第 30 卷第 4 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.30, No.4
2009 年 4 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Apr., 2009

模型化合物氮的热解释放及 N_2 转化特性研究

刘艳华[1] 姚明宇[2] 车得福[3]

(1. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049 ;
2. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710032;
3. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要 用纤维素和 8 - 羟基喹啉在高压反应釜中合成出物理性质、化学结构及氮的官能团结构与原煤都很接近的模型化合物, 利用携带流反应器实验研究了模型化合物氮在热解过程中的转化, 并重点关注燃料氮向 N_2 的转化规律。结果表明, 实验条件下模型化合物快速热解的主要气相含氮产物有三种: HCN 、 N_2 和氮氧化物, 其中 N_2 所占的比例最大, 是模型化合物热解的主要含氮产物。温度及矿物质对 N_2 的生成有重要影响, 实验条件下, 当温度低于 1000°C 时, N_2 的释放特性变化不大, 但是当温度达到 1100°C 后, 燃料氮向 N_2 的转化率显著增大。添加金属矿物质可以明显改变热解过程中燃料氮向 N_2 的转化特性。

关键词 模型化合物; 热解; N_2 生成; 矿物质
中图分类号: TK16 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253-231X(2009)04-0691-04

RELEASE OF NITROGEN IN A MODEL COAL AND N_2 FORMATION DURING PYROLYSIS

LIU Yan-Hua[1] YAO Ming-Yu[2] CHE De-Fu[3]

(1. *School of Human settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;*
2. *Xi'an Thermal Research Institute, Xi'an 710032, China;*
3. *School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)*

Abstract A nitrogen-containing model coal has been prepared from cellulose and 8-hydroxyquinoline in a high pressure reactor. The release of nitrogen in the model coal, N_2 formation and the role of additives have been investigated in an entrained-flow reactor. The results show that three gaseous nitrogen-containing products (HCN, NO_x and N_2) have been released from model coal during pyrolysis. N_2 is the dominant product. The conversion of nitrogen in model coal to N_2 changes weakly below 1000°C, while increases markedly at 1100°C. The addition of minerals to model coal can affect N_2 formation, depending on temperature and the type of additives.

Key words model coal; pyrolysis; N_2 formation; minerals

0 前 言

煤的分子结构及化学成分十分复杂, 用煤的模型化合物模拟研究煤氮的转化规律, 可以排除矿物质及其他不确定因素的干扰, 更加客观准确地掌握不同形态燃料氮在热解和燃烧过程中的变化规律。本文选择纤维素作为模型化合物的基本骨架, 与 8 - 羟基喹啉混和, 在高压反应釜中制取与煤碳环结构非常相近的含氮合成化合物, 利用该模型化合物在携带流热解系统中研究了燃料氮的气相迁移规律。

1 实验系统及过程

1.1 模型化合物的制备

以 8 - 羟基喹啉和纤维素在高温高压反应釜中的反应生成物作为煤的模型化合物, 模拟研究煤中吡啶型氮的转化规律。纤维素与 8- 羟基喹啉按照质量比 4:1 混合。把混合物放进反应釜, 反应釜中充满 He 。以 5°C/min 的速率升温到 200°C , 升压至 20 MPa 保持 24 h 后降至室温。取出固体粉碎研磨, 把制得的颗粒物放进四氢呋喃充分搅拌除去没有反应

收稿日期: 2008-11-24; **修订日期**: 2009-03-15
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50576071; No.50676076)
作者简介: 刘艳华 (1963-), 女, 吉林吉林人, 教授, 博士, 主要从事燃煤污染控制研究。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的含氮物质，过滤干燥后得到需要的模型化合物。所制得的模型化合物最初是一种黑色坚硬的固体岩状物，外观与煤接近，用符号 "M6" 表示，其元素分析结果见表 1 。

表 1 模型化合物的元素分析 (db%)

Table 1 Ultimate analyses of model compound (db%)

代号	C	H	N	S	O
M6	75.82	4.76	2.30	<0.001	17.13

为了确认所制取的模型化合物中氮的形态，对该模型化合物进行了 XPS 分析，分析得到的谱图及分峰结果如图 1 所示。只在电子结合能为 398.52 eV 处有一个峰出现，因此判定该模型化合物中只含吡啶型氮 (N-6)[1] 。所制取的模型化合物无论是从物理性质还是化学成分以及氮的赋存形态都与煤非常近似，满足模型化合物研究的要求。

