

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20260523

煤临氢加压热解研究进展

王志恒, 肖幸幸, 闻育新, 靳立军, 杨赫, 李扬, 胡浩权

(大连理工大学化工学院, 煤化工研究设计所, 精细化工全国重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 在“双碳”目标和我国“富煤贫油少气”的能源资源禀赋背景下, 热解是实现低阶煤分质转化与高值利用的重要途径, 尤其是加氢热解被认为是最有效提高热解焦油产率和品质的方法, 受到广泛关注。本文围绕煤加氢热解的发展历程、反应机理及其影响因素进行系统综述, 介绍煤加氢热解的基本概念及研究进展, 总结煤加氢热解机理, 分析惰性气氛压力作用下挥发分迁移受限与二次反应程度增强之间的关系, 进一步讨论不同富氢气氛与压力对煤加氢热解的耦合作用, 阐述煤阶和反应器类型对煤临氢加压热解压力窗口的影响。最后, 对目前煤临氢加压热解研究存在的问题及今后发展方向进行展望。

关键词: 煤加氢热解; 压力; 富氢气氛; 供氢能力; 焦油; 自由基反应

中图分类号: TQ 530.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 09-5034-22

Research progress on pressurized hydropyrolysis of coal

WANG Zhiheng, XIAO Xingxing, WEN Yuxin, JIN Lijun, YANG He, LI Yang, HU Haoquan

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Coal Chemical Engineering Design, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Under the backdrop of the “dual carbon” target and China’s energy resource endowment of “rich coal, poor oil, and scarce gas”, pyrolysis is an important pathway to achieve the graded conversion and high-value utilization of low-rank coal. Hydropyrolysis, in particular, is considered the most effective method to improve the yield and quality of pyrolysis tar and has attracted widespread attention. This paper systematically reviewed the development history, reaction mechanisms, and influencing factors of coal pressurized hydropyrolysis. The basic concept and development history of coal hydropyrolysis were introduced, and the research progress on its reaction mechanisms was summarized. Then, the correlations between the restricted volatile release and enhanced secondary reactions under a pressurized inert atmosphere were analyzed, and the coupled effects of different hydrogen-rich atmospheres and pressure on coal pressurized hydropyrolysis were further discussed. The effects of coal rank and reactor type on the pressure window for coal pressurized hydropyrolysis were explained. Finally, the challenges and future research directions in coal pressurized hydropyrolysis were proposed.

Keywords: coal hydropyrolysis; pressure; hydrogen-rich atmosphere; hydrogen-donating capacity; tar; free-radical reactions

收稿日期: 2026-04-14 修回日期: 2026-07-08

通信作者: 胡浩权(1961—), 男, 博士, 教授, hhu@dlut.edu.cn

第一作者: 王志恒(2001—), 男, 博士研究生, wangzhiheng@mail.dlut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB4103801); 新疆维吾尔自治区重大科技专项(2024A01007-1)

引用本文: 王志恒, 肖幸幸, 闻育新, 靳立军, 杨赫, 李扬, 胡浩权. 煤临氢加压热解研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(9): 5034–5055

Citation: WANG Zhiheng, XIAO Xingxing, WEN Yuxin, JIN Lijun, YANG He, LI Yang, HU Haoquan. Research progress on pressurized hydropyrolysis of coal[J]. CIESC Journal, 2026, 77(9): 5034–5055

引 言

在“双碳”目标和新型能源体系加快构建的背景下,我国能源结构正处于由化石能源为主向多元清洁低碳能源体系转型的关键阶段^[1-3]。受中国“富煤贫油少气”能源资源禀赋制约,煤炭在较长时期内仍将是我国的主体能源,是国家能源安全的重要保障。其中,低阶煤资源储量丰富、分布广泛,但挥发分含量较高,具有通过热解实现分质转化和高值利用的资源潜力。如何在保障能源安全的前提下,实现低阶煤的清洁转化与高值化利用,已成为当前煤炭利用领域亟需解决的重要议题^[4-5]。

热解可在温和条件下实现煤向清洁燃料和化学品的转化,被认为是煤炭资源高效清洁利用的重要途径之一^[6-7]。然而,与石油基液体燃料相比,煤氢碳原子比低,且低阶煤中含氧官能团和大分子交联结构较多,在常规惰性气氛下进行热解时,普遍存在焦油产率低、焦油中重质和含氧组分比例高、焦油稳定性和品质差等问题^[8-9]。加氢热解(hydropyrolysis)作为强化煤热解过程的重要技术,即在氢气或富氢气氛下进行热解,通过外部气相供氢参与煤热解自由基反应过程,促进中间体的加氢稳定,抑制自由基间的交联和缩聚^[10],被认为是最有效提高煤热解焦油产率和品质的工艺技术。

煤热解过程受多种因素影响,包括煤种^[11-12]、煤粒径^[13-15]、温度^[16-18]、升温速率^[19-20]、气氛^[21-23]、压力^[24-26]、停留时间^[27-29]以及反应器结构^[30-32]等。其中,压力与富氢气氛是影响煤临氢加压热解产物分布及反应路径的两个关键参数。从工程角度看,热解作为煤转化过程的重要前置环节,其下游配套的热解半焦气化通常在加压条件下进行,如加压流化床、气流床及整体煤气化联合循环(IGCC)系统^[33-35],因此,理解煤加压热解过程具有重要意义。与常压相比,加压条件下煤热解挥发分在颗粒内部的扩散受限及其在反应区的停留时间延长,从而强化了二次裂解与缩聚反应,影响焦油生成及气体组成。受制氢成本及工艺耦合要求限制,工业上更倾向于采用焦炉煤气、合成气或自产热解煤气等富氢混合气体替代纯氢作为反应气氛,其供氢能力及反应活性存在差异。此外,压力与气氛并非独立作用,而是通过挥发分迁移行为及自由基反应路径共同影响煤热解过程。其中,压力通过改变挥发分在孔隙中的传质行为及其在气相中的停留时间,影响二次反

