

多层流化床低阶煤分级热解提高焦油品质研究

周琦^{1 2 3 4}

(1. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013; 4. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘要: 为提高低阶煤热解焦油品质, 提出了上部煤分级热解和下部半焦气化耦合的多层流化床低阶煤热解新工艺, 在实验室多层溢流管式流化床中研究了操作模式(流化床层数分别为单层、双层、三层)、过量氧气系数、水蒸气煤比(质量比)等因素对热解产物产率和焦油品质的影响。结果表明: 氧气和水蒸气作为气化剂可促进多环芳烃的裂解; 高温区产生的重质焦油在经过上部床层时与热态半焦接触, 在半焦催化作用下发生催化重整反应可提高焦油品质; 随着流化床层数从单层增加到三层, 热解气体和焦油产率增加, 半焦产率下降, 焦油的组分明显减少, 焦油中轻油的产率逐渐增加, 而酚油和洗油产率下降; 轻油与酚油质量分数之和在流化床层数为三层时达到了 99.49%。因此, 通过多层流化床热解低阶煤可以获得轻质组分含量较高的焦油。

关键词: 低阶煤; 分级热解; 多层流化床; 煤气化; 焦油品质

中图分类号: TQ523

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2016)03-0169-08

Study on improving tar quality from staged pyrolysis of low rank coal in multistage fluidized bed

Zhou Qi^{1 2 3 4}

(1. National Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China;

2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China;

4. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve tar quality from pyrolysis of low rank coal, the new technique of low rank coal pyrolysis in multistage fluidized bed with coal staged pyrolysis in the upper stage and char gasification in the lower stage was proposed. The effects on products distribution and tar quality were investigated under the condition of different operation mode (the numbers of fluidized bed stages was single, double and three respectively), excessive oxygen ratio and steam and coal mass ratio. The results showed that the oxygen and steam as gasifying agent could promote cracking of polycyclic aromatic hydrocarbon. The heavy tar species formed in the high temperature region was contacted with hot char when they passed the upper bed, which could be furtherly cracked and reformed under the catalysis of char to improve the tar quality. With increasing the number of stages from single to three, the yield of pyrolysis gas and tar, and the content of light oil increased, whereas the char yield, the amount of component of tar, the content of phenol oil and wash oil decreased. The content of both the light oil and phenol oil of tar obtained from the three-stage fluidized bed pyrolysis reached 99.49%. Therefore, the tar with high content of light oil could be obtained by staged pyrolysis of low rank coal in multistage fluidized bed.

Key words: low rank coal; staged pyrolysis; multistage fluidized bed; coal gasification; tar quality

收稿日期: 2015-10-20; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.est.2016.03.032

基金项目: 国家国际科技合作专项基金资助项目(2015DFA60320); 国家自然科学基金资助项目(21376250, 21406105); 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2015AA050505); 国家自然科学基金煤炭联合基金资助项目(U1361122)

作者简介: 周琦(1982—), 男, 山东济宁人, 助理研究员, 博士。Tel: 18511530849, E-mail: zhouqi0419@163.com

引用格式: 周琦. 多层流化床低阶煤分级热解提高焦油品质研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(3): 169-176.

Zhou Qi. Study on improving tar quality from staged pyrolysis of low rank coal in multistage fluidized bed[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 169-176.

0 引言

根据低阶煤资源的特点,开发清洁高效利用途径,使低阶煤成为煤化工的优质原料,是保障我国能源安全的必要举措。通过煤热解技术可产生大量的煤焦油^[1],到目前为止,国内外以制备焦油为目的开发了许多热解技术,典型的热解技术有多思科热解工艺(Toscoal)^[2]、褐煤轻度热解提质工艺(LFC)^[3]、多级流化床热解工艺(COED)^[4]、鲁奇热解工艺(Lurgi)^[5]、多段回转窑热解工艺(MRF)^[6]和大连理工热解工艺(DG)^[7]等,其中Toscoal、LFC、DG等技术都经过了1 000 t/d的商业示范,但都没有真正地攻破粉煤热解的工程化难题,主要是因为许多热解技术制备的煤焦油馏分中高于360℃的重质组分(沥青)含量比较高,有些重质组分占焦油质量的50%~70%^[8-9]。文献[10-11]指出由于焦油中的重质组分很难处理,易造成下游管道和设备的堵塞。Edwards等^[12]也认为热解焦油质量差的原因是焦油中的固体物和沥青质组分含量比较高。因此,利用低阶煤热解制备替代燃料油实现产业化亟待解决热解焦油产率低、品质差、重质成分含量高的难题。

