

文章编号: 0253-2409(2014)09-1047-06

负载碳酸钾煤焦上 CO 甲烷化反应的研究

樊利霞^{1,2}, 李克忠^{1,3}, 张 荣¹, 毕继诚^{1,3}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 新奥集团煤基低碳能源国家重点实验室, 河北 廊坊 065001)

摘 要: 在加压固定床反应器中, 考察了负载碳酸钾的府谷煤热解半焦和不同气化率的部分气化半焦对 CO 甲烷化反应的催化性能。结果表明, 原煤热解半焦和脱灰煤热解半焦的甲烷化活性都很低, 而负载 10% (质量分数) 碳酸钾的热解半焦甲烷化活性明显提高, 甲烷收率可达 30%。负载碳酸钾的热解半焦水蒸气气化反应速率与碳气化率呈“火山”型关系曲线, 在碳气化率为 22% 时达到极大值。在气化反应速率较高时得到的部分气化半焦上, 甲烷化反应速率较低。利用红外光谱对半焦官能团进行分析, 发现在热解过程中, 碳酸钾和煤发生反应形成 C-O-K 复合物, 在 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 附近出现特征振动峰, 该峰的强度与碳气化反应速率成正比。不同气化率半焦经过甲烷化反应后, 红外光谱谱图中 C-O-K 峰强度不同程度增大。

关键词: 甲烷化; 碳酸钾; 煤焦; 部分气化

中图分类号: TQ546.2 **文献标识码:** A

Methanation of CO over coal char loaded with K_2CO_3

FAN Li-xia^{1,2}, LI Ke-zhong^{1,3}, ZHANG Rong¹, BI Ji-cheng^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. ENN Group State Key Laboratory of Coal-based Low Carbon Energy, Langfang 065001, China)

Abstract: The catalytic performance of coal char loaded with potassium carbonate on the CO methanation reaction was investigated in a pressurized fixed bed reactor. The results show that the catalytic activities of raw coal pyrolysis char and demineralized coal pyrolysis char are very low, while with loading 10% potassium carbonate, the catalytic activity of chars increases obviously and the yield of methane reaches to 30%. The gasification rate changes with the progress of carbon conversion and has a maximum value at a carbon conversion around 22%. The analysis by FT-IR indicates that the interaction of potassium carbonate with coal can form C-O-K complexes during pyrolysis at $700\text{ }^\circ\text{C}$, with an infrared band around $1\ 100\text{ cm}^{-1}$. The intensity of this band is found to be proportional to the steam gasification rate of the carbon. After reaction in CO- H_2 mixture gas at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 180 min, the intensity of C-O-K vibration increases more or less.

Key words: methanation; potassium carbonate; pyrolysis char; partially gasified char

随着社会和经济的快速发展, 中国对天然气的需求急剧攀升, 天然气在能源结构中的比例迅速增加。而中国天然气的勘探开发仍处于早期阶段, 进口也处于起步阶段, 严重滞后的供应导致天然气供需矛盾日益突出^[1]。根据洁净煤技术的发展方向和世界低碳经济的发展趋势, 利用中国资源优势相对较大的煤炭, 生产代用天然气, 不仅能促进煤炭的高效和清洁利用, 而且可有效缓解天然气的供需矛盾。煤催化气化是煤制天然气途径之一, 与传统的两步法(先高温煤气化再催化合成)制备天然气相比, 催化气化热效率更高, 由于添加了催化剂, 使得气化反应能够在低温下进行, 在热力学上对甲烷的

生成有利, 未来更有前景^[2]。

在煤催化气化过程中, 甲烷生成的可能途径有两种: 碳与 H_2 直接反应生成甲烷; 气相 CO 或者 CO_2 催化加氢转化为甲烷。大量研究表明^[3~5], 碳酸钾是一种良好的煤-水蒸气气化催化剂, 对碳酸钾催化 CO 甲烷化反应也进行了初步的研究。Otake 等^[6]以浸渍碳酸钾的活性炭为催化剂, 研究 CO 甲烷化反应动力学, 发现随碳酸钾负载量增大, 反应速率常数增大, 而活化能与负载量无关。Meijer 等^[7]通过研究在 K_2CO_3 /活性炭催化剂上甲烷生成速率与温度、压力、 H_2 /CO 比、 K_2CO_3 负载量等的函数关系, 提出 CO 解离形成活性炭中间体, 进而加氢生成

