

文章编号: 0253-2409(2015)05-0537-09

H₂ 气氛下褐煤快速热解过程中 CH₄ 逸出规律的分析

高松平^{1,2,3}, 王建飞^{2,3}, 赵建涛², 王志青², 房倚天², 黄戒介²

(1. 太原工业学院, 山西 太原 030008;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在带有输送煤样的管式反应器上进行了霍林河褐煤加压快速氢解实验, 分析了 H₂ 对煤/半焦的化学键断裂和对 CH₄ 生成规律的影响。在加压快速氢解条件下, CH₄ 产率随着热解温度升高、压力的增大而增大; 在 50% H₂ 气氛下, 操作压力为 1.0 MPa、温度为 900 °C 时, CH₄ 产率为 8.08%, 达到最大, 较 N₂ 气氛下的提高了 72.5%。H₂ 或 H· 自由基诱发了芳环的开裂、侧链、脂肪链和醚键的断裂, 促进了煤热解。CH₄ 产率的增加主要是由于外部供 H 的结果; 热解温度低于 700 °C 时, H₂ 对煤结构中活性基团的作用促进了煤热解, 导致了 CH₄ 产率的增加; 而热解温度高于 700 °C 后, 煤/半焦加氢气化促进了 CH₄ 产率的增加。

关键词: H₂ 气氛; 加压快速热解; CH₄ 逸出规律; 化学键断裂

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

Analysis of CH₄ evolution in fast pyrolysis of lignite under H₂ atmosphere

GAO Song-ping^{1,2,3}, WANG Jian-fei^{2,3}, ZHAO Jian-tao², WANG Zhi-qing², FANG Yi-tian², HUANG Jie-jie²

(1. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The fast hydrolysis of Huolinhe lignite were carried out under pressure in a tubular reactor with a transporter for coal samples. The effect of H₂ on CH₄ evolution and crack of chemical bonds were analyzed. Under pressure fast hydrolysis conditions, CH₄ yield was higher under H₂ atmosphere than that under N₂ atmosphere, and increased with increasing temperature and pressure. Compared with N₂ atmosphere, the yield of CH₄ increased by 72.5% under 50% H₂ atmosphere at 900 °C and 1.0 MPa. H₂ or H· free radical induced the cracks of aromatic rings, side chains, ether linkages and aliphatic chains in the char, which could promote the coal pyrolysis. The increased yield of CH₄ was mainly due to the external donor H. Below 700 °C, the action of H₂ with active groups in coal structure affected the pyrolysis of coal; above 700 °C, hydrogenation of char promoted coal pyrolysis, leading to an increase in CH₄ yield.

Key words: H₂ atmosphere; in fast pyrolysis under pressure; the CH₄ evolution; the crack of the chemical bonds

煤快速加氢热解是获得更多轻质液态芳烃、气态烃类产物以及固体燃料半焦的有效途径, 因其投资少、氢耗少以及热量利用率高而受到普遍的重视^[1-3]。关于煤快速加氢热解, 前人已经做了大量研究, 主要是从产物的组成分布分析了 H₂ 对加氢热解过程的影响。H₂ 的存在, 煤热解生成的自由基或半焦中的活性基团可与充足的 H₂ 或 H· 自由基进行作用, 这样既抑制了自由基间的缩聚和胶质体的固化, 有利于轻质烃类物质的生成^[4], 增加了挥发分和轻质烃类物质的产率^[5-8], 又稳定了半焦中的芳香族化合物结构, 抑制了其缩聚反应, 导致 H₂

气氛下半焦中碳活性较高, 增加了半焦的碳反应性^[9-13]。高活性的碳与 H₂ 反应生成 CH₄ 而被消耗的速率随着它在煤氢解过程中产生的量和 H₂ 分压的增大而增大^[9]。CH₄ 是煤加氢热解反应的主要产物^[11]。煤加氢热解是个复杂的过程, 煤热解释挥发分过程与煤/半焦表面活性基团以及自由基的加氢过程相互影响。为了更为客观地描述 H₂ 对煤热解过程中化学键断裂的影响, 实验设计了脱挥发分后的半焦进一步加压热解和加压氢解实验, 通过比较加压热解和加压氢解后半焦的红外光谱谱图和产品气的组成情况, 说明 H₂ 对煤热解过程中化学

收稿日期: 2014-07-06; 修回日期: 2014-10-20。

基金项目: 国家自然科学基金(21106173); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0705100); 中国科学院山西煤炭化学研究所青年人才基金(2011SQNRC01); 山西省高校科技开发项目(20101135)。

联系作者: 房倚天, 研究员, Tel/Fax: 0351-2021137, E-mail: fyt@sxicc.ac.cn。

键断裂的影响,并结合煤加氢热解过程 CH_4 逸出规律,分析了 H_2 对 CH_4 生成逸出的影响方式。

1 实验部分

1.1 煤样的制备

原料煤选用霍林河 (HLH) 褐煤。首先将原料煤破碎、筛分,得到粒径分布至 80 ~ 100 目 (154 ~ 180 μm) 的煤样,然后在 383 K 真空干燥 4 h 以除去水分,密封保存待用。工业分析和元素分析见表 1。

表 1 霍林河褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of HLH lignite sample

Proximate analysis $w_{\text{ad}}/\%$				Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$				
M	A	V	FC	C	H	O*	S _t	N
2.42	20.14	30.21	47.23	81.96	4.80	10.29	1.72	1.23

*: by difference

1.2 加压热解实验装置

霍林河褐煤快速热解实验在自制的带有样品传送系统的管式反应器上进行,反应气氛为 N_2 和 H_2 与 N_2 的混合气,其中, N_2 作为混合气中的平衡气,实验压力为 0.1 ~ 1.0 MPa,实验温度为 550 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$,加热速率为 1 000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。装置的主要

