

Study on the Structure and Pyrolysis Reactivity of Coal

Yimin Xie¹, Wenzhen Xu¹, Xianhua Dong¹, Lianguo Cai^{2*}

¹Shandong Tianli Energy Co., Ltd., Jinan Shandong

²Institute of Process Engineering, CAS, Beijing

Email: ^{*}lianguocai@126.com

Received: May 28th, 2020; accepted: Jun. 10th, 2020; published: Jun. 17th, 2020

Abstract

The structure of five kinds of coal was characterized by ¹³C NMR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The relationship between the carbon content of different types of coal, the main gas yield of coal pyrolysis volatile and the carbon content of different types of coal was obtained. The precursor of CO₂ and CO was determined to be carboxyl carbon and carbonyl carbon in coal, and the precursor of CH₄ and H₂ was methyl component in coal.

Keywords

Coal Structure, Pyrolysis, Reactivity

煤的结构与热解反应性研究

谢以民¹, 续文振¹, 董宪华¹, 蔡连国^{2*}

¹山东天力能源股份有限公司, 山东 济南

²中国科学院过程工程研究所, 北京

Email: ^{*}lianguocai@126.com

收稿日期: 2020年5月28日; 录用日期: 2020年6月10日; 发布日期: 2020年6月17日

摘要

利用¹³C核磁共振(¹³C NMR)和X射线光电子能谱(XPS)对五种煤结构进行表征, 得到了煤中不同类型的碳含量, 煤热解挥发分主要气体产率与煤中不同类型碳含量的关系, 确定了CO₂和CO的前驱体为煤中羧基碳和羰基碳, CH₄和H₂的前驱体为煤中甲基类组分。

*通讯作者。

关键词

煤结构, 热解, 反应性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤的热解过程与煤的结构和化学反应关系密切, 了解煤的物理结构和化学结构是深入了解煤热解过程的基础。

煤结构的研究方法随着物理表征手段的进步, 从 X 射线衍射, 红外光谱, 紫外 - 可见光谱发展到了计算机断层扫描(CT) [1]、核磁共振成像[2]、扫描隧道显微镜(STM) [3]、原子力显微镜(AFM) [3]及量子化学计算[4]等。其中核磁共振能对煤中的碳骨架进行表征, 得到了广泛的应用。XPS 用来测定材料的表面构成和元素在化合物中的化学态。在煤科学研究中也有了广泛应用, 主要用于研究煤中硫的存在形态及迁移规律[5] [6] [7], 含氧官能团及干燥过程中的氧化规律[8] [9], 煤中不同类型碳含量的测定[10]等研究。

本文利用核磁共振和 XPS 对属于不同煤阶的五种煤进行表征, 得到了煤中不同类型碳的相对含量, 结合煤快速热解挥发分主要气体产率与碳含量的对应关系, 确定挥发分析出顺序和挥发分在煤中的存在类型。

2. 煤样分析和实验方法

2.1. 煤样

实验所用煤样为内蒙胜利(SL)褐煤、新疆准东(ZD)不粘煤、宁夏银川(YC)烟煤、陕西府谷(FG)烟煤和内蒙通辽(TL)无烟煤, 煤的工业分析和元素分析见表 1。

Table 1. Proximate and ultimate analyses of coals

表 1. 煤的工业分析和元素分析

煤种	工业分析 (ad, wt.%)				元素分析(daf, wt.%)				
	M	V	A	FC	C	H	O	N	S
SL	12.52	31.66	14.6	41.22	74.29	4.27	19.24	1.08	1.12
ZD	11.58	26.54	7.57	54.31	77.95	3.98	16.28	0.74	1.05
YC	15.22	28.96	4.68	51.14	79.23	4.33	14.57	0.95	0.92
FG	4.57	33.75	4.44	57.24	82.92	4.66	10.94	1.26	0.22
TL	1.97	7.9	11.77	78.36	91.54	3.2	3.64	1.25	0.37

2.2. 实验装置和实验方法

程序升温热解实验在 SII 公司的 TG/DTA 6300 热重分析仪上进行, 煤样量 8~10 mg, 实验气氛为 N₂, 流量为 100 ml/min, 升温速率分别选为 10°C/min, 20°C/min 和 30°C/min, 热解终温为 850°C。

微型流化床实验装置如图 1 所示。主要包括反应器主体, 样品进样器, 温控电炉及产物检测系统。反应器内径 20 mm, 石英砂粒度 80~100 目, 平均粒径为 0.168 mm, 计算其最小流化速度为 0.00837 m/s (650℃), 气体管路的内径为 3 mm, 反应器和管路的总体积大约为 20 mL。

实验时, 先将煤样(约 28~33 mg)放入进样器, 然后流化床升温至设定温度, 启动电磁阀, 煤样被电磁阀释放的脉冲气体瞬间送入微型流化床反应器内进行反应, 过程质谱(Ametek, Dycor 2000)自动记录 CO₂、CO、CH₄、H₂ 的信号。气体来自压力为 2 atm 的氩气气流, 电磁阀的一次脉冲释放约 10 mL 气体, 电磁阀的动作时间小于 0.1 s。

