

· 资助成果 ·

褐煤氧化热解制备高 H/C 比及富甲烷合成气基础与应用

安 萍^{1†} 韩振南^{1†} 刘雪景¹ 曾 玺² 武荣成² 许光文^{1*}

1. 沈阳化工大学 资源化工与材料教育部重点实验室, 沈阳 110142

2. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

[摘 要] 针对高含水、含灰的云南劣质褐煤, 提出了原料适应性强、过程效率高的高 H/C 比富甲烷合成气制备的流态化氧化热解技术方法。复合流化床气化通过纵向耦合半焦气化与褐煤高温热解, 揭示了耦合转化提高产品气 H/C 比及甲烷含量的反应规律, 明确了加压操作和催化剂对产品气分布及品质的作用特性及机理, 并在中试装置实现了产品气甲烷含量 10 vol. % 以上、H₂/CO 体积比近 3.0 的技术指标。研究热裂解和半焦催化裂解对高含水高挥发分褐煤流态化气化过程的焦油脱除影响, 揭示了半焦催化焦油脱除反应的化学机理, 创建了横向耦合燃料流化床氧化热解与输送床半焦气化的低焦油流化床两段气化新工艺, 基于 100 kg/h 级的褐煤两段气化中试, 成功完成了成套技术的工程开发和集成放大, 实现了多套产业化应用, 生成气焦油含量 100 mg/Nm³ 以下。

[关键词] 褐煤; 氧化热解; 复合流化床; 双流化床; 生物质; 合成气; SNG; 煤化工

云南地处高原地带, 石油和天然气资源贫乏, 煤炭资源、特别是褐煤资源相对丰富, 全省褐煤资源总量达 174.78 亿吨, 储量仅次于内蒙古^[1]。云南褐煤在地质条件上具有煤层厚、埋藏浅、剥采比小、倾角平缓等特点, 开发条件优越, 适合低成本露天开采, 云南省已成为我国重要的煤炭能源与化工原料基地。由于含水高、发热量低、质地软、易风化、含灰高, 云南褐煤难以远距离运输, 已使用的褐煤中 80% 为现地直接燃烧^[2]。燃烧是褐煤利用的有效途径之一, 但没有充分利用褐煤的反应性好、富氢、挥



许光文 沈阳化工大学校长、资源化工与材料教育部重点实验室主任。中科院“百人计划”入选者、973 项目首席科学家、“十三五”国家重点研发计划煤炭清洁利用重点专项总体专家组专家、“十二五”国家 863 计划洁净煤技术主题专家。从事工程热化学基础研究与技术开发, 已获授权国际专利 50 件、国内专利 76 件, 出版专著《解耦热化学转化基础与基础》, 发表学术论文 400 余篇。



安萍 沈阳化工大学能源与化工产业技术研究院科研助理, 2010 年毕业于华东理工大学化学工程与工艺专业获学士学位, 2017 年毕业于天津大学化学工程专业获硕士学位, 2017 年起至今就职于沈阳化工大学。主要从事能源化工、过程模拟与仿真等研究, 参与国家基金项目 2 项, 国家重点研发计划 1 项, 在 *Chemical Engineering Journal*、*Applied Energy*、*Carbon Resources Conversion* 等期刊发表论文 9 篇, 参加了国内外学术会议 5 次并作口头报告, 荣获“BEST ORAL PRESENTATION”荣誉。



韩振南 沈阳化工大学副研究员, 资源化工与材料教育部重点实验室副主任、中国化工学会工程热化学专委会青年委员。主要从事能源转换过程中的多相流、热物理方面的基础研究和技术开发工作, 包括燃料热转化及工程应用、碳资源分级利用和流态化矿物煅烧, 获辽宁省技术发明奖一等奖 1 项、中国轻工业联合会技术进步奖一等奖 1 项、中国仪器仪表学会科学技术奖一等奖 1 项。发表 SCI/EI 学术论文 20 余篇, 申请发明专利 10 余项。

收稿日期: 2021-06-18; 修回日期: 2021-08-15

* 通信作者, Email: gw Xu@ipe. ac. cn

† 共同第一作者

本文受到国家自然科学基金项目(U1302273, 21306209, 21161140329)的资助。

发分含量高特点,而且难以与云南地区严重缺少天然气、致使天然气价格昂贵的区域能源供给需求相结合。将褐煤转化为替代天然气(SNG)是利用云南褐煤最有效,且经济性好、市场性广的优选技术路线,契合了2013年NSFC—云南联合基金指南特色资源高效利用研究方向。另一方面,褐煤气化制备SNG的成套技术已形成美国大平原、我国大唐国际克什克旗的煤制SNG项目工业化案例,表明在技术上、甚至经济上已获可行性验证^[3, 4]。

