中低阶煤产量为18亿吨,占49%;全国煤炭消费量为36.5亿吨,其中低阶煤消费量为19.2亿吨,占52.6%。可见,低阶煤的合理利用对于改进我国的能源结构具有非常积极的意义。

当前,我国90%以上的低阶煤用于发电、工业锅炉和民用燃料直接燃烧,由此引发一系列严重的生态和环境污染问题。据清华大学与波士顿健康影响研究所发表的研究报告《燃煤和其他主要大气污染源所致的中国疾病负担》可知,燃煤是造成空气污染、影响健康的最大元凶。2013年,仅燃煤一项在中国就导致约36.6万人过早死亡。其中,2013年的15.5万人死亡归因于工业燃煤产生的 $PM_{2.5}$,8.65万人死亡归因于燃煤发电厂的燃煤。中国每年的煤炭消费量几乎相当于世界上其他国家的总和,燃煤既是中国空气污染的最大根源,又是中国温室气体排放的最大来源。2012年,我国煤炭使用对 $PM_{2.5}$ 年均浓度的贡献估算值为56%。其中,约六成是由煤炭直接燃烧产生的,约四成是由使用煤炭的重点行业排放的。然而,随着人们对 $PM_{2.5}$ 的关注度的提高,煤炭带来的环境问题也日益被关注。因此,如何实现煤炭的清洁高效利用是一个亟待解决的难题。治理燃煤

污染,必须找到一条清洁高效利用煤炭的途径。将煤炭作为燃料和原料并重分级转化、梯级利用是较为合理的一种利用方式。

煤催化气化是指煤或焦炭、半焦在有催化剂存在的条件下,与气化剂发生化学反应,转化为气体产物和少量残渣的过程。气化剂主要为水蒸气、空气(或氧气)或它们的混合气。在炉内同时发生氧化燃烧、还原、蒸汽转化、甲烷化等反应。气体产物中的一氧化碳转换反应在催化剂存在的条件可以加速转化为氢气和二氧化碳。煤催化气化属于第三代煤气化技术,是煤清洁高效利用的一种重要方式,是煤制天然气和氢气最有效的工艺途径之一。同时,也可以为其他的化学工艺提供原料气体。煤催化气化具有煤种适应范围广、能量利用效率高、过程经济性好和环境友好的特点,是当今煤气化的主流技术。

在煤的催化气化研究过程中,Fe 催化剂由于具有对低阶煤催化效率高、对环境无污染等特点成为研究的热点。Fe 是一种比较复杂的物质,有多种同素异形体存在,如 α -Fe、 β -Fe、 γ -Fe、 δ -Fe 等,同时 Fe 还是一种变价态金属,常见的价态是 +2 价和 +3 价,这些因素给 Fe 催化反应机理的研究带来了较大的困难。到目前为止国内外关于 Fe 催化剂及其复合催化剂的基础研究资料和数据都比较匮乏,仍待进一步的研究。本书主要针对 Fe 催化剂在煤气化催化反应中存在的一些基础科学问题进行研究。采用实验和理论相结合的方法研究 Fe 催化剂对低阶煤的催化作用机理。

由于本书作者学识水平有限,书中难免存在差错,请同行和读者给予批评和指正,来信发至 xuejunqi@foxmail.com,本人不胜感激。

齐学军

2017 年 6 月

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 研究背景和意义	(1)
1.2 煤气化原理	(3)
1.3 煤气化反应的影响因素	(4)
1.4 煤催化气化的研究进展	(7)
1.5 量子化学理论在煤气化反应中的应用	(10)
1.6 研究内容	(14)
第2章 矿物质对褐煤气化反应性的影响	(16)
2.1 引言	(16)
2.2 实验装置和方法	(17)
2.2.1 样品处理与表征	(17)
2.2.2 煤与 CO_2 的气化反应实验	(18)
2.2.3 煤气化反应动力学参数计算	(19)
2.3 酸洗处理对煤比表面积和孔径结构的影响	(19)
2.4 煤与 CO_2 的气化反应的实验结果与讨论	(22)
2.4.1 原煤和脱灰煤的气化实验结果	(22)
2.4.2 脱灰煤和合成煤的气化实验结果	(23)
2.4.3 矿物质含量对煤气化反应性的影响	(24)
2.5 矿物质对煤气化反应动力学参数的影响	(25)
2.6 本章小结	(26)
第3章 Fe 催化剂对煤焦结构的影响	(28)
3.1 引言	(28)

