李　刚,杜留娟,汪合龙,等. 煤催化制天然气过程的热分析[J]. 煤炭学报,2015,40(11):2741-2746. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2015.0116

Li Gang,Du Liujuan,Wang Helong,et al. Investigation of catalytic thermal effect in the process of coal gasification and methanation[J]. Journal of China Coal Society,2015,40(11):2742-2746. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2015.0116

煤催化制天然气过程的热分析

李　刚[1],杜留娟[2],汪合龙[2],张秀丽[2],王翠苹[1]

(1. 青岛大学 能源工程研究所,山东 青岛　266071;2. 青岛科技大学 化工学院,山东 青岛　266044)

摘　要: 为得到以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的 3 种催化剂的催化性能,在固定床炉反应区温度 650 ℃和床内压力 2 MPa 的条件下,考察了以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的 3 种催化剂对一步法煤制气中近乎同时进行的煤粉气化和甲烷化过程热效应及热效率的影响。其中铁基催化剂对气化反应的促进不如对甲烷化反应作用明显;钾、镍、钼活性组分的添加有利于提升铁基催化剂的综合催化性能,活性组分比重的增加强化了催化作用;由反映一步法反应中催化性能的指标反应过程热效率看,4K1Ni 的煤气化热效率最高,其次是 Fe15 和 K15Fe5Mo5。而从综合热效应的角度看,Fe15 和 K15Fe5Mo5 的热效应最高,其次是钾镍复合催化剂,表明铁催化剂的热经济性较好。

关键词: 固定床;催化剂;气化;甲烷化;热效率;热效应

中图分类号: TQ546　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253-9993(2015)11-2741-06

Investigation of catalytic thermal effect in the process of coal gasification and methanation

LI Gang[1],DU Liu-juan[2],WANG He-long[2],ZHANG Xiu-li[2],WANG Cui-ping[1]

(1. *Institute of Energy Engineering,Qingdao University,Qingdao　266071,China*;2. *College of Chemical Technology,Qingdao University of Science and Technology,Qingdao　266044,China*)

Abstract: To know about the catalytic performance of three metal catalyst,the $\gamma-Al_2O_3$ as the carrier,compared with the two steps of coal gasification and reformation to produce methane,the one-step coal gasification and methanation technology is becoming a new hot research topic in coal chemical engineering for its simplicity. Under the conditions of a constant temperature of 650 ℃ and a 2 MPa pressure in the fixed bed furnace reaction zone,and with the $\gamma-Al_2O_3$ as the carrier of different metal catalyst,the catalyst performance was investigated to study its influences on thermal efficiency and thermal effect on the gasification and methanation reaction. The iron-based catalyst had a much stronger influence on the methanation reaction than on gasification reaction. And the active component of potassium,nickel,molybdenum added into iron-based catalysts improved the comprehensive catalytic performance. With the increase of the proportion of active component addition,the catalysis was clearly promoted. From the thermal efficiency of coal conversion,the catalyst performance of 4K1Ni was the highest,then Fe15 and K15Fe5Mo5 followed. The thermal effects of Fe15 and K15Fe5Mo5 were higher,and then potassium nickel complex catalysts followed,that showed the thermal economic effect of iron-based catalysts was excellent.

Key words: fixed-bed; catalyst; gasification; methanation; thermal efficiency; thermal effect

收稿日期: 2015-01-22　　**责任编辑:** 张晓宁

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(SS2012AA06213)

作者简介: 李　刚(1988—),男,山东潍坊人,硕士研究生。E-mail:455765557@qq.com。**通讯作者:** 王翠苹,女,教授。E-mail:wangcuiping@tsinghua.org.cn

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

我国煤炭丰富,且年消耗量巨大,其利用效率较低,导致了环境的污染,而天然气属于清洁能源,在国家倡导发展洁净煤化工技术的同时,煤制天然气技术愈受关注[1-2]。煤气化后进行甲烷化重整的两步法煤制天然气技术已相对成熟,但整个过程和装置比较复杂;一步法煤制天然气技术是通过催化剂作用使煤粉在同一反应器中发生气化并甲烷化,一次性得到以甲烷为主的合成气过程,该技术简化了装置且过程比较简单,从而成为煤制甲烷新的发展方向[3]。

