

# 胜利褐煤负载镍生物质气化催化剂实验研究

边 岳 徐宝山 王本水 曹景沛 赵小燕 魏贤勇

(中国矿业大学 化工学院 江苏 徐州 221116)

**摘 要:** 为获得较低温度下生物质焦油高效裂解气化的廉价型催化剂,基于褐煤富含含氧官能团特点,通过离子交换法将镍负载到胜利褐煤上制备褐煤负载镍催化剂(Ni/SLC)。研究了溶液 pH 值和炭化温度对催化剂物理化学性质的影响,得到 Ni/SLC 催化剂最佳制备条件,最后在两段式移动床石英反应器中将催化剂用于玉米芯挥发分的催化气化,研究了催化剂对生成气产量和碳平衡的影响。结果表明:pH 值为 11,炭化温度为 650 °C 时制备的 Ni/SLC 比表面积最大达到 266.3 m<sup>2</sup>/g,镍微晶尺寸较小为 5.0 nm。催化气化实验表明:650 °C 下 Ni/SLC 催化剂具有高的焦油裂解活性,气体产量高达 43.9 mmol/g,相当于无催化实验气体总产量的 3.3 倍;水蒸气气化可将热解焦油完全气化,气体产量为 85.1 mmol/g, H<sub>2</sub> 产量高达 61.9 mmol/g,占气体总量的 72.7%,说明 Ni/SLC 催化剂可作为生物质催化气化制氢的潜在催化剂。

**关键词:** 褐煤; 低温气化; 催化重整; 镍负载褐煤焦; 玉米芯; 镍微晶尺寸

**中图分类号:** TD849; TQ544 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)06-0013-06

## Preparation of nickel-loaded on Shengli lignite catalysts for catalytic gasification of biomass

BIAN Yue, XU Baoshan, WANG Benshui, CAO Jingpei, ZHAO Xiaoyan, WEI Xianyong

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** In order to prepare low price and high active catalyst for biomass tar pyrogasification based on the rich oxygen-containing species in lignite, a kind of novel catalyst was prepared by loading nickel on Shenli lignite char via ion-exchange. The effects of solution pH and carbonization temperature on the physic-chemical properties of catalyst was studied. The research determined the optimum operation condition of Ni/SLC catalyst. Then the catalyst was used in two-stage moving-bed gasification of corn cob in quartz tube reactor. The influence of catalyst on gas yield and carbon balance was investigated. The results showed that the catalyst prepared in the pH of 11 at 650 °C reached the maximum SSA of 266.3 m<sup>2</sup>/g and the nickel particles dispersed quite well in the catalyst with the NCS of 5.0 nm. It effectively improved tar decomposition at 650 °C under inert atmosphere and produced a tar-free syngas in a yield of 43.9 mmol/g, which were 3.3 times of the total gas yield without catalyst. The gasification of coal tar with steam was thorough. The gas yield were 85.1 mmol/g, the H<sub>2</sub> yield were 61.9 mmol/g, which were 72.7% of the total gas yield. So the Ni/SLC catalyst was suitable for the gasification of biomass.

**Key words:** lignite; low-temperature gasification; catalytic reforming; nickel loaded on lignite char; corn cob; nickel crystallite size

## 0 引 言

随着化石资源的日益减少以及化石资源利用带来的全球环境问题,开发新能源,改善能源结

构,促进可再生能源的发展日益紧迫。近年来,以农作物、林业、畜产和城市固体废弃物等为主的生物质资源,以其可储存、储量大、可再生和碳循环等优点引起全球广泛关注<sup>[1-2]</sup>。世界各国在调整

收稿日期:2014-07-16;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.004

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206189);徐州市科学计划一般资助项目(XM13B106)

作者简介:边 岳(1992—),男,河北保定人,从事煤与生物质转化研究。E-mail:2514359381@qq.com。通讯作者:曹景沛(1983—),男,山东滕州人,副教授,博士,从事煤与生物质热化学转化研究。E-mail:caojingpei@cumt.edu.cn

引用格式:边 岳,徐宝山,王本水,等.胜利褐煤负载镍生物质气化催化剂实验研究[J].洁净煤技术,2014,20(6):13-18.

