

低阶煤催化热解及研究进展


张峰¹ 梅霞²

(1. 山西工程技术学院, 山西 阳泉 045000;

2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为推动煤催化热解技术的发展, 剖析了影响低阶煤热解的主要因素, 可分为内部因素: 煤化程度、煤的粒度和煤中的矿物质; 外部因素: 热解温度、升温速率、热解气氛和热解压力等。同时论述了金属类催化剂, 负载类催化剂和复合催化剂的催化机理及其对煤热解转化特性、产物分布的影响。结果表明: 过渡金属、分子筛可改变低阶煤热解产物的分布, 提高焦油产率; 金属氧化物催化剂可提高热解转化率, 调节气体产品分布, 提高气相产品收率; 复合催化剂相对于单组分催化剂而言, 催化效果明显提升。

关键词: 低阶煤; 催化热解; 催化剂; 热解产物

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID):** 

Catalytic Pyrolysis of Low-rank Coal and Research Progress

ZHANG Feng¹, MEI Xia²

(1. Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, China; 2. School of Chemical and

Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to promote the development of coal catalytic pyrolysis technology, this paper analyzes the main factors that affect the pyrolysis of low-rank coal, with the internal factors, including coalification degree, particle size of coal and minerals in the coal, and with the external factors, including pyrolysis temperature, heating rate, pyrolysis atmosphere and pyrolysis pressure. Meanwhile, the catalytic mechanism of metal catalysts, supported catalysts and composite catalysts and their effects on coal pyrolysis conversion characteristics and product distribution are discussed. The results show that: transition metals and molecular sieves can change the distribution of low-rank coal pyrolysis products and increase the tar yield; metal oxide catalyst can increase the conversion rate of pyrolysis, adjust the distribution of gas products, and increase the yield of gas phase products; compared with single-component catalyst, the effect of composite catalyst is significantly improved.

Key words: low-rank coal; catalytic pyrolysis; catalyst; pyrolysis product

煤炭约占我国化石能源总量的96%, 而低阶煤约占我国煤炭储量的一半。随着我国经济的高速发展, 石油、天然气等能源安全问题日益严峻, 能源需求也在不断增长, 因此低阶煤的高效清洁分级开发利用具有重要的战略意义, 是我国能源安全的重要保障。煤热解技术是低阶煤分级利用的重要途径,

通常产物是半焦、轻质气体和煤焦油, 这三种产物应用广泛。半焦可以继续用作气化原料或者作为吸附材料; 煤气作为一种清洁能源, 不仅可以替代天然气作为燃料, 还可以作为化学品合成的重要原料; 煤焦油也是重要的化工原料, 可以用作生产运输燃料或高附加值化学品的原料。煤在所有工艺转化过程中

* 收稿日期: 2020-08-27

作者简介: 张峰(1971-) 男, 山西平定人, 本科, 工程师, 从事煤炭清洁利用方面的研究工作, E-mail: 1467556841@qq.com

都会经历煤的热解这一阶段,煤的热解会影响这些工艺过程的后续反应情况^[1]。

但是,热解技术仍存在一些有待解决的问题,例如焦油中粉尘含量高、焦油质量差、重组分的存在等^[2]。初步实验表明^[3-4],重组分占热解过程产生焦油的50%以上。这些问题严重阻碍了煤热解技术的工业应用。近年来,提高煤热解的效率、转化率及定向调控煤热解的产物一直是煤热解的研究重点。在该领域中,催化剂的添加可以不同程度地增大煤热解转化率,改变煤热解半焦、焦油和煤气的组成和收率。因此,开发能够满足不同工艺需求的易得、廉价、稳定、高效的煤热解催化剂,研究催化热解过程具有重要意义。

1 煤的热解机理

煤的热解过程一般可分为三个阶段:干燥阶段、活泼分解阶段和缩聚阶段^[5]。第一阶段,即室温到200℃为干燥阶段,一般仅发生脱水和脱气等物理变化。在100℃左右脱水,在100~200℃主要是脱气,即煤孔隙中吸附的二氧化碳、甲烷和氮气等气体的析出。第二阶段,200~600℃为活泼分解阶段,开始发生分解反应,首先是甲基等不稳定基团从煤分子中脱落,产生煤气,并有焦油产物逸出;随着温度升高,分解反应变得剧烈,焦油和气体产量增大,焦油在450℃左右大量生成,气体在大于450℃时大量逸出。第三阶段,600~1000℃,主要是半焦变成焦炭,这一温度范围内焦油产生得很少,煤气产生得较多。

