

煤加氢热解及热解焦气化特性试验研究

王宁梓^{1,2,3} 徐 祥^{2,3} 薛晓勇^{2,3} 阳绍军^{2,3} 郭啸晋^{2,3} 胡立斌^{2,3}

(1. 中国科学院大学 北京 100049; 2. 中国科学院 先进能源动力重点实验室(工程热物理研究所) 北京 100190;
3. 中国科学院 能源动力研究中心 江苏 连云港 222069)

摘 要: 为给输运床气化试验提供基础数据,采用加压滴管炉反应装置,以次烟煤为研究对象,研究了不同温度、不同压力、不同反应气氛下煤的热解产物特性,并分析了不同热解条件对煤焦结构、基础物化性质及其 CO_2 气化反应性的影响。结果表明:氢气气氛热解产物中 CH_4 、 C_2H_4 的产率超过氮气气氛条件下的3倍,且对煤焦剩余挥发分的影响不大,反应气氛对于失重率的影响因温度而异,600~800℃下常压加氢工况煤的热解失重率相比惰性气氛下更小,总压0.5 MPa含氢气气氛则比惰性气氛下的失重率更大。对于热解焦的气化活性,常压加氢工况制得的热解焦,其气化活性高于氮气气氛热解焦,而加压工况的气氛是否含氢对气化活性的影响不显著,氢气与煤的反应主要表现为甲烷化反应,加氢工况提高了热解焦的孔比表面积和孔体积,但对煤焦的化学结构影响很小。

关键词: 煤热解; 热解焦气化; 加压滴管炉; 气化活性

中图分类号: TQ536 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2017)01-0214-07

Experimental study of coal pyrolysis in hydrogen atmosphere and coal char gasification characters

Wang Ningzi^{1,2,3} Xu Xiang^{2,3} Xue Xiaoyong^{2,3} Yang Shaojun^{2,3} Guo Xiaojin^{2,3} Hu Libin^{2,3}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Key Laboratory of Advanced Energy and Power, Chinese Academy of Sciences (Institute of Engineering Thermophysics), Beijing 100190, China; 3. Research Center for Clean Energy and Power, Chinese Academy of Sciences, Lianyungang 222069, China)

Abstract: In order to provide basis data for entrained bed gasification experiment, taking the sub-bituminous coal as an object, the pressurized drop-tube furnace was used to study the gas characteristics after coal pyrolysis under the different temperatures, pressure and different atmosphere. The effects of different pyrolysis conditions on char's structure, basic physical and chemical properties and CO_2 gasification reactivity were also studied. The results showed that hydrogen atmosphere obviously improve the yield of pyrolysis gas of CH_4 , C_2H_4 , and the yield was over 3 times in nitrogen atmosphere, but had little effect on char residual volatile. The effect of reaction atmosphere on weight loss rate varied with temperature, under the temperature of 600~800℃, constant pressure and hydrogen atmosphere, the weight loss was smaller compared to inert atmosphere, under the pressure of 0.5 MPa and hydrogen atmosphere condition, coal pyrolysis had greater weight loss rate than inert atmosphere. As for gasification reactivity, gasification activity of the pyrolysis char prepared under the hydrogen atmosphere and constant pressure condition, were higher than that of the nitrogen atmosphere pyrolysis char, but for the pressurized conditions, the effect of hydrogen on the gasification activity was not significant. The reaction with coal and hydrogen was mainly methanization, the pressurize could increase surface and pore volume of the char, but changed little on the chemical structure of coal char.

Key words: coal pyrolysis; char gasification; pressurized drop-tube furnace; gasification reactivity

收稿日期: 2016-08-05; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2017.01.034

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA07050500)

作者简介: 王宁梓(1991—),男,北京人,硕士研究生。Tel: 13611140593, E-mail: wangningzi@iet.cn

引用格式: 王宁梓,徐 祥,薛晓勇,等.煤加氢热解及热解焦气化特性试验研究[J].煤炭科学技术,2017,45(1):214-220.

