

高超,马凤云,马空军,等. 热解气氛对煤催化热解焦油品质的影响 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(8): 1956–1962. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2014.1520

Gao Chao, Ma Fengyun, Ma Kongjun, et al. Effect of pyrolysis gas on the tar quality from coal catalytic pyrolysis [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8): 1956–1962. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2014.1520

热解气氛对煤催化热解焦油品质的影响

高超¹, 马凤云¹, 马空军², 黄黎明¹, 钟梅¹

(1. 新疆大学 煤炭洁净转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆大学 清洁能源材料与技术教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 为考察不同热解气氛对煤热解产物分布及焦油品质的影响, 在固定床反应器内, 以粒径范围为 0.2 ~ 0.5 mm 的和什托洛盖煤为研究对象, 依次考察了热解温度、热解气氛和模拟热解气 (SPG, $N_2 + H_2 + CH_4 + CO + CO_2$) 经过不同填装催化剂后对煤热解产物分布及焦油组成的影响。实验结果表明: N_2 气氛下, 煤在 550 ~ 750 °C 范围内进行热解时, 在 600 °C 热解时的焦油产率最大, 为 15.0%, 是格金理论焦油产率的 83.3%; 在考察各热解气组分及模拟热解气对煤热解特性的影响时, 发现以模拟热解气为热解气氛时, 焦油中轻质焦油质量分数 (沸程 < 360 °C) 为 63.2%, 比在 N_2 气氛下提高 6.6%; 当煤在通过各种催化剂层后的模拟热解气氛中热解时, 获得的焦油产率均下降, 但焦油中轻质焦油质量分数显著提高。其中, 当模拟热解气通过 Ni, Mo 质量比为 1:1 的 4% Ni–4% Mo/HZSM–5 催化剂时, 煤热解焦油中轻质焦油质量分数为 68.6%, 这比无催化剂条件下煤在模拟热解气氛以及 N_2 气氛中获得的轻质焦油质量分数分别提高 8.5% 和 15.6%。

关键词: 煤; 热解气氛; 催化热解; 焦油品质

中图分类号: TQ530

文献标志码: A

文章编号: 0253–9993(2015)08–1956–07

Effect of pyrolysis gas on the tar quality from coal catalytic pyrolysis

GAO Chao¹, MA Feng-yun¹, MA Kong-jun², HUANG Li-ming¹, ZHONG Mei¹

(1. Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Key Laboratory of Material and Technology for Clean Energy, Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: In order to study the effect of pyrolysis gas on the product distribution and the tar quality from coal catalytic pyrolysis, the pyrolysis of Heshentuoluogai coal, having a particle size range of 0.2–0.5 mm was conducted in a fixed bed reactor at varied pyrolysis conditions. The effect of pyrolysis temperature on the performance of coal pyrolysis was investigated in a N_2 atmosphere. The highest tar yield of 15.03%, which is about 83.3% of the theoretical value confirmed by Gray–King assay, was obtained as the coal was pyrolyzed at 600 °C in the investigated temperature range of 550–750 °C. When coal was pyrolyzed at 600 °C in simulating pyrolysis gas (SPG), the fraction of light tar in it reached 63.2%, about 6.6% higher than that in N_2 atmosphere. Any kind of catalysts that separately placed above coal layer showed a negative effect on tar yield but led to an improvement in the fraction of light tar. Especially for 4% Ni–4% Mo/HZSM–5 catalyst, light tar fraction reached to 68.6%, 15.6% and 8.5% higher than the values obtained from coal pyrolysis in the N_2 and SPG atmosphere at the absence of catalyst.

Key words: coal; pyrolysis atmosphere; catalytic pyrolysis; tar quality

收稿日期: 2014–11–13 责任编辑: 张晓宁

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2014211B007)

作者简介: 高超(1988—), 男, 山东德州人, 硕士研究生。E-mail: shuangwaiwai11@126.com。通讯作者: 钟梅(1981—), 女, 副教授, 博士。E-mail: zhongmei0504@126.com