现有褐煤气化制SNG几乎都基于块煤的Lurgi炉气化^[5],以“大颗粒褐煤完全气化制备甲烷合成气、小颗粒褐煤完全燃烧支撑公用工程”为工艺特征^[6]的褐煤制SNG技术没有充分利用褐煤富氢、富挥发分的燃料特点,公用工程直接燃烧的褐煤实际上浪费了其所含的挥发分及富H组分。完全气化生成的合成气必须要求大量实施CO变换,提高合成气的H₂/CO比例,致使过程能耗高、系统CO₂排放大。同时,Lurgi气化炉要求使用大颗粒褐煤,存在供给不足问题,而且大量小颗粒褐煤实际上难以完全被高效高值利用。针对含水、含灰高、质软的云南褐煤,广泛使用Lurgi气化炉更具挑战。如,至少要求更大粒度的原料煤,可能造成云南褐煤制SNG的流程中大小粒径褐煤在消耗量上失去平衡,发生明显的供需冲突。

为此,我们提出基于褐煤“氧化热解”制备SNG的新技术路线,使所消耗褐煤均通过氧化热解^[7],即部分气化,充分利用褐煤所含挥发分制备高度富氢、甚至富CH₄的甲烷化原料气,其副产的半焦则被用于公用工程的燃料。这样,所消耗褐煤的所有H和挥发分都最大程度地转化为制备SNG所需的合成气,而公用工程仅燃烧含C的半焦以生产电和过程蒸汽。基于该褐煤氧化热解制气的思想,我们创新

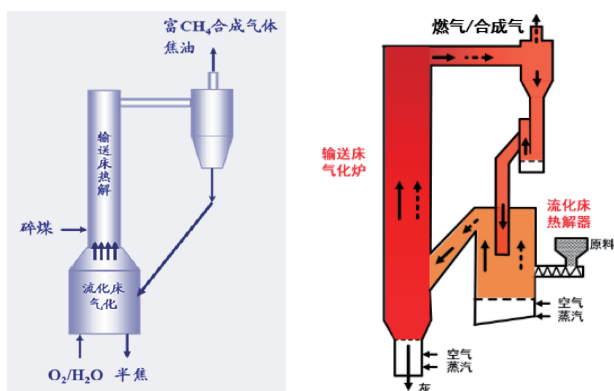


图1 耦合氧化热解而创新的两种褐煤制燃气及合成气工艺

建立了如图1所示的纵向(a)和横向(b)耦合两种工艺。前者通过协同半焦气化与煤热解制备富氢富甲烷气体,形成复合流化床气化工工艺;后者集成褐煤预氧化形成低焦油流化床两段气化工工艺,实现半焦催化焦油脱除和燃气/合成气的清洁制备。本文简述两种工艺在关键反应规律与工艺技术应用方面取得的成果。

1 反应基础研究

1.1 复杂气氛中煤热解制气

图1所示新工艺的特点是耦合煤热解与半焦气化的化学反应,以形成褐煤转化制气的新工艺新技术,其核心科学问题是反应“耦合”的协同效应。其中,复合流化床气化工工艺(图1a)实现在半焦气化生成气中的褐煤热解,以期实现富产甲烷和提质焦油等效果。即,底部通过煤或半焦的流化床部分或完全气化,产生高温且可能含水蒸汽的合成气,为上部输送床煤热解提供反应所需热量并形成反应气氛,从而影响煤热解过程的气体及焦油生成。

模拟复合流化床气化工工艺的输送床热解过程,利用电加热小型输送床热解装置,针对粒径0.3~0.4 mm的小颗粒煤原料研究了不同反应气氛中煤热解焦油与热解气收率变化。反应气氛的影响本质上是其各组分气体作用的协同效果,图2展示了不同组分气体对热解焦油和甲烷产率的影响^[8]。可见,H₂是导致焦油产率增加的主要因素,虽然CO和CH₄也能促进焦油生成。CO₂和水蒸汽气氛不同程度地降低了焦油收率。相比N₂气氛,各组分气体形成的反应气氛都或多或少促进了甲烷生成,其中H₂发挥的作用最显著^[8]。在含水蒸汽的模拟合成气气氛中(图3),煤热解焦油产率随温度升高先

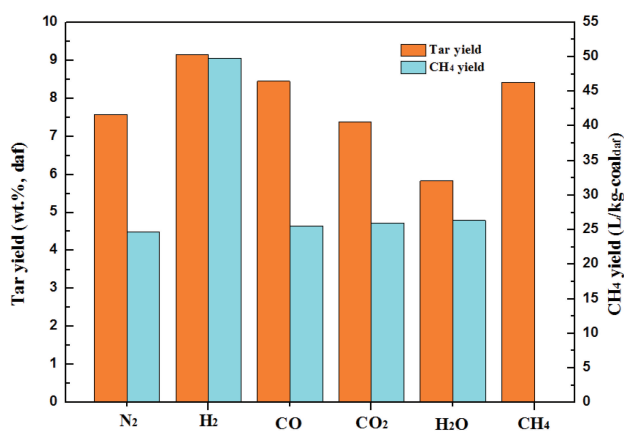


图2 合成气典型气体组分对褐煤热解的焦油及甲烷产率影响(700 °C)^[8]

升后降, 600 °C 达到最高值(实验条件下为 10.5 wt. %), 相对格金干馏高出了 1.1 个百分点。于 500~800 °C 开展热解实验, 甲烷产率从 7.6 L/kg-coal_{daf} 增至 51.0 L/kg-coal_{daf}^[9]; 600 °C 可以认为高温热解, 高于该温度焦油收率逐渐降低, 甲烷生成持续增多, 说明高温热解可促进甲烷生成。这些结果证明: 通过气化产品气气氛中的输送床煤热解, 可有效促进图 1 左所示工艺的上部输送床快速热解生成预期焦油和甲烷, 即, 耦合底部气化的高温快速煤热解制富甲烷合成气及焦油可行^[8]。