特点是煤样能通过磁铁输送系统及时方便地移入和定位,实验结束后,半焦能及时移出反应区进入 N_2 保护区,确保半焦的重量和性质随反应时间的改变能准确地确定。

实验装置示意图见图 1。

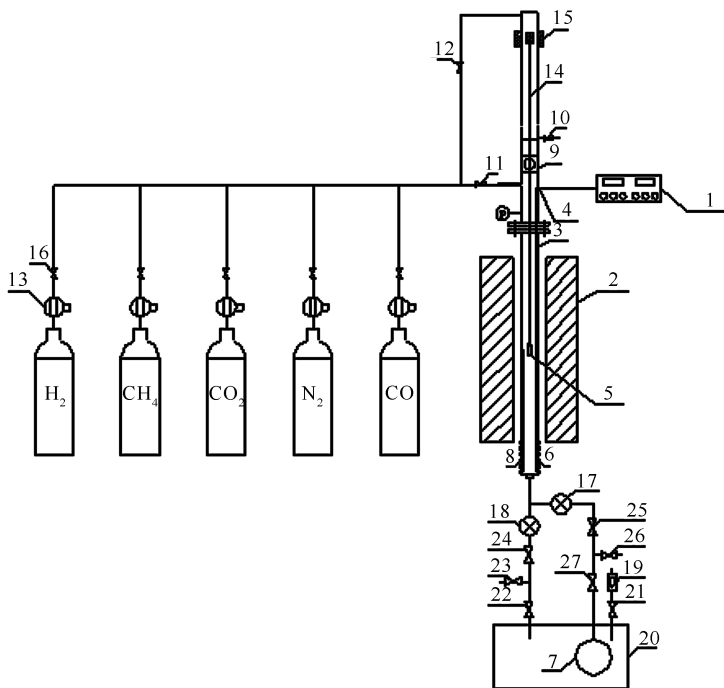


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the pyrolysis apparatus

1: temperature controller; 2: furnace; 3: reactor; 4: thermocouples; 5: quartz hanging basket; 6: quartz tube; 7: air bag; 8: heater band; 9: spherical valve; 10, 11, 12, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 26: valve; 13: mass flow controller; 14, 15: sample transporter; 17, 18: high temperature cut-off valve; 19: flowmeter; 20: pressure tank

该反应器由 $\phi 26 \times 3$ mm 不锈钢管、加热控制系统、气体流量控制系统、产物收集系统和样品输送系统组成。不锈钢管被球形阀 9 分为独立的两部分。实验操作步骤如下:实验前,将盛有 1 g 煤样的石英篮子通过相互吸引的内外磁铁悬挂于球形阀 9 上

部,通入 N_2 (500 mL/min),吹扫整个反应系统 15 min,以排除反应管中的空气;然后,升温并给反应装置加压,温度和压力达到实验设定值并稳定 20 min后,通过迅速向下移动外部磁铁所产生的磁性驱动力,带动内部磁铁迅速将石英篮移入反应管

恒温区,煤样在实验温度和压力下热解反应 8 min 后,立即将盛有半焦的石英篮子从恒温区迅速移出并移入球形阀 9 上部,在 N₂ 气氛下冷却至室温,反应管泄压后取样称量保存进行分析。排出反应管的气体收集在放于压力罐内气袋里,实验结束后,关闭压力罐进出口阀,打开截止阀 26,罐内高压环境与外界常压环境相同,罐内高压可将压力罐内气袋中的气体压入罐外与截止阀 26 相接的气袋中。

1.3 半焦的制备

半焦的制备操作与煤热解过程相通。将称有 3.5 g 煤样的石英篮子预先放置于球形阀 9 上部,以 400 mL/min 通入惰性载气 N₂ 15 min,排除反应装置内空气后,开始升温,当温度到达设定温度并稳定 10 min 后,迅速将篮子放入炉子的恒温区,持续反应 50 min 后,将篮子提出炉子放置于球形阀 9 上部,在惰性载气下冷却至室温,密封保存并标记为 Char-*t* (*t* 为设定的热解温度)。

操作条件:常压;热解温度:550、600、700、800、900 和 1 000 °C;

在热解温度下,脱完挥发分的时间分析:制备过程中对比了热解温度为 550 °C 时,热解时间为 30、40、50 和 60 min 的半焦重量,发现热解 40 min 后,半焦基本恒重,结果见表 2。因此,可以认为在热解温度为 550 °C 时,煤热解反应持续 50 min,挥发分基本脱完。所以,当热解温度高于 550 °C 后,50 min 足够煤在更高温度下热解释放挥发分。

表 2 热解温度为 550 °C 时半焦恒重实验

Table 2 Constant weight experiment of char in coal pyrolysis at 550 °C

Pyrolysis time <i>t</i> /min	Total weight of char and griddle <i>m</i> /g
0	67.383 8
30	65.510 5
40	65.487 0
50	65.468 7
60	65.462 1

1.4 半焦的红外分析

利用 Bruker-Tensor27 红外光谱仪进行了半焦的红外测试。用 KBr 压片法:取样品 1.5 mg、KBr 150 mg 在玛瑙研钵中充分混合并研磨,使平均颗粒粒径 2 μm 左右。将研磨好的混合物均匀放入模具之后,把模具放入压力机中,在 10 t/cm² 的压力下压 5 min 制得均匀半透明 KBr 压片。每次 KBr 压片都是在相同条件下制备,每次测试前,用纯的 KBr 压片作参比建立背景,所有样品红外光谱谱图都是

系统自动从样品原始谱图中减去背景得到。

1.5 气体组成的分析与计算

气体组成的分析与计算和文献^[14,15]相同。两台日本岛津 GC-14C 型气相色谱仪用于对气体组成的分析。一台为不锈钢填充柱,填料为 TDX-01 碳分子筛,采用 TCD 检测器,分离检测气相产物中 N₂、H₂、CO 和 CH₄,操作条件为:柱温 70 °C,气化室温度 110 °C,检测器温度 120 °C。另外一台配有一根长 30 m、内径 0.32 mm 的 Rt-QPOT 毛细管柱和 FID 检测器,用于分离检测气相产物中的 C₁₋₃ 等轻质烃类,操作条件为:柱温 50 °C,气化室温度 150 °C,检测器温度 200 °C。两台色谱的检测结果用甲烷关联,计算出气袋中各气体组分的体积分数。用 N₂ 平衡计算热解气中各组分的体积分数,详细计算如下:

热解后气袋收集总气量(包含 N₂)(mL)

$$V_t = V_{N_2} / y_{N_2} \quad (1)$$

热解后产生热解气体积(mL,不包含 N₂):

$$\sum V_i = V_t - V_{N_2} \quad (2)$$

热解产气组分的产率(% ,不包含 N₂):

$$w_{daf} = ((V_t \times y_i / 22\ 400) \times M_i / m_{coal} / (1 - M_{ad} / 100 - A_{ad} / 100)) \times 100 \quad (3)$$

V_t : 热解后收集总的气量(mL); V_{N_2} : 通入载气气量(mL);

y_{N_2} : 气袋中 N₂ 的体积分数(%); $\sum V_i$: 热解后产生热解气气量(mL);

w_{daf} : 1 g 煤热解产生热解气组分的含量(%);

y_i : 气袋中各气体组分的体积分数(%);