3.2 实验装置和方法	(29)
3.2.1 煤样工业分析和元素分析	(29)
3.2.2 煤焦的制备	(30)
3.2.3 煤焦的表征	(30)
3.2.4 热解动力学参数计算	(31)
3.3 Fe 含量对煤焦结构的影响	(32)
3.3.1 负载 1%Fe 催化剂后煤焦表面官能团分析	(32)
3.3.2 负载不同 Fe 含量的煤焦 XRD 测试结果与分析	(33)
3.3.3 负载不同 Fe 含量的煤焦拉曼光谱结果与分析	(36)
3.4 Fe 催化热解反应动力学计算与分析	(39)
3.5 本章小结	(41)
第 4 章 Fe 催化剂对煤焦气化反应性的影响	(42)
4.1 引言	(42)
4.2 实验装置和方法	(43)
4.2.1 负载 Fe 催化剂煤焦的制备	(43)
4.2.2 煤焦与 CO ₂ 的催化气化实验	(43)
4.2.3 煤焦表面活性位的测量	(44)
4.2.4 Fe 催化作用下煤焦与水蒸气的气化实验	(44)
4.3 Fe 催化剂对煤焦与 CO ₂ 的气化反应性的影响	(45)
4.3.1 Fe 含量对煤焦气化反应性的影响	(45)
4.3.2 吸附温度对 CO 释出峰的影响	(49)
4.3.3 吸附时间对 CO 释出峰的影响	(49)
4.4 Fe 催化剂对煤焦与 CO ₂ 的气化反应动力学参数的影响	(51)
4.5 Fe 催化剂对煤焦与水蒸气的气化反应的影响	(53)
4.5.1 水蒸气气化过程中煤焦碳骨架结构的演变过程	(53)
4.5.2 Fe 催化剂对煤焦与水蒸气的气体产物释放特性的影响	(56)
4.6 复合催化剂对煤焦与 CO ₂ 的气化反应性的影响	(60)
4.7 本章小结	(64)
第 5 章 Fe 催化剂对煤焦与 O₂ 的催化气化反应机理研究	(66)
5.1 引言	(66)
5.2 计算方法与模型	(67)
5.3 非催化条件下煤焦与 O ₂ 的气化反应机理	(69)
5.3.1 O ₂ 分子在 Zig-zag 型煤焦结构上的吸附和脱附反应	(69)

5.3.2	O_2 分子在 Armchair 型煤焦结构上的吸附和脱附反应	(71)
5.4	Fe—O 对煤焦与 O_2 的催化气化反应机理的研究	(73)
5.4.1	Fe—O 吸附后对煤焦结构的影响	(73)
5.4.2	Fe—O 对煤焦与 O_2 的催化气化反应的机理	(78)
5.5	O_2 与氧化煤焦表面的反应	(80)
5.5.1	氧覆盖度对吸附能的影响	(80)
5.5.2	孤立活性 O 原子与煤焦的吸附反应	(82)
5.6	本章小结	(84)
第 6 章	Fe 催化剂对煤焦与 CO_2 和水蒸气催化气化反应机理研究	(85)
6.1	引言	(85)
6.2	非催化条件下煤焦与 CO_2 的气化反应机理	(86)
6.2.1	CO_2 分子在 Zig-zag 型煤焦结构上的吸附和脱附反应机理	(86)
6.2.2	CO_2 分子在 Armchair 型煤焦结构上的吸附和脱附反应机理	(90)
6.3	Fe—O 催化作用下煤焦与 CO_2 的气化反应机理	(91)
6.4	非催化条件下煤焦与水蒸气的气化反应机理	(95)
6.4.1	H_2O 分子与 Zig-zag 型煤焦的反应过程	(95)
6.4.2	H_2O 分子与 Armchair 型煤焦的反应过程	(96)
6.5	Fe—O 催化条件下煤焦与水蒸气的气化反应机理	(98)
6.6	CO_2 和水蒸气与氧化煤焦表面的反应	(101)
6.7	本章小结	(103)
第 7 章	总 结	(105)
7.1	研究成果	(105)
7.2	书中主要创新点	(106)
参考文献		(107)
致 谢		(120)

