

油渣水蒸气气化特性及动力学研究

董卫果^{1,2,3}, 徐春霞^{1,2,3}, 郭良元^{1,2,3}, 郝继锋^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013;

3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为实现煤直接液化残渣的高效气化利用,以神华煤直接液化残渣所制半焦为研究对象,考察了气化温度、气化剂中水蒸气含量及油渣中残留催化剂对油渣半焦气化反应性的影响,采用混合反应模型,对数据进行拟合,求取动力学参数。结果表明:气化反应温度升高,气化剂中水蒸气配比增加,均有利于提高油渣半焦的气化反应性;油渣半焦与水蒸气的气化反应性强于脱灰油渣半焦;以反应性指数 R' 表示的油渣半焦气化反应性与以固定碳转化率和反应速率表示的反应性一致;利用混合反应模型求得的油渣半焦与水蒸气的反应总级数为 0.635 8 ~ 0.721 7,活化能为 149.43 ~ 198.85 kJ/mol。

关键词:煤直接液化;油渣;水蒸气气化;反应性;动力学

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)06-0043-06

Study on steam gasification characteristics and dynamics of coal liquefaction residue

DONG Weiguo^{1,2,3}, XU Chunxia^{1,2,3}, GUO Liangyuan^{1,2,3}, HAO Jifeng^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to achieve the efficient utilization of coal direct liquefaction residue, the effects of gasification temperature, water vapor content and catalyst residual on gasification reactivity of semi-coke of Shenhua coal direct liquefaction residue were investigated. The mixed reaction model was used to fit the experimental data and get the kinetic parameters. The results show that the gasification reactivity can be improved by elevating the gasification reaction temperature and increasing water vapor content in gasifier. The gasification reactivity of semi-coke residue with water vapor is stronger than that of de-ashing semi-coke residue. The gasification reactivity of the semi-coke residue expressed by the reactivity index R' is consistent with the reactivity expressed by fixed carbon conversion rate and reaction rate. The total reaction order of semi-coke residue with water vapor is between 0.635 8 and 0.721 7, and the activation energy is between 149.43 kJ/mol and 198.85 kJ/mol obtained by the mixed reaction model.

Key words: coal direct liquefaction; residue; steam gasification; reactivity; dynamics

0 引言

煤炭加氢液化,又称煤炭直接液化,是低阶煤在高温高压下,借助供氢溶剂和催化剂,将大分子的煤转化成小分子的油,生产洁净的液体燃料和化工原料的过程^[1]。煤直接液化产物经固液分离,得到液

化油和残渣,残渣主要由未反应的煤有机质、矿物质和液化催化剂等固体组成,残渣中含有一定的重质油又称油渣,是煤直接液化工艺的重要副产物,占液化进料原料煤的 20% ~ 30%^[2]。残渣的有效利用不仅可以提高煤液化的经济性和热效率,也能减少污染物排放,有利于保护环境^[3-4]。

收稿日期:2018-04-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18041801

基金项目:北京市科委科技计划资助项目(Z161100002616038)

作者简介:董卫果(1980—),男,安徽砀山人,副研究员,研究煤气化与煤化工废水处理。E-mail:13811005050@qq.com

引用格式:董卫果,徐春霞,郭良元,等.油渣水蒸气气化特性及动力学研究[J].洁净煤技术,2018,24(6):43-48.

DONG Weiguo, XU Chunxia, GUO Liangyuan, et al. Study on steam gasification characteristics and dynamics of coal liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 43-48.



