

钙化合物在煤热解过程中的作用

刘振宇 王仁醒 纪雷鸣 蒋卷涛 承小杰 石磊

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 煤热解联产焦炭、焦油和煤气,是煤化工的重要分支。为了提高焦油和煤气的品质及产率,国内外研究了多种催化剂对煤热解过程的影响,大量文献表明,含钙化合物可以催化焦油裂解、提高焦油品质和煤气中高附加值组分(如 H_2 和 CO)的产率。本文基于近30年来的文献数据,从钙化合物对煤热解产物的收率、组成以及性质的影响方面展开评述,分析了钙化合物对煤热解过程的作用机理、对S和N迁移的影响,最后提出了需要进一步解决的问题。

关键词: 钙化合物; 煤热解; 焦油; 煤气; 机理

中图分类号: TQ523

引言

煤炭是我国的主要能源,多年来占一次能源消费的66%以上,主要利用方式是燃烧,约占用煤量的80%左右(2012)^[1],其余主要用于热解炼焦。煤热解指煤在隔绝空气条件下加热分解生产煤气、焦油和焦炭的过程,依据受热温度的不同,煤热解分为低温热解(500~700℃,即低温干馏)、中温热解(700~900℃)和高温热解(900~1000℃,即炼焦)。由于煤在热解过程中发生一系列的物理和化学变化,因此各产物的产率和质量随热解条件的不同而不同。炼焦的主要目的是生产焦炭,副产焦油(约为炼焦用煤量的3%~4%^[2])和煤气。焦油目前用于生产粗苯、萘和吡啶等化工产品、以及沥青和炭材料。中、低温热解以产焦油和煤气为目的,近年来,由于石油供应缺口的加大,国内广泛开展中、低温煤热解研究,旨在通过过程调控显著提高焦油和煤气的收率和品质。

与大部分化工过程依赖催化剂进行调控一样,煤热解过程的催化调控也是国内外研究的重要方向。催化调控不仅可以提高焦油品质和煤气的产率,而且在某些情况下可以减少焦油对管路的堵塞

和腐蚀(如流化床热解),提高工艺的可操作性和安全性。前人研究了多种金属化合物对煤热解的催化作用,包括碱金属、碱土金属以及铁、钴、镍、钼等过渡金属化合物,发现过渡金属化合物的催化性能一般高于碱金属和碱土金属化合物,能够较大幅度地提高煤气和轻质焦油的产率^[3-5],但成本相对较高,且易于积炭失活;碱金属化合物的催化效果一般高于碱土金属化合物,能够大幅度地提高煤气(特别是甲烷)收率^[6],但添加量大,需配套回收技术,成本也相对较高;碱土金属钙的化合物,如氧化钙(CaO)、氢氧化钙($Ca(OH)_2$),其催化效果虽然相对稍差,但钙化合物来源广泛、廉价易得,不仅无需回收,而且残余的钙化合物有利于焦炭的后续利用(如气化^[7-11]和电石生产^[9-10]),因而受到国内外研究者的重视。

关于钙化合物对煤热解的影响,文献研究主要包括不同钙化合物的作用差异、气-液-固产物的收率及组成、煤中杂原子(S和N)的变迁等。本文将针对钙化合物对煤热解的催化作用,从以上三方面进行汇总分析,并探讨可能的作用机理。

1 钙化合物的种类及添加方式

煤热解中现已报道的含钙添加物包括 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、碳酸钙($CaCO_3$)、硝酸钙($Ca(NO_3)_2$)和醋酸钙($Ca(Ac)_2$)等,添加方式包括机械混合、常规溶液浸渍、超声辅助的溶液浸渍、离子交换法。纵观文献,大多数仅报道某种含钙化合物采用某种添加方式对热解的影响,有关各类含钙添加物 and 不同添

收稿日期: 2015-06-20

基金项目: 国家“973”计划(2011CB201306); 国家自然科学基金(21276019)

第一作者: 男, 1954年生, 博士, 教授

E-mail: liuzy@mail.buct.edu.cn

加方式对煤热解影响的系统性比较研究相对较少。Lin 等^[7-8]以次烟煤为对象,采用机械混合法比较了 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对热解气体产物的影响,发现两类钙化合物均提高了气体产物收率,尤其是 H_2 的收率,作者将其归因于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解产生的 H_2O 与 C 反应的结果。然而,该解释不能说明 CaO 提高 H_2 收率的原因。Yamashita 等^[12]研究了热解过程中不同含钙化合物和不同添加方式对钙分散性的影响,Khan 等^[13]研究了不同含钙化合物对低挥发性烟煤热解过程中膨胀性和可塑性的影响,将在本文“钙化合物对煤热解的作用机理”部分进行介绍。刘慧君等^[14-15]通过机械混合方式向烟煤中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ,对比两者对烟煤热解的影响,结果发现钙化合物不仅催化焦油二次反应而且对煤中大分子裂解和缩聚反应具有促进作用,可以降低焦炭和焦油的产率,提高气产物的收率, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比 CaCO_3 的效果更加显著。鉴于目前文献缺乏系统研究的现状,本文将汇总不同文献中热解产物的收率及组成,力求在含钙化合物的作用效果方面形成规律性认识,并对不一致的现象进行判断。