进一步利用电热流化床反应器, 针对 0.5~1.0 mm 的小颗粒煤原料研究气化压力和碱土金属氧化物催化剂对甲烷产率和生成气 H₂/CO 比的变化规律^[10]。如图 4(左) 示, 提高压力增加了碳转化率, 而气体体积产率无明显增加, 甚至略有轻微下降, 但甲烷产率和 H₂/CO 体积比随压力的增高而明显升高, 即, 加压条件下的生成气具有更高的 CH₄ 含量。对煤负载 Ca(OH)₂ 后(图 4 右), 碳转化率、气体产率、甲烷收率、以及产品气甲烷含量都进一步明显增加, 使产品气中的甲烷含量和 H₂/CO 体积比都相应增高, 说明压力和催化剂共同促进了气化过程的甲烷化反应。因此, 对于褐煤热解气化, 采用加压条件并利用可能的廉价氧化物或氢氧化物作为催化

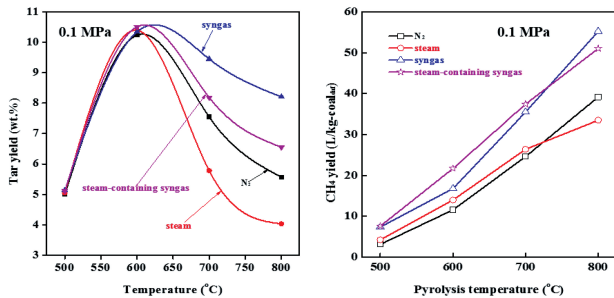


图 3 不同热解温度下典型反应气氛对褐煤热解的焦油和甲烷生成影响^[9]

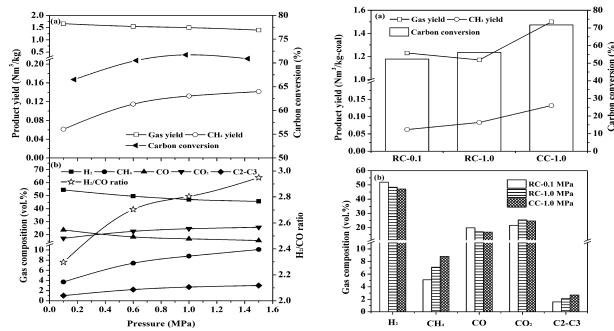


图 4 反应压力(左)和催化剂(右)对褐煤气化的产品品质影响, 其中 RC 代表褐煤原煤、CC 为负载 10 wt. %Ca(OH)₂ 的煤^[10]

剂, 可促进甲烷生成和提高产品气的 H₂/CO 比。耦合气化利用生成气作为反应气氛, 实际上提供了富 H₂ 气氛, 从而实现临氢煤热解、煤气化^[11]。

1.2 半焦催化焦油深度脱除

针对图 1(b) 所示横向耦合氧化热解(即, 预氧化)的褐煤流化床两段气化工艺的基础研究表明: 半焦的存在明显提升了相同反应条件下的气化过程焦油脱除效率(图 5(a) 所示), 证明了半焦对焦油裂解、焦油重整等脱除反应的催化作用^[12, 13]。如图 5(b) 所示, 经过半焦脱除后, 未被脱除的残余焦油的组成以轻质组分(小于 210 °C 的馏分)为主, 说明半焦催化作用大大促进了焦油的深度裂解和重整。对比不同特征半焦的作用效果发现, 热态半焦(如, 通过急冷热解反应产生的半焦而制得)比冷态半焦的活性更高^[14], 但随着反应进程半焦的催化活性都明显降低^[15, 16]。关联催化活性与半焦性质, 发现半焦的高比表面和丰富孔结构有利于发挥半焦催化性能。半焦所含金属氧化物也明显影响其对焦油催化脱除的效果, 因此云南褐煤赋存的灰分可促进在煤气化过程中的焦油脱除。分析表征焦油催化脱除前后的半焦形态和反应性^[14], 图 6(a) 再现了反应后半焦表面的严重积碳和由此造成的孔道结构变化, 如不同程度的堵塞, 使得半焦比表面积大大减小, 导致半焦反应性(通过 CO₂ 气化测定)及催化活性明显降低, 如图 6(b) 的 Spent Char 曲线所示。同时, 研究发现: 严重积碳的失活半焦通过水蒸汽或蒸汽/氧气混合气活化, 在合适的反应温度下可极高程度去除半焦表面积碳, 恢复半焦的反应性, 如图 6(b) Regenerated 曲线所示。这种半焦活性的循环变化特性实质上为图 1(b) 所示的新技术工艺提供了理论依据。

综合前述研究结果, 结合图 1(b) 所示工艺, 进一步研究提出了如图 7 所示的半焦催化焦油脱除(即裂解/重整)的反应机理^[15]。煤颗粒经过热解或在气化反应器初期迅速释放挥发分形成焦油, 其高温下呈气态很容易被半焦的孔结构吸附, 进而在半