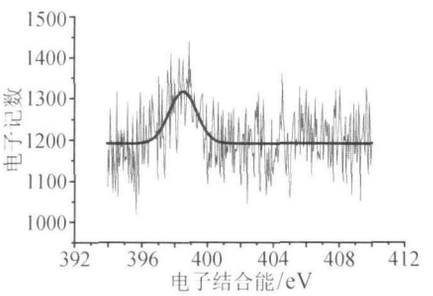
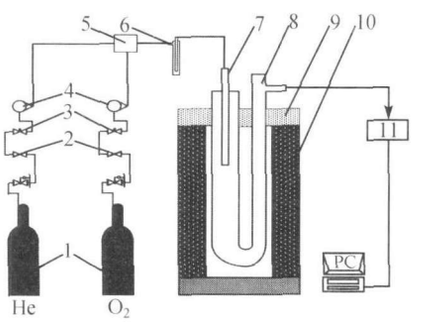


图 1 模型化合物的 N1s 谱图及分峰结果

Fig.1 N1s spectrum and peak identification of model compound

1.2 携带流快速热解系统及实验过程

模型化合物的热解在图 2 的系统中进行，系统的外部是电加热系统，内部是可耐 1300°C 高温的石英玻璃管反应器。反应器的 U 形设计是为了增加反应物停留时间和操作方便， U 形管加热长度 720 mm ，直管的内径分别为 36 mm 和 20 mm 。以纯度为 99.999% 的瓶装氮气为载气，其流量为 2000 mL/min 。利用钢瓶经减压阀提供的上游气路压力，使气体以一定的流速流过给粉装置，携带模型化合物颗粒进入石英反应器进行热解。在钢瓶的出口和流量计之间安装稳流阀和稳压阀，使载气流量保持稳定。热解产物在过滤之后进入烟气分析设备进行分析。



1. 高压气瓶 2. 稳流阀 3. 稳压阀 4. 流量计 5. 气体混合器 6. 微量给粉机 7. 进样管 8. U 型反应器 9. 保温石英棉 10. 电加热系统 11. 气体分析仪

图 2 携带流燃烧和热解系统

Fig.2 Setup of entrained flow combustion and pyrolysis

1.3 测量仪器设备

采用的分析设备为烟气分析仪和气相色谱仪。用芬兰 Temet Instruments Oy 公司生产的 GASMET DX4000 FTIR 多组分气体分析仪，测量除 N_2 之外的气态含氮产物。用气相色谱仪分析烟气中的 N_2 ，气相色谱仪的检测装置选择热导检测器，以 H_2 作为载气，可以准确测量 N_2 的含量。氮在各含氮产物中的分配比例用转化率描述，其定义为，含氮产物中氮的量占试样中氮元素的量的百分数。

2 实验结果与分析

2.1 HCN 和氮氧化物的释放

从图 3 可以看出，在快速热解条件下，模型化合物热解产生的含氮气相产物中没有检测到 NH_3 。除了 N_2 之外，主要的含氮气相产物是 HCN 和氮氧化物。其中 HCN 在 800°C 之后大量生成，在 1000°C 之前主要的氮氧化物是 NO ，而到了 1000°C 之后，NO 基本不再释放，主要的氮氧化物是 NO_2 。HCN 的释放在 900°C 之后随温度升高的变化不大， NO 随温度的升高而减少，NO_2 随温度的升高而增加。

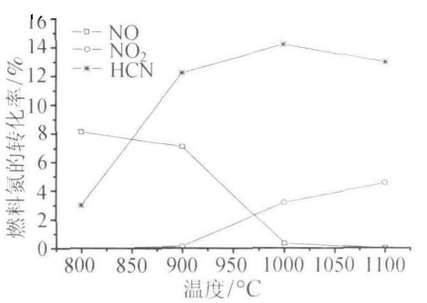


图 3 HCN 及氮氧化物的释放

Fig.3 Release of HCN and nitrogen oxide

Axworthy 等人 [2] 在小型石英流动反应器中研究了吡咯、吡啶、喹啉以及苯甲氰等模型化合物的热解规律，利用氦气提供热解需要的惰性环境，热解温度是 850~1100°C ，结果表明， HCN 是主要的含氮产物。 Houser 等人 [3] 利用搅拌流动反应系统，

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在 875~1050°C 范围内进行吡啶热解，发现 HCN 是吡啶裂解的唯一产物。Wu 等人 [4] 在固定床反应器中，以 50°C/min 的加热速率升温到 1000°C，热解了利用纤维素吸附二羟基咔唑和六羟基喹啉制备的模型化合物颗粒，发现 HCN 是主要的含氮产物。Lifshitz 等人 [5] 研究了吡咯的热解规律，结果表明，低温时含氮产物是一些异构化的吡咯同素体、烯丙基腈以及由它们转化而来的 HCN，高温条件下这些吡咯异构化产物和丙炔一样发生裂解反应，形成 HCN。Ikeda[6] 研究了吡啶和二甲基吡啶的热解规律，结果发现吡啶热解过程中，首先生成丙炔腈，随后发生二次反应形成 HCN。与本文的结果一样，这些研究都没有发现 NH_3 的生成。