Wang Ningzi, Xu Xiang, Xue Xiaoyong, et al. Experimental study of coal pyrolysis in hydrogen atmosphere and coal char gasification characters[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(1): 214-220.

0 引言

煤气化技术以煤为原料,与空气或氧气、水蒸气、 CO_2 等物质进行不完全的氧化反应,生成 CO 、 H_2 、 CH_4 等可燃气体,可将固体原料转化成易于利用的气体燃料,具有热效率高、污染物排放低、易于捕集 CO_2 等特点,是实现煤炭清洁利用的一项重要技术^[1]。在整体煤气化联合循环(IGCC)发电、多联产系统、制氢等技术中也都是重要的工艺单元^[2]。在煤的气化过程中,煤不可避免地发生热解反应,通过热解过程提取煤中高附加值的油气产品是煤炭分级分质利用的主要途径,因此开展煤热解的研究非常必要。以往研究者已分别对不同条件、不同煤种的热解过程进行了大量的研究,并认为热解终温、停留时间、升温速率、压力、气氛是影响热解结果的主要因素。如 Yu 等^[3]采用热重分析仪和居里点反应器对无烟煤、贫煤、低挥发性烟煤、高挥发性烟煤、褐煤等煤的热解进行了试验,主要研究了煤种和升温速率对煤热解的影响;降文萍^[4]采用热重-差热联用(TG/DTA)、热重-质谱联用(TG/MS)等试验设备对热解动力学特征和热解气体逸出规律进行了研究。由于热解过程不仅受化学反应的影响,也同时

受到传热和传质的影响,因此研究气化过程中的热解反应,必须在与气化反应器相似的热环境下进行,而现有的研究大多使用常见的反应装置,如固定床反应器、金属丝网反应器进行热解试验,在传热传质上均有一些不足^[5]。另外,当前加氢热解的研究相对较少,其着眼点也集中在焦油产物方面,并没有体现出氢气气氛对热解煤焦性质的影响。基于此,为了进一步探索不同反应条件对煤热解反应的影响,笔者使用加压滴管炉对粉煤热解过程受压力和不同反应气氛的影响进行了试验研究,装置中煤的传热传质行为与气化反应器中较为相似^[6],使粉煤颗粒可进行高升温速率、短停留时间的热解,同时对热解产生的气体产物组成、煤焦性质进行分析,并采用综合热分析仪对滴管炉制取的热解焦进行气化动力学分析,测定其气化反应活性,以期为输运床气化试验研究和模型的建立提供基础数据。

1 试验

1.1 试验原料

试验选用内蒙古次烟煤作为热解物料,煤样粒径为 $75 \sim 125 \mu\text{m}$ ^[7]。原煤的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal sample

煤样	工业分析/%			元素分析/%				
	V_d	FC_d	A_d	$w(\text{C})_{\text{daf}}$	$w(\text{H})_{\text{daf}}$	$w(\text{N})_{\text{daf}}$	$w(\text{O})_{\text{daf}}$	$w(\text{S})_{\text{daf}}$
次烟煤	28.96	50.9	20.14	77.78	4.32	1.09	16.26	0.57

1.2 煤焦的制备和分析方法

在加压滴管炉中进行高升温速率、短停留时间的热解制焦试验,选择的热解温度为 $600 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,每 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 取一个工况。在一定的压力和气氛下,反应气流量随温度变化,根据工况不同,设置流量为 $38.6 \sim 424.6\text{ L/min}$ (标准状况下),煤粉在反应区的停留时间为 2 s ^[6]。給料速率为 0.5 g/min ,连续給料 30 min ,在末端收集煤焦,并使用岛津 GC2010 型气相色谱仪对出口气体成分进行采集和分析。加氢热解过程中,在反应气中加入了体积分数 10% 的氢气,与氮气在进入反应管前混合,作为热解反应的气氛。

