

不同变质程度煤碳结构差异对煤热解产物特性的影响

杨万庆,李庆春,张志刚

(山东能源淄博矿业集团有限责任公司,山东 淄博 255000)

摘要:为了给煤热解技术的开发和应用提供基础数据,以褐煤和烟煤为研究对象,采用热重分析仪和固定床反应器对不同变质程度煤样进行热解试验。在此基础上,采用气相色谱质谱联用分析仪(GC-MS)、核磁共振(^{13}C NMR)波谱仪,研究了煤样变质程度与焦油中各组分含量之间的关系。结果表明:煤样中碳结构不同是造成焦油组成出现差异的重要原因。焦油产率与脂肪族取代芳香碳、 CH_2/CH_3 比值、煤中与碳连接的氧含量密切相关。褐煤中的脂肪侧链在热解过程中很容易断裂产生小分子气态产物,导致褐煤热解气体产率最大。此外,脂肪族取代的芳香碳含量在褐煤中最低,表明褐煤热解产生的焦油中的链状烷烃很难形成。山西平朔井工二矿烟煤中的脂肪碳含量为 45.36%, CH_2/CH_3 比值为 1.57,这导致其在热解过程中具有最大的生烃潜力,热解焦油中的环烷烃含量最大,达到 8.25%。

关键词:褐煤;烟煤;煤热解;碳结构;热解产物

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2017)12-0212-07

Effect of different carbon structure with different metamorphic degree on pyrolysis product characteristics

YANG Wanqing, LI Qingchun, ZHANG Zhigang

(Shandong Energy Zibo Mining Group Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: In order to provide basic data for the development and application of coal pyrolysis technology, pyrolysis experiments of coal samples (lignite and bituminous) with different metamorphic grade were carried out with a thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. The relationship between the metamorphic degree of coal samples and the content of each component in tar were explored by a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) spectrometer. The research results show that the difference of carbon structure in coal samples is the important reason of the differences of tar composition. The tar yield is closely related to the content of aliphatic substituted aromatic carbon, ratio of CH_2/CH_3 , and the oxygen content in the coal. The aliphatic side chain of lignite is very likely to decompose and produce gaseous products with a small molecular weight during pyrolysis, leading to the maximum gas yield in lignite pyrolysis. In addition, the aliphatic substituted aromatic carbon value is the lowest in lignite, indicating that alkanes formed in tar produced by lignite pyrolysis are difficult to form. The content of aliphatic carbon in the bituminous coal is 45.36% and the CH_2/CH_3 ratio is 1.57, which leads to the bituminous coal from No.2 Coal Mine in Pingshuo of Shanxi Province has the biggest potential of hydrocarbon generation in the process of pyrolysis. The maximum content of cyclanes in the pyrolysis tar of bituminous coal reach to 8.25%.

Key words: lignite; bituminous coal; coal pyrolysis; carbon structure; pyrolysis product

0 引 言

热解是煤热加工过程中的初始阶段,煤样变质

程度直接影响到热解产物分布及组成的变化。煤样变质程度的不同,导致化学组成、煤岩成分、物化性质产生差异性^[1]。对此,许多研究者重点研究了各

收稿日期:2017-07-08;责任编辑:代艳玲 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2017.12.036

作者简介:杨万庆(1965—),男,山东潍坊人,高级工程师。E-mail:qingce_li@126.com

引用格式:杨万庆,李庆春,张志刚.不同变质程度煤碳结构差异对煤热解产物特性的影响[J].煤炭科学技术,2017,45(12):212-218.

YANG Wanqing, LI Qingchun, ZHANG Zhigang. Effect of different carbon structure with different metamorphic degree on pyrolysis product characteristics[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(12): 212-218.