在 800°C 和 900°C 都检测到 NO 的存在，但是当温度升高到 1000°C 和 1100°C 的时候，NO 基本消失，有 NO_2 生成。这可能是随着温度的升高，生成的 NO 被进一步氧化的结果。长期以来，研究人员都认为氮氧化物是在热解完成之后由挥发分和煤焦燃烧生成。因而，热解实验研究都只是关注氮氧化物前驱物，很少同时测量氮氧化物的生成。关于煤热解过程中 NO 的释放，相关的报道很少，只有 Ralf[7] 等提到在 200~600°C 范围热解大约有 1.5% 的燃料氮以氮氧化物的形式释放。本文的实验都在 800°C 以上，因此有更多的氮氧化物生成，其转化率在 3.5%~8.1% 之间。

2.2　热解过程中 N_2 的释放规律

图 4 是含氮模型化合物热解时 N_2 的释放曲线，可以看出，在温度较低的时候，N_2 的生成量不是很大，燃料氮向 N_2 的转化率在 10%~20% 之间。但是在温度升高到 1100°C 时，料氮向 N_2 的转化率达到 53.5%。从图中可以看出随着热解温度的升高，燃料氮向 N_2 的转化率增加。以往的研究 [8,9] 都证实了这一点，但是在他们的研究中普遍认为，N_2 的释放随着温度的升高基本是线性增加的。本文的实验发现，在热解温度在 1000°C 以下的时候，N_2 释放的变化不大，当热解温度升高到 1100°C 的时候，N_2 的释放快速增大。

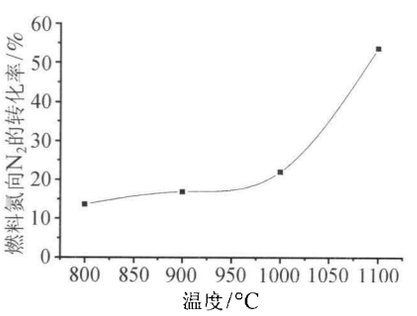


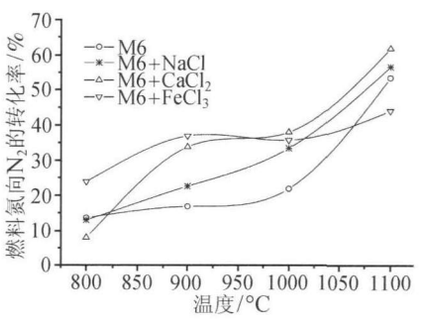
图 4　模型化合物热解时 N_2 的释放

Fig.4　Release of N_2 during pyrolysis of model compound

2.3　矿物质对 N_2 生成的作用

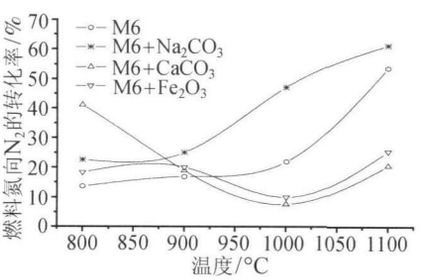
由图 5(a) 可以看出，NaCl 在整个温度区间都促进了 N_2 的生成，1000°C 时作用最明显。$CaCl_2$ 在 800°C 抑制 N_2 的生成，在其余温度都使 N_2 的生成增加，作用最明显的温度是 900°C。$FeCl_3$ 在 1000°C 之前都促进燃料氮向 N_2 转化，其中 900°C 的作用最明显，但是热解温度升高到 1100°C 的时候，$FeCl_3$ 反而抑制 N_2 的生成。Wu 等 [10] 在模型化合物中添加 3.0%wt 的 Fe 和 Ca，在 1000°C 热解时也发现，Ca 和 Fe 都促进了燃料氮向 N_2 的转化，而且 Ca 和 Fe 的作用相差不大，与本文的实验结果很接近。Ohtsuka 等人 [11] 的实验发现，在 900°C 热解，Fe 的存在可以使燃料氮向 N_2 的转化增加。Tsubouchi 等 [9] 在程序升温条件下研究了碱土金属对 N_2 生成的影响，发现碱土金属在温度大于 850°C 的时候开始显著促进 N_2 的生成，这与本文的实验基本相符，同时他们认为这些碱土金属盐类在热解的过程中会转化为相应的氧化物，而这些形成的氧化物细粒会与焦氮反应加速 N_2 的释放。