应程度;而富氢气氛通过提供活性氢源参与自由基反应并稳定中间产物,从而改变气、液、固产物的生成路径及组成。同时,在加压条件下,不同富氢气氛(如 H_2 、 CH_4 、 H_2O 等)所体现的供氢能力以及含氧气氛 CO_2 对反应路径的影响存在明显差异,压力与气氛的耦合作用呈现出更为复杂的特征。在这种耦合作用下,煤阶和反应器类型从根本上影响有利于焦油生成和品质提升的压力窗口(或最优压力区间),但目前尚缺乏统一认识。因此,有必要对煤临氢加压热解中压力与气相供氢的耦合作用规律进行系统梳理,并讨论煤阶和反应器类型对这一过程的影响。

基于此,本文围绕压力与气相供氢耦合调控产物分布这一主题,对近年来在煤临氢加压热解领域的研究进展进行系统综述。首先厘清煤加氢热解的基本概念及发展历程,总结现有煤加氢热解反应机理;随后分析惰性气氛下压力对挥发分迁移和二次反应的影响,并进一步讨论富氢气氛与压力对煤临氢加压热解的耦合作用;最后从煤阶与反应器类型两个层面阐述各自对压力窗口的影响,并对未来煤临氢加压热解过程优化及工程化应用进行展望。

1 煤加氢热解发展历程

煤加氢热解通常是指煤在高压氢气气氛下的热解过程^[36]。与常规惰性气体中热解相比,加氢热解的特点在于气相氢直接参与煤热解过程中活性自由基的终止与部分裂解产物的稳定过程,能显著提高挥发物、焦油产率及轻质芳烃的选择性。此外,煤加氢热解作为煤液化与煤加氢气化等过程的初始阶段,对后续阶段的产物转化产生重要影响,因此,自提出以来受到广泛关注。

煤加氢热解的研究可追溯至20世纪30年代。1937年,英国学者Dent等^[37]研究煤加氢热解过程,主要目的是代用天然气的制取。此后较长一段时间内,该领域虽有少量报道,但总体发展较为缓慢。1962年,美国Schroeder申请了煤快速加氢热解制取苯、甲苯和二甲苯的专利^[38],但当时尚未引起重视。

20世纪70年代末至80年代初是煤加氢热解研究的快速发展阶段。Greene等^[39]提出“短停留时间、快速升温”的加氢热解工艺思路,强调通过毫秒至秒级反应停留时间和快速淬冷以抑制焦油二次裂解与缩聚。随后,Suuberg等^[40]在快速升温条件下系

统比较了不同煤种加氢热解的产物组成,证明氢气能够显著改变一次挥发分与液态产物分布,奠定了煤快速加氢热解研究的基础。同时,Fynes等^[41]提出煤加氢热解可直接面向BTX(苯、甲苯、二甲苯)等高附加值轻芳烃的生产,使这一过程的研究目标由早期只关注液体产率逐步扩展到定向制取化学品。此外,受20世纪70年代世界能源危机推动,美国、德国、比利时、加拿大及日本等国相继开展了较系统的研究,并陆续建立了规模不等的中试装置,煤加氢热解由实验室探索逐步发展到工艺放大与中试验证阶段^[42]。

自20世纪80年代起,煤加氢热解研究由早期工艺探索和产物分析逐步转向反应机理认识。Howard^[43]系统总结了煤热解与加氢热解的基本规律,提出加氢热解本质上是煤热裂解、自由基反应和氢转移反应相互耦合的复杂过程。Jüntgen^[44]进一步从煤化学结构出发,综述了热解与加氢热解动力学,将研究重点由总产率变化推进到煤结构特征、反应路径及速率控制步骤之间关系的认识。然而,受国际油价回落以及制氢成本高、气体循环系统复杂等因素影响,煤加氢热解工艺开发受到限制。尽管如此,实验室研究和小试工作仍持续推进。1989年,Gibbins和Kandiyoti^[45]利用可变升温速率金属丝网反应器开展高压热解与加氢热解研究,提高了对初级挥发物析出和二次反应竞争关系的解析。随后,Strugnell和Patrick^[46]比较了煤及其显微组分的快速加氢热解行为,指出外加氢对产物分布的影响与煤阶和显微组分密切相关。

我国对煤加氢热解的系统研究始于20世纪90年代初。1991年,李文等^[47]考察了煤在高压氢气中的热解产物。1995年,李保庆发表了“煤加氢热解研究”系列论文^[48-50],以宁夏灵武褐煤为原料,详细考察反应温度、压力、氢气/煤比等参数对加氢热解产物分布的影响;随后,其研究团队进一步探讨了焦炉煤气中煤热解提高焦油产率的途径^[51-52]。此后,越来越多的学者对煤加氢热解开展了广泛研究。

进入21世纪后,煤加氢热解研究进一步聚焦于煤的高效清洁转化,同时也逐步由实验室探索走向放大研究。周强等^[53]在2 MPa下考察高硫煤在加压固定床上的加氢热解行为,随氢气压力和流速增加,煤的转化率和脱硫率增加,半焦中硫含量下降。新奥集团的粉煤加氢热解技术历经十余年技术研