煤样的组成,如挥发分、元素组成与焦油产率、气相产物组成之间的关系,取得了有益的进展。但由于煤主要是木质素、纤维素和半纤维素在缺氧条件下缓慢(热解)脱除富氧组分的产物。与任何化学反应一样,原料不同、反应(压埋)条件不同,形成的煤的组成和结构也显著不同。因此,导致长期以来预测煤热解目标产物产率较差,根据煤岩组成确定其热解反应行为只能是经验性的,不能知道其具体的反应性^[2-3],而根本原因在于常用的煤的元素组成仅是其非均质局部元素组成的宏观平均值,反映的仅是煤的宏观性质,并非分子层面的信息。因此,准确表述煤中物质化学性质差异对热解产物组成及分布的本质信息是组成煤最重要元素碳结构的类型及连接碳原子之间的化学键。有研究表明,焦油形成与碳氢化合物自由基的稳定性、抑制交联反应的程度密切相关^[4-5]。赵洪宇等^[6]通过热压脱水对褐煤结构及其热解特性的影响研究发现,温度相同压力较大时,羧基浓度无明显变化,但压力对C—O键的生成起到抑制作用;随着试验温度的升高,C—O键浓度、芳香度先增大后减小。LIU等^[7]通过研究水热处理对热解焦油的影响表明,水热处理可使CH₂/CH₃比值增大、含氧官能团含量降低,导致热解焦油产率增大。此外,ZHANG等^[8]通过对3种褐煤热解特性以及影响热解焦油产率因素的研究发现,轻质焦油产率受煤样中脂肪碳含量影响较大。由以上分析可知,目前公开报道的文献更多地集中于通过外部条件改变热解原料和反应参数对产物结构的影响评价,而基于煤样本身的物化特性,尤其是不同变质程度煤中碳结构对热解产物组成规律的影响缺乏深入探讨。为此,笔者在前人研究工作基础上,以褐煤和烟煤为研究对象,结合核磁共振(¹³C NMR)波谱仪研究了不同变质程度煤样中碳结构,并利用曲线拟合方法计算各类型碳含量。在此基础上,采用气相色谱质谱联用分析仪(GC-MS)对热解焦油中链状烷烃进行定量分析。通过研究碳结构与焦油产率之间的关系,为进一步掌握不同变质程度煤样热解特性以及碳结构对焦油和焦油中的链状烷烃形成的影响提供必要的基础数据。

1 试验材料与方法

1.1 试验煤样

褐煤(NM)取自内蒙霍林河白音花煤矿,3种烟煤分别来自新疆哈密淖毛湖矿区(XJ)、陕西神木红

柳林矿区(HL)、山西平朔井工二矿(SX)。将原煤煤样在试验室进行粉碎和筛分,得到小于1 mm的筛下物,然后对筛下物分别进行研磨和筛分,所得筛下物煤样装入密封袋并贴标签,储藏在冰箱中。采用GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》对试验煤样进行煤质分析,结果见表1。

表1 煤样工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析(干燥无灰基)/%			
	<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{daf}	<i>C</i> _{daf}	H	N	S	O*
NM	17.02	9.63	48.22	75.32	3.76	1.19	0.35	19.38
XJ	1.22	8.59	39.48	80.58	5.27	1.21	0.38	12.56
HL	6.32	17.73	43.21	81.97	4.97	1.28	2.12	9.66
SX	2.26	18.97	39.11	83.28	5.86	1.33	0.26	9.27

注: * 差减法计算得到。

1.2 热重试验

采用瑞士梅特勒-托利多TGA热重分析仪,取样品质量为15 mg左右置于热重分析仪的三氧化二铝坩埚内,高纯N₂为载气,流量为100 mL/min。待通入N₂将体系内的空气被置换后,以30 °C/min的升温速率将样品由室温加热到1 000 °C。

1.3 核磁共振(¹³C NMR)试验

不同变质程度煤样中的碳结构采用布鲁克Avance III 300型核磁共振(¹³C NMR)波谱仪,碳测定采用频率为75 MHz,质子测定采用频率300 MHz。所测数据采用曲线拟合方法对其进行计算,核磁共振(¹³C NMR)波谱中不同性质的碳的化学位移归属见表2。其中,脂肪碳(*f*_{al})含量和芳香碳(*f*_a)含量、

表2 核磁共振(¹³C NMR)光谱中

不同结构碳的化学位移归属

Table 2 Main assignments of chemical shift values for different structural carbons in solid ¹³C NMR spectra

编号	化学位移/10 ⁻⁶	简写	归属
1	220~164	<i>f</i> _a ^{CC}	羟基、酮基和羰基碳
2	164~149	<i>f</i> _a ^O	与氧连接的芳香碳
3	149~137	<i>f</i> _a ^S	脂肪族取代的芳香碳
4	137~124	<i>f</i> _a ^B	连接芳香环的桥头碳
5	124~95	<i>f</i> _a ^H	质子芳香碳
6	95~50	<i>f</i> _{al} ^O	与氧连接的脂肪碳
7	50~37	<i>f</i> _{al} ^I , <i>f</i> _{al} [*]	四个一组的sp ³ 轨道的碳
8	37~26	<i>f</i> _{al} ²	亚甲基
9	26~22	<i>f</i> _{al} ^a	与苯环连接的甲基
10	22~14	<i>f</i> _{al} ³	与链状烷烃连接的甲基

