

文章编号: 0253-2409(2015)11-1311-09

## 负载碳酸钾煤焦- $\text{CO}_2$ 催化气化反应特性的原位研究

卫俊涛<sup>1,2</sup>, 丁路<sup>1,2</sup>, 周志杰<sup>1,2</sup>, 于广锁<sup>1,2,\*</sup>

(1. 华东理工大学 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 上海市煤气化工程技术研究中心, 上海 200237)

**摘要:** 以碳酸钾为催化剂,通过高温热台原位研究气化阶段神府/遵义煤焦与催化剂的交互作用,采用热重分析仪,考察气化温度(750~950 °C)、催化剂负载量(钾离子负载量2.2%、4.4%、6.6% (质量分数))对煤焦气化反应性的影响。结果表明, $\text{K}_2\text{CO}_3$ 有利于促进神府/遵义煤热解过程孔隙结构的发展。气化温度低于碳酸钾熔点时,大部分煤焦颗粒与 $\text{CO}_2$ 的反应以颗粒收缩形式进行,当气化温度高于碳酸钾熔点时,对于神府煤焦,随着碳骨架快速消耗,在反应后期可观察到明显的熔融态钾催化剂扩散现象;而对于遵义煤焦,其碳骨架稳定消耗缓慢,大部分熔融态钾催化剂存在于煤焦表面。神府/遵义煤焦气化反应活性随碳酸钾负载量的增加而提高。钾催化剂对神府煤焦的催化作用随气化温度的升高先增强后减弱,转折温度点接近碳酸钾熔点,原因为熔融态钾催化剂流动性好,造成部分孔隙结构堵塞,导致钾催化剂催化作用减弱。

**关键词:** 原位高温热台; 碳酸钾; 熔融; 催化气化

**中图分类号:** TQ546 **文献标识码:** A

### In-situ analysis of catalytic gasification reaction characteristics of coal char- $\text{CO}_2$ with $\text{K}_2\text{CO}_3$ additive

WEI Jun-tao<sup>1,2</sup>, DING Lu<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhi-jie<sup>1,2</sup>, YU Guang-suo<sup>1,2,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Engineering Research Center of Coal Gasification, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Interactions of catalyst ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) with Shenfu (SF)/Zunyi (ZY) char during gasification were observed by in-situ heating stage microscope. The effects of gasification temperature (750~950 °C) and catalyst loading amount (2.2%, 4.4%, 6.6%) were investigated in a thermogravimetric analyzer. The results show that loading  $\text{K}_2\text{CO}_3$  on SF/ZY stimulates development of pore structure in pyrolysis process. The in-situ heating stage experiments indicates that most of the char particles react with  $\text{CO}_2$  in shrinking core mode below the melting point of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Above this temperature, for SF char, obvious molten potassium catalyst diffusion can be observed in the later reaction stage with rapid consumption of carbon skeleton; but for ZY char, most of the molten potassium exists on the surface of coal char with slower consumption of stable carbon skeleton. Gasification reactivity of SF/ZY char increases with increasing loading amount of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Catalytic efficiency of potassium catalyst on SF char initially increases and then decreases with gasification temperature, the turning point of gasification temperature is close to the melting point of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . This may be due to blocking of a fraction of pore structure resulted from the good fluidity of molten potassium catalyst.

**Key words:** in-situ heating stage;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; fusion; catalytic gasification

煤气化技术是煤炭洁净利用技术的基础,被认为是最清洁的煤炭转化利用方式,广泛应用于煤基液体燃料和化学品、电力生产、化工原料合成等过程工业<sup>[1,2]</sup>。现代煤气化技术的工业应用通常在高温高压条件下进行(温度>1100 °C,压力>4 MPa),这会导致设备投资和运行成本偏高。由于煤催化气化工艺在提高煤焦气化反应性、扩大煤种适用范围以

及降低气化反应温度等方面的优势<sup>[3,4]</sup>,受到研究者的广泛关注。

近年来,许多方法包括固定床反应器、流化床反应器、滴管炉等已用于研究外加金属离子对煤焦催化气化过程的影响。Xu等<sup>[5]</sup>采用热重分析仪和X射线粉末衍射仪研究了碱金属对煤热解及气化过程的影响,结果表明,碱金属的存在可抑制热解阶段煤

Received: 2015-05-08; Revised: 2015-07-13.

\* Corresponding author. Tel: 021-64252974, Fax: 021-64251312, E-mail: gsyu@ecust.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21376081) and the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program, 2012AA053101).

国家自然科学基金(21376081)和国家高技术研究发展计划(863计划,2012AA053101)资助项目

焦的石墨化进程,这有利于气化反应的进行;Karimi等<sup>[6]</sup>在常压和600~800℃条件下,通过沥青焦的催化气化实验发现, $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 的催化效果最佳,钙和镁的化合物效果次之;Wood等<sup>[7]</sup>认为,碳酸钾和碳反应生成的活化中间产物是气化反应的关键步骤。

$K_2CO_3$ 是一种高效催化剂,能够显著增加气化反应速率,在气化状态下具有良好的迁移流动性,且添加方式几乎不影响 $K_2CO_3$ 的反应活性<sup>[8~10]</sup>。尽管研究者们对 $K_2CO_3$ 催化气化进行了大量的研究,但是原位研究煤焦与碳酸钾催化剂间交互作用及其对煤焦气化过程影响的文献仍然比较欠缺。研究以

$K_2CO_3$ 作为催化剂,采用高温热台显微镜原位研究气化反应过程中外加催化剂与煤焦的交互作用,并结合热重分析仪来探讨气化温度以及催化剂负载量对煤焦催化气化反应活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

以神府烟煤和遵义无烟煤(分别记作SF、ZY)为实验样品,粒径为80~120 μm。催化剂选用分析纯级 $K_2CO_3$ (纯度>99.9%,粒径为80~120 μm),购自国药集团化学试剂有限公司。

表1 实验样品的性质

Table 1 Properties of tested samples

Sample	Proximate analysis $w_d/\%$				Ultimate analysis $w_d/\%$				Ash fusion temperature $t/^\circ\text{C}$			
	V	FC	A	C	H	N	O	S	DT	ST	HT	FT
SF	35.42	58.29	6.29	79.14	2.32	1.12	10.36	0.77	1 152	1 167	1 175	1 179
ZY	7.59	73.46	18.95	76.57	2.13	1.10	0.42	0.83	1 345	1 370	1 395	1 463