图 5(b) 是金属氧化物对 N_2 释放的影响曲线。



(a) 氯化物

(a) Chlorides



(b) 氧化物

(b) Oxides

图 5　矿物质对模型化合物热解时 N_2 释放特性的影响

Fig.5　Effects of minerals of N_2 release during pyrolysis of model compound

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

对于 Na_2CO_3 而言，总体的趋势与 NaCl 相比没有变化，只是在整个温度区间对 N_2 释放的促进作用更加明显。Fe_2O_3 和 $CaCO_3$ 在 800~900°C 促进 N_2 的生成，但是在 1000~1100°C 却显著抑制了燃料氮向 N_2 的转化。可见不同的矿物质形态对燃料氮向 N_2 转化的影响是不同的，金属氧化物可能会在高温条件下抑制热解时 N_2 的生成。因此，作为各种金属氧化物混合物的煤灰对于燃煤氮氧化物释放的抑制作用非常有限，甚至可能增加氮氧化物的释放。

3 结 论

根据煤的形成机理，利用纤维素和 8 - 羟基喹啉在高压反应釜中制取了只含吡啶型氮的模型化合物。利用该模型化合物在携带流热解系统中研究了燃料氮的气相迁移规律，主要结论如下：

(1) 用纤维素和 8 - 羟基喹啉在高压反应釜中可以合成出物理性质、化学结构及氮的官能团结构与原煤都很接近的模型化合物。

(2) 实验条件下模型化合物快速热解的主要气相含氮产物有三种：HCN 、N_2 和氮氧化物，其中 N_2 所占的比例最大，是模型化合物热解的主要含氮产物。

(3) 温度对模型化合物氮向 N_2 的转化影响很大。实验条件下，在 1000°C 之前，N_2 的转化率随温度变化不大，但是到了 1100°C，燃料氮向 N_2 的转化率显著增大。

(4) 添加矿物质可以强化热解过程中燃料氮向 N_2 的转化，但高温条件下的金属氧化物 (添加或生成的) 可抑制 N_2 的生成。

参 考 文 献

[1] 刘艳华. 煤中氮 / 硫的赋存形态及其变迁规律研究：[博士论文]. 西安：西安交通大学，2002
LIU Yan-Hua. Investigation on the Forms and Their Fates of Coal Nitrogen/Sulfur Functionalities: [Ph.D. Thesis]. Xi'an: Xi'an Jiaotong Unversity, 2002

[2] Axworthy A E, Dayan V H, Martin G B. Reactions of Fuel-Nitrogen Compounds under Conditions of Inert Pyrolysis. Fuel. 1978, 57(1): 29-35

[3] Houser T J, McCarville M E, Gu Z Y. Nitric Oxide Formation from Fuel-Nitrogen Model Compound Combustion. Fuel, 1988, 67(5): 642 650

[4] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. Catalytic Nitrogen Release During a Fixed-Bed Pyrolysis of Model Coals Containing Pyrrolic or Pyridinic Nitrogen. Fuel, 2001, 80(2): 251-254

[5] Lifshitz A, Tamburu C, Suslensky A. Isomerization and Decomposition of Pyrrole at Elevated Temperatures. Studies with a Single-Pulse Shock Tube. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(12): 5802 5808

[6] Ikeda E, Mackie J C. Thermal Decomposition of Two Coal Model Compounds-Pyridine and 2-Picoline. Kinetics and Product Distributions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995, 34(1): 47 63

[7] Köpsel R F W, Halang S. Catalytic Influence of Ash Elements on NO_x Formation in Char Combustion under Fluidized Bed Conditions. Fuel, 1997, 76(4): 345-351

[8] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. Effect of Demineralization and Catalyst Addition on N_2 Formation During Coal Pyrolysis and on Char Gasification. Fuel, 2003, 82(15-17): 2057 2064

[9] Tsubouchi N, Ohshima Y, Ohtsuka Y. Effect of Alkaline Earth Metals on N_2 Formation During Fixed Bed Pyrolysis of a Low Rank Coal. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8-10): 1039-1052

[10] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. Formation of N_2 from Pyrrolic and Pyridinic Nitrogen during Pyrolysis of Nitrogen-Containing Model Coals. Energy & Fuels, 2003, 17(3): 694-698

[11] Ohtsuka Y, Takashi W, Kenji A. Char-Nitrogen Functionality and Interactions between the Nitrogen and Iron in the Iron-Catalyzed Conversion Process of Coal Nitrogen to N_2. Energy & Fuels, 1998, 12(6): 1356 1362

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net