煤的热解主要包括以下反应:

- 1) 产生自由基的结构 \rightarrow 2 自由基;
- 2) 自由基 + 结构敏感物 \rightarrow 中间产物;
- 3) 中间产物 \rightarrow 产物 + 自由基;
- 4) 2 自由基 \rightarrow 稳定产物;

人们普遍认为,煤的自由基热解机理遵循两步激进机制。第一步是煤热解产生挥发性自由基碎片;第二步是挥发性自由基碎片反应形成挥发性产物(焦油和气体)和非挥发性产物(焦炭)^[6-7]。低阶煤的催化热解是利用催化剂对煤热解过程的某个阶段进行促进或抑制,达到改变、控制产物产率和组成的目的。目前催化热解研究主要有2个方向:一是对低阶煤热解第一步进行催化,以产生更多的自由基片段,达到提高热解效率,增加气、液相产品产率的目的;二是对气、液相产物进行二次催化,达到定向调控气液相产品组成的目的^[6]。

2 煤热解的影响因素

煤热解与许多因素有关,一方面是煤自身的性质,如煤化程度、粒度大小、所含矿物质等;另一方面是热解条件,如热解温度、升温速率、热解气氛和热解压力等,即内部和外部因素。

2.1 煤热解的内部影响因素

2.1.1 煤化程度

原料煤的煤化程度对热解影响很大,在相同热解条件下,煤化程度不同,煤热解产物也不尽相同。煤化程度越低,热解产物中气体和焦油产率越高,且煤气中关键组分含量也高。Arenillas等^[8]采用TG-MS研究了几种不同的无烟煤和烟煤的热解过程。结果显示,随着煤等级的降低,热失重曲线的斜率增加,表明分解过程不仅可以在较低温度下开始,而且此时的速率较快。朱学栋等^[9]利用FT-IR光谱分析技术和化学分析方法,研究了我国18种不同煤的煤化程度和热解产物。研究发现,煤化程度会影响煤中官能团的种类和数量,而官能团的断裂会影响煤热解产物的组成。此外,还发现煤气中CO₂和CO的含量与煤中羧基等含氧官能团有关,CH₄的含量与煤中脂肪烃侧链有关,热解水与煤中羟基的含量呈正相关。赵丽红等^[10]的研究表明,CO和CO₂的含量与煤中氧元素的含量有关,H/O原子比会影响煤气中气态烃的含量。一般来说,年轻煤热解产物中挥发分的收率较年老煤高,焦炭的收率较年老煤低,这是由于煤的结构会随着煤化程度的提高变得稳定,芳香化程度也会提高^[11]。

2.1.2 煤的粒度

随着煤的颗粒尺寸的减小,将具有更多的孔结构,尤其是微孔的浓度增加,提供了更大的比表面积和孔隙率,有利于传热和传质,使挥发分容易逸出,焦油的二次反应减弱;随着煤颗粒的增大,传质传热会受到一定阻碍,挥发分逸出阻力增大,二次反应变得激烈。Lei等^[12]采用PY-GC-MS研究了煤的粒径对闪速热解产物分布特征的影响,并结合含碳官能团的分析,发现具有较小尺寸的颗粒,含氧官能团含量较高,C-C和C-H的浓度较低。此外,含氧有机化合物的浓度随粒径增加呈先增加后减少的变化趋势。Li等^[13]的研究表明,较小尺寸的颗粒缩短了挥发性产物的释放距离,导致传热和传质速率的增加。Zhao等^[14]研究发现,随着粒径减小,芳香族化合物的含量有增加的趋势,脂肪族化合物的含量具有相反的趋势,芳构化程度和缩合度随着粒径的减