目前,国内外主要通过热解前对煤进行预处理,热解过程中从外部提供自由基,最后调控二次反应这3种途径来改变热解产物产率及其组成特性^[13],从而提高热解焦油品质。在预处理研究中,Graff等^[14]利用亚临界蒸汽及与H₂的混合气氛在5 MPa和593~633 K下,预处理美国Illinois No. 6标准煤,发现总挥发分增加了30%,焦油产率增加了约30%。Serio等^[15]在高压水中预处理褐煤,使其热解的焦油产率从10%增加到了15%。为了提高焦油产率和质量,需要通过其他渠道为煤热解提供H源^[16]。在热解过程中较低的H/C物质的量比会导致焦油中的重质组分含量高。董美玉等^[17]研究发现煤的快速加氢热解可以提高热解焦油产率和品质,焦油中重质组分含量少,沥青质含量低,仅为高温焦油的1/4。Fidalgo^[18]等利用固定床对富含惰质组的南非煤进行了热解试验,考察了反应气氛对焦油产率和质量的影响,发现在H₂和CO气氛下焦油产率比在氮气气氛下的高,焦油中所含芳香化合物和含氧官能团较多。另外,往合成气气氛中引入水蒸气可显著提高焦油产率,Sharma等^[19]也得出了相同的结论。最后,热解半焦在挥发分物质的二次反

应中将发挥重要的作用,因为半焦表面的活性位和金属矿物质对焦油的裂解具有催化作用^[20]。文献[21]指出在温度1 100℃左右时,原位半焦(热态半焦)比非原位半焦(热解后温度降至常温的半焦)有更强的裂解焦油的能力。

基于上述对热解过程的认识,进一步分析各种文献研究发现:至今所开展的热解反应过程调控研究主要关注如何提高挥发分产率,但针对热解产物品质调控的方法研究甚少。基于此,笔者提出上部煤分级热解和下部半焦气化耦合的多层流化床低阶煤热解新工艺,通过多层流化床热解试验装置,考察热解条件、不同操作模式等对低阶煤热解行为和焦油品质的影响,以验证多层流化床用于低阶煤热解制备高品质焦油的技术优势和可行性。

1 试验

1.1 试验原料

采用内蒙古锡林浩特胜利煤田褐煤作为原料,煤样经过粉碎筛分至0.2~0.5 mm。试验之前,将筛分后的煤样放入空气干燥箱中于105℃下干燥3 h后制成干基煤样,密封保存留用。煤样工业分析和元素分析见表1。通过格金低温干馏分析焦油产率为4.8%。

表1 煤样工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal sample

工业分析(干燥基)/%			元素分析(干燥无灰基)/%				
A	V	FC	w(C)	w(H)	w(S)	w(N)	w(O)
7.78	37.28	54.93	75.30	4.22	0.72	1.10	18.66

1.2 试验装置

多层流化床热解试验装置如图1所示,该装置主要由供气系统、加料系统、流化床反应器、加热系统、冷凝系统、焦油收集和气体采集系统等组成。改变流化床的层数可实现不同操作模式,该多层流化床反应器可在不同操作模式下进行,通过改变分布板的数量来实现3种不同的操作模式,流化床层数分别设置为单层、双层、三层,如图2所示。3种操作模式下,最底层反应器内进行半焦部分气化反应并产生合成气,上部的床层是在底部产生的合成气气氛下进行热解反应;通过控制加热炉温度,从上往下逐渐升高床层温度可形成温度梯度。当流化床层数为三层时,规定最下层的反应器为第1层反应器,依次类推。反应器的材质为310S,反应器之间设置

带有溢流管的分布板,反应器的内径为 102 mm,反应器总高度为 1 800 mm(第 1 层和第 2 层反应器高度均为 400 mm)。加料速率固定在 12 g/min,煤颗粒在每一层反应器中的平均停留时间为 40 min,反应器内的表观气速为 3~7 倍流化数,其满足系统可稳定操作的气速范围^[22]。试验装置、流程及试验方法的详细介绍见文献[23-24]。

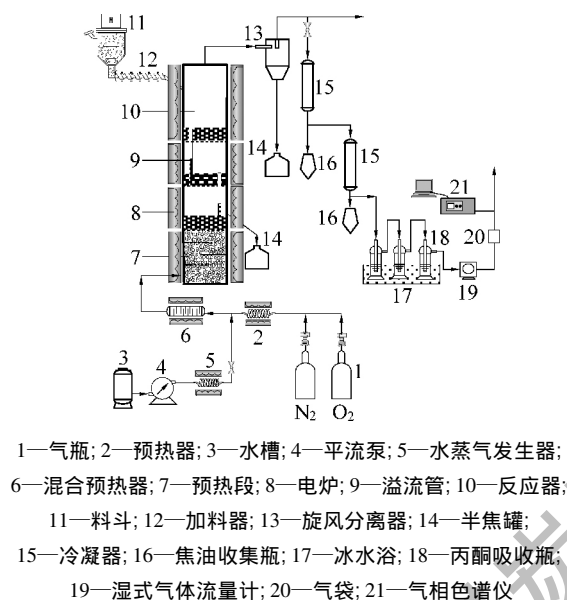
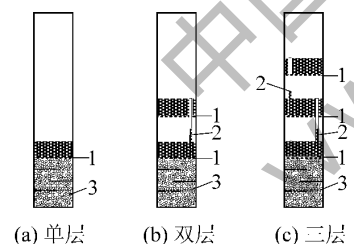