亚甲基和甲基含量比值、与氧连接的碳(f_o)含量通过式(1)一式(4)计算得到。

$$f_{al} = f_{al}^3 + f_{al}^a + f_{al}^2 + f_{al}^1 + f_{al}^* \quad (1)$$

$$f_a = f_a^H + f_a^B + f_a^S + f_a^O \quad (2)$$

$$\frac{CH_2}{CH_3} = \frac{f_{al}^2}{f_{al}^a + f_{al}^b} \quad (3)$$

$$f_o = f_{al}^O + f_a^O + f_a^{CC} \quad (4)$$

1.4 焦油化学组成分析

焦油组分采用 260×142P 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS)进行分析,气相色谱柱为 TR-WAXMS 毛细管(30 m×0.25 mm×0.25 μm)极性柱,分流比为 115:1,GC 色谱柱程序升温:初温 40 °C 保持 3 min,然后升温至 100 °C 后保持 1 min,进而升温至 180 °C 保持 2 min,然后升温至 240 °C 保持 5 min,最后升温至 280 °C 后保持 1 min,各阶段所采用的升温速率为 6 °C/min。离子源温度为 250 °C,色谱与质谱之间传输线温度 280 °C,EI 源电压 70 eV,荷质比范围 2~500。GC-MS 热解谱峰通过与 NIST 谱库所含化合物标准谱峰比对来确定热解产物的化学组成。

1.5 焦油产率计算

煤样采用固定床热解,煤样添加量为 20 g/次,以 30 °C/min 的升温速率进行加热,达到终温 600 °C 保温 20 min,常压下载气 N₂ 流量为 300 mL/min。热解产物进入由冰和水组成的三级冷凝装置,可冷凝液体收集于冷凝瓶中,不可冷凝气体经 CaCl₂ 干燥后采用气袋收集。采用 GC-3000 型气相色谱仪对气相产物(H₂、CH₄、CO、CO₂、C_xH_y, x≤3)进行分析。室温下,采用丙酮对所收集的液体产物进行溶解,并采用无水硫酸镁和砂芯漏斗进行过滤脱水,得到的脱水液体产物在 27 °C 下采用旋转蒸发仪进行减压蒸馏,蒸出丙酮。当旋转烧瓶中不再有蒸汽析出时,关闭电源,停止蒸馏。残留在烧瓶中的液体产物即为煤热解焦油的质量。热解结束后,分别对热解液和热解焦进行称量并确定三相产物产率。

热解三相产物产率计算式如下:

$$y_{char} = \frac{w_{char} - w_0A}{w_0(1 - A - M)} \times 100\% \quad (5)$$

$$y_{tar} = \frac{w_{tar}}{w_0(1 - A - M)} \times 100\% \quad (6)$$

$$y_{water} = \frac{w_{water}}{w_0(1 - A - M)} \times 100\% \quad (7)$$

$$y_{gas} = \frac{w_{gas}}{w_0(1 - A - M)} \times 100\% \quad (8)$$

式中: y_{char} 为半焦产率; w_{char} 为半焦质量; w_0 为煤样质量; M 和 A 为原煤中水分和灰分(空气干燥基); y_{tar} 为焦油产率; w_{tar} 为焦油质量; y_{water} 为水产率; w_{water} 为热解水的质量; y_{gas} 为气体产率; w_{gas} 为气体质量。

2 结果与讨论

2.1 煤样热重分析

4种煤样热重分析曲线如图1所示。在初始热解阶段,变质程度较低煤样 NM,失重率最大。而此时变质程度较高煤样,失重率很小,这主要是由于煤样水分较低,仅使煤样中吸附的气体被脱除。与之相对应的是,图1b中在 100 °C 左右,NM 煤样失重速率达到最大,这主要是由于煤样中外在水分和大毛细孔中水分被蒸发脱除。随着热解温度升高,在 200~300 °C 时烟煤中主要是非共价键和弱共价键发生解离,此时产生的挥发分较少,这主要是由于煤中非共价键和弱共价键的解离主要是少量脂肪侧链、脂肪桥键以及醚键的断裂,不显著产生挥发产物,故在该温度段质量变化较小。当热解温度大于 300 °C 时,XJ/SX/HL 煤样失重率迅速增大,这主要是煤样发生大规模热解反应,挥发分析出。3种煤样最大失重速率分别达到 0.067、0.086、0.152 mg/min,对应温度分别为 461.28、462.11、