小而增加。

2.1.3 煤中的矿物质

煤是复杂有机大分子和不同量的无机矿物的非均相混合物。煤的热解通常是指煤的有机结构在高温下的反应,这不可避免地受到煤中矿物的类型和含量的影响。研究煤中矿物质影响的主要方法是在相同条件下比较原煤和脱矿物质煤的热解行为。Zou等^[15]通过TG-FT-IR研究盐酸酸洗脱除煤中的金属离子和外加CaCl₂,KCl,NiCl₂,CoCl₂,ZnCl₂等对褐煤热解的影响,发现这些加入的金属催化剂会影响产物的生成。Cheng等^[16]研究了从褐煤到烟煤的26种煤的酸处理对其热解行为的影响。结果发现,酸处理不仅可以去除煤中的大部分矿物质,还可以降低煤的碳含量,增加氧含量,改变其有机结构,从而减少热解中的质量损失,特别是对于中等变质煤酸处理的影响更为明显;通过酸处理去除的一些矿物质在400~600℃的温度范围内将促进煤热解,该阶段主要对应于碳的裂解;一些矿物质在高于700℃的温度下将抑制芳香结构的缩合;脱矿物质煤的碳含量降低和氧含量增加归因于羧酸盐转化为羧酸,这促进了在低于300℃条件下的热解。张军等^[17]的研究表明,有些矿物质有利于煤热解,有些矿物质阻碍煤热解。Tauqeer等^[18]的研究也表明煤的内在矿物质会影响煤热解过程中烃类的形成。

2.2 煤热解的外部影响因素

2.2.1 热解温度

热解温度会对煤热解产生影响,煤热解温度会影响煤热解的深度,从而使煤热解产物不同。邓一英等^[19]研究发现,当温度升高时,半焦产量下降,煤气产量增加,热解气中H₂,CH₄的含量在550~650℃之间达到最高,CO含量略有下降,烃类物质含量大约在600℃左右达到最大。白金锋等^[20]对煤热解的研究表明,焦油收率随温度变化先升高后减小,且焦油中所含化合物也会发生变化。王鹏等^[21]经过研究发现,热解温度升高,半焦收率减小,煤气收率增大,焦油收率600℃时达到最大,当温度上升时,H₂和CO收率也增大,CH₄收率略降低。唐黎华等^[22]研究发现,温度升高,半焦的CO₂反应性和燃烧活性下降。

2.2.2 升温速率

升温速率对挥发物析出温度有影响,随着升温速率的增大,气体开始析出的温度和气体最大析出温度都会升高。由于煤热解是吸热反应,气体的析出需要一定的热作用时间,当升温速率增大时,部分

煤分子结构来不及裂解,挥发分不能及时析出,所以气体析出的温度会滞后。Okumura等^[23]和Özbas等^[24]研究了加热速率对热解特性的影响。研究表明,随着加热速率的增加,脱挥发分反应的初始温度遵循一定的规律。提高加热速率有利于热解过程中在最佳温度下短时间内获得所需产物,与低加热速率相比,可预期具有高加热速率的热解能够获得更高的挥发性物质产率。Yuan等^[25]通过TG-FT-IR和PY-GC-MS研究了升温速率对神木煤的影响。不同加热速率下的热重测试结果表明,热解的初始温度随着加热速率的增加而增加,且随着加热速率的增加,焦炭产率逐渐降低,反映出较高的加热速率有利于挥发性物质的产生。

2.2.3 热解气氛

在含有氢气的气氛中热解时,生成的自由基会部分与氢自由基结合。所以,在富氢气氛中发生煤热解时,煤热解产物中小分子的气态化合物和焦油中轻质组分的收率会提高。李保庆^[26-27]的研究发现,煤在富氢气氛中热解时,相较于在氮气气氛中热解,煤的热解转化率显著增大,煤热解焦油中轻质化合物的含量增大。朱学栋等^[28]研究发现,与在惰性气氛中热解相比,富氢气氛中煤热解生成的煤气、焦油的收率明显增大,热解转化率也有所升高,且焦油的平均分子量有所下降。煤在氢气气氛中热解时,能生成更加优质的产物,热解焦油中轻质组分含量增大,半焦更加洁净^[29-30]。

2.2.4 热解压力

随着加压气化技术应用越来越广泛,研究者们也非常重视加压热解技术的研究。刘学智等^[31]研究了压力对煤热解焦油的影响。结果发现,加压可以增大热解焦油中BTX(苯、甲苯、二甲苯)和PCX(苯酚、甲酚、二甲酚)等轻组分的含量,使焦油质量改善。Guanwen等^[32]的研究表明,压力增大有助于提高焦油和半焦的产率,同时提高焦油和煤气的质量。压力增加还会使半焦的平均孔径减小,NO和SO₂的排放量减少。