2 钙化合物对热解产物收率及组成的影响

在分析钙化合物对煤热解产物影响之前,认识煤的热解机理很有必要,因其有助于理解催化的对象。煤热解过程虽然极其复杂,但国内外对机理的宏观认识比较一致。从化学键的角度看,煤热解涉及两类反应,即煤中共价键热解离产生自由基碎片和自由基碎片之间的反应,这两类反应的关系如图 1 所示^[16]。从产物的角度看,煤热解可分为两个步骤,即煤热解产生挥发物(又称一次反应)及挥发物的后续反应(又称二次反应),挥发物可以是挥发性自由基碎片,也可以是自由基碎片反应后形成的挥发性产物。鉴于煤的比表面积和孔隙率均很小,机械混合的固体钙化合物以分子态分散于煤结构中并直接作用于共价键的几率很小,所以机械混合钙化合物对煤热解的催化作用可能主要源于对煤热解产生的挥发物(包括挥发性自由基碎片)的催化作用,具体表现为对气体产物产率和焦油品质的影响,间接地影响焦炭产率。

2.1 气体收率及组成

煤热解的气体产物主要包括 H_2 、 CH_4 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 气态烃、 CO 、 CO_2 和 H_2O 。大量文献指出^[15, 17-25],钙

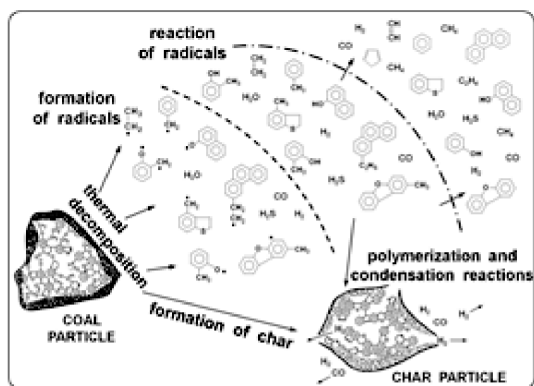


图 1 煤热解的自由基机理^[16]

Fig. 1 Free radical mechanism of coal pyrolysis^[16]

化合物促进煤热解焦油裂解(或发生二次反应)生成小分子气态烃类,从而提高热解气的摩尔收率,改变热解气的组成。文献中有关热解气摩尔收率变化的数据较少,大多数采用质量平衡差减法获得热解气的质量产率变化量,因此,本文将文献中的气体摩尔产率折算为质量产率以便比较,结果汇总于图 2。可以看出,总体而言,钙化合物降低固定床热解中气体产物的质量收率,提高流化床热解中气体产物的质量收率。不同热解反应器的规律性差异,文献没有系统研究或分析过原因,我们认为这可能与挥发物在反应器中经历的环境温升有关。据报道^[26],挥发物在流化床中经历的温度一般比其产生温度高 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,而在固定床(也称移动床)中经历的温度一般仅比其产生温度高 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,高的温升可能提高钙化合物的催化活性,加速焦油的裂解。值得说明的是,从图 3^[7]可知尽管固定床中热解气体产物的质量收率降低,但是摩尔收率增加,该现象表明热解气中分子量较大的 CO_2 可能减少,而分子量较小的 H_2 和 CH_4 等增加,而且 H_2 和 CH_4 等的增加量高于 CO_2 的减少量,关于热解各气体产物的变化将在下面介绍。

研究普遍发现^[7, 9, 15, 17, 19, 22, 24, 27-31],热解温度为 $500 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 不仅降低了 H_2 的释放温度,而且显著提高 H_2 的产率,部分作者将此现象归因于钙化合物促进了焦油的缩聚反应^[15, 18],部分作者认为钙化合物降低了焦油二次反应的活化能^[32]。然而,少量文献报道 CaCO_3 对 H_2 的生成影响不明显^[15]。为何 CaCO_3 对热解产物 H_2 收率的影响不同于其他含钙化合物,文献中未有研究。

关于热解过程中 CH_4 的生成,普遍认为源于两

种途径,一是焦油裂解,二是焦炭与 H_2 的反应^[33],二者均可被钙化合物所催化。大量研究发现^[9,17-19,21,27,34],无论采用何种含钙化合物和何种添加方式,煤热解的 CH_4 产率均增加,部分作者^[17-18]将其归因于钙化合物催化焦油的裂解。也有少量研究^[7,29]发现含钙化合物对 CH_4 产率影响不大,但是降低 CH_4 的产生温度。宏观比较不同文献的实验条件可知,研究采用的煤种均为烟煤和次烟煤,热解温度范围大多数为 $700 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,尚未达到常压下焦炭与 H_2 反应显著形成 CH_4 的温度,因此难以判明导致不同结果的原因,尚需详尽的实验研究。

文献的实验结果与该理论分析一致,如当煤中含有 6% 或 12% 的 CaO 且热解温度低于 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 时,观察不到 CO_2 的产生^[17-18]。但奇怪的是,采用离子交换法负载钙离子于煤中,热解温度为 $530 \sim 880\text{ }^\circ\text{C}$ 时,热解气中 CO_2 的产率显著增加^[23]。

