

钾钠复合催化剂对煤气化反应的影响

武恒, 李克忠*, 吴松怡, 赵锐君, 刘雷, 王会芳

(新奥科技发展有限公司煤基低碳能源国家重点实验室, 河北廊坊 065001)

摘要:以内蒙古王家塔煤为研究对象,在加压固定床中研究钾钠复合催化剂($K_2CO_3-Na_2CO_3$)对煤气化反应的影响。结果表明,钾钠复合催化剂的催化效果接近 K_2CO_3 ,既能提升碳转化率,又能催化甲烷化反应。不同负载方法中湿式氧化法催化效果优于浸渍法和干混法。利用红外光谱和化学定量分析揭示了湿式氧化法负载钾钠复合催化剂的机理过程,通过提高煤中羧基浓度促进复合催化剂与煤的离子交换反应过程,形成更多催化活性位点。

关键词:煤气化; K_2CO_3 ; Na_2CO_3 ;复合催化剂;催化机理

中图分类号:TQ546.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0109-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.022

Effect of $K_2CO_3-Na_2CO_3$ compound catalyst on coal gasification

WU Heng, LI Ke-zhong*, WU Song-yi, ZHAO Rui-jun, LIU Lei, WANG Hui-fang

(State Key Laboratory of Coal based Low Carbon Energy, ENN Science & Technology Development Co., Ltd., Langfang 065001, China)

Abstract:The effect of $K_2CO_3-Na_2CO_3$ compound catalyst on coal gasification is researched at 750°C and 3.5 MPa in a pressurized fixed bed by using coal produced in Wangjiata, Inner Mongolia, China as study object. It is shown that this compound catalyst can promote carbon conversion efficiency and catalyze methanation reaction, with a catalytic effect close to that of K_2CO_3 . The catalyst loaded by wet air oxidation method shows better catalytic effect than that loaded by dry blend method or impregnation method. The mechanism that using wet air oxidation method to load the compound catalyst is revealed by FT-IR and chemical quantitative analysis, showing that wet air oxidation method can enhance the ion exchange process between compound catalyst and coal, and form much more catalytic active site by improving the concentration of carboxyl.

Key words: coal gasification; K_2CO_3 ; Na_2CO_3 ; compound catalyst; catalytic mechanism

我国“富煤、贫油、少气”的能源结构特征决定了能源消费领域中煤炭占比较大,尽管国内煤炭需求适度放缓,但煤炭作为我国主体能源的地位短期内不会改变^[1],同时受国内天然气消费市场需求不断增长的影响,煤催化气化制合成天然气技术逐渐成为行业内研究的热点方向。美国 Exxon、GPE 和中国新奥集团(ENN)相继开发出煤催化气化制天然气技术^[2-5],在高压流化床内以 K_2CO_3 为催化剂,催化煤和水蒸气气化一步合成天然气。然而 K_2CO_3 催化剂在使用过程中成本较高,需要耗费一定的热量和水资源进行回收,一定程度上影响了其经济性。

随着对煤催化气化催化剂的深入研究,逐渐由单一催化剂转向低成本复合催化剂的开发应用上,同时匹配经济负载量和高效负载方法。Carrazza等^[6]研究了氢氧化钾与过渡金属氧化物复合对石墨的催化效果,发现二者具有协同催化作用,气化效率有所提高。Yeboah等^[7]分别对50种二元和12

种三元熔融碱金属催化剂进行了研究,也同样显示出复合协同催化效果。另外还有研究表明^[8-10],复合催化剂较单体催化剂流动性好,更容易扩散到反应体系中,既可以降低催化剂成本,也能满足催化气化的技术要求。但大部分复合催化剂的配制方法复杂,也未考虑与之匹配的负载方法,造成了负载后的催化剂无法发挥催化效果。

笔者以内蒙古王家塔煤为研究对象,在固定床反应器中考察了低成本钾钠复合催化剂($K_2CO_3-Na_2CO_3$)对煤气化过程碳转化率、气体组成的影响,比较干混、浸渍、湿式氧化3种负载方法的匹配性能,探讨钾钠复合催化剂及匹配负载方法对煤气化过程的催化机理。