图 1 多层流化床热解试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of multistage fluidized bed pyrolysis experiment device



(a) 单层 (b) 双层 (c) 三层

1—气体分布板; 2—溢流管; 3—预热段

图 2 多层流化床 3 种操作模式

Fig. 2 Three operation modes of the multistage fluidized bed

1.3 分析方法

采用 3000 Micro GC 微型气相色谱仪分析测试热解气体的组成,该色谱配置 3 个通道,使用 5A 分子筛、Plot Q、Plot U 三种填充柱,通过热导检测器(TCD)分析 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2 及 C_3 烷烃和烯烃等成分。分析方法采用外标法,根据配置好的标准气体对色谱进行校正。

采用 7890A 气相色谱仪对焦油样品进行模拟蒸馏试验,选择 ASTM D2887-01a 标准及行业标准

SH/T 0558-1995 作为煤焦油色谱模拟蒸馏分析的基本方法。规定沸点低于 170 °C 的为轻油,170~210 °C 为酚油,210~230 °C 为萘油,230~300 °C 为洗油,300~360 °C 为蒽油,>360 °C 为沥青。将沸点低于 360 °C 的组分定义为轻质组分。

采用 300-MS 型 GC/MS 分析仪分析焦油的组成,数据处理方法采用面积归一化法。

2 结果与讨论

2.1 不同操作模式对热解焦油产率的影响

在图 2 所示的 3 种不同操作模式下分别进行了热解试验。其中,第 1 层反应器(即最底层)进行煤颗粒或半焦的部分气化反应,气化温度为 900 °C,过量氧气系数(ER)为 0.2,水蒸气煤比(质量比)为 0.09;第 2 层和第 3 层反应器内进行煤颗粒的热解反应,热解温度分别控制在 650、550 °C。3 种操作模式对褐煤热解产物产率的影响如图 3 所示。

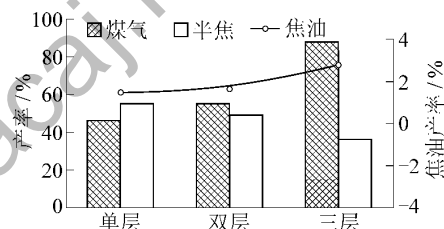


图 3 3 种操作模式下褐煤热解产物产率比较

Fig. 3 Comparison of products yield of three operation modes

从图 3 可以看出,随着床层数从单层增加到三层,气体和焦油产率升高,半焦产率下降。其中,气体产率从 45.9% 增加到 87.8%,焦油产率从 1.5% 增加到 2.8%,半焦产率从 54.8% 降低到 36.3%。因为单层操作模式下,生成的焦油容易在高温下发生裂解,造成焦油产率低;在多层操作模式下,挥发分物质从温度较高的区域进入到温度较低的区域可避免焦油在高温下发生二次反应(如焦油裂解反应和分解反应),生成的焦油在高温下发生裂解反应的概率降低。随着床层数的增加,煤颗粒发生热解反应的停留时间加长,这就使挥发分释放的更加充分。同时,第 1 层反应器内进行的部分气化反应产生的富含 H_2 和 CH_4 的合成气为上部煤的热解反应提供了还原性反应气氛。所以床层数的增加造成了焦油和热解气产率的增加,以及半焦产率的下降。Anthony 等^[25]报道了相对较低的热解温度可以增大液体产物的产率,挥发产物可以达到较高的产率。

从单层操作模式到多层操作模式,焦油产率增加不明显,是因为所用褐煤的格金产率本身比较低,下一步工作将选择焦油产率高的煤种进行研究。

2.2 色谱模拟蒸馏分析

利用模拟蒸馏色谱测定了焦油的馏程分布,得到模拟蒸馏曲线,根据焦油的蒸馏曲线进行组分的切割可计算出馏分组成。单层操作模式下,不同过量氧气系数时焦油模拟蒸馏分析结果如图4所示。