BIAN Yue, XU Baoshan, WANG Benshui, et al. Preparation of nickel-loaded on Shengli lignite catalysts for catalytic gasification of biomass [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 13-18.

本国能源发展战略中,已将高效利用生物质能摆在优先地位,列为能源利用中的重要课题。气化是生物质能源化利用最有效的手段之一。气化可将生物质转化为富氢气体或可燃气,用作燃料、发电和化学品合成的原材料。但焦油生成问题是生物质气化技术的瓶颈,气体输送时焦油会沾污和堵塞输送管路,在燃烧时会腐蚀内燃机和燃气轮机等设备,很大程度上限制了生物质气化的发展和应用<sup>[3]</sup>。焦油去除方法有物理脱除法、热裂解和催化裂解法,其中催化气化可在低温下实现焦油的裂解转化,提高气体产率。镍基催化剂可有效实现焦油裂解。但商业镍基催化剂成本高,难以大规模工业化应用。中国褐煤资源丰富,富含羧基和羟基等含氧官能团的褐煤是一种天然的离子交换材料<sup>[4-5]</sup>。

褐煤可通过离子交换负载镍,褐煤在一定条件下脱除挥发分后,镍以金属态纳米级颗粒形态均匀分散在褐煤载体上<sup>[6-7]</sup>。Miura等<sup>[8]</sup>利用离子交换法制备了金属负载多孔碳催化剂,结果表明该催化剂可有效去除燃气中的NO。LI Liu-yun等<sup>[7]</sup>制备了褐煤负载镍催化剂,研究了不同催化温度对日本松柏挥发物催化气化的影响,发现该催化剂在较低温度下对生物质挥发物的催化气化表现出相对高的活性。LE Dung-duc等<sup>[9]</sup>研究了不同炭化温度对催化剂性能的影响,发现过高

的炭化温度会增大催化剂的微晶尺寸。利用褐煤回收废液中的镍制备镍基催化剂,可显著降低催化剂制备成本,变废为宝,同时也为高效处理金属废液和金属回收技术开发提供了有效途径,然而制备条件和气化参数对褐煤负载镍催化剂活性的影响尚不明确。鉴于此,笔者以胜利褐煤为载体,通过离子交换法将镍负载到褐煤上制备褐煤负载镍催化剂(Ni/SLC),考察了溶液pH值和炭化温度对催化剂物理化学性质的影响;在两段式移动床石英反应器中将催化剂用于玉米芯挥发分的催化气化,研究了催化剂对生成气产量和碳平衡的影响,以期优化催化剂制备条件和催化气化工艺,为制备洁净高品质生物质合成气提供理论依据和技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所用褐煤载体为内蒙古胜利褐煤(SL),玉米芯采自徐州本地,样品工业分析和元素分析见表1。样品经粉碎筛分为0.5~1mm后于107℃下干燥24h,储存在密封容器中备用。

采用商业Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂(日本,镍负载量的(20±2)% ρ. 0.5~1mm)和本文所制催化剂Ni/SLC进行对比,对其催化效果进行评价。非催化实验用同粒径的砂子进行。

表1 样品工业分析和元素分析

%

| 样品  | 工业分析     |       |       |        | 元素分析   |        |        |        |              |
|-----|----------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|
|     | $M_{ar}$ | $A_d$ | $V_d$ | $FC_d$ | $w(C)$ | $w(H)$ | $w(N)$ | $w(O)$ | $w(S_{t,d})$ |
| SL  | 16.20    | 6.50  | 43.20 | 50.30  | 71.40  | 5.30   | 1.30   | 21.70  | 0.30         |
| 玉米芯 | 8.90     | 0.90  | 80.90 | 18.20  | 44.30  | 6.40   | 0.70   | 48.50  | 0.10         |

