

微-介孔 Y 型分子筛对煤热解气态焦油催化改质的影响

李雪琴^{1,2}, 闫伦靖^{1,2}, 刘玉洁^{1,2}, 王美君^{1,2}, 鲍卫仁^{1,2}, 常丽萍^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

摘要: 为了实现煤炭的洁净高效利用, 提高煤热解过程中焦油中轻质芳烃的产率, 采用高温水蒸气对 Y 型分子筛进行孔道结构调控, 并探究其对不同煤阶煤样焦油中轻质芳烃产率及其分布的影响。通过采用高温水热处理方法对 Y 型分子筛进行脱铝处理, 形成微-介孔结构。试验中, 通过改变水热处理温度, 研究其对分子筛孔结构的影响, 并将其应用于煤热解挥发分的催化提质过程中。试验选取了 3 种不同煤阶的煤样, 分别在 600 °C 处理后的 Y 型分子筛催化下进行热解。结果表明: 随着水热处理温度的升高, Y 型分子筛的介孔数量和比表面积逐渐增大, 但对分子筛结构的破坏也更加严重。600 °C 被认为是 Y 型分子筛水热脱铝的最佳处理温度。与直接热解相比, 3 种煤样经 600 °C 处理后的 Y 型分子筛催化提质后, 苯、甲苯、二甲苯、萘等轻质芳烃的总产率分别增加了 4.2 倍、5.2 倍和 2.3 倍。微-介孔 Y 型分子筛显著降低了对焦油重质大分子物质的传质限制, 提高了分子筛酸性位的可利用性, 从而显著提高了催化剂对焦油的改质效果。为煤热解焦油的资源化利用提供了新的技术途径, 对煤炭的高附加值利用具有重要意义。通过优化催化剂的孔结构和酸性位, 可以有效提高煤热解产物的品质和产率, 为煤化工产业的发展提供技术支持。

关键词: Y 型分子筛; 介孔结构; 煤热解; 催化改质; 轻质芳烃

中图分类号: TQ530.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)01-0042-09

Effect of micro-mesoporous Y-type zeolite on catalytic upgrading of gaseous tar during coal pyrolysis

LI Xueqin^{1,2}, YAN Lunjing^{1,2}, LIU Yujie^{1,2}, WANG Meijun^{1,2}, BAO Weiren^{1,2}, CHANG Liping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemical Engineering & Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: As a new clean coal conversion process, coal pyrolysis is an effective means to achieve clean and efficient utilization of coal, and is of great strategic significance to the high-quality development of country. Catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles can be an effective way to change the heavier components of tar to higher value-added substances. High value-added Light aromatics such as benzene, toluene, xylene, naphthalene (BTEXN), which is one of the important ways to realize tar resource utilization. The pore structure of Y-type zeolite was regulated by high-temperature water vapor to explore its effect on the yield and distribution of light aromatic hydrocarbons in coal tar of different coal rank. The results show that high temperature hydrothermal treatment can remove the framework aluminum of Y-type zeolite and form micro-mesoporous structure. With the increase of hydrothermal treatment temperature, the number of mesoporous and the mesoporous specific surface area as well as pore volume also increase, but the damage to the structure of zeolite is more serious. 600 °C is the best treatment temperature for hydrothermal dealumination of Y-type zeolite. Compared with direct pyrolysis, the total yield of BTEXN increased by 4.2, 5.2 and 2.3 times respectively after catalytic upgrading of three kinds of coal by 600HTY zeolite. Micro-mesoporous Y-type zeolite greatly reduces the mass transfer restriction on heavy macromolecular substances of tar, improves the availability of acid sites of zeolite, and significantly improves the upgrading effect of catalyst on tar.

收稿日期: 2024-03-02; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24030203

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22078224); 山西省基础研究计划面上资助项目 (20210302123193)

作者简介: 李雪琴 (1998—), 女, 四川雅安人, 硕士研究生。E-mail: lixueqin135@163.com

通讯作者: 闫伦靖 (1989—), 男, 山西晋中人, 副教授, 博士。E-mail: yanlunjing@tyut.edu.cn

引用格式: 李雪琴, 闫伦靖, 刘玉洁, 等. 微-介孔 Y 型分子筛对煤热解气态焦油催化改质的影响 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 42-50.

LI Xueqin, YAN Lunjing, LIU Yujie, et al. Effect of micro-mesoporous Y-type zeolite on catalytic upgrading of gaseous tar during coal pyrolysis [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 42-50.



Key words: Y-type zeolite; mesoporous pore; coal pyrolysis; catalytic upgrading; light aromatics

0 引 言

因我国“煤炭丰富,石油、天然气较为匮乏”的资源特点,在未来的一段时间内,煤炭作为主导能源的地位不会改变。煤热解技术是实现我国“碳达峰、碳中和”目标的关键技术之一^[1]。煤焦油是煤热解的重要产物,其中含有少量的轻质芳烃,例如苯、甲苯、乙苯、二甲苯和萘(BTEXN)等。这些轻质芳烃是最基本的化工原料,在杀虫剂生产、纤维合成及耐高温产品制备行业,轻质芳烃的需求量急速增加^[2]。然而,煤焦油中还含有较大比例的重质组分,其极容易凝结,会造成后续管道的堵塞,进而影响生产运行和产品的品质^[3]。

煤焦油催化提质是一种将重质物质(例如长链脂肪烃、多环芳烃等)、杂原子物质(例如酚类及其衍生物等)在催化剂作用下转化成 BTEXN 等轻质芳香烃的有效途径,是实现煤焦油高附加值利用的重要途径。开展煤的催化提质改性研究,对于实现煤的高附加值、低污染、低能耗的绿色化工产品有着十分重要的意义。金属或金属氧化物催化剂^[4-5]、炭基催化剂^[6-7]以及分子筛催化剂^[8-10]等各类催化剂已经被广泛应用于煤热解气态焦油催化提质。煤热解气相焦油重整反应过程中,催化剂的种类与结构、负载金属种类及负载含量等因素对煤焦油的收率及产物的分布有着至关重要的作用。