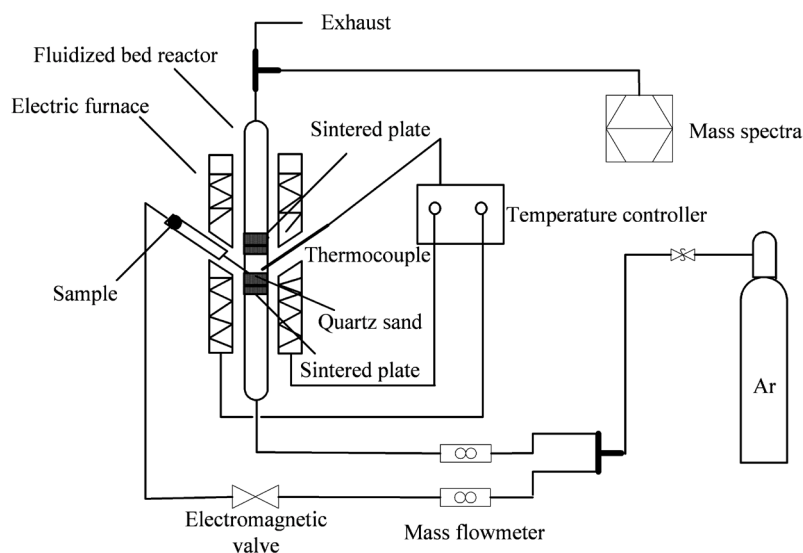


Figure 1. The schematic diagram of experimental system of micro fluidized bed
图 1. 微型流化床实验系统示意图

气体定量方法, 先用配制的标气标定质谱, 标气中各气体含量见表 2, 平衡气为氩气。质谱记录给定浓度的标气出峰强度, 根据实验条件下热解气中各组分的出峰强度和含量与标气的出峰强度和含量呈近似线性关系进行定量。

Table 2. Standard gas volume concentration (%)

表 2. 标气中各气体体积分数(%)

Gas	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Ar
Concentration	1.84	1.2	3.61	2.39	90.96

2.3. 煤样的 ¹³C NMR 测试

核磁共振测试仪器采用 Bruker AV 300 超导固体核磁, 实验方法采用交叉极化/魔角旋转(魔角为 54°44'), ¹³C CP/MAS NMR。

图 2 为得到的五种煤的核磁共振原始谱图, 从图中可以看出除 TL 煤外, 其它煤的核磁共振谱图均明显有两个大峰, 一个峰的位置在 50~0 ppm 左右, 代表煤中的脂肪碳部分, 另一个峰的位置在 220~90 ppm 左右, 代表羧羰基和芳香碳部分。图中两个峰的面积相对大小明显不同, 反映了不同煤中的不同类型的碳相对含量不同。TL 煤属于无烟煤, 煤化度较高, 煤结构中的脂肪碳部分含量较少, 所以在图中只看到一个芳香碳部分的大峰。

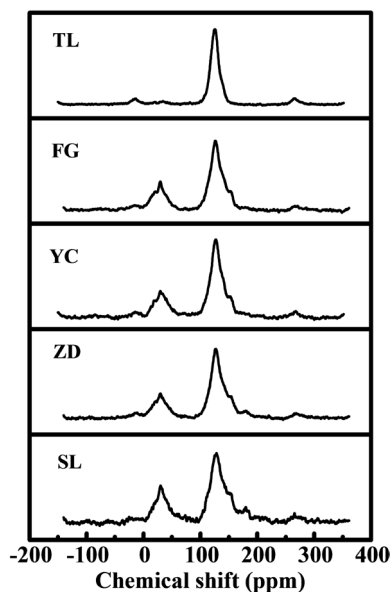


Figure 2. ^{13}C NMR Spectra of different coal samples
图 2. 不同煤样的 ^{13}C NMR 谱图

表 3 和表 4 分别为计算得到的五种煤的不同类型基团中的碳与煤中总碳的摩尔比和其它的煤结构参数, 包括桥键, 结构单元环指数和平均结构单元中的环数等。从计算得到的芳香度(指煤中芳香碳占煤中总碳量的比例)数据来看, 五个煤的煤化程度由低到高依次为: SL 褐煤, ZD 不粘煤, YC 烟煤, FG 烟煤和 TL 无烟煤。其中 ZD 和 YC 煤的芳香度数据比较接近, 说明这两个煤的煤阶相近。以下对测得的煤结构参数的变化规律以图的形式表示, 并解释说明。

Table 3. The calculation results of ^{13}C NMR spectra for different coal samples
表 3. 不同煤样的 ^{13}C NMR 谱图计算结果

化学位移(ppm)	表征组分(C 摩尔比, %)	SL	ZD	YC	FG	TL
35~0	甲基	19.2	17.8	17.9	19.4	3.6
50~35	亚甲基和取代的环烷烃	5.1	2.9	3.4	1.5	1.2
75~50	连氧脂肪碳	3.1	1.5	1.3	0.6	0.7
90~75	含内氧碳	0.9	1.1	0.8	1.4	0.6
165~90	芳香碳	53.4	62.3	63.0	66.0	88.7
128~126	质子、桥键芳环	2.9	3.8	4.6	4.1	9.2
148~130	烷基取代芳香碳	20.2	20.5	22.4	21.1	26.7
165~148	邻氧、氮芳香碳	11.7	10.3	10.2	9.4	4.3
220~165	羧基、羰基碳	18.6	14.2	13.5	11.1	4.5

Table 4. Structural parameters of coal samples calculated according to ^{13}C NMR spectra
表 4. 根据 ^{13}C NMR 谱图计算得到的煤样的结构参数

项目	特性物质(摩尔比, %)	SL	ZD	YC	FG	TL
$2\left(\frac{R}{C}\right)_u$	结构单元环指数	77.7	76.4	71.4	66.6	69.4