1 实验部分

1.1 实验原料及性质

实验中采用内蒙古自治区鄂尔多斯王家塔煤,

收稿日期:2020-01-15;修回日期:2020-09-07

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2011CB201305)

作者简介:武恒(1986-),男,硕士,工程师,研究方向为煤催化气化技术,hebutwuheng@126.com;李克忠(1976-),男,博士,高级工程师,研究方向为煤催化气化技术,通讯联系人,nyyjjy@enn.cn。

经破碎筛分出粒径为 40~80 目的样品作为实验用煤,原煤的工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 王家塔煤样工业分析和元素分析 $\omega/\%$

工业分析(d)			元素分析(d)				
A	V	FC	C	H	O	N	S
4.77	33.75	61.48	75.34	4.10	19.33	0.87	0.36

K_2CO_3 、 Na_2CO_3 ,均为分析纯化学试剂。

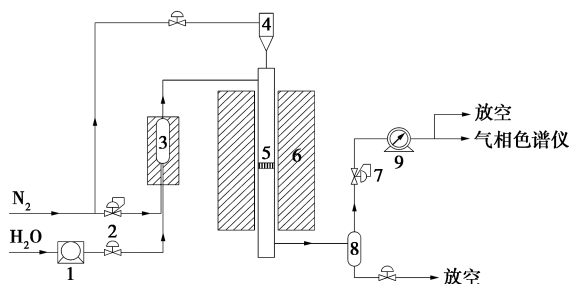
1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的负载方法

催化剂分别采用干混法、浸渍法、湿式氧化法 3 种方法进行负载。干混法是将煤和催化剂机械混合均匀。浸渍法是将煤放入催化剂溶液中进行淹没浸泡干燥后使用。湿式氧化法是将煤放入催化剂溶液淹没后,放置在 80℃ 恒温加热板上搅拌,同时向负载容器内均匀通入空气氧化 30 min 后再干燥的负载过程。

1.2.2 实验装置及评价方法

实验所用加压固定床评价装置的流程图如图 1 所示。该装置由进气系统、进料料仓、反应管、煤气冷却分离及体积计量等部分组成。反应管部分采用三段电加热,设计温度为 850℃,设计压力为 4.0 MPa,反应管中部恒温区设有 1 个筛板,用于存放反应原料。超纯水和通入气体分别由柱塞泵和流量计控制,经过中间预热器和汽化器达到过热状态后进入反应管中。粗煤气经过冷却和气液分离后进入气相色谱进行组分分析,产品煤气产量采用流量计计量。



1—水柱塞泵;2—流量调节装置;3—预热器;4—料仓;
5—反应管;6—电加热套;7—压力调节装置;
8—气液分离罐;9—流量计

图 1 加压固定床反应装置流程图

气化评价所用半焦是在常压、 N_2 气氛的固定床中,程序升温至 700℃,恒温保持 1.5 h 后制得。气化评价实验时,将 10 g 半焦加入到装置的料仓中,

待反应器升温到本实验设定工作温度 750℃、工作压力 3.5 MPa 时,将料仓半焦送入到反应管的筛板处,同时打开进水柱塞泵向反应管内进水,进水量为 0.5 g/min,携带 N_2 的流速为 300 mL/min,气化反应时间为 180 min。利用安捷伦 GC-7820A 气相色谱对产品煤气组分进行分析。

利用 Thermo Nicolet Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱分析,以溴化钾压片,光谱波数范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,样品扫描次数为 32 次,同时对比空白进行 32 次背景扫描,去除背景并进行基线修正,得到各样品的红外光谱。

1.3 碳转化率的计算方法

碳转化率定义为:

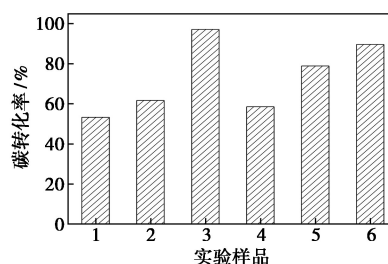
$$\text{碳转化率} = \frac{V \times [12 \times (\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2} + \varphi_{CH_4})] \times 273}{[22.4 \times m \times \omega_c \times (273 + t_0)] \times 100\%} \quad (1)$$