第1章 绪论

1.1 研究背景和意义

根据2013年《BP世界能源统计年鉴》的数据,最近10年来煤炭所占的份额呈现不断增长的趋势,当前煤炭的使用量在全世界能源消费中所占的比例为30%左右。全世界煤炭产量的增长率为2%,增长量主要来自于亚太地区。其中,2012年中国煤炭消费量占全世界消费总量的50.2%,较前一年增长了6.1%。2013年中国煤炭总产量约为37亿吨左右,同比增幅1.37%左右;煤炭消费量为36.1亿吨,同比增幅2.6%左右,略高于世界平均消费水平。图1.1所示为我国2015年能源消费结构图,从图中可以看到煤炭消费在一次能源消费中达到了64%,预计到2050年煤炭在中国能源结构中的比例仍不会低于50%。由此可见,煤炭在我国能源消费中依然占有非常重要的地位,是国民经济发展的基础,以煤炭为主的能源结构仍将继续下去。

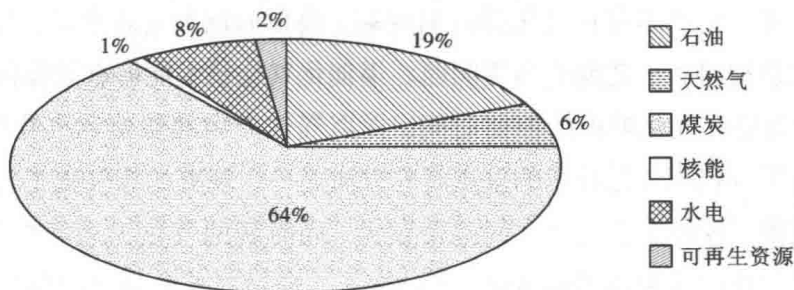


图 1.1 2015 年中国能源消费结构图

未来煤炭清洁利用的主要途径是煤炭气化、液化、联合循环发电和大规模制氢等。煤气化是一种重要的煤炭清洁利用技术,将煤炭转变为气体产物再利用,按照煤气化工艺的不同,生成的气体产物成分和热值也有差别,根据气体产物成分和性质的不同,可以分别作为合成甲醇、合成天然气等工业的原料气体或者民用燃气等。煤气化技术是煤化工方面的高新技术,同时也是当前煤炭清洁利用的核心技术和研究热点。一般情况下,煤炭直接燃烧的利用率为 15% ~ 18%,转变为气体燃料后的利用率可以提高到 55% ~ 60%。此外,煤气化后再利用能够降低向大气中排放的污染物,有效避免煤炭直接燃烧带来的环境污染问题。煤气化技术研究的进步会带动煤炭、电力、化工等相关行业的发展,因此具有很好的发展前景。

中国煤炭资源总量较大,其中以长焰煤和褐煤为代表的低阶煤资源储量最多,开发潜力较大。依据目前的统计数据,低阶煤的储量占中国煤炭储量的半数以上。其中褐煤资源储量为 3194.38 亿吨,占我国煤炭资源总量的 5.74%;褐煤探明保有资源量为 1291.32 亿吨,占全国煤炭探明保有资源量的 12.69% 左右。我国褐煤的分布较为广泛,主要产区位于内蒙古东部和云南省,内蒙古东部的褐煤主要为高阶褐煤,云南省的褐煤主要为低阶褐煤。低阶煤具有“三高一低”的特点,所谓的“三高”是指含水量高、含氧量高、活性高;“一低”是指释放的热量低。此外,低阶煤还具有易燃、易风化和长距离运输经济性差的特点,因此一直未被大规模利用。在当今全世界能源供给不足的情况下,低阶煤的潜在经济价值及其相关的利用技术受到能源界越来越多的关注。同时,目前的粗放型使用方式也带来了大气污染和地下水污染等环境问题,因此开发低阶煤清洁高效利用新方法,成为当今低阶煤利用领域中的重要研究方向。

常规的煤气化技术存在气化反应温度高、停留时间长、效率低、耗能高、对气化设备制造材料和工艺要求高等问题。煤催化气化技术能够有效降低气化反应温度,缩短煤粉在气化炉内的停留时间,提高气体产物的热值和气化反应速率,因此它成为下一代煤气化技术的重点研究方向之一。现有的煤气化工艺中存在众多的技术流派,各种工艺技术之间差距较大,同时新的气化工艺还在不断出现,而我们对煤气化的认识还不够清晰、不够深入。通过对低阶煤气化催化反应机理的研究可以使得我们进一步掌握煤催化气化反应机理,为下一代低阶煤催化气化技术工艺的研究提供基础理论和数据支持。

