5月

2016年

# 低阶煤中低温热解工艺技术研究进展及展望

主1,2,3

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013; 3. 国家资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

要:论述了低阶煤热解机理、热解技术及工艺的研究现状,重点分析了低阶煤与其他物质共热解 技术,对比了现有低阶煤热解工艺的优缺点,介绍了一种新型小粒径低阶煤热解工艺,分析了低阶煤 热解研究发展方向。加氢热解可有效提高煤气及焦油轻质组分产率,现多用于热解机理研究;催化热 解催化剂分为裂解催化剂和加氢催化剂,碱金属、碱土金属为典型裂解催化剂,过渡金属及其化合物 为典型加氢催化剂,如何提高催化剂效率和寿命是当前研究重点。为加快低阶煤热解工业化进程,各 低阶煤热解技术之间、低阶煤热解技术与工艺之间应形成耦合联动机制。

关键词:低阶煤:中低温热解:耦合联动:梯级利用

中图分类号:TO523

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)03-0040-05

## Research progress of low rank coal pyrolysis technology at mediumand-low temperature

PEI Xianfeng<sup>1,2,3</sup>

- (1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
- 2. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China;
  - 3. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: The research status of low rank coal pyrolysis mechanism, pyrolysis technologies and their advantages and disadvantages were introduced. The co-pyrolysis technology with other substances was the emphasis of the paper. A new small particle low rank coal pyrolysis process was introduced. Hydrogen pyrolysis could improve the yields of gas and lighter components of tar, it was used for pyrolysis mechanism now. Catalysts could be divided into cracking catalyst and hydrogenation catalyst, alkali metal, alkaline earth metal were typical cracking catalysts, transition metals and transition metal compounds were typical hydrogenation catalysts. How to improve the efficiency and life of catalyst was the research point. In order to speed up the industrialization of low rank coal pyrolysis, a coupling mechanism between each pyrolysis technologies was urgently needed.

Key words: low rank coal; medium-and-low temperature pyrolysis; coupling mechanism; cascade utilization

#### 引 0

我国低阶煤储量超过全国已探明煤炭储量的 55%。低阶煤挥发分高、水分高、密度小, 热稳定性 差,实现清洁、高效、梯级利用成为一大难题。以热 解为源头的煤化工多联产技术是低阶煤洁净化利用 的主要方向之一。低阶煤热解后产生气、液、固三相 产品.其中固相半焦可作为冶金、化肥等行业原料, 煤气可作为工业燃料和原料,也可作为民用燃料,煤 焦油则可继续深层加工。因此,开发高效、环保的低 阶煤热解工艺技术成为低阶煤综合利用的关键。煤 炭热解研究最早可追溯至19世纪,目前已开发多种

收稿日期:2016-02-01;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j. issn. 1006-6772. 2016. 03. 009

基金项目:国家国际科技合作专项资助项目(2015DFA60320);国家自然科学基金-神华集团有限公司煤炭联合基金资助项目(U1361122);中国煤 炭科工集团有限公司科技创新基金资助项目(2013ZD007);煤炭科学技术研究院有限公司技术创新基金资助项目(2012CX01)

作者简介:裴贤丰(1970—),男,山西运城人,副研究员,研究方向为煤炭热解与焦化技术。E-mail:13641199758@139.com

引用格式: 裴贤丰. 低阶煤中低温热解工艺技术研究进展及展望[J]. 洁净煤技术,2016,22(3):40-44.

PEI Xianfeng. Research progress of low rank coal pyrolysis technology at medium-and-low temperature [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 40-44.

热解工艺,根据加热方式可分为内热式热解工艺和外热式热解工艺。内热式热解工艺又可根据热载体分为固体热载体热解工艺和气体热载体热解工艺,典型固体热载体热解工艺有鲁奇-鲁尔(LR)热解工艺、Toscoal 工艺等,典型气体热载体热解工艺有日本快速热解工艺等。国内关于煤炭热解的研究起步相对较晚,具有代表性的煤炭热解工艺有多段回转炉(MRF)热解工艺、"煤拔头"工艺等。为提高热解产品品质和产率,近年来,各国学者对煤与其他物质(生物质、合成气、添加剂等)共热解技术进行研究。笔者从热解工艺和热解技术两方面出发,对近年来低阶煤热解研究成果进行梳理,以期理清低阶煤热解研究思路,推动低阶煤洁净化利用进程。

