

# 低阶煤催化热解研究进展及展望

孙任晖 高 鹏 刘爱国 卢海云 陈爱国 郭 屹

(北京低碳清洁能源研究所 北京 102209)

**摘要:** 为推动煤催化热解技术的发展,论述了金属类催化剂、负载类催化剂和煤基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。根据催化机理不同,将煤催化热解工艺分为直接催化热解工艺、间接催化热解工艺和热解产物催化热解工艺,并论述了各工艺的研究现状。过渡金属、分子筛可改变低阶煤热解产物分布,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。液化残渣与褐煤共热解降低了活泼分解阶段的反应活化能,加快了反应速率,提高热解焦油产率,影响气相产物分布。首次提出煤直接液化残渣与煤混合热解所产生的正协同作用也可看成是一种对煤热解的正向催化。

**关键词:** 低阶煤;煤催化热解;催化剂;液化残渣

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2016)01-0054-06

## Research progress and prospect of low rank coal catalytic pyrolysis

SUN Renhui ,GAO Peng ,LIU Aiguo ,LU Haiyun ,CHEN Aiguo ,GUO Yi

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy Beijing 102209 ,China)

**Abstract:** In order to promote coal catalytic pyrolysis technology ,the mechanisms of coal catalytic pyrolysis of metal catalyst ,support catalysts and coal base catalytic were introduced ,and their effects on coal pyrolysis characteristics and products distribution were analyzed. Based on different catalytic mechanisms ,the coal catalytic pyrolysis process was divided into direct catalytic pyrolysis process ,indirect catalytic pyrolysis and catalytic pyrolysis process. Their research status and prospect were analyzed. The results showed that transition metal catalyst and molecular sieve could transform pyrolysis products distribution and improve tar yield ,while metal oxide catalyst could improve coal pyrolysis conversion rate ,regulate gas products distribution and increase gas phase yield. New research showed that co-pyrolysis of coal direct liquefaction residues ( CDLR) and lignite could reduce the reaction activation energy of the active solution stage ,speed up the reaction rate ,increase pyrolysis conversion rate ,improve tar yield and affect gas phase product distribution. The positive synergetic effect of CDLR and coal co-pyrolysis needed to be further studied.

**Key words:** low rank coal; coal catalytic pyrolysis; catalyst; coal liquefaction residue

## 0 引 言

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,环保形势日益严峻,低阶煤的高效清洁分级开发利用日益受到重视<sup>[1-2]</sup>。煤热解技术是低阶煤分级利用的重要途径,中低温热解得到的煤气、中低温煤焦油和半焦都是重要的化工原料,越来越受到人们的重视<sup>[3]</sup>。但现有煤热解工艺存在较

多问题,如高温加热气中粉尘较难去除,焦油产率不高,产品油中重组分(沸点大于360℃)含量高,碳氢比较低,既影响油气分离单元的稳定运行,也增加了后期加氢轻质化过程的耗氢量<sup>[4]</sup>。近些年,煤热解的研究重点主要集中在如何提高煤热解的效率,但单纯依靠改变热解温度、压力、热解气氛、热载体等条件对提高煤热解转化率,实现产物分布定向调节效果不明显。煤的催化热解,主要是指在煤热解

收稿日期: 2015-07-13; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.011

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA05A202)

作者简介: 孙任晖(1981—),男,辽宁沈阳人,工程师,博士,从事低阶煤热解提质方面的科研工作。E-mail: sunrenhui@nicenergy.com

引用格式: 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):54-59,25.

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 25.

过程中加入催化剂以达到提高煤热解转化率,调控热解产物的分布,实现热解产物的定向转化<sup>[5-6]</sup>。因此,研究易得、廉价、稳定、高效煤热解催化剂,并开发催化热解工艺具有重要意义。笔者论述了金属类催化剂、负载类催化剂和煤基催化剂3类煤催化热解催化剂及煤直接催化热解工艺、煤间接催化热解工艺和煤热解产物催化工艺3种工艺的研究进展、选择方法,并提出发展展望。首次提出煤直接液化残渣与煤混合热解所产生的正协同作用也可看成是一种对煤热解的正向催化,以期提高焦油产率,改变热解气组成。