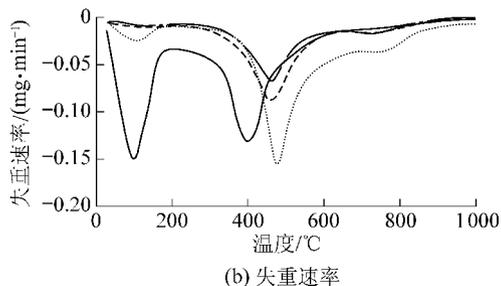
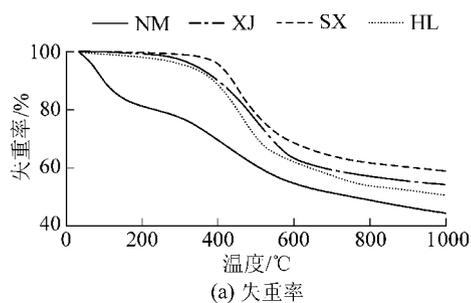


图1 4种煤样热重分析

Fig.1 TGA and DTG curves of four coals

489.48 ℃。而 NM 煤样最大失重速率为 0.132 mg/min,对应的最大失重速率温度向低温区移动,这主要是由于褐煤 NM 变质程度较低,煤样中氧含量、大分子结构中脂肪侧链含量较多,断裂温度较低,逃离生成气体产物速率较快。煤样 SX 和 HL 在 600~700 ℃ 出现微小失重速率峰,这与煤中碳酸盐的分解温度类似,与前人的研究结果相一致^[9]。DTG 曲线显示,当热解温度为 600 ℃ 时,3 种烟煤失重速率趋于平稳,而此时褐煤 NM 失重速率也较小。故选择 600 ℃ 作为后续固定床热解反应温度。

2.2 固定床热解产物分布

4 种煤样热解三相产物分布如图 2 所示。结果表明:焦油产率由小到大依次为 NM (4.32%)、XJ (10.46%)、HL (12.63%)、SX (15.81%),有研究表明,煤热解过程中焦油的形成不仅受芳香环之间的桥键断裂的影响,而且与碳氢化合物自由基与氢气之间的相互反应形成新的组分有一定关系^[10-11]。焦油的形成与中等分子的自由基的稳定性相关,与中等分子量的自由基的交联反应的抑制有关。而气相产物产率褐煤 NM 最大,HL、SX 煤样差别较小,分别为 22.89%、10.26%、9.12%,而水产率褐煤 NM 达到 10.48%,这主要是由于褐煤成煤埋藏时间相对较短,煤样中含有大量的含氧官能团,例如羟基、羧基、醚键等,这些自由基在热解过程中产生水和 CO₂ 等小分子量气体。

2.3 焦油形成和芳香碳结构的关系

采用核磁共振(¹³C NMR)对不同变质程度煤样进行内部碳结构分析和曲线拟合,以此来计算煤结构中不同碳结构的相对含量,拟合曲线如图 3 所示

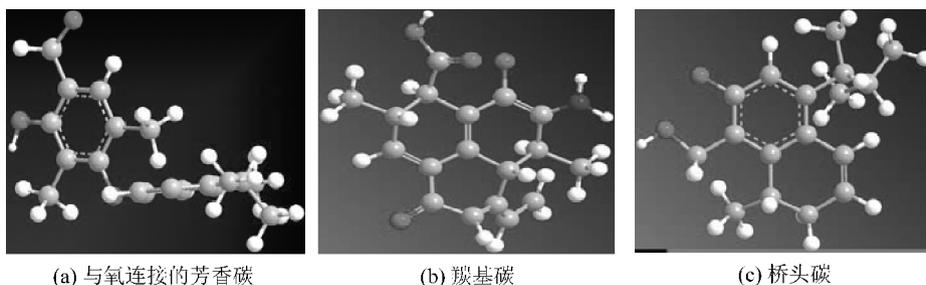


图 4 煤样中典型碳结构分布

Fig. 4 Typical carbon structure distribution in coal samples

通过采用核磁共振(¹³C NMR)拟合峰图谱的面积计算每一个碳单元的相对含量和不同性质含碳官能团的比值,结果如图 5 所示。相关研究表明,煤中大分子聚合物结构是芳香碳(ar)结构单元之间通过