催化剂的选择是煤催化制天然气技术发展的关键,关于煤气化的很多研究围绕碱金属、碱土金属、过渡金属元素构成的催化剂展开。如以水蒸气为气化剂时,采用了碱金属、碱土金属和 Ni/Fe 催化剂使得煤气化的反应动力学得到了显著的改善[4],K_2CO_3 催化剂可使煤气化反应在 700 ℃下速率提高 20 倍,气化温度降低约 125 ℃[5],但碱金属和碱土金属在煤气化过程中容易挥发和扩散,800 ℃时会阻塞焦炭的孔结构,降低焦炭反应性[6],因此气化反应的温度应控制在 800 ℃以下[7];Alex C. C. Chang 等[8]研究了白云石作为催化剂时,镍基的添加对煤气化的影响,实验表明,镍的添加对气化合成气和 H_2 的产量提高有很大的帮助。Xiaoke Ku 等[9]对生物质在流化床中的水蒸汽气化进行了模拟,研究了其动力学模型,并对反应温度、水蒸汽/生物质质量比和生物质送料口位置进行了敏感性分析,对煤气化有同样的参考作用。对于煤气重整为甲烷的催化剂,李丹丹等[10]研究了镍单金属催化剂和镍铁双金属催化剂对合成气甲烷化反应的催化性能,指出铁元素的添加提高了甲烷的选择性,提高了镍催化剂的催化性能;郑荣兵等[11]以铝钛不同配比的复合载体对镍基催化剂的担载量进行研究,得到了 15% Ni/60% Al_2O_3 –40% TiO_2 的催化活性最高,CO 转化率达到 90% 以上,甲烷选择性达到了 100%,然而金属钛的成本太高,催化剂得不到很好的重复利用,易造成浪费;而程晓磊等[12]在煤直接制甲烷系统中研究了 Ca/C 比对甲烷化反应的作用规律,证明了 Ca 基吸收剂对一步法制甲烷反应的促进作用。

综上,一步法煤制天然气所用催化剂需对煤气化和甲烷化均具备优良的催化作用,使得 2 个反应近乎同时进行,实现一步法煤催化制取天然气,催化剂的选择和性能研究具有更为重要的意义。本文在反应管式炉的控制反应区温度和压力恒定情况下,研究三氧化二铝为载体的不同金属催化剂的催化性能,通过计算不同催化剂下反应的热效率和热效应,对复合载体中的添加元素和元素负载量的催化性能进行定量分析,对一步法煤制天然气技术中催化剂的选择开发具有指导意义。

1 燃料和催化剂

褐煤易气化,但在高温气化过程中产生的焦油比较多,而焦油的存在会使得甲烷化甲烷产率降低,并且会引起气化系统的阻塞和腐蚀[13],因此本文选择神木烟煤和玉米秸秆为研究对象,煤粉粒径为 40 ~ 80 目,其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 神木烟煤和秸秆的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of Shenmu bitumite and straw %

样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	A_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
神木烟煤	7.51	29.05	53.51	9.93	65.00	3.83	11.38	0.88	0.40
秸杆	4.44	72.86	16.08	6.62	40.6	7.60	50.00	1.40	0.40

以 γ–Al_2O_3 为载体,负载上不同活性组分制成不同催化剂,如 K/Ni,K/Fe/Mo,Fe 催化剂。

同种催化剂又以不同负载量而研究催化剂含量(质量分数)对催化效果的影响,如 Fe5,Fe10,Fe15 催化剂。

复合催化剂通过控制不同活性元素在催化剂中比重研究各元素的催化活性,如 1K1Ni 和 4K1Ni 催化剂。因此共制得 1K1Ni,4K1Ni,K15Fe5Mo5,Fe5,Fe10 和 Fe15 等 6 种催化剂[13],其粒径筛分到 40 ~ 80 目。