发,完成了小试、中试和百吨级工业示范装置验证,千吨级工业示范将在新疆地区进行推广^[54]。总体而言,煤加氢热解技术距离规模化工业应用仍面临供氢成本、过程能耗、煤种适应性及连续化稳定运行等问题。近年来,国家在重点研发计划项目及煤炭2030重大研究计划中相继安排相关研究课题,为促进煤加氢热解技术发展提供重要的政策和资金支持。

2 煤加氢热解反应机理

煤热解遵循如图1所示的自由基反应机理,是以自由基的生成、演化及稳定为核心的复杂热化学转化过程,其产物分布由初级裂解与二次反应共同决定^[55]。随温度升高,煤结构中相对较弱的化学键(如C—O、C—C桥键等)优先断裂,生成大量高反应活性的自由基碎片及小分子挥发物,该阶段通常被视为初级热解。煤初级裂解产生的自由基和挥发分在向颗粒外部迁移过程中,可进一步发生裂解、重组和缩聚等二次反应,从而改变焦油和气体组成,并影响半焦结构。

在富氢气氛下,氢的引入改变了煤常规热解过程中以自由基裂解、重组和缩聚为主的反应网络。从反应路径看,煤加氢热解通常可概括为三个相互关联的阶段^[56]:①在初级热解阶段,煤分子中桥键和侧链断裂,生成大量高活性自由基碎片和初级挥发分;此时氢进入颗粒孔隙并参与自由基稳定过程,抑制自由基之间的交联缩聚,从而促进挥发分析出及液体产物生成。②初级挥发分在迁移至颗粒表面及逸出过程中,可继续与氢作用,发生加氢稳定和加氢裂解反应,部分煤热解自由基被终止,稠环芳烃及含氧结构发生裂解、脱侧链和脱氧等转化,使焦油组成向较低分子量、较低缩合度方向演变,并有利于单环芳烃、酚类及轻质烃的生成。③在较高温度或较长停留时间条件下,氢还可与半焦表面活性位发生反应,生成甲烷等小分子气体;这一过程通常与加氢气化相联系,但在典型加氢热解条件下,其贡献一般低于前两阶段。

在煤加氢热解机理研究中,除化学反应网络本身外,颗粒内部传质过程对反应行为的影响也备受关注,研究者们提出了不同模型用于理解煤的加氢热解反应过程。Anthony等^[57]较早提出了煤加氢热解的基本反应网络,为后续模型发展奠定基础。研

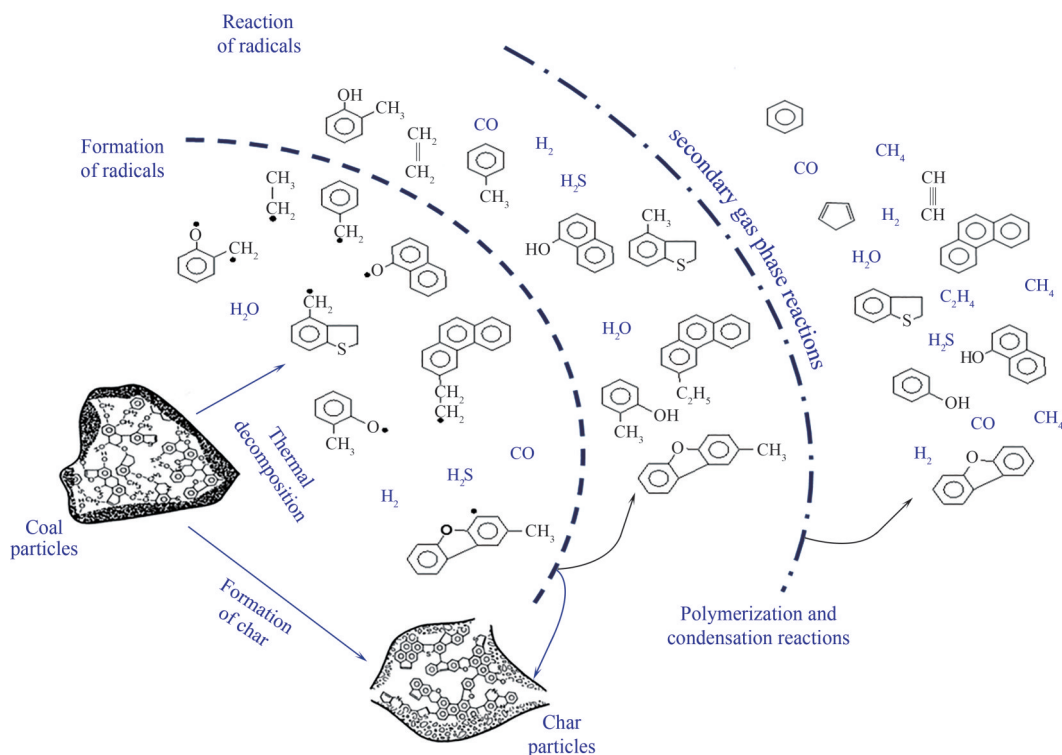
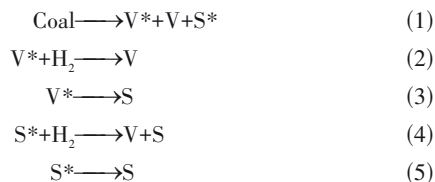
图1 煤热解反应机理示意图^[55]

Fig.1 Schematic of coal pyrolysis mechanism ^[55]