3 煤热解催化剂的研究进展

对催化热解来说,最核心的部分是对不同条件下的热解催化剂的研究。目前,研究最多的是金属类催化剂、负载类催化剂和复合催化剂三大类。单组分催化剂不能同时满足煤热解过程中对热解产物收率和组成的多种要求,因此对复合催化剂的研究显得尤为重要。

3.1 金属类催化剂

金属类催化剂主要有金属氧化物催化剂、金属化合物催化剂和天然矿石类催化剂,其中金属氧化物催化剂因价廉、易得而受到研究者们青睐。

金属氧化物催化剂主要是指碱金属氧化物、碱土金属氧化物和过渡金属氧化物。煤中的羟基和羧基倾向于与加入的碱金属和碱土金属联结,使焦油难以逸出^[33]。朱廷钰等^[34]和刘琼等^[35]研究了碱土金属CaO的催化作用。结果表明,CaO能够使焦油更多地分解,能够促进煤结构芳环的转化和侧链的裂解,提高CH₄的收率。过渡金属铁系催化剂一方面可以使裂解产生的自由基更多地与氢自由基结合在一起,另一方面可以促进分子量较大的烃类发生裂解,从而生成更多的轻质焦油^[36-37]。Fe₂O₃催化剂的加入使焦炭和煤气的收率增大,煤气中关键组分H₂、CH₄、CO和CO₂的产率增加^[38-39],表明Fe₂O₃可以降低含氧官能团的键能。由于催化剂的加入使热解过程中释放大量挥发性物质,剩余固体产物半焦的孔结构也得以发展^[40-41]。

金属化合物催化剂主要是含金属的各种盐类。Liu等^[42]和Zou等^[43]通过热重分析仪和固定床反应器研究了准东煤在三种金属氯化物(NaCl、CaCl₂和FeCl₃)上的催化热解过程。结果表明,三种氯化物都有利于CH₄和H₂的产生,不利于CO的产生,根据催化能力可排列为NaCl > FeCl₃ > CaCl₂;添加金属氯化物导致高度粗糙的表面和低程度的石墨化;添加FeCl₃的煤样比添加NaCl和CaCl₂的煤样具有更多的孔和崩解的结构,并且在FeCl₃转化为Fe₂O₃期间会释放气体产生孔隙和裂缝。就催化机理而言,FeCl₃在煤热解中不同于NaCl和CaCl₂,FeCl₃转化为Fe₂O₃在热解过程中促进自由基的形成,而NaCl和CaCl₂参与煤基质之间的键形成和键断裂的重复过程。对KCl、CaO和Fe₂O₃的研究发现,随着催化剂的加入,焦炭和气体产量增加,焦油产率先增加后减少;5%的KCl或Fe₂O₃催化剂或质量分数为1.5%的CaO催化剂,对煤的热解具有最佳的催化效果;煤热解可分为两个区间:472~655℃和655~800℃,随着催化剂的加入,活化能和指前因子降低,使用三种催化剂进行实验,催化热解特性为Fe₂O₃ > KCl > CaO^[44-45]。韩艳娜等^[46]采用浸渍法将50g煤置于按比例配置的Ca(NO₃)₂溶液中,浸渍后100℃下干燥12h,在固定床中进行热解实验。研究表明,硝酸钙的加入可以使热解条件变得温和,使热解在较低温度下进行。Liu等^[47]和Jolly等^[48]

通过TG-FT-IR分析,研究了褐煤热解过程中三种金属氯化物(KCl、ZnCl₂和MnCl₂)的催化效果,发现,三种催化剂都有利于CH₄的产生,不利于CO的产生,MnCl₂不仅将反应温度降低至480~490℃,且使CH₄的生成速率最大。