煤热解是一种利用煤自身组成与结构特征生产替代紧缺油气资源的温和转化过程,也是利用煤本身结构联产芳香烃化学品的最经济可能的方法,其中焦油是很多稠环、杂环化合物的主要来源,具有广泛的用途和应用前景。国内外学者对影响热解焦油产率的因素开展了诸多研究^[1-4]。廖洪强等^[1]认为提高氢气分压与慢速加热能够增加焦油产率,提高焦油品质。当 H_2 分压相同时,焦炉气与合成气气氛下煤热解转化率及焦油产率较纯 H_2 气氛下高,说明各气体组分存在协同效应;李保庆^[2]采用固定床反应器对灵武不粘结煤进行加氢热解反应。结果表明,与惰性气氛下热解相比,温度 873 K 和压力 3 MPa 下的加氢热解焦油收率提高 2 倍;Liu 等^[3]采用 NiO/MgO 催化剂在 $CH_4:CO_2=1:1$ 气氛下的常压固定床中,对中国 4 种煤进行了热解实验,发现焦油产率分别是 H_2 和 N_2 气氛下的 1.6 和 1.8 倍;Beatriz 等^[4]采用固定床反应器研究了反应压力为 3 MPa 时,在 H_2/CO 气氛中对南非煤的热解实验,发现相比 N_2 气氛,焦油产率和气体产率分别增加了 200% 和 25%。

然而对影响热解焦油品质的因素报道较少^[5-8]。Graff 等^[5]研究了 Illinois No. 6 煤分别在 N_2 和 H_2 气氛下的快速热解性能,结果表明 H_2 气氛下的 BTX 收率是 N_2 气氛下的 4.6 倍;李文等^[6]进行以 MoS_2 为催化剂在固定床反应器中对寻甸褐煤的多段加氢热解实验,结果表明, H_2 压力为 3 MPa 时,相比于一段加氢热解,焦油中苯类、酚类和萘类分别增加了 42%,

37.8% 和 115.4%。Liu Haibo 等^[7]研究了 Ni 基催化剂通过添加助剂对 C—C 和 C—H 键的断裂情况,发现 Fe—Ni 复配是有较好的效果。Han Jiangze 等^[8]以半焦为催化剂载体,负载不同金属,在双段反应器上进行热解焦油的提质实验,结果表明,Ni/半焦为催化剂时,轻质焦油产率达到 17.2%。综上所述,提高煤焦油品质往往采用纯氢气体或者高压环境,反应条件苛刻,且主要着眼于焦油中某些组分的变化(如 BTX)。本文着眼于常压温和反应条件,利用煤热解过程中自身产生的热解气(CH_4, H_2, CO 和 CO_2) 替代通常使用的纯组分,作为煤热解的反应气氛,同时结合催化剂对热解气的催化活化(Ni 基催化剂能促进 H_2 和 CH_4 的脱氢,Mo 基同时能实现 CH_4 的芳构化),研究这些因素对煤热解焦油的产率和品质的影响。

1 实 验

1.1 煤 样

煤样取自于新疆和什托洛盖煤田。将其破碎、筛分,粒径范围为 0.2~0.5 mm,于 110 °C 下干燥 3 h,冷却至室温后保存于干燥器中待用。按照 GB/T 212—2001,采用元素分析仪(Thermo Flash EA-1112, Thermo Fingnigan Corporation)分别测定煤样结果见表 1。由表 1 可知,煤样具有高挥发分的特点, H/C 较高,达 0.98,说明该煤较年轻,属于长焰煤,其格金焦油产率为 18.0%。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses for coal sample

工业分析/%				元素分析/%					H/C	O/C
M_{ad}	A_d	V_d	FC_d	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}		
5.2	15.1	45.4	39.4	77.1	6.3	15.1	1.2	0.3	0.98	0.15

1.2 催化剂制备

分别以 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 为原料,采用等体积浸渍法制备 Ni, Mo 质量分数均为 8% 的 Ni/HZSM-5 和 Mo/HZSM-5(记为 8% Ni/HZSM-5, 8% Mo/HZSM-5); Ni 以及 Mo 质量比为 1:1 的 Mo-Ni/HZSM-5(4% Mo-4% Ni/HZSM-5) 催化剂。条形载体 HZSM-5(Si/Al=38) 购于南开大学,其 BET 比表面积为 309.6 m^2/g ,微孔体积为 0.272 2 cm^3/g 。

以制备 8% 的 Ni/HZSM-5 为例说明催化剂的制备方法:将 Si/Al 比为 38 的 HZSM-5 载体研磨、破碎和过筛,得到粒径为 30~60 目大小的载体,置于

马弗炉中,于 550 °C 焙烧。称取一定量的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 加入坩埚,加入去离子水,待全部溶解后,在坩埚中加入定量的 HZSM-5,浸渍 24 h,然后在 110 °C 烘干,500 °C 下焙烧即制得催化剂。

1.3 催化剂表征

催化剂晶相结构采用 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪(日本)分析, Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=1.54056 \times 10^{-10} m$), Ni 滤波,扫描速度 $8^\circ/min$,石墨单色管,管电压和管电流分别为 40 kV 和 100 mA,步长 0.01° ,扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$,闪烁计数器记录强度。