### 1.2 催化剂的制备与表征

Ni/SLC催化剂由SL和镍溶液通过离子交换法制备,方法如图1所示。制备pH值为10、11和12的六氨合碳酸镍溶液,将SL浸渍于镍溶液中进行离

子交换。搅拌约24h后,将混合物过滤并用去离子水洗涤,直到滤液中检测不到镍离子为止。将滤饼在氩气气氛107℃下干燥24h,即得到镍负载胜利褐煤(Ni/SL)。最后将Ni/SL分别在600、650和

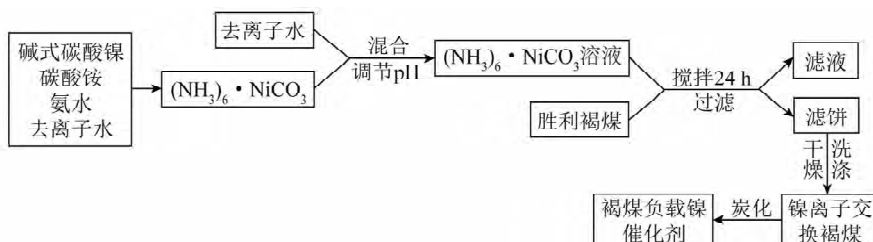


图1 Ni/SLC催化剂制备流程

700 °C 下脱除挥发分即得到 Ni/SLC 催化剂。

采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb - 1 型比表面积和孔径分析仪、德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X - 射线衍射 (XRD)、美国 FEI 公司的 Quanta 250 型扫描电子显微镜 (SEM) 配备德国 Bruker 公司的 Quantax400 型能量色谱仪 (EDS) 对催化剂特征进行表征。

### 1.3 热重分析

玉米芯热重分析实验在瑞士 Mettler Toledo 公司的 TGA/DSC 型同步热分析仪上进行。在 N<sub>2</sub> 流中以 10 °C/min 升温速率从室温升温至 110 °C, 保持 10 min, 继续加热到 900 °C, 保持 20 min。

### 1.4 气化装置和流程

生物质气化是在两段式移动床石英反应器(图 2)中进行。将玉米芯装载在反应器上段, 催化剂放置在下段。上段炉以 10 °C/min 升温速率从室温加热至 900 °C。玉米芯热解挥发物被惰性气体带入下段炉进行催化重整。控制催化剂床层停留时间约为 1 s。水蒸气气化实验时, 水蒸气从主反应器上生物质热解床层以下 50 mm 处的支管进入。当热解床层温度达到 100 °C 时, 导入水蒸气, 进行玉米芯挥发分的水蒸气气化。控制下段炉中水蒸气分压在 30 kPa<sup>[10]</sup>。

气化产物通过 2 个装有去离子水的冷阱后用气袋收集, 用鲁南 GC - 2060 气相色谱仪分析。采用日本岛津 T<sup>°</sup>C - V<sub>CPH</sub> 总有机碳分析仪测定冷阱中溶解的含碳组分。焦炭中的总碳含量用德国 Elementar 公司的 Vario MACRO cube 元素分析仪测定。

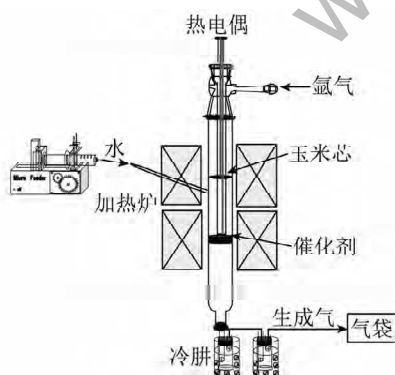


图 2 两段式移动床石英反应器装置

## 2 结果分析

### 2.1 玉米芯性能表征

玉米芯具有典型的高挥发分和低灰分特点, 表

现出气化开发利用的潜力。玉米芯热重分析如图 3 所示。由图 3 可知, DTG 曲线显示出 3 个主要失重过程。低于 310 °C 时, 约有 30.6% 的质量损失, 这可归因于玉米芯半纤维素的分解<sup>[11-12]</sup>; 337 °C 出现明显热失重, 这是由于纤维素的分解<sup>[13-14]</sup>; 温度高于 370 °C 也有轻微质量损失, 主要是半纤维素和木质素的完全分解。900 °C 时所得热解残渣质量分数为 20%, 这与工业分析所得灰分和固定碳吻合。因此, 确定 900 °C 为玉米芯热解的最终温度。