## 1 低阶煤热解机理

低阶煤热解先后经历干燥脱气、裂解及缩聚 3 个阶段<sup>[1]</sup>。热解温度由室温升至 300  $\,^{\circ}$ 、煤中吸附的水、 $\,^{\circ}$ CH<sub>4</sub>、 $\,^{\circ}$ CO<sub>2</sub> 等气体大量析出,部分低阶煤会发生轻微热解;超过 300  $\,^{\circ}$ C,煤分子开始剧烈裂解,产生大量气体组分( $\,^{\circ}$ CH<sub>4</sub>、不饱和烃气体、焦油蒸汽等);超过 600  $\,^{\circ}$ C,半焦缩聚,析出 H<sub>2</sub> 和少量  $\,^{\circ}$ CH<sub>4</sub>。低阶煤热解是复杂的物理化学变化过程,煤种、热解温度、压力、时间以及添加物等因素均对热解过程产生影响<sup>[2]</sup>。

## 2 低阶煤热解技术研究进展

单纯低阶煤热解焦油含尘量大,品质不佳,后续加工利用不便。因此,关于低阶煤热解技术的研究 开始转向在热解过程中加入某些物质或改变气氛, 从而提高热解效率及热解产品品质。

#### 2.1 加氢热解

加氢热解过程中,氢与低阶煤裂解产生的自由基结合,形成结构稳定的小分子量气态产物析出,减少了大分子间的二次聚合,有效改善热解焦油及煤气品质。李保庆<sup>[3]</sup>研究了热解温度  $600 \, ^{\circ} \,$ 

为提高热解产品选择性,众多学者研究了加氢催化热解,所用催化剂多为过渡金属及其化合物。Takarada 等<sup>[4]</sup>、Chareonpanich 等<sup>[5]</sup>分别研究了Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、沸石分子筛、Mo、W以及一些双金属对热解的影响,结果发现热解焦油中轻质芳烃含量

明显增加,煤气中小分子组分也明显提高。还有学者研究了富氢气氛下的低阶煤热解,李敏<sup>[6]</sup>研究了 $CH_4$ 为供氢体时煤炭热解焦油产率,结果表明 $CH_4$ 气氛下焦油产率明显高于 $N_2$ 气氛,当 $H_2$ 和 $CH_4$ 同时为供氢体时,焦油轻质化组分增多,杂原子含量明显降低。

#### 2.2 催化热解

低阶煤催化热解即在热解过程中加入催化剂,通过促进裂解、抑制二次聚合等作用,实现热解产品的定向调控及品质优化。研究表明,碱金属及碱土金属可有效促进煤分子裂解,过渡金属及其化合物可促进自由基与氢自由基结合。朱廷钰等<sup>[7]</sup>研究发现,CaO 与煤共热解时,降低了焦油大分子的反应活化能,促进了焦油的裂解,CH<sub>4</sub> 产率增加。项飞鹏等<sup>[8]</sup>研究发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对煤气中 H<sub>2</sub> 和 CO 产率有较明显的提升作用,但对 CH<sub>4</sub> 促进作用不明显。

为提高反应比表面积、催化剂性能和稳定性,有研究者研究了以分子筛、天然矿石、半焦等为载体担载不同活性组分的负载类催化剂,结果证明负载类催化剂作用效果明显优于催化剂与煤直接混合热解<sup>[9-11]</sup>

孙任晖等[12]总结低阶煤催化热解研究后认为, 根据催化剂与煤混合方式,低阶煤催化热解可分为 直接催化热解和间接催化热解。直接催化热解是指 通过喷洒、浸渍等方式使催化剂负载于煤质表面后 进行热解,间接催化热解是指将催化剂颗粒与煤样 机械混合后热解,有研究者针对2种热解方式进行 了实验室研究,热解焦油、煤气产率及品质明显提 高。考虑到产品品质及后续处理,认为间接催化热 解发展前景较大。而梁丽彤等[13]则认为,直接催化 热解同样具有很好的发展优势。

#### 2.3 与生物质共热解

生物质热解产生大量小分子自由基碎片,与煤热解产生的自由基结合,由此获得高品质气体和液体产品。常用的生物质有碎木屑、秸秆、藻类等。对于生物质与煤是否存在热解协同作用,目前仍存歧义,部分研究认为生物质较煤先热解,煤热解初期产生的碎片自由基被氢原子、烷基等小分子自由基稳定,提高了热解速率和转化率。程晓晗等[14]研究石莼与褐煤共热解,发现共热解焦油轻质化程度提高,焦油中有机酸含量下降,说明热解存在明显协同作用;另一部分研究则认为生物质与煤的热解温度区间不重合,生物质产生的小分