催化剂的酸性测试采用化学自动吸附仪进行测量(chem-BET pulsar TPR/TPD, Quantachrome)。实验

条件为:在 U 形石英玻璃管内放置 0.05 g 原料,在 He 气氛下以 5 °C/min 升温至 110 °C 保持 1 h,脱去催化剂中的水分。然后降温至 90 °C,转换气体为 NH₃并保持 1 h。在同样温度下更换气体为 He 保持 2 h,最后以 5 °C/min 的升温速率升温至 800 °C。整个测试过程解吸的 NH₃ 采用在线质谱检测(Proline, AMETECH)。

1.4 实验装置与实验方法

煤热解在固定床反应器中进行,实验装置如图 1 所示。实验装置主要由供气系统、气体预热段、固定床热解反应管、电加热炉、焦油收集和气体采集分析系统等部分组成。固定床反应器采用 316 不锈钢材质,总长度 300 mm,内径 20 mm。热解反应器前装有一气体预热器(内径 20 mm,长 150 mm)。反应器内温度由 K 型热电偶监测,整个系统所用的热量由电加热炉(6 kW)提供。

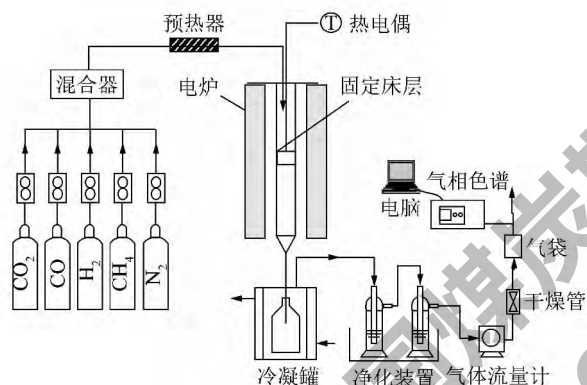


图 1 实验室规模固定床热解实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the lab-scale fixed bed pyrolyzer

以 N₂ 作为煤热解的气氛或作为以 CH₄, H₂, CO, CO₂ 气体混合气为热解气氛时的平衡气,总流速为 200 mL/min。实验时,称取 20 g 煤样放入热解反应管中,通入预混合的热解气 20 min,以 10 °C/min 升温速率升至预设温度并保持 30 min。热解气相产物经冷阱(-20 °C)冷凝液体,不可凝气体通过圆筒过滤套除尘、饱和 NaHCO₃ 吸收 H₂S、湿式气体流量计记录体积、无水硅胶除湿后用气袋全部收集,并用气相色谱(GC-4000A)分析气体组成。实验结束后,用脱脂棉擦净冷凝管壁附着的液体,并与冷凝罐中产物一同称量,计算油水产率。用丙酮浸泡洗涤脱脂棉,将该溶液与冷凝罐中液体混合,经无水硫酸镁除水、旋转蒸发回收丙酮后,在室温下放置 12 h,称量、计算焦油产率,并于 2~4 °C 贮存焦油样品,留待分析其品质。热解生成的半焦收集、称量,计算产率,保存于干燥器中,待用。另外开展一组实验,依据 ASTM D 95—83 方法分离油水,计算水产率。每组实验均重

复 3 次,以确保实验数据的可靠性。

按原煤在 N₂ 气氛中 600 °C 下热解产生的热解气(除 C₂~C₄)组成添加体积分数为 10% 的 N₂ 平衡气配置为模拟热解气(SPG),进而考察该模拟热解气及其经催化剂反应后对煤的热解性能。在考察后者时,所用催化剂置于煤层上方,在中间并放置约 3 mm 厚的石英棉进行隔离,催化剂的使用量为 5 g(m_a : $m_{\text{coal}} = 2\%$, m_a 为活性组分质量)。催化剂在使用前,均在 750 °C,100 mL/min 70% N₂ + 30% H₂ 气氛下还原 3 h。

1.5 分析方法

经气袋收集后的热解气体组成采用 GC-4000A 型气相色谱仪分析(北京东西电子)检测、分析。该色谱配有热导池(TCD)和火焰离子(FID)双通道检测器。通道 1 检测 H₂, N₂, CO 和 CO₂ 等气体,通道 2 检测 CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ 和 C₄H₁₀ 等气体。

焦油样品的模拟蒸馏实验在 Agilent 公司生产的 7890A 气相色谱仪上完成,实验过程依据 ASTM-D2887-01a 标准进行。半焦、焦油和水的产率均以煤样的干基作为基准计算。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