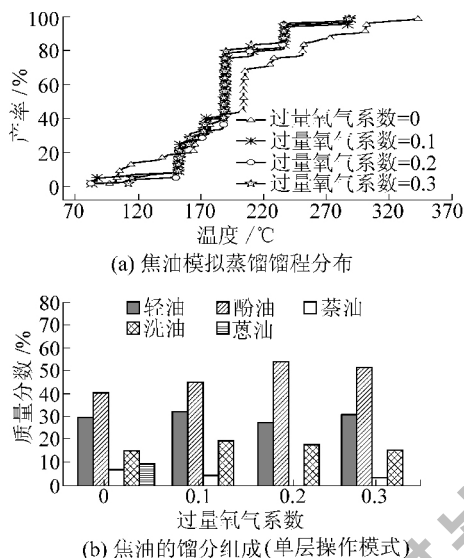


图4 不同过量氧气系数时焦油模拟蒸馏馏程分布和馏分组成

Fig. 4 Simulating distillation curve and fractional distribution of tars obtained from different ER

由图4a看出,纯 N_2 气氛下热解和有氧条件下焦油的馏分都低于 360°C ,无沥青质组分,说明所用褐煤热解后的焦油比较轻,没有重质组分;随着过量氧气系数的增大,模拟蒸馏曲线向左移动,轻油的含量($<170^\circ\text{C}$)略微增加,因为有氧条件下重质焦油在最下层反应器内发生部分氧化反应,提高了轻质焦油的含量,所以对应的最高馏出温度比较低。由图4b可以看出,随着过量氧气系数的增加,酚油的含量逐渐增大,但在过量氧气系数为0.3时酚油含量略微下降;通入氧气后蒽油的含量显著降低,说明氧气的加入促进了多环芳烃的裂解。Chen等^[26]指出,有氧条件下产生的 H 、 OH 和 HO_2 等自由基能够促进焦油的分解。

单层操作模式下,固定过量氧气系数为0.2时,水蒸气煤比对焦油模拟蒸馏曲线和馏分组成的影响如图5所示。由图5a可以看出,通入不同比例的水蒸气后焦油的最大馏程温度依然低于 360°C ,说明

焦油中没有重质组分;随着水蒸气煤比的增加,小于 170°C 的轻油含量增加。由图5b可看出,轻油和酚油的总量在水蒸气煤比为0.09和0.17时略有降低,当水蒸气煤比为0.28时的轻油和酚油含量之和达到最高,而蒽油、洗油和蒽油的含量也变得最小,说明水蒸气有助于重质焦油发生重整反应。吴仕生等^[27]发现水蒸气能促进焦油重整,重质组分因水蒸气重整部分转变为轻质组分,轻质组分的相对含量增多。

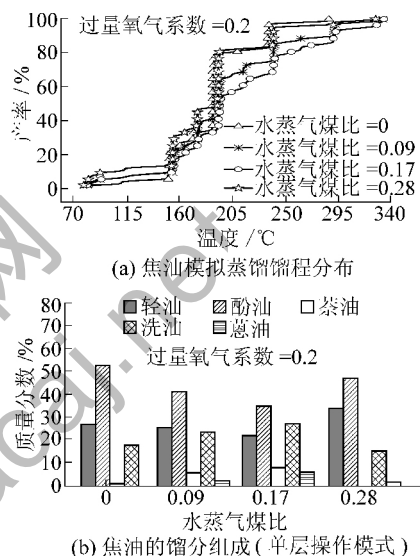
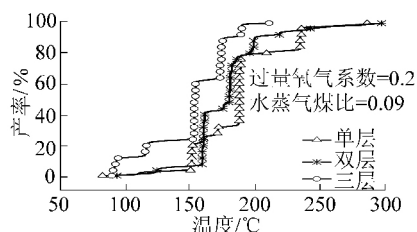


图5 不同水蒸气煤比时焦油模拟蒸馏馏程分布和馏分组成

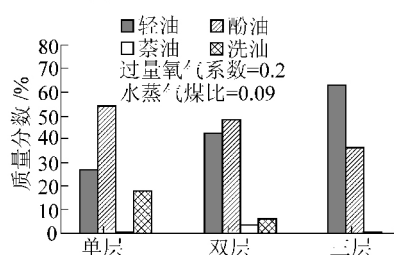
Fig. 5 Simulating distillation curve and fractional distribution of tars obtained from different steam and coal mass ratio

在有氧和水蒸气气氛下,不同操作模式对热解焦油的模拟蒸馏曲线和馏分组成的影响如图6所示。由图6可以看出,随着床层数的增加,模拟蒸馏曲线整体向左移动;轻油含量越来越高,酚油和洗油含量降低,轻油和酚油的总量逐渐变大;轻油与酚油总和在床层数为三层时达到了99.49%,而未发现洗油和蒽油馏分。由图3可知焦油产率随床层的增加而增大,增加的这部分焦油主要是轻质焦油,说明多层床操作模式能够有效抑制重质组分的生成。因为随着床层数的增加,褐煤在低温下热解释放出了大部分的挥发分,避免了高温下发生二次反应,Zhang等^[28-29]在内构件固定床反应器上利用中心集气管调控热解产物从高温区域向低温区域流动,提高了煤热解焦油的品质;在高温区内产生的焦油气体在经过上部温度较低的床层时,焦油中重质成分会附着在煤或半焦颗粒上并在半焦的催化作用下发生裂解反应,释放出更多小分子的焦油气体。王兴