相比于其他种类的催化剂,分子筛催化剂具孔道结构更加规整可调、比表面积较大以及酸性位点较为丰富等优点,在煤热解挥发分催化改质方面具有显著的优势^[11-12]。其中,ZSM-5 分子筛^[13-15]和 Y 型分子筛^[8,12]可以有效地提升煤热解过程中的 BTEXN 产率,在煤焦油催化改质领域被普遍应用。但是两类分子筛都属于典型的微孔材料,其微孔孔道结构极大限制了反应物和产物在孔道内的扩散以及与活性位点的接触,不利于分子筛的更广泛应用^[16]。微-介孔分子筛将介孔材料丰富的孔道结构以及微孔材料的酸性特性相结合,在催化裂化领域展现出独特的优势^[17]。NQAKALA 等^[18]采用软模版法和微乳液法合成了不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的多级孔 ZSM-5 分子筛,且具有平均孔径在 68~85 nm 的大孔。所制备的分子筛总酸度随 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的增大而减小,结果表明多级孔 ZSM-5 分子筛显著提高了十二烷的裂解率,增加了外表面活性位点的接触性及提高了反应物及生成物分子的扩散率。MENG 等^[19]用 HCl 和 H_3PO_4 对 HZSM-5 分子筛进行脱铝处理后,

成功诱导生成了介孔,酸性位重新分布。研究表明,介孔的增加使柴油分子更靠近酸性中心,而产物中的汽油组分和焦炭前驱体更容易扩散到孔通道外,从而提高了催化剂的活性和稳定性; Lewis/Brønsted 值的增加有利于提高样品的非加氢裂化活性和汽油收率。SMEETS 等^[20]在碱性条件下制备出介孔 Ti-SiO₂ 纳米颗粒,利用蒸汽辅助结晶将其转化为大晶粒的微/大孔 TS-1 分子筛。HOANG 等^[21]以纤维素衍生物等作为介孔模板剂,采用水热法制备了具有较高比表面和较多中孔的多级孔 ZSM-5 分子筛,且随着介孔模板剂浓度的增加,产生的介孔增多。合成的多级孔 ZSM-5 分子筛在苯和苯甲醇的烷基化反应中表现出优异的催化性能。Lv 等^[22-23]采用逐级脱铝脱硅法向 Y 型分子筛内引入介孔,气肥煤经其催化热解产生的 BTEXN 产率提高了 67.9%;通过微波水热合成法制备出介孔直径为 4.5 nm 的多级孔 Y 型分子筛,气煤经其催化改质后, BTEXN 的总产量为原煤热解的 3.68 倍,多级孔 Y 型分子筛对煤热解气态焦油表现出良好的催化改质效果。DE JONG 等^[24]在常温下将 USY 分子筛分别用不同浓度的 NaOH 溶液冲洗 15 min 后,得到了微-介孔复合 Y 型分子筛,其具有三重孔道结构,通过三维透射电子显微镜可以发现,介孔直接或间接地与晶体相连通,高达 443 m²/g 的介孔比表面积也为大分子在孔道中的扩散提供了条件,减少了碳在介孔内的累积。研究者们^[25-29]通过在分子筛内引入介孔和大孔,成功提高了分子筛的催化性能。

目前,分子筛多级孔结构的准确调控仍然是一个重大难题,寻找简便、可控的方法制备多级孔道分子筛材料是拓展其应用的关键。Y 型分子筛的孔径尺寸仅有 0.74 nm,而煤焦油中重质芳烃普遍分子量较大,不能充分进入孔道与活性位接触发生裂解反应生成轻质化合物。因此,分子筛孔道尺寸的适当调控有利于最大程度实现重质组分轻质化。本文通过高温水蒸气的方法脱去了分子筛骨架结构中的铝原子,并在 Y 型分子筛的微孔孔道中引入了高比表面积的介孔结构。采用 X 射线衍射分析仪(XRD)等设备对分子筛催化剂基本的物化性质进行了分析与表征,利用热裂解气相色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)对分子筛作用前后焦油中轻质芳烃的产率和分布规律以及分子筛孔道结构与煤阶的关系进行了分析。通过多环芳烃裂解率这一指标,对煤热解气态焦油催化改质的最佳试验条件以及水蒸

气处理的温度进行了探讨与分析。

1 试验

1.1 试验材料

本文的研究对象为3种变质程度不同的煤

样,分别为内蒙古褐煤、内蒙古气肥煤和山西焦煤,试验过程中分别记为Coal A、Coal B、Coal C。将破碎、过筛后的样品研磨至0.15~0.24 mm后,放于干燥器中。对3种煤样的工业分析和元素分析测试,表征结果见表1。

表1 3种煤样的工业分析和元素分析^[30]

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the three coal samples

Sample	工业分析/%			元素分析/%				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	O*	N	S
Coal A	11.7	15.3	46.5	69.0	4.3	24.7	1.2	0.7
Coal B	2.3	7.8	40.4	82.1	5.2	8.1	1.4	3.2
Coal C	0.5	9.0	22.9	86.1	4.7	7.1	1.7	0.4

注: ad为空气干燥基; daf为干燥无灰基; *为差减法。

NaY分子筛于南开大学催化剂厂购入。通过高温水蒸气的处理方法制得了3种Y型分子筛,这3种Y型分子筛均具有多级孔结构,但孔道结构不同。Y型分子筛制备方法如下:将NaY分子筛在硝酸铵溶液中连续交换3次,硝酸铵溶液浓度为1.0 mol/L,交换时长均为1 h。在流量为600 mL/min的水蒸气条件下,将在硝酸铵溶液中交换过的样品分别在500、600、700 °C的温度下水蒸气处理4 h,所得的催化剂分别记为500HTY, 600HTY, 700HTY。

1.2 Py-GC/MS 试验

利用CDS Pyroprobe 5250型快速热裂解装置对原煤的热解情况及产生的气态焦油的催化提质进行了研究。使用Focus气相色谱仪装置和DSQ-II质谱仪装置(美国Thermo Fisher公司)对热解产物进行在线检测。GC采用DB-5MS毛细色谱柱,MS采用离子扫描模式(SIM)对物质进行分析^[31-32]。更详细的仪器与试验参数可见课题组前期研究^[30]。通过NIST文库及标准化合物对化合物的色谱峰鉴定。研究主要对苯、甲苯、乙苯、二甲苯和萘5种轻质芳烃进行检测分析,其产量通过外标法进行定量分析。即配制目标产物(BTEXN)不同浓度梯度的标准溶液,在GC/MS中进行检测,获得目标产物对应的峰面积与浓度的标准曲线方程。将产物中BTEXN所检测的峰面积代入相应物质的标准曲线方程计算后,即可获得各物质的含量。选择萘(AcPy)、二氢萘(AcP)、芴(Flu)、蒽(Ant)、菲(PhA)以及茚(FluA)6种多环芳烃进行检测,通过其裂解率的变化考察分子筛改质效果。将3种原煤快速热解气态焦油中AcPy等6种多环芳烃的峰面积记为 Y_1 ;每次试验时,煤样