## 1 煤催化热解机理

低阶煤热解过程大致可分为3个阶段:干燥脱气阶段、活泼分解阶段和二次脱气阶段<sup>[7]</sup>。温度高于300℃后低阶煤开始有大量C—C键断裂,生成自由基,随着温度的升高,热解加剧,自由基浓度增加<sup>[8-9]</sup>。根据自由基链式反应机理,煤首先发生热裂解,大分子碎裂,形成自由基,自由基在高温下发生聚合-缩聚反应形成挥发分和半焦;随后是挥发分在气相发生二次反应,对产物进行二次分布,这个过程十分复杂,与温度、压力、气氛、停留时间、煤质及颗粒大小等有直接关系<sup>[10]</sup>。

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断,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。

## 2 煤热解催化剂研究现状

随着煤催化热解技术日益被人们重视,催化热解的关键部分催化剂的开发成为研究焦点。截至目前,研究最为广泛的煤催化热解催化剂种类可分为金属类催化剂、负载类催化剂和煤基催化剂三大类。

### 2.1 金属类催化剂

金属类催化剂主要以金属氧化物为主,因其制备工艺简单、价格低、来源广泛而备受关注。其中以金属氧化物催化剂、金属化合物催化剂和天然矿石类催化剂的研究为主。

1) 金属氧化物催化剂主要有碱金属氧化物、碱土金属氧化物和过渡金属氧化物。其中碱金属和碱

土金属在热解过程会与煤中—OH和—COOH结合,阻碍焦油分子的逸出,使半焦产率增加,可通过加快升温速率提高气体收率<sup>[11]</sup>。朱廷钰等<sup>[12]</sup>和刘琼等<sup>[13]</sup>对典型碱土金属CaO对煤热解催化作用进行了研究,结果表明,CaO可以提高煤热解转化率,但对焦油具有明显的催化裂解作用,并随着热解温度的升高,CH<sub>4</sub>产率明显增加。CaO对煤热解的催化作用主要是因为极性裂解活化位分布于CaO内外表面,降低了焦油大分子的反应活化能,促进裂解反应的发生。过渡金属铁系催化剂被认为是对氢化反应有较高催化活性的催化剂,铁原子中的空d轨道可与煤中含氧官能团或不饱和烃中的π键产生化学吸附,促进其断裂,形成低分子油品<sup>[14-15]</sup>。研究表明,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>可增加煤气中H<sub>2</sub>产率,降低CO产率<sup>[16]</sup>,而Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可显著提高煤热解反应性<sup>[17]</sup>,高温下可催化裂解所有除CH<sub>4</sub>以外的烃类物质,使气体产物中的CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>大幅增加<sup>[18-19]</sup>。

2) 金属化合物催化剂主要有金属卤化物、金属硫化物、金属硝酸盐类等,此类催化剂制备简单,工业分析纯试剂即可满足使用要求。Fe、Co、Ni、Cu、Zn等带有弱酸性的氯化物和硝酸盐比较容易形成配合物,金属阳离子的加入能有效促进热解过程中产生的游离自由基与氢自由结合,抑制二次缩聚过程,有效降低焦油中的重组分含量<sup>[20-21]</sup>。Öztaş等<sup>[22]</sup>、邹献武<sup>[23]</sup>研究了Zn、Co、Ni等过渡金属氯化物对煤热解产物的影响,结果显示,过渡金属氯化物可降低慢速热解的焦油产率,但可提高快速热解的焦油产率。高福星等<sup>[3]</sup>开发了一种Zn基催化剂,该催化剂的加入可使热解焦油产率提高26.88%,煤气热值提高30.79%,半焦比表面积提高80.65%。

3) 天然矿石类催化剂中的催化成分主要为矿石中的Ca、Fe、Mg等具有催化功能的金属元素<sup>[24]</sup>,由于其产量大、价格便宜、耐高温、物理性质稳定等特点受到研究人员的重视。邓靖等<sup>[25]</sup>使用天然橄榄石作为固体热载体与褐煤一起进行快速热解,实验表明橄榄石中的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO易形成极性活化位,可有效吸附带有负极性的重焦油,降低芳环上的C—C键的键能,使产物中的轻质焦油含量上升。白云石(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)经过煅烧后可分解成带有极性活化位的MgO—CaO配合物,在煤热解过程中表现出一定的催化作用<sup>[26]</sup>。