(图中数字与表 2 中编号相对应),煤结构中典型碳结构如图 4 所示。其中,煤中不同碳结构比例和焦油中物质组成见表 3。

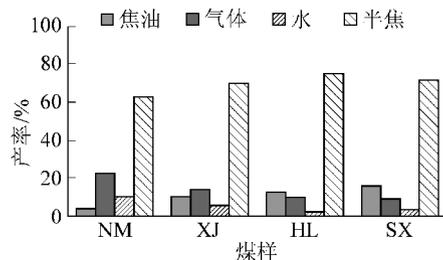


图 2 4 种煤样固定床热解产物产率对比

Fig. 2 Comparison of fix-bed pyrolysis yields with four coals

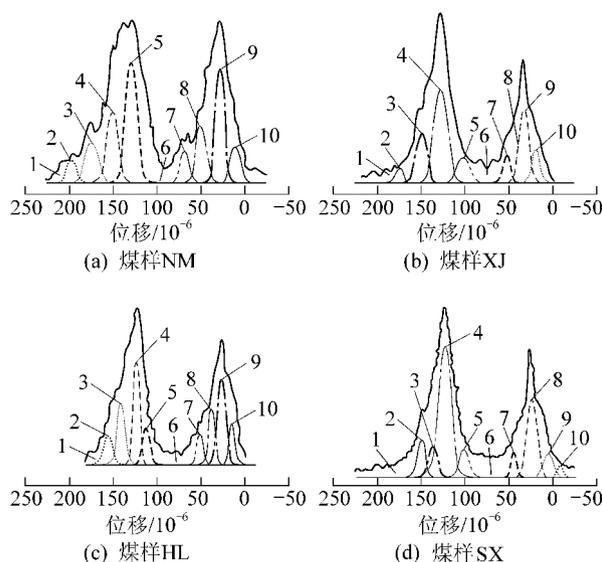


图 3 4 种煤样核磁共振碳谱的化学位移的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of chemical shifts in ¹³C NMR spectra of four coals

脂肪族和醚键连接形成^[12]。相比于烟煤 SX、HL、XJ,芳香碳(ar)在褐煤 NM 中含量是最低的。由表 1 可知,挥发分与碳含量呈负相关关系,而 3 种烟煤中的碳含量范围相差很小,但通过图 3 可以看出,3

种烟煤中芳香环侧链所处状态和含量存在较大差异,这主要是由于煤中大分子结构不同导致煤样中脂肪结构侧链不同。此外,由于煤中分子结构参数不同,与芳香碳(ar)连接的碳原子的比例在不同煤

样中存在较大差异。其中, f_a^H/f_a 值在烟煤 SX 中含量最低,但脂肪族取代的芳香碳中在烟煤 SX 中含量最大。

表3 煤中不同碳结构比例和焦油中物质组成

Table 3 The proportion of carbon structure and the composition of pyrolysis tar

煤样	f_a^H/f_a	CH_2/CH_3	质量分数/%									
			f_o	f_a^S	f_{al}	f_a	焦油	烷烃	芳烃	环烷烃	酚类物	其他
NM	0.16	0.88	26.49	7.29	37.23	45.56	4.32	10.26	37.49	1.92	37.93	14.32
XJ	0.15	0.33	14.33	8.17	31.55	54.47	10.46	27.16	39.11	0.83	27.32	6.41
HL	0.22	0.47	11.02	8.66	34.18	39.36	12.63	39.78	24.47	0.99	23.81	11.94
SX	0.17	1.57	10.95	9.94	45.36	58.47	15.81	22.84	44.53	8.25	22.48	10.15

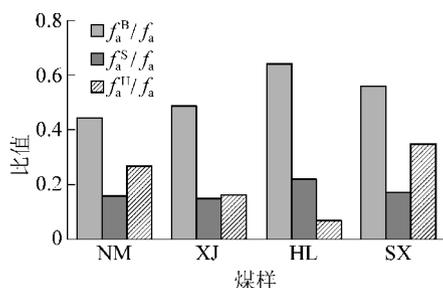


图5 煤样中不同碳结构含量比值

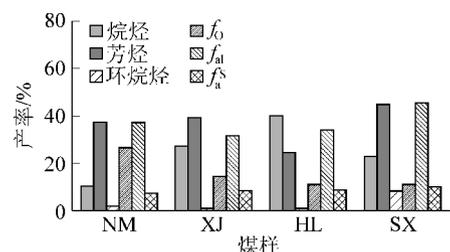
Fig. 5 Ratio of different carbon structure content in coal samples