质量保持相同,将煤催化热解后6种多环芳烃峰面积记为 Y_2 。多环芳烃的裂解率为

$$(Y_1 - Y_2)/Y_1 \times 100\% \quad (1)$$

为保证试验结果的可靠性,每组进行3次以上平行试验。

1.3 催化剂表征

采用XRD对分子筛的晶体结构进行测定,测定条件为:扫描速度为5(°)/min,扫描衍射角为5°~40°,相对结晶度为

$$C/C_0 = AP/AR \quad (2)$$

其中,AP为特征衍射峰的峰面积;AR为标准物质的面积。通过ASAP 2460静态吸附仪对不同催化剂的孔参数进行分析。通过BET方法、T-plot模型、BJH方法和DFT模型分别计算分子筛的比表面积、催化剂微孔比表面积和孔容、介孔孔容和孔径分布。采用JEM-2100F型冷场发射透射显微镜(TEM)对不同催化剂的孔道结构和形貌特征进行观察分析。通过TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪对分子筛进行吡啶吸附原位红外测试,随后对谱图进行分峰拟合得到Bronsted酸和Lewis酸的含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图1为HTY分子筛的XRD谱图,结果表明,Y型分子筛经介孔修饰后仍保持了较好的晶型结构。HTY分子筛的相对结晶度、晶胞参数以及骨架硅铝比如见表2。NaY分子筛的骨架 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比仅为4.96,经500 °C水热处理后,升高到了6.57,600 °C和700 °C处理后,分子筛的骨架 SiO_2/Al_2O_3 依次升高到9.54和11.39。随着水热温度

的提高, Y 型分子筛脱铝程度逐步增加。设基准为 NaY 分子筛的结晶度为 100%, 经高温水蒸气处理后, 发现 HTY 系列分子筛的相对结晶度变化较小, 均高于 90%, 证明了高温水蒸气脱除 Al 原子并不会在很大程度上影响 Y 型分子筛的结构变化, 但高温水蒸气处理后发现分子筛的结晶度会随处理温度的升高而呈逐渐降低的趋势。当水热温度从 500 °C 升高到 700 °C 时, 其相对结晶度 96.32% 降低到 91.44%, 这可能是因为对分子筛进行介孔修饰时, 骨架脱除铝会形成无定形结构, 进而影响分子筛的结晶度。

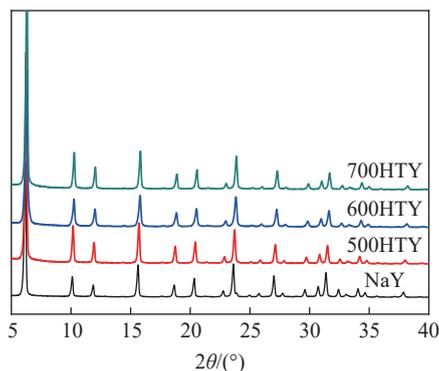


图 1 HTY 分子筛 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of HTY zeolites

表 2 HTY 分子筛的相对结晶度和骨架硅铝比

Table 2 Relative crystallinity and framework SiO₂/Al₂O₃ ratio of HTY zeolites

Sample	相对结晶度/%	晶胞参数/10 ⁻¹ nm	骨架硅铝比
NaY	100.00	24.67	4.96
500HTY	96.32	24.58	6.57
500HTY	95.46	24.48	9.54
700HTY	91.44	24.44	11.39

经不同高温水蒸气温度处理后, HTY 分子筛的孔径分布不同, 其等温吸-脱附曲线如图 2 所示。NaY 商业分子筛的 N₂ 等温吸-脱附曲线符合 I 型等温线。当相对压力 P/P_0 处于较低水平时, NaY 分子筛的吸附量有急速增加; 而当 P/P_0 慢慢变大时, NaY 分子筛的吸附量并无明显的变化, 说明在 NaY 分子筛中有明显的微孔存在。当 NaY 催化剂在高温水热处理以后, 得到的 HTY 分子筛的 N₂ 等温吸附曲线中均出现了迟滞环, 等温吸附曲线均变为 II 型曲线, 说明在分子筛内部已经形成了介孔, 成功制备了微-介孔 Y 型分子筛。迟滞环的变化随处理温度的增高愈加明显, 说明处理温度越高, 分子筛内介孔的数量越多。HTY 分子筛孔径分布如图 3

所示, 从图中可以看出, 高温水热处理使 3.5 ~ 11 nm 的孔显著增加, 这属于介孔范围。

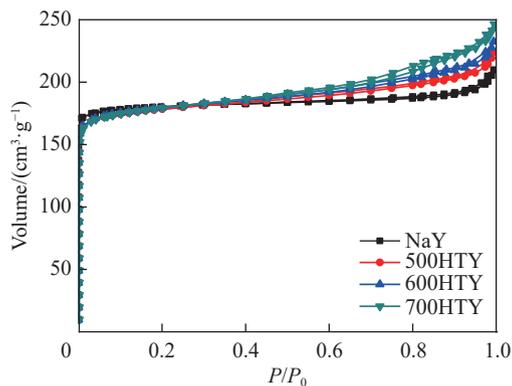
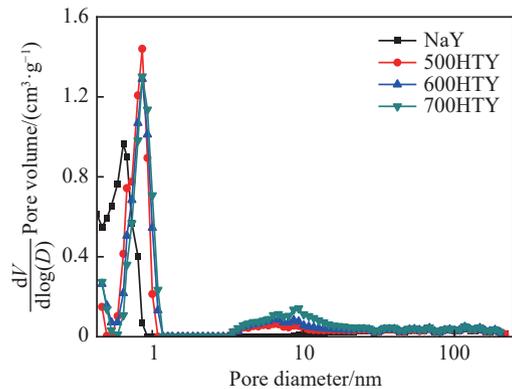
图 2 HTY 分子筛的 N₂ 等温吸脱附曲线Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms curves of HTY zeolites