## 2.2 负载类催化剂

负载类催化剂主要由载体和活性组分构成,载体通常选用分子筛或天然矿石等表面积大、耐高温、物理性质稳定,负载活性组分多为Co、Mo、Ni、Fe、Ca等金属催化剂中的一种或几种,形成单一或多金属负载催化剂。

1) 以分子筛为载体的催化剂以其优异的孔道结构、良好的选择性、热稳定性及负载活性成分的多样性成为低阶煤催化热解最广泛的催化剂。李爽等<sup>[27]</sup>采用TG-FTIR技术研究了过渡金属氧化物担载型催化剂 $MO_x/USY$ ( $M=Co、Mo、Co-Mo$ )对黄土庙煤催化热解特性的影响,研究结果表明催化剂的加入可使煤热解的二次脱气条件变得更为温和,降低煤热解活化能,含有 $CoO_x$ 的催化剂明显改变热解产物分布。大量研究显示<sup>[5, 27-30]</sup>担载Co的不同分子筛催化剂均可改善热解产物组成,提高煤焦油中轻质组分的收率,并改变气体产物组成,这主要是由于Co促进了H自由基与煤热解焦油的结合,阻止大分子重油的形成。

2) 天然矿石除可直接作为煤热解催化剂外,还可作为催化剂载体与其他金属催化剂一起形成复合催化效应,提高催化效果。邓靖等<sup>[25]</sup>使用天然橄榄石负载Co作为热载体与褐煤热解,结果表明负载Co后的橄榄石的催化效果明显优于天然橄榄石,负载Co的橄榄石使焦油收率提高19.2%,焦油中的重组分减少6.2%,轻质油收率提高20.9%,气体产物中 $H_2、CH_4、CO_2$ 的收率明显降低,说明Co与橄榄石所含的催化成分形成正交互作用,煤热解所产生的H元素发生重新分布,有效进入液体产物中,使轻油收率得到提高。

## 2.3 煤基催化剂

中低温煤热解半焦作为煤热解的固体产品具有原料便宜、来源广、反应活性高等特点,是良好的煤基催化剂载体。半焦基催化剂既可以充分利用半焦自身的活性<sup>[31]</sup>,又可以通过添加金属类催化剂提高催化效果。Han等<sup>[32]</sup>在两段炉内利用府谷煤热解半焦及负载Co、Ni、Cu和Zn金属氯化物的半焦作为催化剂对热解产物进行二次热裂解研究,研究结果证实,府谷煤热解半焦和负载金属氯化物的半焦催化重整后,热解气收率增加,焦油收率降低,但轻质组分含量提高,负载金属催化剂的半焦催化效果为:Co-半焦>Ni-半焦>Cu-半焦>Zn-半焦。

煤直接液化残渣主要由矿物质、残留催化剂和

未反应的煤组成,是一种高碳、高灰分、高硫和富氢的物质<sup>[33]</sup>,常温下为固态,有明显软化点,高温熔化,熔化温度与其自身组成有关。由于液化残渣具有高H/C比,且富含催化剂,有研究人员将其作为添加剂与低阶煤按比例混合后共热解,取得了液化残渣与低阶煤共热解产物的分布规律。常松等<sup>[34]</sup>使用管式炉研究了褐煤与液化残渣共热解的气体组成的变化规律,结果显示液化残渣的掺入量和热解温度对热解气的组成存在较大影响,在600℃时,液化残渣的存在使热解气中 $H_2$ 和 $CO_2$ 量减少, $CH_4$ 和CO量增加。研究表明当液化残渣掺混量为15%时,神东煤与液化残渣共热解的焦油产率最大,达到8.8%,焦油中正己烷不溶物含量达到61.4%<sup>[35]</sup>,明显高于神东煤单独热解的焦油产率和正己烷不溶物含量。以上研究结果表明,液化残渣富含的H元素在热解过程起到了供氢的作用,使热解产生的自由基以轻油的形式析出,从而提高油产率和轻油产率。畅志兵等<sup>[36]</sup>利用热重对褐煤与液化残渣共热解动力学进行研究,结果表明,液化残渣与褐煤共热解可以降低煤热解的反应活化能,使热解反应速率增大,在300~550℃表现出正协同作用。液化残渣在与煤共热解过程中起到的正协同作用能够增加焦油收率,改变产物分布,表现出明显的催化作用。由于相关研究刚刚起步,这种类似催化作用的协同效应机理和协同效果还需进一步研究,但该种添加剂的催化效果应引起关注。