式中: V 为从气化开始到某反应时间出口干基气体总产量,L; φ_{CO} 、 φ_{CO_2} 和 φ_{CH_4} 分别为 CO 、 CO_2 和 CH_4 从气化开始到某反应时间的平均体积分数,%; m 为每次实验所用半焦样品的质量,g; ω_c 为所用半焦样品的碳元素质量分数,%; t_0 为实验室室温,℃。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂对碳转化率的影响

在反应管温度为 750℃、压力为 3.5 MPa 工况下,考察浸渍法负载单一催化剂和复合催化剂对王家塔半焦碳转化率的影响,结果如图 2 所示。



1—原煤半焦;2—负载 10% Na_2CO_3 半焦;3—负载 10% K_2CO_3 半焦;
4—负载 5% Na_2CO_3 半焦;5—负载 5% K_2CO_3 半焦;
6—负载 5% K_2CO_3 -5% Na_2CO_3 半焦

图 2 不同催化剂对半焦碳转化率的影响

由表 2 可知,王家塔原煤半焦在实验条件下碳转化率仅为 53.27%。当负载 10% 单一催化剂 Na_2CO_3 后碳转化率提高至 61.72%,说明其具有一定的催化效果;负载 10% 单一催化剂 K_2CO_3 后半焦碳转化率为 97.11%,催化效果显著。相同负载量

的单一催化剂 K_2CO_3 比 Na_2CO_3 提高 35.39%, 说明 K_2CO_3 对王家塔煤气化的催化效果更有利, 这也是目前技术研究中倾向选择价格昂贵 K_2CO_3 的主要原因。

负载复合催化剂 5% K_2CO_3 -5% Na_2CO_3 的王家塔半焦的碳转化率为 89.63%, 而负载 5% Na_2CO_3 和 5% K_2CO_3 的碳转化率分别为 58.60%、78.89%, 从碳转化率的提升幅度分析, 复合催化剂比相同负载量单一催化剂的催化效果明显升高, 说明复合催化剂中的 2 种单一组分在发挥各自催化作用的同时还能够起到协同催化作用, 这和相关文献 [9-11] 中的报道一致。

2.2 复合催化剂对气体组成的影响

煤催化气化过程中的催化剂一方面能够促进煤中碳的转化, 另一方面还能加快合成气甲烷化反应的速率, 因此分别对负载 10% Na_2CO_3 、负载 10% K_2CO_3 和负载 5% K_2CO_3 -5% Na_2CO_3 对气体组成的影响进行了分析, 结果如表 2 所示。

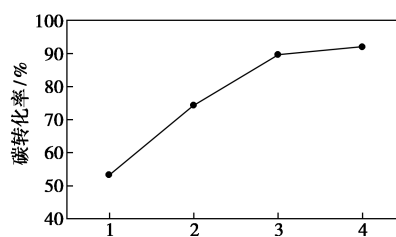
表 2 负载不同催化剂煤样品的产品气体组成 %

样品	气体组成体积分数			
	H_2	CO_2	CH_4	CO
负载 10% Na_2CO_3	64.95	30.06	2.26	2.73
负载 5% K_2CO_3 -5% Na_2CO_3	62.95	29.39	3.17	4.49
负载 10% K_2CO_3	63.33	28.04	3.45	5.18

复合催化剂的产品气体组成和催化效果良好的 K_2CO_3 较为接近, 其中目标产品 CH_4 的体积分数由 5.18% 降为 4.49%, 但比单一催化剂 Na_2CO_3 的 CH_4 体积分数有所增加, 说明复合催化剂能够促进合成气甲烷化进行, 从而增加甲烷的体积分数。复合催化剂的 CO_2 体积分数较单一催化剂 K_2CO_3 稍有升高, 从 28.04% 升至 29.39%, 这主要与半焦水蒸气气化程度相关, 在相同半焦量和水蒸气通入量的情况下, 负载复合催化剂半焦碳转化率低, 水蒸汽消耗少, 反应产生的产品气与水蒸气继续发生变换反应 ($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$) 建立新的气体组分平衡, 使产品气中 CO_2 体积分数升高。