图 2 为 HZSM-5 分子筛和 8% Ni/HZSM-5、8% Mo/HZSM-5 及 4% Mo-4% Ni/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图。可以看出, HZSM-5 载体负载金属并经焙烧后,仍保留了其典型的 XRD 衍射峰,表明其晶型未受到明显破坏。HZSM-5 分子筛负载 8% Ni 后,其 XRD 衍射谱图中在 37.29°, 43.27° 及 62.98° 处出现较为明显的 NiO 衍射峰,表明 HZSM-5 分子筛表面堆积一定量的 NiO。相比较而言, HZSM-5 分子筛负载 8% Mo 后,在谱图中没有可观察到的新衍射峰形成,表明催化剂经焙烧后, Mo 物种充分地分散在 HZSM-5 分子筛表面和孔道中^[8]。有研究表明, Mo/HZSM-5 催化剂在焙烧过程中, MoO₃ 物种会发生软化、迁移,与 HZSM-5 分子筛孔道中的 B 酸作用而得到充分分散^[14];而 NiO 物种进入分子筛孔道与 B 酸发生交换(作用)所需要的制备条件相对苛刻。在浸渍的 4% Mo-4% Ni/HZSM-5 催化剂中,同样没出现新的 Ni 和 Mo 氧化物的衍射峰,说明其氧化物均以低聚态的形式分散在分子筛的孔道或外表面上。

2.1.2 NH₃-TPD 表征

图 3 为 HZSM-5 分子筛、8% Ni/HZSM-5、8% Mo/HZSM-5 和 4% Mo-4% Ni/HZSM-5 的 NH₃-

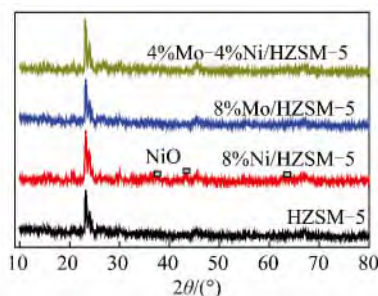


图2 HZSM-5 和负载 Ni 或 Mo 和 Mo-Ni 后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of HZSM-5 and prepared catalysts TPD 图。可知,载体 HZSM-5 中出现 2 个 NH_3 脱附峰,分别位于 190 °C 和 405 °C,其中低温脱附峰和高温脱附峰分别代表弱酸峰和强酸峰。负载金属后的 8% Ni/HZSM-5, 8% Mo/HZSM-5 和 4% Mo-4% Ni/HZSM-5 催化剂,弱酸峰的位置基本不变,峰面积增大,说明相对于载体其弱酸中心的酸强度不变,酸性中心数目增多;3 种催化剂的强酸峰均向低温区移动,峰面积增大,而他们之间的强酸峰位置无明显差异,说明 3 种催化剂的强酸中心酸强度有所降低,但酸性中心数目增多,尤其 4% Mo-4% Ni/HZSM-5 催化剂增加最多。

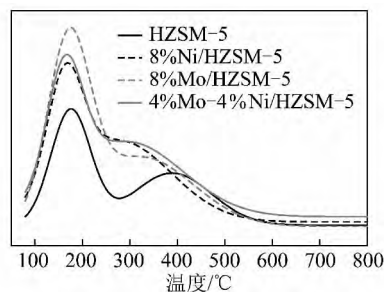
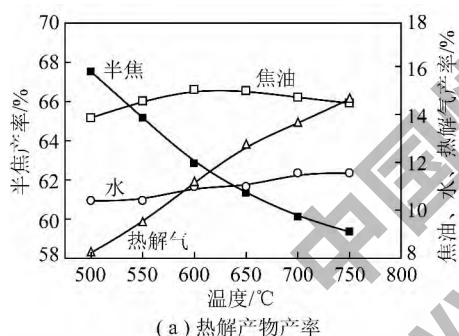
图3 HZSM-5 载体及制备催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of HZSM-5 and prepared catalysts