桥环烷烃是共用2个或2个以上碳原子的多环烷烃,共用的碳原子称为桥头碳,2个桥头碳之间可以是碳链,也可以是一个键,称为桥。桥头碳含量与芳香环结构数量呈正相关关系,与其他3种煤样相比, f_a^B 含量在烟煤 HL 中最大,这表明 HL 煤样含有更多的芳香环结构。需要注意的是,煤样中脂肪族取代芳香碳结构含量由小到大依次为 NM、XJ、HL、SX,这表明3种烟煤的煤化程度呈逐渐增大趋势。

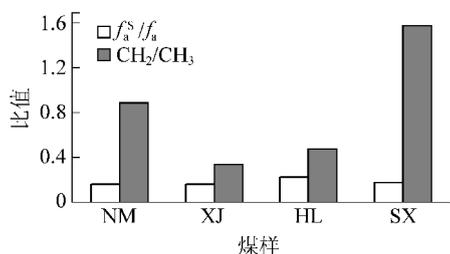
2.4 焦油形成和脂肪碳结构关系

脂族结构与共价键结合形成芳环上的桥键和侧链或与煤结构中的自由态大分子结构相结合,使其成为稳定态的大分子聚合物^[13-14]。由于煤样来自不同矿区,导致煤中脂肪碳含量不同(图6),而反映煤样中变质程度和大分子网络结构中脂肪结构特征, CH_2/CH_3 比值是重要参数。

由图6a可知,在褐煤 NM 中脂肪碳 f_{al} 含量和 CH_2/CH_3 比值大于烟煤 XJ 和 HL,但小于烟煤 SX,这主要是由于褐煤的变质程度较低。结合图2分析可知,烟煤 SX 的焦油产率最大,而脂肪碳含量和 CH_2/CH_3 比值在烟煤 SX 中也是最高的,这表明烟煤热解焦油产率与脂肪碳含量和 CH_2/CH_3 呈正相



(a) 热解焦油产率及组分分布



(b) 热解焦油碳结构特性

图6 煤样热解焦油中烷烃、芳烃组分含量及碳结构分布

Fig. 6 Alkane and aromatics content in pyrolysis tar and carbon structure distribution in pyrolysis tar of coal samples

关关系。实际上,这也直接导致3种烟煤中 SX 煤样中的挥发分大于其他2种烟煤。需要指出的是,褐煤 NM 中的挥发分最高,主要是由于褐煤变质程度较低,含有大量的含氧官能团,随着褐煤中的物理化学作用速度加快,褐煤中的分子结构和组成产生了较大的变化。随着煤化程度增大,碳含量增加,氧含量迅速减小,游离腐植酸也迅速减小并消失。褐煤逐渐转化成为烟煤,这也就验证了烟煤挥发分小于褐煤,但热解焦油产率大于褐煤的原因。

2.5 焦油形成与连接氧的碳结构关系

由于4种煤中分子结构参数不同,导致煤样组成的差异,褐煤 NM 中 O/C 原子比为 0.22,对应与氧连接的碳 f_o 值达到最大 26.49%。而烟煤 XJ、

HL、SX 中 O/C 原子比分别为 0.12、0.09、0.08, 对应的 f_0 值分别为 14.33%、11.02% 和 10.95%。这表明烟煤 SX 中与氧连接的芳香碳 (f_a^0) 结构以及脂肪碳 (f_{al}^0) 结构含量较低, 成煤环境对 f_0 影响很大。

固定床试验表明, 由于煤样变质程度不同, 导致煤样热解特性有所差异, 例如: 焦油产率由小到大依次为 NM、XJ、HL、SX。本质上是由于成煤环境不同, 引起煤样中碳结构差异, 进而导致热解焦油产率不同。在烟煤 SX 中 CH_2/CH_3 比值最大, O/C 比值最低。有研究表明, CH_2/CH_3 比值较高预示煤中大分子有机结构中的脂肪碳更容易断裂^[15]。此外, 在烟煤 SX 中的 H/C 比值最大, 达到 0.84, 这也是导致烟煤 SX 中挥发分更高的重要原因。一般而言, 如果烟煤中氧含量较低, 热解生成气相产物中 CO 和 CO_2 产率较低, 而烃类气相产物产率较大。因此, SX 煤样焦油产率最大。与之相对应的是, 褐煤 NM 中碳含量较低, 但氧含量较高, 主要存在于煤分子的含氧官能团上, $-OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等基团上均含有氧原子。随煤化程度的提高, 煤中的氧含量迅速下降, 由褐煤中的 23% 左右下降到中等变质程度肥煤中的 6% 左右^[16]。在热解过程中, 褐煤中氧原子很容易以小分子气态产物和水的形式析出。因此, 褐煤 NM 的热解焦油产率最低。

