

# 半焦催化裂解原位煤热解焦油的研究

韩江则\*, 刘少杰, 申淑锋

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**在两段固定床反应器内考察了不同半焦对府谷煤热解产物的催化裂解效果。结果表明,不同半焦对煤热解产物催化裂解后,焦油收率降低,但焦油中沸点低于360℃的轻质组分质量分数明显增高。与煤在600℃直接热解相比,在热解和催化温度均为600℃时,采用煤样质量20%的半焦为催化剂时催化效果最好,其中轻质焦油收率基本不变,焦油中轻质组分质量分数提高了25%。半焦的表面结构和灰分都对煤热解产物的催化裂解有一定效果。在比表面积较低时,半焦中的灰分对原位煤热解焦油的裂解作用比较明显;随着比表面积的增加,灰分的影响越来越弱,半焦表面结构的影响越来越明显。

**关键词:**热解;催化裂解;煤焦油;半焦

**中图分类号:**TQ523.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)02-0062-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.013

## Catalytic cracking of *in situ* coal pyrolysis tar over char catalyst

HAN Jiang-ze\*, LIU Shao-jie, SHEN Shu-feng

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** The *in situ* catalytic cracking of Fugu coal pyrolysis tar is conducted in a dual-stage reactor using different chars as the catalyst. The results show that during catalytic cracking of coal pyrolysis products, the tar yield is decreased, while the fraction content of light oil (boiling points <360℃) in tar is obviously increased. Compared with the direct pyrolysis of coal at 600℃, when the pyrolysis and catalytic temperatures are 600℃, the catalytic effect is best, using the char as catalyst (20% mass fraction of coal). The yield of light tar is almost the same. The mass fraction of the light components in the tar is increased by 25%. Both of the surface area and ash in char have catalytic effects on the coal pyrolysis products. The catalytic effect of the ash in char is obvious when the char surface area is small. As the surface area is increased, the catalytic effect of ash became weaker, but the surface structure of the semi-coke becomes more and more obvious.

**Key words:** pyrolysis; catalytic cracking; coal tar; char

热解可以在较温和的条件下获得低碳燃料和化学品,是煤炭利用技术的基础。目前运行的热解装置所得焦油中沸点高于360℃的重质组分的质量分数约为50%~72%<sup>[1-2]</sup>。重质组分不仅降低了煤焦油的品质且难于处理,影响系统的稳定运行<sup>[3-4]</sup>。

提高热解焦油品质的主要方法有:催化热解、加氢热解、焦油加氢、焦油二次裂解4种方法。其中,焦油的二次催化裂解是指煤热解过程中产生的初级挥发分产品经过催化剂作用后,直接转化为高价值化学品。此过程可将热解焦油中的多环重质组分转化为高品质的小分子化合物(BP<360℃)和不可凝气体,从而提高热解产物的品质。

目前对煤热解产物二次催化裂解的研究多在金属催化剂作用下进行<sup>[5-7]</sup>,催化剂的成本较高,且使用后回收利用较为困难。煤半焦表面具有一定的孔道结构可以延长焦油在其上的停留时间,促进焦油的进一步催化裂解<sup>[8-9]</sup>;半焦中的金属矿物质(主要是碱土金属和碱金属)对焦油具有一定的催化裂

解能力。因此,当原煤热解产物通过半焦层时可以使焦油中的重质组分发生裂解生成更多的轻质组分。笔者通过制备不同比表面积及有无灰分的半焦,考查其对煤热解一次产物进行二次催化裂解作用。通过考察催化裂解对热解产物分布和组成的影响,揭示半焦催化剂对煤热解产物的催化裂解效果。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验以粒径为0.4~1 mm的陕西府谷煤为研究对象。实验开始前先将原料煤于110℃的烘箱内干燥2 h,原煤的工业分析和元素分析结果如表1所示。

表1 府谷煤的工业分析和元素分析

质量分数/%									
工业分析(空干基)				元素分析(干燥无灰基)					
水分	灰	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	
4.57	4.44	33.75	57.24	82.92	4.66	10.94	1.26	0.22	

收稿日期:2016-08-22

基金项目:河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2016023)

作者简介:韩江则(1984-),男,博士,讲师,主要从事能源化工方面的研究,通讯联系人,0311-81668386,hanjz03@126.com。

实验中所使用的半焦催化剂的制备方法如下:

(1) 催化半焦由原料煤在 800℃ 下热解制备。具体制备方法见参考文献[10]。

(2) 不同比表面积半焦的制备:采用水蒸气分别活化不同的时间以制备不同比表面积的半焦来考察其对煤热解焦油的催化裂解能力。活化半焦原料为上述 800℃ 下制得的催化半焦(C-800)。活化反应在 800℃ 下进行,采用水蒸气(活化每克原料半焦的水蒸气供应量为 0.04 g/min)分别活化 5、10、15、30、60 min(分别用 AC-5、AC-10、AC-15、AC-30、AC-60 表示),所得半焦的比表面积如表 3 所示。同时利用酸洗的方法对所得的半焦进行脱灰处理,具体操作方法如图 1 所示。脱灰后的半焦依次用 C-800(af)、AC-15(af)、AC-30(af)、AC-60(af) 表示。

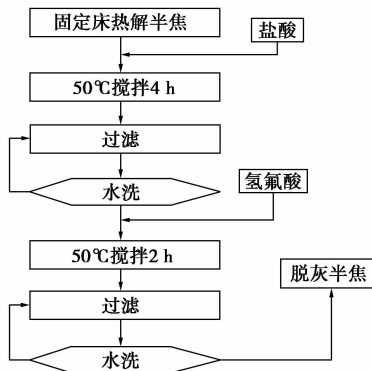
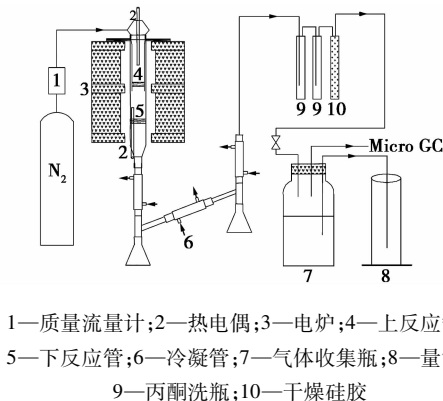


图1 实验所用半焦脱灰方法

## 1.2 实验装置与方法

所采用的装置为两段固定床反应器,实验流程如图 2 所示。两段固定床反应器上反应管为热解区,其所对应的温度为热解温度  $T_{py}$ ;下反应管为催化裂解区,其所对应的温度为催化裂解温度  $T_{cr}$ 。以钢瓶供给的高纯  $N_2$  为载气,上反应管作为热解反应段加入原料煤,下反应管作为催化裂解段添加不同质量的催化剂,具体实验过程参照文献[10]。实验



1—质量流量计;2—热偶;3—电炉;4—上反应管;  
5—下反应管;6—冷凝管;7—气体收集瓶;8—量筒;  
9—丙酮洗瓶;10—干燥硅胶

图2 实验流程示意图

结束后用丙酮对反应管和冷凝管中附着的焦油进行洗涤,并通过减压旋蒸的方式从含有焦油的丙酮溶液除去丙酮<sup>[10-11]</sup>,并对其进行分析。

整个反应过程持续 40 min,主要包括煤直接热解的空白实验和煤热解产物的催化裂解实验,其中  $N_2$  流量为 100 mL/min,热解原料煤质量为 20 g。

## 1.3 产物分析

采用 Agilent 7890A 模拟蒸馏专用气相色谱仪对所得热解焦油各温度段的馏分进行分析。煤焦油中的轻质组分为沸点低于 360℃ 的馏分,高于 360℃ 的馏分为沥青,由模拟蒸馏所得的实验数据根据表 2 对煤焦油馏分进行分类。半焦的比表面积由 BET 方法得到,微孔面积采用  $t$ -法拟合,孔径分布采用 BJH 方法拟合。

表2 焦油馏分及沸点范围

产品	轻油	酚油	萘油	洗油	蒽油	沥青质
沸点范围/℃	<170	170 ~ 210	210 ~ 230	230 ~ 300	300 ~ 360	>360
		210	230	300	360	

