2015年 5月

艾丁褐煤 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 温和催化液化动力学研究

梁江朋^{1,2},李文博^{1,2},张晓静^{1,2},毛学锋^{1,2},赵 鹏^{1,2},史士东^{1,2}

(1.煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院,北京 100013;2.煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘 要:为了研究艾丁褐煤液化反应动力学,通过对煤液化产物进行分级处理,得到 SO²⁻/Fe₂O₃ 催化 艾丁褐煤温和液化动力学模型,通过 origin 软件回归出各反应速率常数及相应的表观活化能和指前 因子,最后对褐煤温和液化分级反应工艺提出初步设想。结果表明,模型能够较好地模拟动力学试验 结果;液化反应中沥青质向酚转化的活化能为 267.62 kJ/mol,该过程对温度较敏感;反应组分的主要 转化为油和沥青质,分别占 48% 和 37%;随反应时间的延长,由沥青质转化得到的油和酚的量逐渐增 加,由反应组分转化得到的油和酚的量先增加后趋于恒定,在一定时间内,反应组分是直接转化成油 和酚的主要来源;沥青质向油的转化是油增加的速率控制步骤,沥青质向酚的转化是酚增加的速率控 制步骤,在煤液化工艺流程中,实行分级加氢液化有利于控制、提高油和酚产率。

关键词:艾丁褐煤:温和液化:动力学模型:酚

中图分类号:TQ529;TD849 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)03-0069-06

Kinetic study on mild liquefaction of Aiding lignite catalyzed by SO_4^{2-}/Fe_2O_3

LIANG Jiangpeng^{1,2}, LI Wenbo^{1,2}, ZHANG Xiaojing^{1,2}, MAO Xuefeng^{1,2}, ZHAO Peng^{1,2}, SHI Shidong^{1,2}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to study Aiding lignite liquefaction reaction kinetics, a kinetic model for Aiding lignite mild liquefaction reaction catalyzed by SO_4^{2-}/Fe_2O_3 was built using lumped kinetic method, where the liquefaction products were fractioned by solvents. The reaction rate constant, activation energy and pre-exponential factor were calculated by origin software. The initial idea of lignite mild liquefaction fractional reaction process was put forward. The results showed that the model could better fitting the kinetic experimental results. Activation energy of asphaltene to phenols in the liquefaction reaction was 267. 62 kJ/mol, and the process was more sensitive to temperature. The main product from reaction components was oil and asphaltene, which accounted for 48% and 37% respectively. With the increase of reaction time, the amount of oil and phenol from asphaltene gradually increased, the amount of oil and phenol from reactions of asphaltene to oil and phenol controlled the oil and phenol formation rates respectively. In coal liquefaction process, it was beneficial to control and improve oil and phenol yield by hierarchical hydrogenation liquefaction.

Key words: Aiding lignite; mild liquefaction; kinetic model; phenol

0 引 言

煤炭直接液化是将固体状态的煤炭在高压

(17~30 MPa)和一定温度(450~460 ℃)下直接 加氢,使其转化为液体油品和化学品的工艺技术, 是煤直接液化技术的关键。煤直接液化动力学是

收稿日期:2015-03-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.019

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2011CB201303);国家自然科学基金资助项目(U1261117);国家国际科技合作专项 资助项目(2013DFA61660)

作者简介:梁江朋(1985—),男,陕西渭南人,硕士研究生,从事煤炭直接液化的研究工作。E-mail:ljpeng0@163.com

引用格式:梁江朋,李文博,张晓静,等. 艾丁褐煤 SO4-/Fe2O3 温和催化液化动力学研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(3):69-74.

LIANG Jiangpeng, LI Wenbo, Zhang Xiaojing, *et al.* Kinetic study on mild liquefaction of Aiding lignite catalyzed by SO₄²⁻/Fe₂O₃[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3):69–74.

