

# Thermal Pyrolysis Kinetics of Lignitic Coal in Methane Atmosphere

Junqing Cai<sup>1</sup>, Jinzhi Qiao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering and Pharmaceutics College, Henan University of Science and Technology, Luoyang

<sup>2</sup>Fengying Electric Power Co., Ltd., Henan Coal Chemical Industry Group, Jiaozuo

Email: tdcoal@yahoo.com.cn

Received: Jan. 4th, 2012; revised: Jan. 12th, 2012; accepted: Jan. 24th, 2012

**Abstract:** Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out for Longkou lignitic coal with four different heating rate of 25°C, 40°C, 55°C and 70°C·min<sup>-1</sup>. The experimental results indicated a synergistic effect during methane and coal. The kinetic parameters, activation energies ( $E$ ) and pre-exponential factors ( $k_0$ ), of thermal pyrolysis for coal at different conversion levels were correlated from the thermogravimetric data. The conversion dependent  $E$  and  $k_0$  values were obtained. The compensation effect is clearly observed from the straight line of the plot of  $\ln(k_0)$  versus  $E$ . It indicated that many parallel reaction with different rate parameters occur simultaneously during the pyrolysis of coal. The distribution functions,  $f(E)$  and  $k_0(E)$ , were then established satisfactorily by the distributed activation energy model (DAEM).

**Keywords:** Lignitic Coal; Methane; Pyrolysis; Kinetic

## 甲烷气氛下褐煤热解动力学研究

蔡俊青<sup>1</sup>, 乔金枝<sup>2</sup>

<sup>1</sup>河南科技大学化工与制药学院, 洛阳

<sup>2</sup>河南煤化焦煤集团冯营电力有限责任公司, 焦作

Email: tdcoal@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年1月4日; 修回日期: 2012年1月12日; 录用日期: 2012年1月24日

**摘要:** 以龙口褐煤为原料, 在甲烷气氛下分别进行 25°C, 40°C, 55°C, 70°C·min<sup>-1</sup> 四个加热速率下的热重分析(TGA), 发现在热解反应过程中甲烷和煤之间具有协同效应。根据热重数据关联了系列不同挥发度下煤的活化能和指前因子等动力学参数。活化能和指前因子随挥发度的变化而变化, 指前因子的对数与活化能之间有很好的直线关系, 显示出良好的补偿效应, 说明龙口褐煤热解反应由许多不同动力学参数的平行反应组成。用活化能分布模型计算了活化能和指前因子的分布函数, 该模型能较好的表达褐煤在甲烷气氛下的热解特性。

**关键词:** 褐煤; 甲烷; 热解; 动力学

### 1. 引言

我国是一个富煤少油的国家, 以煤为主的消费特点将长期不变。近年来, 随着大量天然气、煤层气及天然气水合物资源的发现, 增大其在能源消费结构中的比例是必然的趋势。因此, 充分利用丰富的煤炭与

天然气资源对于优化能源结构具有重要的意义。

煤加氢热解是洁净煤技术的一种, 能够高效脱除煤中无机硫和有机硫, 然而由于制氢成本较高, 廉价氢源的利用成为必然, 煤-焦炉气工艺就是此基础上发展起来的, 旨在用廉价而富含氢气和甲烷的焦炉煤

气代替纯氢进行加氢热解<sup>[1]</sup>；此外，天然气和煤都能是生产合成气的重要原料。所不同的是，以天然气为原料生产的合成气氢气含量较高，而以煤为原料生产的合成气则一氧化碳含量较高。因此若能实现煤与天然气的集成转化，将天然气化工和煤化工有机结合起来，可以弥补各自转化过程中的不足，为我国煤和天然气资源的高效利用开辟一条新的途径。

本文以龙口褐煤为原料，研究了煤与纯甲烷的共热解行为，通过热重手段研究其热解特性。采用分布活化能模型，对活化能、指前因子及其分布函数等重要动力学参数进行了关联，为煤和天然气的高效利用，实现资源优势互补做一些理论基础研究。

## 2. 实验

### 2.1. 原料性质

实验所用的原料煤种为龙口褐煤，煤样粒径小于 200 μm，在 120℃ 下干燥 12 h，并在氮气气氛下密封保存。其工业分析和元素分析见表 1。甲烷和氮气由四川鸿鹤精细化工股份有限公司生产，纯度均为 99.99%。