## 2.4 煤热解催化剂的选择

煤催化热解催化剂种类繁多,在催化剂的选择上应根据所需的产物分布选择合适的催化剂。以裂解焦油,增加气体产量为目的可选择碱金属、碱土金属、铁矿石、金属氧化物、镍基催化剂。以提高热解焦油中清油含量为目的应选择含有Mo、Co的铁基、镍基、分子筛催化剂。此外过渡金属催化剂可提高煤的总转化率。

## 2.5 煤催化热解催化剂研究展望

由于煤结构过于复杂,种类繁多,性质差异大,催化剂在不同煤的热解过程中的催化机理和定向转化的研究还不充分。煤热解催化剂的研究大多停留在实验室阶段,有关催化剂失活、再生的研究也较少。所以煤催化热解技术未来的研究方向可集中在:

1) 深入认识煤的结构,研究不同煤化学结构与热解转化反应性和产物之间的关系。根据煤分子结

构的差异,开发针对不同化学键的催化剂,实现针对化学键的分子层面的靶向催化,大幅提高热解焦油中轻油的比例,如提高苯、甲苯、二甲苯(BTX)、苯酚、甲酚、二甲酚(PCX)、酚油、萘油产率等,同时对催化裂解机理进行研究。

2) 开发新型、廉价催化剂载体,使其具有更大的表面积、更好的热稳定性和耐磨性,寿命更长且更容易再生。

3) 开发新型催化剂负载技术,将不同类型催化剂耦合在同一载体上,提高热解效率,增加目标产品的定向转化率。

4) 着重研究热解产物在不同温度、催化剂、停留时间下的产物分布变化规律,揭示催化剂对二次裂解产物的定向转化调控机理。

5) 尽快开展催化剂失活与再生研究,为催化热解工艺的放大提供基础。

### 3 煤催化热解工艺现状

低阶煤在热解过程中除可能出现的胶质体外始终保持固态,其催化热解产物的收率和组成除受催化剂和煤质影响外,还与催化剂和煤颗粒之间的接触程度,热解工艺条件(如加热方式、热解温度、停留时间、反应气氛、压力等)、反应器形式等有着密切关系。煤催化热解常用的反应器有固定床反应器、流化床反应器和移动床反应器,通常采用气体热载体或固体热载体加热,催化剂添加方式有浸渍、离子交换或机械混合。根据催化剂作用机理的不同,现有催化热解工艺可分为煤直接催化热解工艺、煤间接催化热解工艺和煤热解产物催化工艺。

#### 3.1 煤直接催化热解工艺

煤直接催化热解工艺的特点是催化剂只对热解一次产物产生催化作用。煤热解时催化剂分布在煤表面,与煤充分接触,催化剂直接影响自由基链式反应,改变热解一次产物的分布。当热解一次气态产物产生后,即脱离煤表面,不再与催化剂接触,所以催化剂对二次产物的形成很难产生作用。该工艺可选用碱金属、碱土金属、金属化合物等可溶于水的催化剂。流程是将煤浸渍在含有催化剂的溶液中将含有催化剂的溶液喷洒在煤表面后再送入反应器进行热解,收集固、液、气态产品。其中煤的预处理过程增加了煤中水含量,使煤热解过程的能耗大幅提高;附着在煤表面的碱金属、碱土金属催化剂会降低

固体产品的品质,为产品的利用带来困难;而催化剂价格相对较高,回收困难,无法二次利用,对设备也有一定的腐蚀性。美国Utah大学开发的介质煤加氢工艺<sup>[37]</sup>就是煤直接催化热解工艺的代表,该工艺将煤用 $ZnCl_2$ 催化剂溶液浸渍,经干燥后在高压反应器中加氢热解,制得热解气、轻质油、重质油和固体产品。

#### 3.2 煤间接催化热解工艺

煤间接催化热解工艺的特点是催化剂对煤热解的一次产物和二次产物的产生都有催化作用。煤热解时催化剂与煤表面接触,对一次产物的形成产生直接催化作用,又与气态产物接触,产生间接催化裂解作用,影响二次产物的形成。2种催化作用相比较,由于固-固表面接触面积有限,且不够紧密,而固-气接触面积相对较大,所以催化剂对热解气的催化裂解效果更明显。该工艺可选用天然矿石催化剂、负载型催化剂或煤基催化剂,负载型催化剂所负载的有效成分可根据热解所需的产物分布选择,载体可选择分子筛、天然矿石、瓷球等。流程是将煤与负载催化剂的载体按比例混合后送入反应器进行热解,收集固、液、气态产品。该工艺对催化剂与煤的混合均匀度要求较高,热解后热解固体产品与催化剂的分离问题导致催化剂回收、循环难度增加。