M_i : 产品气中某组分的分子量; m_{coal} : 煤样的质量(g);

M_{ad} : 煤样中水分含量(%)(空气干燥基);

A_{ad} : 煤样中灰分含量(%)(空气干燥基)

2 结果与讨论

2.1 H₂气氛下 CH₄生成逸出的规律影响

2.1.1 温度和压力的影响

图 2 为 50% -H₂/50% -N₂ 气氛下温度和压力对 CH₄ 产率的影响。由图 2 可知,在相同压力下,随着温度升高,CH₄ 产率在增大。在压力为 1.0 MPa、温度为 900 °C 时,CH₄ 产率为 8.08%,达到最大。1 000 °C 时,产率在减少。在相同热解温度下,随着压力的增大,CH₄ 产率增大。在 900 °C 时,压力由 0.1 MPa 增大到 1.0 MPa 时,CH₄ 产率由 3.16% 增大到 8.08%。图 3 为 50% -H₂/50% -N₂ 气氛下,热

解温度为 550 °C 时, 压力为 0.5 和 1.0 MPa 时半焦的红外光谱谱图。由图 3 可知, 随着压力的增大, 脂肪类 C-H 的吸收峰减少, 说明增大压力有利于煤结构中脂肪类甲基和亚甲基基团的脱落。这与 Yang 等^[16] 结论一致, 他们研究了压力对煤热解和半焦气化的影响, 研究表明, 随着压力增大, 煤热解过程中芳香部分和烷基部分裂解加强, 残留在半焦中的有机基团减少。加压下 H₂ 更有利于脂肪类 C-H 键断裂, 这是由于压力增大, 促进了 H₂ 向煤颗粒内部扩散, 使 H₂ 更好地与煤结构中的活性官能团或活性位作用, 促使煤结构中更多不稳定键的断裂, 进一步增强了破坏煤结构的能力。

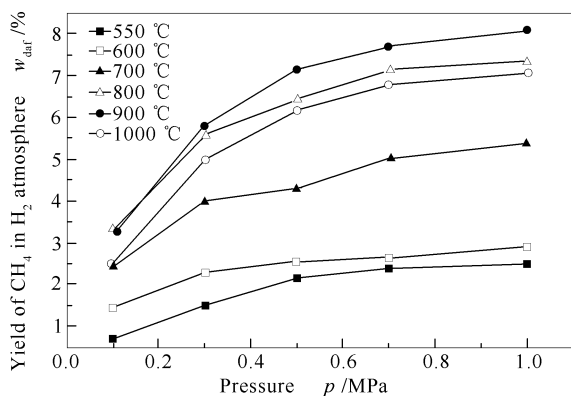


图 2 在 50% -H₂/50% -N₂ 气氛下温度压力对 CH₄ 逸出的影响

Figure 2 Effect of temperature and pressure on the CH₄ yield in pyrolysis under 50% -H₂ and 50% -N₂

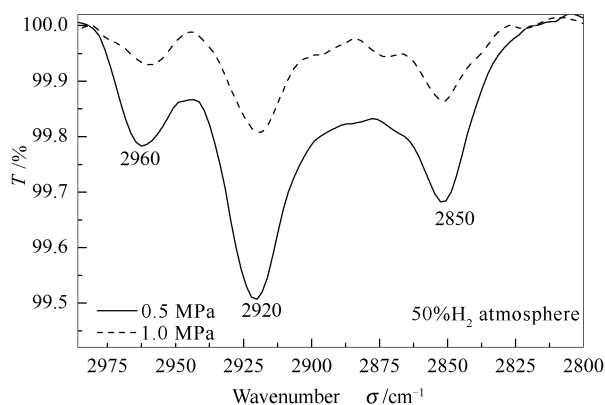


图 3 在 50% -H₂/50% -N₂ 气氛下热解温度为 550 °C、压力为 0.5 和 1.0 MPa 的半焦红外光谱谱图

Figure 3 FT-IR of the chars at 0.5 and 1.0 MPa under 50% -H₂/50% -N₂ atmosphere at 550 °C

由图 2 还可知, 在 50% H₂ 气氛下, 当压力为 1.0 MPa 时, 热解温度由 550 °C 升高到 900 °C 时, CH₄ 产率由 2.51% 提高到 8.08%, 提高了 222% ;

而在热解温度为 900 °C 时, 压力由 0.1 MPa 增大到 1.0 MPa 时, CH₄ 产率由 3.16% 提高到 8.08%, 提高了 156%, 说明在所测试的压力 0.1 ~ 1.0 MPa, 温度是影响 CH₄ 生成的主要因素, 特别是热解温度升高到 700 °C 以后 (见图 2), 随温度升高, CH₄ 产率增大的幅度明显增大。这主要是因为温度控制了热解反应的路径^[17], 控制了生成 CH₄ 反应的类型。

2.1.2 H₂ 浓度的影响

图 4 为常压下反应气氛中 H₂ 浓度和热解温度对 CH₄ 逸出特性的影响。由图 4 可知, 随热解温度升高, CH₄ 逸出量增大, 热解温度达到 800 °C 时, CH₄ 逸出量达到最大, 之后开始减少。随反应气氛中 H₂ 浓度的增大, CH₄ 逸出量增大。热解温度为 800 °C 时, 反应气氛中 H₂ 浓度由 20% 增加到 60% 时, CH₄ 的产率由 3.01% 提高到 3.64%, 提高了 20.5%。热解温度升高到 800 °C 后, CH₄ 逸出量减少。这是由于新生活性半焦催化 CH₄ 裂解的结果。白宗庆等^[18] 实验发现, 860 °C 后甲烷会在焦炭的催化下裂解生成积炭提高焦炭的质量。Sun 等^[19] 发现, 在 800 ~ 1 000 °C CH₄ 被半焦催化裂解。

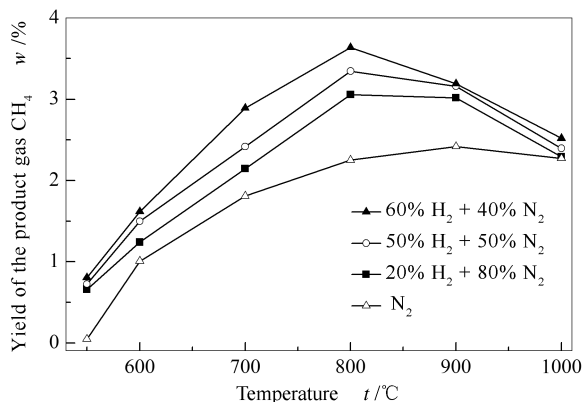


图 4 在 H₂/N₂ 混合气氛和纯 N₂ 气氛下温度对 CH₄ 逸出特性的影响

Figure 4 Effect of pyrolysis temperature on CH₄ yield under mixed H₂/N₂ and pure N₂