子自由基在煤热解前便已析出完毕,所以并不存在协同作用。Collot 等[15]分别在固定床和流化床反应器上研究生物质与煤的共热解,结果无法证明存在协同作用。有研究者针对生物质与煤炭热解温度区间不重合的问题,设计了两步法热解,以期实现煤炭与生物质同时热解,结果表明该法明显提高了煤炭热解转化率。

还有研究者进一步研究了生物质中所含金属元素对共热解的影响。方梦祥等[16]研究了延长烟煤与玉米秸秆的共热解,发现秸秆中碱(碱土)金属可提高共热解效率。

#### 2.4 与其他物质共热解

近年来关于煤与其他物质共热解的研究逐渐增多,根据热解机理的不同大致可分为两类:一类是凭较高 H/C 比为煤热解提供充足小分子自由基,如废塑料、废润滑油、废矿物油以及油页岩等;另一类是凭其中的金属及金属化合物来催化热解,如城市污泥、瓦斯泥等[17]。

调研发现,共热解研究领域,加氢热解研究较早,但与煤液化和煤气化工艺有所重叠,工艺流程复

杂,可行性不高,现多用于揭示煤热解机理及分子结构等理论研究领域;生物质及其他物质与煤共热解,不仅可以提高煤炭热解效率和产品品质,还可在一定程度上缓解固废问题,但共热解是否存在协同作用及作用程度则仍需进一步研究;催化热解研究初见成效,可行性高,是目前热解技术中最有可能快速应用于现有热解工艺,并发挥积极作用的技术,因此如何根据催化热解的特点来匹配理想的热解工艺,成为催化热解应用领域主要研究方向之一。

## 3 低阶煤热解工艺研究进展

根据加热方式,煤热解工艺分内热式和外热式两类<sup>[18-19]</sup>,典型外热式工艺有多段回转炉(MRF)热解工艺。内热式热解工艺根据热载体又分为气体热载体热解工艺和固体热载体热解工艺,典型气体热载体热解工艺有 COED(The Char Oil Energy Development Process)工艺<sup>[20-21]</sup>、日本快速热解工艺<sup>[22]</sup>、鲁奇-鲁尔煤气法(LR)<sup>[23]</sup>、新法干馏工艺(DG)等,典型固体热载体热解工艺有 Garrett 工艺<sup>[24-25]</sup>、Toscoal 工艺<sup>[26-27]</sup>等,各热解工艺情况见表 1。

表 1 不同热解工艺的对比
Table 1 Comparison of different pyrolysis processes

Table 1 Comparison of different pyrolysis processes				
工艺	加热方式/热载体	优点	缺点	应用情况
Garret	内热式/高温半焦	热解快速,停留时间短,防止 焦油二次分解	焦油与半焦粉难分离,堵塞管道;热载 体微粉碎严重,处理能力提高困难	干煤处理量 3.8 t/d 中试装置
Toscoal	内热式/高温瓷球	传热速率快,油收率高,煤气 热值高	瓷球传热效率不高且磨损严重;系统设备复杂;仅适用于不黏煤和弱黏煤	干煤处理量 25 t/d 中试装置
LR	内热式/高温半焦	热解烟气干燥煤样,循环半焦加热煤样,热效率高	焦油粉尘含量大,后续利用不便,堵 塞设备管道;半焦磨损严重,设备放 大困难	干煤处理量 800 t/d 工业化装置
DG	内热式/高温半焦	热解速率快,效率高;煤气热 值高,焦油收率高,轻质组分 含量高	半焦粉尘与重质油分离困难,堵塞管道	褐煤处理能力 150 t/d 工业化装置
煤拔头	内热式/循环热灰	工艺条件温和,热解、分离、冷却快速,停留时间短,焦油轻质组分高	循环热载体输送不稳定,热解煤气直接 燃烧无法高值化利用	干煤处理能力 120 t/d 工业示范装置
COED	内热式/燃烧烟气	热效率高,煤种适应性强	焦油粉尘含量高,堵塞管道,工程放大 存在问题	干煤处理量 33 t/d 中试装置
日本快速热解	内热式/气化烟气	热解快速,总热效率高,轻质 油成分高	煤样需粉碎至一定粒度,能耗高,工艺 流程复杂	干煤处理量 100 t/d 中试装置
LFC	内热式/烟气	采用粉尘抑制剂使粉尘含量 降至10%以下	主要用于低阶煤提质,热解焦油收率低	_
MRF	外热式	工艺灵活,可得到不同性状半 焦及化产品	能耗高,油粉分离困难,装置稳定性差	干煤处理量 2 万 t/a 工业示范装置