1.2 煤气化原理

煤气化是以煤炭为原料,空气、水蒸气、 H_2 和 CO_2 等作为气化剂,在一定温度和压力下,经过复杂的物理化学反应过程将煤中的含碳物质转变为可燃性气体燃料,将煤中的灰分以灰渣的形式排放出来的过程。其有效气体成分是 CO 、 H_2 和 CH_4 ,伴生气体产物是 CO_2 和水蒸气等。此外,气体产物中还伴随产生一些硫化物和其他微量气体成分。

煤气化过程是一个很复杂的物理化学过程,主要牵涉到化学方面的问题有气化反应温度、压力、反应速率、气化反应平衡的移动和气体产物的净化处理等,牵涉到的物理问题有煤样的运输、气化剂的传送、气体产物的收集和处理、传热、传质和流动等。

煤气化过程主要分为煤的热解过程和焦炭的气化过程两个部分。一般情况下,煤样的热解从 $300^\circ C$ 左右开始,在 $1000^\circ C$ 基本完成;而气化反应需要温度达到 $700^\circ C$ 以上才正式开始。实际在流化床和气流床中,单颗煤粒的升温速率高达 $10^3 \sim 10^4 K/s$,煤的热解在更短时间内就完成,相对于快速热解过程,焦炭的气化速度比较慢,是煤气化过程的速度控制步骤。

煤气化过程中的化学反应主要分为均相反应和非均相反应两类。均相反应主要是指气体产物彼此之间的反应,或者与气化剂之间的反应。非均相反应主要是指气体产物与煤粉颗粒之间的反应。气化过程中主要是非均相气化反应,在固体碳非均相气化反应中,主要经历以下几个阶段:

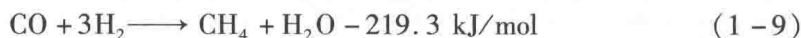
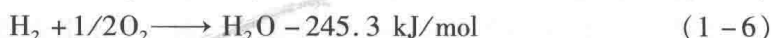
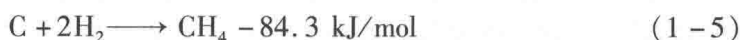
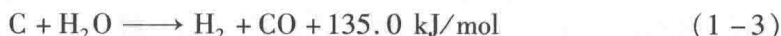
- (1) 气体分子向固体表面转移或扩散(外扩散)。
- (2) 气体反应物经过煤粒孔道进入小孔的内表面(内扩散)。
- (3) 气体反应物分子吸附在煤粒的外表面上,生成中间体与气体产物(吸附)。
- (4) 吸附中间体与碳原子发生反应,形成气化活性中心与气体产物(表面反应)。
- (5) 吸附态的气体产物从煤粒表面脱附(脱附)。
- (6) 气体产物分子通过煤粒的内孔道扩散出来(内扩散)。
- (7) 气体分子从煤粒表面扩散到气相中心(外扩散)。

上述反应过程中,包含物理反应过程和化学反应过程。物理反应过程主要以气体的扩散为主,反应速率较低,通常用气化反应速度来衡量,该反应速度与上述各阶段的反应速度有很大关系。整个反应过程的速度是以连续反应过程中反应速度最慢的为准。当气化反应中总反应速度受到化学反应速度控制时,称为化学动力学控制;反之,如果受到物理速度的控制时称为扩散控制。

在讨论煤气化基本化学反应时做以下几个假设:

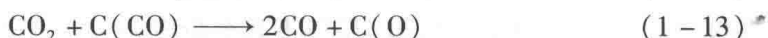
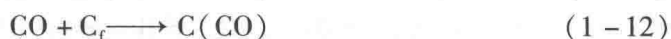
- (1) 只考虑煤中的主要元素碳。
- (2) 仅有煤、水和氧气参与气化反应。
- (3) 不考虑热解过程。