2 实验过程

实验系统如图 1 所示,管式炉采用固定床的形式[14]。在一次性加入煤粉后,先用惰性气体 N_2 吹扫实验管路,流量为 40 mL/min,同时调节背压阀,使管式炉内压力稳定在 2 MPa,从安全和温度稳定的角度考虑,采用分阶段线性升温,首先温度从 30 ℃升到 350 ℃,升温速率控制为 20 ℃/min,而后继续升温到 650 ℃,升温速率降到 15 ℃/min[5,15-16]。炉内达到 650 ℃后,挥发分基本释放完毕,氮气切换为水蒸气。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

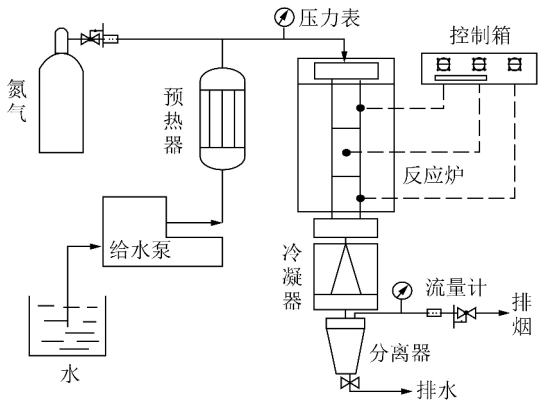

图 1　一步法煤制天然气装置

Fig. 1　One-step coal gasification and methanation apparatus

进入管式炉内的水经预热器加热到 150 ℃,经管式炉上部的再热器加热到 220 ℃变成饱和水蒸汽,进入炉内反应区作为气化剂,水流量控制为 0.5 mL/min,30 s 后开始每隔 10 min 收集一次气体,连续收集 12 次,记录每次的气体流量[17]。气体各组分含量采用气相色谱(美国,PE Clarus 500)分析,通过对气体组分含量进行积分,得到煤粉中固定碳反应所生成合成气组分的摩尔数,从而得到不同催化剂下合成气中甲烷、一氧化碳、二氧化碳和氢气相对于 1 mol 煤固定碳的气相份额。

3　结果与讨论

3.1　煤催化制天然气综合反应的反应组成分析

实验煤粉在水蒸汽作用和 650 ℃环境中,气相色谱显示,转化速率在 650 ℃初始时刻比较低,即来自于挥发分的影响非常小; 速率峰值出现在切换为水蒸气后的 30 ~ 40 min,因此可忽略残余挥发分对碳转化速率的影响。综合反应可能包括的 5 个化学反应见表 2。

表 2　煤气化和甲烷化综合反应的反应系数

Table 2　Reaction coefficients of the composite coal gasification and methanation

序号	反应式(ΔH/(kJ·mol^{-1}))	反应系数 a					
		1K1Ni	4K1Ni	K15Fe5Mo5	Fe5	Fe10	Fe15
①	$C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2$(135.656)	0.480	0.415	0.446	0.496	0.477	0.470
②	$CO+H_2O \rightleftharpoons H_2+CO_2$(−35.656)	0.263	0.303	0.240	0.268	0.264	0.233
③	$C+2H_2 \rightleftharpoons CH_4$(−88.116)	微小	微小	微小	微小	微小	微小
④	$2CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_4+CO_2$(−259.428)	微小	微小	微小	微小	微小	微小
⑤	$CO+3H_2 \rightleftharpoons CH_4+H_2O$(−223.773)	0.096	0.059	0.135	0.141	0.125	0.153

反应① ~ ②为煤粉气化反应,③ ~ ⑤为甲烷化反应,反应焓由化学热力学计算软件 HSC 计算得到,不同催化剂对这两种反应的催化作用不同[18-19]。反应焓正值为吸热反应,反之为放热反应。在一步法煤制气的综合反应中,这几个反应发生的概率不同。