2.6 链状烷烃产率与碳结构关系

煤样大分子有机结构中的脂肪侧链的断裂以及脂肪自由基之间结合是焦油中的链状烷烃的主要来源。因此, 煤中脂肪族结构对焦油中的链状烷烃的比例有重要影响。一般而言, 表征脂肪族的结构参数包括, f_{al} 、 CH_2/CH_3 比值以及脂肪族取代芳香碳 (ar) 的量。在褐煤 NM 中脂肪碳含量为 37.23%, CH_2/CH_3 比值为 0.88。这实际上反映了褐煤 NM 中的脂肪侧链在热解过程中很容易断裂产生小分子气态产物, 导致褐煤热解气体产率最大, 这与图 2 中所得到的试验结果相一致。此外, f_a^0 值在褐煤 NM 中最低, 这表明在热解过程中, 褐煤热解产生的焦油中的链状烷烃很难形成。

由图 6a 可知, 褐煤 NM 中焦油中的链状烷烃含量最低, 与其他 2 种煤样相比, 烟煤 SX 中 CH_2/CH_3 比值最大, 达到 1.57, 表明烟煤 SX 中的甲基 ($-CH_3$) 在热解过程中更容易发生断裂。烟煤 HL 中焦油中芳烃含量达到 44.53%, 4 种煤样焦油中含量最高。这主要是由于在烟煤 HL 中脂肪族取代芳香碳 (f_a^B) 含量最高, 在热解过程中大量的脂肪碳

(f_{al}) 断裂形成脂肪自由基。

烟煤 SX 热解焦油中环烷烃含量最大, 达到 8.25% (图 7), 且 CH_2/CH_3 比值也达到最大。这表明在烟煤 SX 中有更多的环状结构。有研究表明, 在热解过程中, 一部分环烷烃之间容易发生缩聚反应生成芳香环物质。需要注意的是, 在烟煤 SX 热解焦油中碳原子数量 n 小于 20 的链状烷烃产率低于其他 2 种烟煤。烟煤 HL 热解产生的链状烷烃产率最大, 这主要是由于在烟煤 HL 中的 CH_2/CH_3 比值为 0.47, 导致烟煤 HL 热解焦油中的环烷烃含量较低。

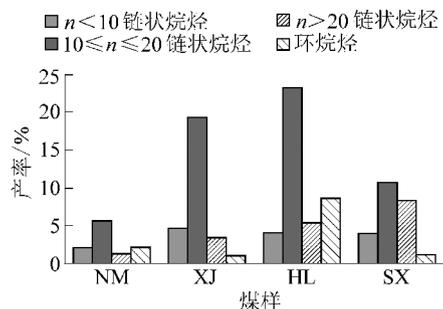


图 7 焦油中不同碳原子数量链状烷烃及环烷烃产率分布

Fig. 7 Yield distribution of paraffinic hydrocarbons with different carbon numbers in tar

3 结 论

1) 热重分析结果表明, 与褐煤 NM 相比, 烟煤热解反应性相对较弱; 其中烟煤 HL、SX 在 600~700 °C 范围内出现小的失重峰, 这可能是煤中碳酸盐矿物质的分解所致。

2) 煤中分子结构参数不同, 煤的变质程度不同, 导致煤中碳结构不同, 引起煤焦油产率出现差异性, 焦油产率由小到大: 褐煤 NM (4.32%) < 烟煤 XJ (10.46%) < 烟煤 HL (12.63%) < 烟煤 SX (15.81%)。烟煤中 CH_2/CH_3 比值与挥发分、焦油产率呈正相关关系。

3) 烟煤中 CH_2/CH_3 比值较大, O/C 比值较低, 预示着焦油产率较高; 而焦油中的链状烷烃产率较大, 意味着煤样中脂肪桥键容易断裂; 烟煤中脂肪族取代芳香碳含量较高, 在热解过程中脂肪碳易断裂形成脂肪烃类自由基。

参考文献 (References):

[1] 姚丽萍, 潘结南. 不同变质变形煤热解气相产物 H_2 的逸出特征[J]. 煤炭转化, 2014, 37(3): 1-4.