煤气化反应主要包括下列化学反应：



当 O_2 和水蒸气作为气化剂时，式(1-1)到式(1-3)是一次反应，气化产物中的 CO 、 H_2 和 CO_2 是二次反应剂。式(1-4)到式(1-8)是一次反应和二次反应剂之间的反应，式(1-9)是二次反应剂之间的相互反应，归属于三次反应。

气化反应机理的研究主要通过实验手段分析单个反应的反应步骤，计算反应级数和活化能，从而推测反应机理。 C 和 CO_2 主要遵循下面的气化反应机理：



C 和水蒸气主要遵循以下的气化反应机理：



C_f 表示煤焦中的活性位； $\text{C}(\text{O})$ 表示煤焦中的碳氧复合物。

1.3 煤气化反应的影响因素

煤气化反应的影响因素较多，可以分为内部因素和外部因素，内部因素主要是煤阶、孔隙结构和矿物质成分，外部因素主要是气化反应的温度和压力。

(1) 煤阶的影响

Yang 和 Watkinson 对 7 种不同煤阶的西加拿大煤进行研究发现煤的气化反应

速率随着煤阶的升高而不断降低。朱子彬等人在活性位评价装置上对不同煤种的活性位数量进行测量,发现活性位数量与煤种有很大关系,煤化程度低的煤焦活性位数量较多。随着煤化程度的增加煤焦表面的气化活性位数量不断减少,造成反应性不断下降。慢速制焦条件下,煤焦的气化活性顺序(活性从大到小)为:长焰煤、无烟煤、褐煤、焦煤、肥煤、瘦煤;快速制焦条件下,煤焦的气化活性顺序(活性从大到小)为:贫煤、瘦煤、肥煤、焦煤、长焰煤、无烟煤、褐煤。煤焦反应性的差别主要是因为快速热解使整个热解过程大大缩短,使低阶煤在低温段缩聚程度降低,解聚能力增强,从而导致活化能分布的方差和均值全都降低。杨海平等发现常压热解条件下焦煤的气化活性顺序为:褐煤>贫煤>无烟煤>烟煤,加压热解条件下煤焦的气化活性顺序为:褐煤>贫煤>烟煤>无烟煤。

(2) 煤焦结构的影响

段钰锋等人采用氮气吸附法研究了原煤向煤焦的变化过程中煤焦孔隙结构的变化情况。实验结果表明,和原煤相比,煤焦的比表面积和孔隙结构发生了较大变化。随着压力的增加,煤焦的孔隙结构变得更加发达,这表明煤焦的比表面积和孔径结构也受到压力的影响,孔径和比表面积的增加有利于提高煤焦的气化反应性。朱子彬等人在常压 1000 ~ 1500℃ 的温度条件下,研究了煤焦孔结构对气化反应性的影响。实验结果表明高温条件下气化反应主要发生在细孔表面上,细孔表面积的大小在一定程度上可以决定气化反应速率。Roberts 等研究了不同压力条件下煤焦比表面积的变化情况,发现高压条件下获得的煤焦比表面积要高于低压条件下的。

但是,也有一些研究者认为采用煤焦的比表面积评价煤焦反应性并不是很合理,因为在实际煤气化过程中仅有部分的比表面积与煤焦的反应性有关系。煤气化反应过程中,气体分子首先在碳表面发生吸附反应,煤焦微晶结构边缘的碳原子活性较高,因此在吸附反应过程中气化剂分子优先吸附在边缘。此外,由于微晶的活性基面很少,并不是所有的微晶面都参与反应,因此,在研究比表面积对煤焦气化反应性的影响时,把煤焦的比表面分为活性表面和非活性表面。Lizzio 等人把煤焦表面积分为总表面积(TSA)、活性表面积(ASA)和反应活性表面积(RSA),用来解释煤焦的气化反应性。气化动力学模型和 TPD 实验两方面相互验证,认为 RSA 可以合理地解释煤焦气化反应性之间的差异。Radović 等提出了气化反应中碳活性位的概念,实验结果发现随着热解时间的增加,煤焦的活性位不断减少。

其他一些研究者尝试采用模型计算的方法研究煤焦比表面积、活性位和气化反应性的关系,Yasyerli 等认为固体反应介质由活性位的数量和孔结构的变化所引起的反应性变化可以用失活模型表示,该数学模型能够表示煤焦在不同温度下与 CO₂ 的气化反应,煤焦比表面积的增加能够增加煤焦的气化反应性。比表面积