栋等^[30]研究发现经半焦对热解产物的催化裂解后,虽然焦油产率有所降低,但焦油中轻质组分含量增加。



(a) 焦油模拟蒸馏馏程分布



(b) 焦油的馏分组成

图 6 不同操作模式时焦油模拟蒸馏馏程分布和馏分组成

Fig. 6 Simulating distillation curve and fractional distribution of tars obtained from different operation modes

2.3 气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析

不同过量氧气系数下热解得到的焦油的 GC-MS 分析如图 7 所示。由图 7 可以看出,与纯 N_2 气氛热解相比,随着过量氧气系数的增加,焦油峰的数量没有太大变化。不同过量氧气系数下焦油的组成见表 2。

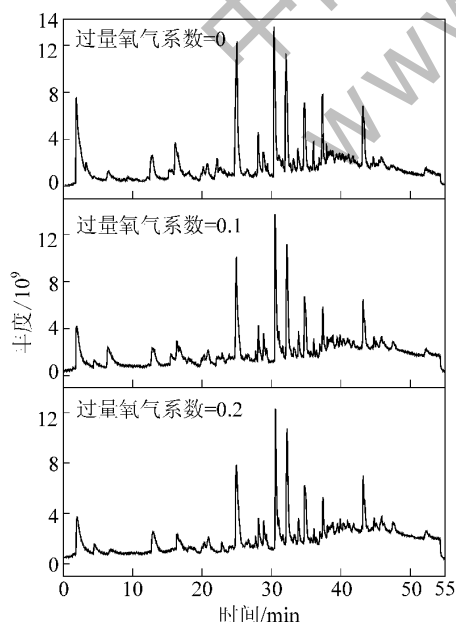


图 7 不同过量氧气系数下焦油的 GC-MS 色谱图

Fig. 7 GC-MS chromatogram for tars obtained at different ER

表 2 不同过量氧气系数下的焦油组成

Table 2 Composition of tars obtained at different ER

组成	焦油产率/%		
	ER=0	ER=0.1	ER=0.2
苯类化合物	3.96	2.46	1.67
酚类化合物	26.99	38.24	34.65
多环芳烃 (PAHS)	36.68	27.95	39.07
萘类化合物	19.03	25.04	18.60
链状含氧化合物	6.29	2.38	0.29
杂环及其他	7.04	3.93	5.99

由表 2 可以看出,随着过量氧气系数从 0 增加到 0.2,苯类化合物质量分数逐渐从 3.96% 降低到了 1.67%;而酚类化合物质量分数先增加后降低,在过量氧气系数为 0.1 时达到最高为 38.24%;多环芳烃含量先减少后增加,从 36.68% 先减小到 27.95%,然后升高到 39.07%。这主要是因为随着 O_2 的加入,引发了自由基的增加,可以促进热解生成更多的多环芳烃,但是随着 O_2 的增加,反应器自由空域的温度快速降低,过量氧气系数为 0 时自由空域的温度为 877 °C,过量氧气系数增加到 0.2 时自由空域的温度降低到了 797 °C,这导致了焦油蒸气在自由空域发生二次裂解的概率下降,也不利于多环芳烃的形成。钟梅等^[31]发现当自由空域内的温度升高时,焦油在该区间的二次反应裂解速率增加,焦油产率下降。另外,氧气的加入也加快了焦油的氧化反应,造成焦油组分产率下降,所以在 ER 增加的过程中,自由空域温度更能够影响焦油组成的变化。

过量氧气系数为 0.2 时,不同水蒸气煤比下得到焦油的 GC-MS 分析如图 8 所示。表 3 列出了不同水蒸气煤比下焦油的组成变化。由图 8 可以看出焦油峰的数量略有增加,这可能是因为水蒸气的加入促进了焦油的气化裂解和重整反应。由表 3 看出随着水蒸气煤比的增加,苯类化合物质量分数逐渐从 1.67% 增加到了 4.35%,酚类化合物质量分数先增加后降低,在水蒸气煤比为 0.09 时达到最高为 38.91%,多环芳烃质量分数显著降低,从 38.96% 降低到了 27.27%。这是因为随着水蒸气煤比的增加,自由空域的温度逐渐升高,从 797 °C 升高到了 856 °C,这加快了焦油的裂解反应。