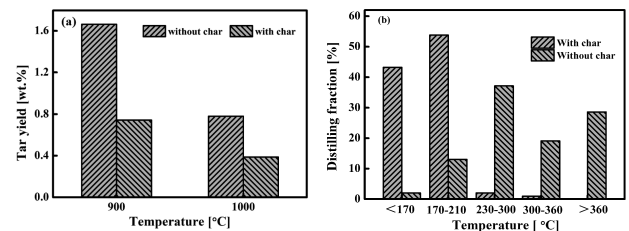
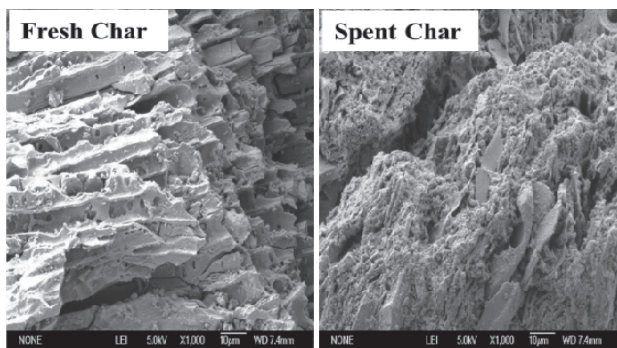
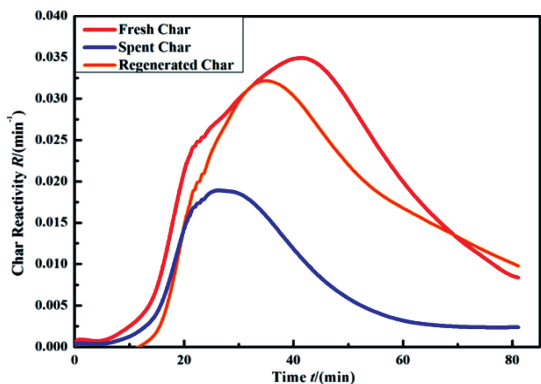


图 5 半焦对煤气化反应过程焦油脱除效率的影响及残余焦油的馏分分析^[12]



(a) 半焦表面形貌



(b) 半焦反应性

图6 半焦催化焦油脱除的反应过程中半焦物化特性随时间的演变^[14]

焦中被具有催化能力的活性位点催化裂解或与CO₂、H₂O发生催化重整反应,生成大量自由基(·R)、小分子气体(H₂、CO、CO₂、CH₄等)、轻质焦油和积碳。积碳残留在半焦的孔结构内(图6(a)所示),轻质焦油继续被半焦中的活性位点催化裂解或重整。同时,生成的自由基渗透至半焦内部,与半焦中的碳微晶结构(Carbon Matrix, CM)或结合了碱金属、碱土金属等离子体的碳微晶结构(X-CM)继续作用,发生反应生成高芳香度的碳微晶结构(CM'或R-CM),并释放出金属离子和小分子气体^[15]。释放的金属离子活性很高,一部分从半焦孔结构中逃逸(尤其碱金属),一部分继续与半焦中被自由基作用过的碳微晶结构(R-CM)反应,进一步生成了芳香度更高的结构(X-CM')^[16]。总体效应是:煤焦油在半焦中通过热裂解、催化裂解、催化重整等协同作用被有效脱除,生成了小分子气体,而同时被释放出的金属离子从半焦孔结构中逃逸。

2 工艺中试研究

2.1 加压复合流化床气化制富甲烷合成气

基于反应基础研究成果,设计建立了煤处理量公斤级的复合流化床气化工艺的中试装置,开展了

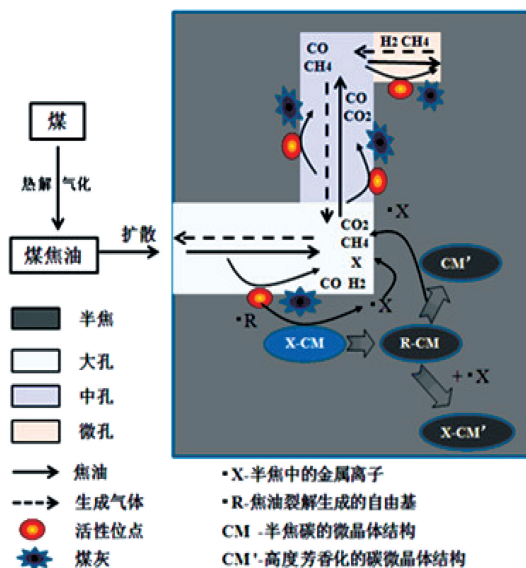
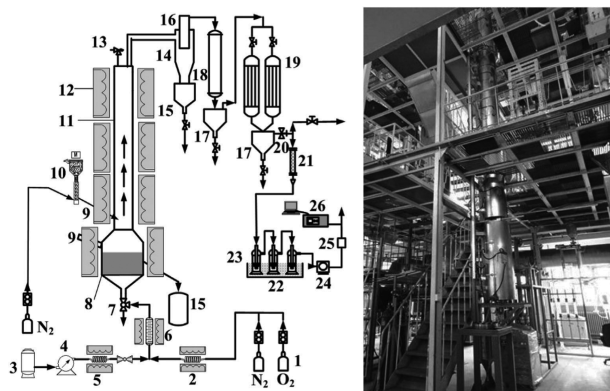