收稿日期: 2014-04-18; 修回日期: 2014-06-27。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2011CB201305); 国家科技支撑计划(2009BAA25B02)。

联系作者: 张荣, Tel: 0351-4151519, E-mail: zrbd@sxicc.ac.cn。

甲烷的机理。Mims 等^[8]研究发现,碳酸钾催化碳气化过程中,CH₄ 和 CO 生成速率没有一一对应关系,因此,认为气化和甲烷化发生在不同的活性位点。

目前,关于催化气化过程中碳酸钾对甲烷生成的作用研究尚不深入,特别是煤中矿物质对甲烷化反应的作用,不同碳含量煤焦的催化作用以及气化活性中心和甲烷化活性中心的关系报道较少。实验在加压固定床反应器中考察负载碳酸钾的煤热解半

焦对 CO 甲烷化反应的催化性能,以及气化程度对其催化性能的影响。利用红外光谱分析甲烷化反应前后半焦的官能团变化,初步推断催化气化活性中心和甲烷化活性中心。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验选用府谷烟煤,其工业分析及元素分析见表 1,灰成分分析见表 2。

表 1 府谷煤的工业分析及元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of Fugu coal

Proximate analysis w _{ad} /%				Ultimate analysis w _d /%				
M	A	V	FC	C	H	N	S	O*
7.20	4.25	33.81	54.74	77.53	5.07	1.16	0.34	11.32

* : by difference

表 2 府谷煤灰的成分分析
Table 2 Ash composition of Fugu coal

Content w / %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
61.08	18.10	5.25	7.48	2.12	1.76	0.46

煤样粒径为 150 ~ 250 μm,采用如下方法脱除煤中的矿物质:将煤样加入到稀盐酸(6 mol/L)中,60 ℃恒温搅拌 1 h,过滤;再将所得到的样品依次在氢氟酸、稀盐酸(6 mol/L)中 60 ℃恒温搅拌 1 h,过滤,用去离子水洗涤多次直到滤液呈中性后,干燥,得到灰分含量为 0.4% 的脱灰煤。称取分析纯碳酸钾并以适量水溶解,采用等体积浸渍法负载到脱灰煤和原煤上(碳酸钾与煤样的质量比为 0.1),在 105 ℃真空干燥 24 h。负载碳酸钾的煤样在常压、700 ℃热解 90 min,得到负载碳酸钾的热解半焦样品。

1.2 实验方法

负载催化剂煤焦的反应测试在加压固定床反应器中进行,反应器由内衬刚玉管(内径 19 mm)的不锈钢管组成,采用三段电加热炉加热。煤焦置于反应管中部恒温区,床层上下均填充刚玉小球,其作用是使反应管内气体流速均匀、预热气体以及减少反应器内不必要的空腔体积使其内部流型接近平推流。蒸馏水和反应气体分别由双柱塞泵和质量流量计定量控制,经过预热器进入反应器。首先在氮气中升温至反应温度,然后切换为反应气体。产物流出反应器后,经过冷凝器、气液分离器分离出水,气体经干燥器处理,由湿式流量计计量后收集,用 GC-

950 型气相色谱仪分析组成,取样时间间隔为 20 min。

甲烷化实验原料气 H₂/CO 比值为 3,实验温度 700 ℃,压力 3.5 MPa。为了在动力学控制条件下研究反应,将煤焦样品研磨成 150 ~ 250 μm 的颗粒,样品量 2 g,气体总流量 600 mL/min,基本消除了内、外扩散的影响。

固体半焦官能团用 BRUKER VERTEX 70 红外光谱仪,KBr 压片法进行分析。称取 0.66 mg 试样和 199 mg 干燥后的 KBr(光谱纯),在红外灯下混合、研磨、压片,波数为 400 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,样品扫描 32 次,同时扣除纯 KBr 片背景,获得高质量的谱图。

1.3 转化率和收率计算方法

水蒸气气化碳转化率的计算公式如下:

$$x(C)=\frac{12\times V_{out}\times(C_{CO_2}+C_{CO}+C_{CH_4})}{22.4\times 100\times m_C}\times 100\% \quad (1)$$