### 2.2. 热重分析

采用德国产 NETZSCH STA 409PG/PC 型热重分析系统。将约 2 mg 的试样装入已知重量的样品池中，称重后放入热重分析仪，在热解实验时，用工作气体吹扫 30 min 后按实验程序开始升温，程序升温速率为 25℃，40℃，55℃，70℃·min<sup>-1</sup>，终温为 900℃。实验气氛流量控制在 50 ml·min<sup>-1</sup>。实验结束后，热重分析仪自动降温至室温。实验过程中温度和重量变化由计算机自动记录。

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 两种气氛下热解过程比较

以升温速率 25℃·min<sup>-1</sup> 为例，氮气和甲烷气氛下 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。

从图 1 中可以看出，煤在甲烷和氮气气氛下的热解具有相似规律，450℃ 以前，两种气氛下的 TG 曲线基本重合。且氮气为惰性组分，说明低于 450℃ 时，甲烷对褐煤的热解无促进作用。450℃~780℃ 范围内，甲烷气氛下煤的热解失重大于氮气气氛下，说明此

Table 1. Proximate analysis and ultimate analysis of coal used  
表 1. 煤的元素分析及工业分析(%)

煤种	工业分析 (wt% db)			元素分析 (wt% daf)				
	灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	O <sup>a</sup>	S
龙口褐煤	10.5	34.8	54.7	77.6	6.1	0.9	14.1	1.3

<sup>a</sup> 由差减法得到。

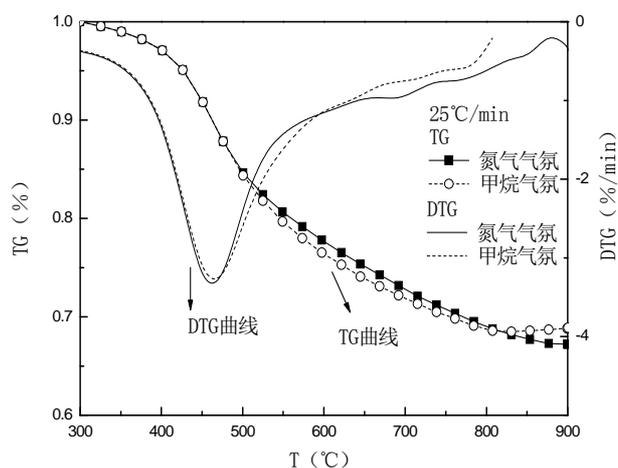


Figure 1. The TG and DTG curves in nitrogen and methane atmosphere (25°C·min<sup>-1</sup>)

图 1. 氮气和甲烷气氛下的 TG 与 DTG 曲线(25°C·min<sup>-1</sup>)

温度范围内甲烷促进了煤的热解。温度大于 800℃ 时，甲烷的 TG 曲线上升，出现增重现象，应是甲烷的裂解析碳造成的。而纯甲烷在 950℃ 以前不发生裂解，说明煤的存在促进了甲烷裂解，这与 Egiebor<sup>[2]</sup>等人的研究结果类似。该温度范围内，煤裂解生成自由基碎片，甲烷受其攻击，生成活性甲基和二甲基以及氢活性自由基，甲烷生成的自由基又反过来促进煤的热解。因此，热解过程中甲烷为活性气氛，煤与甲烷之间存在协同效应<sup>[2,3]</sup>。

### 3.2. 热解动力学分析

#### 3.2.1. 热解过程分析

龙口褐煤在甲烷气氛下 TG 与 DTG 曲线如图 2 所示，裂解转化率( $V/V^*$ )与温度的关系如图 3 所示，其中  $V$  为某时刻的挥发率， $V^*$  为时间趋向于无穷时的挥发率。特定转化率所对应的转化温度列于表 2。

由实验结果可知，热解过程主要发生在 400℃~650℃ 之间，约占整个失重质量分数的 70%，小于 400℃，失重质量分数大约为 10%，大于 650℃，失重质量分数大约为 20%。