Continued

R_U	平均结构单元环数	2.41	2.48	2.36	2.30	2.65
B-B	桥键	21.5	31.5	30.4	35.5	57.7
C-S*	羧基碳	9.2	8.5	7.8	3.0	1.4
C-T*	羰基碳	9.4	5.7	5.7	8.1	3.1

*：羧基碳和羰基碳由 ^{13}C NMR 和 XPS 表征结果计算。

图 3 为核磁共振测得的甲基、次甲基含量和格金焦油产率(干燥无灰基, daf)随煤样的芳香度的变化。从图中可以看出, 随着芳香度的增大, 煤中甲基类和次甲基类物质含量整体上具有下降趋势, 说明煤中的甲基和次甲基类物质含量的变化趋势相同。格金焦油产率随芳香度变化的关系与甲基和次甲基类物质大致相当, 但在芳香度 0.6~0.65 间, 格金焦油产率先上升后下降, 且下降幅度较小, 可能由于煤阶接近时, 由于煤样本身的复杂性所致。

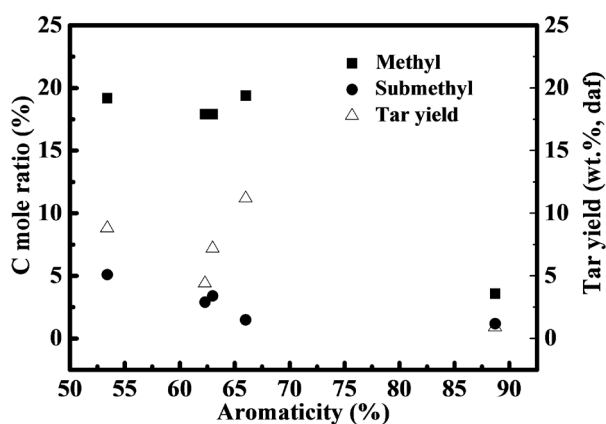


Figure 3. The relationship of coal samples aromaticity with tar yield, C mole ratios of methyl and submethyl groups
图 3. 煤样的焦油产率、甲基类和次甲基类基团碳摩尔比与芳香度的关系

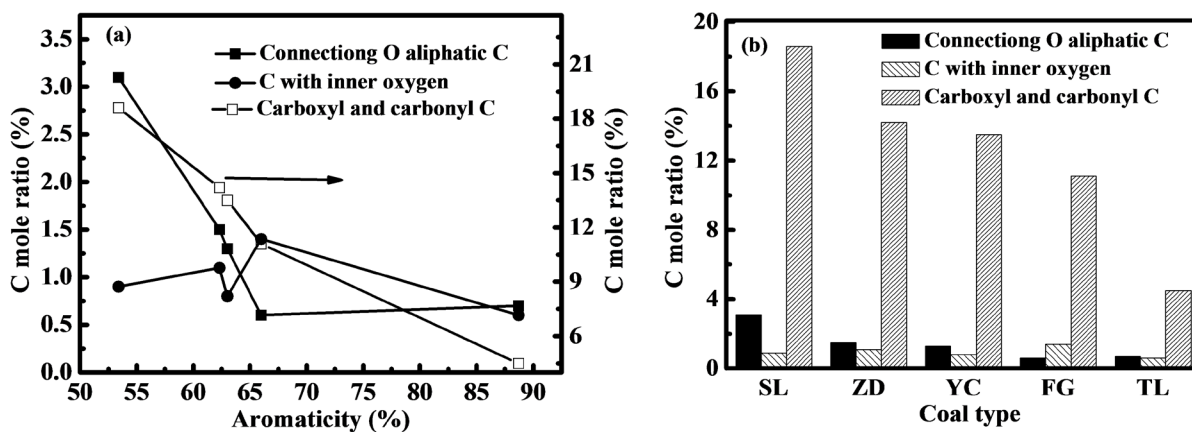


Figure 4. The relationship of C mole ratio of oxygen-containing compounds in coal with aromaticity and coal type
图 4. 煤中含氧化合物与芳香度和煤种的关系

图 4 为煤中的含氧碳部分的碳摩尔比(包括连氧脂肪碳, 内含氧脂肪碳, 羧基碳和羰基碳)随芳香度图 4(a), 煤种图 4(b)的变化。图 4(b)中煤种按芳香度从低到高的顺序给出。从图中可以看出, 煤中羧基碳、羰基碳和连氧脂肪碳的碳摩尔比随芳香度的增大持续降低, 而内含氧碳氢化合物随芳香度变化无明

显规律。一般在煤化过程中，煤中的碳含量升高，氧含量降低，所以煤中的羧基碳和羰基碳与连氧脂肪碳随芳香度增大而降低。内含氧碳氢化合物中的氧在煤中的杂环部分，杂环在煤化过程中相对比较稳定，所以内含氧碳氢化合物随煤种变化无明显规律。

为了对五种煤的结构进行深入了解，总结了煤中的碳、氢、氧随芳香度的变化。图 5(a)为碳、氢、氧随煤样芳香度的变化，图 5(b)为碳、氢、氧随不同煤种的变化。由图可见，煤样中的碳含量随芳香度的增大而增加，说明随煤化度变大，增加的大部分碳为芳香碳。煤样中的氢含量随芳香度的增大呈略有减小的趋势。氧含量随煤化度的增大呈减少趋势，煤中的氧大部分存在于外围官能团上，煤化度增大的过程就是煤中的外围官能团脱除的过程，所以煤中的氧含量随煤化度的增大而逐渐降低。