究者利用丝网反应器研究了煤在氢气和氦气气氛下的热解行为,在对比两种气氛下产物分布差异的基础上提出了煤加氢热解的反应机理模型。该模型假设氢浓度在颗粒内外一致,并且活性物种被均匀包围的情况下,将热解产物分为活性挥发组分 V^* (即热解初期形成的自由基碎片)、惰性挥发组分 V (主要包括 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 以及轻质液体产物如BTX和部分稳定焦油)、活性固体组分 S^* (即能够进一步与氢气发生反应的固体物质)和惰性固体组分 S (即不再与氢气反应的最终固体产物)四类,并认为氢气主要通过活性挥发组分和活性固体组分反应而改变热解产物分布。其基本反应关系可表示为:



在该模型中,通过对活性挥发组分 V^* 进行物料衡算,可近似分析颗粒内外的质量传递过程,其表达式为:

$$K(C'-C_0)=R_1-R_2-R_3 \quad (6)$$

式中, K 为扩散系数; C' 和 C_0 分别表示活性挥发组分 V^* 在煤颗粒内部和外部的浓度; R_1 、 R_2 和 R_3 分

别对应式(1)~式(3)的反应速率。

Anthony 提出的加氢热解模型认为活性挥发组分的生成速率、二次反应、颗粒内外质量传递以及氢压是影响煤加氢热解失重行为和挥发分释放特征的主要因素。其中,氢气的存在促进了式(2)和式(4)所示反应的进行,抑制了活性组分 V^* 和 S^* 向惰性固体产物转化的缩聚过程,即抑制式(3)和式(5)所代表的路径,最终表现为挥发分和液态产物产率提高。与此同时,压力升高削弱颗粒内外扩散和质量传递过程,降低活性挥发组分向颗粒外部迁移的速率,从而在一定程度上抑制挥发物析出。该模型较早将氢气参与自由基稳定、挥发分转化及固体表面反应统一纳入同一分析框架,对理解煤加氢热解化学反应与传质过程的耦合作用具有重要意义。但需要指出的是,该模型对氢气压力影响的预测值较高,且难以合理解释煤粒径变化对加氢热解行为的影响,在定量描述颗粒尺度效应方面仍存在一定局限。

在此基础上,Russell等^[58]将颗粒内部的质量传递过程融入,提出了更为综合的加氢热解模型,如图2所示。该模型沿用了Anthony模型的反应网络,并对其中活性挥发分与氢气反应步骤进行了修正,重点考察了扩散阻力和颗粒内压力梯度对反应过

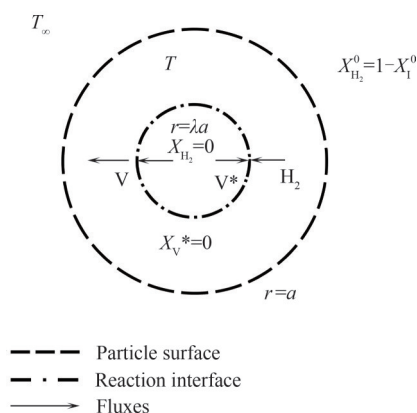


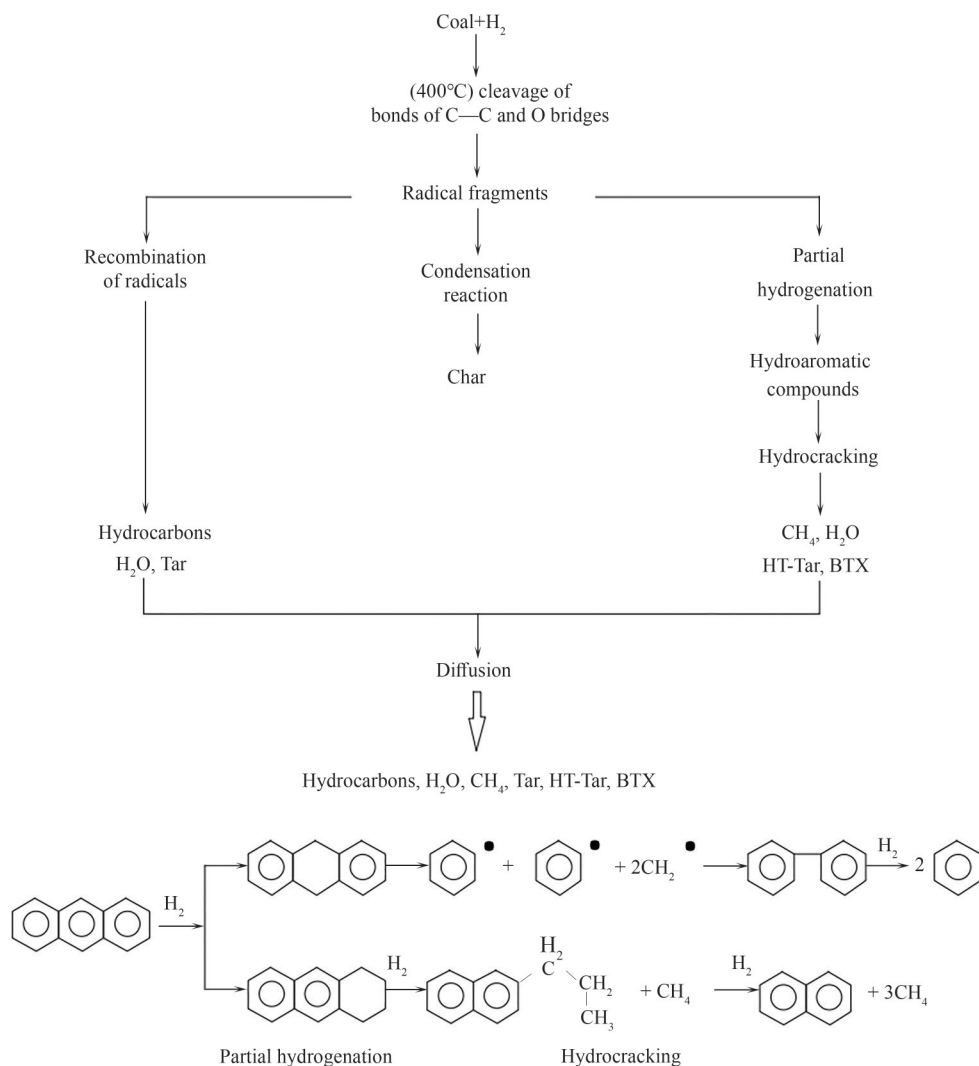
图2 氢气在反应界面瞬时消耗快速脱挥发物的粒子示意图^[58]