定义 CH_4, H_2, CO, CO_2 和 H_2O 的气体代号为 i($i=1,2,\cdots,5$),各化学反应序号为 j($j=1,2,\cdots,5$),各个反应的贡献份额为待求未知数——各反应在综合反应中的比例系数 a(简称反应系数),各化学反应式中反应物、生成物的计量数为 b,将带有反应系数的 5 个反应进行加和,整理为综合反应方程式,则各计量数 b 为 a 的函数。综合反应生成物中某气体组分的体积分数 φ 也是 a 的函数,表示为

$$\varphi_i = \frac{\sum_{j=1}^{5} a_{ij}b_{ij}}{\sum_{i=1}^{5}\sum_{j=1}^{5} a_{ij}b_{ij}} \quad (1)$$

根据实验测试的气体产物中各组分体积分数 φ 和式(1),推导计算表 2 中各反应的反应系数 a,即各反应对综合反应的加权贡献。由于反应③和④的系数偏小,表 2 中予以忽略。由表 2 中的反应系数可以看出,各催化剂对气化反应的促进作用比对甲烷化反应更强烈,从变化趋势上看,钾元素含量的增加会提高气化反应的贡献程度,铁含量的增加减弱了气化反应,提高了甲烷化反应比重。因此,煤制天然气所用催化剂应该提高铁组分含量,使催化性能达到最优。

3.2　煤制气热效率和热效应分析

所用煤粉的固定碳含量已知,计算热效率和热效应时均按照固定碳的气化反应进行。碳发热量为 32.8 kJ/g, CH_4 低位热值为 35.88 MJ/Nm^3, CO 低位热值为 12.64 MJ/Nm^3, H_2 低位热值为 18.79 MJ/Nm^3,定义神木烟煤一步法制天然气的制气热效率 α 和热效应 β 分别为

$$\alpha = \frac{Q(CH_4)+Q(H_2)+Q(CO)}{Q_C}\times 100\% = \frac{V(CH_4)\,q(CH_4)+V(H_2)\,q(H_2)+V(CO)\,q(CO)}{m_c q_c}\times 100\% \quad (2)$$

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

$$\beta = \frac{Q(H_2) + Q(CH_4) + Q(CO)}{\sum \Delta H} = \frac{V(H_2)\,q(H_2) + V(CH_4)\,q(CH_4) + V(CO)\,q(CO)}{\sum \Delta H} \quad (3)$$

其中，Q 为某种物质的总发热量；V 为某种气体体积；q_c 为单位发热量；m_c 为某种物质的质量；$q(H_2)$，$q(CH_4)$，$q(CO)$ 分别为有效气体组分 H_2，CH_4，CO 的低位热值；$\Sigma\Delta H$ 为表 2 中所列反应按反应系数的加权求和，代表整个反应过程所需净输入热，碳的转化所需消耗的能量。制气热效率表示消耗单位质量碳燃料气化所获得的能量收益，制气热效应表示综合反应的净输入热所获得的能量收益。通过碳发热量和反应热对应的热效率和热效应，反映综合反应的能量产出比，即热经济性。

制气热效率代表了催化剂对煤气化和甲烷化的综合作用，由表 3 可知，4K1Ni 的制气热效率最高，其次是 Fe15 和 K15Fe5Mo5，说明 4K1Ni 的综合催化作用强，而 Fe15 和 K15Fe5Mo5 位列其次，且 4K1Ni > 1K1Ni，Fe15 > Fe10 和 Fe5 的制气热效率，那么催化剂中适当增加 K 和 Fe 的含量是有利的。

表 3 不同催化剂作用下的煤制气热分析

Table 3 Thermal analysis of coal gasification under different catalysts

参数	Fe5	Fe10	Fe15	K15Fe5Mo5	4K1Ni	1K1Ni
煤制气热效率/%	32.93	37.95	54.53	51.77	77.29	47.58
煤制气热效应	13.37	12.65	17.44	16.64	9.56	9.64