与煤间接催化热解工艺相类似的固体热载体煤热解技术是利用高温固体物料与煤在热解反应器中混合,热载体的热量传递给煤,使煤升温热解。与传统气体热载体煤热解技术相比,固体热载体避免了高温热解气被惰性载气稀释,大大降低了收油系统的负荷。现有比较成熟的煤固体热载体快速热解工艺有美国的Toscoal工艺、大连理工大学褐煤固体热载体热解工艺、中国科学院过程工程研究所“煤拔头”工艺、神华模块化固体热载体热解工艺等<sup>[38-39]</sup>。如果将固体热载体与催化剂结合,形成新的催化固体热载体煤间接催化热解工艺,对提高煤热解产物收率、改善产品质量有重要意义。

#### 3.3 煤热解产物催化工艺

煤热解产物催化工艺的特点是催化剂不与煤接触,对煤热解一次产物没有影响,催化剂与热解气在其他反应器中充分接触,产生催化裂解作用,进行产物的再分布。该工艺可选择负载型催化剂,根据最终产品的需求,选择一种或多种催化剂有效成分,提高定向产物收率。流程是将煤在热解反应器中完成

热解,随后热解产物通过含有催化剂的第二反应器,进行催化裂解,并完成产物的再分布。Han等<sup>[32]</sup>采用两段式固定床反应器,对煤热解产物进行催化裂化研究。有人使用一段流化床、二段填充NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的固定床对粉煤快速热解产生的气体和焦油进行加氢催化裂解,结果表明,NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能促进长链脂肪烃断裂生成轻质碳氢化合物气体和轻质油<sup>[40]</sup>。

### 3.4 煤催化热解工艺展望

煤直接催化热解工艺尚停留在实验室阶段,主要用于催化机理研究和催化剂的筛选,工艺放大比较困难。今后的研究可针对不同煤种进行催化剂比选,同时深入研究不同催化剂的催化机理,为煤催化热解提供理论基础。

煤间接催化热解工艺开发可借鉴煤固体热载体快速热解的经验,是煤催化热解工艺的主要发展方向之一。煤固体热载体煤间接催化热解工艺的研究重点:①催化热载体的开发,耐热性好、物理性质稳定、价格低廉且本身具有催化功能的天然矿石可作为催化热载体开发的重点目标;②开发固-固高温快速分离技术,在高温状态下实现催化热载体与热解固体产物的快速分离,使催化热载体得到循环利用,减少热损耗,提高系统热效率,降低催化热载体加热系统的负荷和投资;③与煤加氢热解耦合,在热解反应器中通入H<sub>2</sub>,通过催化剂的作用使氢原子与煤热解产生的自由基结合,达到提高热解转化率和改善油品质量的目的。

煤热解产物催化工艺以其相对独立的特点可与成熟的气体热载体或固体热载体煤热解工艺耦合,以达到调节产物分布的目的,是煤催化热解工艺的另一个主要发展方向。未来该工艺可将研究重点放在:①针对不同煤种、热解工艺、热解反应器和催化剂,开展热解气催化裂解产物分布规律研究,提高催化剂选择的针对性,为煤热解产物催化工艺开发提供基础数据支持;②借鉴煤焦油加氢热解工艺,在热解气催化裂解反应器中加入H<sub>2</sub>,以提高催化裂解效率,也可采取2段或多段加氢裂解的方式提高轻油收率;③开发新型热解气催化裂解反应器,如移动床反应器、流化床反应器、浆态床反应器等,以提高催化裂解效率。