催化剂的负载采用浸渍法<sup>[11]</sup>,以干基煤为基准,添加钾离子含量分别为2.2%、4.4%、6.6%(质量分数)的碳酸钾。浸渍法负载催化剂的具体步骤为,将一定量 $K_2CO_3$ 颗粒溶解于100 mL的超纯水形成溶液;然后加入10 g煤样,利用磁力搅拌装置使混合液在70~80℃条件下连续搅拌,直到溶液变成黏稠状;最后将负载催化剂的样品置于真空干燥箱80℃干燥24 h;将干燥后的样品研磨并筛分出80~120 μm。

热解制焦在高频炉装置<sup>[12]</sup>中进行,具体步骤为,称取(500±5) mg样品,装入橡胶头中;装置安装检查完毕后,通入流量为500 mL/min的氮气(纯度>99%),开启高频炉装置,缓慢调整电流升温至热解温度800℃;当温度波动很小时,从石英管顶部缓慢匀速加料,恒温5 min以清除煤中大部分的挥发分;关闭热解气氛和高温炉装置,降温至室温取出煤焦。

以神府煤为例,原煤样品及负载2.2%、4.4%、6.6%(质量分数)钾离子的样品分别记作SF-raw、SF-raw-2.2K、SF-raw-4.4K、SF-raw-6.6K,相应热解温度为800℃的焦样则分别记作SF-raw-800P、SF-2.2K-800P、SF-4.4K-800P、SF-6.6K-800P。

### 1.2 高温热台显微镜原位研究

利用英国LINKAM公司生产的TS1500高温热台显微镜原位研究了在 $CO_2$ 气氛下 $K_2CO_3$ 和煤焦的交互作用。该仪器主要包括加热台、温度控制器、

显微镜、图像采集模块、冷却水循环系统以及计算机。高温热台显微镜结构示意图见图1。

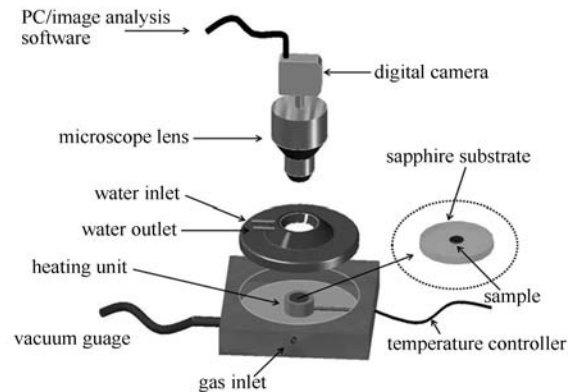


图1 高温热台显微镜结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the heating stage microscope

具体实验步骤为,将2 mg左右焦样放置在热台中心反应观察区;通入流量为100 mL/min的氮气,以25 K/min的升温速率升温至105℃,恒温5 min进行样品干燥;然后以25 K/min的升温速率加热到气化温度;在氮气气氛下保持5 min后,将 $N_2$ 切换成 $CO_2$ 气氛进行等温气化实验, $CO_2$ 流量为100 mL/min,气化时间为15 min。

### 1.3 煤焦- $CO_2$ 气化反应性测试

采用德国NETZSCH公司生产的STA449-F3热重分析仪分别在750、800、850、900、950℃下进行煤焦- $CO_2$  气化反应性测试。该仪器包括天平控制系

统、炉膛升降系统、抽真空系统、气氛控制系统和水蒸气发生装置等多组件,并附有数据采集分析软件。

具体测试步骤为,称取 10 mg 左右的样品,放入坩埚中,关闭炉膛,以氮气为载气和保护气;在当前炉温下以 25 K/min 的加热速率升温至 105 °C,恒温 5 min 进行样品干燥;然后以 25 K/min 的加热速率升温至气化温度,通入气化气氛  $\text{CO}_2$ ,恒温一定时间,确保煤焦化反应完全;停止通入气化气氛,切入氮气,以 50 K/min 的冷却速率降温至 100 °C 以下。

气化反应碳转化率用下式表示:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_0$  为样品初始质量,mg; $m_t$  为切入气化气氛后  $t$  时刻的样品质量,mg; $m_a$  为气化完全时的样品质量,mg。

## 1.4 样品结构表征

### 1.4.1 比表面积和孔隙结构

采用微粒学 ASAP-2020 物理吸附仪,通过氮气吸收法测得样品的孔结构系数。氮气气体吸收在 -196 °C 条件下进行,分析孔径 2 ~ 200 nm。利用 BET 模型得到比表面积  $A_{\text{BET}}$ ,通过 BJH 法获得孔径

分布情况。

### 1.4.2 表面微观结构及元素组成

采用 SV-1510 扫描电子显微镜-能谱分析仪联用系统对样品的表面微观结构及表面元素组成进行测定。SEM-EDS 联用系统的分辨率为 30 nm,放大倍率为 5 ~ 30 万倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 与煤焦的交互作用

图 2 和表 2 分别为煤/煤焦表面的电镜照片和能谱元素分析,由图 2(a)、图 2(b) 可以看出, SF-6.6K-800P 焦样的孔隙结构较为发达。结合表 2, SF-raw-6.6K 缝隙附近(2#区域)和 SF-6.6K-800P 焦样缝隙附近(2#区域)的 K 含量分别达到 15.20% 和 13.39% (质量分数),可推断存在部分碳酸钾颗粒通过煤/煤焦表面的缝隙进入煤焦的内部孔结构。表 3 为样品的孔结构参数。由表 3 可知, SF-6.6K-800P 焦样的比表面积为 43.038 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ,比 SF-raw-800P 焦样的比表面积 2.217 1  $\text{m}^2/\text{g}$  大很多,表明  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的添加对神府烟煤热解过程中孔隙结构的发展具有明显的促进作用。