图 5 和图 6 为热解温度为 550 和 800 °C 时在 20% H₂ 气氛和 50% H₂ 气氛下热解制得半焦的红外光谱谱图。由图 5 和图 6 可知, 热解温度为 550 和 800 °C 时, 50% H₂ 气氛下半焦中脂肪类 C-H 键的伸缩振动吸收峰都较 20% H₂ 气氛下的弱, 这说明混合气氛中 H₂ 浓度的增大促进了脂肪类 C-H 键的断裂, 有利于甲基和亚甲基基团的脱落。这些导致高浓度 H₂ 气氛下有更多 CH₃·、CH₂· 和 R-CH₂· 生成, 促使更多的小分子烃类生成, 如 CH₄、C₂H₆ 等。

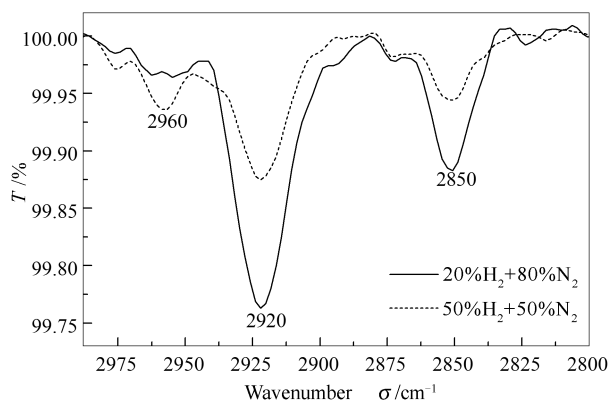


图5 热解温度为550 °C时在20% H_2 气氛和50% H_2 气氛下热解制得半焦的红外光谱谱图

Figure 5 FT-IR of the chars under 50% - H_2 /50% - N_2 and 20% - H_2 /80% - N_2 at 550 °C

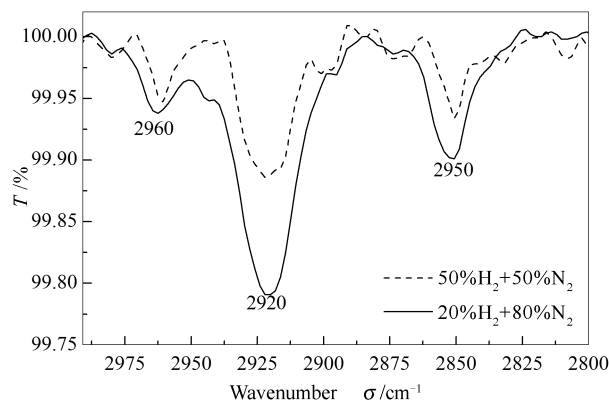


图6 热解温度为800 °C时在20% H_2 气氛和50% H_2 气氛下热解制得半焦的红外光谱谱图

Figure 6 FT-IR of the chars under 50% - H_2 /50% - N_2 and 20% - H_2 /80% - N_2 at 800 °C

2.1.1.3 氢气气氛的影响

2.1.1.3.1 H_2 气氛下外部供 H 对 CH_4 产率的影响

图7为50% H_2 气氛和 N_2 气氛下霍林河褐煤在不同压力和温度下热解生成 CH_4 的产率。由图7可知, H_2 气氛对 CH_4 生成的影响随热解温度的升高而越明显, 特别是在700 °C后, 而且明显高于 N_2 气氛的。热解温度为900 °C、压力为1.0 MPa时, CH_4 产率较 N_2 气氛下提高了72.5%。当压力由0.1 MPa增大到1.0 MPa时, 在 N_2 气氛下, CH_4 产率由2.67%提高到4.71%, 提高了75%, 而50% H_2 气氛下, CH_4 产率由3.26%提高到8.08%, 提高156%, 明显高于 N_2 气氛下的(75%), 即明显高于由于增大颗粒外压所造成的内部 H 的加氢热解所产生的 CH_4 量, 这说明 H_2 气氛下 CH_4 所增加的产率主要是由外部 H 提供而不是加压下内部 H 的加氢热解的结果。

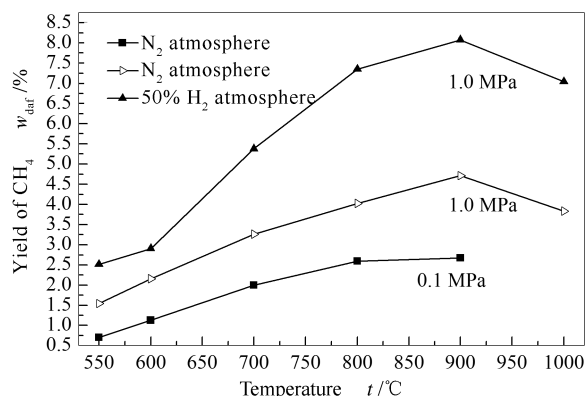


图7 在50% H_2 气氛和 N_2 气氛下在不同压力和温度下 CH_4 的产率

Figure 7 CH_4 yield in hydropyrolysis and pyrolysis of coal at different temperatures and pressures

2.1.1.3.2 外部 H 促进 CH_4 生成的方式

由图7还可知, 在压力为1.0 MPa时, 在热解温度为550和600 °C时, 在50% H_2 气氛下 CH_4 产率分别为2.5%和2.9%, 这与0.1 MPa/800 °C时 N_2 气氛下 CH_4 产率2.6%较为接近, 而热解温度升高到700和800 °C时, CH_4 产率分别增大到5.6%和7.4%。热解温度低时, H_2 气氛下 CH_4 产率就能达到 N_2 气氛下高温时的 CH_4 产率, 这与这两种气氛下半焦红外光谱谱图相吻合, 如图8所示, 50% H_2 气氛下半焦中脂肪类 C-H 键的伸缩振动吸收峰较 N_2 气氛下的弱, 说明50% H_2 气氛下半焦中脂肪类 C-H 键富含的少。这是因为外部提供充足的 H, 促使其能与煤上活性基团充分地接触与作用, 如含杂原子^[20] 或侧链基团^[11] 等, 减弱了活性基团与煤大分子结构的结合, 促使某些官能团和不稳定基团的脱落, 如 $CH_3 \cdot$ 、 $CH_2 \cdot$ 等, 这些脱落的基团遇到 $H \cdot$ 就被稳定下来, $CH_3 \cdot$ 、 $CH_2 \cdot$ 就被稳定为 CH_4 ; 而在 N_2 气氛下, 仅有温度是影响因素, 键的断裂要比 H_2 气氛下的少, 而且由于煤热解产生的内在 $H \cdot$ 自由基量有限, 热解产生的自由基碎片间会发生再聚合, 生成固体物质附着在半焦上, 导致了 N_2 气氛下脂肪族 C-H 键的断裂较少, 并且热解产生的 $CH_3 \cdot$ 和 $CH_2 \cdot$ 还可能与其他自由基碎片结合, 导致 CH_4 生成逸出较少。这些说明在热解温度为550和600 °C时, H_2 主要表现是促进了煤脱挥发分的热解过程, 所增加的 CH_4 产率主要是外部提供的 H 与煤结构中活性基团作用的结果, 而半焦加氢气化反应发生较小, 可以忽略, 这与文献^[9,10,20] 研究的结论相一致, 他们发现在煤快速氢解中, 温度低于700 °C时, 煤脱挥发分是主要反应而半焦气化可以忽略。然而, 热解温度升高