通过焦油收率  $Y_{tar}$ 、焦油中轻质焦油质量分数  $f_{light}$ 、轻质焦油收率  $Y_{light}$  等参数量化热解产物的最终分布,所有计算结果均相对于干燥无灰基煤质量。

$$Y_{tar} = (W_{tar}/W_r) \times 100\% \quad (1)$$

$$f_{light} = W_L/W_{tar} \quad (2)$$

$$Y_{light} = Y_{tar} \times f_{light} \quad (3)$$

式中: $W$ 、 $W_{tar}$  和  $W_L$  分别为干燥无灰基的煤、焦油和轻质焦油的质量,g。

沥青裂解率  $C_p$  的计算式为:

$$C_p = [(W_{p0} - W_p)/W_{p0}] \times 100\% \quad (4)$$

式中: $W_p$  为煤热解所得焦油中沥青的质量,g; $W_{p0}$  为原煤直接热解所得焦油中的沥青的质量,g。

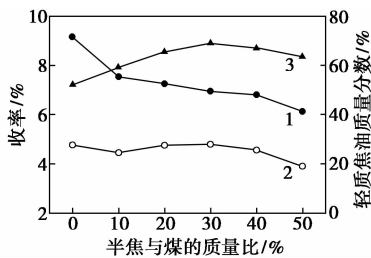
## 2 结果与讨论

20 g 原料煤在热解温度为 600℃ 时焦油收率最高<sup>[10]</sup>,对应本研究中焦油二次裂解的目的,在后续实验中将上段热解温度固定为 600℃,以获得最大焦油和轻质焦油收率。

### 2.1 半焦对煤热解产物的催化裂解作用

将两段固定床反应器热解和裂解温度均控制为 600℃,并在裂解区分别加入 0 ~ 10 g 催化半焦(为煤样质量的 0 ~ 50%),考察催化剂质量对热解焦油收率及组成的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着半焦催化剂质量分数的增加,焦油收率逐渐减少,而轻质焦油绝对收率在半焦质量分数为 30% 以内时变化较小,且所得焦油中的轻质组分质

量分数达到最大。而随着催化半焦质量分数的继续增加,焦油和轻质焦油的绝对收率逐渐降低,焦油中的轻质组分的质量分数也逐渐下降。这是因为随着催化半焦质量分数的增加,热解焦油在催化剂层的停留时间增加,半焦对热解焦油的催化裂解作用不仅主要作用于焦油中的重质组分,同时也促使部分轻质组分裂解为更轻的组分和气体,致使焦油和轻质焦油收率同时下降。为保证实验中的轻质焦油的收率,后续实验将控制半焦基催化剂的质量分数在 30% 以内。

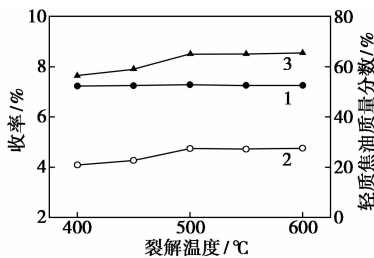


1—焦油收率;2—轻质焦油收率;3—轻质焦油质量分数

图 3 半焦质量分数对热解焦油收率及组成的影响

注:  $T_{py} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{cr} = 600^{\circ}\text{C}$ 。

将 20 g 热解原料煤放入两段反应器的热解段,同时在下部裂解段加入 4 g 半焦催化剂(煤样质量的 20%),控制热解段温度为  $600^{\circ}\text{C}$ ,改变裂解段温度。与煤直接热解相比,在  $600^{\circ}\text{C}$  时,经半焦对煤热解产物的催化裂解后焦油的收率虽然略有降低,焦油中轻质组分质量分数提高了约 25%,其总收率却基本保持不变。因此,以半焦为催化剂时,控制上部热解段和下部裂解段的温度均为  $600^{\circ}\text{C}$ ,在不减少焦油中轻质组分收率的前提下,其质量分数得到提高,达到了提高焦油品质的效果。