为了测定煤焦的气化活性,使用 Linseis TG-DSC 综合热分析仪进行 CO_2 气化试验,升温速率为 $25\text{ }^\circ\text{C/min}$,目标温度分别设为 900 、 $1\,000$ 、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,在开始升温 45 min 后,将持续通入的气体由 30 mL/

min 的 N_2 切换为 30 mL/min 的 CO_2 ,对煤焦进行气化试验^[8],直至失重量不变。

为了表征煤焦的性质,寻求表面特性与反应性的关系,使用 3H-2000PM1 型比表面积仪测定煤焦的比表面积和孔结构。

2 煤热解产物特性分析

2.1 不同工况下热解气体成分分析

各工况下热解产生的气体组分 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 含量随温度的变化如图 1 所示。由图 1a 知, CO 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 及以下各工况的热解气中含量在 100 mL/g 以下,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上各工况的热解气中观察到较高的含量,与 Reichel 等^[9]进行的热解试验中 CO 生成随温度的变化表现相同,即各温度下,加氢气氛的气体产物中 CO 的含量要高于氮气气氛。

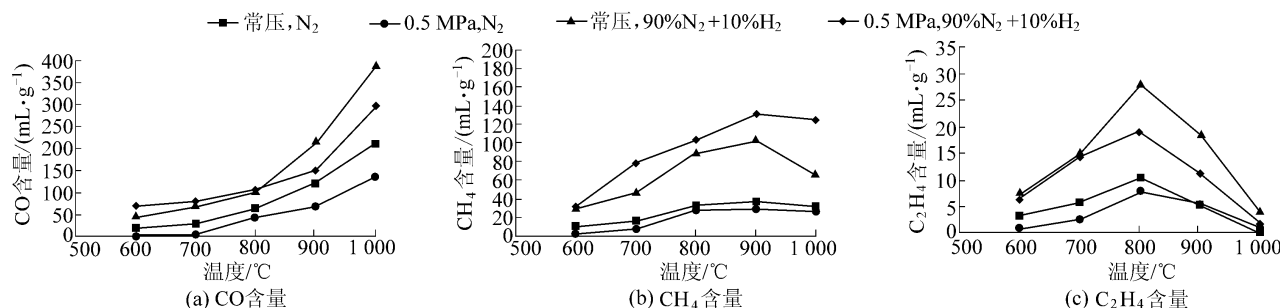


图1 各工况下煤热解气产率变化情况

Fig. 1 Pyrolysis gas production rate under different conditions

由图1b、图1c可知,加氢工况中 CH_4 和 C_2H_4 的产率相比氮气工况有较显著上升,且产率随温度的变化规律与氮气工况相似,各工况均表现出 CH_4 的产率在 800°C 前随温度上升而上升,高于 800°C 工况下 CH_4 产率与 800°C 的产率相比差别不显著,说明 800°C 以下热解过程中,煤在炉体内停留时间短,快速热解 CH_4 产率受反应速率影响,温度主要影响动力学行为; 800°C 以上热解过程中,反应速率提高,而由于煤和氢气的甲烷化反应是放热反应,在热力学影响下,温度继续提高不利于反应的进行^[10]。 C_2H_4 的产率在 800°C 达到峰值后下降。

加氢工况的2个不同压力下, CO 和 C_2H_4 均表现为常压氢气气氛反应的产率较高,与氮气工况的常压、加压工况产率的对比相似,但加氢加压工况中 CH_4 的产率明显较高,在 900°C 达到峰值 131.4 mL/g ,高于加氢常压工况的 102.4 mL/g ,这是由于加压工况下氢气分压为常压的6倍,对氢气与含碳化合物反应生成 CH_4 有明显的促进作用,压力对氢气浓度的影响大于其对产气率的影响,因而提高了 CH_4 的产率。

2.2 热解焦工业分析及结构表征

2.2.1 不同工况下热解焦挥发分变化情况

热解时间、气氛、压力等因素相同时,热解温度越高,煤焦热解越充分,煤焦中的挥发分越低^[11-12]。常压氮气气氛下的热解煤焦中剩余的挥发分低于加压工况,体现了加压对热解中挥发分的逸出有抑制作用。但压力造成的热解程度的差异性在加氢气氛工况中表现的不显著, $600\sim 900^\circ\text{C}$ 条件下的常压加氢工况均与加压加氢工况的挥发物差异不大,仅在 1000°C 条件下,加压加氢工况有较高的剩余挥发分,常压加氢工况剩余挥发分很少(图2)。加压加氢工况中, $600\sim 800^\circ\text{C}$ 与不加氢工况的差别不大,但是 1000°C 的剩余挥发物明显较高,与加压加氢