CO 转化率、CH₄ 收率和甲烷生成速率计算公式如下:

$$x(CO)=\frac{V_{in}C_{CO,in}-V_{out}C_{CO,out}}{V_{in}C_{CO,in}}\times 100\% \quad (2)$$

$$w(CH_4)=\frac{V_{out}C_{CH_4,out}}{V_{in}C_{CO,in}}\times 100\% \quad (3)$$

$$r(CH_4)=\frac{12\times V_{out}\times C_{CH_4}}{22.4\times 100\times m_C\times \Delta t}\times 100\% \quad (4)$$

式中,x(C)和 x(CO)分别表示 C 气化率和 CO 转化率,w(CH₄)表示甲烷收率,r(CH₄)表示甲烷生成速率;V_{out}表示取样时间内气体产物的体积(标准状况下),L;V_{in}表示取样时间内进入反应器的原

料气的体积(标准状况下),L; C_{CO} 、 C_{CO_2} 和 C_{CH_4} 分别为气体中 CO 、 CO_2 和 CH_4 的物质的量分数,%; m_{C} 为每次实验所用原料中碳的质量,g, Δt 表示时间间隔,min。

2 结果与讨论

2.1 空白实验

首先对不锈钢管反应器进行空白实验,结果发现,不锈钢管反应器由于含有铁、镍等金属,反应器壁对甲烷化有一定的催化作用。为了消除反应器对甲烷化反应的影响,考虑采用刚玉管,但实验要求在较高压力下进行,而刚玉管的承压能力有限,因此,选择内衬刚玉管的不锈钢管作为反应器。不锈钢管反应器和内衬刚玉管的反应器空管实验结果见图 1。由图 1 可知,当使用不锈钢管反应器时,由于反应器壁的催化作用,甲烷收率约为 33%。内衬刚玉管后,甲烷收率降低至 5%,说明选用内衬刚玉管的反应器可以更好地研究 CO 甲烷化反应。

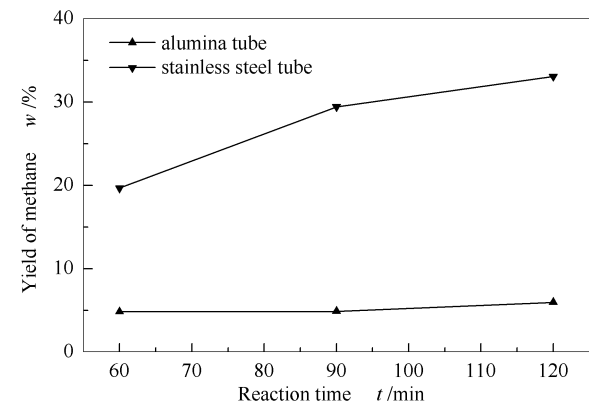


图 1 不同反应管甲烷收率随反应时间的变化
Figure 1 Yield of methane versus reaction time for different reactor tube

2.2 热解半焦对 CO 甲烷化反应的作用

在 CO/H_2 混合气氛中,甲烷生成的途径可能是碳与 H_2 直接生成或气相 CO 催化加氢转化为甲烷。在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 3.5 MPa 下分别对负载碳酸钾煤焦直接加氢和 CO 甲烷化反应的速率进行考察,结果见图 2。由图 2 可知,虽然碳直接加氢会形成甲烷,但是与 CO 甲烷化反应相比,碳加氢的反应速率很小,甲烷主要由 CO 加氢转化得到。

分别以原煤半焦、脱灰煤半焦、添加 10% 碳酸钾的原煤半焦和添加 10% 碳酸钾的脱灰煤半焦作为催化剂,考察其对 CO 甲烷化反应的催化活性,结果见图 3。由图 3 可知,以原煤热解半焦和脱灰煤热解半焦为催化剂,甲烷收率仅为 5%。添加 10%

碳酸钾后,甲烷收率可达到 37%,表明负载碳酸钾的煤焦对 CO 甲烷化反应有较好的催化作用。随着反应时间的延长甲烷收率逐渐降低,反应 140 min 时甲烷收率降至 30% 左右,可能是活性中心被 CO 解离形成的积炭覆盖的原故^[7]。无论是否负载催化剂,脱灰煤焦与原煤焦的反应性几乎相同。由表 2 可知,府谷煤矿物质主要是硅铝化合物,这些矿物质对甲烷化反应没有催化作用;另一方面,府谷煤的灰分较低,在热解过程中,占负载量 5% 的钾与矿物质反应为无催化活性的硅铝酸钾,因此,脱灰与否对催化性能影响很小。