移动阅读

对残渣进行气化是残渣有效利用的途径之一^[5]。张海永等^[6]进行了褐煤与煤直接液化残渣共气化研究,得出褐煤与液化残渣混料比为 7:3 时共气化效果最好。楚希杰等^[7-8]进行了神华煤及其液化残渣水蒸气和 CO₂ 气化反应性研究,得出在水蒸气气化反应过程中,神华煤半焦的反应性要强于残渣半焦,CO₂ 气化反应中,残渣半焦的反应性强于煤半焦,原因是水蒸气气化反应受煤化程度的影响较大,而 CO₂ 气化反应受煤化程度的影响较小,受矿物质催化作用的影响大。刘朋飞等^[9]对神华煤直接液化残渣超临界萃取残渣焦进行了气化动力学研究,发现温度是影响残渣焦气化反应速率的重要因素。段林娥^[10]在 CO₂ 气氛下对液化残渣进行热转化特性热重研究,利用均相反应模型求得残渣与 CO₂ 气化反应的活化能为 198.90 kJ/mol,添加催化剂会降低残渣的气化反应活化能。郑化安^[11]进行了煤液化残渣的湿法气流床气化应用研究,认为神华煤液化残渣在无添加剂时无法直接制备出高配

比、高稳定性及高流动性能料浆,加入添加剂后,可制备出极限料浆配比为 76%。

笔者以神华煤直接液化残渣及其脱灰残渣为研究对象,考察了气化温度、气化剂中水蒸气含量、油渣中残留催化剂对油渣气化反应性的影响,并采用混合反应模型求取动力学参数,获得全面的油渣水蒸气气化特性及动力学参数,以期油渣的高效气化利用奠定基础,促进煤炭直接液化产业的发展。

1 试 验

1.1 试验样品

试验样品为神华煤直接液化残渣,采用有机溶剂对油渣进行溶解脱灰制备脱灰油渣。将油渣及脱灰油渣在氮气气氛下 900 ℃,恒温 1 h 热解,制备油渣半焦及脱灰油渣半焦。

油渣、脱灰油渣、油渣半焦及脱灰油渣半焦的性质分析见表 1~3,油渣半焦和脱灰油渣半焦孔径分布如图 1 所示。

表 1 油渣、脱灰油渣、油渣半焦及脱灰油渣半焦工业分析、元素分析及发热量

Table 1 Proximate,ultimate analysis and calorific value of residue,deashing residue,residue semi-coke and deashing residue semi-coke

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{gr,ad}/$ (MJ·kg ⁻¹)	焦渣特 性 CRC
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	O_{ad}	$S_{t,ad}$		
油渣	0.30	15.23	35.01	49.46	78.55	4.21	0.92	—	1.83	31.92	—
脱灰油渣	0.04	0.10	55.81	44.15	90.40	5.43	1.26	2.75	0.16	—	—
油渣半焦	1.29	19.32	3.88	75.51	79.12	1.31	0.34	—	2.29	27.63	2
脱灰油渣半焦	0.15	0.09	1.55	98.21	97.76	0.79	0.93	0.11	0.17	34.16	2

表 2 油渣灰熔融性及灰成分分析

Table 2 Ash melting property and ash composition analysis of residue

灰熔融性/℃(弱还原)				灰成分/%											
DT	ST	HT	FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	
1 120	1 130	1 130	1 130	21.31	9.23	29.41	0.71	17.41	1.25	0.23	1.54	0.30	15.68	0.03	

表 3 油渣组成及其他性质分析

Table 3 Analysis on composition and other properties of residue

组成/%				软化点/ ℃	密度/ (kg·m ⁻³)	正己烷不溶 物含量/%	四氢呋喃不 溶物含量/%
重质油	沥青烯+前沥青烯	未反应煤	灰+催化剂				
22.45	29.12	32.77	15.66	182.5	1 490	77.55	48.43