工况 900°C 热解的剩余挥发分差别不大。

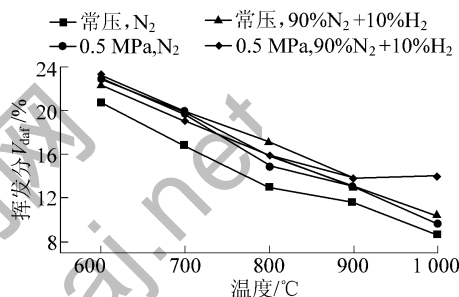


图2 不同工况下煤焦干燥无灰基挥发分对比

Fig. 2 Comparison with volatile matter of dry ash-free coal char derived under different conditions

由于热解的最高温度为 1000°C ,可以认为在热解过程中,煤粉中的灰分没有损失,利用灰分质量守恒,计算煤粉在热解过程中的失重率,计算结果如图3所示,同样显示出加压加氢工况下 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 热解焦的失重率差异较小,与挥发分的分析结果一致。但 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 时,加压加氢工况的失重率为 $32\%\sim 38\%$,明显高于其他工况的 $20\%\sim 30\%$,差异均超过 5% ,体现出氢气的分压较高时,煤在低温下的热解表现有明显的差异。

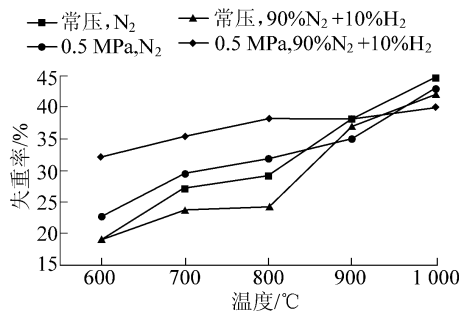


图3 不同工况下煤焦失重率对比

Fig. 3 Char weight loss comparison under different conditions

2.2.2 煤焦结构表征

使用BET方法分别对高温热解焦(900°C)和低温热解焦(600°C)的比表面积和孔体积进行了测

定结果见表2。从表2可以看出,随着氢气分压的提高,低温热解条件下煤焦的比表面积有所增加,这说明低温加压加氢可能会促进氢气和煤之间的反应,由于氢气在热环境下可能发生断裂形成氢自由基,从而与煤热解产生的大分子自由基发生反应,因此可使煤热解的中间体中氢含量增加,从而促进挥发物析出,而使半焦孔隙更加发达。此外,加压加氢工况的高温热解焦和低温热解焦比表面积差异较小,高温热解焦的比表面积和孔体积均大于同系列工况的低温热解焦,这是因为高温热解的速率较快,停留时间相同时热解更完全,热解过程中内部挥发分释放更多,所以形成了更多的孔结构,孔体积和比表面积更大^[13]。上述热解气体产物成分与孔结构的分析结果表明,热解过程中煤与氢气反应在热解过程中显著地发生,此反应有可能是煤和氢气生成CH₄,也可能是煤和氢气反应生成更富氢的半焦,后者由于结构中含有更多的氢,平均键能更低,因此可表现出更高的气化活性。为了判断试验中这2种反应的程度,对热解焦进行气化活性试验。

表2 煤焦的比表面积和孔体积

Table 2 Surface area and pore volume of coal char

气氛	压力/ MPa	热解温 度/℃	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)
N ₂	0	600	7.35	0.025 8
		900	17.94	0.032
N ₂	0.5	600	7.95	0.023 9
		900	16.84	0.038 5
90%N ₂ , 10%H ₂	0	600	8	0.031 3
		900	22.17	0.049 7
90%N ₂ , 10%H ₂	0.5	600	10.88	0.027 2
		900	19.63	0.041 7