## 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。煤催化热解的研究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是定向提高目标产品的产率,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] 孙任晖,何立新,郝丽娟,等.宝日褐煤及其干燥煤和半焦的润湿热变化规律[J].煤炭转化,2015,38(2):14-18.  
Sun Renhui, He Lixin, Gao Lijuan, et al. Study on behavior of heat of immersion of baorixile lignite and dry coal and semi-coke [J]. Coal Conversion, 2015, 38(2): 14-18.
- [2] 么秋香,樊英杰,冉伟利,等.煤热解催化剂的研究现状及未来发展趋势[J].煤化工,2015,43(1):22-25.  
Yao Qiuxiang, Fan Yingjie, Ran Weili, et al. Research status and development tendency of coal pyrolysis catalyst [J]. Coal Chemical Industry, 2015, 43(1): 22-25.
- [3] 高福星,梁丽彤,黄伟,等.催化煤解聚产物分布特性研究[J].煤炭转化,2015,38(2):19-23.  
Gao Fuxing, Liang Litong, Huang Wei, et al. Product distribution and characteristics of catalytic depolymerization of coal [J]. Coal Conversion, 2015, 38(2): 19-23.
- [4] 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 Wenying, Deng Jing, Yu Changlian. Development of lignit pyrolysis with solid heat carrier [J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(1): 1-5.
- [5] 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.  
Chen Jingsheng. Study on Huangtumiào coal pyrolysis on modified 13X catalyst [D]. Xi'an: Northwest University, 2012.
- [6] 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.  
Chen Peng. China coal properties, classification and use [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 27-42.
- [7] 何选明.煤化学[M].北京:冶金工业出版社,2010:219-231.  
He Xuanming. Coal chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 219-231.
- [8] Suuberg E M, Peters W A, Howard J B. Product compositions in rapid hydrolysis of coal [J]. Fuel, 1980, 59(6): 405-412.
- [9] 吴爱坪,潘铁英,史新梅,等.中低阶煤热解过程中自由基的研究[J].煤炭转化,2012,35(2):1-5.  
Wu Aiping, Pan Tieying, Shi Xinmei, et al. Study on free radicals

- in low rank coal pyrolysis process [J]. *Coal Conversion* ,2012 ,35 (2) :1-5.
- [10] 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.
- [11] Li C Z ,Sathe C ,Kershaw J R. Fates and roles of alkali and alkaline earth metal during the pyrolysis of a victorian brown coal [J]. *Fuel* 2000 ,79(3) :427-438.
- [12] 朱廷钰, 刘丽鹏, 汪洋, 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 Yanyu ,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.
- [13] 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 Xinjiang Yining long-flame coal catalytic pyrolysis behavior [J]. *Energy Technology and Management* ,2012 (1) :120-122.
- [14] Feng Jie ,Xue Xiaolong ,Li Xiaolong ,*et al.* Products analysis of Shandong long-flame coal hydropyrolysis with iron-based catalysts [J]. *Fuel Processing Technology* 2015 ,130:96-100.
- [15] 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 (China)* 2007 ,35(4) :65-67.
- [16] 朱廷钰, 汪洋. 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) :127-133.  
Zhu Yanyu ,Wang Yang. Effect of  $Fe_2O_3 - K_2CO_3$  on coal mild gasification [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* 2000 ,16(2) :127-133.