图 3 温度对 HTY 分子筛的孔径分布的影响

Fig. 3 Pore size distribution of HTY zeolites

由表 3 可知, 相比于 NaY 分子筛, 高温水热处理降低了分子筛的比表面积以及微孔比表面积, 但降低幅度较小, 表明改性过程中的分子筛微孔结构仍能很好地维持。在水热处理引入介孔结构的过程中, 微孔结构被破坏, 微孔孔容降低了 0.02 cm³/g。随水蒸气处理温度的升高, 介孔孔容逐渐增大, 当处理温度为 700 °C 时, 相比于未改质的 NaY 分子筛, 介孔孔容增加了 1 倍。介孔结构修饰后的 HTY 分子筛内部微孔结构的比表面积大幅度降低, 同时对分子筛总比表面积的影响较小, 试验结果表明, 在高温水蒸气处理条件下, 水蒸气温度对介孔的产生有明显的影响, 随着温度的升高, 介孔的数量也随之增加。

图 4 为微-介孔 HTY 分子筛的 TEM 图, 可以看出, 当水热处理温度为 500 °C 时, 较为明显的介孔结构会在 Y 型分子筛内出现, 但是介孔的分布并不均匀。在这一过程中, 高温水蒸气处理后生成的介孔结构, 可能存在于 Y 型分子筛晶体内部。研究

表 3 HTY 分子筛的孔结构

Table 3 Textural properties of HTY zeolites

Sample	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
NaY	708	740	0.26	0.06	0.30
500HTY	643	716	0.24	0.08	0.32
600HTY	640	719	0.24	0.09	0.33
700HTY	614	715	0.24	0.12	0.35

发现^[33], 在高温水热处理时, 分子筛晶体内部的介孔可能产生于骨架内富铝部分的溶解, 与晶体表面相连的柱状介孔结构可能产生于分子筛表面富硅部分的溶解。分子筛的脱铝速率先快后慢, 可分为 2 个阶段进行。第 1 阶段的脱铝速率较快, 在水热处理前 30 min 内, Y 型分子筛的骨架铝脱除率为 50% 左右, 使得分子筛具有四配位结构的骨架铝快速减少, 分子筛骨架外六配位结构的铝含量快速增加。第 2 阶段的脱铝速率较缓慢, 此时在 Y 型分子筛中剥落的铝原子会以配位方式在 β 笼内不断沉积。水蒸气温度 600 °C 作用时, 产生了可连接分子筛外表面的孔道, 且孔道结构很明显。不同温度的水蒸气处理均可使分子筛晶体中出现了孔道结构, 该孔道结构可以将分子筛表面与内部相联通。对于有机大分子来说, 有与外部连接的柱状介孔孔道结构的分子筛具有更好的传质效果^[34]。

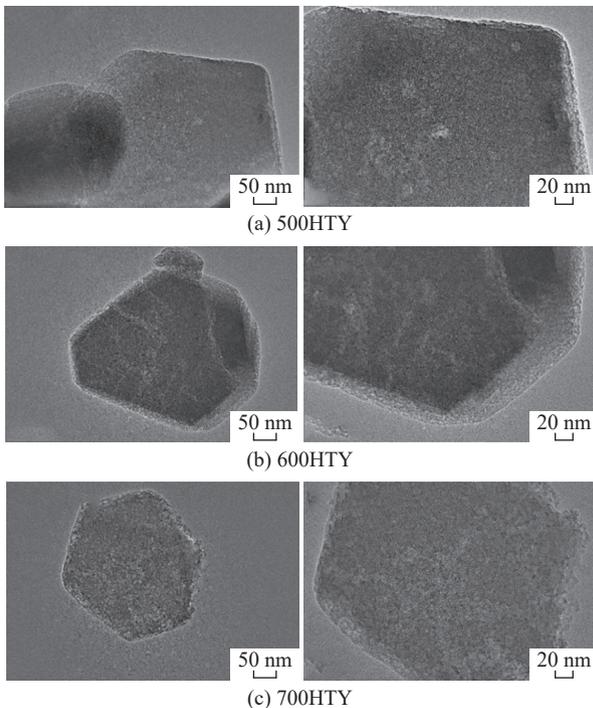


图 4 HTY 分子筛的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of HTY zeolites

水热温度升高至 700 °C 时, 较为严重地损坏了

Y 型分子筛的孔道结构, 但介孔数量无明显变化, 与氮吸附表征结果一致。经观察, 700HTY 分子筛的边缘部分存在不同程度的损伤和腐蚀, 说明该温度下会严重破坏分子筛结构的完整性。较低的温度可能会使孔道封闭, 高温则会破坏分子筛结构。因此, 在 600 °C 下可达到水蒸气脱铝的最佳效果。

在引入介孔的同时, 分子筛的酸性也会受到一定的影响。表 4 为 HTY 分子筛 Brønsted 酸量和 Lewis 酸量的分布情况。由表可知, 随着水蒸气处理温度的升高, 微-介孔 Y 型分子筛的 Lewis 酸量不断增大, Brønsted 酸含量基本不变。在水热脱铝过程中, 骨架铝原子会从分子筛结构中脱落下来, 从分子筛的微孔结构迁移到表面, 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 等非骨架铝, 而这部分非骨架铝是 Lewis 酸的重要来源。

表 4 HTY 分子筛的酸量分布

Table 4 Concentration of Brønsted and Lewis acid sites on zeolites

Zeolite	Acidity/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)						$B_{\text{Total}}/L_{\text{Total}}$
	Brønsted acid site			Lewis acid site			
	Total	Medium	Strong	Total	Medium	Strong	
500HTY	0.07	0.10	0.05	0.09	0.04	0.04	0.78
600HTY	0.08	0.09	0.05	0.11	0.04	0.03	0.73
700HTY	0.09	0.10	0.06	0.15	0.05	0.04	0.60

总体而言, HTY 系列分子筛的相对结晶度有所降低, 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 随着水热处理温度的增加而逐渐增大, 分子筛既保持了骨架和微孔结构的完整性, 介孔的数量也明显增多, 形成了微-介孔分子筛, 同时 Brønsted/Lewis 的比例有所下降。