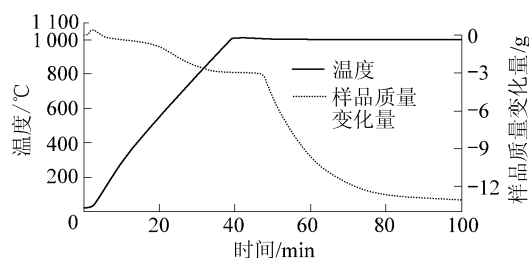
3 热解焦气化性质分析

3.1 不同工况条件下煤焦气化活性对比

对不同热解反应条件制得的煤焦,可以通过分析其反应性,反演其化学结构,对结构差异不显著的半焦,在固体分析手段不灵敏时,使用反应性的差异表达半焦化学结构的差异,是一种合理的分析方法。同时,半焦的气化反应性质也是输运床气化技术所关注的特性。因此,采用气化热重试验对热解焦的性质进行进一步的研究。

通过综合热分析仪进行CO₂气化试验得到了

时间-温度-失重曲线。温度900℃、加氢气氛、0.5 MPa工况下制得的煤焦在1000℃下与CO₂反应的热重曲线如图4所示。

图4 煤焦CO₂气化反应热重曲线Fig. 4 TGA curve of coal char gasification with CO₂

煤焦气化所需时间可以反映煤的气化活性。因此,使用煤焦失重率达到50%所需的时间 $\tau_{0.5}$,定义气化活性因子 K ^[14]。

$$K = \frac{2}{\tau_{0.5}} \quad (1)$$

K 值越大,气化活性越高。各组试验工况的煤焦在1000℃进行CO₂气化的活性因子 K 见表3。

由表3可以看出,加压工况制得的煤焦其热解活性均低于热解温度和气氛相同的常压工况。常压加氢工况在700~1000℃制得的热解焦,其气化活性高于氮气气氛热解焦,而加压工况的气氛是否含氢对气化活性的影响不显著,表明加氢反应对半焦结构的影响较小,这可能是因为尽管氢气中的共价键会在热环境下断裂形成氢自由基,但与煤中的桥键断裂形成自由基的温度区间不一致,反而与煤中芳香结构的键发生断裂的温度区间接近^[15],因此,在加氢气氛中与煤的直接甲烷化反应为氢气参与的主要反应。高温热解焦的活性相对较差,与前述BET比表面积与孔体积的结果相对比,体现出加氢有助于热解焦孔的形成,但对热解焦气化活性影响不大,表明加氢没有对煤焦的化学结构产生显著影响。高温下热解焦的石墨化程度更高,对气化活性的降低效果较比表面积因素更为显著^[16-18]。

3.2 动力学模型参数计算

煤的气化动力学模型包括均相模型、收缩核模型、混合反应模型等^[19-22]。均相模型假设反应发生在整个颗粒内,气化反应表现为一级反应;收缩核模型假设化学反应速率大于氧化气体向颗粒内部的扩散速度,气化反应发生在煤颗粒的表面,而单位表面积的反应速率固定;混合反应模型将反应级数作为与温度相关的变量^[23]。

表3 煤焦气化反应活性因子

Table 3 Gasification reactivity factor of the char

气氛	压力/MPa	热解温度/℃	K/min^{-1}
N_2	0	600	0.161 2
		700	0.123 0
		800	0.123 4
		900	0.119 7
		1 000	0.122 2
N_2	0.5	600	0.151 7
		700	0.122 6
		800	0.124 0
		900	0.104 8
		1 000	0.110 7
90% N_2 , 10% H_2	0	600	0.158 2
		700	0.136 6
		800	0.126 5
		900	0.130 7
		1 000	0.130 7
90% N_2 , 10% H_2	0.5	600	0.125 3
		700	0.132 1
		800	0.117 6
		900	0.105 8
		1 000	0.115 2