各种催化剂下的气化甲烷化反应仍是吸热反应，虽然甲烷化反应是放热反应，需要外部提供热量或部分燃烧放热的支持，那么热效应越大，表明单位净输入热量所获得的有效气体热值越高，即所获收益越高。表 3 中 4 种含铁催化剂的热效应比较高，而 K，Ni 复合催化剂的比较低，结合表 2 中的反应系数，则是由催化剂分别对吸热的气化反应和放热的甲烷化反应有不同的催化作用所致，而钾镍复合催化剂对甲烷化反应的促进不如对气化反应的作用。铁催化剂中，热效应随铁组分含量的增多而呈增大趋势，表明铁元素有利于提高综合气化热效应。K15Fe5Mo5 复合催化剂中虽然铁含量与 Fe5 的一样大，但其热效应却提高了 24.5%，接近 Fe15 催化剂的热效应，表明铁催化剂中添加 K，Mo 元素有利于提高使用催化剂的热经济性。

3.3 不同催化剂对煤气化和甲烷化反应过程的影响

分别针对碳转化和甲烷化 2 个微阶段进行讨论。气体成分中主要考虑 H_2，CO，CO_2 和 CH_4，其体积分数分别为 $V(H_2)$，$V(CO)$，$V(CO_2)$ 和 $V(CH_4)$，碳转化率 x 为

$$x = \frac{12\,[V(CH_4) + V(CO) + V(CO_2)]}{22.4\omega_0 C_{total}\Delta t} \quad (4)$$

对应的残炭率 θ 为

$$\theta = 1 - x \quad (5)$$

$$y = \frac{V(CH_4)}{\Delta t\,[V(H_2) + V(CO) + V(CO_2) + V(CH_4) + V(H_2O)]} \times 100\% \quad (6)$$

式中，ω_0 为煤粉质量；C_{total} 为煤中固定碳含量；Δt 为气体测量的时间间隔。

从图 2 看出，开始反应时碳转化速率和甲烷转化速率都比较低，这是因为气化剂水蒸气刚通入床层，使床层有所降温，反应速率经历从 0 开始加速的过程。反应开始后高含量碳被催化气化，6 种催化剂下的碳转化速率近似相等；随着床内流动和温度分布的稳定，气化剂与煤和催化剂均匀接触，反应速率逐步稳定；残炭率在 97% 时，碳转化速率到达峰值（图 2）。而残炭率低于 97% 时，6 种催化剂表现出对神木烟煤不同的催化性能，其中以 4K1Ni 催化剂对应的碳转化速率最高，其没有因煤灰分阻碍而降低，得到最高的制气热效率，但需要输入更多的净热；在残炭率在 80% ~97% 时，Fe5 的反应速率最低，制气热效率最低；K15Fe5Mo5 的性能不稳定，在残炭率低于 80% 时，碳转化速率急剧降低，活性降至最低。对比可知，钾含量的增加能提高反应速率，且使反应速率保持在较高的状态，而铁元素的加入则降低了速率值。比较不同负载比例的催化剂，高活性组分比例在残炭率 80% ~ 97% 时催化活性更高，如 1K1Ni，低于 80% 时，因为灰分包裹了碳而限制了气化反应的进行。

定义甲烷生成转化速率 y 为

由图 2(b) 可知，钾镍有利于气化反应但对甲烷化反应有阻碍作用，铁元素虽不利于煤气化的发生，但却对甲烷化反应有明显的促进作用，且催化剂中铁元素所占比例越高，越有利于促进甲烷化的发生；复