Fig.2 Schematic of particle for rapid devolatilization with core depleted of hydrogen^[58]

程的影响。Russell模型提出以下假设：①外部传质阻力可忽略；颗粒内扩散相对于整体流动较慢。

②颗粒内部压力和浓度分布可按拟稳态处理。③颗粒内压力略高于外界。④氢气与活性中间体在反应界面上瞬时结合。在此基础上，模型进一步假定活性挥发组分V*与H₂的反应极快，因此二者的消失并非在整个颗粒内部同时发生，而是沿颗粒表面向中心逐步推进，表现出明显的“反应前沿”特征。该模型较好地体现了加氢热解过程中化学反应与颗粒内扩散、压力梯度之间的耦合作用。然而，Russell模型同时假定煤颗粒孔结构、孔体积及组成在反应过程中保持不变，因而更适用于非黏结性煤，对软化、膨胀及孔结构发生明显变化的黏结性煤适用性有限。

Jüntgen等^[44]通过系统比较煤在H₂和N₂气氛下的热解特性，在常规热解机理基础上提出了较为完整的煤加氢热解机理模型，如图3所示。该模型认为，与惰性气氛下热解相比，加氢热解最本质的差



异在于:煤大分子热裂解后形成的自由基碎片能够与氢自由基或活性氢物种发生加氢反应,从而抑制自由基间的再结合与缩聚,减少半焦生成倾向,并提高挥发分尤其是焦油产率。与此同时,在较高温度(通常高于 500°C)下,部分多环芳烃还会发生加氢和裂解反应,使焦油中小分子量苯系物(BTX)和酚类(PCX)含量增加,焦油品质得到改善;热解气中 CH_4 等烃类气体含量也有所提高。由此可见,煤加氢热解是煤热裂解、自由基稳定、芳香结构部分加氢及二次裂解等多种反应协同进行的结果。

随着分析表征技术的发展,煤加氢热解机理研究已由早期基于产物分布和反应网络的宏观推断,逐步进入对氢参与路径进行追踪的阶段。Niu等^[59]利用氙示踪法对煤加氢热解过程中氢的迁移与转化行为进行研究,并在此基础上提出了如图4所示的煤加氢热解机理,认为原煤本身存在一定数量的稳定自由基或稳定活性结构,在无催化剂条件下,气态氢可在煤热解过程中与这些稳定自由基发生反应,且起始温度可低至 200°C 。这一结果说明,氢并非仅在高温转化阶段才参与煤热解过程,而是在热解初期即已介入煤中活性结构的演变,对后续产物分布产生影响。当温度进一步提高至 300°C 以上时,煤大分子骨架中的共价键逐渐发生热裂解,根据后续演变路径的不同,这些自由基可分为挥发性自由基和非挥发性自由基。其中,非挥发性自由基主要保留在固相中,并通过进一步缩聚和交联形成半焦等固态产物;部分非挥发性自由基亦可从氢气中夺取氢原子而稳定。挥发性自由基则是焦油和气体产物形成的重要前体,其进一步又可分为活性自由基和非活性自由基。活性挥发性自由基能够直接从氢气中夺取氢原子,生成较稳定的液态和气态产物,同时,部分活性挥发性自由基还可能诱导氢气解离,促进活性氢物种的生成。相比之下,非活性挥发性自由基只有部分能够在自由基诱导作用下被活性氢稳定,其余则更倾向于发生缩合反应并最终转化为固态产物。

3 惰性气氛下压力对煤热解的作用

在煤热解过程中,压力通过改变体系的传质环境、挥发分浓度分布以及颗粒内部压力梯度,影响挥发分迁移行为和二次反应程度,进而影响产物分

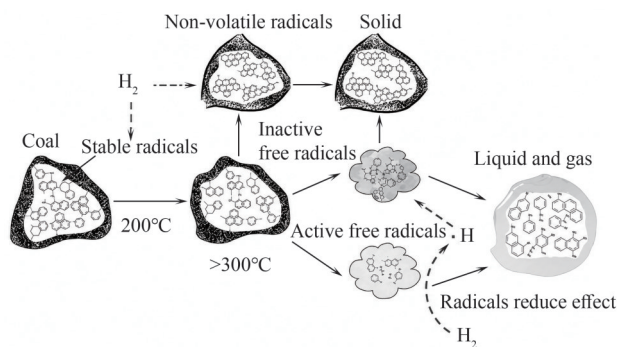


图4 煤加氢热解机理示意图^[59]

Fig.4 Schematic diagram of coal hydropyrolysis mechanism^[59]

布与性质。然而煤临氢加压热解过程受到众多因素如压力、气氛、反应器类型等共同影响,直接分析产物特性难以清晰辨识压力对这一过程的独立影响。同时,有关压力对煤热解影响的结论存在分歧,而充分了解压力在煤热解中的作用对于理解煤临氢加压热解行为具有重要意义。因此,有必要通过剥离气相供氢等因素的干扰,明确惰性气氛条件下的压力效应,认识压力作用的基本规律。