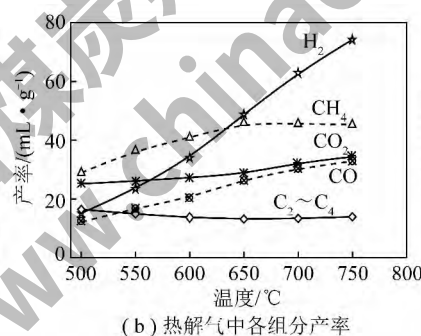
2.2 和什托洛盖煤的热解性能及焦油品质

2.2.1 热解反应温度

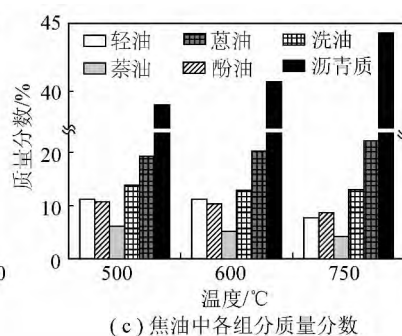
由图 4(a) 可知,当温度从 500 °C 升高至 750 °C,半焦产率从 67.5% 下降至 59.3%,水和热解气产率分别从 10.4% 和 8.2% 增至 11.6% 和 14.6%;焦油产率先增加后减小,在 600 °C 达到最大值 15.0%,为格金理论焦油产率的 83.3%。热解温度升高有利于煤中挥发分的逸出,但当温度过高时会加剧焦油组分发生二次裂解生成小分子气体,故当热解温度超过 600 °C 时,焦油产率开始下降,而热解气产率增加。



(a) 热解产物产率



(b) 热解气中各组分产率



(c) 焦油中各组分质量分数

图4 N_2 气氛中,温度与煤热解性能的关系Fig. 4 Performance of coal pyrolysis under different temperatures with N_2

图 4(b) 为 N_2 气氛下气体产物中各组分产率随温度的变化趋势。可以看出,热解温度由 500 °C 升至 650 °C 时, CH_4 产率由 28.9 mL/g 增至 45.8 mL/g,随后 CH_4 产率基本不变,可能是由于对 CH_4 产率有贡献的煤和焦油中芳香环上烷基侧链已基本脱除。 H_2 产率从 12.4 mL/g 增加至 42.1 mL/g,说明高温有利于脂肪族碳氢化合物及焦油的裂解、芳香环的缩合与烃类的环化,进而增加 H_2 的产量^[1]。 CO_2 和 CO 分别由 25.3 mL/g 和 12.2 mL/g 增加到 34.5 mL/g 和 32.5 mL/g。 CO 主要来源于煤中羰基(400 °C)和含氧杂环(>500 °C)的裂解、Boudouard 反应(>650 °C)及 OH 脱 H(>700 °C)等,故随温度升高,CO 含量由 12.2

mL/g 增加到 32.5 mL/g。 CO_2 则由羧基分解产生。

图 4(c) 为 N_2 气氛下温度对焦油中各组分质量分数变化的影响。可知,750 °C 时的沥青质质量分数比 500 °C 时的增加了 13.6%,温度升高焦油中沥青质(沸程 > 360 °C,即重质焦油)质量分数增加,该趋势与文献[12]结论一致;轻质焦油(沸程 < 360 °C)中洗油和蒽油质量分数变化不大,而轻油(沸程 < 170 °C)、酚油和萘油的质量分数明显减少,较 500 °C 时的分别降低了 31.8%, 19.4% 和 31.5%。说明高温促进了焦油中的轻油、酚油和萘油发生二次裂解。

综上,600 °C 时焦油产率最大为 15.0%,且温度

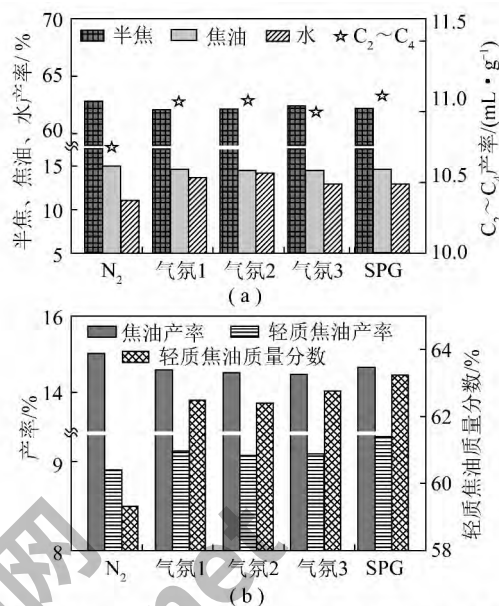
升高,焦油发生二次裂解程度加剧,致使焦油中重质组分质量分数增大,故认为 600 °C 是最适合的热解温度,以下实验均在该温度下开展。

2.2.2 热解气氛

由 4(b) 可知,600 °C 时热解气的主要组成为 25% H_2 , 30% CH_4 , 15% CO 和 20% CO_2 , 达到热解气总体积的 90%, 再添加 10% N_2 , 定义该混合气体为模拟热解气(即 SPG), 考察模拟热解气气氛对煤热解的影响, 总流量为 200 mL/min。