1.2 试验装置及流程

热重试验所用仪器为德国耐驰公司生产的 409PG 型热综合分析仪。试验开始前,关闭仪器进
44

出口阀门,准确称量并保存样品质量。依次打开仪器出口阀门、保护气氩气阀门及吹扫气氮气阀门。将氩气和氮气的流量调至一定值,吹扫 30 min 后,

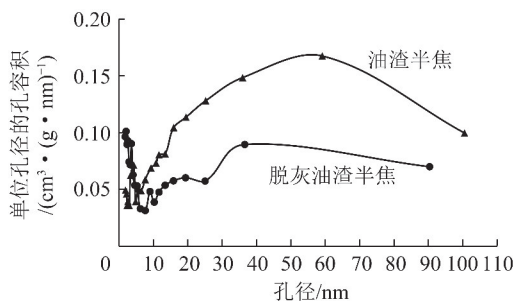


图1 油渣半焦和脱灰油渣半焦孔径分布

Fig. 1 Pore size distribution of residue semi-coke and deashing residue semi-coke

将氮气流量调至试验值。升温速率设为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 启动升温程序, 打开水蒸气加热系统, 样品温度达到设定值后, 根据所需水蒸气量, 通过质量流量计设定进水流量, 并打开进水阀门。氮气携带水蒸气进入反应室, 与油渣半焦开始气化反应, 由计算机自动记录反应时间和样品质量的变化。

1.3 试验条件及数据处理方法

常压, 温度为 $1\ 223$ 、 $1\ 273$ 、 $1\ 323\text{ K}$, 气化剂为水蒸气, 配比为 30% 、 60% 、 90% 的 H_2O , 其余为 N_2 。

1) 固定碳转化率

固定碳转化率 x 表示为

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_e} \quad (1)$$

式中, m_0 为反应开始时油渣半焦样品质量, mg ; m_t 为反应进行 t 时刻时样品质量, mg ; m_e 为反应结束 (失重结束曲线走平) 时样品质量, mg 。

2) 气化反应速率

气化反应速率 r 表示为

$$r = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

式中, t 为反应时间, min 。

3) 反应性指数

反应性指数 R' 由日本学者 Takarada 等^[12] 提出, 用来表征煤焦气化时的反应性, 其定义为

$$R' = \frac{2}{\tau_{0.5}} \quad (3)$$

其中, $\tau_{0.5}$ 为固定碳转化率达到 50% 时所需时间。 R' 越大, 煤焦的反应性越好。

2 结果与讨论

2.1 气化温度对油渣反应性的影响

在水蒸气配比 30% 、 60% 、 90% 下, 分别考察了 $1\ 223$ 、 $1\ 273$ 、 $1\ 323\text{ K}$ 三个气化温度对油渣气化

反应性的影响。研究发现在 3 种不同水蒸气配比下, 温度对油渣气化反应性的影响规律类似, 此处仅列出 60% 水蒸气配比下温度对油渣气化反应性的影响。

2.1.1 温度对油渣气化碳转化率的影响

60% 水蒸气下温度对油渣半焦气化碳转化率的影响如图 2 所示。可知, 在相同的水蒸气配比下, 升高气化反应温度, 油渣半焦的碳转化率提高, 气化反应性增强。这是由于油渣半焦中的有机质碳与水蒸气的气化反应是吸热反应, 升高气化反应温度, 有利于反应向正向进行。增加气化温度, 即增加了水蒸气分子的运动速率, 进而增加了水蒸气分子与油渣半焦中碳分子的碰撞频率, 促进了气化反应的进行; 且反应温度越高, 外界提供的能量越大, 油渣半焦中 $\text{C}-\text{C}$ 键越容易断裂, 气化反应越容易进行。

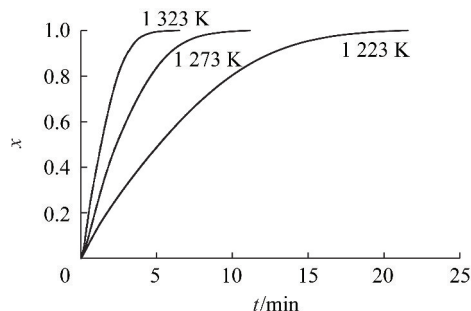


图2 60%水蒸气下温度对油渣半焦气化碳转化率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on carbon conversion of residue semi-coke gasification with 60% water vapor