3.1 压力对挥发分迁移的抑制作用

目前国内外大多数研究表明,在煤热解过程中,升高压力普遍会抑制挥发分逸出。增加压力会缩短气相分子的平均自由程,使挥发分在颗粒孔隙内的扩散能力下降。Seebauer等^[60]利用加压热天平研究煤热解动力学,指出压力升高会显著改变热解失重行为和表观动力学特征,表明高压条件下挥发分析出及传质过程受到明显影响。Kou等^[61-62]在研究富油煤的原位地下热解时指出,地质应力(轴向压力)通过压实作用显著压缩了中孔和大孔结构,削弱了挥发分的快速迁移通道,这种传质阻力的增强在宏观上表现为热滞后现象。Wu等^[24]证实高压明显延缓煤热解失重过程,并改变了表观动力学参数。同时,随压力升高,半焦产率增加而焦油产率下降,这是由于高压条件下挥发分析出受阻并更容易发生二次反应。Zhu等^[63]则从动力学层面指出,随着压力升高, CO_2 、 CO 和 CH_4 的释放机制发生改变,反应控制步骤由化学反应控制转为扩散控制。此外,Lee等^[64]发现,高压会改变煤颗粒在快速加热下的塑性行为,使初级挥发分更易以细小气泡形式滞留于熔融相中,并可能诱发颗粒内部进一步缩聚,加剧挥发分析出难度。同样,Zeng等^[65]研究表明,当热解压力由 0.1 MPa 提高至 7.0 MPa 时,焦油裂解明显增强,气体中 CO_2 含量下降而 CH_4 含量上

脱离颗粒表面,从而在特定条件下表现出对挥发分释放的促进作用。

研究者对这种竞争效应进行了深入研究。Zhu等^[72]在0.1~3.0 MPa条件下研究淖毛湖煤慢速热解时发现,随压力升高,半焦产率先降后升,并且提高温度使临界压力点提前。通过分析800℃下不同压力的热解半焦发现,其比表面积由7.86 m²/g(0.1 MPa)增加至19.81 m²/g(0.5 MPa),而后随压力升高而减少,说明在中等压力下,内部压力梯度和颗粒膨胀有助于形成新的孔道和传质通路,促进挥发分的释放;但当压力进一步提高后,挥发分停留时间延长、二次裂解和缩聚增强,这种促进作用转变为抑制作用。对此,提出了如图6所示的热解反应机理。认为压力主要通过改变颗粒内一次挥发分的二次反应程度影响热解行为,而且这种影响具有明显的温度依赖性。Yang等^[73]在高压热解半焦表面积演化模型中引入“膨胀功”概念,指出颗粒溶胀并不一定导致结构致密化,相反在一定压力范围内,溶胀可为受限的初期孔隙创造新的开放空间,从而提高可及表面积和孔的连通性。该模型将半焦比表面积变化与“颗粒膨胀功/交联变质程度”相关联,认为这种促进作用并不会无限增强。Tomeczek等^[74]对两种次烟煤在0.1~3.0 MPa下的热解研究表明,随

着压力提高,挥发分析出量和半焦孔隙率均下降,且压力对不同孔径范围的影响不一致,认为高压不仅减少总孔隙,还会改变孔径分布。当外压过高时,孔壁收缩、孔道合并甚至局部塌陷会逐渐占据主导地位,导致原本有利于挥发分逸出的连通性被削弱。

Luo等^[75]在0.1~1.5 MPa范围内考察了N₂和CO₂气氛下的烟煤加压热解行为,发现N₂气氛下焦油产率随压力升高呈上升趋势,而气体释放受到抑制。同时,焦油中总酚含量在实验压力范围内单调增加,表明在惰性气氛下,适度升压可通过增强挥发分停留和冷凝前物保留,提高部分液态产物尤其是酚类的选择性。但在CO₂气氛下,压力升高会强化CO₂重整等反应,导致焦油被进一步消耗并转化为气体。由此可见,压力作用的本质取决于强制流动促进挥发分逸出和二次反应/重整反应强化这两种机制的相对强弱。

对于地下煤气化(UCG)条件下的大尺寸煤芯或块状煤,这种竞争关系会被进一步放大。Niu等^[76]在700℃、1~3 MPa条件下对致密煤芯进行加压热解,发现提高压力改变了热解气组成,尤其是CH₄和H₂的相对含量,并指出加压条件下生成的CH₄主要与二次反应有关,如图7所示。由于块煤内部迁移路