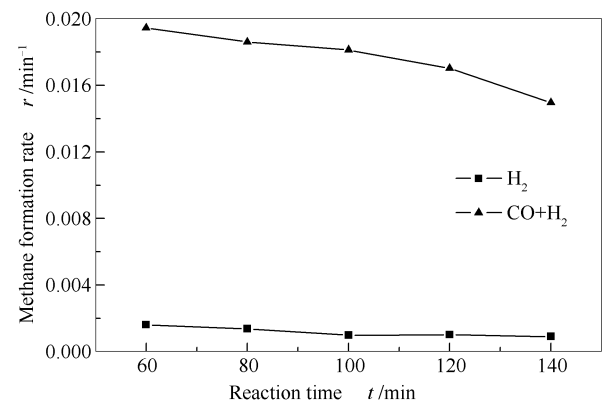


图 2 碳加氢和 CO 甲烷化反应速率
Figure 2 Methane formation rate for carbon hydrogenation and CO methanation

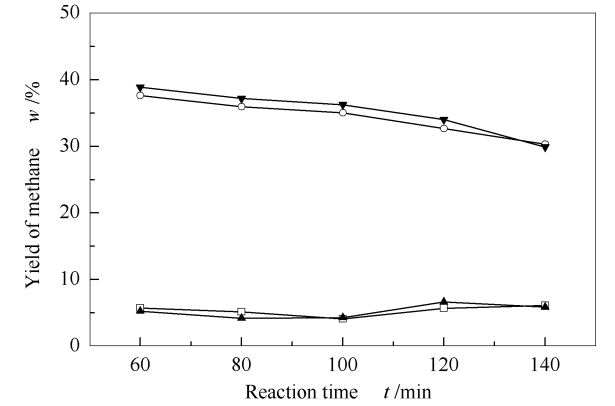


图 3 热解半焦上 CH_4 收率随反应时间的变化
Figure 3 Yield of methane versus reaction time over coal char
□: raw coal char;
○: raw coal char loaded with 10% K_2CO_3 ;
▲: demineralized coal char;
▼: demineralized coal char loaded with 10% K_2CO_3

热解半焦的红外光谱谱图见图 4,谱图 a 和 b 分别为原煤半焦和脱灰煤半焦的谱图,对比谱图 a 和 b 可以看出,经脱灰处理后,1 086 和 1 044 cm^{-1} 附近的峰明显减弱。该吸收峰与煤灰中的 Si-O-Si 键

有关^[9],脱灰处理后,硅氧化物含量减少,因此,吸收峰减弱。谱图 c 为脱灰煤负载碳酸钾热解半焦的谱图,与谱图 b 相比,除了 1 446 和 1 379 cm^{-1} 处出现明显的碳酸钾峰^[10]以外,1 650 cm^{-1} 处的峰强度增大,说明负载碳酸钾的煤热解后有碳酸氢钾生成^[10]。在 1 100 cm^{-1} 附近对应于 C-O 振动峰^[11]的峰强度增大,表明在热解过程中,碳酸钾和煤发生反应形成 C-O-K 复合物^[12]。由谱图 c 可知,负载到脱灰煤上的碳酸钾经过热解后以碳酸钾、碳酸氢钾和 C-O-K 复合物的形式存在。谱图 d 为负载碳酸钾的脱灰煤热解半焦经过甲烷化反应后的红外光谱谱图,在 1 800 ~ 2 100 cm^{-1} 没有线式或桥式吸附 CO 的红外峰。与谱图 c 相比,1 100 cm^{-1} 附近的峰强度有所增大,由此推测在甲烷化过程中,CO 可能在煤焦表面吸附,形成 C-O-K,与活性氢反应生成甲烷。

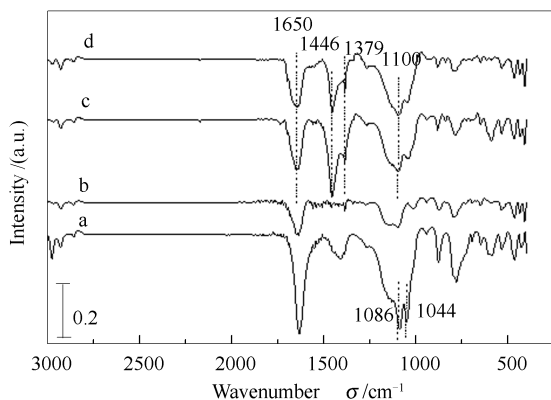


图 4 不同热解半焦的红外光谱谱图

Figure 4 FT-IR transmission spectra of different chars

a: coal char; b: demineralized coal char;
c: demineralized coal loaded with 10% K_2CO_3 char;
d: c after methanation reaction