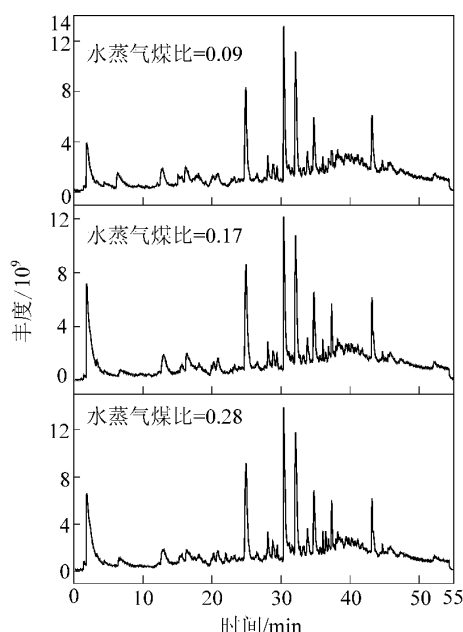


图8 不同水蒸气煤比下焦油的 GC-MS 色谱图

Fig. 8 Composition analyzed by GC-MS for tars obtained at different steam/coal

表3 不同水蒸气煤比下的焦油组成

Table 3 Composition of tars obtained at different steam and coal mass ratio

组成	焦油产率/%		
	$s=0$	$s=0.09$	$s=0.28$
苯类化合物	1.67	3.96	4.35
酚类化合物	34.55	38.91	35.71
多环芳烃	38.96	32.83	27.27
萘类化合物	18.54	10.28	18.65
链状含氧化合物	0.29	5.41	6.42
杂环及其他	5.98	8.61	7.61

注: s 为水蒸气煤比。

图9为多层流化床在不同操作模式下的热解焦油的 GC-MS 色谱图,从图9中可以明显看出,当流化床层数为双层时焦油峰的数量比单层时的少很多。单层和双层操作模式下热解得到的焦油组成见表4。

从表4可以看出,双层操作模式下焦油中的苯类、酚类和萘类化合物增多,质量分数分别从单层的3.96%、38.91%、10.28%增加到了4.25%、45.22%、12.47%,而多环芳烃含量显著降低,质量分数从32.83%减小到了21.17%,这是因为在双层模式操作时底部产生的焦油蒸气在上升的过程中,与上部床层中的半焦层发生催化裂解反应,重质焦油裂解生成轻质焦油。陈宗定等^[32]也指出了半焦对焦油

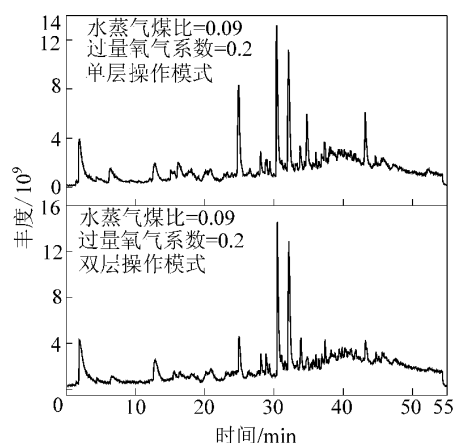


图9 单层及双层模式下焦油的 GC-MS 色谱图

Fig. 9 GC-MS chromatogram for tars

obtained in single and double operation modes

具有较好的催化重整效果,因为半焦具有丰富的孔隙结构,比表面积和表面金属含量较高。试验结果说明多层床由于上部半焦床层的催化作用能够抑制重质焦油的形成,促进焦油的轻质化。另外,流化床层数为双层时,底部产生的合成气气氛中的 H_2 等组分可抑制焦油中大分子自由基之间的结合,促进焦油中轻质焦油含量的增加。Liao 等^[33]也揭示了煤在合成气气氛下热解得到的苯和萘类化合物的产率比较高,反应气氛中的 CH_4 和 CO 可以显著改善焦油的品质。

表4 单层和双层模式下所得焦油的组成对比

Table 4 Composition of tars obtained at single and double operation modes

组成	焦油产率/%	
	单层	双层
苯类化合物	3.96	4.25
酚类化合物	38.91	45.22
多环芳烃 (PAHs)	32.83	21.17
萘类化合物	10.28	12.47
链状含氧化合物	5.41	8.64
杂环及其他	8.61	8.24

综上所述,在多层流化床热解过程中,底部半焦发生部分气化反应为上部床层的褐煤热解反应提供了合成气气氛,通过从上向下建立逐渐升温的温度梯度,使褐煤在低温段的热解停留时间延长,释放出的挥发分可以避免进入高温区发生二次反应,而且在富含 H 组分的合成气气氛下热解抑制了生成大分子的重质组分。所以,多层流化床用于低阶煤热