探讨煤液化机理的重要方法,对指导分级反应工 艺条件的优化、反应器工程放大、安全运行以及预 测反应生成物的组成具有重要意义。郭治等^[1]、 艾军等^[2]、高晋生等^[3]对煤液化反应动力学模型 进行研究。Weller^[4]认为煤转化为油经历了一个 以沥青烯为中间物的简单串联过程。刘霁斌^[5]建 立了胜利褐煤直接液化反应动力学模型,认为恒 温阶段主要反应途径是煤→沥青质→油和酚,沥 青质主要由难反应部分得到,油和气体主要由沥 青质得到,沥青质向油和酚的转化是恒温段速率 控制步骤。王志忠等^[6]建立了胜利褐煤反应动力 学研究,认为煤可划分为快速转化和慢速转化2 部分,快速转化部分只生成油和气,慢速转化部分 只生成前沥青烯,沥青烯与油气之间、前沥青烯与 沥青烯之间可相互转化。褐煤直接液化具有反应 活性高、液化条件缓和等特点^[7],但褐煤中氧含量高^[8],一般在15%以上^[9],针对褐煤高氧含量的特点,笔者将酚作为一个集总,对艾丁褐煤在 SO₄²⁻/Fe₂O₃催化剂^[10-11]作用下的温和液化反应动力学进行研究,为煤直接液化工艺优化提供理论指导依据。

1 试验条件

1.1 煤样性质

试验以艾丁褐煤为原料,将其研磨、粉碎至 0.15 mm以下,在100 ℃真空干燥箱内真空干燥 8 h,取出后密封包装,将干燥好的煤样置于干燥器中 贮存备用。艾丁褐煤煤质分析见表 1,含氧官能团 分析见表 2。试验采用的溶剂均为化学纯,H₂ 纯度 ≥99.99%。

				表	1 艾丁褐煤煤质分	↑析	0			%
	工业分析				元素分析		\sim	岩相分析(体积分数)	
$M_{\rm ad}$	$A_{\rm d}$	$V_{ m daf}$	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(O_{daf}) = w(N_{daf})$	$w(S_{t,daf})$	镜质组	惰质组	壳质组	矿物质
1.86	11.5	49.95	72.13	4.88	19.91 0.95	2,13	83.80	7.90	2.60	5.70

表 2	艾丁褐煤	中含氧官能团	分析	mmol∕ g
项目	煤中氧	碳氧单键	羰基	羧基
	含量	类含量	含量	含量
X 射线光电子能谱	12. 44	7.85	2.58	1. 49
化学滴定法	12. 44	7.68(酚羟基)		1. 45

1.2 催化剂制备

试验选用 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 固体酸催化剂^[12],其制 备方法为:称取适量预处理后的载体,按 15 mL/g (固体催化剂前驱体)比例,以 0.5 mol/L 硫酸溶液 浸渍 30 min 后过滤,110 ℃干燥 12 h。最后经 550 ℃焙烧制得相应负载型 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 催化剂。

1.3 试验方法

在 100 mL 微型高压釜中加入 6 g 艾丁褐煤、 10 mL 四氢萘、0.1 g SO₄²⁻/Fe₂O₃ 催化剂和0.07 g 助 催化剂硫磺。装好反应釜,用 H₂ 置换釜内空气 3 次,气密合格后设定釜内氢初压为 7.5 MPa(反应压 力为 15 MPa),然后将反应釜置于预先升至设定温 度的盐浴中,合理调节加热电流使反应釜内温度在 目标温度±2 ℃内波动。反应至规定时间后,迅速降 下盐浴锅,关闭高压釜搅拌及冷却水,使反应釜快速 降温。 气体产物通过气相色谱仪进行组分分析,以 确定气产率和氢耗量;液固相产物通过索氏抽提, 依次采用正己烷、四氢呋喃抽提,分别得到正己烷 可溶物油+酚、正己烷不溶但四氢呋喃可溶物沥青 质以及四氢呋喃不溶物,油产率由物料衡算得 到^[13];酚产率由正己烷可溶物通过碱洗法分 离得到。

2 结果与讨论

2.1 艾丁褐煤液化试验

由于煤的分子结构复杂^[14],热解和加氢反应 多样,产物也多样,难以获得真正的基元反应信 息,只能对煤和液化产物按不同性质及状态划分 成若干个性质相近、反应形式相近的组分(称为集 总组分)。液化产物包括油、酚、沥青质、气体以及 残渣。试验选取410、420、430和440℃4个温度 点分别进行不同停留时间恒温加氢液化试验,结 果见表3~表6。

由表3~表6可知,在某一温度条件下,随反应 时间的延长,转化率、油产率、酚产率以及气产率均 不同程度增加,而沥青质产率却先增加后降低,表现 出中间产物的动力学特征^[5]。