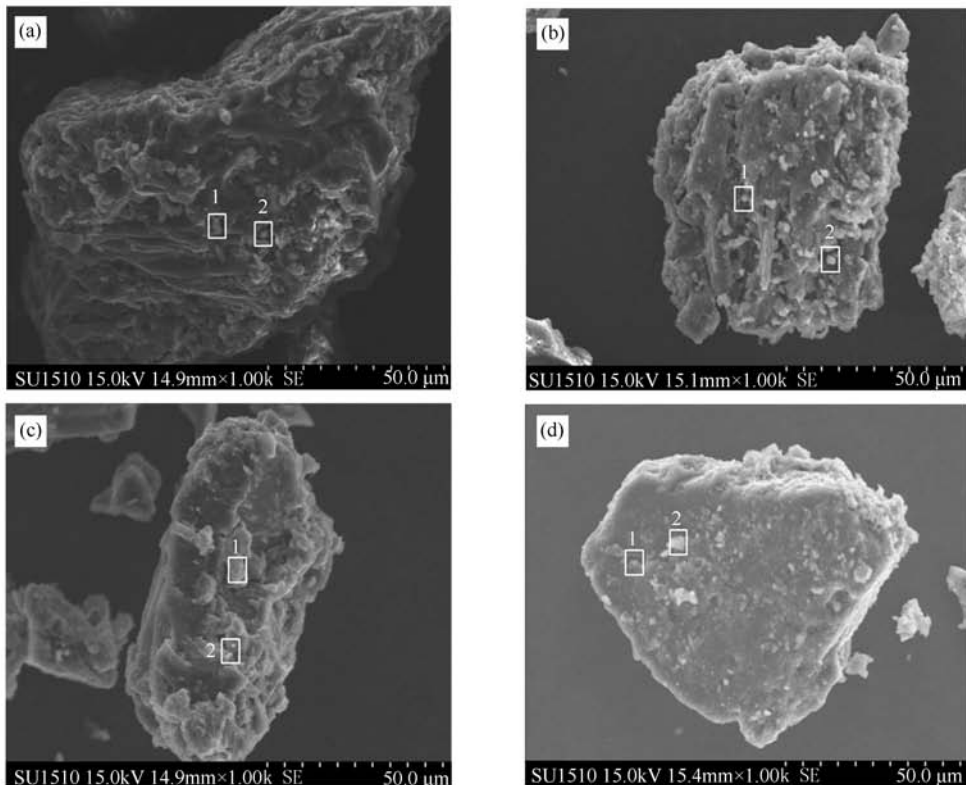


图 2 负载碳酸钾煤和煤焦的电镜照片

Figure 2 SEM photographs of coal/char mixed with  $\text{K}_2\text{CO}_3$

(a): SF-raw-6.6K; (b): SF-6.6K-800P; (c): ZY-raw-6.6K; (d): ZY-6.6K-800P  
note: the numbers "1 and 2" denote different surface regions of coal/char

表2 能谱分析负载碳酸钾煤焦表面元素组成

Table 2 Element composition of coal/char mixed with  $K_2CO_3$  measured by EDS

Sample	Element composition w/%			Sample	Element composition w/%		
	C	O	K		C	O	K
SF-raw-6.6K-1	8.65	11.03	23.22	ZY-raw-6.6K-1	74.80	14.83	2.34
SF-raw-6.6K-2	52.39	26.08	15.20	ZY-raw-6.6K-2	14.51	53.26	2.66
SF-6.6K-800P-1	50.52	28.32	8.70	ZY-6.6K-800P-1	45.91	32.65	6.71
SF-6.6K-800P-2	26.23	18.73	13.39	ZY-6.6K-800P-2	57.38	26.62	6.19

note: SF-raw-6.6K-1 denotes "1" surface region of SF-raw-6.6K, the other surface regions of carbonaceous materials were named accordingly as SF-raw-6.6K-1

表3 样品的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of samples

Sample	$A_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume $v/(cm^3 \cdot g^{-1})$
SF-raw-6.6K	1.690 0	0.008 0
SF-raw-800P	2.217 1	0.001 4
SF-4.4K-800P	30.374 8	0.364 7
SF-6.6K-800P	43.038 9	0.017 7
ZY-raw-6.6K	1.133 9	0.004 8
ZY-raw-800P	1.398 0	0.005 7
ZY-4.4K-800P	5.893 1	0.001 5
ZY-6.6K-800P	7.953 2	0.000 1

由图2(c)、图2(d)可知,ZY-raw-6.6K及其相应热解焦样结构致密,ZY-6.6K-800P焦样表面(1#和2#区域)的K含量分别达到了6.71%和6.19%(质量分数),结合比表面积分析仪测定结果,ZY-6.6K-800P焦样的比表面积为 $7.9532 m^2/g$ ,与ZY-raw-800P( $1.3980 m^2/g$ )相比孔隙结构有所发展,但与SF-6.6K-800P焦样相比,遵义煤焦的表面结构更为致密,孔隙结构更少,因此,大部分碳酸钾颗粒分布于遵义煤焦的外表面。

高温热台显微镜能够动态、连续地记录煤焦颗粒在反应过程中的岩相学变化,因此,研究采用高温热台观察碳酸钾和煤焦在气化阶段的交互作用。图3为SF-6.6K-800P焦样在热台反应过程中的岩相学变化。以颗粒长宽和面积变化表征气化反应进程,其中,颗粒的长宽分别指投射面两端最长的距离及从长度中点作垂线与颗粒两侧边缘相交两点间的距离,面积则指颗粒投射表面的面积,具体分析采用ImageJ图像分析软件完成。以方框内颗粒为例,由图3(a)~(c)可知,切入气化气氛1.2 min时,颗粒投射面积从 $12721 \mu m^2$ 减少至 $9297 \mu m^2$ ,长宽则从 $161.012 \mu m \times 90.609 \mu m$ 减至 $134.406 \mu m \times$

$67.231 \mu m$ ,表明随气化反应的进行,神府煤焦表观结构发生明显变化,大部分颗粒和 $CO_2$ 的气化反应以颗粒收缩形式进行,颗粒表面的碳被 $CO_2$ 快速消耗,气化达到3 min时,碳几乎被完全消耗,在气化反应中后期,气化达到1.6 min时(如图3(d)),可观察到熔融态钾催化剂出现,自颗粒外表面向下方另一颗粒表面外扩散,并逐渐与煤灰结合形成黏稠的固-液混合物,气化达到2.6 min时(如图3(e)),两颗粒表面的熔融态钾催化剂完全交融。结合SF-6.6K-800P的扫描电镜及比表面积结果可知,由于SF-6.6K-800P焦样孔隙结构发达,部分碳酸钾可从表面缝隙进入煤焦内部,随着颗粒碳骨架结构快速消耗,煤焦表面及内部孔结构的熔融态钾催化剂暴露,自颗粒外表面向外扩散。