解制备高品质焦油具有技术优势和可行性。

3 结 论

采用多层流化床作为热解反应器,考察了不同操作模式下热解产物的组成及焦油的品质,发现氧气和水蒸气作为气化剂可促进多环芳烃的裂解;高温区产生的重质焦油在经过上部床层时与热态半焦接触,在半焦催化作用下发生催化重整反应提高焦油品质;反应器自由空域的温度会影响焦油的组成;随着多层流化床床层数从单层增加到三层,焦油产率和焦油中轻油(沸点<170℃)产率增加,而酚油(沸点170~210℃)和洗油(沸点230~300℃)产率下降。多层床操作模式下焦油的组分明显减小,轻质组分含量增加,轻油与酚油质量分数总和在三层床热解模式时达到了99.49%,而未发现洗油和蒽油馏分。这些结果验证了多层流化床通过多段分级热解能够抑制焦油中重质组分的形成,提高焦油的品质。

参考文献(References):

- [1] Li C, Suzuki K. Resources, properties and utilization of tar [J]. Resources Conservation & Recycling, 2010, 54(11): 905-915.
- [2] Atwood M T, Schulman B L. The toscal process: pyrolysis of western coals and lignites for char and oil production [J]. Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1977, 22(2): 233-252.
- [3] White L C, Frederick J P. ENCOAL mild coal gasification project [J]. Fuel & Energy Abstracts, 1995(2): 76.
- [4] Strom A H, Eddinger R T. COED plant for coal conversion [J]. Chemical Engineering Progress, 1971, 67(3): 75-80.
- [5] Rammler R W, Luigi K. Synthetic fuels from Lurgi coal pyrolysis [J]. Energy Progress, 1982, 2(2): 121-129.
- [6] 戴秋菊, 唐道武, 常万林. 采用多段回转炉热解工艺综合利用年青煤 [J]. 煤炭加工与综合利用, 1999(3): 22-23.
Dai Qiuju, Tang Daowu, Chang Wanlin. Comprehensive utilization of low rank coal in multistage rotary furnace pyrolysis technology [J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 1999(3): 22-23.
- [7] Guo S C, Luo C Q, Zhang D J, et al. Experiment in pilot plant of new technology for lignite retorting using solid heat carrier [J]. Journal of Dalian University of Technology, 1995, 35(1): 46-50.
- [8] Wang J G, Lu X S, Yao J Z, et al. Experimental study of coal top-ping process in a downer reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 463-470.
- [9] Qu X, Liang P, Wang Z F, et al. Pilot development of a polygeneration process of circulating fluidized bed combustion combined with coal pyrolysis [J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34: 61-68.
- [10] Velegol D, Gautam M, Shamsi A. Catalytic cracking of a coal tar in a fluid bed reactor [J]. Powder Technology, 1997, 93: 93-100.
- [11] 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: 160-170.
- [12] Edwards J H, Schluter K, Tyler R J. Upgrading of flash pyrolysis tars to synthetic crude oil: 1. First stage hydrotreatment using a disposable catalyst [J]. Fuel, 1985, 64(5): 594-599.
- [13] Kouichi Miura. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62(2): 119-135.
- [14] Graff R A, Brandes S D. Modification of coal by subcritical steam: pyrolysis and extraction yields [J]. Energy & Fuels, 1987, 1(1): 84-88.
- [15] Serio M A, Kroo E, Charpenay S, et al. Improved liquefaction of low rank coals by reduction of retrogressive reactions [J]. Preprints of Papers - American Chemical Society, Division Fuel Chemistry, 1993, 38: 1021-1027.
- [16] Ishaq M, Ahmad I, Shakirollah M, et al. Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures [J]. Energy Conversion Management, 2006, 47: 3216-3223.
- [17] 董美玉, 朱子彬, 何亦华, 等. 烟煤快速加氢热解研究Ⅲ. 焦油组成考察 [J]. 燃料化学学报, 2000, 28(1): 55-58.
Dong Meiyu, Zhu Zibin, He Yihua, et al. Flash hydropyrolysis of bituminous coal III: Research on flash hydropyrolysis tar [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(1): 55-58.
- [18] Fidalgo B, Niekerk D V, Millan M. The effect of syngas on tar quality and quantity in pyrolysis of a typical South African inertinite-rich coal [J]. Fuel, 2014, 134(90): 90-96.
- [19] Sharma D K, Sulimma A, Van Heek KH. Hydropyrolysis of coal in the presence of steam [J]. Fuel, 1986, 65(11): 1571-1574.
- [20] Zhang L X, Matsuhara T, Kudo S, et al. Rapid pyrolysis of brown coal in a drop-tube reactor with co-feeding of char as a promoter of in situ tar reforming [J]. Fuel, 2013, 112(3): 681-686.
- [21] Liu S, Wang Y, Wu R, et al. Research on coal tar catalytic cracking over hot in-situ chars [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2013, 41(9): 1041-1049.
- [22] 许徐飞, 周琦, 邹涛, 等. 溢流管式多层气固流化床稳定操作气速范围的影响因素 [J]. 过程工程学报, 2012, 12(3): 361-368.
Xu Xufei, Zhou Qi, Zou Tao, et al. Gas velocity range of stable operation in a gas solid multistage fluidized bed with overflow standpipes [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(3): 361-368.
- [23] Zhou Q, Zou T, Zhong M, et al. Lignite upgrading by multi-stage fluidized bed pyrolysis [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 35-43.
- [24] 周琦, 邹涛, 初莱, 等. 多层流化床褐煤热解半焦特性与自燃倾向性抑制 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(S2): 531-537.
Zhou Qi, Zou Tao, Chu Mo, et al. Characterization and suppression