到 700 °C 后,两种气氛下 CH_4 产率的差值明显增大,由 550 °C 时差值为 0.9% 增大到 900 °C 时的 3.5%,这主要是由于半焦的加氢气化作用开始变得明显的结果。因此,热解温度低于 700 °C 时, H_2 对煤结构中活性基团的作用促进了煤热解,导致了 CH_4 产率的增加;而热解温度高于 700 °C 后,煤/半焦加氢气化促进了 CH_4 产率的增加。

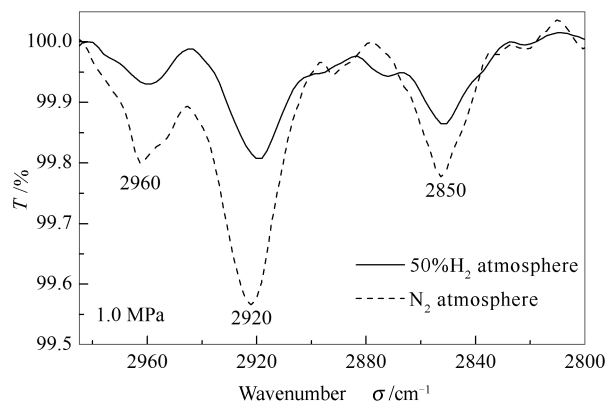


图 8 在 50% $\text{-H}_2/50\% \text{-N}_2$ 气氛和 N_2 气氛、1.0 MPa 和 550 °C 下半焦的红外光谱谱图

Figure 8 FT-IR of the chars at 550 °C, 1.0 MPa under 50% $\text{-H}_2/50\% \text{-N}_2$ and N_2 atmosphere

2.2 H_2 或 $\text{H}\cdot$ 自由基对煤/半焦结构的化学键断裂的影响

2.2.1 半焦加压热解和加压氢解的操作

半焦的加压热解和加压氢解过程与煤的加压热解过程相同(见 1.2),是将制得的半焦(见 1.3)在相应的制焦温度下分别在 N_2 和 50% $\text{-H}_2/50\% \text{-N}_2$ 气氛下进行加压热解,如在 550 °C 下制得半焦,就在 550 °C 下进行加压热解,热解后的残余固体标记为 residue- t (t 为热解温度)。

半焦加压热解条件:热解温度分别为 550、600、700、800 和 900 °C;气氛为 N_2 气氛和 50% $\text{-H}_2/50\% \text{-N}_2$ 的混合气氛;气体流量 1 500 mL/min;反应时间 8 min;压力为 1.0 MPa。加压是为了促进反应气氛扩散到半焦颗粒内部,增强反应气氛和半焦上活性位置的作用,使作用效果能更好的表现出来。

2.2.2 热解气体产物

2.2.2.1 半焦加压热解的气体产物

将半焦在 N_2 气氛下进一步加压热解,在所测试的温度点下,所收集的气体中没有检测出 CO 、 CO_2 和 CH_4 ,仅有微量的 H_2 ,说明在惰性气氛下,在各个热解温度下所制备半焦的官能团或不稳定基团

的键的断裂已经达到最大程度。

2.2.2.2 半焦加压氢解的气体产物

将半焦在 50% $\text{-H}_2/50\% \text{-N}_2$ 的混合气氛进一步加压热解,在所测试的温度点下,所收集的气体中检测出了 CO 和 CH_4 ,但没有测到 CO_2 ,说明半焦在 50% H_2 混合气氛下热解生成了 CO 和 CH_4 。图 9 为半焦在不同加压氢解温度下 CH_4 和 CO 的产率,由图 9 可以看出,随着热解温度升高, CH_4 产率增大, CO 产率减少,而半焦在 N_2 气氛下热解时没有检测到 CO 、 CO_2 和 CH_4 ,这说明由于 H_2 与半焦作用,促使在惰性气氛下不能脱落的较为稳定的含氧位置或官能团断裂脱落。 CO 主要由羰基、酚羟基和醚键的断裂分解生成,羰基在 400 °C 时开始分解,酚羟基或醚键的脱除一般在 700 °C 以上^[9,21]。在热解温度为 550 和 600 °C 时,半焦在 N_2 气氛下热解过程中没有释放出 CO ,说明该温度下所提供的能量不能使酚羟基和醚键断裂,而在该温度下 50% H_2 气氛下热解有 CO 产生,说明由于 H_2 或 $\text{H}\cdot$ 自由基作用,破坏了酚羟基和醚键的稳定性,促使其在较低温度下发生断裂脱落。

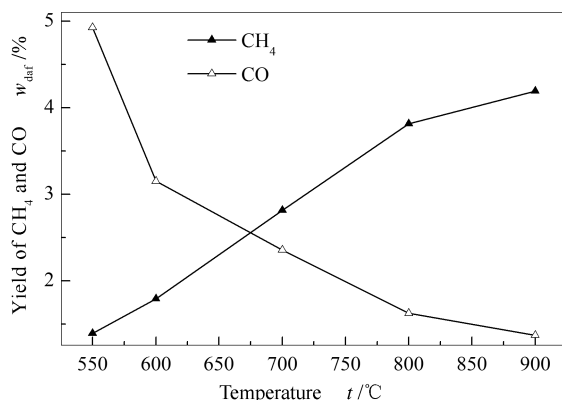


图 9 在 1.0 MPa、50% $\text{H}_2/50\% \text{N}_2$ 气氛下半焦氢解所得 CH_4 和 CO 的产率
Figure 9 Yield of CH_4 and CO in pyrolysis of the char under 50% $\text{-H}_2/50\% \text{-N}_2$ at 1.0 MPa