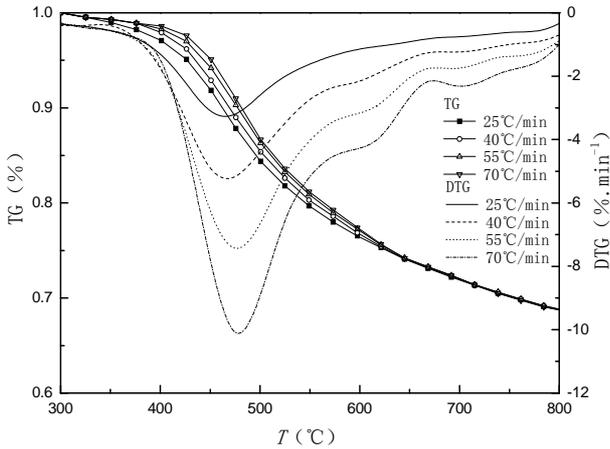


Figure 2. TG-DTG curves in methane atmosphere  
图 2. 甲烷气氛下热解 TG-DTG 曲线

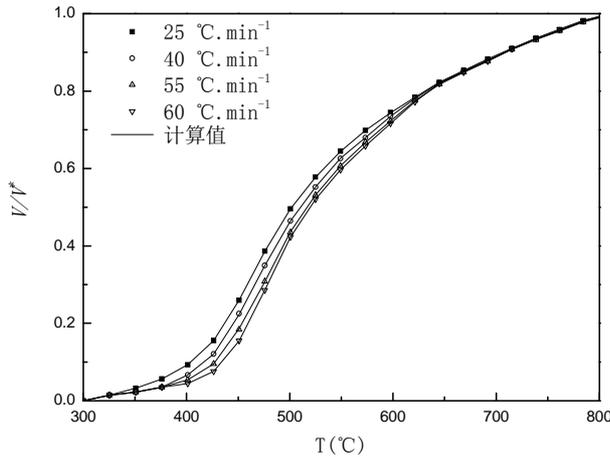


Figure 3. Conversion ratio against temperature  
图 3. 热解转化率与温度的关系

Table 2. Temperatures at selected conversion levels of pyrolysis  
表 2. 热解过程特定转化率对应的温度

V/V*	T/°C			
	20°C·min <sup>-1</sup>	40°C·min <sup>-1</sup>	60°C·min <sup>-1</sup>	80°C·min <sup>-1</sup>
0.1	406.6	423.8	431.8	441.0
0.2	437.1	442.4	453.0	459.0
0.3	458.2	465.3	474.0	477.1
0.4	479.0	487.8	494.2	497.0
0.5	502.4	510.6	516.9	520.4
0.6	532.4	539.9	546.5	549.8
0.7	573.6	580.0	585.8	588.2
0.8	631.1	634.8	637.6	638.9

### 3.2.2. 动力学计算

关于热重动力学的处理方法有很多, 如 Friedman 法等微分模型和 Coats-Redfern 法、Chen-Nuttall 法等积分模型<sup>[4]</sup>, 还有根据 DTG 峰温计算的 Ozawa 法、

Kissinger 法等<sup>[5]</sup>, 以及多升温速率等温法<sup>[6]</sup>。对于纯物质, 可以假设全浓度范围内满足相同的反应机理<sup>[7]</sup>来关联动力学参数。煤是一种复杂的混合物, 其热解过程中所发生的一系列反应总是由易到难逐步进行的, 这些反应的活化能也是由低到高逐渐增加的, 即便是同一种官能团, 由于在煤结构中所处的位置不完全相同, 在热解反应中表现出的活化能也不是某一恒定值, 若与纯物质一样采用单一模型来描述会存在严重缺陷<sup>[8-12]</sup>。为了克服这一缺点, 有的研究者<sup>[5-9]</sup>假设裂解反应由无限多平行反应组成, 且它们的指前因子相同, 活化能用 Gaussian 分布函数描述, 然而指前因子相同的假设会导致关联结果出现很大偏差。因此, Miura 等<sup>[8-11]</sup>提出了一种更一般的活化能分布模型 (DAEM), 假设复杂组分系统的热裂解由许多具有不同动力学参数的不可逆一级平行反应组成, 能够更客观, 更准确的描述热解过程。具体表达式为:

$$1 - \frac{V}{V^*} = \int_0^\infty \left[ \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \right] \quad (1)$$

式中,  $t$  为反应时间,  $k_0$  为指前因子,  $R$  为气体常数,  $E$  为活化能,  $f(E)$  为归一化的活化能分布函数。经 Miura 积分法作近似处理可以得到:

$$\ln\left(\frac{h}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中,  $h$  为升温速率, 该模型用于惰性气氛下煤的热解取得了很好的效果, 但对于甲烷气氛下热解动力学的研究未见报道。

本研究采用 DAEM 模型处理甲烷气氛下褐煤热解动力学, 主要包括以下几个步骤:

- 1) 实验测定不同升温速率下的失重曲线, 获得  $V/V^* \sim T$  关系;
- 2) 选择一系列固定  $V/V^*$  的值, 分别计算不同  $h$  下对应温度  $T$  和  $h/T^2$  的值;
- 3) 由给定的  $V/V^*$  值, 以  $\ln(h/T^2)$  对  $1/T$  作图, 由式(2)的直线斜率和截距计算活化能  $E$  和指前因子  $k_0$ ;
- 4) 以  $V/V^*$  对  $E$  作图, 根据它们之间的关系求得分布函数  $f(E)$ ;
- 5) 关联  $k_0$  和  $E$  的关系, 求得  $k_0(E)$ 。