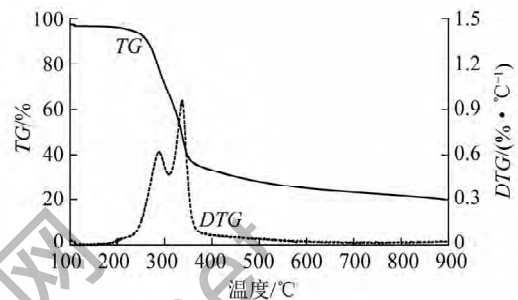


图 3 玉米芯热重分析

### 2.2 Ni/SLC 催化剂性能表征

#### 2.2.1 XRD 分析

不同条件下制备的 Ni/SLC 催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,  $2\theta = 44.5^\circ$ 、 $51.7^\circ$  和  $76.3^\circ$  的宽化的衍射峰分别对应于 Ni 标准卡片上 (111)、(200) 和 (220) 面。未见到 Ni 氧化物的峰。因此, Ni/SLC 催化剂中镍以金属态存在而非氧化物<sup>[15]</sup>。不同条件下制备的 Ni/SLC 催化剂的镍微晶

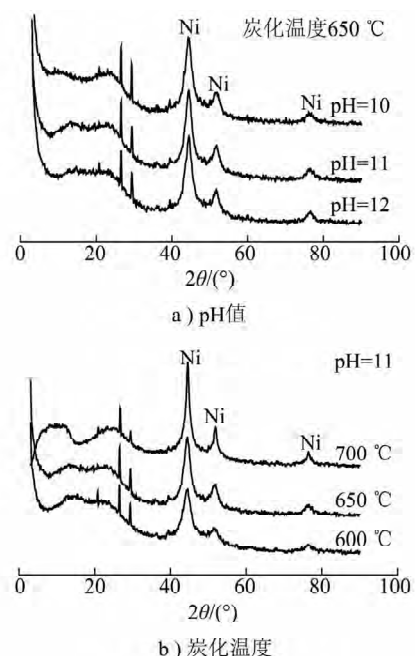


图 4 Ni/SLC 催化剂的 XRD 分析

尺寸(*NCS*)见表2。*NCS*是根据 Scherrer 公式计算得出。镍溶液的 pH 值是影响镍基材料的晶体结构和化学结构特性的关键因素<sup>[16]</sup>。镍溶液 pH 值为 10 时制备的 Ni/SLC 催化剂的 *NCS* 为 5.2 nm。当溶液 pH 值提高至 11 和 12 时, *NCS* 分别下降至 5.0 和 4.6 nm。随着炭化温度的增加, *NCS* 逐渐增加, 温度高于 650 °C 时, *NCS* 增加明显。*NCS* 对镍基催化剂的活性具有决定性影响。一般情况下, 较高的 *NCS* 会导致较低的镍催化活性。气化温度高于 650 °C 可能导致镍颗粒烧结, 并抑制 Ni/SLC 催化剂的生物质气化活性<sup>[17]</sup>。因此, Ni/SLC 催化剂的炭化温度应不高于 650 °C。

表2 不同条件下制备的 Ni/SLC 催化剂的特征

| 项目   | 炭化温度/°C |       |       | pH 值  |       |       |
|--|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 600     | 650   | 700   | 10    | 11    | 12    |
| <i>NCS</i> /nm                                   | 4.7     | 5.0   | 6.9   | 5.2   | 5.0   | 4.6   |
| <i>SSA</i> /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 193.8   | 266.3 | 244.6 | 225.7 | 266.3 | 254.4 |
| <i>D</i> /nm                                     | 3.805   | 2.404 | 2.991 | 2.164 | 2.404 | 2.146 |