2.1.2 温度对油渣气化反应速率的影响

60% 水蒸气下温度对油渣半焦气化反应速率的影响如图 3 所示。可知, 油渣半焦与一定配比的水蒸气进行气化反应, 不同温度下的反应速率均呈先增加后减少的山峰状变化, 且气化温度越高, 气化反应速率曲线的峰值越大, 气化反应所需时间越短。

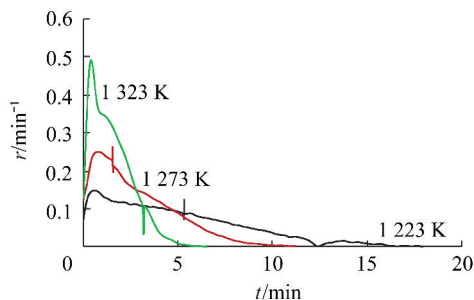


图3 60%水蒸气下温度对油渣半焦气化反应速率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on reaction rate of residue semi-coke gasification with 60% water vapor

2.2 水蒸气比对油渣反应性的影响

在气化温度 1 223、1 273、1 323 K 下,分别考察了水蒸气配比 30%、60%、90% 对油渣气化反应性的影响。研究发现不同气化温度下,水蒸气比对油渣气化反应性的影响规律类似,此处仅列出 1 273 K 下水蒸气比对油渣气化反应性的影响。

2.2.1 水蒸气比对油渣气化碳转化率的影响

1 273 K 下水蒸气比对油渣半焦气化碳转化率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,在固定的气化温度下,增加气化剂中水蒸气配比,油渣半焦的固定碳转化率提高,气化反应性增强。这是由于增加水蒸气配比,单位体积中水蒸气的分子数量增加,即增加了水蒸气分子与油渣半焦中固定碳分子的碰撞机会,因此增加了油渣半焦中固定碳的反应速率。

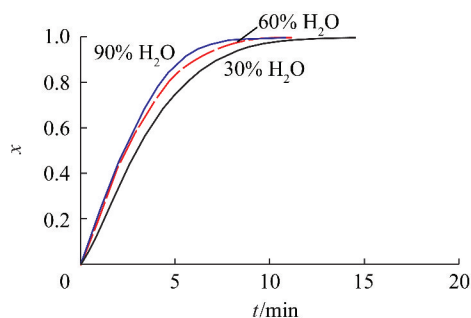


图 4 1 273 K 下水蒸气比对油渣半焦气化碳转化率的影响

Fig. 4 Effect of water vapor ratio on carbon conversion of residue semi-coke gasification at 1 273 K

2.2.2 水蒸气比对油渣气化反应速率的影响

1 273 K 下水蒸气比对油渣半焦气化反应速率的影响如图 5 所示。由图 5 可知,在同一气化温度下,油渣半焦与不同配比水蒸气进行气化反应的反应速率均由低到高再降低,呈山峰状变化。且随着水蒸气配比的增加,气化反应速率的峰值越大,完成气化反应所需时间越短。

2.3 油渣中残留催化剂对油渣反应性的影响

在 1 273 K 下,考察了脱灰油渣半焦与 60% 水蒸气的气化反应性,并与相同条件下油渣半焦的气化反应性进行对比,以此考察油渣中残留催化剂对油渣气化反应性的影响。

2.3.1 残留催化剂对油渣气化碳转化率的影响

催化剂对油渣半焦气化碳转化率的影响如图 6 所示。可知,相同气化条件下,反应时间相同时,油渣半焦的固定碳转化率大于脱灰油渣半焦,油渣半焦达到最大转化率的时间少于脱灰油渣半焦。说明