1—焦油收率;2—轻质焦油收率;3—轻质焦油质量分数

图 4 半焦为催化剂时裂解温度对热解焦油收率及组成的影响

注:  $T_{py} = 600^{\circ}\text{C}$ , 催化剂质量分数为 20%。

## 2.2 半焦比表面积和灰分对煤热解产物的催化裂解作用

半焦的催化特性主要与其比表面积、孔径尺寸和所含的金属元素有关,因此,采用水蒸气分别活化

不同的时间,以制备不同比表面积的半焦来考察其对煤热解焦油的催化裂解能力。所得不同催化半焦的表面结构如表 3 所示。

表 3 不同活化时间所得半焦的比表面积和孔径分布

半焦	制备条件		$A_{total}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{micro}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{meso}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{total}/$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_a/$ nm
	$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{min}$					
C-800	800	0	86.91	52.55	34.36	0.0271	1.245
AC-5	800	5	196.94	143.23	53.71	0.0893	1.563
AC-10	800	10	328.66	187.67	140.99	0.1590	1.935
AC-15	800	15	374.80	219.40	155.40	0.1820	1.942
AC-30	800	30	445.20	239.30	205.90	0.2220	2.000
AC-60	800	60	543.80	230.00	313.80	0.3254	2.394

由表 3 可以看出,随着活化时间的增加,半焦的比表面积逐渐增加,总的孔体积和平均孔径均逐渐增大,而微孔面积先增加后减小,介孔面积增加较多。表明水蒸气的加入有助于半焦产生更多的孔道。在活化的初始阶段主要是以生成微孔为主,随着活化时间的延长,会使半焦中的微孔坍塌形成更多的介孔。

在催化半焦的质量为热解煤质量的 20%,裂解温度为  $600^{\circ}\text{C}$  条件下,所得的焦油的收率和组成如表 4 所示。由表 4 可知,随着催化半焦比表面积的增加,焦油收率逐渐降低。说明比表面积的增加有助于焦油的裂解。当催化半焦脱灰后其对焦油的裂解能力会有所下降,但脱灰前后催化能力的区别随着催化半焦比表面积的增加而逐渐减小。随着比表面积的增加,所得焦油中的轻质组分的质量分数逐渐增大,当采用活化时间为 60 min 的半焦作催化剂时,所得焦油中的轻质组分的质量分数最大,可以由空白试验的 52% 提高到 78%。其中采用脱灰后半焦为催化剂时所得轻质焦油的质量分数较脱灰前有所降低。当采用非活化半焦为催化剂时,在脱灰前所得焦油中轻质焦油的收率与空白实验所得轻质焦油的收率基本相同,而脱灰后轻质焦油的收率较低,

表 4 不同比表面积半焦和半焦中的灰分对煤热解焦油收率及组成的影响

半焦	焦油收率/%		轻质焦油质量分数/%		轻质焦油收率/%	
	含灰	脱灰	含灰	脱灰	含灰	脱灰
空白	9.15	—	52.0	—	4.76	—
C-800	7.25	8.03	65.5	58	4.75	4.66
AC-5	7.19	7.86	66.0	60	4.74	4.71
AC-10	6.90	7.60	66.5	61	4.59	4.63
AC-15	6.91	7.38	67.0	63	4.64	4.65
AC-30	5.95	6.11	69.0	66	4.10	4.03
AC-60	3.97	3.96	78.0	77	3.09	3.05

注:  $T_{py} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{cr} = 600^{\circ}\text{C}$ , 催化剂质量分数为 20%。

表明脱灰后的半焦对焦油中的重质组分的裂解能力较低,而对焦油中的轻质组分有一定的裂解。最终导致所得焦油的收率较脱灰前有所增加,但轻质焦油的收率却降低。当采用活化半焦为催化剂时,所得的轻质焦油收率的变化趋势与焦油收率的变化趋势总体一致,但当采用脱灰后半焦作催化剂时,所得轻质焦油的收率较脱灰前有所降低,且这种差别随着比表面积的增加逐渐降低。

### 2.3 不同催化半焦对沥青裂解率的影响

不同催化半焦对焦油中沥青质的裂解效果如表5所示。由表5可以看出,随着催化半焦比表面积的增加,焦油中沥青质的裂解率逐渐提高。根据轻质焦油收率的变化可知,经催化半焦作用后轻质焦油的收率并未增加,而是呈现下降趋势,且随着催化半焦比表面积的增加下降趋势逐渐明显。由此可知,经活化后的催化半焦作用后,不仅焦油中的沥青质被催化裂解掉,并且有部分轻质焦油组分也一并被裂解为气体。脱灰后的催化半焦对沥青质的裂解效果有所降低,但是随着半焦比表面积的增加,这种差别逐渐减小。