2.2 分子筛催化前后 BTEXN 的产率

500HTY、600HTY、700HTY 分子筛介孔数量依次增多, 但是 BTEXN 产率变化则呈现先上升后降低的趋势, 如图 5 所示。Coal A (褐煤) 经 500HTY 分子筛催化后, 热解气态焦油的 BTEXN 总产率达到 1.14%, 比原煤热解产率 (0.24%) 增加了 3.8 倍, 经过 600HTY 和 700HTY 催化改质后, BTEXN 总产率分别增加了 4.2 倍和 3.2 倍。Coal B (气肥煤) 经 3 种催化剂作用后, 热解气态焦油中 BTEXN 总产率相比原煤热解 (0.36%) 分别增加了 5.2、5.4、4.3 倍, 500HTY 分子筛与 600HTY 分子筛对 Coal B 的催化改质效果相似且十分显著。HTY 系列分子筛对 Coal C (焦煤) 和 Coal A 的催化程度相近, 在 600HTY 作用下, BTEXN 产率最高可达 1.47%, BTEXN 产率高出原煤 2.3 倍。试验结

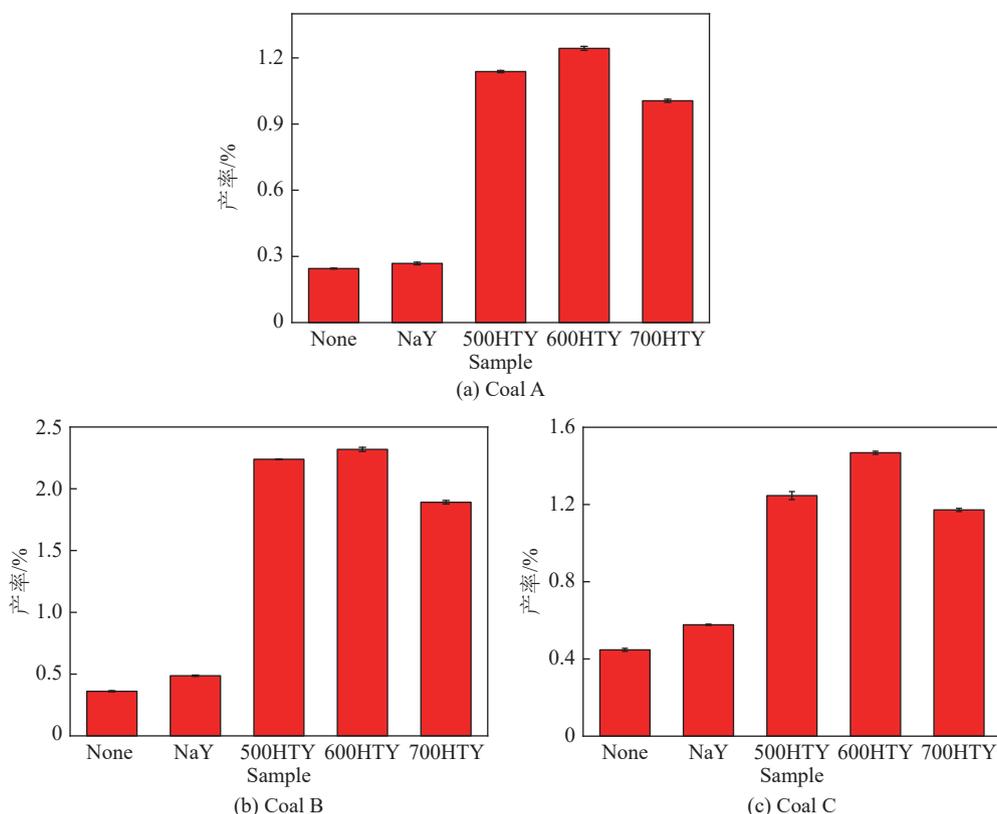


图 5 煤热解产物中 BTEXN 的产率 (Coal A, Coal B, Coal C)

Fig. 5 Yield of BTEXN in coal catalytic pyrolysis products (Coal A, Coal B, Coal C)

果表明, 微-介孔 HTY 分子筛显著增加了 3 种不同煤焦油中 BTEXN 的产率, 且对 Coal B 的催化效果更优。对于 3 种不同的煤, 600HTY 分子筛均展现了更好的催化效果。所以, 适宜范围的介孔数量调控可有效提高 BTEXN 产率。

随着水蒸气处理温度的升高, Brønsted 酸含量基本保持不变, 而 Lewis 酸有所增加, 但其变化比例较小。Brønsted 酸和 Lewis 酸是煤热解气态焦油中重质组分催化裂解活性中心, 理论上分子筛的催化效果变化不大^[30], 但是事实上分子筛的催化性能相当优异。可能是介孔的引入改善了反应物和产物的扩散限制, 使得难以进入孔道的多环芳烃能顺利进入孔道, 与酸性位接触并裂解为 BTEXN 等轻质芳烃。因此, 介孔的引入会显著提高催化剂改善焦油品质的性能。

2.3 分子筛催化前后 BTEXN 的分布规律

3 种煤样经具有微-介孔结构的 Y 型分子筛作用后, 生成的轻质芳烃的分布情况如图 6 所示。可以看出, 在原煤直接热解的轻质芳烃中, 产率最高的均为苯。在 HTY 分子筛催化提质后, 其产率大幅度增大。500HTY 和 600HTY 分子筛对 Coal A 中苯产物的催化提质效果更加优异, 产率都达到 0.60% 左右, 约为直接热解的 4.3 倍。而在 700HTY 分子筛催化改质后, 苯的产率反而降低到 0.47%, 表明

并非介孔数量越多对煤样催化改质的效果越好。对于 Coal B 而言, 直接热解和催化热解下苯的产率均高于 Coal A, HTY 系列催化剂更大幅度地促进了苯的生成, 约为直接热解产率的 9 倍。3 种煤的热解产物中, 苯的产率生成规律都较为相似, 均在 600HTY 分子筛催化下有最大的收率, Coal C 在此时达到了苯的最高收率 0.76%, 约为直接热解的 4.2 倍。3 种煤的轻质芳烃产物甲苯经不同分子筛作用后最高产率分别为原煤热解产率的 4.9 倍、4.8 倍和 2.9 倍, Coal C 和 Coal A 的苯和甲苯产率在 700HTY 分子筛下均为减弱趋势。对于产物萘而言, 3 种煤的产率均较低, 但是试验表明微-介孔 HTY 催化剂还是显著促进了萘的生成。而苯、甲苯和萘 3 种轻质芳烃的生成规律与 BTEXN 总产率相似, 且都在 600HTY 分子筛催化作用时收率最高, 表明介孔改性的 Y 型分子筛中具有适宜介孔数量的 600HTY 对这 3 种轻质芳烃的形成起到了积极的作用。