2.2.3 半焦热解后残余固体红外光谱

通过比较残余固体红外光谱谱图的差异,来分析判断 H_2 或 $\text{H}\cdot$ 自由基促进了哪些官能团或基团的断裂脱落,影响了煤热解过程。

2.2.3.1 对芳环开裂和芳香烃脂肪侧链的作用

图 10、图 11、图 12 和图 13 为 1.0 MPa 和相应热解温度下半焦氢解和半焦热解所得残余固体的红外光谱谱图。

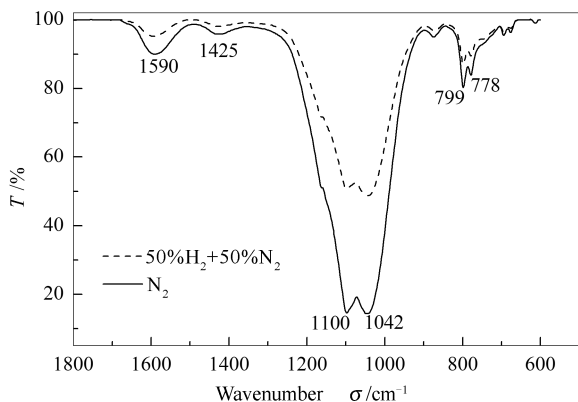


图 10 在 50% H₂ 气氛和 N₂ 气氛下残余固体 residue-550 在 550 °C 和 1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 10 FT-IR of residue-550 under 50% H₂ and N₂ at 550 °C and 1.0 MPa

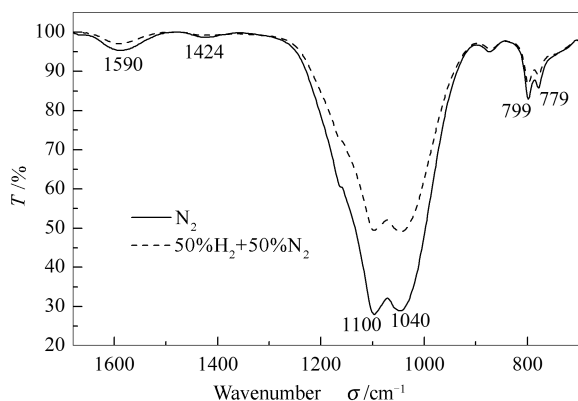


图 11 在 50% H₂ 气氛和 N₂ 气氛下残余固体 residue-600 在 600 °C、1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 11 FT-IR of residue-600 under 50% H₂ and N₂ at 600 °C and 1.0 MPa

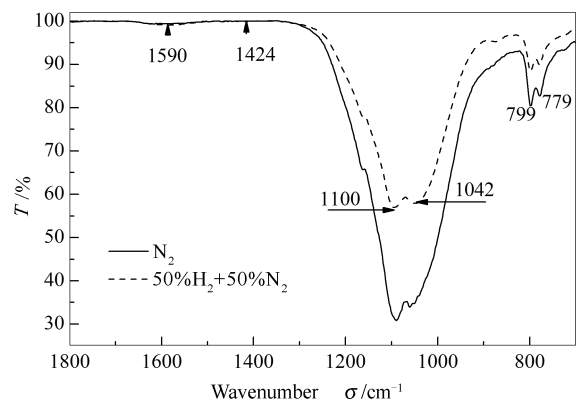


图 12 在 50% H₂ 气氛和 N₂ 气氛下残余固体 residue-700 在 700 °C、1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 12 FT-IR of residue-700 under 50% H₂ and N₂ at 700 °C and 1.0 MPa

由图 10 和图 11 可知,热解温度为 550 和 600 °C 时,在 50% H₂ 气氛下,1 590 cm⁻¹ 处芳环上 -C=C-

伸缩振动峰^[22~24]的吸收强度较 N₂ 气氛下的弱,吸收强度的减弱是由于残余固体中芳环含量减少。一方面, H₂ 或 H· 自由基与半焦上的活性位作用,诱导了芳环电子云分布的偏移,促进了芳环开裂;另一方面,由于大量 H₂ 或 H· 自由基存在,自由基碎片得到稳定,产生了挥发分而不是聚合成焦,这样就带走了一些轻质的芳烃。因此, H₂ 气氛下残余固体中芳环含量较少。热解温度为 700 °C 时, 1 590 cm⁻¹ 处两种气氛下吸收曲线重合,如图 12 所示,说明此时气氛差异不存在了,热解温度是芳环开裂主要的控制因素了。随着温度升高, 1 590 cm⁻¹ 处吸收峰在减少,在 700 和 800 °C 时吸收曲线重合且基本为直线,说明 700 °C 时半焦结构中芳环开裂程度达到最大(见图 13)。799 和 779 cm⁻¹ 附近吸收峰表征了芳环对位三取代和二取代的特性^[19]。由图 10 ~ 图 12 可知,热解温度为 550、600 和 700 °C 时,与 N₂ 气氛相比, 50% H₂ 气氛下残余固体在 799 和 779 cm⁻¹ 附近的吸收峰相对弱些,说明 H₂ 气氛可以促进芳环侧链的断裂。

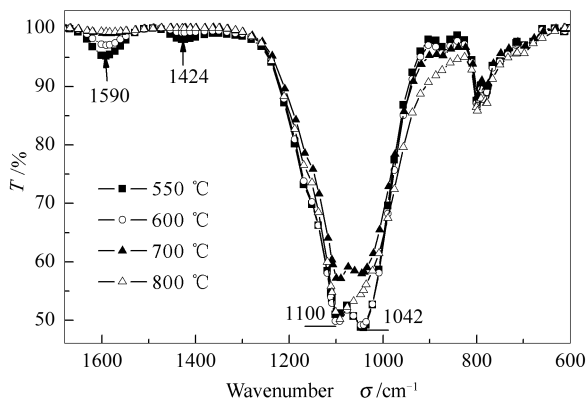


图 13 残余固体 residue-550, residue-600 和 residue-700 在 50% H₂ 气氛和 1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 13 FT-IR of residue-550, residue-600 and residue-700 under 50% H₂ at 1.0 MPa