表 3	410	℃高压釜加氢液化试验
-----	-----	------------

时间/ min	转化 率/%	油产 率/%	酚产 率/%	沥青质 产率/%	气产 率/%
5	36. 93	17.41	2.60	10. 65	6. 39
10	57.49	25.72	2.70	21.93	7.30
15	72.37	32.85	2.70	28.67	8.33
20	81.42	38.92	3.60	31.53	7.69
35	87.51	46.93	4.10	27.65	9.38
65	92.70	51.38	4.30	28.29	9.45

表4 420 ℃高压釜加氢液化试验

时间/ min	转化 率/%	油产 率/%	酚产 率/%	沥青质 产率/%	气产 率/%
5	43.36	20. 74	2.50	14.06	6. 27
10	68.42	32.78	2.80	25.23	7.96
15	82.82	42.28	3.60	28.69	8.66
20	85.25	44.7	4.20	27.62	9.23
35	90.27	52. 51	4.90	23.89	9.61
65	93.03	55.78	5.30	21.84	10. 95

表5 430 ℃高压釜加氢液化试验

时间/	转化	油产	酚产	沥青质	气产
min	率/%	率/%	率/%	产率/%	率/%
9	61.46	29.41	3.00	21.84	7.50
14	77.90	39.14	3.80	26.96	8.35
19	85.51	44.31	4.30	28.52	8.80
24	88.70	49.31	5.00	25. 52	9.38
39	90.95	53.39	5.70	22. 20	10.40
69	94. 72	57.29	7.00	20. 25	11.43

表6	440	℃高压釜加氢液化试验
----	-----	------------

时间/ min	转化 率/%	油产 率/%	酚产 率/%	沥青质 产率/%	气产 率/%
8	63.25	28.78	3.00	24.34	7.42
13	83.78	43.29	4.00	27.75	9.18
18	87.75	48.37	5.10	25.75	9.01
23	90. 29	51.08	6.20	23.84	9.73
38	91.06	54.81	6.50	19.28	11.25
68	95.90	62.26	7.40	16.63	12.18

2.2 煤液化反应动力学模型的建立

褐煤氧含量较高,艾丁褐煤为19.91%,主要含 氧官能团是酸性酚羟基,占总氧含量的61.74%,且 酚和油是试验目标产物。因此对模型进行如下假 设:①按反应活性的不同将原料煤分为反应组分

(M,)和不反应组分(M,)2部分;②将液化产物分为 油、酚、沥青质和气体:③反应组分可转化为油、酚、 沥青质和气体,不反应组分不参与反应:④所有反应 均为一级反应[15-16],反应速率常数恒定,不考虑逆 反应的发生。

根据以上假设,建立煤液化反应动力学模型如 图1所示。



图1 煤液化反应动力学模型

$$\frac{d(w_{\rm Mr})}{{\rm d}t} = -K \times t \tag{1}$$

$$\frac{d(w_{\rm P})}{dt} = k_2 \times w_{\rm Mr} - K_{\rm P} \times w_{\rm P}$$
(2)

$$\frac{d(w_0)}{dt} = k_3 \times w_{Mr} + k_6 \times w_P \tag{3}$$

$$\frac{d(w_{\rm OP})}{dt} = (k_3 + k_4) \times w_{\rm Mr} + (k_6 + k_7) \times w_{\rm P}$$

对上述各微分方程进行积分,可得到

$$w_{\rm Mr} = w'_{\rm Mr} \times \exp(-K \times t) \tag{5}$$

$$w_{\rm P} = \frac{k_2 \times w'_{\rm Mr}}{K_P - K}$$

$$\left[\exp(-K \times t) - \exp(-K_P \times t)\right] + w'_P \times \exp(-K_P \times t) \quad (6)$$

$$w_{0} = w'_{0} + \frac{k_{3} \times w'_{Mr}}{K} [1 - \exp(-K \times t)] + \frac{k_{2}k_{6} \times w'_{Mr}}{K(K_{P} - K)} [1 - \exp(-K \times t)] + \frac{k_{2}k_{6} \times w'_{Mr}}{K_{P}(K_{P} - K)} [\exp(-K_{P} \times t) - 1]$$
(7)
$$(k_{P} + k_{P}) \times w'_{P}$$

$$w_{\rm oP} = w'_{\rm oP} + \frac{(K_{\rm oP} + K_{\rm oP})}{K} \left[1 - \exp(-K \times t) \right] + \frac{(k_6 + k_7)k_2 \times w'_{\rm Mr}}{K(K_{\rm P} - K)} \left[1 - \exp(-K \times t) \right] + \frac{(k_6 + k_7)k_2 \times w'_{\rm Mr}}{K_{\rm P}(K_{\rm P} - K)} \left[\exp(-K_{\rm P} \times t) - 1 \right]$$
(8)