3.2 负载类催化剂

负载类催化剂是将具有催化作用的活性组分通过浸渍等方式负载在具有优良孔结构的载体上制成的,活性组分一般为Co、Mo、Ni、Fe、Ca等,研究最广泛的载体为分子筛。

Liu等^[49]通过湿法浸渍制备了质量分数为5.0%的Co/HZSM-5、Mo/HZSM-5和Ni/HZSM-5催化剂,研究了温度和催化剂种类对产物收率和焦油性质的影响。制备液体产品的最佳温度为600℃,在这种温和条件下,通过在载有金属的HZSM-5上催化快速热解,可以从固体褐煤直接生产芳烃。由于金属和酸性位点的参与,金属负载的HZSM-5对脱氧反应表现出良好的催化作用,金属催化剂的引入导致产物中芳烃的增加和焦油中有机氧的减少;在催化剂中,Ni/HZSM-5在生产高品质焦油中表现出最佳性能,芳烃含量最高,为94.2%,可作为热解油催化改质的潜在候选材料。此外,其他研究还发现,负载Co的分子筛催化剂可以改变焦油和煤气的组成,使焦油中轻质组分含量增大,这主要是因为Co能够促进加氢反应,降低大分子自由基之间的结合,使大分子焦油难以形成^[50-52]。

3.3 复合催化剂

Yeboah Y D等^[53]在热重分析仪和固定床台式反应器系统中分别采用浸渍法和物理混合法研究了Li₂CO₃、Cs₂CO₃、CsNO₃、KNO₃、K₂CO₃、K₂SO₄、Na₂CO₃和CaSO₄等盐类单组分和二元、三元复合组分对煤热解的催化作用。研究结果表明,按摩尔百分数制备的29%Na₂CO₃-71%K₂CO₃是最有效的二元复合催化剂,但该催化剂仍不如三元组分催化剂效果好,通常,活性按三元 > 二元 > 单组分的顺序排列;热重分析中浸渍法比物理混合法能产生更好的结果,这归因于催化剂在煤表面的良好分散。Mc-kee D W等^[54]发现碱金属卤化物、碳酸盐和硫酸盐形成的低熔点二元和三元复合催化剂比单一的某种催化剂对热解催化作用更好,且复合组分催化剂熔点降低。

4 结语

低阶煤热解技术是煤向高附加值化学品转化的

基础,而煤的催化热解则是实现定向转化的必经之路。煤先定向转化为煤焦油、热解气和半焦,再对产物进行高附加值转化利用,可实现低阶煤的分级利用。煤催化热解工艺和热解催化剂的开发,对低阶煤清洁高效转化具有重要作用。未来煤催化热解的

发展方向应该聚焦在提高目标产品的定向产率上,其中以提高煤焦油产率及煤焦油中轻油的产率为主要目标,同时开展催化热解工艺放大及与其他煤热解工艺耦合的研究,从而实现煤催化热解的工业化和商业化。

参考文献:

- [1] 张宗飞,任敬,李泽海,等.煤热解多联产技术述评[J].化肥设计,2010,48(6):11-15.
ZHANG Zongfei,REN Jing,LI Zehai,et al.General description for coal pyrolysis poly-generation technology[J].Chemical Fertilizer Design,2010,48(6):11-15.
- [2] 李文英,邓靖,喻长连.褐煤固体热载体热解提质工艺进展[J].煤化工,2012,40(1):1-5.
LI Wenyong,DENG Jing,YU Changlian.Development of lignite pyrolysis with solid heat carrier[J].Coal Chemical Industry,2012,40(1):1-5.
- [3] 陈静升.改性13X催化剂上黄土庙煤热解反应特性研究[D].西安:西北大学,2012.
- [4] 陈鹏.中国煤炭性质、分类和利用[M].北京:化学工业出版社,2007:27-42.
- [5] 何选明.煤化学[M].北京:冶金工业出版社,2010:219-231.
- [6] 孙任晖,高鹏,刘爱国,等.低阶煤催化热解研究进展及展望[J].洁净煤技术,2016,22(1):54-59.
SUN Renhui,GAO Peng,LIU Aiguo,et al.Research progress and prospect of low rank coal catalytic pyrolysis[J].Clean Coal Technology,2016,22(1):54-59.
- [7] 杨小彦,杨军,夏海滨.低阶煤热解增油技术的研究现状与趋势[J].广州化工,2012,40(13):35-37.
YANG Xiaoyan,YANG Jun,XIA Haibin.Increasing oil technology status and trends of low rank coal pyrolysis[J].Guangzhou Chemical Industry,2012,40(13):35-37.
- [8] ARENILLAS Ana,RUBIERA Fernando,PIS Josej Juan.Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the pyrolysis behavior of different rank coals[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1999,50:31-46.
- [9] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等.煤的热解研究 III.煤中官能团与热解生成物[J].华东理工大学学报,2000,26(1):14-17.
ZHU Xuedong,ZHU Zibin,HAN Chongjia,et al.Fundamental study of coal pyrolysis III. functional group and pyrolysis products[J].Journal of East China University of Science and Technology,2000,26(1):14-17.
- [10] 赵丽红,郭慧卿,马青兰.煤热解过程中气态产物分布的研究[J].煤炭转化,2007,30(1):5-9.
ZHAO Lihong,GUO Huiqing,MA Qinglan.Study on gaseous products distributions during coal pyrolysis[J].Coal Conversion,2007,30(1):5-9.
- [11] 郭崇涛.煤化学[M].北京:北京工业出版社,1999:20-25.
- [12] LEI Luo,WANG Yao,LIU Jiaxun,et al.The effect of the grinding process on pore structures, functional groups and release characteristic of flash pyrolysis of superfine pulverized coal[J].Fuel,2019,235:1337-1346.
- [13] LI Tiantian,SUI Fengfeng,LI Fuchun,et al.Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite[J].Powder Technology,2014,254:338-343.
- [14] ZHAO Yan,QIU Penghua,CHEN Gang,et al.Selective enrichment of chemical structure during first grinding of zhundong coal and its effect on pyrolysis reactivity[J].Fuel,2017,189:46-56.
- [15] ZOU Xianwu,YAO Jianzhong,YANG Xuemin,et al.Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite[J].Energy&Fuels,2007,21:619-624.
- [16] CHENG Xiaojie,LEI Shi,LIU Qingya,et al.Effect of a HF-HF/HCl treatment of 26 coals on their composition and pyrolysis behavior[J].Energy&Fuels,2019,33(3):2008-2017.
- [17] 张军,袁建伟,徐益谦.矿物质对煤粉热解的影响[J].燃料科学与技术,1998,4(1):63-68.
ZHANG Jun,YUAN Jianwei,XU Yiqian.Effects of mineral matter on pyrolysis of pulverized coal[J].Journal of Combustion Science and Technology,1998,4(1):63-68.
- [18] AHMAD Tooba,AWAN Iftikhar A.,NISAR Jan,et al.Influence of inherent minerals and pyrolysis temperature on the yield of pyrolysates of some pakistani coals[J].Energy Conversion and Management,2009,50(5):1163-1171.
- [19] 邓一英.平朔煤的热解实验研究[J].洁净煤技术,2008,14(2):56-59.
DENG Yiyang.Experimental study on pyrolysis of pingshuo coal[J].Clean Coal Technology,2008,14(2):56-59.
- [20] 白金锋,徐君,张臻,等.内热式滚动床对神木长焰煤热解提油性能的研究[J].煤炭学报,2011,36(1):114-117.
BAI Jinfeng,XU Jun,ZHANG Zhen.Effect of pyrolysis conditions on shenmu long flame coal for tar by inner-heated rotary bed[J].Journal of China Coal Society,2011,36(1):114-117.