图4为ZY-6.6K-800P焦样在热台反应过程中的岩相学变化。与经历相同气化时间的SF-6.6K-800P焦样进行对比,遵义样品表观结构变化缓慢,以方框内的颗粒为例,如图4(a)、图4(b)可观察到切入气化气氛1 min时,颗粒长宽及投射面积几乎未发生变化,表明遵义煤焦的气化反应活性明显低于神府煤焦,原因是煤阶越高,其煤焦气化反应活性越低<sup>[13]</sup>。随着反应的继续进行,如图4(b)~(e),大部分颗粒与 $CO_2$ 的反应以颗粒收缩形式进行,颗粒投射面积由 $16056 \mu m^2$ 减少至 $11702 \mu m^2$ ,长宽由 $157.137 \mu m \times 114.022 \mu m$ 减至 $128.843 \mu m \times 88.730 \mu m$ ,气化达到5 min后,颗粒面积及长宽几乎不再变化。与神府煤焦不同的是,气化阶段大部分煤焦颗粒表面未观察到明显的熔融态钾催化剂扩散现象。结合ZY-6.6K-800P的扫描电镜及比表面积结果可知,由于遵义煤焦煤化程度较高,碳骨架结构稳定,消耗缓慢,阻碍了熔融态钾催化剂自颗粒表面向外扩散,大部分的熔融态钾催化剂分布在煤焦颗粒外表面。

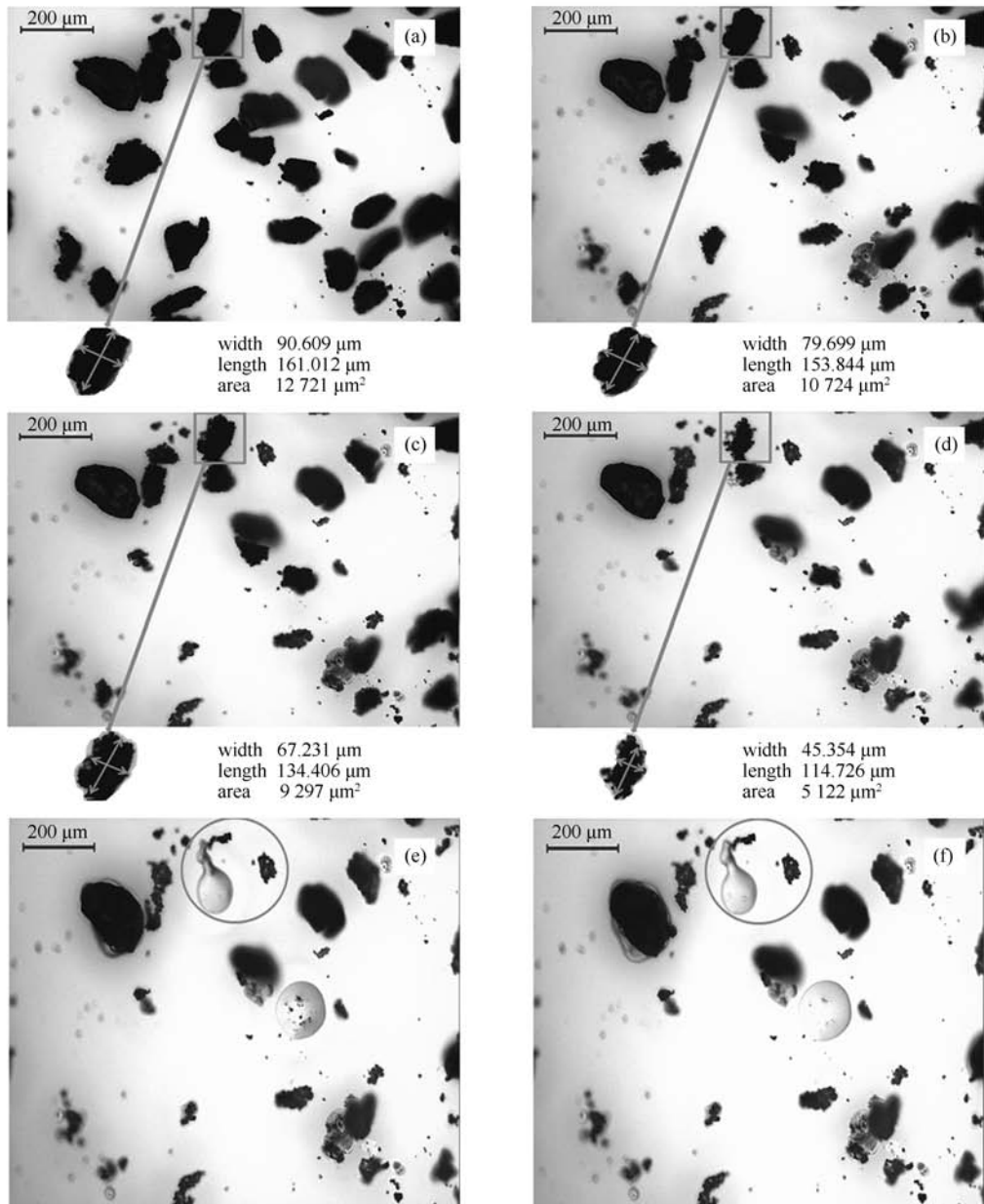


图 3 SF-6.6K-800P 焦样在热台反应过程中的岩相学变化

Figure 3 Petrography variation of SF-6.6K-800P recorded by the in-situ heating stage microscope

(a): N<sub>2</sub>-950 °C; (b): CO<sub>2</sub>-950 °C-1 min; (c) CO<sub>2</sub>-950 °C-1.2 min;

(d): CO<sub>2</sub>-950 °C-1.6 min; (e): CO<sub>2</sub>-950 °C-2.6 min; (f): CO<sub>2</sub>-950 °C-3 min

## 2.2 煤焦气化反应活性

为了考察气化温度及催化剂负载量对煤焦气化反应活性的影响,选取碳酸钾中钾离子质量分数分别为 2.2%、4.4%、6.6% (质量分数),利用热重分析仪,在气化温度 750~950 °C 下,开展神府/遵义煤焦-CO<sub>2</sub> 等温气化反应。