2.2.3.2 对醚键断裂作用

1 100 cm⁻¹ 附近处是脂肪族和环醚 C-O 振动吸收峰^[25], 1 046 cm⁻¹ 附近是 Ar-O-C 和 Ar-O-Ar 中 C-O-C 振动吸收峰^[26]。由图 10 ~ 图 12 可知,在 50% H₂ 气氛下,在相同的热解温度下, 1 100 和 1 046 cm⁻¹ 附近吸收峰较 N₂ 气氛下的弱,说明 H₂ 促进了醚键断裂,使其残余固体中醚键含量降低。这与 2.1 所描述的一致,脱挥发分后半焦分别在 N₂ 和 50% H₂ 气氛下进行加压热解, H₂ 气氛下有 CO 放出,而 N₂ 气氛没有。CO 部分来源于醚键的断

裂,而醚键的脱除一般在 700 °C 以上^[9,21]。在 N₂ 气氛下,当热解温度低于 700 °C 时,不能提供足够的能量促使半焦结构中醚键发生断裂,收集热解气中检测不到 CO,所以其残余固体中醚键含量高,对应红外光谱谱图的吸收强度大。而在 50% H₂ 气氛下,由于 H₂ 或 H· 自由基与杂原子作用,减弱了与杂原子相连键的强度, Xu 等^[20] 研究发现, H₂ 压力增大促进半焦中含 N 环开裂, H₂ 或 H· 自由基与 O 作用,促进了醚键断裂,使需要较高温脱除的醚键,在较低温度就可以断裂。

2.2.3.3 对脂肪链断裂作用

图 14 ~ 图 16 为半焦热解后残余固体的脂肪烃部分的红外光谱谱图。

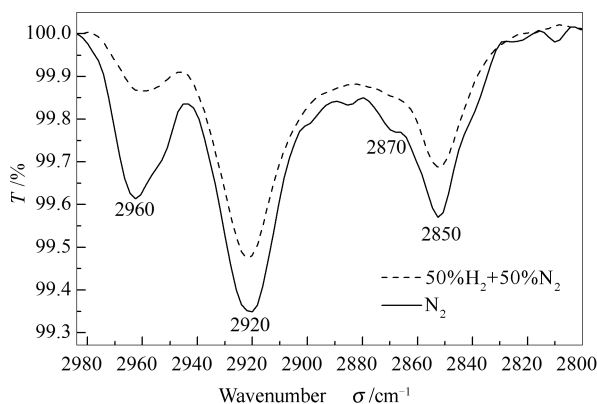


图 14 在 50% H₂ 气氛和 N₂ 气氛下残余固体 residue-550 在 550 °C 和 1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 14 FT-IR of residue-550 under 50% H₂ and N₂ at 550 °C and 1.0 MPa

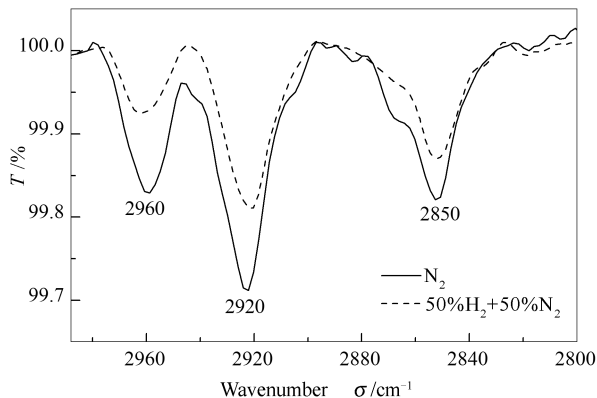


图 15 在 50% H₂ 气氛和 N₂ 气氛下残余固体 residue-600 在 600 °C 和 1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 15 FT-IR of residue-600 under 50% H₂ and N₂ at 600 °C and 1.0 MPa

3 000 ~ 2 800 cm⁻¹ 是脂肪烃 C-H 键振动吸收部分。由图 14 和图 15 可知,在 50% H₂ 气氛下,热解温度为 550 和 600 °C 时,残余固体在这部分吸收强度较 N₂ 气氛下的弱,这说明 H₂ 气氛有利于甲基和亚甲基的脱落,并且随着热解温度升高,甲基和亚甲基脱落程度增大,从 700 °C 开始,它们的脱落程度基本相当,因为 800 °C 时脂肪类 C-H 吸收峰基本和 700 °C 重合(见图 16)。

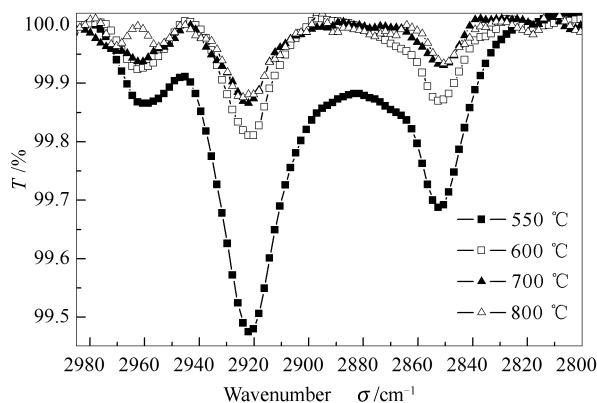


图 16 在 50% H₂ 气氛下残余固体 residue-t 在不同温度和 1.0 MPa 下的红外光谱谱图

Figure 16 FT-IR of residue-t under 50% H₂ at different temperatures and 1.0 MPa residue-t: residue-550, residue-600, residue-700 and residue-800

3 结论

通过对霍林河褐煤在 50% H₂ 气氛下的加压快速热解实验和脱挥发分后半焦再加压氢解和加压热解实验,研究了在 H₂ 气氛下 CH₄ 生成逸出规律,探讨了 H₂ 对煤热解过程和 CH₄ 生成的作用方式。

加压氢解时, CH₄ 产率随着热解温度升高、压力的增大而增大;在压力为 1.0 MPa、温度为 900 °C 时, CH₄ 产率为 8.08%, 达到最大。热解压力为 0.1 ~ 1.0 MPa 时, 温度是影响 CH₄ 生成逸出的主控因素。H₂ 气氛下 CH₄ 产率的增加主要是由于外部供 H 的结果;热解温度低于 700 °C 时, H₂ 对煤结构中活性基团的作用促进了煤热解, 导致了 CH₄ 产率的增加;而热解温度高于 700 °C 后, 煤/半焦加氢气化促进了 CH₄ 产率的增加。在温度较高时, H₂ 或 H· 自由基诱发了芳环的开裂、侧链、脂肪链和醚键的断裂, 能够提供更多的自由基碎片, 促进了煤热解。

参考文献

- [1] 金海华, 朱子彬, 马智华, 张成芳, 倪燕慧. 煤快速热解获得液态烃和气的研究 I 气氛影响的考察[J]. 化工学报, 1992, 43(6): 719-725.