$$\frac{d(w_{\rm Mr})}{dt} = -K \times t$$

$$\frac{d(w_{\rm P})}{dt} = k_2 \times w_{\rm Mr} - K_{\rm P} \times w_{\rm P}$$

$$\frac{d(w_{\rm O})}{dt} = k_3 \times w_{\rm Mr} + k_6 \times w_{\rm P}$$

$$\frac{d(w_{\rm OP})}{dt} = (k_3 + k_4) \times w_{\rm Mr} + (k_6 + k_7)$$

(9)

其中:

$$K = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$$

$$K_{\rm P} = k_5 + k_6 + k_7$$

某时刻 t 未转化的煤可表示为:

$$w_{\rm M} = w'_{\rm Mr} \times \exp(-K \times t) + w_{\rm Mr}$$

式中,k1、k2、k3、k4为反应组分转化为气体、沥青质、 油、酚的反应速率常数,min⁻¹;k₅、k₆、k₇为沥青质转 化为气体、油、酚的反应速率常数,min⁻¹;t为停留时 间,min; w_{Mr} 、 w_{Mr} 、 w_{Pr} 、 w_{Or} 、 w_{OP} 分别为反应至 t 时刻, 反应组分、不反应组分、沥青质、油、油+酚分别占干 燥无灰基煤的质量分数,%;w'_w,w'_v,w'_o,w'_o为反应时 间为0时,反应组分、沥青质、油、油+酚分别占干燥 无灰基煤的质量分数,%;w_M为反应至 t 时刻的剩 余煤占干燥无灰基煤的质量分数,%。w/m和 w/m 由 试验所得,分别为96.61%和3.39%。

2.3 反应速率常数的计算

利用 origin 软件对上述方程进行非线性回归, 得到拟合曲线和反应速率常数。不同温度下煤液化 试验值与各产物模拟值如图2所示,反应速率常数 见表7。



同温度下煤液化试验值与各产物模拟值

表 7 410~440 ℃反应速率常数

泪座/℃	反应速率常数/min ⁻¹										
佃皮/ С	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	K	$K_{\rm P}$		
410	0. 00954	0. 03459	0. 03993	0.00402	0.00149	0.00431	0.00025	0. 08808	0.00605		
420	0.00990	0. 03964	0.05292	0.00485	0.00179	0.00595	0.00064	0.10731	0.00838		
430	0.01174	0.04238	0.05672	0.00510	0.00254	0.00669	0.00173	0.11594	0.01096		
440	0. 01365	0.04960	0.06572	0.00656	0.00287	0.01108	0.00161	0. 13553	0.01556		

由图2可知,不同温度下艾丁褐煤液化结果和 拟合值非常接近,且相关系数 R² 均大于 0.99,即计 算值与试验值具有较高的一致性,表明该模型能较 准确模拟试验结果。由图 2 和表 7 可知,4 个温度 下反应速率常数大小为:440 ℃>430 ℃>420 ℃> 410 ℃,但煤液化产物分布趋势一致。煤在反应初 期就大量反应生成油、沥青质、酚和气体。随着反应

时间的延长,煤中反应组分基本完全反应,转化率变 化不大,这时油、酚和沥青质的生成受到限制,可见 将煤分成反应组分和不反应组分是合理的。

由表7可知,反应温度为440℃时,煤中反应组 分生成油、沥青质、气体和酚的反应速率常数 k_3 、 k_7 、 k_1 、 k_4 分别占速率常数 K 的比例为 48%、 37%、10%和5%,这说明由反应组分转化得到的主

要产物为油和沥青质;反应组分转化为油的速率常数 k_3 是沥青质转化为油的反应速率常数 k_6 的5.93倍,反应组分转化为酚的速率常数 k_4 是沥青质转化为酚的反应速率常数 k_7 的4.07倍,这说明反应组分比沥青质转化成油和酚的速率快。

通过式(7)、式(8)可计算得到不同反应时间由 反应组分和沥青质分别转化得到油的量及比例,以 及由反应组分和沥青质分别转化得到酚的量及比 例。反应温度为440℃的计算结果见表8。