以 N_2 为平衡气, 图 5 为添加不同组分气体对煤热解产物分配规律及焦油品质的影响。由图 5(a) 可知, 与 N_2 气氛相比, 各气氛对焦油和半焦产率影响不大, 仅略微降低, 水产率和气体中 $C_2 \sim C_4$ 的产率增加。 N_2 气氛中引入 H_2 后, H_2 与煤中含氧官能团结合生成水, 导致水产率由 11.0% 升高至 13.6%, 增加了 24%; $C_2 \sim C_4$ 的产率由 10.8 mL/g 升高至 11.1 mL/g, 增加了 2.9%。 $N_2 + H_2 + CH_4$ 为反应气氛时, 各产物的产率与 $N_2 + H_2$ 气氛下相比, 几乎无变化。由图 5(b) 可知, 不同气氛下的焦油产率变化较小, 仅略低于 N_2 气氛下的焦油产率, 但轻质焦油(沸程 < 360 °C) 质量分数(以焦油为基准, 下同) 提高。 N_2 气氛中加入 H_2 后, 轻质焦油质量分数由 59.31% 增至 62.48%, 比 N_2 气氛下提高了 5.3%, 说明 H_2 的加入抑制了煤热解产生的大自由基之间的结合, 促进焦油中轻质焦油含量的增加。继续加入 CH_4 后, 焦油产率和轻质焦油质量分数均变化很小。同样由图 5(a) 可以看出, 加入 CH_4 后半焦和水的产率基本没变化, 说明在 $N_2 + H_2 + CH_4$ 气氛中, 煤在 600 °C 热解时 CH_4 可视为惰性气氛。模拟热解气氛(SPG) 下的轻质焦油质量分数和轻质焦油产率分别比 N_2 气氛下提高了 6.6% 和 4.2%, 为 63.2% 和 9.3%。由此可见, 用模拟热解气代替 N_2 气氛, 焦油产率仅略微降低, 从

15.0% 降至 14.7%, 而轻质焦油产率提高了 4.2%。说明利用模拟热解气气氛代替 N_2 气氛实施煤热解是可行的, 能够改善焦油品质。



气氛1—75% N_2 +25% H_2 ; 气氛2—45% N_2 +25% H_2 +30% CH_4 ; 气氛3—30% N_2 +25% H_2 +30% CH_4 +15% CO

图 5 600 °C 时, 不同气氛下煤热解产物分布及焦油品质
Fig. 5 Yield of pyrolysis product and pyrolysis tar composition varying with atmosphere at 600 °C

不同气氛下获得焦油样品的组成见表 2。可知, 与 N_2 气氛下的焦油相比, 各气氛下焦油中的沥青质量分数均下降, 轻油、酚油和萘油质量分数不同程度增加, 而洗油和蒽油质量分数基本不变。模拟热解气气氛下获得焦油中的轻油质量分数提高最为明显, 由 11.00% 增加到 12.80%, 提高了 16.40%, 这可归因于 3 个方面: ① $\cdot H$ 稳定煤热解产生的自由基, 抑制了自由基之间结合成重质焦油; ② CO 能抑制焦油中酚类物质裂解成气体, 如 CH_4 [13]; ③ CO_2 也对焦油有重整作用 [14]。

表 2 600 °C 时, 不同反应条件下焦油样品的模拟蒸馏分析结果

Table 2 Simulating distillate fractions of tar sample of different conditions at 600 °C

反应条件	质量分数 / %					
	轻油(<170 °C)	酚油(170 ~ 210 °C)	萘油(210 ~ 230 °C)	洗油(230 ~ 280 °C)	蒽油(280 ~ 360 °C)	沥青质(>360 °C)
N_2	11.00	10.35	5.03	12.91	20.02	40.69
$N_2 + H_2$	12.52	12.11	5.57	12.61	19.77	37.52
$N_2 + H_2 + CH_4$	12.60	12.21	5.34	12.21	20.04	37.60
$N_2 + H_2 + CH_4 + CO$	12.75	12.09	5.33	12.20	20.38	37.25
SPG	12.80	12.18	5.47	12.49	20.29	36.77
Ni/SPG	15.85	11.93	6.22	12.24	19.33	34.43
Mo/SPG	13.48	13.85	6.30	12.30	19.06	35.01
Ni - Mo/SPG	14.89	13.35	7.54	12.71	20.10	31.41