- [17] 公旭中, 郭占成, 王志.  $Fe_2O_3$  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. Effect of  $Fe_2O_3$  on pyrolysis reactivity of demineralized higher rank coal and its char structure [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* 2009 ,60(9) :2321-2326.
- [18] Xu Weichun ,Tomita A. 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.
- [19] Chareonpanich M ,Zhang Zhanguo ,Nishijima A. Effect of catalysts on yields of monocyclic aromatic hydrocarbons in hydrocracking of coal volatile matter [J]. *Fuel* ,1995 ,74(11) :1636-1640.
- [20] Li Shuang ,Chen Jingsheng ,Hao Ting *et al.* Pyrolysis of Huang Tu Miao coal over faujasite zeolite and supported transition metal catalysts [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ,2013 ,102:161-169.
- [21] Zou Xianwu ,Yao Jianzhong ,Yang Xuemin *et al.* Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite [J]. *Energy Fuels* ,2007 21(2) :619-624.
- [22] Öztas N A ,Yürüm Y. Effect of catalysts on the pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal [J]. *Energy Fuels* ,2000 ,14(4) :820-827.
- [23] 邹献武. 提高焦油品质的煤催化热解研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所 2007.  
Zou Xianwu. Study on catalytic pyrolysis of coal for tar quality improvement [D]. Beijing: Institute of Process Engineering ,Chinese Academy of Sciences 2007.
- [24] 李文英, 喻长连, 李晓红, 等. 褐煤固体热载体催化热解研究进展[J]. *煤炭科学技术* 2012 ,40(5) :111-115.  
Li Wenying ,Yu Changlian ,Li Xiaohong *et al.* Research progress on catalysis thermolysis of lignite solid heat carrier [J]. *Coal Science and Technology* 2012 ,40(5) :111-115.
- [25] 邓靖, 李文英, 李晓红, 等. 橄榄石基固体热载体影响褐煤热解产物分布的分析[J]. *燃料化学学报* 2013 ,41(8) :937-942.  
Deng Jing ,Li Wenying ,Li Xiaohong *et al.* Product distribution of lignite pyrolysis with olivine-based solid heat carrier [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2013 ,41(8) :937-942.
- [26] 周劲松, 蔡宁生, 李振山. 生物质焦油的催化裂解研究[J]. *燃料化学学报* 2003 ,31(2) :144-148.  
Zhou Jinsong ,Cai Ningsheng ,Li Zhenshan. Catalytic cracking of biomass tar [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2003 ,31(2) :144-148.
- [27] 李爽, 陈静升, 冯秀燕, 等. 应用 TG-FITR 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 Huangtumiao coal: TG-FITR study [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2013 ,41(3) :271-276.
- [28] 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-FITR study on Huangtumiao coal pyrolysis on CoMoP/13X catalyst [J]. *Coal Conversion* 2012 ,35(1) :4-8.
- [29] 王兴栋, 陆江银. 催化热解调控热解产物的研究进展[J]. *山东化工* 2012 ,41(5) :29-33.  
Wang Xingdong ,Lu Jiangyin. Research advancement on catalytic pyrolysis control of pyrolysis products [J]. *Shandong Chemical Industry* 2012 ,41(5) :29-33.
- [30] 邹献武, 姚建中, 杨学民, 等. 喷动-载流床中 Co/ZSM-5 分子筛催化剂对煤热解的催化作用[J]. *过程工程学报* 2007 ,7(6) :1107-1113.  
Zou Xianwu ,Yao Jianzhong ,Yang Xuemin *et al.* Effect of Co/ZSM-5 zeolite catalyst on pyrolysis of coal in a spouted fluidized bed [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering* ,2007 ,7(6) :1107-1113.