将加压加氢热解焦进行气化试验所得的热重数据分别使用均相模型和缩核模型进行处理,对比其

模型与失重曲线的拟合效果,以回归得到的 R^2 值作为模型准确度的判据。

均相模型为

$$\frac{dx}{dt} = k_0 P_{\text{CO}_2}^n e^{\frac{E_a}{RT}} (1-x)$$

缩核模型为

$$\frac{dx}{dt} = k_0 P_{\text{CO}_2}^n e^{\frac{E_a}{RT}} (1-x)^{2/3}$$

式中: x 为转化率; t 为反应时间; k_0 为指前因子; P_{CO_2} 为 CO_2 分压; n 为反应级数; E_a 为反应活化能; R 为理想气体常数; T 为反应温度。

通入反应气后,容器中的气体成分缓慢变化,此时反应已经开始,反应气 CO_2 浓度逐渐上升,至浓度基本稳定,由于气化反应过程中浓度不变的反应状态需要一定的时间,因此,截取曲线中稳定反应的时间段进行气化动力学参数分析,此时, CO_2 分压等于常压。

记均相模型的反应动力学表达式系数为 K_1 ,缩核模型的反应动力学表达式系数为 K_2 ,2 个模型的拟合参数见表 4。热解焦反应动力学模型拟合得到的曲线如图 5 所示。

表4 气化动力学系数拟合值

Table 4 Fitted values of gasification kinetics coefficient

气氛	压力/MPa	热解温度/℃	气化温度/℃	$K_1/10^{-3}$	R^2	$K_2/10^{-3}$	R^2
N_2	0	600	900	5.33	0.971	4.09	0.914
			1 000	14.53	0.959	12.28	0.941
			1 100	31.67	0.909	24.59	0.943
		900	900	3.65	0.948	3.11	0.936
			1 000	15.20	0.959	12.80	0.985
			1 100	28.81	0.978	22.52	0.937
N_2	0.5	600	900	2.26	0.974	1.96	0.881
			1 000	12.71	0.982	10.25	0.943
			1 100	40.55	0.977	30.22	0.963
		900	900	5.85	0.934	2.36	0.936
			1 000	14.79	0.958	9.13	0.978
			1 100	31.16	0.971	21.38	0.938
90% N_2 , 10% H_2	0	600	900	6.28	0.944	5.09	0.792
			1 000	15.20	0.937	12.50	0.980
			1 100	35.21	0.981	25.22	0.842
		900	900	5.71	0.985	4.56	0.896
			1 000	15.10	0.984	11.60	0.942
			1 100	27.20	0.967	20.19	0.817
90% N_2 , 10% H_2	0.5	600	900	2.48	0.960	2.16	0.902
			1 000	15.93	0.985	13.37	0.961
			1 100	32.31	0.984	23.80	0.944
		900	900	3.43	0.989	2.24	0.974
			1 000	11.53	0.975	8.61	0.965
			1 100	25.90	0.994	21.12	0.942

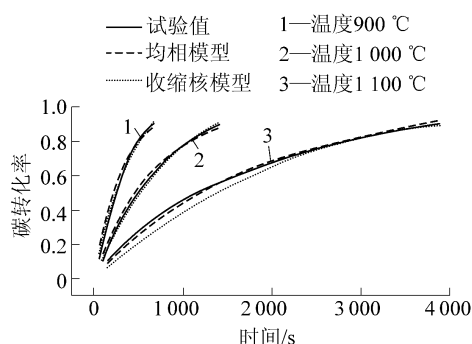


图5 热解焦反应动力学模型拟合结果

Fig.5 Fitting results of kinetic models of coal char

对比表4发现,在900℃气化的所有工况,以

表5 气化反应的指前因子和活化能

Table 5 Pre-exponential factor and activation energy of gasification

气氛	压力/MPa	热解温度/℃	$k_0/10^3 \text{ s}^{-1}$	$E_a/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
N ₂	0	600	1.10	119.4	0.999
		900	6.50	139.4	0.971
N ₂	0.5	600	362.90	183.5	0.988
		900	0.58	112.1	0.999
90%N ₂ , 10%H ₂	0	600	0.83	115.2	0.999
		900	0.28	105.0	0.990
90%N ₂ , 10%H ₂	0.5	600	141.40	173.1	0.975
		700	28.90	155.7	0.988
		800	36.30	160.5	0.975
		900	19.20	153.8	0.994
		1000	4.00	135.8	0.995