- [21] 王鹏,文芳,步学朋等.煤热解特性研究[J].煤炭转化,2005,28(1):8-14.
WANG Peng,WEN Fang,BU Xuepeng et al. Study on the pyrolysis characteristics of coal[J]. Coal Conversion 2005 28(1):8-14.
- [22] 唐黎华,胡云飞,倪燕慧等.制焦温度对煤焦特性的影响[J].华东理工大学学报(自然科学版),2007,33(2):149-152.
TANG Lihua,HU Sifei,NI Yanhui et al. Effect of char-making temperature on coal char characteristics[J]. Journal of East China University of Science and Technology 2007 33(2):149-152.
- [23] OKUMURA Yukihiko. Effect of heating rate and coal type on the yield of functional tar components[J]. Proceedings of the Combustion Institute 2017 36(2):2075-2082.
- [24] KAZIM ESBER, ÖZbas MUSTAFA VERSAN KÖK. Effect of heating rate on thermal properties and kinetics of raw and cleaned coal samples[J]. Energy Sources 2003 25(1):33-42.
- [25] YUAN Jiang,ZONG Peijie,TIAN Bin et al. Pyrolysis behaviors and product distribution of shenmu coal at high heating rate: a study using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. Energy Conversion and Management 2018 179:72-80.
- [26] 李保庆.煤加氢热解研究-宁夏灵武煤加氢热解的研究[J].燃料化学学报,1995,23(1):57-61.
LI Baoqing. Hydroxyrolysis of chinese coals-hydroxyrolysis of lingwu bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995 23(1):57-61.
- [27] 李保庆.我国煤加氢热解研究-III.神府煤加氢,催化加氢及H₂-CH₄气氛下热解的研究[J].燃料化学学报,1995,23(2):192-197.
LI Baoqing. Hydroxyrolysis of chinese coals-III. Catalytic and non-catalytic hydroxyrolysis and pyrolysis under H₂-CH₄ of shenfu bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 1995 23(2):192-197.
- [28] 朱学栋,朱子彬,唐黎华等.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 Xuedong,ZHU Zibin,TANG Lihua et al. Fundamental study on the pyrolysis of coals I. Effect of atmosphere and temperature on pyrolysis[J]. Journal of East China University of Science and Technology 1998 24(1):37-41.
- [29] MCCOWN M. Steven,HARRISON Douglas P. Pyrolysis and hydroxyrolysis of louisiana lignite[J]. Fuel 1982 61(11):1149-1154.
- [30] 朱子彬,马智华,张成芳等.煤快速热解获得液态烃和气态烃的研究(I)-气氛影响的考察[J].化工学报,1992,43(6):719-725.
ZHU Zibin,MA Zhihua,ZHANG Chengfang et al. Flash pyrolysis of bronvn coal for obtaining liquid and gaseous hydrocarbons (I) Effect of pyrolysis atmospheres[J]. CIESC Journal 1992 43(6):719-725.
- [31] 刘学智,逢进,甘肃天祝煤加压热解焦油组成与性质的研究[J].煤炭转化,1994,17(1):82-88.
LIU Xuezhi,FENG Jin. Study on the tar structure and nature of pressurized pyrolysis for tianzhu coal in Gansu[J]. Coal Conversion, 1994 17(1):82-88.
- [32] ZHOU Guanwen,ZHONG Wenqi,YU Aibing et al. Experimental study on characteristics of pressurized grade conversion of coal[J]. Fuel 2018 234:965-973.
- [33] LI Chunzhu,SATHE Chirag,KERSHAW John R et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a victorian brown coal[J]. Fuel 2000 79(3):427-438.
- [34] 朱廷钰,刘丽鹏,王洋等.氧化钙催化煤温和气化研究[J].燃料化学学报,2000,28(1):36-39.
ZHU Tingyu,LIU Lipeng,WANG Yang et al. Study on coal mild gasification with CaO catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2000 28(1):36-39.
- [35] 刘琼,吴国光,孟献梁等.新疆伊宁长焰煤催化热解行为的热重研究[J].能源技术与管理,2012(1):120-122.
LIU Qiong,WU Guoguang,MENG Xianliang et al. Thermogravimetric study on catalytic pyrolysis behavior of xinjiang yining changyan coal[J]. Energy Technology and Management 2012(1):120-122.
- [36] FENG Jie,XUE Xiaoyong,LI Xiaohong et al. Products analysis of shendong long-flame coal hydroxyrolysis with iron-based catalysts[J]. Fuel Processing Technology 2015 130:96-100.
- [37] 许莹,孙小星,胡宾生.催化剂对混合煤在快速热解过程中的影响[J].化学工程,2007,35(4):65-67.
XU Ying,SUN Xiaoxing,HU Binsheng. Effect of combustion catalysts on mixed-coal rapid pyrolysis[J]. Chemical Engineering, 2007 35(4):65-67.
- [38] 朱廷钰,王洋.氧化铁与碳酸钾对煤温和气化的影响[J].化学反应工程与工艺,2000,16(2):203-208.
ZHU Tingyu,WANG Yang. Effect of Fe₂O₃-K₂CO₃ on coal mild gasification[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2000 16(2):203-208.
- [39] 公旭中,郭占成,王志. Fe₂O₃ 对高变质程度脱灰煤热解反应性与半焦结构的影响[J].化工学报,2009,60(9):2321-2326.
GONG Xuzhong,GUO Zhancheng,WANG Zhi. Effects of Fe₂O₃ on pyrolysis reactivity of demineralized higher rank coal and its char structure[J]. CIESC Journal 2009 60(9):2321-2326.
- [40] XU Weichun,TOMITA Akira. The Effects of temperature and residence time on the secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology 1989 21(1):25-37.