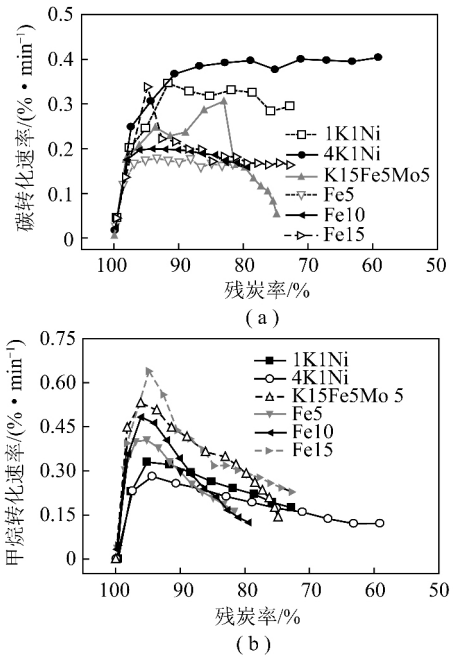

图 2　不同催化剂的碳转化速率和甲烷转化速率随残炭率的变化

Fig. 2　Carbon conversion rate and methane conversion rate with the carbon residue rate under the action of different catalysts

合催化剂 K15Fe5Mo5 比单纯 Fe5 催化剂时的甲烷转化速率更高，表明钾钼元素的添加有利于铁催化甲烷化反应的加强，与表 2 中甲烷化反应系数提高的结论一致，则热效应随之改变。由表 3 可知，添加钾钼后热效应增加，反应易于进行，反应速率提高。几种催化剂下在残炭率 95% 时，甲烷化反应达到一个最大值，之后反应速率迅速下降，说明甲烷化反应逐渐受到抑制，这也是表 2 中甲烷化反应系数较低的原因。

不同催化剂的作用机理，主要体现在降低了反应的活化能，促进反应的进行且反应更加完全，本文研究的前期在高压热天平中进行了 3 种钾基催化剂的煤催化气化实验，得到了相应的活化能、指前因子等反应动力学参数，其中 K15/Fe10/Mn5 催化剂下反应的活化能最高，其次是 K15/Fe10/Ca5，K15/Fe10 催化剂下反应的活化能最低，与本文实验结果相近。

4　结　　论

(1) 4K1Ni 催化的煤制气热效率高，其次是 Fe15 和 K15Fe5Mo5，从综合催化作用的角度，催化剂中应增加 K 和 Fe 的含量。而综合热效应方面，Fe15 和 K15Fe5Mo5 的热效应最高，其次是钾镍催化剂，表明铁催化剂的热经济性较优，复合催化性能优越。

(2) 钾镍复合催化剂对气化反应的催化作用强于甲烷化反应，同时钾含量的增加有利于气化反应的进行; 钾元素与钼元素的添加使得复合铁催化剂比单纯铁催化剂对气化反应和甲烷化反应的催化效果更好; 铁催化剂虽不利于气化反应但对甲烷化却有促进作用，其中活性组分与载体的比例越大，越有利于气化反应的发生，因此，调整各元素含量以优化催化剂对气化和甲烷化反应的复合催化性能是非常必要的。

参考文献:

[1] 那永洁，张荣光，吕清刚，等. 循环流化床常压煤气化的初步试验研究[J]. 煤炭学报，2004，29(5)：598-601.
Na Yongjie，Zhang Rongguang，Lü Qinggang，et al. Primary experiments on gasification on an atmospheric circulating fluidized bed[J]. Journal of China Coal Society，2004，29(5)：598-601.

[2] 胡大成，高加俭，贾春苗，等. 甲烷化催化剂及反应机理的研究进展[J]. 过程工程学报，2011，11(5)：880-890.
Hu Dacheng，Gao Jiajian，Jia Chunmiao，et al. Research advances in methanation catalysts and their catalytic mechanisms [J]. The Chinese Journal of Process Engineering，2011，11(5)：880-890.

[3] Van Heek K H. Progress of coal science in the 20th century [J]. Fuel，2000，79(1)：1-26.

[4] Corella J，Toledo J，Molina G. Steam gasification of coal at low-medium(600 ℃-800 ℃) temperature with simultaneous CO_2 capture in fluidized bed at atmospheric pressure [J]. Ind. Eng. Chem. Res.，2006，45：6137-6146.