图 4 给出了热解过程的  $\ln(h/T^2)$  对  $1/T$  关系, 由这些斜率和截距计算相应活化能  $E$  和指前因子  $k_0$ 。  $V/V^*$  对  $E$  的关系示于图 5, 由图 5 中曲线求得活化能

分布函数  $f(E)$ ，见图 6。由图 6 可见，龙口褐煤在甲烷气氛下热解的活化能分布在较窄的范围内，活化能峰值为  $260 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，基本可代替热解的平均活化能。

$k_0$  与  $E$  的关系示与图 7 中，显然  $\ln(k_0)$  与  $E$  呈直线关系，且具有较好的正相关性。 $k_0(E)$  的关联结果也示与图 7 中，其中  $R^2$  为复相关系数，SD 为标准偏差。

根据 Arrhenius 方程，煤在热解初期，首先以低活化能的反应途径进行降解，此时使得活化熵变为较大的负值，表现为活化能  $E$  较低时指前因子  $k_0$  也较小；随着分子中热化学键的不断破坏，煤大分子结构从较为松弛的结构转变为较紧密堆积的结构，裂解反应的活化能增大，此时活化熵变为较小的负值甚至可能转变为正值，表现在活化能较高时  $k_0$  也较大，指前因子呈指数增大对反应速度常数有较大贡献，这在一定程度上可以补偿由于活化能增大而造成的速度常数减小<sup>[13]</sup>。

将活化能和指前因子分布函数  $f(E)$  和  $k_0(E)$  带入式(1)中，进行数值积分可求得挥发度  $V/V^*$ ，计算结果与实验值对比于图 3 中，能够较好的吻合，说明活化能分布模型能较好的描述甲烷气氛下煤的热解反应。

#### 4. 结论

在甲烷气氛下，以龙口褐煤为原料分别进行了四个升温速率的 TG-DTG 分析。结果表明，甲烷和煤之间存在协同效应。450℃~780℃ 范围内，甲烷能够

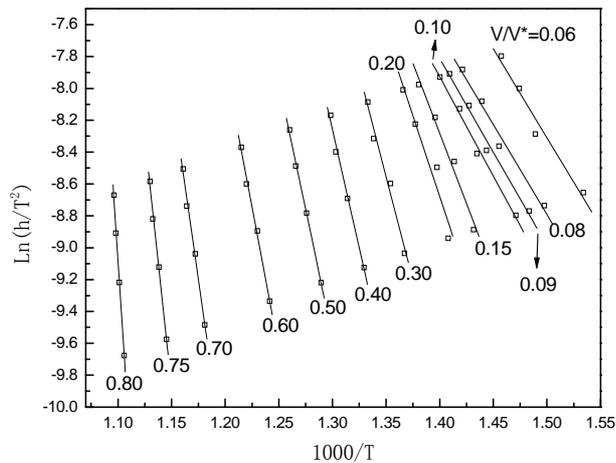


Figure 4. Plots of  $\ln(h/T^2)$  versus  $1/T$  at selected  $V/V^*$  values of pyrolysis  
图 4. 热解过程的  $\ln(h/T^2)$  与  $1/T$  关系

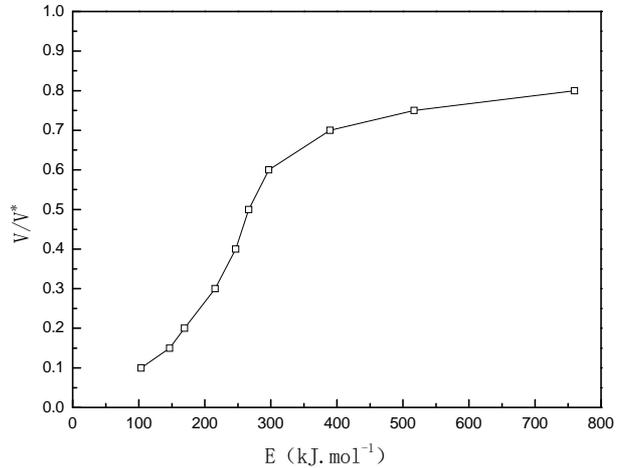


Figure 5. Plots of  $V/V^*$  versus  $E$  of pyrolysis  
图 5. 热解过程  $V/V^*$  对  $E$  的关系