侧链较为丰富的乙基苯及二甲苯, 热解后产物的产率规律与轻质芳烃总产率有较大的差异。在以 600HTY 为催化剂时, Coal A 的间/对二甲苯与邻二甲苯有其最高产率, 分别为 0.09% 和 0.05%。Coal C 和 Coal A 的 BTEXN 产物中, 这 2 种轻质产物的变化趋势较为类似。在 Coal B 作为研究对象时,

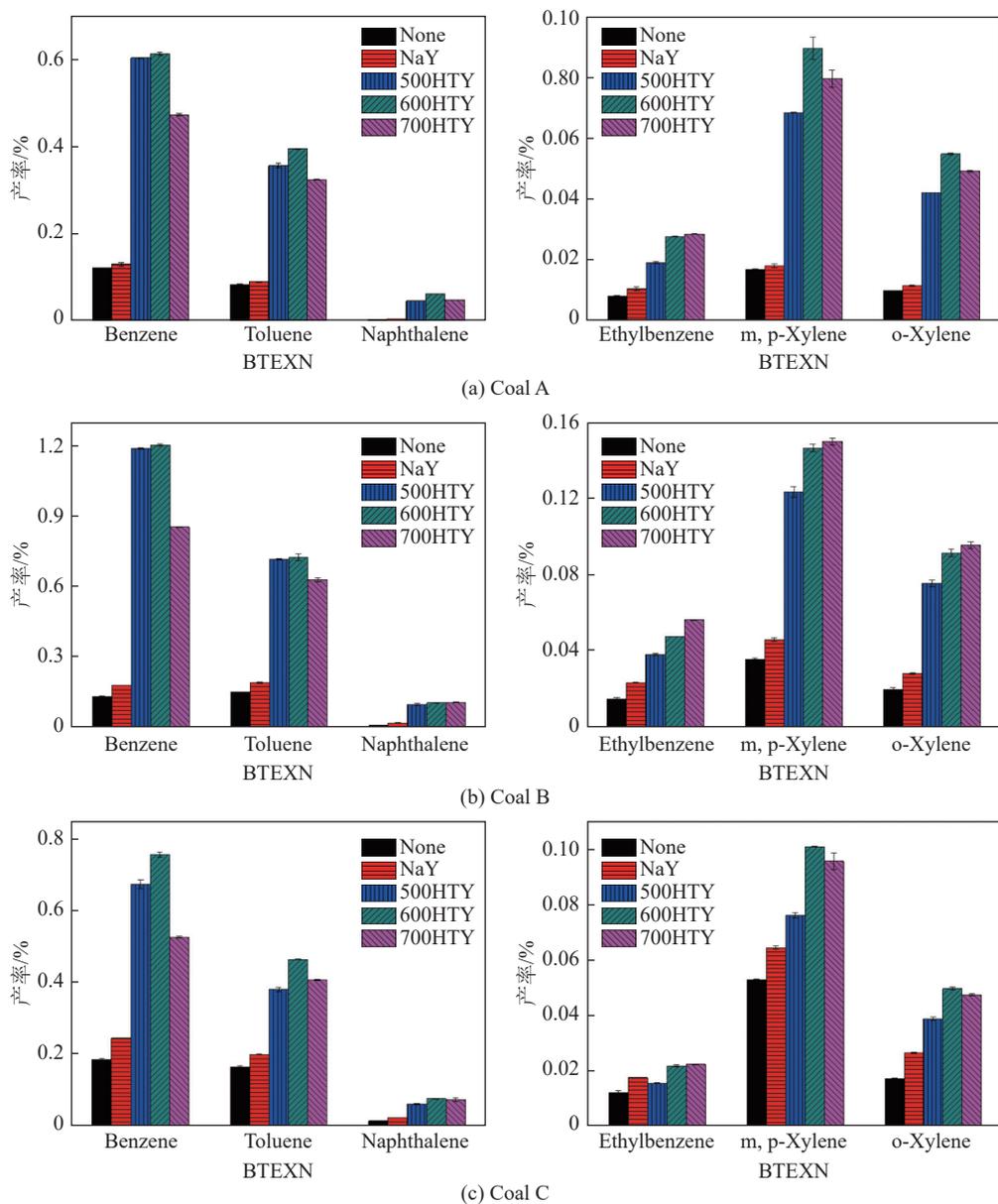


图 6 煤热解产物中 BTEXN 的产率 (Coal A, Coal B, Coal C)

Fig. 6 Distribution of BTEXN in coal catalytic pyrolysis products (Coal A, Coal B, Coal C)

600HTY 和 700HTY 分子筛的作用下, 不同结构的二甲苯产率基本相同。相比其他轻质芳烃产物, 3 种微-介孔催化剂对文中煤样乙基苯的催化效果相对更弱。

2.4 孔道结构在焦油催化过程中的作用解析

图 7 表明微-介孔 HTY 分子大幅度提升了多环芳烃的催化裂解性能。Coal A 气相焦油中, PhA 和 Ant 两种多环芳烃在 3 种微-介孔 Y 型分子筛的催化作用下裂解率显著提高。Ant 的裂解率随着催化剂水热处理温度的升高, 呈现先增大后减小的趋势, 在 600HTY 分子筛作用下有最大裂解率 32%。在 Coal B 中, 3 种介孔改性的 Y 型分子筛对焦油中的多环芳烃的裂解效果都相差不大, 而对 Ant 有较好的裂解效果, 其裂解程度在 4 种分子筛作用下都比