[5] Jan Kopyscinski，Jill Lam，Charles A Mims，et al. K_2CO_3 catalyzed steam gasification of ash-free coal. Studying the effect of temperature on carbon conversion and gas production rate using a drop-down reactor [J]. Fuel，2014，128：210-219.

[6] K Jamil，C Z Li. Volatilisation and catalytic effects of AAEM species on reactivity of char from pyrolysis and gasfication of Victorian brown coal [J]. Energy Environment，2006，5：31-44.

[7] Kopyscinski J，Rahman M，Gupta R，et al. 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，2014，117：1181-1189.

[8] Alex C C Chang，Lung Shiang Chang，Cheng You Tsai，et al. Steam reforming of gasification-derived tar for syngas production [J]. Hydrogen Energy，2014，39：19376-19381.

[9] Ku Xiaoke，Tian Li，Terese Løvås. CFD-DEM simulation of biomass gasification with steam in a fluidized bed reactor [J]. Chemical Engineering Science，2015，122：270-283.

[10] 李丹丹. 合成气完全甲烷化流化床反应器及催化剂研究[D]. 北京：北京化工大学，2012.

[11] 郑荣兵，徐新良，徐亚荣，等. 复合载体镍基催化剂的一氧化碳甲烷化反应研究[J]. 石油与天然气化工，2011，40(4)：339-342.
Zheng Rongbing，Xu Xinliang，Xu Yarong，et al. Study of methanation reaction of carbon monoxide under nickel-based catalysts in composite carrier [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas，2011，40(4)：339-342.

[12] 程晓磊，樊腾飞，杜鹏飞，等. 煤直接制甲烷系统的热力学分析[J]. 工程热物理学报，2012，33(10)：1647-1650.
Cheng Xiaolei，Fan Tengfei，Du Pengfei，et al. Thermodynamic analysis of direct methane production from coal [J]. Journal of En-

中国知网期刊网 www.chinacaj.net

gineering Thermophysics,2012,33(10):1647-1650.

[13] 白少峰,郭庆杰,徐秀峰. 煤"一步法"制天然气催化剂[J]. 化工学报,2014,65(8):2988-2995.
Bai Shaofeng,Guo Qingjie,Xu Xiufeng. Catalyst for one-step production of synthetic natural gas from coal [J]. CIESC Journal,2014,65(8):2988-2995.

[14] 陈世豪,曹志凯,师 佳,等. 基于 ASPEN PLUS 的固定床煤气化稳态模拟方法研究[J]. 煤炭学报,2012,37(1):167-172.
Chen Shihao,Cao Zhikai,Shi Jia,et al. Steady-state simulation of fixed bed for coal gasification using ASPEN PLUS [J]. Journal of China Coal Society,2012,37(1):167-172.

[15] Dijan Supramono,Dewi Tristantini,Agustina Rahayu. Syngas production from lignite coal using K_2CO_3 catalytic steam gasification with controlled heating rate in pyrolysis step [J]. Procedia Chemistry,2014,9:202-209.

[16] Hueon Namkung,Xiang Zhou Yuan,Gahee Lee. Reaction characteristics through catalytic steam gasification with ultra clean coal char and coal [J]. Energy Institute,2014,87:253-262.

[17] 王永刚,孙加亮,张 书. 反应气氛对褐煤气化反应性及半焦结构的影响[J]. 煤炭学报,2014,39(8):1765-1771.
Wang Yonggang,Sun Jialiang,Zhang Shu. Impacts of the gas atmosphere on the gasification reactivity and char structure of the brown coal [J]. Journal of China Coal Society,2014,39(8):1765-1771.

[18] Woo Ram Kang,Ki Bong Lee. Effect of operating parameters on methanation reaction for the production of synthetic natural gas [J]. Chem. Eng.,2013,30(7):1386-1394.

[19] 林 立. Aspen Plus 软件应用于煤气化的模拟[J]. 上海化工,2006,31(8):10-13.
Lin Li. Coal gasification simulation using Aspen Plus software [J]. Shanghai Chemical Industry,2006,31(8):10-13.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net