2.3 催化剂负载方法的影响

在反应温度 750℃、压力 3.5 MPa 和复合催化剂 5% K_2CO_3 -5% Na_2CO_3 条件下, 考察了 3 种不同催化剂负载方法对半焦碳转化率的影响, 结果如图 3 所示。



1—原煤半焦; 2—干混法; 3—浸渍法; 4—湿式氧化法

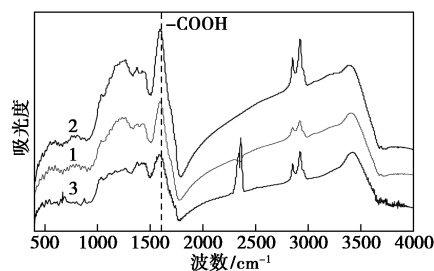
图 3 不同催化剂负载方法对碳转化率的影响

由图 3 可知, 相同负载量下干混法负载复合催化剂没有起到明显的催化作用, 而浸渍法和湿式氧化法负载催化效果明显, 碳转化率分别由 74.33% 提高至 89.63%、92.01%, 造成差异的原因与催化剂在半焦颗粒中有效负载量有关。另外湿式氧化法比浸渍法碳转化率提高 2.38%, 说明湿式氧化在负载过程中通入含氧气体, 有助于催化剂有效负载比例的提升。

2.4 湿式氧化负载复合催化剂机理过程的探讨

通过研究钾钠复合催化剂与单一催化剂对碳转化率、气体组成的影响及匹配负载方法发现, 湿式氧化负载钾钠复合催化剂对提高煤气化过程转化效率效果最优。结合湿式氧化负载方法进一步探讨催化机理过程。

采用傅里叶变换红外光谱仪对各阶段样品进行分析表征, 结果如图 4 所示。



1—原煤; 2—湿式氧化原煤; 3—湿式氧化负载复合催化剂煤

图 4 不同煤样的红外光谱

由图 4 中可以看出, 1 510~1 750 cm^{-1} 处为羧基的吸收峰。经过湿式氧化后原煤中的羧基吸收峰呈现增强趋势, 负载复合催化剂后出现明显下降, 说明湿式氧化负载复合催化剂过程中催化剂与煤中羧基官能团发生了离子交换反应^[12-13], 形成了催化活性位点, 同时在 2 300 cm^{-1} 处出现 1 个很强的吸收峰, 这是催化剂对煤中部分官能团的影响, 出现振动频率的迁移引起的^[14-15]。

为了更清楚地分析湿式氧化法对煤的表面结构

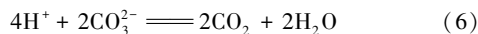
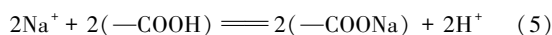
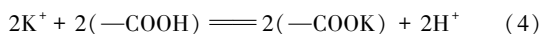
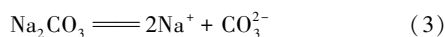
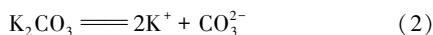
以及负载前后主要官能团的影响,用化学定量方法分析王家塔原煤和经过湿式氧化原煤中羧基的含量变化^[16],结果如表 3 所示。

表 3 湿式氧化前后煤中羧基浓度及 pH

样品	对比指标	
	羧基浓度/(mmol·g ⁻¹)	pH
王家塔原煤	0.484	3.205
湿式氧化原煤	0.575	3.078

从表 3 中可以看出,王家塔原煤中羧基质量摩尔浓度为 0.484 mmol/g,经湿式氧化后原煤中羧基的质量摩尔浓度相比提高了 18.80%,达到 0.575 mmol/g。煤样水溶液 pH 由 3.205 降至 3.078,说明湿式氧化法一定程度提高了煤中羧基的质量摩尔浓度^[17-20]。

根据红外光谱及化学定量结果分析,湿式氧化负载钾钠复合催化剂的离子交换过程如下:



通过上述湿式氧化、离子交换过程,钾钠复合催化剂形成更多活性位点,对气化过程起到显著催化作用。

3 结论

(1) 钾钠复合催化剂(K₂CO₃-Na₂CO₃)能够有效催化王家塔煤气化过程,碳转化率接近单一催化剂 K₂CO₃,同时复合催化剂还能促进合成气甲烷化反应,提高产品煤气甲烷含量。