注: *SSA* 为比表面积 *D* 为平均孔径

### 2.2.2 比表面积和孔径分析

Ni/SLC 催化剂的氮吸附曲线如图 5 所示。由图 5 可知, Ni/SLC 催化剂的氮吸附等温线表现为 I 型和 II 型的结合(国际纯粹与应用化学联合会分类)<sup>[18]</sup>。Ni/SLC 催化剂在相对低的压力下表现了很大的氮吸附能力, 表明催化剂中存在大量微孔。同时 Ni/SLC 催化剂中也含有大量 2~25 nm 的中孔。在相对压力( $P/P_0$ ) 大于 0.9 时有一定程度吸收, 表明催化剂中存在大孔。由表 2 可知, 随着炭化温度的升高, Ni/SLC 催化剂的 *SSA* 增大, 650 °C 达到最大值为 266.3  $\text{m}^2/\text{g}$ 。炭化温度高于 650 °C 后, 孔过度扩大会使中孔有一定量增加, 从而导致孔容积和比表面积下降<sup>[19]</sup>。溶液 pH 值对 Ni/SLC 催化剂的表面特性也有一定影响。相对高的 pH 值会导致高的 *SSA*。具有较小 *NCS* 的镍可能在 Ni/SL 炭化过程中促使挥发分析出, 使 Ni/SLC 催化剂载体具有较高的 *SSA*。一般来说, 高的 *SSA* 可增大催化剂与反应物的接触面积从而提高催化剂的活性。因此, Ni/SLC 催化剂的最佳条件为: 镍溶液 pH 值为 11, 炭化温度为 650 °C。

### 2.2.3 SEM/EDS 分析

对在最佳条件下制备的 Ni/SLC 催化剂样品进行 SEM 和 EDS 测定, 分析催化剂的表面结构和镍

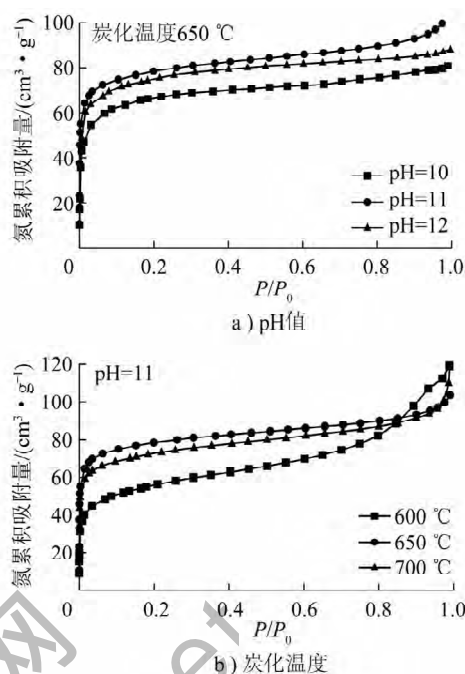


图5 Ni/SLC 催化剂的氮吸附曲线

的分布情况, 结果如图 6、图 7 所示。由图 6 可知, 胜利褐煤焦具有多管状结构, 这是导致 Ni/SLC 催化剂高 *SSA* 的主要原因。由图 7 可知, 镍元素存在于催化剂表面, 褐煤载体上负载了大量的镍。

商业 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 *NCS* 为 11.6 nm, *SSA* 为 87.6  $\text{m}^2/\text{g}$ <sup>[7]</sup>。而自制的 Ni/SLC 催化剂具有更大的 *SSA* 和更小的 *NCS*, 预期可在生物质催化分解中表现出更高活性。