关于钙化合物对 CO 产率影响的文献报道差异很大。一些研究发现^[7,18-19,23,27,29] 钙化合物增加 CO 的产率,并将其原因归结为两类反应:一类是 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在低温下吸收煤脱羧释放的 CO_2 形成 CaCO_3 , CaCO_3 在高温下分解产生的 CO_2 与 C 发生歧化反应生成 CO ,最终导致低温产生的 CO_2 被转化为高温下的 CO ;另一类是钙化合物催化煤中或焦油中的含氧官能团(如酚、醚氧、酮氧和氧杂环等)裂解产生 CO 。但也有一些研究发现^[5,30,35-37],钙化合物降低 CO 的产率、提高 CO_2 的产率,Doolan 等^[37]研究离子交换法负载钙离子后煤的热解发现, Ca^{2+} 离子抑制 $-\text{COOH}$ 自身脱 H_2O 生成酸酐、进而分解为 CO 的反应。比较持有不同观点的文献发现,“钙化合物降低 CO 产率、提高 CO_2 产率”的结论多数来自于研究煤中自身携带的钙或浸渍法负载含钙化合物对煤热解的影响,而“钙化合物提高 CO 产率”的结论多数来自于研究机械混合对煤热解的影响。为何钙化合物的不同添加方式对 CO 和 CO_2 产率有如此显著的影响可能于钙与煤的相互作用方式不同有关。

2.2 液体产物收率及组成

大量文献指出,各类含钙化合物均减少煤热解焦油的收率^[14-15,17-20,22,28,38],并且普遍认为该作用源于钙化合物催化了焦油的裂解和缩聚^[6,14-15,17-18,20],使得焦油向更小的分子(气体和轻质焦油)和更大的分子(焦炭)转化。图 4 汇总了已有文献中报道的含钙化合物对热解焦油收率影响的数据。图中文献采用的 Ca 添加方法包括物理混合、浸渍法和超声辅助浸渍法。可以看出,焦油收率的减少量一般在 $1\% \sim 4\%$ (原煤基准),对于焦油总产率(一般仅为 10% 左右)而言,该减少量非常显著。从图 4 还可以看出,流化床中焦油的减少量一般大于固定床(或移动床)中的减少量,与图 2 中气体产物的变化规律正好相反,符合常规认识。因此,焦油产量在不同热解反应器中的变化规律也可能与挥发物在反应器中经历的环境温升有关。

尽管添加钙化合物导致煤热解焦油轻质化的观点得到普遍认可,但是纵观文献,相关数据较少,仅

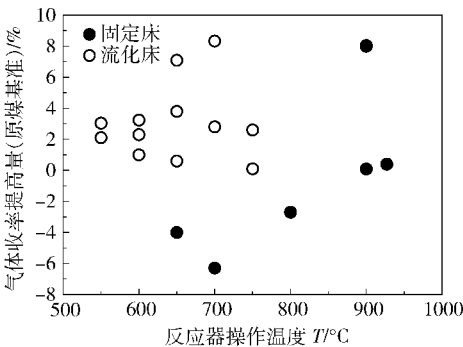


图 2 钙化合物对煤热解气体产物质量产率的影响^[7,14,17-19,22-23,25]

Fig. 2 Effect of calcium compounds on the weight yields of gas products from coal pyrolysis^[7,14,17-19,22-23,25]

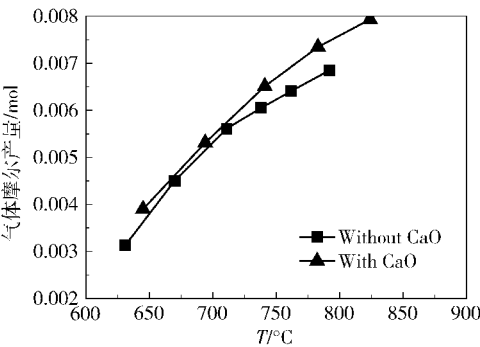
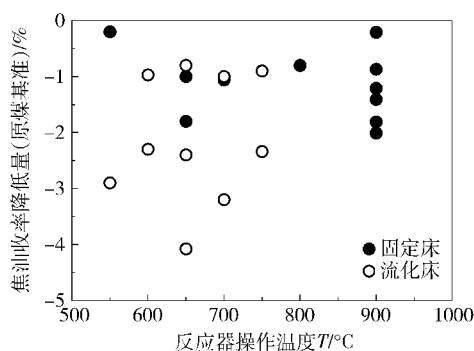


图 3 钙化合物对煤热解气体产物摩尔产率的影响^[7]

Fig. 3 Effect of calcium compounds on the molar yields of gas products from coal pyrolysis^[7]

一般认为,煤热解中 CO_2 的释放也主要来源于两种途径,即煤中羧基的分解($300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)^[28]和碳酸盐分解($650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)^[31]。当热解体系含有 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 且温度低于碳酸钙分解温度(一般高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$)时,这些钙化合物会与羧基分解产生的 CO_2 反应生成 CaCO_3 使得 CO_2 产率下降,因此 CO_2 的产率与钙化合物种类、含量和热解温度密切相关,多数