由于热解油气粉尘分离困难而导致装置无法稳 定运行是目前已有热解工艺面临的最大问题,热解 油气粉尘含量高也为后续利用造成困难。随着各产 煤地低阶粉煤产量的日益增加,低阶煤热解面临更 加严峻的考验。

煤炭科学技术研究院有限公司自主研发了一种针对粒径小于13 mm 的新型小粒径低阶煤热解工艺,流程如图1 所示。煤样在炉中传动装置推动下边热解边向前移动,荒煤气先后经过热态除尘系统和焦油冷凝系统,分离得到焦油和煤气,热解半焦经熄焦器冷却收集。内部传动装置不仅可提高传热效率,还可通过控制煤样在炉中移动速度来抑制粉尘产生;粉尘预沉降室减少荒煤气粉尘携带;热态除尘系统则对荒煤气进一步除尘。"一抑尘二降尘三除尘"的设计使除尘效率明显高于其他工艺。目前该工艺已实现干煤处理量50 kg/h 装置的连续72 h 稳定运行,热解温度为550~750 ℃,焦油收率达到格金分析的75%以上,焦油含尘量<1%。

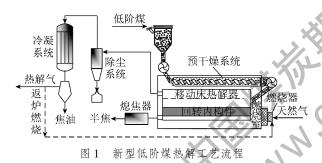


Fig. 1 A new pyrolysis process for low-rank coal

## 4 结论与展望

低阶煤热解是实现低阶煤高值化利用的重要途 径,通过梳理低阶煤热解领域的研究进展,认为未来 低阶煤热解研究应重点关注以下几方面:

- 1)基于煤分子结构特点深入研究催化剂催化 热解反应机理;根据典型低阶煤分子结构,开展分子 层面的热解反应机理和不同催化剂催化机理研究, 实现催化剂靶向催化分子级别的各类热解聚合反 应,最终开发出复合催化剂,实现通过调节复合催化 剂活性组分种类及比例即可满足不同煤种和不同产 品生产需求的目标。
- 2)耦合不同优势因素,提升煤炭与其他物质共 热解效率;将有利于煤炭热解的不同因素进行耦合, 使这些因素出现在同一热解过程中,这些有利因素 则可能通过彼此相互作用而使煤炭热解效率得以进

- 一步提升,有研究曾将煤炭与生物质和金属化合物同时进行热解,结果表明热解产物中焦油及煤气产率增加,焦油中轻质组分含量也明显增加。
- 3) 热解技术与热解工艺联动,实现低阶煤清洁利用;为提高整个热解产业链的研发效率和质量,缩短研发周期,热解技术可针对某种成熟热解工艺进行研究,热解工艺也可针对某种热解技术进行适应性调整,热解技术研究与热解工艺研究之间形成联动机制,加速低阶煤热解工业化进程。

#### 参考文献 (References):

- [1] 张双全. 煤化学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2009:157-160
- [2] 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 sta-

tus and trends of low rank coal pyolysis [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(13):35–37.

- [3] 李保庆. 煤加氢热解研究 I:宁夏灵武煤加氢热解的研究[J]. 燃料化学学报,1995(1):57-61.
  - Li Baoqing. Hydropyrolysis of Chinese coals I ; hydropyrosis of Lingwu bituminous coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995(1); 57–61.
- [4] Takarada T, Onoynama Y, Takayama K, et al. Hydropyrolysis of coal in a pressurized powder-particle fluidized bed using several catalysts [J]. Catalysis Today, 1997, 39(1):127-136.
- [5] Chareonpanich M, Zhang Z, Nishijima A, et al. Effect of catalysts on yields of monocyclic aromatic hydrocarbons in hydro-cracking of coal volatile matter [J]. Fuel, 1995, 74(11):1636-1640.
- [6] 李 敏. 富氢气氛下煤催化热解特性研究[D]. 杭州:浙江大学,2015.
- [7] 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 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.
- [8] 项飞鹏,王智化,况 敏,等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加剂对宝日希勒褐煤热解特性的影响[J]. 中国电机工程学报,2016,36(1):172-178. Xiang Feipeng, Wang Zhihua, Kuang Min, et al. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on pyrolysis characteristics of Baorixile lignite[J]. Proceedings of The Chinese Society for Electrical Engineering,2016, 36(1):172-178.
- [9] 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.
- [10] 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 Huang Tu Miao coal; TG-FTIR study [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(3);271-276.
- [11] 邹献武,姚建中,杨学民,等. 喷动-载流床中 Co/ZSM-5 分子 筛催化剂对煤催化热解的催化作用[J]. 过程工程学报, 2007,7(6):1107-1113. Zou Xianwu, Yao Jianzhong, Yang Xuemin, et al. Effect of Co/
  - 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.
- [12] 孙任晖,高 鵬,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.
- [13] 梁丽彤,黄 伟,张 乾,等. 低阶煤催化热解研究现状与进展[J]. 化工进展,2015,34(10):3617-3622.