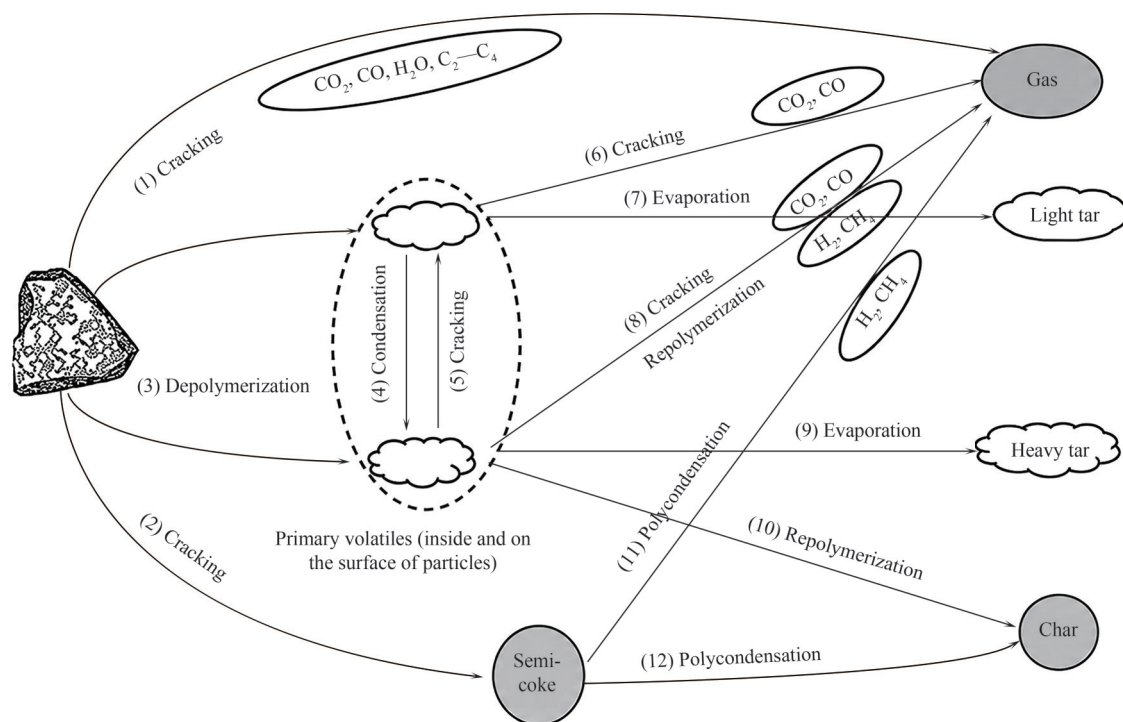
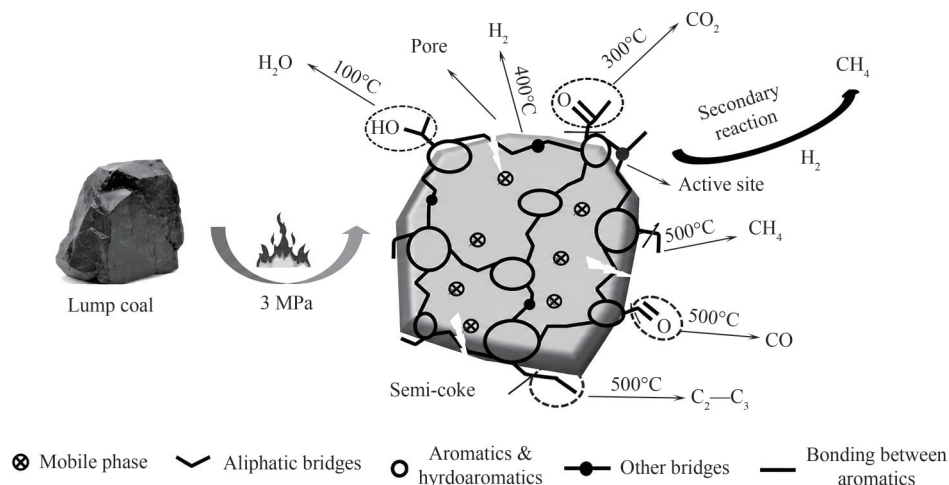


图6 淖毛湖煤加压热解反应机理^[72]

Fig.6 Mechanism of Naomaohu coal pressurized pyrolysis^[72]

图 7 煤芯热解过程中气体生成示意图^[76]Fig.7 Pyrolysis mechanisms for gas production from coal cores^[76]

径远长于粉煤,颗粒内部压差积累、局部强制流动以及孔隙连通性的时序演化对产物分布的影响更加明显。因此,在 UCG 条件下,压力不再只是一个提高挥发分停留时间的外部条件,而是共同影响颗粒内部气体迁移、孔结构重构和二次气相/固相反应的重要因素。

3.3 负压条件下挥发分快速逸出行为

与正压条件下挥发分在颗粒孔隙中迁移受阻、停留时间延长并易发生二次裂解和缩聚不同,负压热解通常表现为对挥发分逸出的促进作用。外部压力降低后,颗粒内外的分压差增大,挥发分向外迁移的驱动力增强,初级挥发物更易及时脱离孔隙结构及半焦表面,从而缩短其在热区内的停留时间并削弱后续二次反应。Roy 等^[77]在 2~200 mmHg (1 mmHg=133.3224 Pa) 真空条件下对 Prince Mine 烟煤进行热解研究,证明负压热解有利于煤中挥发分的分步释放及焦油类产物的生成。Li 等^[78]利用金属丝网反应器研究了煤中显微组分在真空条件下的热解行为,结果表明,不同显微组分在真空条件下的挥发分析出与焦油生成特征存在明显差异,说明负压环境有利于强化初级挥发分的快速释放,并使煤结构差异对液体产物形成的影响更加突出。该结果从另一个角度表明,负压条件下挥发分一旦能够及时脱离颗粒并离开反应区,其后续二次缩聚和重整过程将受到抑制,从而更有利于保留初级液体产物。Cheng 等^[79]在固定床反应器中心设置气体导出管(内构件),将操作表压由 0 kPa 降至 -40 kPa 时,带内构件反应器中的焦油产率由 8.85%(质量)提高至 10.23%(质量),而无内构件反应器中则由