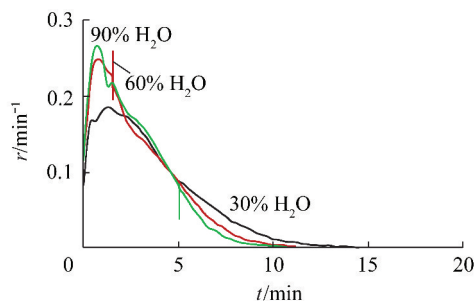


图 5 1 273 K 下水蒸气比对油渣半焦气化反应速率的影响

Fig. 5 Effect of water vapor ratio on reaction rate of residue semi-coke gasification at 1 273 K

油渣半焦与水蒸气的气化反应性强于脱灰油渣半焦。这与赵丽红等^[13]研究催化剂对煤直接液化残渣气化反应性的影响时,得出的脱灰残渣焦添加铁系催化剂后,水蒸气气化反应性增强的结论一致。

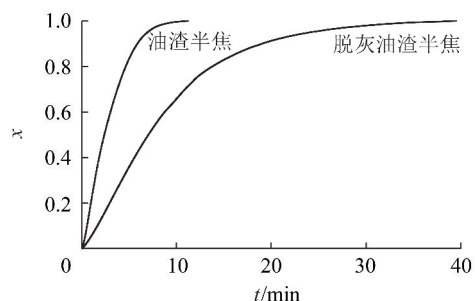


图 6 催化剂对油渣半焦气化碳转化率的影响

Fig. 6 Effect of catalyst on carbon conversion of residue semi-coke gasification

2.3.2 残留催化剂对油渣气化反应速率的影响

催化剂对油渣半焦气化反应速率的影响如图 7 所示。可知,油渣半焦和脱灰油渣半焦与 60% 水蒸气气化反应的反应速率均呈现先增加后减少的山峰状变化趋势,而且油渣半焦气化反应速率的峰值远大于脱灰油渣半焦的峰值,油渣半焦气化反应时间比脱灰油渣半焦气化反应时间明显缩短。说明油渣半焦与水蒸气的气化反应性强于脱灰油渣半焦,分析原因认为,油渣中残留催化剂及油渣中灰分对油渣的水蒸气气化反应起到了显著的催化作用,提高了油渣的气化反应性^[14]。另外,从油渣半焦和脱灰油渣半焦孔径分布可知,油渣半焦的中孔显著多于脱灰油渣半焦,即油渣半焦的比表面积大于脱灰油渣半焦,因此油渣半焦有更高的气化反应性。

2.4 反应性指数 R'

利用式(3)处理数据,求得油渣半焦及脱灰油

渣半焦在不同温度、不同水蒸气配比下的反应性指数,见表 5。由表 5 可知,不同气化剂配比下,升高气化温度,油渣半焦的反应性指数均增大。不同气化温度下,增加气化剂中水蒸气含量,油渣半焦的反应性指数均增大,说明升高温度或增加气化剂中水蒸气含量,油渣半焦的反应性提高,这与以固定碳转化率和反应速率所体现的油渣半焦反应性随气化温度及气化剂中水蒸气含量的变化规律一致。脱灰油渣半焦的反应性指数明显低于相同条件下油渣半焦的反应性指数,后者约为前者的 3 倍,说明相同条件下油渣半焦的反应性强于脱灰油渣半焦。

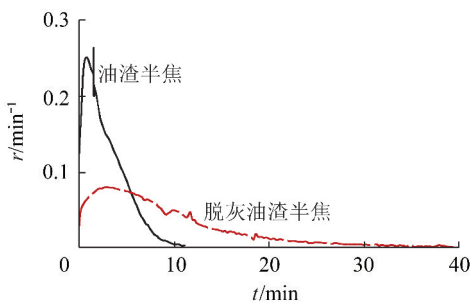


图 7 催化剂对油渣半焦气化反应速率的影响

Fig. 7 Effect of catalyst on reaction rate of residue semi-coke gasification

表 5 油渣半焦及脱灰油渣半焦不同气化条件下反应性指数 R'