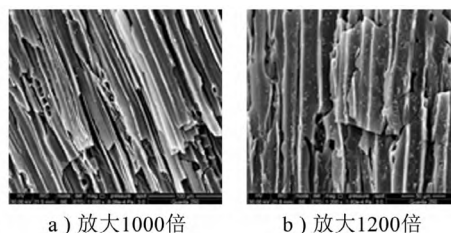


图6 Ni/SLC 催化剂的 SEM 分析

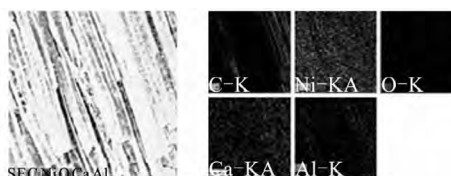


图7 Ni/SLC 催化剂的 EDS 分析

### 2.3 玉米芯挥发物的催化分解

采用 pH 值 11, 炭化温度 650 °C 下制备的 Ni/SLC 催化剂研究玉米芯的催化气化, 同时用商业 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂作为对比。由于气化过程中 Ni/SLC

可能会发生气化反应,因此在只加催化剂的情况下进行空白实验。以下所得气体产量和碳平衡数据都是去除 Ni/SLC 空白数据后得到的。

### 2.3.1 催化剂的影响

催化剂和水蒸气对气体产量和碳平衡的影响如图 8 所示。由图 8 可知,生物质裂解产物主要为  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  和  $CH_4$ 。 $CO$  和  $CO_2$  产量较高是由于玉米芯的高氧含量。无催化实验的气体产量很低,约有 28.5% 玉米芯中的碳 ( $C_{comcob}$ ) 转化为气体中的碳 ( $C_{gas}$ ),而 12.1% 碳在水溶性油中 ( $C_{wso}$ )。热解半焦中的碳 ( $C_{char}$ ) 约 36.6%。碳损失为 22.8%,主要是水不溶性碳或沉积在反应管上的碳,因而难以检测到。这表明无催化剂时,在较低温度 (650 °C) 下玉米芯焦油的热裂解不完全。

相比之下,  $Ni/Al_2O_3$  催化剂在 650 °C 的催化裂解非常有效<sup>[17]</sup>。与非催化相比,  $H_2$  和  $CO$  的产量急剧增加,只有 1.6% 碳在  $C_{wso}$  中,没有检测到  $C_2 \sim C_3$  气体。650 °C 下镍基催化剂可将玉米芯焦油主要分解为  $H_2$ 、 $CO$  和  $CH_4$ ,得到的气体产量为 43.9 mmol/g,相当于无催化实验气体总产量的 3.3 倍。此外,几乎没有检测到  $C_{wso}$ 。这一结果表明,  $Ni/SLC$  催化剂在玉米芯催化热解过程中表现出较高的催化活性,这与  $Ni/SLC$  催化剂的低  $NCS$  和高  $SSA$  特征相一致。