  Liang Litong, Huang Wei, Zhang Qian, et al. Research status and advances in catalytic pyrolysis of low-rank coal[J]. Chemical Industry and Engineering Process,2015,34(10):3617-3622.
- [14] 程晓晗,何选明,柴 军,等. 石莼与褐煤低温共热解产物的特性[J]. 化工进展,2016,35(1):105-109.

  Cheng Xiaohan, He Xuanming, Chai Jun, et al. Characteristics of low-temperature co-pyrolysis of ulva and lignite[J]. Chemical Industry and Engineering Process,2016,35(1):105-109.
- [15] Collot A G, Zhuo Y, Dugwell D R. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed bed and fluidized bed reactors [J]. Fuel, 1999, 78(6):667-679.
- [16] 方梦祥,李 均,夏芝香,等. 延长烟煤与玉米秸秆共热解实验研究[J]. 煤炭学报,2015,40(S1):208-215.

  Fang Mengxiang, Li Jun, Xia Zhixiang, et al. Experimental study on the co-pyrolysis process of Yanchang bituminous coal and cornstalk[J]. Journal of China Coal Society, 2015,40(S1): 208-215.
- [17] 何选明,王春霞,付鵬睿,等. 低阶煤与废弃物共热解的研究进展[J]. 能源环境保护,2014,28(1):25-29.

  He Xuanming, Wang Chunxia, Fu Pengrui, et al. Study of coalpyrolysis of rank coal and waste [J]. Energy Environmental Protection,2014,28(1):25-29.
- [18] Sass A. Garrett coal pyrolysis process [J]. Chemical Engineering Progress, 1974, 70 (1):72-73.

- [19] Atwood M T, Schulman B L. The Toscoal process—pyrolysis of western coals and lignites for char and oil production [J]. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry Prepr, 1977, 22(2):233-252.
- [20] 邵俊杰. 褐煤提质技术现状及我国褐煤提质技术发展趋势初探[J]. 神华科技,2009,7(2):17-22.

  Shao Junjie. The development status of lignite quality improvement technology and development trend of China's quality improvement technology [J]. Shenhua Science and Technology, 2009,7(2):17-22.
- [21] 郭树才,罗长齐,张代佳,等. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验[J]. 大连理工大学学报,1995,35(1):46-50.

  Guo Shucai, Luo Changqi, Zhang Daijia, et al. Experiment in pilot plant of new technology for lignite retoring using solid heat carrier [J]. Journal of Dalian University of Technology, 1995, 35(1): 46-50.
- [22] 姚建中,郭慕孙. 煤炭拔头提取液体燃料新工艺[J]. 化学进展,1995,7(3);205-208.

  Yao Jianzhong, Mooson Kuxauk. A new process of coal topping for extracting liquid fuels[J]. Progress in Chemistry,1995,7(3); 205-208.
- 23] Namiki Y. Development of coal partial hydro-pyrolysis process [R]. Chiba: Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 2007: 1-17.
- [24] 张立岩. 低阶煤的综合利用[J]. 辽宁化工,2015,44(5):580-581.

  Zhang Liyan. Comprehensive Utilization of low rank coal[J]. Lia-

oning Chemical Industry, 2015, 44(5):580-581.

- [25] 郭树才,褐煤新法干馏[J]. 煤化工,2000(3):6-8.

  Guo Shucai. Lignite retorting using solid heat carrier[J]. Coal Chemical Industry,2000(3):6-8.
- [26] 王晓云,张志锋,雷 芬. 煤低温干馏工艺发展与环境保护[J]. 环境与可持续发展,2014,39(1):83-85.

  Wang Xiaoyun, Zhang Zhifeng, Lei Fen. Process development of low temperature coal carbonization and environment protection [J]. Environment and Sustainable Development,2014,39(1):83-85.
- [27] Ibarra J V, Moliner R. Coal characterization using pyrolysis-FTIR
  [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1991, 20(2):
  171-184.