表 8 440 ℃ 油和酚的来源

मर्भाव र		油产率	<u><u>š</u></u>	酚产率			
时间/ min	反应组 分/%	沥青 质/%	反应组分/ 沥青质	反应组 分/%	沥青 质/%	反应组分/ 沥青质	
8	31.3	1.20	26.08	3.12	0.17	18.35	
13	38.95	2.54	15.33	3.89	0.37	10.51	
18	42.84	4.01	10.68	4.28	0.58	7.38	
23	44.81	5.48	8.18	4.47	0.80	5.59	
38	46.58	9.48	4.91	4.65	1.38	3.37	
68	46.84	15.33	3.06	4.68	2.23	2.10	

由表8可知,随着反应时间的延长,由沥青质转 化得到的油和酚的量逐渐增加,由反应组分转化得 到的油和酚的量先增加后趋于恒定,使得由反应组 分转化得到油与由沥青质转化得到油的比值,以及 由反应组分转化得到酚与由沥青质转化得到酚的比 值逐渐降低,即在一定反应时间内反应组分是直接 转化为油和酚的主要来源,但随反应时间延长,由沥 青质转化得到油和酚量逐渐增加,因此可通过延长 沥青质的反应时间,达到提高油和酚产率的目的。

2.4 反应活化能的计算

将不同反应条件下的速率常数的对数 In k~ 1/RT(T 为温度,K)作曲线得到直线关系。经拟合 后,由直线斜率可求得表观活化能,由截距可求得指 前因子。艾丁褐煤液化动力学参数见表 9。由表 9 可知,由沥青质向酚转化的表观活化能为 267.62 kJ/mol,远高于其他转化过程,这是因为该 反应过程受温度影响显著,温度越高,反应越剧烈, 反应速率越大。说明液化反应中沥青质向酚转化的 反应速率对温度较敏感。

表9 艾丁褐煤液化动力学参数

项目	k_1	k ₂ k ₃	k_4	k_5	k_6	k_7	Κ	$K_{\rm P}$
表观活化能/(kJ・mol ⁻¹)	50.28	46. 45 63. 48	61.44	93.84	119.21	267.62	55.52	125.56
指前因子/min ⁻¹	0.64×10^2	1. 24×10^2 2. 99×10^3	2.01×10^2	2. 23×10^4	5. 54×10^{6}	8.82×10 ¹⁶	1.58×10^{3}	2. 42×10^7

2.5 工艺指导

由表 7 可知,通过延长沥青质的停留时间,可达 到提高油和酚产率的目的。因此,在煤液化工艺流 程中,通过将高分油进行循环,以延长高分油的反应 时间,即实行分级加氢液化有利于控制和提高油和 酚产率。煤液化反应流程如图3所示。



图 3 煤液化反应流程

3 结 论

1) 通过集总的方法得到 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 催化艾丁

褐煤温和液化动力学模型,通过回归获得410~440 ℃下该模型的各动力学参数,计算结果与试验数据 十分吻合。 2)液化反应中,由反应组分转化得到的主要产物是油和沥青质;沥青质向油的转化是油增加的速率控制步骤,沥青质向酚的转化是酚增加的速率控制步骤。液化反应中沥青质向酚转化的反应速率对温度较敏感。

3) 在一定反应时间内,反应组分是直接转化成 油和酚的主要来源。随着反应时间的延长,由反应 组分转化得到的油和酚的量先增加后趋于恒定,由 沥青质转化得到的油和酚的量则逐渐增加,因此实 行分段加氢液化反应有利于控制和提高油和酚产 率,最后对褐煤温和液化分级反应工艺提出初步设 想,为煤直接液化分级反应工艺提供一定的理论指 导依据。

参考文献:

- [1] 郭 治,王 勇,艾 军.煤直接液化反应动力学模型研究
 [J].神华科技,2009,7(2):73-76.
- [2] 艾 军,郭 治,李克健.神东煤富惰质组加氢液化反应动力
 学的研究[J].煤炭转化,2008,31(2):25-27.
- [3] 高晋生,张德祥.煤液化技术[M].北京:化学工业出版社 2005:141-146.
- [4] Weller S. Kinetics of coal hydrogenation conversion of asphalt
 [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1951, 43(7):1572-1575.