由高活性位和低活性位组成, 固体反应介质单位表面积的反应性快速下降是由于初期更多活性位的数量减少。

(3) 矿物质的影响

矿物质对煤的作用有两面性: 一方面煤中含有一定量的碱金属、碱土金属和过渡金属成分, 这些金属元素在气化反应中能够起催化作用促进煤气化反应的进行; 另一方面煤灰中的非催化性物质如二氧化硅和三氧化二铝会阻碍气化反应的进行。Köpsel 等研究了原煤、脱灰煤和浸渍灰分的脱灰煤与 CO_2 和水蒸气的气化反应。在 CO_2 气氛下原煤的气化反应速率比脱灰煤高 30 ~ 50 倍, 水蒸气气化时原煤的气化反应速率比脱灰煤高 19 ~ 35 倍。对比 CO_2 和水蒸气气化实验发现, 碳转化率为 30% ~ 60%, 浸渍了灰分的脱灰煤具有和原煤相同的气化速率。Bai 等人研究了在 1100 ~ 1500℃ 的温度条件下矿物质对煤焦气化反应性的影响, 随着温度的升高煤灰中莫来石的含量不断升高, 二氧化硅的含量不断降低。灰成分中的硅铝酸盐熔点较低, 在高温条件下容易发生熔融现象, 覆盖在煤焦表面阻挡气化剂分子与碳原子的接触, 减少煤焦表面活性位的数量, 不利于煤焦气化反应的进行。

(4) 气化温度的影响

吴学成等采用数值模拟的方法考察了煤气化主要工艺参数对煤气化反应的影响, 数值预测结果显示温度是影响气化反应速率和气体成分的最重要因素。肖瑞等人在小型加压喷动流化床实验装置上对煤气化的特性进行了研究, 重点研究了气化温度、气化压力和气煤比等参数对煤气化反应性的影响, 实验结果表明在这些工艺参数中温度是煤气化的主要影响因素。丁路等研究了水蒸气气氛下煤焦的气化反应性, 实验结果表明在温度持续增加的情况下, 有利于提高神府煤焦和北宿煤焦的气化反应性。当温度超过 1200℃ 时, 温度对煤气化反应性的影响减小, 煤焦转化率的增加幅度较小。刘铁峰等在常压, 900 ~ 1050℃ 的条件下研究了煤焦与水蒸气的气化反应。实验结果表明气化反应温度每升高 50℃, 气化反应速率就增加一倍。文芳在 850 ~ 1050℃ 研究了温度对 6 种煤焦气化反应性的影响, 实验结果表明煤焦反应性与气化反应温度呈正相关关系。Sun 等人通过研究发现镜质组和惰质组煤焦的气化反应性受温度的影响较大, 温度从 850℃ 增加到 900℃, 惰质组煤焦碳转化率达到 50% 的时间从 11.2 h 减少到 4.6 h, 镜质组煤焦的从 9.1 h 减少到 4.1 h。

Luo 等人研究了高温条件下煤焦的气化反应性, 在 1000 ~ 1400℃, 煤焦的气化反应速率随着温度的增加而增加, 在 1400 ~ 1600℃, 煤焦转化速率几乎不受温度的影响。原因可能是在高温条件下煤发生灰熔融现象导致气体扩散阻力增加, 外加此时气化反应主要受内扩散反应的控制, 温度对气化反应的影响很小。唐黎华等人在常压, 800 ~ 1400℃ 研究了温度与煤气化反应性的关系, 发现气化反

应速率和温度的关系分为3个区间, 800 ~ 1000℃时属于反应动力学控制区; 1000 ~ 1150℃时为内扩散区域, 表观活化能降低至动力学控制区活化能的一半。温度在1150℃以上时, 相同温度条件下随着碳转化率的升高煤焦气化反应性差距不断增加, 活化能减小, 反应速率随着温度的升高反而降低。

(5) 气化压力的影响

Goyal 研究了压力对气化反应性的影响, 发现常压实验条件下, 煤焦与水蒸气的气化反应速率最快, 煤焦与 CO_2 的反应速率次之, 煤焦与 H_2 的反应速率最慢。在气化压力增加的条件下, 煤焦与 CO_2 , 煤焦与水蒸气的气化反应速率都向零级反应靠近, 煤焦与 H_2 的反应速率也增加。肖新颜等在填充床反应器上考察了压力对煤焦气化反应性的影响, 在 0.098 ~ 2.45 MPa 的压力下, 煤焦的碳转化速率和比气化速率随着压力的增加而增加。向银花等通过研究发现当压力值小于 1.6 MPa 时, 压力对气化反应的作用较为明显; 压力值大于 1.6 MPa 时, 压力对反应速率的影响越来越小; 当压力值很大时, 压力对煤气化反应速率几乎没有影响。