- [41] CHAREOPANICH Metta ,ZHANG Zhanguo ,NISHIJIMA Akio ,et al. Effect of catalysts on yields of monocyclic aromatic hydrocarbons in hydrocracking of coal volatile matter[J]. Fuel ,1995 ,74(11) : 1636-1640.
- [42] LIU Yun ,GUAN Yanjun ,ZHANG Kai ,et al. Toward understanding the reactivity and catalytic mechanism of coal pyrolysis with metal chloride modification[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2019 ,138: 196-202.
- [43] ZOU Xianwu ,YAO Jianzhong ,YANG Xueming ,et al. Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite[J]. Energy & Fuels 2007 ,21(2) : 619-624.
- [44] FU Yu ,GUO Yanhong ,ZHANG Kexin. Effect of three different catalysts (KCl ,CaO ,and Fe₂O₃) on the reactivity and mechanism of low-rank coal pyrolysis[J]. Energy & Fuels 2016 ,30(3) : 2428-2433.
- [45] 王美君 ,杨会民 ,何秀凤 ,等. 铁基矿物质对西部煤热解特性的影响[J]. 中国矿业大学学报 2010 ,39(3) : 426-430.
WANG Meijun ,YANG Huimin ,HE Xiufeng ,et al. Effect of Fe-based minerals on pyrolysis characteristics of coal from western China [J]. Journal of China University of Mining & Technology 2010 ,39(3) : 426-430.
- [46] 韩艳娜 ,王磊 ,余江龙 ,等. 钙对褐煤热解和煤焦水蒸气气化反应性的影响[J]. 太原理工大学学报 2013 ,44(3) : 264-267.
HAN Yanna ,WANG Lei ,YU Jianglong ,et al. Effects of calcium on pyrolysis of lignite and reactivity of char in steam gasification [J]. Journal of Taiyuan University of Technology 2013 ,44(3) : 264-267.
- [47] LIU Longlong ,YUAN Ye ,KUMAR Sunel ,et al. Catalytic effect of metal chlorides on coal pyrolysis and gasification part II . Effects of acid washing on coal characteristics[J]. Thermochimica Acta 2017 ,655: 331-336.
- [48] Jolly Y R ,CHARCOSSET Henri ,BOUDOU Jean Paul ,et al. Catalytic effect of ZnCl₂ during coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology ,1988 ,20: 51-60.
- [49] LIU Tianlong ,CAO Jingpei ,ZHAO Xiaoyan ,et al. In situ upgrading of shengli lignite pyrolysis vapors over metal-loaded HZSM-5 catalyst[J]. Fuel Processing Technology 2017 ,160: 19-26.
- [50] HAN Jiangze ,LIU Xiaoxing ,Yue Junrong ,et al. Catalytic upgrading of in situ coal pyrolysis tar over Ni-char catalyst with different additives[J]. Energy & Fuels 2014 ,28(8) : 4934-4941.
- [51] 李爽 ,陈静升 ,冯秀燕 ,等. 应用 TG-FTIR 技术研究黄土庙煤催化热解特性[J]. 燃料化学学报 2013 ,41(3) : 271-276.
LI Shuang ,CHEN Jingsheng ,FENG Xiuyan ,et al. Catalytic pyrolysis of huangtumiiao coal: TG-FTIR study[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2013 ,41(3) : 271-276.
- [52] 陈静升 ,马晓迅 ,李爽 ,等. CoMoP/13X 催化剂上黄土庙煤热解特性研究[J]. 煤炭转化 2012 ,35(1) : 4-8.
CHEN Jingsheng ,MA Xiaoxun ,LI Shuang ,et al. TG-FTIR study on huangtumiiao coal pyrolysis on CoMoP/13X catalyst [J]. Coal Conversion 2012 ,35(1) : 4-8.
- [53] YEBOAH Yaw D ,XU Yong ,SHETH Atul ,et al. Catalytic gasification of coal using eutectic salts: identification of eutectics [J]. Carbon 2003 ,41(2) : 203-214.
- [54] MCKEE Douglas W ,SPIRO Clifford L ,KOSKY Philip G ,et al. Eutectic salt catalysts for graphite and coal char gasification[J]. Fuel ,1985 ,64(6) : 805-809.

(编辑: 安 娜)