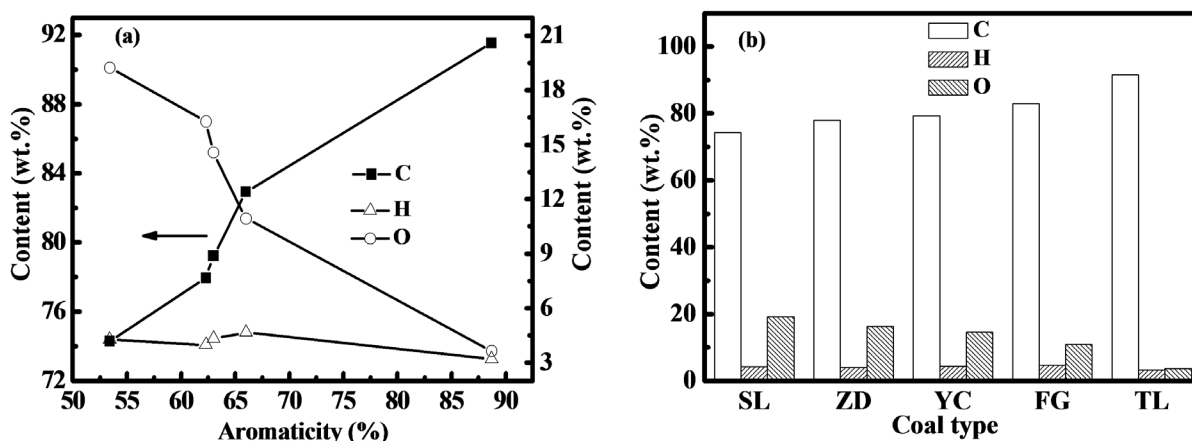


Figure 5. The relationship of C, H and O contents in coal with aromaticity and coal type

图 5. 煤中碳、氢、氧的含量与芳香度和煤种的关系

图 6 为格金焦油产率(daf)与煤中氢碳比图 6(a)，煤中甲基类物质图 6(b)的关系。从图 6(a)图不难发现，格金焦油产率基本随煤中氢碳比的增大而升高，最后一个点虽然氢碳比最高，但格金焦油产率略有降低。图 6(b)中，格金焦油产率随核磁共振测出的煤中的甲基类物质的增多而增大，且当甲基类物质的含量约大于 0.175 时，格金焦油产率的增长幅度较大。分析可知，氢和碳在煤中的存在都有多样性，在生成焦油的过程中，可能只有其中的一部分物质参与反应，所以单纯用氢碳比关联格金焦油产率的规律性没有用煤中甲基类物质含量关联的规律性好。

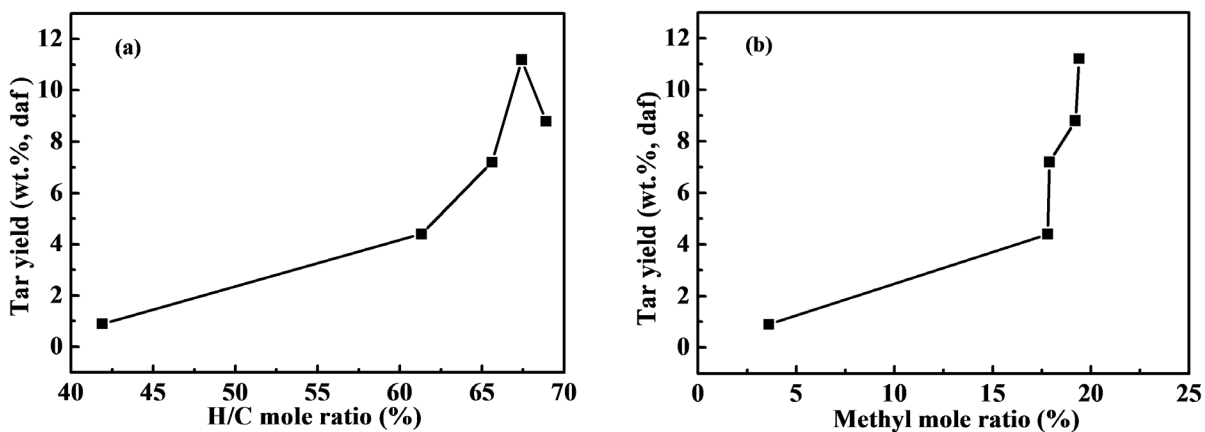


Figure 6. The relationship of tar yield with H/C and methyl mole ratios

图 6. 焦油产率与氢碳比和甲基类基团碳摩尔比的关系

图 7 为测得的煤中平均结构单元中的环数(RU)和格金焦油产率随煤样芳香度的变化。从图中可见,随着芳香度的增大,RU 和格金焦油产率的单独变化均无明显规律,但是 RU 和格金焦油产率有相反的关系。即随着芳香度的增大,RU 先增大后减小,最后再增大,而同时格金焦油产率先下降后升高,最后再降低。RU 最大时,格金焦油产率最低;RU 最小时,格金焦油产率最高。原因可能为 RU 与煤化度有关系,RU 大,可认为煤化度高,故格金焦油产率较低;RU 小,煤化度较低,相对来说格金焦油产率较高。