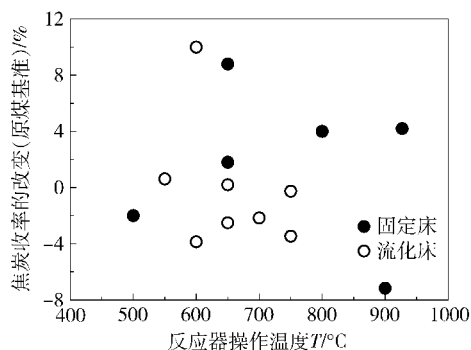
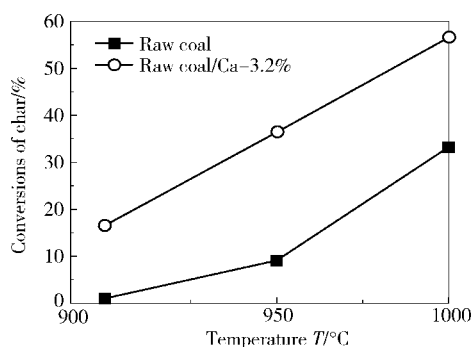
图4 钙化合物对焦油产率的影响^[7, 14, 17-19, 22, 24, 39]Fig. 4 Effect of calcium compounds on the tar yields of coal pyrolysis^[7, 14, 17-19, 22, 24, 39]

王洋课题组^[15, 17-19, 22, 28]、Chang 等^[40]和 Li 等^[6]有报道。王洋课题组的 Zhu 等^[19]发现,向神木煤中添加 12% 的 CaO 后,550 °C 流化床热解所得焦油中的短链脂肪烃相对含量增加,长链脂肪烃的相对含量减少;单环芳烃的量增多,多环芳烃减少。Chang 等^[40]报道匹兹堡 8 号烟煤的热解焦油在 400 ~ 800 °C 范围仅发生脂肪键的断裂,但在 CaO 的存在下还发生芳香烃的裂解,焦油的平均分子量降低、酚含量降低,且裂解速率提高 1 ~ 2 个数量级^[40]。Li 等^[6]发现通过离子交换引入 Ca(Ac)₂ 的加入可以减少焦油中大分子多环芳烃的产率。

2.3 焦炭的收率及性质

关于钙化合物对热解焦炭收率的影响,文献众说纷纭,汇总数据见图 5^[15, 19, 21-25]。报道钙化合物增加焦炭产率的研究者普遍认为钙化合物促进煤热解焦油缩聚起主要作用,报道焦炭产率下降的很多作者认为,钙化合物会促进煤自身结构的热解,产生更多的挥发物。如果钙化合物确实促进煤自身结构的热解,那么离子交换法负载的 Ca 相比于物理混合的 Ca 更易于促进煤结构的热解,但是详细比较图 5 中各文献的实验方法可以发现,离子交换法负载 Ca 后焦炭产率反而增加(图中 940 °C 对应的数据),说明 Ca 促进煤自身结构分解的说法值得商榷。从图 5 可以看到,焦炭产率下降的数据基本上来自于流化床实验。流化床的特征是颗粒磨损严重、粉尘夹带量高,且夹带量随流速变化很大,因而该反应器中固体质量平衡的误差较大,特别是对于强度较小的褐煤而言,其焦炭更易于粉化。另外,外加的钙化合物也难以全部留在焦中,部分也会被气流夹带而离开反应器,更加增加了流化床实验的固体质量平衡难度。若小颗粒煤焦和添加的钙化合物

由于气流夹带而部分损失,或焦油裂解产生的焦炭微粒被气流夹带离开反应器,则很易观察到焦炭产率下降的现象。由此可见,钙化合物催化煤热解并导致焦炭产率下降是一个值得怀疑但尚未证明的复杂现象,可能源于煤种的差异、钙化合物的赋存形态(物理混合或溶液浸渍)或甚至源于实验误差,需要精细研究。

图5 钙化合物对热解焦炭产率的影响^[15, 19, 21-25]Fig. 5 Effect of calcium compounds on the char yields of coal pyrolysis^[15, 19, 21-25]图6 钙化合物对热解焦炭气化活性的影响^[21]Fig. 6 Effect of calcium compounds on the gasification activity of char derived from coal pyrolysis^[21]

关于钙化合物对焦炭性质的影响,也有文献研究。据报道,钙化合物减少焦炭产率的同时也会减少焦炭中的 H/C 比^[19]、降低焦炭(扣除含钙化合物)中的 O、N 和 S 的含量^[19, 41-43]、增大焦炭的比表面积和孔体积、提高焦炭的气化活性(图 6)^[21, 44]。Tsubouchi 等发现钙化合物促进焦炭中生成更多的乱层状石墨(T-Carbon)^[45]。

3 钙化合物对煤热解的作用机理

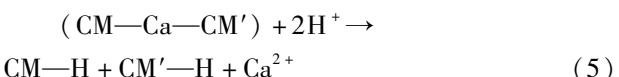
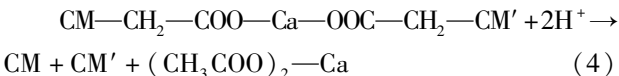
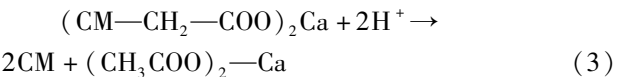
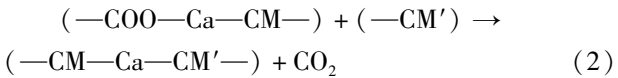
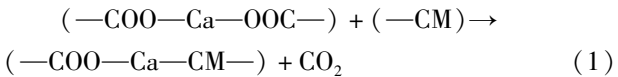
3.1 宏观认识