Roberts 等采用热重分析仪(以下简称热重)对两种澳大利亚褐煤焦的气化反应性进行了研究, 发现在实验条件下, 煤焦发生气化反应时的反应级数为 0.5 ~ 0.8, 在 1 MPa 压力时反应级数不断减小。与 O_2 反应时在 0.1 ~ 1.6 MPa 的压力下, 表现为反应级数不受压力的影响。段峰等采用实验方法研究了压力对煤气化反应性的影响, 发现气化压力从常压增加到 1.3 MPa, 碳转化率从 57% 增加到 76%。刘皓等通过实验研究发现在 CO_2 体积相同的条件下, 煤焦的气化反应性随总压的增加而增加。在高温快速升温时, CO_2 分压是煤气化反应特性的重要影响因素。赵庆等使用热重研究了水蒸气分压在 0.057 ~ 0.063 MPa 压力下对煤焦气化反应性的影响, 发现煤焦气化反应性随水蒸气分压的升高而降低。

1.4 煤催化气化的研究进展

纵观煤气化技术的发展历程, 煤气化技术大致经过了三个主要发展阶段: 第一阶段是已在实际工业中取得应用的成熟煤气化技术, 如各种常压固定床气化炉、流化床气化炉(温克勒炉)和气流床气化炉(K-T 炉)等; 第二阶段是目前处于中试或已实现工业化运行的多种加压气化技术, 如 GSP 气化炉、Shell 干粉加压气化炉、Prenflo 气化炉等; 第三阶段是目前处于初级开发阶段的煤催化气化技术、等离子体气化技术等。目前主流的煤气化技术尽管各有优点, 但它们自身的缺陷和问题也不少, 比如普遍存在的气化反应温度高、对电能和氧气的消耗过高、主体结构复杂、对设备制造材料及其加工工艺要求高等缺点, 这些不利因素

直接带动煤催化气化技术的研究不断向前发展,并且使其成为下一代煤气化技术的主要研究方向。

煤催化气化技术的研究始于 20 世纪 70 年代,其研究历程可以分为三个阶段:初期重点考察了某种单一金属无机盐及其矿物质元素对煤气化反应性的影响;中期主要采用各种实验手段研究碱金属盐类的气化反应机理;如今主要研究复合催化剂、熔融盐催化剂以及含有催化成分的废液和废渣。

Hayashi 等人研究发现煤中内在碱金属能够提高煤的气化反应性。Takayuki 等在 1023K 温度下研究了从泥炭到无烟煤等 34 种不同煤阶的煤焦与水蒸气的气化实验,结果显示 K_2CO_3 的催化效果最好,其催化作用大小与煤阶无关。Yeboah 等通过一系列实验测得常见单金属催化能力的大小,催化活性遵循以下次序: $Li_2CO_3 > Cs_2CO_3 > CsNO_3 > KNO_3 > K_2CO_3 > K_2SO_4 > Na_2CO_3 > CaCO_3$ 。

当煤样中含有 Na 催化剂时能够显著降低热解和气化反应的活化能,特别是在气化阶段 Na 能够显著提高煤焦的气化反应性,减少反应时间和降低气化反应温度。Takarada 等采用离子交换方法将 Na 催化剂负载到煤样中,结果发现添加 Na 后煤气化速率比原煤提高了 20 ~ 30 倍。Shang 等人采用热重研究了 Na 催化剂前驱物对气化反应性的影响,发现 NaCl 作为前驱物时 Na 的催化效果最差。Yamashita 等通过实验研究了 Na 催化剂负载方法对煤气化反应性的影响,当采用浸渍法时 Na_2CO_3 的气化反应性要高于 NaCl 的,当采用离子交换法时 NaCl 的催化活性和 Na_2CO_3 相当。陈彦等研究了 Na_2CO_3 对福建无烟煤的催化作用,实验结果表明煤的反应性随着催化剂含量的增加而增加,超过 12% 的负载饱和度后,煤气化反应性开始降低。此外,含有 Na 离子的废液也被尝试用作煤气化的催化剂,并取得了一定的成果。工业废碱液在无烟煤与水蒸气的气化实验中表现出良好的催化效果,废碱液含量为 3% ~ 12% 的情况下,碳转化率随着废碱液含量的增加而不断增加,催化效果优于 Na_2CO_3 。Na 的催化反应机理如下:



K 催化剂可以有效降低热解和气化反应温度,特别是在气化阶段对煤气化产生催化作用,缩短反应时间。Zhang 等研究了煤中 K 催化剂对煤焦气化反应性的影响,发现气化过程中 K 催化剂能够始终保持较高的催化活性。Sharma 等人研究了 K 催化剂为 0 ~ 25% 时对煤焦气化反应性的影响,实验结果发现煤气化反应性随 K 催化剂含量的增加而增加,当气化速率达到一定值后不再随 K 催化剂含量的增加而继续增加,这说明 K 催化剂负载存在一定的饱和负载度,超过饱和负载度后催化作用不明显。其他一些研究者发现煤焦与水蒸气的气化过程中,K 催化剂负载量在 10% 时达到饱和负载状态。

水蒸气气化过程中, K 催化剂与矿物质发生化学反应形成难溶于水的钾硅铝酸盐(KAlSiO_4), 导致 K 催化剂失活, 降低了对煤焦的催化作用。当煤灰中 Ca 含量较高时, Ca 能够以钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$)的形式存在, 固定煤中的 Al 元素, 使其不能形成钾硅铝酸盐, 从而可以使 K 催化剂保持较高的催化活性。王杰等在固定床实验台架上研究了 K_2CO_3 催化剂对煤气化产物释放特性的影响, 发现在 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 时, K 催化剂能够改变气体产物组分, 使 H_2 产量提高、CO 产量降低, 但是对 CH_4 的生成几乎没有催化作用。煤焦与 CO_2 的气化反应过程中 K 催化剂遵循以下催化反应机理:



Ca 是一种廉价的催化剂, 气化过程中可以使反应温度降低约 150°C , 高温 XRD 检测显示气化反应中 Ca 的主要存在形式为 CaCO_3 , 是煤催化气化的有效成分。在煤焦与水蒸气的反应中 Ca 不仅提高煤的气化速率, 而且也增加了 H_2 和 CO 的产量, 使气体产物热值增加。Tsubouchi 等研究了热解过程中 Ca 对煤焦碳微晶结构的影响, XRD 计算结果显示在高温作用下 Ca 可以有效改变煤焦的碳微晶结构。其他的研究也发现 Ca 能够改变煤焦的碳微晶结构, 与 Tsubouchi 等的研究结果相一致。Zhang 等研究了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对亚烟煤气化反应性的影响, 发现在 900°C 时负载 3.2% (质量分数) 的 Ca 催化活性要高于负载 0.52% (质量分数) 的 Ca, 但是当温度升高到 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ 时, 含 0.52% (质量分数) 的 Ca 催化活性要高于含 3.2% (质量分数) 的 Ca, 主要原因是高温条件下 Ca 的晶粒变大, 降低了对煤焦的催化活性。

Kyotani 等采用氧原子示踪法研究了 Ca 在煤与 CO_2 的气化反应中的催化作用机理, ^{18}O 活性氧原子首先与 CaO 反应形成 $\text{CaO}(\text{O})$, 然后 $\text{CaO}(\text{O})$ 转移至煤焦表面形成 $\text{C}(\text{O})$ 复合物, 其中一部分 $\text{C}(\text{O})$ 复合物发生分解反应形成 CO 分子, 随后 CO 分子离开煤焦表面; 另一部分 $\text{C}(\text{O})$ 与 $\text{CaO}(\text{O})$ 会发生如下化学反应, 如此循环对煤焦产生催化作用。



Ni 的催化效果与煤阶有很大关系, 对低阶煤的催化效果较好, 对高阶煤催化效果较差。在煤热解过程中 Ni 加入后造成 CO 的释出峰出现分峰现象, 分峰对应的温度为 $670 \sim 770\text{K}$ 和 920K 。同时 CO_2 的产量随着 Ni 含量的增加而增加, 但在