2.3 不同气化程度半焦上 CO 甲烷化反应特性

在催化气化过程中,随着气化反应的进行,半焦中的碳含量不断减小,可能会对甲烷化反应产生影响。为获得不同气化程度的半焦,首先进行负载碳酸钾热解半焦的水蒸气气化实验。

2.3.1 负载碳酸钾热解半焦水蒸气气化反应性能

以添加 10% 碳酸钾脱灰煤的热解半焦为研究对象,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 、3.5 MPa 条件下研究水蒸气气化反应性。 N_2 流量为 200 mL/min , H_2O 的流量为 0.24 g/min 。碳气化率随时间的变化见图 5。由图 5 可知,反应进行到 160 min,碳气化率达到 80%,继续反应,碳气化率增加缓慢,反应进行 270 min 气化率达到 90%。

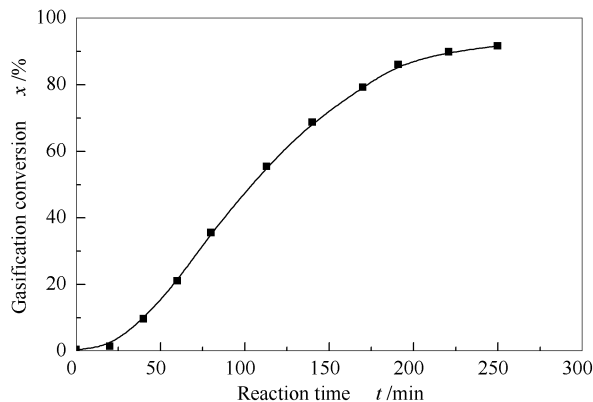


图 5 碳气化率随反应时间的变化

Figure 5 Carbon gasification conversion versus reaction time

气化反应速率随碳气化率的变化见图 6,由图 6 可知,气化反应速率与碳气化率呈“火山”型关系曲线,碳气化率为 22% 时,气化速率达到极大值,随着气化反应不断进行,反应速率逐渐下降。

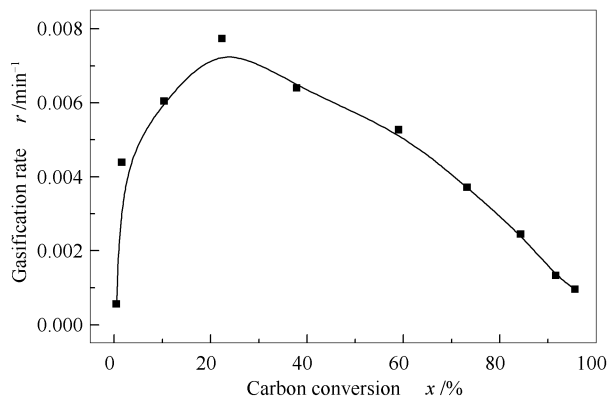


图 6 气化速率随碳转化率的变化的变化

Figure 6 Gasification rate versus carbon conversion

2.3.2 不同气化率半焦的催化活性

根据碳气化率随反应时间的变化曲线,通过控制反应时间,得到碳气化率分别为 9.33%、18.04%、23.57% 和 71.56% 的样品。不同气化率半焦催化 CO 甲烷化反应结果见图 7。

由图 7 可知,不同碳气化率的半焦对 CO 甲烷化反应的催化作用不同,未经气化的热解半焦催化甲烷化反应,甲烷收率可达 30.60%,以气化率为 18.04% 的半焦为催化剂,甲烷收率降低到 23.12%。之后随着碳气化率增大,甲烷收率逐渐增加。对比图 6 和图 7 可知,在气化反应速率较高时获得的部分气化半焦上,甲烷化反应速率较低,可能半焦表面吸附的气化反应中间物阻碍了 CO 的吸附。