(下转第25页)

- 学出版社, 1996.
- China National Administration of Coal Geology. Atlas for coal petrography of China [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1996.
- [38] 秦 勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演变 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1994.
- Qin Yong. Micropetrology and structural evolution of high rank coals in P. R. China [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 1994.
- [39] 吴 俊, 金奎励, 汪昆华, 等. 南方树皮煤红外光谱特征及成烃演化规律研究 [J]. 煤田地质与勘探, 1990(5): 29-38.
- Wu Jun, Jin Kuili, Wang Kunhua, et al. Infrared spectroscopy characteristics and forming-hydrocarbon evaluation rule for suberain coal in Southern China [J]. Coal Geology & Exploration, 1990(5): 29-38.
- [40] 吴 俊. 中国南方龙潭煤系树皮煤岩石学特征及成烃性研究 [J]. 中国科学 B 辑, 1992(1): 88-95.
- Wu Jun. Research on the petrographic characteristics and hydrocarbon generating of bark coal of Longtan coal bearing of South of China [J]. Science in China (Series B), 1992(1): 88-95.
- [41] Sun Yuzhuang. Petrologic and geochemical characteristics of "barkinite" from the Dahe mine, Guizhou province, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2003 56(3/4): 269-276.
- [42] 周松源, 徐克定, 杨 斌, 等. 南鄯阳坳陷龙潭组树皮煤生烃潜力及油气成藏 [J]. 石油与天然气地质, 2006 27(1): 17-22.
- Zhou Songyuan, Xu Keding, Yang Bin, et al. Hydrocarbon generating potential of bark coal in Longtan Fm and oil and gas reservoiring in southern Poyang depression [J]. Oil & Gas Geology, 2006 27(1): 17-22.
- [43] 刘海斌, 胡 凯, 亲建中, 等. 云南禄劝残植煤的有机地球化学特征及其石油地质意义 [J]. 地球化学, 2008 37(1): 68-76.
- Liu Wenbin, Hu Kai, Qin Jianzhong, et al. Organic geochemistry and hydrocarbon potential of liptobiolite in Luquan, Yunnan province [J]. Geochimica, 2008 37(1): 68-76.
- [44] 赵海舟. 腐泥煤变质系列的煤岩煤质特征 [J]. 中国煤田地质, 1995 7(1): 72-76.
- Zhao Haizhou. Coal petrology and coal quality of sapropelite coal [J]. Coal Geology of China, 1995 7(1): 72-76.
- [45] 张爱云, 翁成敏, 蔡云开. 中国南方树皮煤的生油潜力 [J]. 地质前缘, 1999 6(S1): 209-215.
- Zhang Aiyun, Weng Chengmin, Cai Yunkai. The Petroleum-generating potential of bark coal in South China [J]. Earth Science Frontiers, 1999 6(S1): 209-215.
- [46] 孙旭光, 王关玉, 金奎励. 贵州水城晚二叠世树皮体成烃的演化特征 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2000 36(2): 209-213.
- Sun Xuguang, Wang Guanyu, Jin Kuili. Thermo evolutionary characteristics of hydrocarbon generation from Barkinite, Late Permian Coals in Shuicheng, Guizhou Province [J]. Acta Scientiarum Naturalium Univeritatis Pekinensis, 2000 36(2): 209-213.
- 
- (上接第 59 页)
- [31] 王兴栋, 韩江则, 陆江银, 等. 半焦炭催化剂裂解煤热解产物提高油气品质 [J]. 化工学报, 2012 63(12): 3897-3905.
- Wang Xingdong, Han Jiangze, Lu Jiangyin, et al. Catalytic cracking of coal pyrolysis product for oil and gas upgrading over char-based catalysts [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2012 63(12): 3897-3905.
- [32] Han Jiangze, Wang Xingdong, Yue Junrong, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2014 122: 98-106.
- [33] 许 邦, 初 茉, 张慧慧, 等. 煤直接液化残渣热解研究现状 [J]. 洁净煤技术, 2013 19(4): 81-84.
- Xu Bang, Chu Mo, Zhang Huihui, et al. Research status of direct coal liquefaction residues pyrolysis [J]. Clean Coal Technology, 2013 19(4): 81-84.
- [34] 常 松, 初 茉, 孙任晖, 等. 褐煤与液化残渣共热解对煤气组成的影响 [J]. 煤炭工程, 2014 46(9): 116-119.
- Chang Song, Chu Mo, Sun Renhui, et al. Study on influence of lignite and liquefaction residue co-pyrolysis to gas composition [J]. Coal Engineering, 2014 46(9): 116-119.
- [35] Li Xiaolong, Xue Yanli, Feng Jie, et al. Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue [J]. Fuel, 2015, 144: 342-348.
- [36] 畅志兵, 初 茉, 孙任晖, 等. 煤直接液化残渣与褐煤共热解动力学研究 [J]. 煤炭科学技术, 2015 43(3): 138-141 39.
- Chang Zhibing, Chu Mo, Sun Renhui, et al. Study on co-pyrolysis kinetics of coal direct liquefaction residue and lignite [J]. Coal Science and Technology, 2015 43(3): 138-141 39.
- [37] Rada de Malherbe, Steve J Doswell. Synthetic fuel from coal [J]. Dusseldorf: VDI-Verlag, 1983 5(1): 33-37.
- [38] 张顺利, 丁 力, 郭启海, 等. 煤热解工艺现状分析 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2014(8): 46-51.
- Zhang Shunli, Ding Li, Guo Qihai, et al. Review of coal pyrolysis technology [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2014 (8): 46-51.
- [39] 梁 鹏, 巩志坚, 田原宇, 等. 固体热载体煤热解工艺的开发 [J]. 山东科技大学学报, 2007 26(3): 32-40.
- Liang Peng, Gong Zhijian, Tian Yuanyu, et al. Development and progress about coal pyrolysis with solid heat carrier [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology, 2007 26(3): 32-40.
- [40] 张 晶, 张生军, 周 凡, 等. 煤催化热解研究现状 [J]. 煤炭技术, 2014 33(4): 238-241.
- Zhang Jing, Zhang Shengjun, Zhou Fan, et al. Research advancement on coal catalytic pyrolysis [J]. Coal Technology, 2014 33(4): 238-241.