### 2.2.1 催化剂负载量对气化反应活性的影响

图 5 和图 6 分别为神府煤焦和遵义煤焦气化反应性能。由图 5 和图 6 可以看出,同一气化温度下,神府煤焦和遵义煤焦的气化反应活性顺序分别为

SF-6.6K-800P>SF-4.4K-800P>SF-2.2K-800P>SF-raw-800P, ZY-6.6K-800P > ZY-4.4K-800P > ZY-2.2K-800P>ZY-raw-800P,说明碳酸钾的添加对神府煤焦和遵义煤焦的气化反应性均有促进作用,并可发现 K 离子含量为 2.2%~6.6% (质量分数)下,神府/遵义煤焦的气化反应活性随碳酸钾负载量增加而提高,不同于 Ding 等<sup>[14]</sup>研究发现,以碳酸钠为催化剂(催化剂中钠含量与本研究钾含量相同),相同实验条件下开展气化实验,指出 Na 离子含量为 2.2%~6.6% (质量分数)下存在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 饱和

负载量,原因可能为碳酸钾和碳酸钠对煤热解过程中孔隙结构发展的促进作用不同,比较 SF-6.6K-800P(43.038 9 m<sup>2</sup>/g)和 SF-6.6Na-800P(2.891 1 m<sup>2</sup>/g),ZY-6.6K-800P(7.953 2 m<sup>2</sup>/g)和

ZY-6.6Na-800P(1.766 5 m<sup>2</sup>/g)的比表面积结果可知,碳酸钾对煤焦孔隙结构发展的促进作用更为显著,增大了煤焦与 CO<sub>2</sub> 的接触面积,有利于提高煤焦气化反应性。

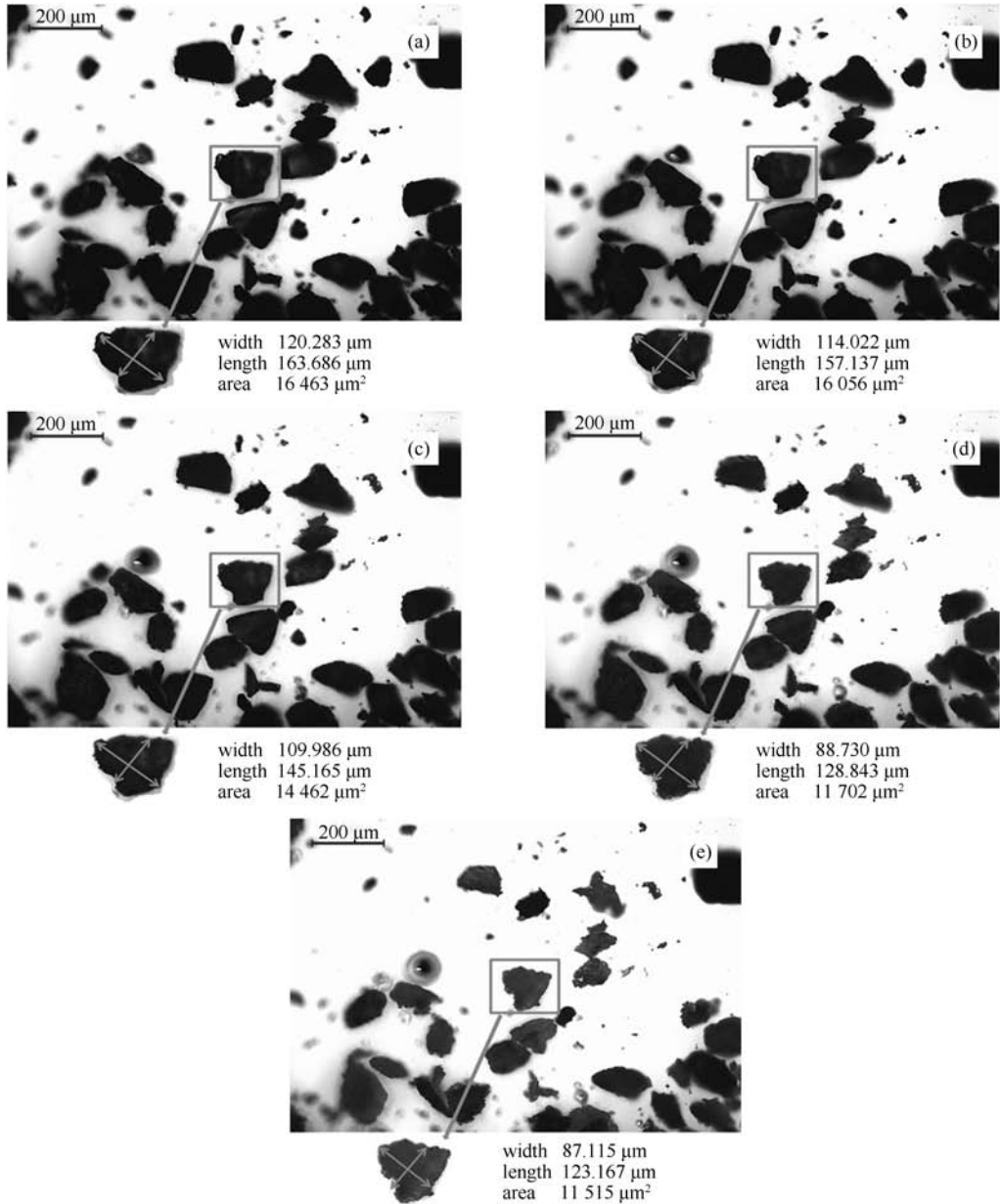


图4 ZY-6.6K-800P 焦样在热台反应过程中的岩相学变化

Figure 4 Petrography variation of ZY-6.6K-800P recorded by the in-situ heating stage microscope  
(a): N<sub>2</sub>-950 °C; (b): CO<sub>2</sub>-950 °C-1 min; (c): CO<sub>2</sub>-950 °C-3 min; (d): CO<sub>2</sub>-950 °C-5 min; (e): CO<sub>2</sub>-950 °C-7 min

由图5和图6还可以看出,经历相同气化时间,负载碳酸钾煤焦的气化反应碳转化率高于原煤,低温条件下影响更为显著,以神府煤焦为例,气化温度750 °C、气化时间50 min时,负载6.6%、4.4%、2.2%、0%(质量分数)K离子神府样品的碳转化率