(2) 相同催化剂负载量下,负载方法决定了催化效果,湿式氧化法负载复合催化剂的催化效果优于浸渍法和干混法。

(3) 钾钠复合催化剂对碳转化率、产品煤气表现出良好的催化活性,主要是钾钠复合催化剂与煤中羧基官能团发生离子交换反应,特别是湿式氧化负载增加了煤中羧基的质量摩尔浓度,产生更多的催化活性反应位点。因此钾钠复合催化剂良好的催化活性有利于煤催化气化技术降低催化剂成本,提高技术经济性。

参考文献

[1] 周三,景旭亮,张正旺,等.山西省煤炭利用现状及发展建议

[J].煤炭加工与综合利用,2016,(11):62-65.

- [2] Hirsch R L, Gallagher J E, Lessard R R, *et al.* Catalytic coal gasification: An emerging technology [J]. Science, 1982, 215 (4529): 121-127.
- [3] 李安学,李春启,左玉帮,等.我国煤制天然气现状与前景分析[J].煤炭加工与综合利用,2014,(10):1-10.
- [4] Li W W, Li K Z, Qu X, *et al.* Simulation of catalytic coal gasification in a pressurized jetting fluidized bed: Effects of operating conditions [J]. Fuel Process Technology, 2014, 126: 504-512.
- [5] 陈兆辉,刘雷,武恒,等.煤中负载氢氧化钙对催化气化和甲烷化反应的影响[J].燃料化学学报,2016,44(10):1160-1167.
- [6] Carrazza J, Tysoe W T, Heinemann H, *et al.* Gasification of graphite with steam below 900 K catalyzed by a mixture of potassium hydroxide and transition metal oxide [J]. Journal of Catalysis, 1985, 96 (1): 234-241.
- [7] Yeboah Y D, Xu Y, Sheth A, *et al.* Catalytic gasification of coal using eutectic salts: Identification of eutectics [J]. Carbon, 2003, 41 (2): 203-214.
- [8] Sheth A, Yeboah Y D, Godavarty A, *et al.* Catalytic gasification of coal using eutectic salts: Reaction kinetics with binary and ternary eutectic catalysts [J]. Fuel, 2003, 82(3): 305-317.
- [9] 孙雪莲,王黎,张占涛.煤气化复合催化剂研究及机理探讨[J].煤炭转化,2006,29(1):15-18.
- [10] 孟磊,周敏,王芬.煤催化气化催化剂研究进展[J].煤气与热力,2010,30(4):18-22.
- [11] Atul C S, Chandramouli S, Yaw D Y, *et al.* Catalytic gasification of coal using eutectic salts: Reaction kinetics for hydrogasification using binary and ternary eutectic catalysts [J]. Fuel, 2004, 83: 557-572.
- [12] Ohtsuka Y, Asami K. Ion-exchanged calcium from calcium carbonate and low-rank coals: High catalytic activity in steam gasification [J]. Energy Fuels, 1996, 10(2): 431-435.
- [13] Takarada T, Nabatame T, Ohtsuka Y, *et al.* Steam gasification of brown coal using sodium chloride and potassium chloride catalysts [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(5): 505-510.
- [14] 翁诗甫.傅里叶变换红外光谱仪[M].北京:化学工业出版社,2005:239-270.
- [15] Yuh S J, Wolf E E. FT-IR studies of potassium catalyst-treated gasified coal chars and carbons [J]. Fuel, 1983, 62: 252-255.
- [16] 李敏.煤表面含氧官能团的研究[D].太原:太原理工大学,2004.
- [17] 刘振学,魏贤勇,刘泽常.煤的氧化反应研究进展[J].煤炭转化,2000,23:7-10.
- [18] 杨爽,江洁,张雁秋.湿式氧化技术的应用研究进展[J].环境科学与管理,2005,30(4):88-90.
- [19] 吉建斌,薛保平,刘大鹏,等.预氧化处理对大同烟煤压块活性炭性能的影响[J].煤炭转化,2005,25(1):66-68.
- [20] Khan R M. Influence of weathering and low-temperature preoxidation on oil shale and coal devolatilization [J]. Energy Fuels, 1987, 1(4): 366-376. ■