- (JIN Hai-hua, ZHU Zi-bin, MA Zhi-hua, ZHANG Cheng-fang, NI Yan-hui. Flash pyrolysis of brown coal for obtaining liquid and gaseous hydrocarbons I Effect of pyrolysis atmospheres[J]. J Chem Ind Eng(China), 1992, **43**(6): 719-725.)
- [2] XU W C, TOMITA A. Effect of coal type on fast pyrolysis of various coals[J]. Fuel, 1987, **66**(3): 627-631.
- [3] FALLON P T, BHATT B, STEINBERG M. The flash hydrolypyrolysis of lignite and sub-bituminous coals to both liquid and gaseous hydrocarbon products[J]. Fuel Process Technol, 1980, **3**(3/4): 155-168.
- [4] 朱学栋, 朱子彬, 唐黎华, 张成芳. 煤的热解研究 I 气氛和温度对热解的影响[J]. 华东理工大学学报, 1998, **24**(1): 37-41.
(ZHU Xue-dong, ZHU Zi-shan, TANG Li-hua, ZHANG Cheng-fang. Fundamental study on the pyrolysis of coals: I Effect of atmosphere and temperature on pyrolysis[J]. J East China Univ Sci Technol, 1998, **24**(1): 37-41.)
- [5] HÜTTINGER K J, SCHLEICHER P. Kinetics of hydrogasification of coke catalysed by Fe, Co and Ni[J]. Fuel, 1981, **60**(11): 1005-1012.
- [6] CYPRES R, FURFARI S. Fixed-bed pyrolysis of coal under hydrogen pressure at low heating[J]. Fuel, 1981, **60**(9): 768-778.
- [7] COLLIN P J, RALPH J T, MICHAEL X W. ¹H n. m. r. study of tars from flash pyrolysis of three Australian coals[J]. Fuel, 1980, **59**(7): 479-486.
- [8] MAKINO M, TODA Y. Effects of hydrogen pressure on hydrogasification of Taiheiyō (Japan) coal[J]. Fuel, 1981, **60**(4): 321-326.
- [9] XU W C, MATSUOKA K, AKIHO H, KUMAGAI M, TOMITA A. High pressure hydrolypyrolysis of coals by using a continuous free-fall reactor[J]. Fuel, 2003, **82**(6): 677-685.
- [10] ANTHONY D B, HOWARD J B, HOTTEL H C, MEISSNER H P. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal[J]. Fuel, 1976, **55**(2): 121-128.
- [11] SUUBERG E M, PETERS W A, HOWARD J B. Product compositions in rapid hydrolypyrolysis of coal[J]. Fuel, 1980, **59**(6): 405-412.
- [12] MÜHLEN H J, HEEK K H V, JÜNTGEN H. Influence of pretreatment temperature and pressure on the char reactivity during hydrogasification [J]. Fuel, 1986, **5**(4): 591-593.
- [13] KARCZ A, PORADA S. Formation of C1-C3 hydrocarbons during pressure pyrolysis and hydrogasification in relation to structural changes in coal[J]. Fuel, 1995, **74**(6): 806-809.
- [14] 高松平, 赵建涛, 王志清, 王建飞, 房倚天, 黄戒介. CO₂ 对褐煤快速热解行为的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(3): 257-264.
(GAO Song-ping, ZHAO Jian-tao, WANG Zhi-qing, WANG Jian-fei, FANG Yi-tian, HUANG Jie-jie. The effect of CO₂ on the fast pyrolysis behaviors of lignite[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(3): 257-264.)
- [15] GAO S P, WANG J F, WANG Z Q, ZHAO J T, FANG Y T. Effect of CO on the CH₄ evolution during fast pyrolysis of lignite in reductive atmospheres[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2014, **106**: 104-111.
- [16] YANG H P, CHEN H P, JU F D, YAN R, ZHANG S H. Influence of pressure on coal pyrolysis and char gasification[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(6): 3165-3170.
- [17] LI C Y, ZHAO J T, FANG Y T, WANG Y. Pressurized fast-pyrolysis characteristics of typical chinese coals with different ranks[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(10): 5099-5015.
- [18] 白宗庆, 陈皓侃, 李文, 李保庆. 热重-质谱联用研究焦炭在甲烷气氛下的热行为[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(4): 426-430.
(BAI Zong-qing, CHEN Hao-kan, LI Wen, LI Bao-qing. Study on the thermal performance of metallurgical coke under methane by TG-MS [J]. J Fuel Chem Technol, 2005, **33**(4): 426-430.)
- [19] SUN Z Q, WU J H, HAGHIGHI M, BROMLY J, NG E, WEE H L, WANG Y, ZHANG D K. Methane cracking over a bituminous coal char[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(3): 1601-1605.
- [20] XU W C, KUMAGAI M. Nitrogen evolution during rapid hydrolypyrolysis of coal[J]. Fuel, 2002, **81**(18): 2325-2334.
- [21] NELSON P F, HUTTINGER K J. The effect of hydrogen pressure and aromatic structure on methane yields from the hydrolypyrolysis of aromatics[J]. Fuel, 1986, **65**(4): 354-361.
- [22] 石金明, 向军, 张军营, 赵清森, 胡松, 孙路石, 苏胜. 兖州煤热演化过程中表面官能团结构研究[J]. 燃烧科学与技术, 2010, **16**(3): 247-251.
(SHI Jin-ming, XIANG Jun, ZHANG Jun-ying, ZHAO Qing-sen, HU Song, SUN Lu-shi, SU Sheng. Surface functional groups structure during Yanzhou coal thermal maturity[J]. J Combust Sci Technol, 2010, **16**(3): 247-251.)
- [23] SOLOMON P R, CARANGELO R M. FT-i. r. analysis of coal: 2 Aliphatic and aromatic by hydrogen concentration[J]. Fuel, 1988, **67**(7): 949-959.
- [24] PAINTER P C, OPAPRAKASIT P, SCARONI A. Ionomers and the structure of coal[J]. Energy Fuels, 2000, **14**(5): 1115-1118.
- [25] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, **31**(5): 362-363.
(FENG Jie, LI Wen-ying, XIE Ke-chang. Research on coal structure using FT-IR[J]. J China Univ Min Technol, 2002, **31**(5): 362-363.)
- [26] 张妮. 不同变质程度煤热解生成甲烷特征及反应机制 [D]. 太原: 太原理工大学, 2004.
(ZHANG Ni. Reaction mechanisms and characteristics of methane generation during pyrolysis of different rank coals [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.)