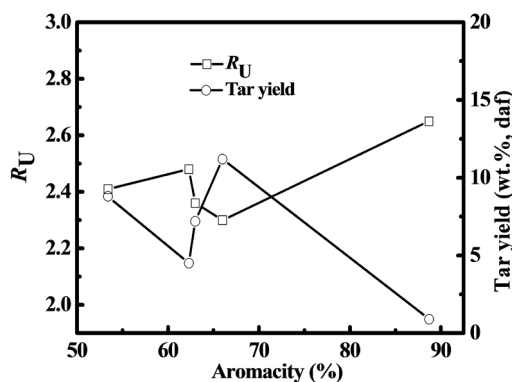


Figure 7. The relationship of R_U and tar yield with aromaticity

图 7. R_U 和格金焦油产率与芳香度的关系

2.4. 煤样的 XPS 测试

所用仪器型号 Axis Ultra, 制造商 Kratos Analytical Ltd. 测试条件: 使用带单色器的铝靶 X 射线源($Al\ K\alpha$, $h\nu = 1486.7\ eV$)或双阳极(铝/镁靶) X-射线源, 功率约 225 W (工作电压 15 kV, 发射电流 15 mA)。污染碳(内标) 284.8 eV; 最小能量分辨率 0.48 eV ($Ag\ 3d5/2$)。

图 8 为所测五种煤种的 XPS 谱图。从图上可以看出, 所有煤样的 XPS 谱图上都有两个尖峰, 分为 $C1s$ 和 $O1s$ 。峰的强度大小在一定程度上表示峰所代表的元素的含量, 从图上可看出, TL, YC 和 FG 煤的 $O1s$ 峰较低, 说明其氧含量低, 煤化度高; 而 SL 煤的 $O1s$ 峰较高, 说明 SL 煤含有较多的氧, 煤化度较低, 与元素分析和核磁共振分析的结果一致。

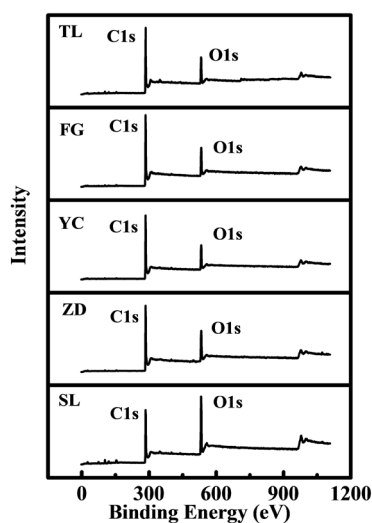


Figure 8. The XPS spectra of coal samples

图 8. 煤样的 XPS 谱图

由于煤样的核磁共振分析中，羧基碳和羰基碳的化学位移基本上重合。在此采用 XPS [11]作为区分煤的羧基碳和羰基碳的工具。图 9 为分离出的煤样的 C1s 数据。

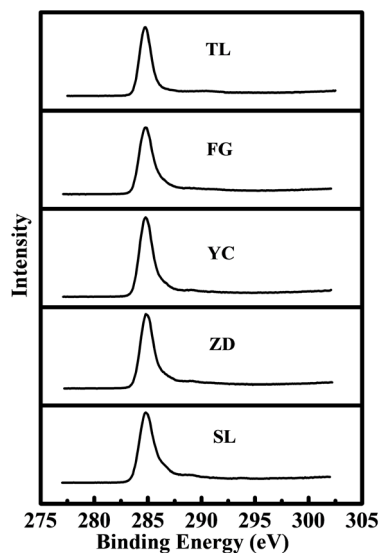


Figure 9. The C1s section in XPS spectra of coal samples
图 9. 煤样的 C1s 部分 XPS 谱图

XPS 谱图中的 C1s 峰经分峰拟合可分为 4 个能量不同的峰。284.51 eV 属于碳氢化合物碳的特征峰，285.88 eV 属于醚键碳的特征峰，287.45 eV 属于羰基碳的特征峰，289.31 eV 属于羧基碳的特征峰[11]。

图 10 为 TL 煤分峰拟合图，以此为例说明煤样中各类碳的求取过程。分成的 4 个峰分别代表 4 种类型的碳，峰面积代表了不同类型碳的含量，分别用各个峰面积除以总的峰面积就得到煤样中不同类型碳的含量。

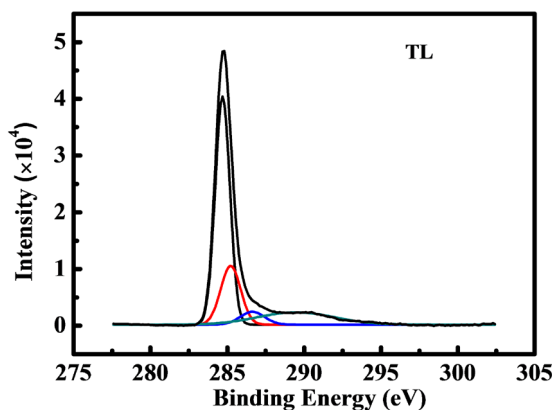


Figure 10. Peak separation and fitting of C1s peak of TL coal
图 10. 通辽煤 C1s 峰的分峰拟合图

表 5 为计算得到的各个煤样中的不同类型碳含量。本研究中，由于核磁共振已测出了羧基碳和羰基碳的总量，XPS 测试只用来确定煤样中羧基碳和羰基碳的比例关系。从表中可看出，含氧碳的总量基本上随煤化度的增大呈下降趋势，与元素分析结果一致，TL 煤的羧基碳和羰基碳含量最低，与其煤化度最高相对应。

Table 5. The oxygen-containing compounds content in coal samples
表 5. 煤样中的不同含氧化合物含量

结合能(eV)	基团	SL	ZD	YC	FG	TL
289.31	COO	0.089	0.103	0.081	0.0322	0.018
287.45	C=O	0.0904	0.07	0.059	0.0873	0.0382
285.88	C-O	0.1347	0.126	0.151	0.1422	0.1473
284.51	C-H, C-C	0.6859	0.701	0.709	0.7383	0.7965