自然界的钙化合物种类很多,有无机钙也有有机钙。煤大都含有无机钙,主要形态是 CaCO₃,但某

些年轻煤特别是褐煤的有机钙含量也不可忽略,主要形式为羧酸钙。为了调控煤热解或气化活性,人们既向煤中添加无机钙(如 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3),也添加有机钙(如 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$)。但就钙化合物在煤中的分散状态而言,大致可分为两类^[25],一类是以原子态分布的钙化合物,包括煤中原有的一些钙化合物及通过离子交换法或浸渍法加入的含钙化合物,这类物质与煤的接触面积较大、分散性好,对煤的催化作用较强。另一类是通过物理混合添加至煤中的钙化合物,它们与煤的接触较差,对煤的催化作用较弱。同时关于这两类钙化合物形态在与煤热解过程中的演变,Yamashita^[12]通过 XAFS 技术表明,前类钙化合物在 600~900℃热解时仍然能够保持高度分散状态而不生成 CaCO_3 (低阶煤中更加明显),而后者在 600℃热解时就会聚合生成 CaCO_3 (与煤种无关)。这些现象与一般催化剂的作用方式一致,即其与原料的接触面积越大,催化作用越强。因在煤热解中起作用的钙化合物是固体,钙化合物自身的比表面积越大、孔径越大,其催化作用也越强,特别是对焦油的原位催化裂解而言^[13]。除了添加方式的差异性会影响钙化合物的催化性能外,钙化合物的前驱体、加载溶液的 pH 值以及煤种也会影响其在热解过程中的催化作用^[7,12]。另外,不同钙化合物也会影响热解过程煤的膨胀性和可塑性,如 Khan 等^[15]发现不同含钙化合物均能够减弱煤的膨胀性,并且减弱强度顺序为: $\text{Ca}(\text{Ac})_2 > \text{CaO} > \text{CaCO}_3$,需要指出的时,含钙化合物对煤的膨胀性改变量还与压力、加热速率及含钙化合物的添加量有关。

3.2 微观认识

文献认为,在煤中分散性较好的钙化合物可能与煤中的某些官能团形成键合结构,如通过离子交换方式引入褐煤的钙在热解过程中会与煤中的羧基($-\text{COO}$)或半焦中的碳基体($-\text{CM}$ 或 $-\text{CM}'$)反复成键和断键,使得焦油中的脂肪组分或小分子芳烃分解为气体,将大分子芳烃转化为焦,具体过程可由反应式(1)~(5)表述^[5]。



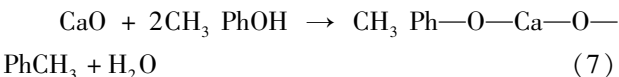
研究还发现,与羧基键合的 Ca 在热解半焦中以 CaO_6 的结构存在,说明 Ca 是通过半焦中的氧原子与半焦碳相键合而高度分散于半焦中的^[6]。这与 Reichel 等^[30]的宏观结论一致,但与 Doolan 等^[37]的推断有所不同。

3.3 钙化合物与焦油及焦油模型化合物的反应

鉴于钙化合物对煤热解的催化作用主要表现为促进焦油的裂解,许多学者以焦油或焦油中的主要组分(如芳香烃、酚类等)为模型化合物探索了钙化合物的催化作用。

研究发现, CaO 催化了焦油的裂解,尤其是酚类化合物^[46]和芳香烃的裂解,促进了脱甲基反应和环状结构的破裂,但对脂肪烃的作用较小^[18,47]。 CaO 对芳烃裂解的催化作用可能源于其在高温下接收电子的特性(Lewis 酸),即 CaO 发生 O^- 离子迁移,在其表面留下带有正电荷的晶格缺陷,从而成为吸附焦油中特定分子(如苯和甲苯)的吸附中心^[40]。 CaO 的催化裂解作用还被归结于通过催化酮-烯醇异构化反应来促进酚类的分解^[48],或降低吸附于其上的芳烃的电子云的稳定性^[22]。

以间甲酚为焦油模型化合物的研究发现, CaO 将间甲酚的热解起始温度由 700℃降到 350℃,其机理可能如反应(6)和(7)所示,即 CaO 与间甲酚形成有机盐,该有机盐在 500℃以上发生脱烷基和苯环裂解反应^[48]。



以木质素为模型化合物的研究表明^[49],甲酸钙显著降低了焦油中的主要组分苯二酚(包括未被取代的和被烷基取代的邻苯二酚)的含量,提高了相应的烷基酚含量; CaO 显著增加了产物中多环芳烃的含量。

值得注意,煤热解的原位电子顺磁共振(ESR)研究发现^[50], CaO 的添加减少了煤中的未配对电子(即自由基)的浓度,其原因被认为是 CaO 选择性地催化了特定的芳香烃结构,增加了焦炭中芳香结构的缩聚。

4 煤热解过程中钙化合物对 S 和 N 迁移的影响

4.1 S 的迁移

煤大都含有有机硫和无机硫。有机硫存在于煤的大分子结构中,主要形式为硫醚、硫醇、噻吩及硫醚等。无机硫通常以硫化物或硫酸盐的形式赋存,主要有黄铁矿和白铁矿(FeS_2)、砷黄铁矿(FeAsS)、黄铜矿(CuS)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以及绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)等^[51]。有些煤还含有元素硫。随热解温度的升高,这些含硫化物会逐步反应生成 H_2S 、 SO_2 及 COS 等气态含硫化物以及硫酸盐和硫化物等固体含硫物质。