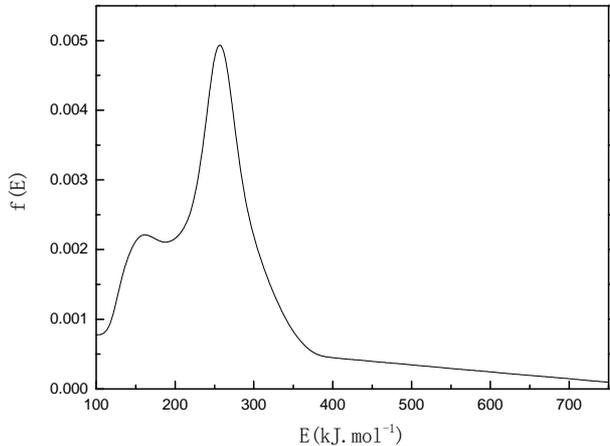


Figure 6. The distribution function  $f(E)$  of activation energy  
图 6. 活化能分布函数  $f(E)$

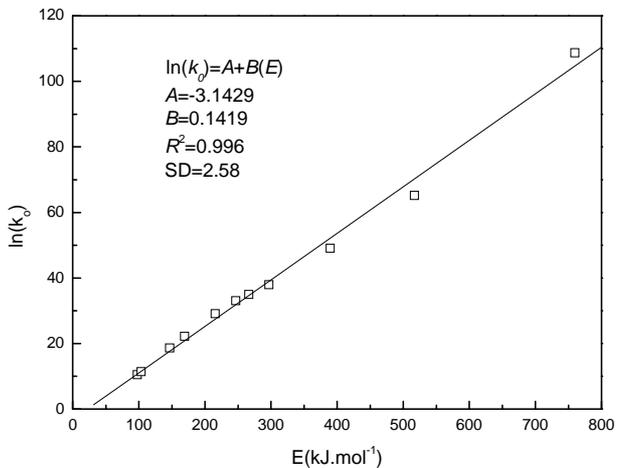


Figure 7. Plots of  $\ln(k_0)$  versus  $E$   
图 7.  $\ln(k_0)$  与  $E$  的关系

促进煤的热解；当温度高于 800℃时，甲烷在煤热解自由基碎片作用下发生热解析碳反应。用活化能分布模型研究了甲烷气氛下煤热解动力学，计算了活化能和指前因子的分布函数，效果良好；指前因子和活化能之间存在明显补偿效应。

## 参考文献 (References)

- [1] 李俊岭, 赵月红, 温浩等. 天然气和煤联合制备廉价合成气新工艺及其热力学分析[J]. 计算机应用化学, 2002, 19(4): 381-384.
- [2] N. O. Egiebor, M. R. Gray. Evidence for methane reactivity during coal pyrolysis and liquefaction. *Fuel*, 1990, 69(10): 1276-1282.
- [3] 高梅杉, 张建民, 罗鸣等. 褐煤在甲烷气氛下热解特性及硫析出规律研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(4): 7-10.
- [4] C. Yue, A. P. Watkinson. Pyrolysis of pitch. *Fuel*, 1998, 77(7): 695-711.
- [5] 胡荣祖, 史启桢. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 108-111.
- [6] 张伟南, 袁誉洪, 李丽清等. 二水草酸锌脱水的热分解动力学研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 33-37.
- [7] X. Gao, D. Pollimore. A kinetic study of the thermal decomposition of magnese (II) oxalate dihydronate. *Thermochimica Acta*, 1993, 215: 47-63.
- [8] R. L. Braun, A. K. Burnham, J. G. Reynolds, et al. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micro-pyrolysis. *Energy & Fuels*, 1991, 5(1): 192-204.
- [9] C. C. Lakshmanan, M. L. Bennett and N. White. Implications of multiplicity in kinetic parameters to petroleum exploration: Distributed activation energy models. *Energy & Fuels*, 1991, 5(1): 110-117.
- [10] K. Miura. A new and simple method to estimate  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model from three sets of experimental data. *Energy & Fuels*, 1995, 9(2): 302-307.
- [11] T. Maki, A. Takatsuno and K. Miura. Analysis of pyrolysis reactions of various coals including argonne premium coals using a new distributed activation energy model. *Energy & Fuels*, 1997, 11(5): 972-977.
- [12] K. Miura, T. Maki. A simple method for estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 864-869.
- [13] 董喜贵, 雷群芳, 俞庆森. 石油沥青质的热解动力学研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2004, 31(6): 652-656.