Table 5 Reactivity index R' of residue semi-coke and deashing residue semi-coke under different gasification conditions

样品	气化剂配比	反应性指数 R'		
		1 223 K	1 273 K	1 323 K
油渣半焦	30% H_2O +70% N_2	0.35	0.68	1.35
	60% H_2O +40% N_2	0.39	0.85	1.48
	90% H_2O +10% N_2	0.53	0.88	1.61
脱灰油渣半焦	60% H_2O +40% N_2	—	0.28	—

3 油渣与水蒸气气化动力学

3.1 动力学模型

煤焦气化反应是典型的气固多相反应,针对煤炭气化,前人已创建了多种动力学模型。本文选用混合反应模型求取动力学参数,表达式为

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^n \tag{4}$$

式中, k 为反应速率常数; n 为反应级数。

其他条件固定时,反应速率常数 k 是反应温度 T 的函数,遵循阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程^[15],即

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{5}$$

其中, k_0 为频率因子,其单位与反应速率常数相同,决定于反应物系的本质; E_a 为活化能,J/mol; R 为通用气体常数 $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。利用混合反应模型求解动力学参数的具体计算方法见文献[16]。

3.2 动力学参数

利用式(5)对数据拟合,得到不同水蒸气配比下油渣半焦气化反应的阿累尼乌斯图(图 8)。

油渣半焦与水蒸气气化反应动力学参数见表 6。可知,不同水蒸气配比下,油渣半焦的反应速率常数 k 均随温度的升高而增加;油渣半焦与水蒸气

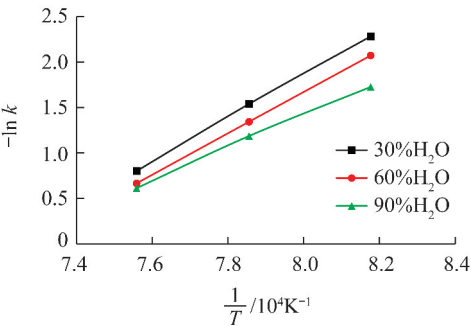


图 8 油渣半焦与不同配比水蒸气气化反应的 Arrhenius 图

Fig. 8 Arrhenius diagram of residue semi-coke gasification with different ratio of water vapor

的反应总级数为 0.635 8 ~ 0.721 7, 活化能为 149.43 ~ 198.85 kJ/mol。从 R^2 可看出混合反应模型对试验数据的拟合度较高。煤焦的活化能越高,对应的频率因子也越大,两者之间存在补偿效应。

4 结 论

1) 升高气化反应温度或增加气化剂中水蒸气的配比,均能提高油渣半焦的气化反应性。

2) 油渣半焦与水蒸气的气化反应性强于脱灰油渣半焦,油渣中残留催化剂及灰分起到了显著的催化作用,提高了油渣的气化反应性,相同条件下油渣半焦的反应性指数约为脱灰油渣半焦的 3 倍。

表 6 油渣半焦与水蒸气气化反应动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of residue semi-coke gasification with water vapor

气化剂配比	气化温度/K	n	k/min^{-1}	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln k_0$	R^2
30% $\text{H}_2\text{O}+70\% \text{N}_2$	1 223	0.635 8	0.102 2	198.85	17.268	0.999 6
	1 273	0.696 1	0.214 7			
	1 323	0.692 3	0.448 6			
60% $\text{H}_2\text{O}+40\% \text{N}_2$	1 223	0.666 2	0.126 1	188.94	16.511	1.000 0
	1 273	0.680 7	0.261 1			
	1 323	0.721 7	0.513 7			
90% $\text{H}_2\text{O}+10\% \text{N}_2$	1 223	0.692 0	0.178 2	149.43	12.958	0.998 4
	1 273	0.718 7	0.305 4			
	1 323	0.709 7	0.541 6			