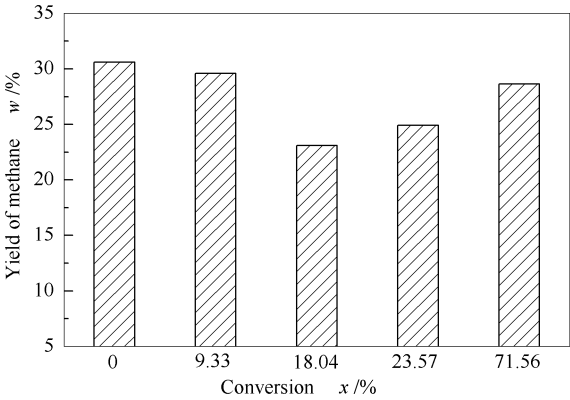


图 7 CH₄ 收率随半焦碳转化率的变化
Figure 7 CH₄ yield over partially gasified char
(reaction for 180 min)

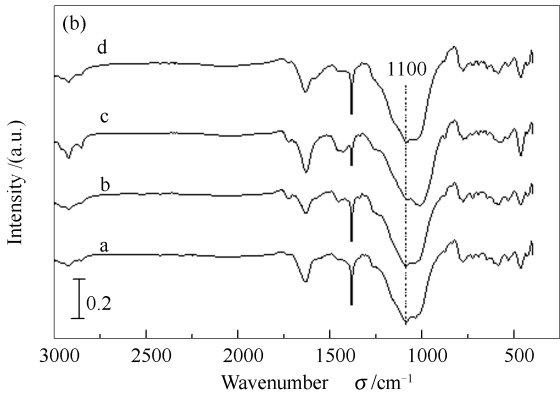
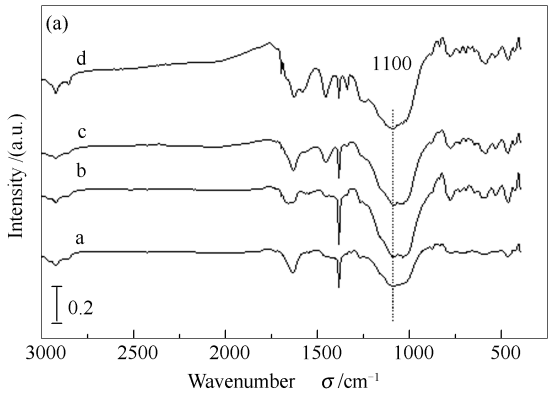


图 8 不同气化程度半焦的红外光谱谱图
Figure 8 FT-IR transmission spectra of different partial gasification chars
(a): before methanation; (b): after methanation
gasification conversion: a: 9.33%; b: 18.04%; c: 23.57%; d: 71.56%

部分气化半焦经过甲烷化反应后的红外光谱谱图见图 8(b),对比图 8(a)和(b)可以看出,不同气化程度的半焦经过甲烷化反应后,1 100 cm⁻¹附近的 C-O 振动峰出现不同程度的增强。甲烷化活性较高的半焦 C-O 峰明显增强,而甲烷化活性低的半焦 C-O 峰强度变化相对较小。

根据红外光谱谱图,以及甲烷收率随时间的变化曲线,推测在负载碳酸钾的煤焦上,CO 甲烷化反应可能的反应机理:CO 首先在负载碳酸钾的煤焦表面吸附,形成 C-O-K 活性物种,C-O-K 分解为活性的碳和活性的氧。活性的碳加氢形成甲烷,或者沉积形成积炭,导致甲烷化活性逐渐下降;活性的氧与 CO 和 H₂反应形成 CO₂和 H₂O,在这个过程中活性中心被还原,重新吸附活化 CO,催化甲烷

生成。图 8 为不同气化程度半焦甲烷化反应前后的红外光谱谱图,由图 8(a)可知,随着碳气化率增加,谱图 a、b、c 在 1 100 cm⁻¹附近的 C-O 峰强度逐渐增强,而谱图 d 的峰强度又有所减弱。张报安等^[13]的研究表明,在水蒸气的作用下,K⁺在碳表面能形成表面络合盐 CO⁻K⁺(1 000 ~ 1 200 cm⁻¹),钾的供电子效应使碳环断裂,生成 CO 或 CO₂逸出。在水蒸气的作用下,再重新形成表面络合盐,照此反复下去,表面络合盐是气化反应活性中心。由于负载催化剂煤焦的气化反应速率与碳表面 C-O-K 的量呈正比^[14],因此,气化反应速率较大时(碳转化率 18% ~ 22%),C-O 峰强度较大。随着碳气化率增大,气化反应速率降低,相应的 C-O 峰强度减弱。