3. 煤结构与煤热解产率关系

图 11 为五个煤样的热解挥发分主要气体产率随热解温度的变化。从图中可以看出,所有煤样的各种挥发分主要气体产率均随热解温度的升高有所增多。特别是在温度大于 800℃后, H₂ 的产率迅速升高,说明 H₂ 在高温下可能由缩聚反应生成。虽然 4 种挥发性气体和气体总量的产率都随热解温度升高而增大,但是不同挥发分主要气体曲线的斜率并不一致,说明增大的幅度不同,这与不同挥发分主要气体生成的前驱体不同及前驱体在不同煤样中的含量不同有关。对于 SL 煤和 ZD 煤,高温下主要是 CO 的产率迅速增大;而对 FG, YC 和 TL 煤,高温下 H₂ 的产率迅速增大。原因可能与煤阶有关,煤阶低时,含氧类官能团相对较多,含氧杂环断裂会生成较多的 CO。

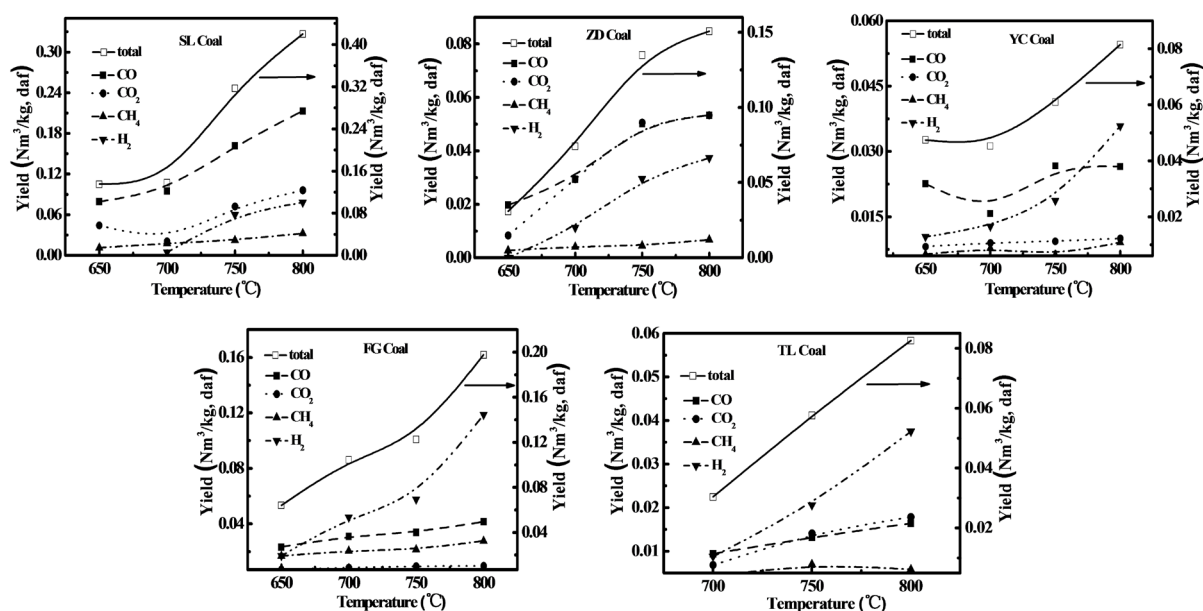


Figure 11. The volatile gases yield of coal samples at different temperatures

图 11. 煤样在不同温度下的挥发分主要气体产率

图 12 为 CO₂ 和 CO 产率与煤中氧含量(a), 羧基碳、羰基碳含量(b)和煤种(c)的关系。从图中可以看出, CO₂ 气体的产率随煤中氧含量的增加而增加, 随煤中羧基碳和羰基碳含量的增加而增加, 随着煤阶的升高而降低。这说明煤热解时的 CO₂ 产率与煤中的氧含量有相关关系, 由于随着煤阶的升高, 氧含量有降低的趋势, 所以同时 CO₂ 产率与煤阶有负相关关系。当煤中的氧含量小于 14.5%时, CO₂ 产率随氧含量增加而增大, 曲线斜率较小, 说明产率增大的幅度不大; 而当煤中氧含量大于 14.5%时, CO₂ 产率随氧含量增加而快速增加, 说明煤阶降低到一定程度后, 热解时的 CO₂ 产率随煤中氧含量的变化变得敏感。