图7 半焦催化脱除焦油(通过裂解、重整)的反应机理示意

连续实验和工艺验证。具体研究了先锋褐煤的复合床氧化热解,即耦合底部流化床半焦气化的输送床煤热解(图8所示),深入考察了操作压力和混合添加10 wt.% Ca(OH)₂催化剂对制备的产品气的组成影响。实验条件如表1示^[17],采用O₂和水蒸汽作为气化剂,压力为0.1和1.0 MPa,底部反应器的进料煤粒径为1.0~2.0 mm,上部反应器的进料煤粒径为0.2~0.5 mm,为联产高品质焦油和热解气,试验的热解温度为700℃、半焦气化温度为850℃。



1. 气瓶; 2. 预热器; 3. 水槽; 4. 平流泵; 5. 蒸汽发生器; 6. 混合预热器; 7. 闸阀; 8. 流化床; 9. 进料口; 10. 加料器; 11. 输送床反应器; 12. 电炉; 13. 安全阀; 14. 旋风分离器; 15. 半焦收集罐; 16. 过滤器; 17. 焦油收集器; 18. 急冷器; 19. 冷凝器; 20. 背压阀; 21. 棉过滤器; 22. 冰水浴; 23. 丙酮吸收瓶; 24. 湿式流量计; 25. 气袋; 26. 气相色谱

图8 煤处理量公斤级/小时的加压复合流化床气化工艺中试装置流程图及装置^[17]

表 1 先锋褐煤的复合流化床气化实验条件^[17]

实验条件	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
原料	褐煤	褐煤	10 wt. % Ca(OH) ₂ /褐煤	
进料量(kg/h)	2.4	2.4	2.4	2.4
ER 和 S/C		ER=0.05; S/C=1.0		
温度(°C)		气化:850;热解:700		
压力(MPa)	0.1	1.0	0.1	1.0
停留时间	气化(底部):约 20 min;热解:约 2 s.			

图 9 为工艺试验典型结果,比较了原始煤和添加 10 wt. % Ca(OH)₂ 煤的传统流化床气化和复合流化床气化生成的产品气组成。加压条件下原煤复合流化床气化生成气的 H₂/CO 比达到 2.1,添加催化剂达到约 2.3。在常压、加压及催化剂条件下,复合流化床气化工艺所得产品气的 CH₄ 含量较流化床气化明显增高。在复合流化床气化工艺中,底部流化床气化为上部输送床热解提供了反应所需要的热量,同时形成约含 50% 水蒸汽的富氢反应气氛,实现加氢热解,促进甲烷生成,尤其在加压条件下该促

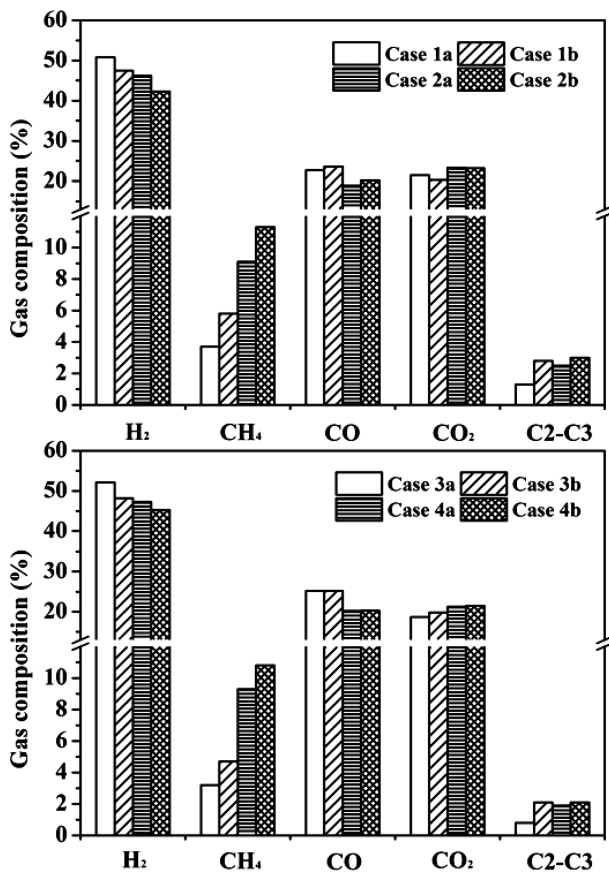


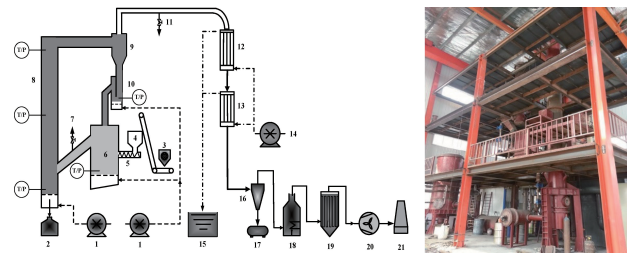
图 9 流化床(a)和复合流化床(b)气化工艺试验的产品气组成比较^[17](各试验编号对应的条件参见表 1)