分别达到97.31%、96.98%、49.04%、19.71%,气化温度950 °C、气化时间50 min时,神府样品的碳转化率均达到100%,表明K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的添加有利于提高碳转化率、改善煤焦气化反应性,这与殷宏彦<sup>[15]</sup>的研究结论一致。

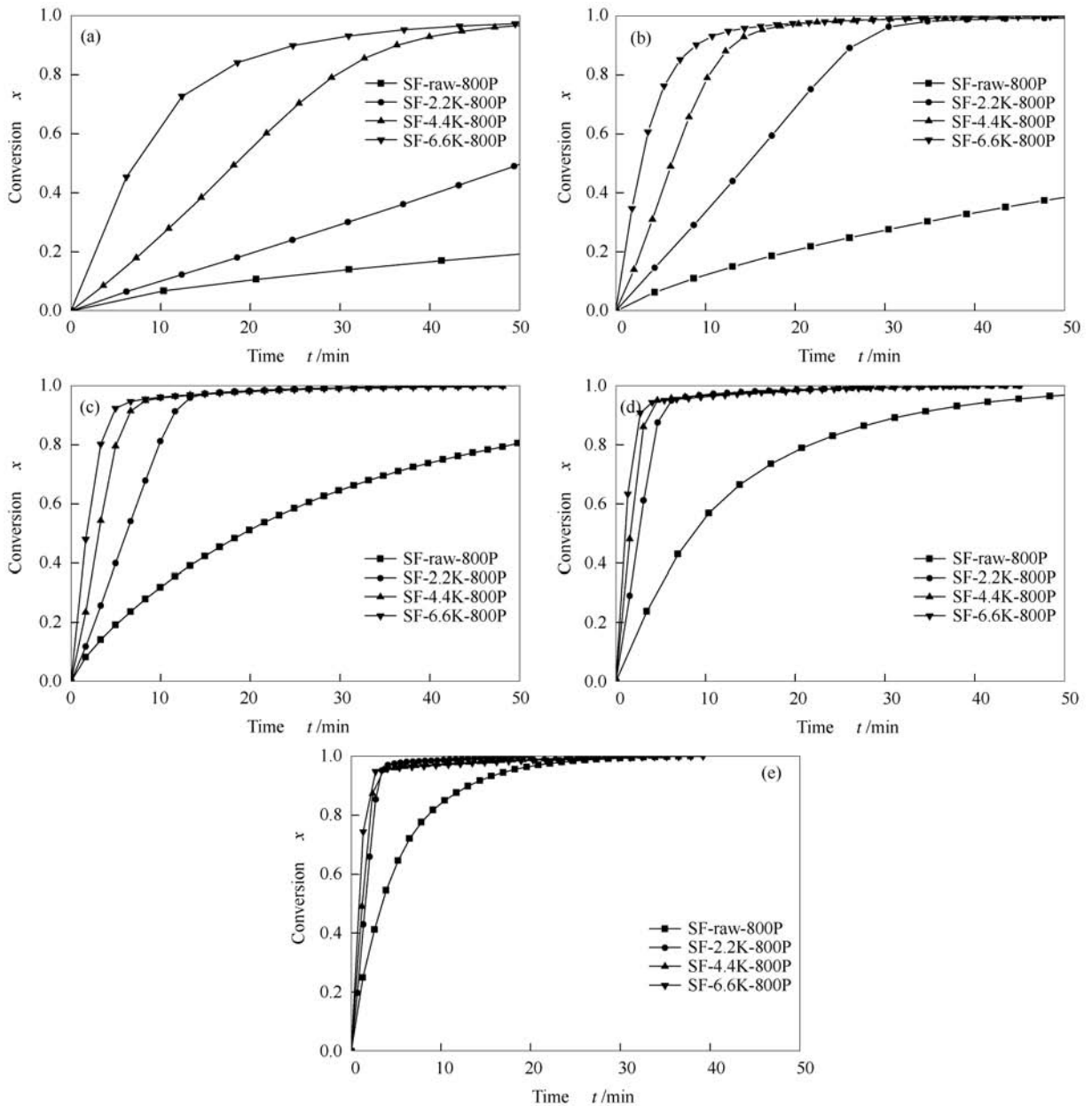


图 5 神府样品催化和非催化气化的反应性能

Figure 5 Gasification reactivity of SF coal with and without K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(a): 750 °C-CO<sub>2</sub> gasification; (b): 800 °C-CO<sub>2</sub> gasification; (c): 850 °C-CO<sub>2</sub> gasification;  
 (d): 900 °C-CO<sub>2</sub> gasification; (e): 950 °C-CO<sub>2</sub> gasification

### 2.2.2 气化温度对气化反应活性的影响

采用初始反应速率  $R_0$ <sup>[16]</sup> 定量表征气化温度对神府/遵义样品气化反应活性的影响。

图 7 为神府烟煤和遵义无烟煤初始反应速率与气化温度的关系, 可发现对于原煤焦及负载催化剂煤焦, 高温有利于气化反应的进行。其原因是温度升高有利于增加煤焦中碳原子的能量, 使构成煤芳香环中的碳键易断裂产生更多的活性碳分子, 活性碳分子与气化剂的有效碰撞次数增加, 加快了气化反应速率<sup>[17]</sup>。

同一气化温度及催化剂负载量条件下, 神府样

品的初始反应速率  $R_0$  均大于遵义样品, 表明神府样品的气化反应活性高于遵义样品, 这与热台实验的结论一致。SF-4.4K-800P 焦样 800 °C 气化的初始反应速率为 0.077 1 min<sup>-1</sup>, 是 SF-raw-800P 焦样 850 °C 气化初始反应速率 (0.049 6 min<sup>-1</sup>) 的 1.55 倍, ZY-4.4K-800P 焦样 850 °C 气化的初始反应速率为 0.017 7 min<sup>-1</sup>, 是 ZY-raw-800P 焦样 950 °C 气化初始反应速率 (0.009 6 min<sup>-1</sup>) 的 1.84 倍, 由此可见, 碳酸钾的添加能够在保证气化反应性的前提下降低气化反应温度。