CO₂ 产率同时随羧基碳和羰基碳总量的升高也呈上升趋势。从图 12 还可以看出 CO 的产率与氧含量，羧基碳、羰基碳总量和煤种均无明显的单一相关关系。

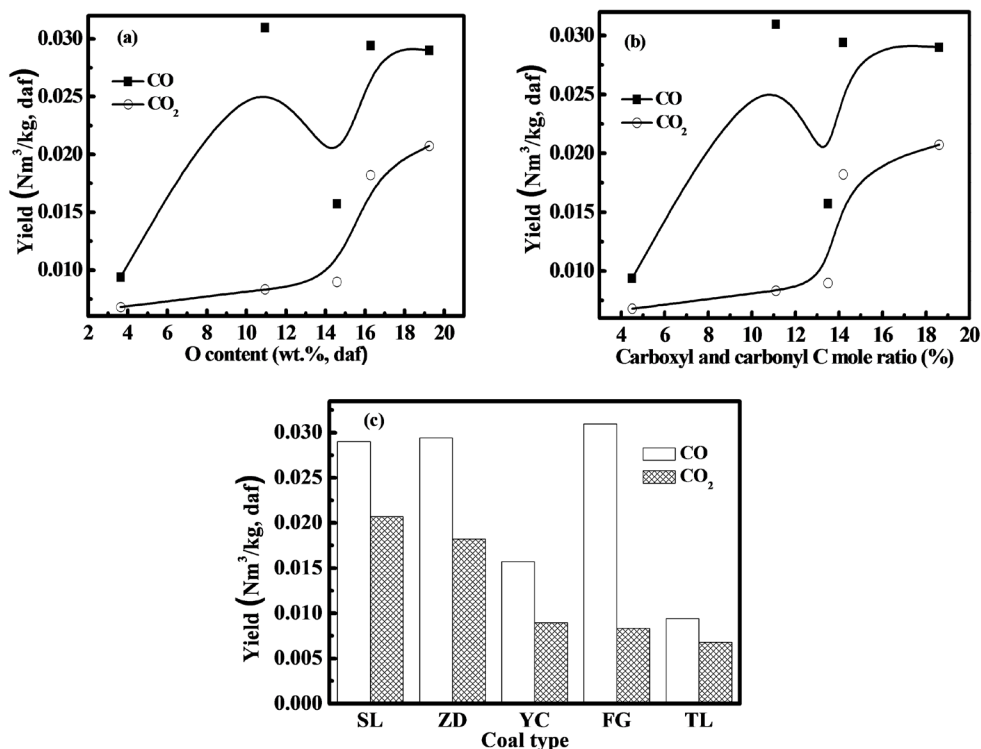


Figure 12. The relationship of CO₂ and CO yields with coal type, oxygen content and carboxyl, carbonyl total C mole ratio in coal
图 12. CO₂ 和 CO 产率与煤中氧含量，羧基碳、羰基碳摩尔比总量和煤种的关系

图 13(a)为 CO₂ 产率与原煤中羧基碳摩尔比的关系，图 13(b)为 CO 产率与原煤中羰基碳摩尔比的关系。从图中可见，CO₂ 产率随羰基碳摩尔比的增多而上升，当原煤中羧基碳的摩尔分数小于 8%时，CO₂ 产率上升缓慢，而当羧基碳的摩尔分数大于 8%时，CO₂ 产率快速上升。CO 产率随原煤中羰基碳的增多成上升趋势，且除最后一个数据点外，上升趋势基本相同。最后一个数据点的 CO 产率稍有下降，可能与羰基在原煤中的存在形态有关，羰基含量虽高，但可能连接在了煤分子中不易发生反应的部位上。

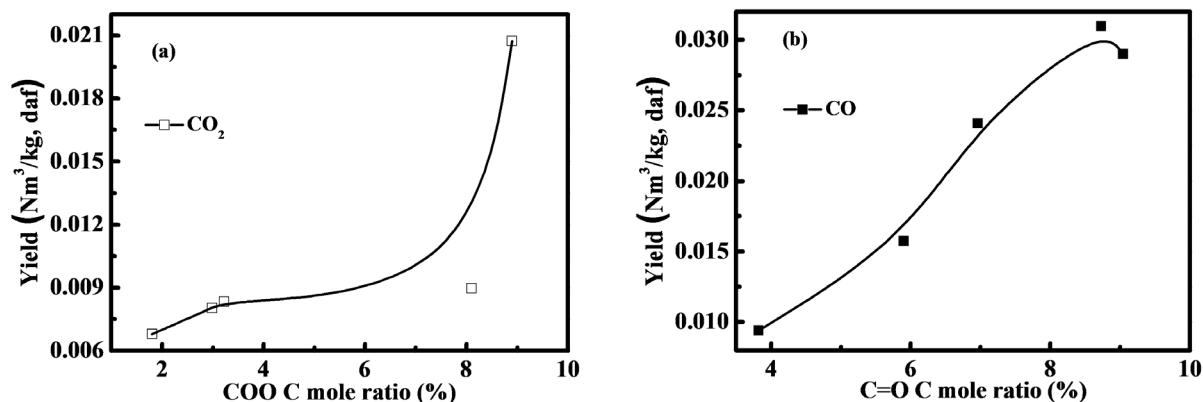


Figure 13. The relationship of tar yield with H/C and methyl mole ratios
图 13. 焦油产率与氢碳比和甲基类基团碳摩尔比的关系

图 14(a)为 CH_4 和 H_2 产率与原煤中甲基类组分摩尔比的关系, 图 14(b)为 CH_4 和 H_2 产率与原煤中次甲基类组分摩尔比的关系, 图 14(c)为 CH_4 和 H_2 产率与原煤中氢含量的关系, 图 14(d)为 CH_4 和 H_2 产率与原煤氢碳比的关系。从图中可见, CH_4 和 H_2 产率的变化趋势相似, 说明这两种挥发分气体可能来自于同一前驱体。在后面的建模过程中, 假定 CH_4 和 H_2 的前驱体为煤中的甲基类物质, 这是因为氢在原煤中有脂肪氢、芳香氢等多种存在形式, 同理氢碳比在一定程度上也反映不出煤中脂肪类碳氢化合物含量, 相比次甲基类组分, 煤中的甲基类组分更易生成甲烷, 同时氢气产率与甲烷产率有同一变化趋势, 所以 CH_4 和 H_2 生成的前驱体选为煤中的甲基类物质。