进作用更为明显。在加压和 Ca(OH)₂ 催化作用下,复合流化床气化产品气的 CH₄ 含量高达 10.8 vol. %,是普通流化床气化产品气的 5~6 倍,接近 Lurgi 气化炉制备的合成气,通常含 12 vol. % 的 CH₄,证明复合流化床气化工艺针对富氢富甲烷产品气制备技术可行,而且具有优势^[17]。

同时,该工艺的中试研究也验证了其制备富含轻质组分焦油的工艺特性^[17](限于篇幅未提供详细结果)。根据试验结果推断,变化上部加氢热解的温度可以调节热解油与气化产品气的生成比例:低温下(如 700 °C 左右)获得可能最高的轻质焦油收率,但在更高温如 1000 °C 以上主要生成富含 CH₄ 合成气或燃气。因此,图 1(a)所示复合流化床气化工艺实质上实现了类似 Lurgi 气化炉的反应过程,但采用流化床和输送床,解决 Lurgi 气化炉难以使用小颗粒煤原料的缺陷。另一方面,通过提高输送床热解温度,形成富甲烷合成气制备的气化新工艺。即,耦合底部半焦流态化气化的复合床工艺可灵活实现小颗粒煤的加氢热解或气化。

2.2 流化床两段气化实现低焦油制气

依据图 1(b)所示耦合预氧化的流化床两段气化工艺原理,建立了如图 10 所示煤处理量 100 kg/h 流化床两段气化中试装置,预氧化反应器为流化床(FB),气化反应器为输送床(TB)。实验采用褐煤为原料(0.5~1.0 mm),其通过螺旋供料器供入流化床预氧化反应器,其中发生热解和预氧化反应,生成的半焦、焦油和热解气等所有产物通过溢流管进入输送床(提升管)气化反应器的底部。相关研究表明由热解产生的未冷却(热)半焦对焦油脱除具有较强



1. 风机; 2. 灰斗; 3. 料仓; 4. 料斗; 5. 加料机; 6. 预氧化反应器; 7. 溢流管; 8. 气化炉; 9. 旋风; 10. 返料阀; 11. 采样口; 12. 一级换热器; 13. 二级换热器; 14. 水泵; 15. 飞灰; 16. 二级旋风; 17. 灰罐; 18. 焚烧炉; 19. 除尘器; 20. 引风机; 21. 烟囱

图 10 耦合煤预氧化的流化床两段气化中试装置流程图和装置^[18]

的催化作用^[14]。在气化反应器的含蒸汽反应气氛中,焦油在半焦表面更易被催化裂解和/或重整得以深度脱除,因而在气化炉的出口可获得超低焦油含量的清洁产品气(或燃气)。

图 11 对比了两种典型试验条件对应的结果。使用空气作为气化剂,其中 case1 相比于 case2 采用了更高的过量空气系数。显然,case2 条件(低 ER、低温)的预氧化反应器和气化反应器出口收集的产品气焦油含量均较高,因此,高 ER 和高反应温度降低了流态化燃料预氧化反应器的产品气焦油含量,促进下游的气化反应器产品气同样含有更少焦油。对应预氧化和气化反应器的过量空气系数 0.17 和 0.21,两反应器内的反应温度分别为 800~840 °C 和 950~1050 °C,气化过程生成的燃气(空气气化)中 H₂、CO 和 CH₄ 含量分别稳定在 7.5 vol. %、11.0 vol. % 和 3.0 vol. % 左右,热值 1 100 kcal/Nm³。预氧化反应器出口的燃气焦油含量 1 127 mg/Nm³,进一步经过气化反应器内的高温热裂解及半焦催化脱除作用,最终产品燃气的焦油含量降低到 365 mg/Nm³^[18]。对于实验室规模的中试装置,该燃气焦油含量已是很低的水平,表明气化过程对抑制焦油生成的显著作用。由于中试装置规模小、提升管高度低(10 米高),燃气和焦油在气化反应器中的停留时间仅有 2 秒,没有足够反应时间彻底脱除焦油,但中试结果充分揭示了流化床两段的低焦油气化可行性和可靠性,奠定了该技术的应用开发基础。

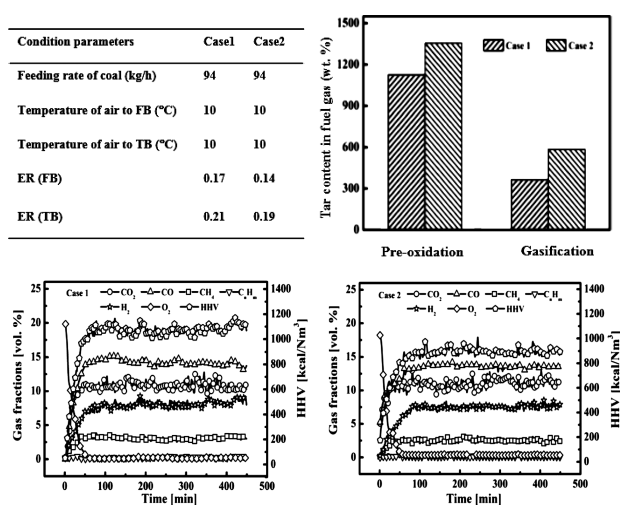


图 11 耦合煤预氧化的流化床两段气化中试研究产品气典型焦油含量及气体组成^[18]