生成。

3 结 论

负载碳酸钾的煤焦对 CO 甲烷化反应有显著的催化作用,在气化反应速率较高时得到的部分气化半焦上,甲烷化反应速率较低。

热解过程中碳酸钾与煤反应形成 C-O-K 络合盐。气化过程中,钾的供电子效应使碳环断裂,生成 CO 逸出。在水蒸气的作用下,再重新形成 C-O-K。

负载碳酸钾半焦经过甲烷化反应后,红外光谱谱图中 C-O-K 峰强度不同程度的增大,CO 在煤焦表面吸附,形成 C-O-K 活性物种,与活性氢反应生成甲烷。

参考文献

[1] 王明华, 李政, 麻林巍. 坑口煤制代用天然气的技术经济性分析及发展路线构思[J]. 现代化工, 2008, 28(3): 13-16.
(WANG Ming-hua, LI Zheng, MA Lin-wei. Technical and economic analysis on pithead coal to substitute natural gas system and its

- developing route in China[J]. Modern Chemical Industry, 2008, **28**(3): 13-16.)
- [2] HIRSCH R L, GALLAGHER J E, LESSARD R R, WESELHOFT R D. Catalytic coal gasification: An emerging technology[J]. Science, 1982, **215**(4529): 121-127.
- [3] MIMS C A, CHLUDZINSKI JR J J, PABST J K, BAKER R T K. Potassium-catalyzed gasification of graphite in oxygen and steam[J]. J Catal, 1984, **88**(1): 97-106.
- [4] KARIMI A, GRAY M R. Effectiveness and mobility of catalysts for gasification of bitumen coke[J]. Fuel, 2011, **90**(1): 120-125.
- [5] WANG J, JIANG M Q, YAO Y H, ZHANG Y M, CAO J Q. Steam gasification of coal char catalyzed by K_2CO_3 for enhanced production of hydrogen without formation of methane[J]. Fuel, 2009, **88**(9): 1572-1579.
- [6] OTAKE T, TONE S, KIMURA S, HINO Y. Methane formation over potassium carbonate catalyst loaded on coal char[J]. J Chem Eng Jpn, 1984, **17**(5): 503-508.
- [7] MEIJER R, VAN DOORN R, KAPTEIJN F, MOULIJN J A. Methane formation in H_2 , CO mixtures over carbon-supported potassium carbonate[J]. J Catal, 1992, **134**(2): 525-535.
- [8] MIMS C A, KRAJEWSKI J J. Mechanism of methane formation in potassium catalyzed carbon gasification[J]. J Catal, 1986, **102**(1): 140-150.
- [9] 鲍卫仁, 常丽萍, 谢克昌. 酸洗脱灰对原煤样品性能的影响研究[J]. 太原理工大学学报, 2000, **31**(4): 354-357.
(BAO Wei-ren, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang. Effects of acid washing methods on the characteristics of raw coal[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000, **31**(4): 354-357.)
- [10] YUH S J, WOLF E E. FTIR studies of potassium catalyst-treated gasified coal chars and carbons[J]. Fuel, 1983, **62**(2): 252-255.
- [11] FRERIKS I L C, VAN WEICHEM H M H, STUIVER J C M, BOUWMAN R. Potassium-catalysed gasification of carbon with steam: A temperature-programmed desorption and Fourier transform infrared study[J]. Fuel, 1981, **60**(6): 463-470.
- [12] KOPYSCINSKI J, RAHMAN M, GUPTA R, MIMS C A, HILL J M. K_2CO_3 catalyzed CO_2 gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N_2 and CO_2 atmosphere[J]. Fuel, 2014, **117**(B): 1181-1189.
- [13] 张报安, 黄河, 金玳. 用红外光谱考察活性炭上表面物种的气化性能[J]. 燃料化学学报, 1986, **14**(3): 274-277.
(ZHANG Bao-an, HUANG He, JIN Dai. A FTIR study on gasification performance of carbon surface species[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1986, **14**(3): 274-277.)
- [14] HASHIMOTO K, MIURA K, XU J J, WATANABE A, MASUKAMI H. Relation between the gasification rate of carbons supporting alkali metal salts and the amount of oxygen trapped by the metal[J]. Fuel, 1986, **65**(4): 489-494.