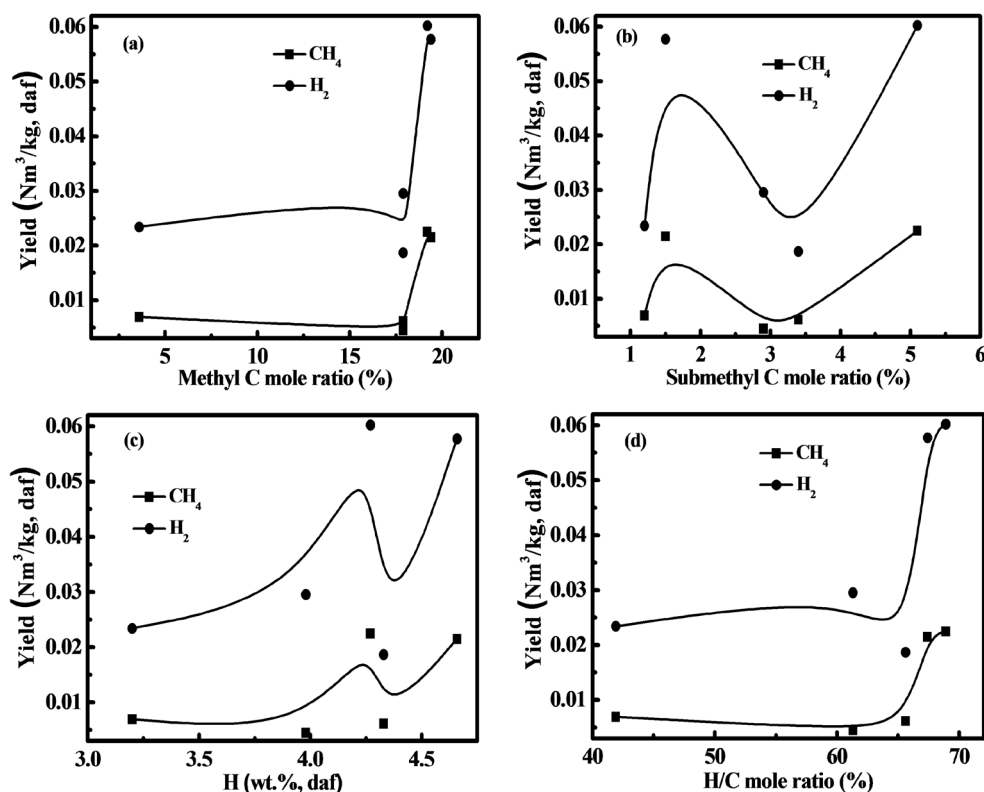


Figure 14. The relationship of CH_4 and H_2 yields with C mole ratios of methyl, submethyl groups, H content and H/C in coal
图 14. CH_4 和 H_2 产率与煤中甲基类和次甲基类碳摩尔比、氢含量和氢碳比的关系

4. 结论

采用 ^{13}C 核磁共振和 X 射线光电子能谱对五种煤结构进行表征, 得到了煤中不同类型碳含量与煤热解反应关系:

- 1) 煤的格金焦油产率与 ^{13}C NMR 测得的煤中的甲基类基团含量有密切关系。
- 2) 分析煤热解挥发分主要气体 CO_2 、 CO 、 CH_4 和 H_2 与煤中不同类型碳含量的关系, 发现 CO_2 和 CO 气体产率分别与煤中羧基碳和羰基碳含量有密切关系, CH_4 和 H_2 的产率与煤中甲基类和次甲基类组分含量有一定关系。
- 3) 根据快速热解挥发分主要气体产率与不同类型碳含量的关系, 初步确定了 CO_2 的前驱体为 ^{13}C NMR 和 XPS 测出的羧基碳; CO 的前驱体为 ^{13}C NMR 和 XPS 测出的羰基碳; CH_4 和 H_2 的前驱体选为 ^{13}C NMR 测出的甲基类物质的碳。

参考文献

- [1] Coshell, L., McIver, R.G. and Chang, R. (1994) X-ray Computed Tomography of Australian Oil Shales: Non-Destructive Visualization and Density Determination. *Fuel*, **73**, 1317-1321. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90307-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90307-7)
- [2] 马志茹, 张蓬洲, 丁广良, 李丽云, 叶朝辉. 煤的核磁共振成像研究[J]. 中国科学(B 辑化学), 1996, 26(2): 168-173.
- [3] 杨起, 潘治贵, 汤达祯, 廖立兵, 马哲生, 施倪承. 煤结构的 STM 和 AFM 研究[J]. 科学通报, 1994, 39(7): 633-635.
- [4] 王宝俊, 张玉贵, 谢克昌. 量子化学计算在煤的结构与反应性研究中的应用[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 477-488.
- [5] 陈鹏. 用 xps 研究兖州煤各显微组分中有机硫存在形态[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(3): 238-241.
- [6] 陈鹏. 应用 xps 研究煤中有机硫在脱硫时的存在形态[J]. 洁净煤技术, 1997, 3(2): 17-20.
- [7] 刘粉荣, 李文, 郭慧卿, 李保庆, 白宗庆, 胡瑞生. xps 法研究煤表面碳官能团的变化及硫迁移行为[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(2): 81-84.
- [8] 段旭琴, 王祖讷. 煤显微组分表面含氧官能团的 xps 分析[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2010, 29(3): 498-501.
- [9] 刘利, 崔文权, 陈鹏, 梁英华. 利用 xps 研究低温干燥脱水过程中煤的氧化规律[J]. 煤炭技术, 2010, 29(5): 189-191.
- [10] 常海洲, 王传格, 曾凡桂, 李军, 李文英, 谢克昌. 不同还原程度煤显微组分表面结构 xps 分析[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 389-394.
- [11] 赵鹏, 史士东. 用 XPS 研究胜利褐煤中有机氧的赋存形态[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(7): 51-52.