较高, 最高裂解率出现在 600HTY 时, 达到 71%。500HTY 分子筛和 600HTY 分子筛对 Coal B 焦油产物中的所选的 6 种多环芳烃都具有相近的催化裂化作用, 这可能是其煤焦油中轻质芳烃总产率差别不大的主要因素。在 Coal C 的焦油产物中, Ant 和 FluA 两种物质的裂解率相对较高, 同时发现 600HTY 分子筛对所选择的 6 种多环芳烃产物具有更加显著的催化裂化性能。试验结果表明, 由于催化剂内介孔结构的引入, 有效增大了芳香化合物进入通道内并与活性位点接触的可能性, 提升了微-介孔 HTY 分子筛对煤热解焦油催化改质性能, 改善了催化剂对焦油品质调控的能力。

介孔的引入一方面有利于大分子物质在孔道中的扩散, 有效减少了焦油裂解的芳烃碎片滞留在孔

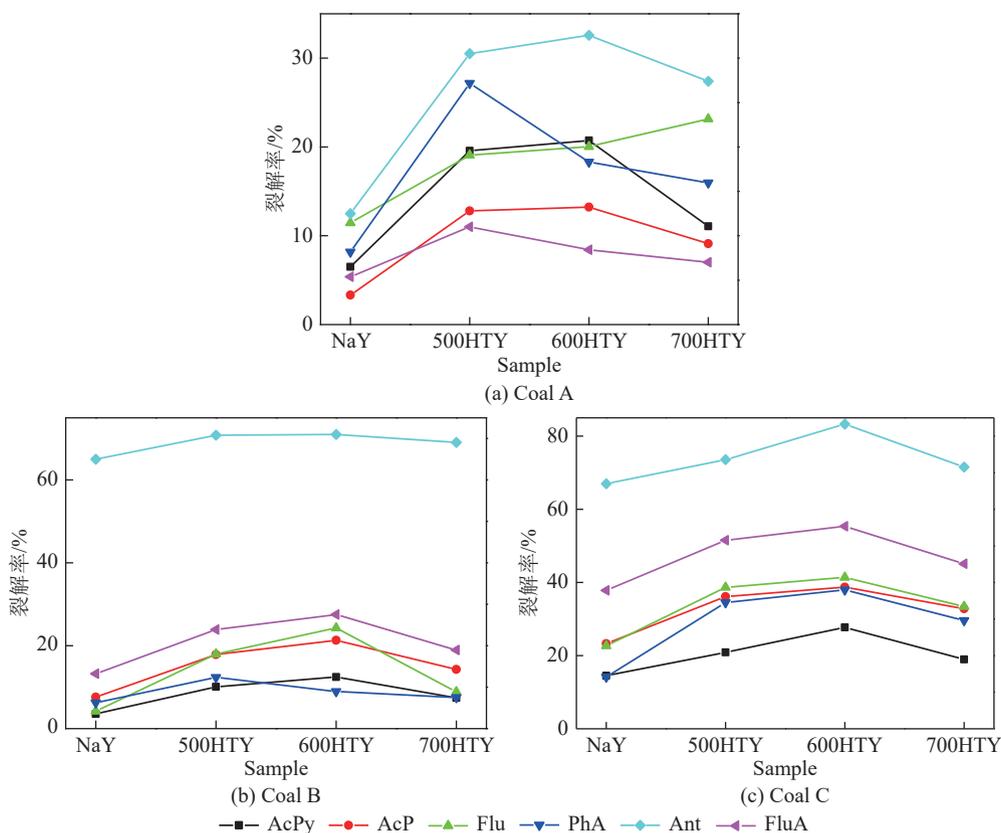


图 7 6 种多环芳烃的裂解率 (Coal A, Coal B, Coal C)

Fig. 7 Cracking ratios of six polycyclic aromatic hydrocarbons (Coal A, Coal B, Coal C)

道中的时间,减小由于因为过度裂解产生积碳而失活的可能性,从而增加对产物的选择性,同时也极大地促进了多环芳烃和杂化物质等裂解产生的大分子或自由基碎片和 Brønsted 酸位点接触的^[35],增加了 Y 型分子筛中酸性活性位点的可利用性。在介孔结构引入的同时,虽然有研究表明分子筛骨架铝的脱除可能会降低中强 Brønsted 酸中心的含量降低,而 Brønsted 酸是重质大分子裂解的活性中心,但是试验表明,制备的微-介孔 HTY 分子筛对煤热解气相焦油的催化提质性能反而有较大的增强,所以可以得出 Y 型分子筛的介孔孔道在很大程度上可以有效地改善酸性位点缺失产生的不利影响,从而大幅提高分子对焦油的催化提质效果。

3 结 论

在高温水蒸气作用下,成功向 Y 型分子筛引入了介孔结构,制备了微-介孔 Y 型分子筛。当水热处理的温度增加时,生成的介孔比表面积及孔径越大,但同时 Y 型分子筛的晶体结构也会遭到更大程度的破坏,同时 Brønsted/Lewis 的比例也有所降低。分析表明,采用高温水热法对 Y 型分子筛脱除骨架铝进行介孔修饰最适宜的温度为 600 °C,生成的介孔数量比较适宜并且分布相对均匀。同时,对

3 种不同煤样进行催化热解,600HTY 分子筛作用下,气相焦油中轻质芳烃的总产率分别是直接热解的 5.2 倍、6.2 倍和 3.3 倍,催化热解试验结果也表明 600HTY 分子筛的催化提质效果最好。由于介孔结构的引入在一定程度上提高了大分子碎片的传质效率,使其更容易进入 HTY 分子筛孔道裂解生成轻质芳烃,从而显著提升了 BTEXN 的产率。

参考文献 (References):

- [1] ZHANG Y X, WU J J, WANG Y, et al. Effect of hydrothermal dewatering on the physico-chemical structure and surface properties of Shengli lignite[J]. *Fuel*, 2016, 164: 128–133.
- [2] MA Z H, LI S, DONG X Q, et al. Recent advances in characterization technology for value-added utilization of coal tars[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126637.
- [3] OHM T I, CHAE J S, LIM J H, et al. Evaluation of a hot oil immersion drying method for the upgrading of crushed low-rank coal[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2012, 26(4): 1299–1303.
- [4] WANG D C, JIN L J, LI Y, et al. Effect of reducibility of transition metal oxides on in situ oxidative catalytic cracking of tar[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 197: 111871.
- [5] BAI Y H, LV P, LI F, et al. Investigation into Ca/Na compounds catalyzed coal pyrolysis and char gasification with steam[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 184: 172–179.
- [6] CHEN Z H, WANG D M, LI C M, et al. A tandem pyrolysis-upgrading strategy in an integrated reactor to improve the quality