钙化合物对煤中硫迁移的作用至少包括两个方面:直接与煤中硫化物反应或与煤热解产生的气态硫化物反应。文献对前者的研究极少,且缺乏准确的数据,但对后者的研究很多,其作用通常被称为钙化合物的固硫作用。显然,煤中的钙化合物种类虽多,但在热解过程中转化形成的气态硫种类较少,因此钙化合物的固硫作用与气态硫的种类和产生温度直接相关,与煤中硫的复杂形态关系不大。

大量数据表明^[9,39,52], CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在常温和高温下均对气相含硫化物有很好的固硫效果,能够与 H_2S 和 COS 反应生成 CaS ,还可能促进噻吩的分解, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比 CaO 的活性更高。 CaCO_3 则在较高温度下(450 °C 以上)才显示出一定的固硫效果。

钙化合物还能降低焦油的硫含量^[52]。这个现象可能源于多种过程,如 CaO 催化了富硫重质焦油的裂解^[9],将部分硫转移气相然后再被固定到固相,或直接被固定到固相,使得低硫轻质焦油量相对增大。钙化合物还可因为固化了气相的含硫化物,使得后者无法与焦油组分反应而进入焦油中。

钙化合物均降低了焦(不包括固硫剂)的硫含量,该作用既可源于钙化合物与煤中硫的直接作用,将煤中的硫转移到钙化合物中,也可源于钙化合物减少了气相硫的量,进而减少了气相硫(如 H_2S)与焦炭的二次反应,使其不能重新进入到焦炭中^[53]。

4.2 N 的迁移

煤中 N 的形态也很多,除了含量相对较高的吡咯氮外,还有吡啶氮及季氮^[54]。研究发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能够减少焦炭和焦油的 N 含量,促进 NH_3 和 N_2 的生成^[43],但显著提高了 N_2 的释放温区^[41];钙元

素可促进褐煤在 550 ~ 700 °C 范围的 NH_3 释放及 750 ~ 1100 °C 范围的 N_2 释放^[55]。但钙化合物的这些作用可能还与热解气氛有关,因有研究发现^[56], N_2 气氛会提高 HCN 和 NH_3 的生成量,但 Ar 气氛会降低 HCN 和 NH_3 的生成量, CO_2 气氛下甚至观察不到 NH_3 的生成。

5 结束语

钙化合物对煤热解过程和产物调控具有重要意义。目前的主流认识是钙化合物能够催化焦油的裂解,使得煤气收率增加,提高焦油中轻质焦油的比例;钙化合物与气态含硫化物的反应使得煤气、焦油及焦炭(不含钙化合物)的 S 含量减少;钙化合物还会增加热解中 NH_3 和 N_2 的生成量;钙化合物会增加焦炭的比表面积和孔体积,提高焦炭在后续加工过程中的反应活性。但是,目前对钙化合物在煤热解中的作用还主要局限于宏观的技术层面,原理性认识较少。比如:已有的研究尚不完全明了钙化合物对不同煤阶煤的作用差异;钙化合物的催化作用还没有紧密地与其自身的形态演变相关联,而其演变规律应该与热解温度和气氛有关;对钙化合物催化作用的活性相的认识还较粗略,缺乏对反应中间产物的表征和分析。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2014 [EB/OL]. [2015-06-20]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2014/indexch.htm>. National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China Statistical Yearbook 2014[EB/OL]. [2015-06-20]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2014/indexch.htm>. (in Chinese)
- [2] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. Gao J S. Coal pyrolysis, coking and coal tar processing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [3] 杨景标, 蔡宁生, 李振山. 几种金属催化褐煤焦水蒸气气化的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(26): 7-12. Yang J B, Cai N S, Li Z S. Experimental study on steam gasification of lignite char catalyzed by several metals [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(26): 7-12. (in Chinese)
- [4] 郝丽芳, 李松庚, 崔丽杰, 等. 煤催化热解技术研究