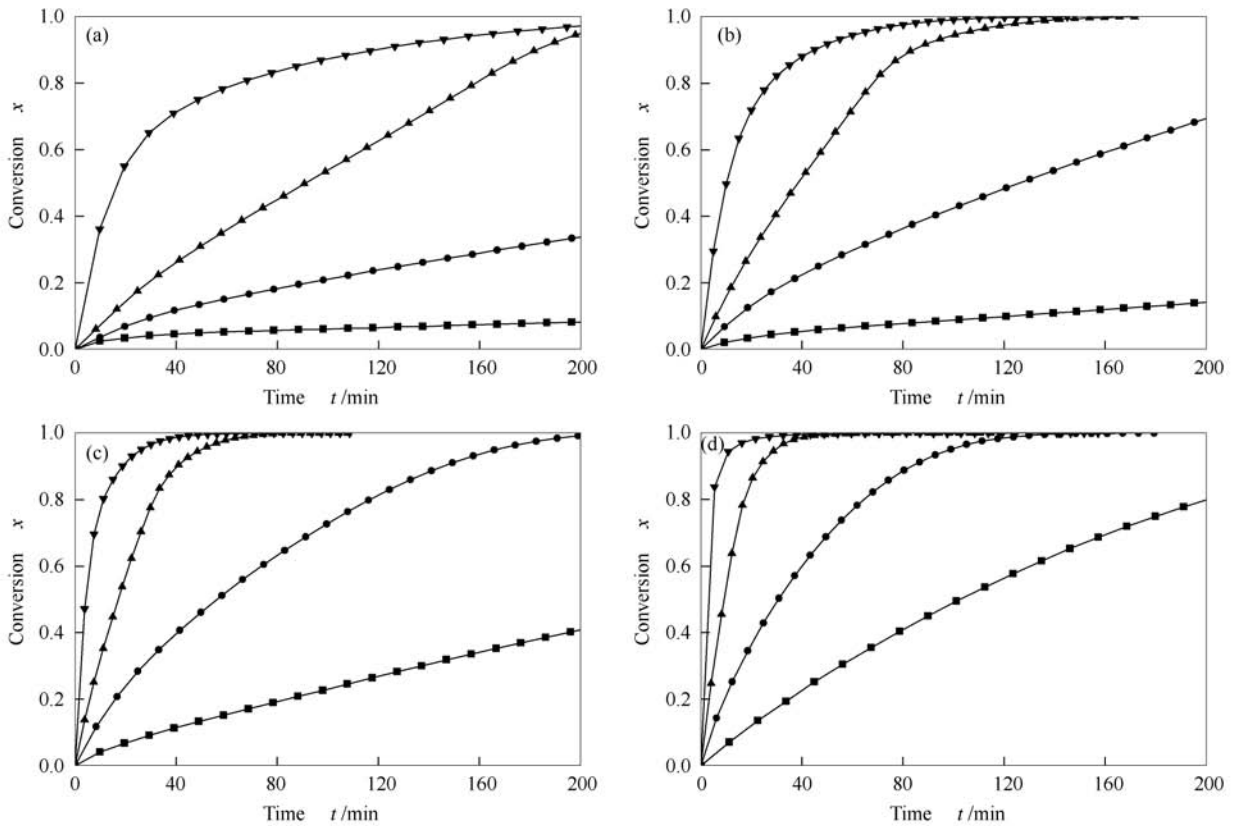


图6 遵义样品催化和非催化气化的反应性能

Figure 6 Gasification reactivity of ZY coal with and without  $K_2CO_3$ (a): 800 °C- $CO_2$  gasification; (b): 850 °C- $CO_2$  gasification;(c): 900 °C- $CO_2$  gasification; (d): 950 °C- $CO_2$  gasification

■: ZY-raw-800P; ●: ZY-2.2K-800P; ▲: ZY-4.4K-800P; ▼: ZY-6.6K-800P

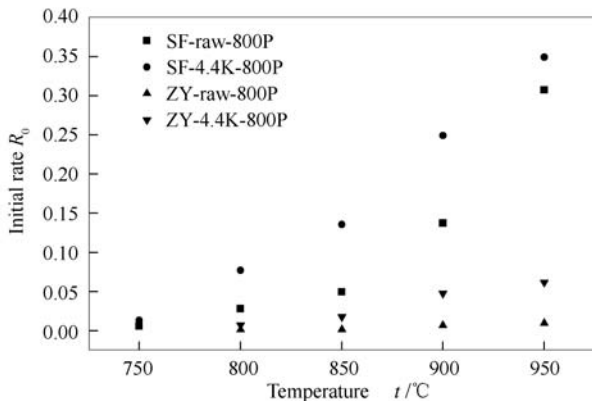


图7 神府烟煤和遵义无烟煤初始反应速率

Figure 7 Initial reaction rate ( $R_0$ ) of SF and ZY samples

为了量化不同气化温度下钾催化剂对神府煤焦的催化作用,引入比反应速率  $R_0^{[18]}$ ,其表达式为:

$$R_0 = \frac{R_{0\text{负载催化剂}}}{R_{0\text{无催化剂负载}}} \quad (2)$$

图8为神府样品比反应速率。由图8可知,SF-4.4K-800P样品的比反应速率随气化温度的升高呈先增后减的变化趋势,且转折温度点接近碳酸钾熔

点,表明气化温度高于其熔点时,钾催化剂的催化作用逐渐减弱,结合之前的热台实验,钾催化剂主要分布于神府煤焦表面及内孔结构,当气化温度超过碳酸钾熔点时,存在熔融钾催化剂流动扩散现象,会堵塞煤焦部分孔隙结构,增加了气化剂传质阻力,导致钾催化剂的催化作用减弱。