表5 不同半焦催化剂对沥青质裂解率的影响

		质量分数/%					
半焦	空白	C-800	AC-5	AC-10	AC-15	AC-30	AC-60
含灰	0	43.06	44.35	47.33	48.03	58.02	80.12
脱灰	—	23.20	28.42	32.50	37.83	52.72	79.28

注:  $T_{py} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{cr} = 600^{\circ}\text{C}$ , 催化剂质量分数为20%。

### 2.4 不同催化半焦的灰分组成

半焦中的金属物质对煤热解焦油有一定的催化裂解作用,因此采用X射线荧光光谱(XRF)对未脱灰半焦的灰分进行分析,具体实验结果如表6所示。由表6可以看出,半焦中所含的金属主要为Fe、Ca、Mg、K、Na等,这些金属对焦油均具有裂解能力。随着活化时间的增加,半焦中的Na、Mg、K、Ca、Fe的质量分数均有一定的下降,因此,在半焦比表面积相差不大时,半焦中的金属物质对焦油的催化裂解能

表6 不同催化半焦的灰分分析 质量分数/%

灰分	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
C-800	0.58	2.14	16.70	45.86	0.22	10.52
C-15	0.52	2.10	17.16	47.12	0.22	10.30
C-30	0.46	1.78	17.46	47.93	0.22	10.24
C-60	0.40	1.55	17.37	49.61	0.23	9.96
灰分	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	
C-800	1.40	11.33	1.87	8.23	1.13	
C-15	1.34	10.62	1.10	8.26	1.16	
C-30	1.15	10.49	1.05	8.16	1.08	
C-60	0.90	9.99	1.11	7.75	1.14	

力有所下降。随着半焦比表面积的增加(即随着活化时间的延长,半焦中的金属损失逐渐增大),脱灰前后的半焦对焦油的裂解能力的差别逐渐减小。

## 3 结论

(1)半焦对煤的热解产物具有一定的催化裂解作用。煤热解产物经过半焦的催化裂解作用后,虽然焦油的总收率有所降低,但焦油中轻质组分质量分数增加,轻质焦油的绝对收率基本保持不变或略有增加。

(2)不同表面结构的半焦对煤热解产物的裂解作用有所不同。随着半焦比表面积的增加,其对焦油中重质组分的裂解能力逐渐增强,焦油中的轻质组分质量分数大幅上升,但焦油的收率也有明显下降。半焦中的灰分对焦油的裂解也有一定的效果,在比表面积较低时,半焦中的灰分对煤热解产物的催化裂解效果比较明显;随着比表面积的增加,灰分的影响越来越弱,半焦表面结构对焦油裂解效果的影响越来越明显。

## 参考文献

- [1] Li C Z, Suzuki K. Resources, properties and utilization of tar[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(11): 905-915.
- [2] QU X, Liang P, Wang Z F, et al. Pilot development of polygeneration process of circulating fluidized bed combustion combined with coal pyrolysis[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(01): 61-68.
- [3] Juutilainen S, Simell P, Krause A. Zirconia: Selective oxidation catalyst for removal of tar and ammonia from biomass gasification gas[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(2): 86-92.
- [4] Kimura T, Miyazawa T, Nishikawa J, et al. Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(2): 160-170.
- [5] Zou X W, Yao J Z, Yang X M, et al. Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(02): 619-624.
- [6] Min Z H, Yimsiri P, Asadullah M, et al. Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming[J]. Fuel, 2011, 90(07): 2545-2552.
- [7] Li W, Wang N, Li B Q. Process analysis of catalytic multi-stage hydrolysis of lignite[J]. Fuel, 2002, 81(11): 1491-1497.
- [8] Zeng X, Wang Y, Yu J, et al. Gas Upgrading in a downdraft fixed-bed reactor downstream of a fluidized-bed coal pyrolyzer[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(11): 5242-5249.
- [9] 刘殊远, 汪印, 武荣成, 等. 热态半焦和冷态半焦催化裂解煤焦油研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(09): 1041-1049.
- [10] 王兴栋, 韩江则, 陆江银, 等. 半焦基催化剂裂解煤热解产物提高油气品质[J]. 化工学报, 2013, 63(12): 3897-3905.
- [11] Xiong R, Dong L, Yu J, et al. Fundamentals of coal topping gasification: Characterization of pyrolysis topping in a fluidized bed reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8): 810-817. ■