- 进展[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 108–112.
- Hao L F, Li S G, Cui L J, et al. Research progress of coal catalytic pyrolysis technology[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(10): 108–112. (in Chinese)
- [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(2): 619–624.
- [6] Li C Z, Sathe C, Kershaw J R, et al. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. Fuel, 2000, 79(3): 427–438.
- [7] Lin S Y, Harada M, Suzuki Y, et al. Comparison of pyrolysis products between coal, coal/CaO, and coal/Ca(OH)₂ materials[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(3): 602–607.
- [8] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, et al. Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons[J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(9): 1283–1290.
- [9] Liu L J, Liu H J, Cui M Q, et al. Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: Transformations of sulfur[J]. Fuel, 2013, 112: 687–694.
- [10] Li G D, Liu Q Y, Liu Z Y, et al. Production of calcium carbide from fine biochars[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(45): 8480–8483.
- [11] 刘振宇, 刘清雅, 王仁醒, 等. 一种联产电石、煤气和焦油的复合床反应器及方法: 中国, 103272536 A[P]. 2013–09–04.
- Liu Z Y, Liu Q Y, Wang R X, et al. Hybrid reactor and method of co-production of calcium carbide, CO gas and tar: CN, 103272536 A[P]. 2013–09–04. (in Chinese)
- [12] Yamashita H, Nomura M, Tomita A. Local structures of metals dispersed on coal. 4. Local structure of calcium species on coal after heat treatment and carbon dioxide gasification[J]. Energy & Fuels, 1992, 6(5): 656–661.
- [13] Khan M R. Production of high quality liquid fuels from coal by mild pyrolysis of coal-lime mixtures[J]. Fuel Science & Technology International, 1987, 5(2): 185–231.
- [14] 刘慧君, 周锦文, 王杰. 钙基添加剂对煤慢速和快速热解行为的影响[J]. 现代化工, 2011, 31(3): 70–72.
- Liu H J, Zhou J W, Wang J. Effects of Ca-based additives on behaviors of slow and fast coal pyrolysis[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(3): 70–72. (in Chinese)
- [15] 刘慧君. 钙基添加剂作用下煤热解和气化行为及其硫迁移[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- Liu H J. The coal pyrolytic and gasification behaviors and sulfur transformation under the effect of Ca-based additives[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011. (in Chinese)
- [16] 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): 1431–1438.
- Liu Z Y. Advancement in coal chemistry: structure and reactivity[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2014, 44(9): 1431–1438. (in Chinese)
- [17] 贾永斌, 黄戒介, 程中虎, 等. 煤快速热解过程中氧化钙对焦油裂解的影响[J]. 煤炭转化, 2011, 24(2): 53–57.
- Jia Y B, Huang J J, Cheng Z H, et al. Effect of CaO on tar cracking in a rapid-pyrolysis fixed bed reactor[J]. Coal Conversion, 2011, 24(2): 53–57. (in Chinese)
- [18] 贾永斌, 黄戒介, 王洋. 氧化钙在流化床稀相段对焦油裂解的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(5): 552–556.
- Jia Y B, Huang J J, Wang Y. Influence of calcium oxide on tar cracking in freeboard of fluidized bed[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004, 33(5): 552–556. (in Chinese)
- [19] Zhu T Y, Zhang S Y, Huang J J, et al. Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 64(1): 271–284.
- [20] Wornat M J, Nelson P F. Effects of ion-exchanged calcium on brown coal tar composition as determined by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 1992, 6(2): 136–142.
- [21] Zhang L X, Kudo S J, Tsubouchi N, et al. Catalytic effects of Na and Ca from inexpensive materials on in-situ steam gasification of char from rapid pyrolysis of low rank coal in a drop-tube reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 113: 1–7.
- [22] 贾永斌, 黄戒介, 王洋. 停留时间对氧化钙催化裂解焦油的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(6): 549–553.
- Jia Y B, Huang J J, Wang Y. Effect of residence time on tar catalytic cracking behavior with calcium oxide[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, 10(6): 549–553. (in Chinese)
- [23] Franklin H D, Cosway R G, Peters W A, et al. Effects of cations on the rapid pyrolysis of a Wyodak subbituminous coal[J]. Industrial & Engineering Chemistry