- of coal tar[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 220: 113065.
- [7] WANG Q, LI T, LIU Q, et al. Three-dimensional porous carbon materials as catalysts for upgrading coal pyrolysis volatiles to boost light tar[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130221.
- [8] YAN L J, KONG X J, ZHAO R F, et al. Catalytic upgrading of gaseous tars over zeolite catalysts during coal pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 424–429.
- [9] FENG X B, CAO J P, YAO N Y, et al. Simultaneous enhancement of aromatic products and catalytic lifetime for catalytic re-forming of lignite pyrolysis volatiles over a self-assembled hierarchical core-shell ZSM-5@Silicalite-1 zeolite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(38): 12960–12969.
- [10] ZHANG L Y, CAO J P, REN X Y, et al. Catalytic upgrading of cellulose pyrolysis volatiles over Ce modified hierarchical ZSM-5 zeolite: Insight into the effect of acid properties on light aromatics and catalyst stability[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(1): 287–298.
- [11] LI G L, YAN L J, ZHAO R F, et al. Improving aromatic hydrocarbons yield from coal pyrolysis volatile products over HZSM-5 and Mo-modified HZSM-5[J]. *Fuel*, 2014, 130: 154–159.
- [12] KONG X J, BAI Y H, YAN L J, et al. Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites[J]. *Fuel*, 2016, 180: 205–210.
- [13] YANG Z, CAO J P, REN X Y, et al. Preparation of hierarchical HZSM-5 based sulfated zirconium solid acid catalyst for catalytic upgrading of pyrolysis vapors from lignite pyrolysis[J]. *Fuel*, 2019, 237: 1079–1085.
- [14] REN X Y, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Enhancement of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of lignite over hierarchical HZSM-5 by piperidine-assisted desilication[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1792–1802.
- [15] HE Y Y, YAN L J, LIU Y J, et al. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratios of HZSM-5 zeolites on the formation of light aromatics during lignite pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 188: 70–78.
- [16] CHEN Z W, LI Z, ZHANG Y, et al. A green route for the synthesis of nano-sized hierarchical ZSM-5 zeolite with excellent DTO catalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124322.
- [17] JI Y J, YANG H H, YAN W. Catalytic cracking of n-hexane to light alkene over ZSM-5 zeolite: Influence of hierarchical porosity and acid property[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 448: 91–99.
- [18] NQAKALA L, MOHIUDDIN E, MPUNGOSE P, et al. Effective hierarchical ZSM-5 catalysts for the cracking of naphtha and waste tire-derived oil to light olefins[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2024, 18(5): 1190–1210.
- [19] MENG X, LIAN Z T, WANG X, et al. Effect of dealumination of HZSM-5 by acid treatment on catalytic properties in non-hydrocracking of diesel[J]. *Fuel*, 2020, 270: 117426.
- [20] SMEETS V, GAIGNEAUX E M, DEBECKER D P. Hierarchical micro-/ macroporous TS-1 zeolite epoxidation catalyst prepared by steam assisted crystallization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109801.
- [21] HOANG P H, DAT N M. Study on using cellulose derivatives as pore directing agent for preparation of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(10): 3927–3933.
- [22] LV P, YAN L J, LIU Y, et al. Catalytic conversion of coal pyrolysis vapors to light aromatics over hierarchical Y-type zeolites[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(4): 1354–1363.
- [23] LV P, YAN L J, LIU Y, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis gaseous tar over hierarchical Y-type zeolites synthesized using a microwave hydrothermal method[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(47): 21817–21826.
- [24] DE JONG K P, ZEČEVIĆ J, FRIEDRICH H, et al. Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(52): 10074–10078.
- [25] MOSTAFA MARZOUK N, ABO EL NAGA A O, YOUNIS S A, et al. Process optimization of biodiesel production via esterification of oleic acid using sulfonated hierarchical mesoporous ZSM-5 as an efficient heterogeneous catalyst[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105035.
- [26] KHAMKEAW A, PHISALAPHONG M, JONGSOMJIT B, et al. Synthesis of mesoporous MFI zeolite via bacterial cellulose-derived carbon templating for fast adsorption of formaldehyde[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121161.
- [27] IMYEN T, WANNAPAKDEE W, LIMTRAKUL J, et al. Role of hierarchical micro-mesoporous structure of ZSM-5 derived from an embedded nanocarbon cluster synthesis approach in isomerization of alkenes, catalytic cracking and hydrocracking of alkanes[J]. *Fuel*, 2019, 254: 115593.
- [28] RAO W, YOU C Z, JIANG Y Q, et al. Iron-doped hierarchically porous Fe-ZSM-5 zeolite with 3D continuous pore architecture for catalytic degradations[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 124704.
- [29] SAINI K, SAHOO A, BISWAS B, et al. Preparation and characterization of lignin-derived hard templated carbon(s): Statistical optimization and methyl orange adsorption isotherm studies[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 125924.
- [30] YAN L J, LIU Y J, LV P, et al. Effect of Brønsted acid of Y zeolite on light arene formation during catalytic upgrading of coal pyrolysis gaseous tar[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2247–2254.
- [31] 王文敏. Ni/ZSM-5 催化剂用于煤热解焦油原位催化改质的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- WANG Wenmin. Study on in-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar with Ni/ZSM-5 catalyst[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [32] 吕鹏. 多级孔分子筛催化转化煤热解气态焦油富产轻质芳烃的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- LYU Peng. Study on catalytic conversion of coal pyrolysis gas tar by multi-stage porous molecular sieve to produce light aromatic hydrocarbons[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [33] DR W L, KURZHALS R, KRYUKOVA G, et al. Formation of mesopores in USY zeolites: A case revisited[J]. *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2010, 636(8): 1497–1505.
- [34] JANSSEN DR A H, KOSTER DR A J, DE JONG PROF DR IR K P. Three-dimensional transmission electron microscopic observations of mesopores in dealuminated zeolite Y[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(6): 1102–1104.
- [35] CHANG X W, HE L F, LIANG H N, et al. Screening of optimum condition for combined modification of ultra-stable Y zeolites using multi-hydroxyl carboxylic acid and phosphate[J]. *Catalysis Today*, 2010, 158(3–4): 198–204.