3) 反应性指数 R' 表示的油渣半焦气化反应性与固定碳转化率和反应速率表示的反应性一致。

4) 利用混合反应模型求得的油渣半焦与水蒸气的反应总级数为 0.635 8 ~ 0.721 7, 活化能为 149.43 ~ 198.85 kJ/mol。

参考文献 (References):

- [1] 史士东. 煤加氢液化工程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1-4.
- [2] 李德飞, 吴辉军, 顾菁. 煤液化残渣利用的研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 137-138.
LI Defei, WU Huijun, GU Jing. Research progress in applications of coal liquefaction residues[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6): 137-138.
- [3] 甄玉静, 李瑞丽, 程俊峰, 等. 神华煤液化残渣性质的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2014(8): 12-16.
ZHEN Yujing, LI Ruiying, CHENG Junfeng, et al. Study on the properties of Shenhua coal liquefaction residue[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2014(8): 12-16.
- [4] 张瑞, 李峰, 石磊, 等. 煤制油加氢残渣的综合利用研究[J]. 化学工程师, 2015(2): 33-35.
ZHANG Rui, LI Feng, SHI Lei, et al. Research development and applications of coal-to-liquids residual[J]. Chemical Engineer, 2015(2): 33-35.
- [5] 肖伟. 煤直接液化残渣气化利用研究现状及展望[J]. 煤, 2013, 22(9): 29-30.
XIAO Wei. Research status and prospect of coal direct liquefaction residue gasification[J]. Coal, 2013, 22(9): 29-30.
- [6] 张海永, 王奕唯, 苏慧, 等. 褐煤与煤直接液化残渣共气化研究[J]. 广东化工, 2016, 43(1): 6-7.
ZHANG Haiyong, WANG Yiwei, SU Hui, et al. Co-gasification of lignite and coal direct liquefaction residue[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(1): 6-7.
- [7] 楚希杰, 赵丽红. 神华煤及其液化残渣水蒸气气化动力学研究

[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(10): 125-128.

CHU Xijie, ZHAO Lihong. Research on steam gasification dynamics of Shenhua coal and coal liquefaction residue[J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(10): 125-128.

- [8] 楚希杰, 李文, 白宗庆, 等. 神华煤直接液化残渣水蒸气和 CO_2 气化反应性研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 1-5.
CHU Xijie, LI Wen, BAI Zongqing, et al. Gasification reactivity of Shenhua direct liquefaction residue with steam and CO_2 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(1): 1-5.
- [9] 刘朋飞, 张永奇, 房倚天. 神华煤直接液化残渣萃取残渣焦气化动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(11): 1281-1288.
LIU Pengfei, ZHANG Yongqi, FANG Yitian. Gasification kinetics of extraction residue char from Shenhua direct liquefaction residue [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(11): 1281-1288.
- [10] 段林娥. 液化残渣在 CO_2 气氛下热转化特性热重研究[D]. 西安: 西北大学, 2015: 70-71.
- [11] 郑化安. 煤液化残渣的湿法气流床气化应用研究[D]. 西安: 西北大学, 2010: 48-49.
- [12] TAKARADA T, TAMAI U, TOMITA A. Reactivities of 34 coals under steam gasification[J]. Fuel, 1985, 64: 1438-1442.
- [13] 赵丽红, 楚希杰. 催化剂对煤直接液化残渣气化反应性的影响[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(9): 125-128.
ZHAO Lihong, CHU Xijie. Catalyst affected to residue gasification reactivity of direct coal liquefaction[J]. Coal Science and Technology, 2011, 39(9): 125-128.
- [14] 刘华. 提高煤直接液化催化剂活性的研究进展及展望[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4): 105-111.
LIU Hua. Improvement of catalysts activity for direct coal liquefaction[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 105-111.
- [15] 陈甘棠. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 13-14.
- [16] 徐春霞. 煤焦与水蒸气及 CO_2 共气化实验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2008: 49-51.