2.2.3 催化剂

添加催化剂时,模拟热解气首先通过催化剂层,经催化剂活化后参与煤的热解反应。图6为模拟热解气气氛(SPG)下,煤热解产物分布及焦油组成随不同催化剂的变化趋势。由图6(a)可知,加入催化剂后,焦油产率降低,水产率增加, $C_2 \sim C_4$ 产率有不同程度的增加,对半焦产率影响不大。8%的Ni/HZSM-5和4%Mo-4%Ni/HZSM-5为催化剂时,水产率较模拟热解气气氛下分别提高15.5%和23.2%,达16.0%和15.0%,说明Ni对 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ 及 $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ 等反应有利,使 H_2O 产率增加。

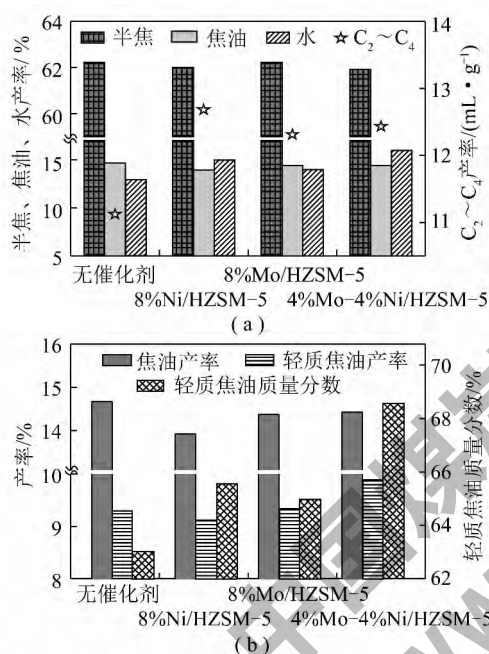


图6 600 °C模拟热解气气氛(SPG)下,催化剂对煤热解产物分配规律及焦油组成的影响

Fig. 6 Yield of pyrolysis product and pyrolysis tar composition varying different catalysts at 600 °C

在Ni/HZSM-5为催化剂时, $C_2 \sim C_4$ 产率最大,为12.7 mL/g,比单独模拟热解气气氛下的提高了14%,而焦油产率减少最为明显,较无催化剂时降低了5%,为13.9% (图6(a)),这可能是由于模拟热解气氛在Ni的催化下易发生甲烷化反应,生成活性 CH_4 ,一方面 CH_4 继续反应,向 $C_2 \sim C_4$ 转化,另一方面 CH_4 在向 $C_2 \sim C_4$ 转化过程中产生 $\cdot CH_3$,其稳定了煤热解产生的大自由基,此外Ni更利于 H_2 的活化,产生 $\cdot H$,促使焦油加氢裂解,故降低焦油产率,轻质焦油质量分数增加(图6(b))。Mo是典型的甲烷芳构化催化剂,经8%Mo/HZSM-5催化后, CH_4 首先被活化形成 CH_x ,然后进入分子筛孔道内聚合和环化产生苯类及其同系物,致使焦油产率较8%Ni/HZSM-5

下的高。而8%Mo/HZSM-5催化下的轻质焦油质量分数小于8%Ni/HZSM-5时,这主要归因于Ni利于 H_2 活化生成 $\cdot H$,而 $\cdot H$ 与重质焦油结合促使了焦油的轻质化。4%Mo-4%Ni/HZSM-5的催化热解效果为最佳,轻质焦油质量分数比无催化剂时提高了8.5%,达68.6%,这归因于该催化剂中一方面由于Ni的存在,利于 CH_4 的生成^[3],而它又具有最多的强酸性活性中心数量(图3),强酸的存在促进甲烷芳构化反应的发生,产生较多的苯类物质^[4]。然而,由于Ni的含量降低,生成 $\cdot H$ 的趋势减弱,抑制了焦油的深度加氢,避免焦油继续转化为气体。因此,煤在4%Mo-4%Ni/HZSM-5的催化热解后,产生较多的轻质焦油,达9.9%,比 N_2 气氛下热解的高11.1%。

3 结 论

(1) 和什托洛盖煤在600 °C、 N_2 气氛中热解,获得的焦油产率最大,为15.0%,达到格金理论焦油产率的83.3%。

(2) 不同气氛下热解时,和 N_2 气氛相比,半焦产率下降,水产率明显增加,焦油产率略微下降,而轻质焦油质量分数显著提高, $C_2 \sim C_4$ 产率也增加。模拟热解气气氛下轻质焦油质量分数为63.2%,比 N_2 气氛下提高6.6%。模拟热解气气氛下获得焦油中的轻油、酚油和萘油质量分数也明显增加,而洗油和蒽油质量分数变化不大。