由表5可得,常压热解焦的反应活化能较低,指前因子也较小,反应活性受温度的影响相对较小。与含氢气氛加压热解焦相比,N₂气氛加压热解焦有较高的反应活化能,但指前因子也较高,因此,气化反应活性变化体现为受温度影响大,温度较低时反应更难进行,在900~1000℃时的气化活性较低,随温度升高,反应速率明显提高,在1100℃较高温度下有更高的气化活性。除常压加氢反应之外,高温热解得到的热解焦的气化反应活化能和指前因子均较低,在气化温度900~1000℃时反应活性较高,在1000~1100℃时反应活性较低。由于气化反应的结果差异较小,没有体现出显著的规律性变化,因此,可以判断出加氢热解反应对半焦的结构影响较小,煤和氢气的反应以直接生成甲烷为主。

及1000℃和1100℃气化的大多数工况,均相模型拟合得到的 R^2 值较收缩核模型的 R^2 更接近1,表明在气化反应热重试验中,灰层扩散不是煤粉气化的控制步骤,使用缩核模型进行计算时会造成一定的偏差。因此,采用均相模型计算得到的反应活性系数为依据,计算反应的活化能和指前因子。

对均相模型动力学公式进行整理,得

$$\ln K_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (5)$$

将900~1100℃工况测得的 K_1 值代入,拟合计算得到气化反应的表现活化能 E_a 和指前因子 k_0 ,见表5。

4 结 论

1) 在次烟煤的快速热解过程中,在一定温度下进行氢气气氛热解可以提高气态热解产物中CH₄、C₂H₄的产率,比惰性气氛CH₄、C₂H₄的产率高3~5倍,且对煤焦挥发分的影响不大。

2) 不同反应气氛对于失重率的影响因温度而异,常压加氢工况600~800℃煤热解的失重率相比惰性气氛的热解失重率更小,0.5 MPa的加压加氢气氛热解比惰性气氛的热解失重率更大。

3) 在相同的热解温度、气氛下,随着热解压力提高,热解焦的气化活性降低。

4) 热解过程中,加氢有助于热解焦孔的形成,但对热解焦气化活性影响不大,加氢的主要反应表现为甲烷化反应。

参考文献(References):