YAO Liping, PAN Jienan. Study on evolution characteristics of hy-

- drogen from pyrolysis of coals with different metamorphic degrees and deformation types[J]. *Coal Conversion*, 2014, 37(3):1-4.
- [2] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. 煤显微组分热解过程中含硫气体逸出特性[J]. *中国矿业大学学报*, 2005, 34(4):518-522.
SUN Qinglei, LI Wen, CHEN Haokan, *et al.* Characteristic of sulfur-containing gases released from the pyrolysis of coal macerals [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2005, 34(4):518-522.
- [3] 孙庆雷, 林云良, 祝贺, 等. 煤岩显微组分加氢热解过程中含硫气体逸出特性[J]. *中国矿业大学学报*, 2012, 41(5):800-804.
SUN Qinglei, LIN Yunliang, ZHU He, *et al.* The evolution characteristic of sulfur-containing gases during the hydropyrolysis of coal macerals[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2012, 41(5):800-804.
- [4] 刘振宇. 煤化学的前沿与挑战:结构与反应[J]. *中国科学:化学*, 2014, 44(9):1431-1439.
LIU Zhenyu. Advancement in coal chemistry: structure and reactivity [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(9):1431-1439.
- [5] 刘钦甫, 徐占杰, 崔晓南, 等. 不同煤化程度煤的热解及氮的释放行为[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(2):450-455.
LIU Qinpu, XU Zhanjie, CUI Xiaonan, *et al.* Release behavior of nitrogen in different rank coals during pyrolysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(2):450-455.
- [6] 赵洪宇, 郑星, 付兴民, 等. 热压脱水对褐煤结构及其热解特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(5):1165-1173.
ZHAO Hongyu, ZHENG Xing, FU Xingmin, *et al.* Effect of hot pressing dewatering on the structure and pyrolysis characteristics of lignite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(5):1165-1173.
- [7] LIU Peng, WANG Lanlan, ZHOU Yang, *et al.* Effect of hydrothermal treatment on the structure and pyrolysis product distribution of Xiaolongtan lignite[J]. *Fuel*, 2016, 164:110-118.
- [8] ZHANG Dexiang, LIU Peng, LU Xilan, *et al.* Upgrading of low rank coal by hydrothermal treatment: coal tar yield during pyrolysis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 141:117-122.
- [9] ZHAO Yunpeng, HU Haoquan, JIN Lijun, *et al.* Pyrolysis behavior of weakly reductive coals from northwest China [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(2):870-875.
- [10] SHI Lei, LIU Qingya, LIU Zhenyu, *et al.* Oils and phenols-and-water-free tars produced in pyrolysis of 23 Chinese Coals in consecutive temperature ranges [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(10):5816-5822.
- [11] SHI Lei, LIU Qingya, GUO Xiaojin, *et al.* Pyrolysis behavior and bonding information of coal: a TGA study [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 108(6):125-132.
- [12] 曾凡桂, 谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论[J]. *煤炭学报*, 2004, 29(4):443-447.
ZENG Fangui, XIE Kechang. Theoretical system and methodology of coal structural chemistry [J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29(4):443-447.
- [13] 石金明, 向军, 胡松, 等. 洗煤过程中煤结构的变化[J]. *化工学报*, 2010, 61(12):3220-3227.
SHI Jinming, XIANG Jun, HU Song, *et al.* Change of coal structure during washing process [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2010, 61(12):3220-3227.
- [14] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的 FTIR 表征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12):2900-2908.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, *et al.* FTIR characterization of structural evolution in low-middle rank coals [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12):2900-2908.
- [15] LIU Peng, LE Jiawei, WANG Lanlan, *et al.* Relevance of carbon structure to formation of tar and liquid alkane during coal pyrolysis [J]. *Applied Energy*, 2016, 183:470-477.
- [16] 张玉贵, 曹升玲, 谢克昌. 煤结构演化煤化度指标[J]. *煤炭转化*, 2007, 30(4):1-4.
ZHANG Yugui, CAO Shengling, XIE Kechang. Coal sitalization degree index changed in coal structure evolution [J]. *Coal Conversion*, 2007, 30(4):1-4.