(3) 煤在首先经过催化剂床层的模拟热解气气氛中热解,相对于直接在模拟热解气中热解,水产率显著增大,热解气中 $C_2 \sim C_4$ 产率不同程度的增加,而焦油产率略微下降,但焦油中轻质焦油质量分数明显提高。8%Ni/HZSM-5催化下,焦油下降最多, $C_2 \sim C_4$ 产率和轻油质量分数最大分别为12.7 mL/g和15.9%。质量比为1:1的4%Mo-4%Ni/HZSM-5作为催化剂时,轻质焦油质量分数最大为68.6%,分别比模拟热解气氛和 N_2 气氛下热解所得轻质焦油质量分数提高8.5%和15.6%;轻质焦油产率为9.9%,分别比模拟热解气氛和 N_2 气氛下热解所得轻质焦油产率提高6.7%和11.1%。

参考文献:

- [1] 廖洪强,孙成功,李保庆,等. 焦炉气气氛下煤加氢热解研究进展[J]. 煤炭转化,2008,20(2):81-86.
- Liao Hongqiang, Sun Chenggong, Li Baoqing, et al. Advances in coal hydrogenation pyrolysis under coke oven gas atmosphere [J]. Coal Conversion, 2008, 20(2):81-86.
- [2] 李保庆. 煤加氢热解研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1):57-

- 61.
- Li Baoqing. The study of coal hydrogenation pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1): 57–61.
- [5] Liu Jiahe, Hu Haoquan. Integrated coal pyrolysis with CO₂ reforming of methane over Ni/MgO catalyst for improving tar yield [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(4): 419–423.
- [6] Beatriz Fidalgo, Daniel van Niekerk. The effect of syngas on tar quality and quantity in pyrolysis of a typical South African inertinite-rich coal [J]. Fuel, 2014, 134(15): 90–96.
- [7] Robert A Graff, Samuel Dobner. Flash hydrogenation of coal. 1. Experimental methods and preliminary results [J]. Fuel, 1976, 55(4): 109–112.
- [8] 李 文, 王 娜, 李宝庆. 煤催化多段加氢热解过程的产物分析 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(2): 246–251.
- Li Wen, Wang Na, Li Baoqing. Analysis of products of the process of coal catalytic hydrogenation pyrolysis [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(3): 246–251.
- [9] Liu Haibo, Chen Tianhu, Zhang Xianlong. Effect of additives on catalytic cracking of biomass gasification tar over a nickel-based catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(4): 409–414.
- [10] Han Jiangze, Wang Xiingdong, Yue Junrong. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 122(1): 98–106.
- [11] 李 斌, 陈会英, 李士杰. 浸渍法制备的 Mo/ZSM25 催化剂中 Mo 的分布状态 [J]. 催化学报, 2005, 26(9): 769–774.
- Li Bin, Chen Huiying, Li Shijie. Distribution of Mo in Mo/ZSM25 catalyst prepared by impregnation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(9): 769–774.
- [12] Xu Y, Liu S, Guo X, et al. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM–5 zeolite catalysts [J]. Catalysis Letters, 1994, 30(1–4): 135–149.
- [13] Jia Y B, Huang J J, Wang Y. Effects of calcium oxide on the cracking of coal tar in the freeboard of a fluidized bed [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(6): 1625–1632.
- [14] 王树东, 郭树才. 神府煤新法干馏焦油的性质及组成的研究 [J]. 燃料化学报, 1995, 23(1): 189–204.
- Wang Shudong, Guo Shucui. Research of properties and composition of the Shenfu coal tar prepared by carbonization [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1): 189–204.
- [15] 廖洪强, 李保庆, 张碧江. 煤—焦炉气共热解特性研究 IV. 甲烷和一氧化碳对热解的影响 [J]. 燃料化学学报, 1998, 26(2): 13–17.
- Liao Hongqiang, Li Baoqing, Zhang Bijiang. Research of co-pyrolysis of coal and coke oven gas IV. Effect of CH₄ and CO on pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998, 26(2): 13–17.
- [16] Zhang X F, Dong L, Zhang J W, et al. Coal pyrolysis in a fluidized bed reactor simulating the process conditions of coal topping in CFB boiler [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 241–250.
- [17] Murzabek Ispolovich Baikenov, Gulzhan Gausilevna Baikenova, Bolat Shaimenovich Sarsembayev, et al. Influence of catalytic systems on process of model object hydrogenation [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1): 88–92.
- [18] Jun Shu, Alain adnot, Bernard P A. Grandjean. Bifunctional behavior of Mo/HZSM–5 catalysts in methane aromatization [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 38: 3860–3867.