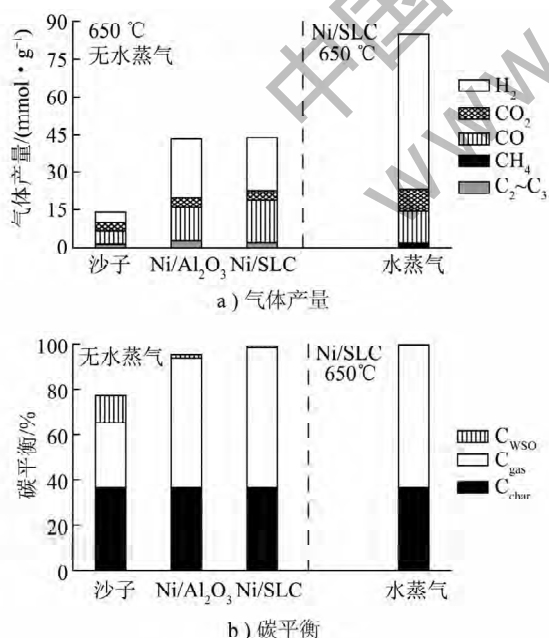


图 8 催化剂和水蒸气对气体产量和碳平衡的影响

### 2.3.2 水蒸气的影响

水蒸气是一种制取富氢气体的最常用气化

剂<sup>[6,20]</sup>。水蒸气的引入不仅促进生物质挥发分的重整,也可抑制焦炭在催化剂表面的沉积<sup>[7]</sup>。本文玉米芯挥发分的水蒸气重整是在催化温度 650 °C 下进行,水蒸气分压控制在 30 kPa。水蒸气气化可将热解焦油完全气化,得到的气体产量为 85.1 mmol/g。由图 8b 可知,水蒸气气化后玉米芯挥发物中的碳几乎都转化为  $C_{gas}$ 。 $H_2$  产量高达 61.9 mmol/g,占气体总量的 72.7%,这表明  $Ni/SLC$  催化剂可作为生物质催化气化制氢的潜在催化剂。

## 3 结 论

1) 镍溶液的 pH 值和炭化温度对  $Ni/SLC$  催化剂的  $NCS$  和表面特征有显著影响。镍溶液 pH 值为 11,炭化温度为 650 °C 下制备的催化剂的  $NCS$  为 5.0 nm,  $SSA$  为 266.3  $m^2/g$ 。

2) 褐煤负载镍催化剂在 650 °C 下玉米芯挥发分的催化气化中表现了相当高的活性,气体产量为 43.9 mmol/g,相当于无催化实验气体总产量的 3.3 倍。水蒸气的引入得到了高产量的富氢气体,为生物质催化气化制氢提供了有效方法。

### 参考文献:

- [1] Bridgwater Tony. Biomass for energy [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture 2006 86(12): 1755-1768.
- [2] 匡廷云,白克智,杨秀山. 我国生物质能发展战略的几点意见 [J]. 化学进展 2007 19(7/8): 1060-1063.
- [3] HE Mao-yun, HU Zhi-quan, XIAO Bo, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): influence of catalyst and temperature on yield and product composition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009 34(1): 195-203.
- [4] Schafer H N S. Carboxyl groups and ion exchange in low-rank coals [J]. Fuel, 1970 49(2): 197-213.
- [5] Lafferty Christopher, Hobday Malcolm. The use of low rank brown coal as an ion exchange material I: basic parameters and the ion exchange mechanism [J]. Fuel, 1990 69(1): 78-83.
- [6] XIAO Xian-bin, CAO Jing-pei, MENG Xian-liang, et al. Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal [J]. Fuel, 2013 103: 135-140.
- [7] LI Liu-yun, Morishita Kayoko, Mogi Haruto, et al. Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char [J]. Fuel Processing Technology 2010 91(8): 889-894.
- [8] Miura K, Nakagawa H, Kitaura R, et al. Low-temperature conversion of NO to  $N_2$  by use of a novel Ni loaded porous carbon [J]. Chemical Engineering Science 2001 56(4): 1623-1629.
- [9] LE Dung-duc, XIAO Xian-bin, Morishita Kayoko, et al. Development of a Ni-Loaded brown coal char catalyst for fluidized bed

- biomass gasification at low reaction temperatures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan 2010 43(5): 443-450.
- [10] LI Liu-yun, Morishita Kayoko, Takarada Takayuki. Conversion of hot coke oven gas into light fuel gas over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 39(4): 461-468.
- [11] Ioannidou O, Zabaniotou Anastasia, Antonakou E V *et al.* Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009, 13(4): 750-762.
- [12] Kumar Ajay, WANG Li-jun, Dzenis Yuris A *et al.* Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock [J]. Biomass and Bioenergy 2008, 32(5): 460-467.
- [13] Mansaray K G, Ghaly A E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis [J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 17(1): 19-31.
- [14] XIAO Bo, SUN X F, SUN Run-cang. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw [J]. Polymer Degradation and Stability 2001 74(2): 307-319.
- [15] Sunny Vijutha, Kumar D Sakthi, Yoshida Yasuhiko *et al.* Synthesis and properties of highly stable nickel/carbon core/shell nanostructures [J]. Carbon 2010 48(5): 1643-1651.
- [16] SONG Quan-sheng, TANG Zhi-yuan, GUO He-tong *et al.* Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values [J]. Journal of Power Sources 2002, 112(2): 428-434.
- [17] CAO Jing-pei, SHI Peng, ZHAO Xiao-yan *et al.* Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst [J]. Fuel Processing Technology 2014, 123: 34-40.
- [18] Sharma Atul, Nakagawa Hiroyuki, Miura Kouichi. Uniform dispersion of Ni nano particles in a carbon based catalyst for increasing catalytic activity for CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> production by hydrothermal gasification [J]. Fuel 2006 85(17): 2396-2401.
- [19] 黄珊珊, 赵小燕, 谢凤梅, 等. 双电层电容器用新型无灰煤 (HyperCoal) 基活性炭的制备 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(5): 539-544.
- [20] García L, Salvador María L, Arauzo Jesús *et al.* Catalytic steam gasification of pine sawdust: effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition [J]. Energy and Fuels, 1999, 13(4): 851-859.