- [1] Minchener A J. Coal gasification for advanced power generation [J]. *Fuel* 2005, 84(17): 2222-2235.
- [2] 肖云汉, 张士杰. 煤炭多联产技术和氢能技术 [J]. 华北电力大学学报 2004, 31(6): 5-9.
Xiao Yunhan, Zhang Shijie. Coal poly-generation technology and hydrogen technology [J]. *Journal of North China Electric Power University* 2004, 31(6): 5-9.
- [3] Yu J, Zhang M. A simple method for predicting the rate constant of pulverized-coal pyrolysis at higher heating rate [J]. *Energy & Fuels* 2003, 17(4): 1085-1090.
- [4] 降文萍. 煤热解动力学及其挥发分析出规律的研究 [D]. 太原: 太原理工大学 2004.
- [5] 马正中. 加压滴管炉研制与实验 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所) 2012.
- [6] 刘铁峰, 房倚天, 王洋. 煤高温快速热解规律研究 [J]. 燃料化学学报 2009, 37(1): 20-25.
Liu Tiefeng, Fang Yitian, Wang Yang. Rapid pyrolysis of coal at high temperature [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2009, 37(1): 20-25.
- [7] Matsuoka K, Ma Z, Akiho H *et al.* High-pressure coal pyrolysis in a drop tube furnace [J]. *Energy & Fuels* 2003, 17(4): 984-990.
- [8] 温雨鑫. 高升温速率和压力条件下的煤热解和气化特性研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所) 2013.
- [9] Reichel D, Siegl S, Neubert C *et al.* Determination of pyrolysis behavior of brown coal in a pressurized drop tube reactor [J]. *Fuel* 2015, 158: 983-998.
- [10] 孙庆雷, 王晓, 刘建华, 等. 煤加氢气化过程热力学研究 [J]. 山东科技大学学报: 自然科学版 2004, 23(4): 27-29.
Sun Qinglei, Wang Xiao, Liu Jianhua *et al.* The Thermodynamic study on hydrogasification process of coal [J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science* 2004, 23(4): 27-29.
- [11] Tolvanen H, Kokko L, Raiko R. Fast pyrolysis of coal, peat, and torrefied wood: mass loss study with a drop-tube reactor, particle geometry analysis, and kinetics modeling [J]. *Fuel* 2013, 111: 148-156.
- [12] Wiktorsson L P, Wanzl W. Kinetic parameters for coal pyrolysis at low and high heating rates: a comparison of data from different laboratory equipment [J]. *Fuel* 2000, 79(6): 701-716.
- [13] 吴诗勇, 顾菁, 李莉, 等. 高温下快速和慢速热解神府煤焦的理化性质 [J]. 煤炭学报 2006, 31(4): 492-496.
Wu Shiyong, Gu Jing, Li Li *et al.* Physical and chemical properties of slow and rapid heating chars at elevated temperatures [J]. *Journal of China Coal Society* 2006, 31(4): 492-496.
- [14] 文芳. 热重法研究煤焦 H_2O 气化反应动力学 [J]. 煤炭学报 2004, 29(3): 350-353.
Wen Fang. Study on reaction kinetic of steam-coal chars gasification with TGA [J]. *Journal of China Coal Society* 2004, 29(3): 350-353.
- [15] 罗渝然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社 2005.
- [16] 范晓雷, 周志杰, 王辅臣, 等. 热解条件对煤焦气化活性影响的研究进展 [J]. 煤炭转化 2005, 28(3): 74-79.
Fan Xiaolei, Zhou Zhijie, Wang Fuchen *et al.* Study on influence of pyrolysis conditions on char gasification reactivity [J]. *Coal Conversion* 2005, 28(3): 74-79.
- [17] 徐秀峰, 崔洪, 顾永达, 等. 煤焦制备条件对其气化反应性的影响 [J]. 燃料化学学报 1996, 24(5): 28-34.
Xu Xiufeng, Cui Hong, Gu Yongda *et al.* Influence of charring conditions of coal chars on their gasification reactivity by air [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 1996, 24(5): 28-34.
- [18] 王明敏, 张建胜, 张守玉, 等. 热解条件对煤焦结构及气化反应活性的影响 [J]. 煤炭转化 2007, 30(3): 21-24.
Wang Mingmin, Zhang Jiansheng, Zhang Shouyu *et al.* Effect of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of char [J]. *Coal Conversion* 2007, 30(3): 21-24.
- [19] Molina A, Mondragon F. Reactivity of coal gasification with steam and CO_2 [J]. *Fuel* 1998, 77(15): 1831-1839.
- [20] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社 2002.
- [21] 徐振刚, 刘国海, 于涌年. 煤催化气化反应的收缩核模型 [J]. 化工学报 1988, 39(4): 488-494.
Xu Zhengang, Liu Guohai, Yu Yongnian. Shrinking unreacted-core model for catalytic steam gasification of Jiaozuo anthracite [J]. *CIESC Journal* 1988, 39(4): 488-494.
- [22] 周静, 周志杰, 龚欣, 等. 煤焦二氧化碳气化动力学研究(I)等温热重法 [J]. 煤炭转化 2002, 25(4): 66-69.
Zhou Jing, Zhou Zhijie, Gong Xin *et al.* Study of char- CO_2 gasification (I) by isothermal thermogravimetry [J]. *Coal Conversion* 2002, 25(4): 66-69.
- [23] 向银花, 王洋, 张建民, 等. 煤气化动力学模型研究 [J]. 燃料化学学报 2002, 30(1): 21-26.
Xiang Yinhua, Wang Yang, Zhang Jianmin *et al.* A study on kinetic models of char gasification [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2002, 30(1): 21-26.