- Process Design and Development, 1983, 22(1): 39–42.
- [24] 韩艳娜, 王磊, 余江龙, 等. 钙对褐煤热解和煤焦水蒸气气化反应性的影响[J]. 太原理工大学学报, 2013, 44(3): 264–267.
- Han Y N, Wang L, Yu J L, et al. Effects of calcium on pyrolysis of lignite and reactivity of char in steam gasification[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2013, 44(3): 264–267. (in Chinese)
- [25] Gavalas G R. Coal Pyrolysis[M]. Amsterdam: Elsevier, 1982.
- [26] Liu Z Y, Guo X J, Shi L, et al. Reaction of volatiles—A crucial step in pyrolysis of coals[J]. Fuel, 2015, 154: 361–369.
- [27] 杨会民, 王美君, 张玉龙, 等. 添加物对宁夏热解气相产物生成的影响[J]. 煤炭学报, 2010, 35(8): 1364–1368.
- Yang H M, Wang M J, Zhang Y L, et al. Effects of additives on Ningxia coal pyrolysis behavior[J]. Journal of Coal Society, 2010, 35(8): 1364–1368. (in Chinese)
- [28] Jia Y, Huang J, Wang Y. Effects of calcium oxide on the cracking of coal tar in the freeboard of a fluidized bed[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(6): 1625–1632.
- [29] 殷宏彦, 王美君, 王俊宏, 等. 钙、钠添加剂对平朔煤热解特性的影响[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 31–35.
- Yin H Y, Wang M J, Wang J H, et al. Effect of calcium and sodium additives on the pyrolysis characteristic of Pingshuo demineralized coal[J]. Clean Coal Technology, 2010, 16(3): 31–35. (in Chinese)
- [30] Reichel D, Klinger M, Krzack S, et al. Effect of ash components on devolatilization behavior of coal in comparison with biomass—Product yields, composition, and heating values[J]. Fuel, 2013, 114: 64–70.
- [31] Feng B, Liu W Q, Li X, et al. Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6): 2417–2420.
- [32] Liu Q R, Hu H Q, Zhou Q, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel, 2004, 83(6): 713–718.
- [33] 郭崇涛. 煤化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- Guo C T. Coal Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999. (in Chinese)
- [34] 杜娟, 王俊宏, 崔银萍, 等. 西部煤热解过程中气相产物的生成与释放规律[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(5): 694–698.
- Du J, Wang J H, Cui Y P, et al. Forming and releasing of gaseous products of coal during pyrolysis in western China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, 37(5): 694–698. (in Chinese)
- [35] 白向飞. 中国褐煤及低阶烟煤利用与提质技术开发[J]. 煤质技术, 2010, 6: 9–11.
- Bai X F. Discussion on utilization and development of improving quality technology of lignite and low rank bituminous coal in China[J]. Coal Quality Technology, 2010, 6: 9–11. (in Chinese)
- [36] Doolan K R, Mackie J C. Products from the rapid pyrolysis of a brown coal in inert and reducing atmospheres[J]. Fuel, 1985, 64(3): 400–405.
- [37] Doolan K R, Mackie J C. Kinetics of rapid pyrolysis of a calcium-exchanged brown coal and of a calcium model compound[C]//Symposium (International) on Combustion, 1985, 20(1): 1463–1469.
- [38] 吕俊复, 岳光溪. 氧化钙条件下焦油主要组分的催化裂解[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 1997, 37(2): 6–10.
- Lv J F, Yue G X. Catalytic cracking reactions of tar components over CaO[J]. Journal of Tsinghua University: Sci & Tech, 1997, 37(2): 6–10. (in Chinese)
- [39] Guan R G, Li W, Li B Q. Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2003, 82(15): 1961–1966.
- [40] Chang C C-S. Thermal reactions of freshly generated coal tar over calcium oxide[D]. Cambridge, USA: Massachusetts Institute of Technology, 1986.
- [41] Wu Z H, Sugimoto Y, Kawashima H. Effect of calcium catalyst on coal nitrogen removal during pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(5): 1119–1120.
- [42] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. Formation of N₂ during pyrolysis of Ca-loaded coals[J]. Fuel, 2002, 81(11): 1423–1431.
- [43] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. Nitrogen release during high temperature pyrolysis of coals and catalytic role of calcium in N₂ formation[J]. Fuel, 2002, 81(18): 2335–2342.
- [44] Radović L A R, Walker P L, Jenkins R G. Effect of lignite pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion and subsequent char reactivity[J]. Fuel, 1983, 62(2): 209–212.
- [45] Tsubouchi N, Xu C B, Ohtsuka Y. Carbon crystallization during high-temperature pyrolysis of coals and the enhancement by calcium[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(5): 1119–1125.
- [46] Khan M R, Seshadri K. Compositional changes in the mild gasification liquids produced in the presence of calcium compounds[J]. Fuel Processing Technology, 1991,

- 27(1): 83–94.
- [47] Ellig D L, Lai C K, Mead D W, et al. Pyrolysis of volatile aromatic hydrocarbons and n-heptane over calcium oxide and quartz[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1985, 24(4): 1080–1087.
- [48] Lai C-K S, Chen P, Longwell J P, et al. Thermal reactions of m-cresol over calcium oxide between 350 and 600 °C[J]. Fuel, 1987, 66(4): 525–531.
- [49] Case P A, Truong C, Wheeler M C, et al. Calcium-catalyzed pyrolysis of lignocellulosic biomass components[J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 247–252.
- [50] Khan M R, Jenkins R G. Influence of added calcium compounds on swelling, plastic, and pyrolysis behaviour of coal devolatilized at elevated pressures[J]. Fuel, 1986, 65(9): 1203–1208.
- [51] 李世光. 煤热解和煤与生物质共热解过程中硫的变迁[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- Li S G. Desulfurization of coal during pyrolysis and copyrolysis with biomass[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006. (in Chinese)
- [52] 管仁贵, 李文, 李保庆. 钙基添加剂在大同煤热解中的作用[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(4): 396–401.
- Guan R G, Li W, Li B Q. Effect of Ca-based additives on pyrolysis of Datong coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(4): 396–401. (in Chinese)
- [53] Zhou S F, Yang J L, Liu Z Y, et al. Effect of temperature on the reaction of H₂S with a coke[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(9): 1671–1674.
- [54] Burchill P, Welch L S. Variation of nitrogen content and functionality with rank for some UK bituminous coals[J]. Fuel, 1989, 68(1): 100–104.
- [55] Ohtsuka Y, Zhiheng W, Furimsky E. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal[J]. Fuel, 1997, 76(14): 1361–1367.
- [56] 顾颖. 氧/燃料燃烧方式下钙与铁对煤中氮释放特性的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- Gu Y. Effects of Ca and Fe on coal nitrogen release in oxy-fuel combustion[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013. (in Chinese)

Effect of calcium compounds on pyrolysis of coals

LIU ZhenYu WANG RenXing JI LeiMing JIANG JuanTao CHENG XiaoJie SHI Lei

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Coal pyrolysis has been employed for more than a century to produce coke, tar and coal gas. To enhance the quality of the tar and gas and to increase their yields many researches were carried out on catalysis of coal pyrolysis. A notable trend among these studies is the role of calcium compounds, which were found to catalyze tar into lighter fractions and gases of higher market value, reduce S and N contents in the products, and overcome operation problems. This article reviews the developments made and knowledge gained in past decades on the subject, analyzes the mechanisms involved, and attempts to show the researches needed in the future.

Key words: calcium compound; coal pyrolysis; tar; coal gas; mechanism