(上接第12页)

临界脱氧率逐渐升高,但过高的温度导致固相产率较低,过长的停留时间对脱氧率促进作用不明显;乙醇添加量改变了混合物的临界压力,影响褐煤超临界脱氧效果。胜利褐煤超临界乙醇脱氧的最佳工艺条件为:温度 270 ℃,停留时间 90 min,醇煤质量比 5:1,此时煤样总氧含量为 9.29%,脱氧率为 61.40%,固相产率为 89.62%。

2) FT-IR 结果表明,醇解过程中发生了脱羧反应,醚键开始断裂,液相产物中出现羟基、羰基等键的吸收峰;GC-MS 结果表明,液相产物中酚类和酯类含氧化合物体积分数由 220 ℃ 的低于 5% 增至 270 ℃ 的 35% 左右,说明褐煤经超临界醇解后,乙醇与煤分子作用发生了醚氧桥键的断裂反应,煤分子发生了脱羧反应,液相产物中含有大量酚类和酯类。

参考文献:

- [1] 戴和武,谢可玉. 褐煤利用技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999: 1-9.
- [2] 李恩利,高建国,崔红梅,等. 我国褐煤提质项目风险分析 [J]. 煤炭经济研究, 2009(12): 25-26.
- [3] 屈进州,陶秀祥,刘金艳,等. 褐煤提质技术研究进展 [J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(11): 121-125.
- [4] 邵俊杰. 褐煤提质技术现状及我国褐煤提质技术发展趋势初探 [J]. 神华科技, 2009, 7(2): 17-22.
- [5] 夏浩,刘全润,马名杰. 褐煤提质技术现状 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(4): 56-58.
- [6] 韩布兴. 超临界流体科学与技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 1-2.
- [7] 郭贵全,王红娟,谌凡更. 植物纤维在供氢溶剂中的液化反应 [J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(2): 41-50.
- [8] 栾海燕,汪爱国,张谦,等. 褐煤超临界甲醇处理脱氧工艺条件的研究 [J]. 煤炭转化, 2012, 35(4): 30-34.
- [9] 张谦,汪爱国,栾海燕,等. 超临界甲醇对褐煤液化预处理的试验研究 [J]. 煤炭工程, 2013, 45(3): 113-116.
- [10] Kunchana B, Sukunya M, Ruengwit S *et al.* Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol [J]. Energy and Fuels 2006 20(2): 812-817.
- [11] 周国江,苏军. 水热处理对褐煤性质及型煤抗压强度的影响 [J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(2): 107-110.
- [12] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析 [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 335-339.
- [13] 郑庆荣,曾凡桂,张世同. 中变质煤结构演化的 FT-IR 分析 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 481-486.
- [14] Sobkowiak M, Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-IR: studies of coal extracts [J]. Fuel, 1992, 71(10): 1105-1125.
- [15] Ashida R, Nakagawa K, Oga M *et al.* Fractionation of coal by use of high temperature solvent extraction technique and characterization of the fractions [J]. Fuel, 2008, 87(4): 576-582.
- [16] 王玉高,魏贤勇,李鹏,等. 霍林郭勒褐煤超临界乙醇解机理分析 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(3): 263-266.