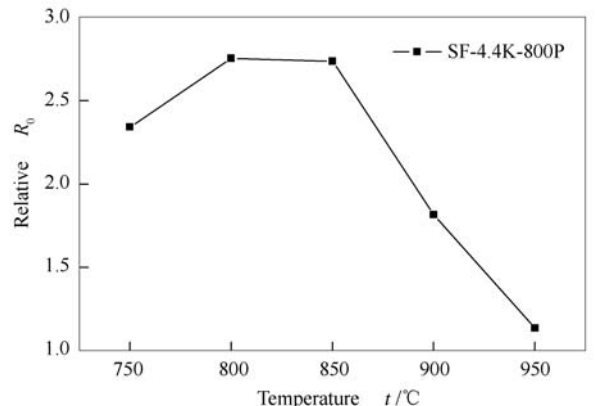


图8 神府样品比反应速率

Figure 8 Relative  $R_0$  of SF sample



### 3 结 论

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与煤焦在气化阶段的交互作用因煤焦自身性质的不同而变化。由原位高温热台实验可知, 切入气化气氛后, 神府煤焦颗粒快速消耗, 而遵义煤焦变化缓慢; 当气化温度低于碳酸钾熔点时, 大部分煤焦颗粒与 CO<sub>2</sub> 的反应以颗粒收缩形式进行。当气化温度高于碳酸钾熔点时, 对于神府煤焦, 随着碳骨架快速消耗, 在反应后期可观察到明显的熔融态钾催化剂向外扩散现象; 对于遵义煤焦, 其孔隙结构致密, 碳骨架稳定不易消耗, 大部分熔融态钾催化剂分布在煤焦表面。

K 离子含量为 2.2% ~ 6.6% (质量分数) 时, 神府/遵义煤焦气化反应活性随碳酸钾负载量增加而提高。原因是 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的添加对煤热解过程中孔隙结构的发展有促进作用, 增加了煤焦与 CO<sub>2</sub> 的接触面积, 从而有利于改善煤焦气化反应性能; 碳酸钾对神府煤焦气化反应的催化作用随气化温度的升高先增强后减弱, 转折温度点接近碳酸钾熔点, 结合热台实验可知, 碳酸钾主要存在于煤焦表面及内孔结构, 气化温度超过碳酸钾熔点时, 存在熔融态钾催化剂流动扩散现象, 会堵塞部分煤焦孔隙结构, 导致钾催化剂催化作用减弱。

### 参考文献

- [1] 王辅臣, 于广锁, 龚欣, 刘海峰, 王亦飞, 周志杰, 陈雪莉. 大型煤气化技术的研究与发展[J]. 化工进展, 2009, **28**(2): 173-180. (WANG Fu-chen, YU Guang-suo, GONG Xin, LIU Hai-feng, WANG Yi-fei, ZHOU Zhi-jie, CHEN Xue-li. Research and development of large-scale coal gasification technology[J]. Chem Ind Eng Prog, 2009, **28**(2): 173-180.)
- [2] 林善俊, 周志杰, 霍威, 丁路, 于广锁. 内扩散对煤和石油焦水蒸气气化反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(8): 905-912. (LIN Shan-jun, ZHOU Zhi-jie, HUO Wei, DING Lu, YU Guang-suo. Effect of internal diffusion on steam gasification reactivity of coal and petroleum coke[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(8): 905-912.)
- [3] YEBOAH Y D, XU Y, SHETH A, GODAVARTY A, AGRAWAL P K. Catalytic gasification of coal using eutectic salts: Identification of eutectics[J]. Carbon, 2003, **41**(2): 203-214.
- [4] SHARMA A, TAKANOHASHI T I, SAITO I. Effect of catalyst addition on gasification reactivity of hypercoal and coal with steam at 775 ~ 700 °C[J]. Fuel, 2008, **87**(12): 2686-2690.
- [5] XU S Q, ZHOU Z J, XIONG J, YU G S, WANG F C. Effect of alkaline metal on coal gasification at pyrolysis and gasification phases[J]. Fuel, 2011, **90**(5): 1723-1730.
- [6] KARIMI A, GRAY M R. Effectiveness and mobility of catalysts for gasification of bitumen coke[J]. Fuel, 2011, **90**(1): 120-125.
- [7] WOOD B J, FLEMING R H, WISH H. Reactive intermediate in the alkaline-carbonate-catalysed gasification of coal char[J]. Fuel, 1984, **63**(11): 1600-1603.
- [8] WANG J, SAKANISHI K, SATIO I. High-yield hydrogen production by steam gasification of hypercoal (ash-free coal extract) with potassium carbonate: Comparison with raw coal[J]. Energy Fuels, 2005, **19**: 2114-2120.
- [9] SHARMA A, TAKANOHASHI T, MORISHITA K, TAKARADA T, SAITO I. Low temperature catalytic steam gasification of hypercoal to produce H<sub>2</sub> and synthesis gas[J]. Fuel, 2008, **87**: 491-497.
- [10] JIANG M Q, ZHOU R, HU J, WANG F C, WANG J. Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: Influences of calcium species[J]. Fuel, 2012, **99**: 64-71.
- [11] LANG R J, NEAVEL R C. Behaviour of calcium as a steam gasification catalyst[J]. Fuel, 1982, **61**: 620-626.
- [12] YUAN S, CHEN X L, LI J, WANG F C. CO<sub>2</sub> gasification kinetics of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis[J]. Energy Fuels, 2011, **25**: 2314-2321.
- [13] MIURA K, HASHIMOTO K, SILVESTON P L. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification and indices repeating reactivity[J]. Fuel, 1989, **68**(11): 1461-1475.
- [14] DING L, ZHOU Z J, GUO Q H, HUO W, YU G S. Catalytic effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive on coal pyrolysis and gasification[J]. Fuel, 2015, **142**: 134-144.
- [15] 殷宏彦. 碱金属碳酸盐对煤 CO<sub>2</sub> 气化反应性影响的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010. (DUAN Hong-yan. Study on influence of alkali carbonates to gasification reactivity of coal with CO<sub>2</sub>[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010.)
- [16] 霍威. 煤等含碳物质热解特性及气化反应特性模型化研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015. (HUO Wei. Research on pyrolysis characteristics and gasification kinetics modeling of coal and other carbonaceous materials[D]. Shanghai: East China University of Science & Technology, 2015.)
- [17] 任轶舟, 王亦飞, 朱龙雏, 金渭龙, 王辅臣, 于广锁. 高温煤焦气化反应的 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型[J]. 化工学报, 2014, **65**(10): 3906-3915. (REN Yi-zhou, WANG Yi-fei, ZHU Long-chu, JIN Wei-long, WANG Fu-chen, YU Guang-suo. Langmuir-Hinshelwood kinetic model of high temperature coal char gasification reaction[J]. CIESC J, 2014, **65**(10): 3906-3915.)
- [18] DING L, ZHOU Z J, HUO W, WANG Y F, YU G S. In situ heating stage analysis of fusion and catalytic effects of a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive on coal char particle gasification[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, **53**: 19159-19167.