3 工程放大与应用

针对褐煤代表的高挥发分、高水分燃料,所形成的以耦合“预氧化”为特征的氧化热解技术具有很好的适应性,以提供有效的富甲烷、低焦油合成气或燃气(尤其空气气化情形),支撑低阶煤制甲烷、煤制燃气等产业化应用。但是,目前仅完成了耦合燃料预氧化的低焦油流化床两段气化技术的工程开发并获得了多套工业应用。

基于项目的基础研究和工艺试验结果,进一步深入开展了工艺设计、过程集成、热解炉及气化炉等关键反应器开发等产学研合作,重点选定高含水、高挥发分的褐煤、生物质等燃料,首先应用于中药渣代表的高含水工业过程生物质废物,在河南仲景宛西制药建成运行了 10 kt/a 示范工程,由国家专业部门的现场检测表明:燃气产品的焦油含量低于 100 mg/Nm³,燃气热值 1 100~1 300 kcal/Nm³^[19, 20]。技术获得成功示范,不仅实现的气化过程低焦油生成指标达到了国际领先水平,且过程易放大和高效率(蒸汽少)、低 O₂ 耗、无酚水和高经济性。因此,该技术进一步有效在山东步长制药、安徽源和堂制药等企业应用,建成运行了多台套 10~50 kt/a 级中药渣清洁气化制燃气和燃气替代天然气的应用工程,成为了相关行业先进的流态化气化技术之一。

流化床两段气化工艺正在应用于大规模褐煤低焦油清洁气化制燃气工业工程,拟于 2021 年底在辽宁海城建成产气量 30 kNm³/h 的煤制燃气工程,为 40 万吨/年菱镁矿输送床闪速轻烧工程提供清洁安全的燃气供给(如图 12 右下示)。同时,低焦油气化的显著技术优势还得到国外有关机构的肯定,目前正在与英属哥伦比亚大学、加拿大造纸研究院合作,



图 12 耦合燃料预氧化的流化床两段气化对典型高含水高挥发分燃料的工业应用

研究评价流化床两段氧气气化的特性及其对加拿大木制生物质的适应性,推动技术应用于加拿大低碳能源项目。

4 结论与展望

云南褐煤代表质软、高含水、含灰、高挥发分的“低阶”燃料,但高挥发分特点又使其适于(流化床、固定床)中低温气化、难以通过高温气流床气化转化利用。因此,本研究通过耦合“预氧化”实现对高含水燃料的特殊适应性,创新建立的新技术具有不可替代的应用需求,十分必要且推广潜力大。其中,底部耦合“高温氧化气化”的复合流化床气化技术本质上实现了“小颗粒燃料”的 Lurgi 气化反应过程,利用小颗粒原料制备富甲烷、高 H/C 比合成气(燃气),有效克服 Lurgi 气化炉仅适合大颗粒原料的缺陷,可为利用褐煤等高挥发分低阶燃料构建“提取富氢挥发分作为化工原料气、燃烧半焦燃料支撑公用工程”的能源资源低碳和分质利用工业模式提供关键核心技术,也对升级现有基于 Lurgi 气化炉的煤制天然气工业技术与过程具有重要的潜在应用。

生物质气化通常只能利用固定床、流化床等反应器,最高在 1 000 °C 左右发生燃料气化反应,因此过程中的焦油生成抑制和脱除一直是该方向极具挑战的技术难题。基于双流化床反应系统,创新建立耦合“燃料预氧化”的流化床两段气化工艺,充分集成发挥了流态化强化、半焦催化、高温和小颗粒快速反应等技术优势,实现了生物质、褐煤等高挥发分燃料中低温气化的焦油深度脱除(保障 < 100 mg/Nm³),而且工艺过程高效和容易放大,潜在解决气化“焦油”的行业或领域性难题。通过已形成的多个产业应用工程,证明了技术及其性能的稳定可靠性,对高产能过程的适应性,因此是先进的“低阶”燃料清洁转化制备合成气(燃气)的气化新技术。

本技术成果得到国家自然科学基金委员会—云南联合基金等项目支持,紧密结合了基础研究、发明创新和工程化应用多方面,除了所形成技术的已有和潜在的应用外,项目执行期间还在化工、能源燃料等方向的国内外一流杂志发表学术论文 26 篇,其中 20 篇为 SCI 索引英文论文,出版了《解耦热化学转化基础与技术》,相关的技术和方法形成了 9 项发明专利,保障了进一步在海内外进行技术推广和应用所不可或缺的知识产权需求。