- of spontaneous combustion propensity of lignite char by multi-stage fluidized bed pyrolysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(S2): 531-537.
- [25] Anthony D B, Howard J B. Coal devolatilization and hydrogasification [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1976, 22(4): 625-656.
- [26] Chen Y, Luo Y, Wu W *et al.* Experimental investigation on tar formation and destruction in a lab-scale two-stage reactor [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(9): 4659-4667.
- [27] 吴仕生, 曾 玺, 任明威, 等. 含氧/蒸汽气氛中煤高温分解产物分布及反应性 [J]. *燃料化学学报*, 2015, 40(6): 660-665.
Wu Shisheng, Zeng Xi, Ren Mingwei, *et al.* Product distribution and reactivity of coal pyrolysis at high temperature and in atmospheres containing O₂/steam [J]. *Journal of Fuel Chemical and Technology*, 2015, 40(6): 660-665.
- [28] Zhang C, Wu R, Xu G. Coal pyrolysis for high-quality tar in a fixed-bed pyrolyzer enhanced with internals [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 28(1): 236-244.
- [29] Zhang C, Wu R, Hu E *et al.* Coal pyrolysis for high-quality tar and gas in 100 kg fixed bed enhanced with internals [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 7294-7302.
- [30] 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.
Wang Xingdong, Han Jiangze, Lu Jiangyin, *et al.* Catalytic cracking of coal pyrolysis product for oil and gas upgrading over char-based catalysts [J]. *CIESC Journal*, 2013, 63(12): 3897-3905.
- [31] 钟 梅, 马风云. 不同气氛下煤连续热解产物的分配规律及产品品质分析 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(12): 1427-1436.
Zhong Mei, Ma Fengyun. Analysis of product distribution and quality for continuous pyrolysis of coal in different atmospheres [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(12): 1427-1436.
- [32] 陈宗定, 张 书, 王芳杰, 等. 活化前后半焦原位催化重整褐煤热解焦油研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2014, 42(11): 105-110.
Chen Zongding, Zhang Shu, Wang Fangjie *et al.* Study on in-situ catalytic reforming of coal tar from pyrolysis of brown coal by activated and inactivated char [J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(11): 105-110.
- [33] Liao H Q, Li B Q, Zhang B J. Co-pyrolysis of coal with hydrogen-rich gases [J]. *Fuel*, 1998, 77(8): 847-851.
- ~~~~~
- (上接第 121 页)
- 2013, 41(9): 75-78.
- [12] 赵毅鑫, 姜耀东, 吕玉凯, 等. 承压工作面底板破坏规律双向加载相似模拟试验 [J]. *煤炭学报*, 2013, 38(3): 384-390.
Zhao Yixin, Jiang Yaodong, Lyu Yukai, *et al.* Similar simulation experiment of bi-directional loading for floor destruction rules in coal mining above aquifer [J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(3): 384-390.
- [13] 华晋焦煤有限责任公司, 煤炭科学技术研究院有限公司. 近距离煤层群瓦斯卸压抽采关键技术研究 [R]. 北京: 煤炭科学技术研究院有限公司, 2014.
- [14] 孟如真, 胡少华, 陈益峰, 等. 高渗压条件下基于非达西流的裂隙岩体渗透特性研究 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2014, 33(9): 1756-1764.
Meng Ruzhen, Hu Shaohua, Chen Yifeng, *et al.* Permeability of non-darcian flow in fractured rock mass under high seepage pressure [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2014, 33(9): 1756-1764.
- [15] 马 峰, 陈 刚, 胡 成, 等. 利用钻孔成像研究基岩地区的渗透张量变化规律 [J]. *岩土工程学报*, 2011, 33(3): 496-500.
Ma Feng, Chen Gang, Hu Cheng, *et al.* Change of permeability tensors in fractured rock mass based on intelligent drillhole optical imager [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2011, 33(3): 496-500.
- [16] 兖州煤业股份有限公司, 中国矿业大学(北京), 中国矿业大学. 兖州矿区奥灰高承压水上下组煤安全开采技术研究与应用 [R]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2013.
- [17] 许学汉, 王 杰. 煤矿突水预报研究 [M]. 北京: 地质出版社, 1995.
- [18] 刘建功, 赵庆彪, 尹尚先. 煤田隐伏岩溶陷落柱探查与综合治理技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2010.