(上接第113页)

4) 液态熔渣经急冷后生成以非晶态玻璃体为 主的气化残渣。气化残渣的非晶相均大于 67%,其 中烯烃的非晶相含量为 91.13%。结晶相主要为石 英、莫来石、方铁矿和方解石。

参考文献:

- [1] 屈利娟. 流化床煤气化技术的研究进展[J]. 煤炭转化,2007, 50(2):81-85.
- [2] 许建良,代正华,李巧红,等.气流床气化炉内颗粒停留时间分 布[J].化工学报,2008,59(1):53-57.
- [3] 周志杰,李德侠,刘 霞,等.煤灰熔融黏温特性及对气流床气 化的适应性[J].化工学报,2012,63(10):3243-3254.
- [4] 宋文佳,唐黎华,朱学栋. Shell 气化炉中灰渣的熔融特性与流动特性[J]. 化工学报,2009,60(7):1781-1786.
- [5] Zhao Xianglong, Zeng Cai, Mao Yanyan, et al. The surface characteristics and reactivity of residual carbon in coal gasification slag [J]. Energy and Fuels, 2009, 24(1):91-94.
- [6] 田晓华. 羊场湾井田构造复杂程度与煤层稳定程度定量划分[J]. 煤田地质与勘探,2009,37(2):6-9.
- [7] 张西春. 浅谈宁夏煤煤质特征及加工利用[J]. 煤炭加工与综

- [5] 刘霁斌. 胜利褐煤直接液化动力学研究[D]. 大连:大连理工 大学,2009:42-49.
- [6] 王志忠,凌大琦.内蒙胜利煤直接液化反应速度的研究[J].燃料化学学报,1983,11(4):19-25.
- [7] 赵 鹏,李文博,梁江朋,等.低阶煤提质技术现状及发展建议
 [J]. 洁净煤技术,2015,21(1):37-40.
- [8] 李 刚,凌开成.煤的结构对直接液化反应性影响的分析[J]. 洁净煤技术,2008,14(4):35-39.
- [9] 杜淑凤,舒歌平.日本褐煤直接液化工艺[J].洁净煤技术, 2001,7(3):34-37.
- $[\,10\,]$ Tanabe K, Hattori H, Yamaguchi T, et al. Effect of $\rm SO_4^{2-}$ on catalytic activity of $\rm Fe_2O_3$ for hydrocracking of coal[J]. Fuel, 1982, 61(4):389–390.
- [11] 朱晓苏.煤炭直接液化高分散度固体酸催化剂的研制[J].煤 炭转化,2001,24(2):66-76.
- [12] 王知彩. 神华煤的预处理及新型固体酸催化液化研究[D]. 上海:华东理工大学,2007:72-73.
- [13] 王建友. 神华煤直接液化的催化加氢反应特性研究[D]. 大连:大连理工大学,2013:26-30.
- [14] 史士东.煤加氢液化工程学基础[M].北京:化学工业出版 社,2012:68-69.
- [15] Cronauer D C, Shah Y T, Mcllcried H G, et al. Kinetics of thermal liquefaction of Belle Ayr subbituminous coal [J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1978, 17(3):281-288.
- [16] 李 显. 神华煤直接液化动力学及机理研究[D]. 大连:大连 理工大学,2008:38-43.

合利用,1993(2):3-5.

- [8] 张 鹏. 宁夏鸳鸯湖矿区煤的可选性特征[J]. 中国煤炭地质, 2009,21(11):38-40.
- [9] 马乐波,焦洪桥,任淑荣. Texaco、GSP2 种煤气化工艺在神华宁 煤的应用分析[J].煤化工,2013(1):52-54.
- [10] Wagner N J, Matjie R H, Slaghuis J H, et al. Characterization of unburned carbon present in coarse gasification ash [J]. Fuel, 2008,87(6):683-691.
- [11] Matjie R H, Van Alphen C. Mineralogical feature of size and density fractions in sasol coal gasification ash, South Afraca and potential by-products[J]. Fuel, 2008, 87(8/9):1439-1445.
- [12] Wu Tao, Gong Mei, Lester Ed, et al. Characterization of residual carbon from entrained-bed coal water slurry gasifiers [J]. Fuel, 2007,86(7/8):972-982.
- [13] 高旭霞,郭晓镭,龚 欣. 气流床气化渣的特征[J]. 华东理工 大学学报:自然科学版,2009,35(5):677-683.
- [14] Acosta A, Iglesias I, Aineto M, et al. Utilization of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing [J]. Waste Management, 2002, 22 (8): 887-891.
- [15] 尹洪峰,汤 云,任 耘,等.气化渣合成 Ca-a-Sialon-SiC 复 相陶瓷[J]. 硅酸盐学报,2011,39(2):233-238.

74