参 考 文 献

- [1] 邓明国,秦德先,黎应书,等. 云南液化褐煤分级体系. 西安科技大学学报, 2004, 24(4): 463—466.
- [2] 邱亚林,杨丽,俞炳丰,等. 云南地区劣质褐煤燃烧技术. 能源技术, 2006, 27(2): 83—84, 88.
- [3] 蔺华林,李克健,赵利军. 煤制合成天然气现状及其发展. 上海化工, 2010, 35(9): 25—28.
- [4] Ding YJ, Han WJ, Chai QH, et al. Coal-based synthetic natural gas (SNG): a solution to China's energy security and CO₂ reduction. Energy Policy, 2013, 55: 445—453.
- [5] Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass—A technology review from 1950 to 2009. Fuel, 2010, 89: 1763—1783.
- [6] 田基本. 煤制天然气气化技术选择. 煤化工, 2009, 37(5): 8—11.
- [7] Zhang YN, Li BX, Li HT, et al. Energy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial oxidation. Thermochimica Acta, 2012, 538: 21—28.
- [8] 陈兆辉,敦启孟,石勇,等. 热解温度和反应气氛对输送床煤快速热解的影响. 化工学报, 2017, 68(4): 1566—1573.
- [9] Chen Z, Shi Y, Lai D, et al. Coal rapid pyrolysis in a transport bed under steam-containing syngas atmosphere relevant to the integrated fluidized bed gasification. Fuel, 2016, 176: 200—208.
- [10] Chen Z, Dun Q, Shi Y, et al. High quality syngas production from catalytic coal gasification using disposable Ca(OH)₂ catalyst. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 842—849.
- [11] 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. 燃料化学学报, 2016, 44(10): 1160—1167.
- [12] Zeng X, Wang F, Sun Y, et al. Characteristics of tar abatement by thermal cracking and char catalytic reforming in a fluidized bed two-stage reactor. Fuel, 2018, 231: 18—25.
- [13] Zeng X, Wang Y, Yu J, et al. Gas upgrading in a downdraft fixed-bed reactor downstream of a fluidized-bed coal pyrolyzer. Energy Fuels, 2011, 25: 5242—5249.
- [14] Liu S, Wang Y, Wu R, et al. Fundamentals of catalytic tar removal over in situ and ex situ chars in two-stage gasification of coal. Energy Fuels, 2014, 28: 58—66.
- [15] Zeng X, Wang F, Han Z, et al. Assessment of char property on tar catalytic reforming in a fluidized bed reactor for adopting a two-stage gasification process. Applied Energy, 2019, 248: 115—125.
- [16] Zeng X, Ueki Y, Yoshiie R, et al. Recent progress in tar removal by char and the applications: a comprehensive analysis. Carbon Resources Conversion, 2020, 3: 1—18.

- [17] Chen Z, Lai D, Bai L, et al. Methane-rich syngas production in an integrated fluidized bed by coupling pyrolysis and gasification of low-rank coal. *Fuel Processing Technology*, 2015, 140: 88—95.
- [18] Zeng X, Wang F, Han Z, et al. Characterization and pilot scale test of a fluidized bed two-stage gasification process for the production of clean industrial fuel gas from low-rank coal. *Carbon Resources Conversion*, 2018, 1: 73—80.
- [19] Zeng X, Shao RY, Wang F, et al. Industrial demonstration plant for the gasification of herb residue by fluidized bed two-stage process. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 93—98.
- [20] Zeng X, Dong Y, Wang F, et al. Fluidized bed two-stage gasification process for clean fuel gas production from herb residue: fundamentals and demonstration. *Energy Fuels*, 2016, 30(9): 7277—7283.

Oxidative Pyrolysis of Lignite for Production of Syngas with High H/C Ratio and Rich in CH₄: Fundamentals and Application

An Ping^{1†} Han Zhennan^{1†} Liu Xuejing¹ Zeng Xi² Wu Rongcheng² Xu Guangwen^{1*}

1. *Key Laboratory on Resources Chemicals and Materials of Ministry of Education, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142*
2. *State Key Laboratory of Multi-Phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*

Abstract For the utilization of low-quality lignite with high contents of water and ash, the so-called oxidative pyrolysis technology was proposed to synergize gasification and pyrolysis in the production of syngas having high H/C ratios and rich in CH₄. By coupling high-temperature char gasification and lignite pyrolysis, the formed oxidative pyrolysis process in an integrated fluidized bed facilitated the formation of CH₄ especially under pressurized operation and by adding Ca(OH)₂-base catalyst through mixing it into fed coal. The high-quality product gas with 10 vol% CH₄ and a H₂/CO volume ratio it about 3.0 was obtained in a pilot plant test. The work also clarified the mechanisms of thermal and catalytic cracking/reforming of tars over char particles to optimize the process design and operation, aiming at deep elimination of tars during gasification. This leads to the so-called two-stage fluidized bed gasification (TSFBG) technology innovated by coupling oxidative pyrolysis of fuel and char gasification as well as tar cracking/reforming to reach the possible minimized tar release in gasification. Based on pilot test for lignite in a 100 kg/h laboratory facility, the TSFBG technology has been successfully developed at commercial scale and further industrially deployed to convert high-water biomass wastes and lignite into product gas with tar contents below 100 mg/Nm³.

Keywords lignite; oxidative pyrolysis; integrated fluidized bed; dual fluidized bed; biomass; syngas; SNG; coal chemical industry

(责任编辑 姜钧译)

* Corresponding Author, Email: gw Xu@ipe. ac. cn

† Contributed equally as co-first authors.