6.90%(质量)提高至 7.28%(质量),由此可见,负压条件下可通过缩短挥发分在高温区的停留时间而抑制焦油进一步裂解和结焦。同时发现这种负压效应与挥发分释放速率密切相关,在 650~700℃ 时最为显著。此外,在负压条件下所得焦油中脂肪烃和酚类组分增加,而芳香烃比例降低,说明负压环境有利于初级挥发分和部分较轻液体产物及时逸出,从而减少芳构化、缩聚和深度裂解等二次反应的发生。

负压对挥发物释放和焦油形成的促进作用也受到煤种、粒径、反应器结构及温度条件的约束。常娜等^[80]在微负压系统下考察不同粒径粉煤快速热解半焦特性变化,结果表明在微负压条件下粒径是影响热解半焦性质的重要因素。负压虽然能够增强挥发分逸出并削弱二次反应,但实际效果仍受颗粒内部迁移路径长度、孔隙连通性和传热条件制约。对于粒径较大或内部扩散阻力较高的颗粒,负压促进挥发分及时脱离的作用可能更加明显,而对细颗粒体系则可能更多地表现为对半焦性质和挥发分残留的影响。

综上所述,在惰性气氛条件下,压力主要通过改变挥发分传质行为与二次反应程度影响煤热解产物分布,其本质更多属于物理过程的作用。然而,在实际煤加氢热解体系中,反应气氛通常包含氢气或富氢组分,使得气相供氢能够参与自由基反应过程,从而改变挥发分转化路径与产物生成。因此,基于惰性气氛下的压力作用规律,后续对煤临氢加压热解过程中气相供氢与压力之间的耦合作用进行分析。

4 富氢气氛下煤临氢加压热解的压力-供氢耦合作用

与惰性气氛下压力主要通过影响挥发分迁移与二次反应程度不同,在富氢条件下气相组成与压力不仅改变颗粒内外传质过程,还可通过提供活性氢或调控自由基反应路径直接参与煤热解过程,因此,其作用具有更强的化学选择性。在加压条件下,压力与气氛的影响相互纠缠:一方面,提高压力增加气相分子在颗粒孔隙中的分压与停留时间,进而改变挥发分释放、扩散及二次反应程度;另一方面,不同气氛分子的供氢能力、活化难易程度及与煤热解中间体的反应特性存在差异,从而使加压条件下煤热解产物分布和结构演化表现出明显的气氛依赖性。因此,在煤临氢加压热解体系中,压力效应与气相供氢能力共同决定自由基的终止方式及中间体的转化路径。

此外,气氛的作用方式并不宜简单按“是否含氢”进行划分,而更应依据其是否供氢以及供氢能力与路径调控特征进行分类。其中, H_2 属于强供氢气氛,可直接参与自由基稳定和加氢裂解反应; CH_4 、 H_2O 属于间接供氢气氛,其促进作用取决于高温活化、催化条件及反应阶段; CO 和 CO_2 虽然不提供氢源,但可通过改变中间体反应路径、表面活性位状态及二次反应程度对热解行为产生重要影响;此外,焦炉煤气(COG)、合成气(SG)等工业富氢混合气则体现为供氢组分与非供氢组分特异性作用的耦合。基于此,本节对不同供氢方式下煤临氢加压热解的压力-供氢耦合作用进行讨论。

4.1 强供氢下的加氢热解机制

H_2 气氛下的煤热解属于典型的直接供氢过程。煤结构单元初次裂解后产生的大量活性自由基、中间挥发分和部分不稳定芳香结构,可在高氢压条件下发生自由基终止、氢转移、加氢裂解及部分表面加氢反应,从而抑制缩聚结焦并促进液态和轻质气态产物生成。但在加压体系中, H_2 的促进作用并不表现为“氢压越高越有利”的单向增强,而是受到压力导致的挥发分滞留、扩散阻力增加及二次反应程度增强的制约,即表现为“氢供给强化效应”与“压力导致的滞留效应”之间的竞争耦合。

4.1.1 压力驱动的传质-反应竞争 在直接供氢体系下的加压热解过程中,氢压升高所导致的自由基稳定作用与挥发分滞留导致的二次裂解与结焦作

用相互竞争。Arendt等^[81]发现,当总压增至10 MPa时,惰性气氛下焦油产率因扩散受阻、煤颗粒孔隙内停留时间延长而显著下降;而在氢气气氛中液态产物变化趋势与惰性气氛明显不同,并伴随更多高芳香性产物生成,说明 H_2 参与自由基稳定,在一定程度上抵消了压力带来的二次裂解与缩聚的影响。李保庆等^[48]发现焦油产率随氢压升高呈现出先增后减的趋势,并在3 MPa左右达到最大值。低压区间氢分压的升高显著增强了对煤热解自由基的捕获能力,使其在发生二次反应前得以饱和;当压力进一步升高时,气体扩散阻力的增强及挥发分滞留时间的延长,强化了二次裂解和结焦反应,使焦油产率下降。因此,在直接供氢体系中,决定焦油产率的关键并非压力本身,而是氢参与稳定作用与加压滞留强化二次反应两类作用的相对强弱。Xu等^[82]利用落下床反应器开展加压快速加氢热解研究,表明在短停留时间及加压环境下,会在一定程度上抑制挥发分的二次反应,从而有利于维持较高的液体产物收率和碳转化率,这说明缩短挥发分在高温区的停留时间是削弱加压带来的物理负效应、放大 H_2 促进作用的重要途径。同样,Bolton等^[83]指出,焦油产率对氢气流速高度敏感,并且在一定范围内随压力升高而增加,说明改善挥发分移出和捕集条件可有效削弱高压引起的二次反应增强效应。Guell等^[84]开发的高压气吹扫丝网装置为直接捕获初级焦油并区分一次产物与二次产物提供了方法,从实验手段支撑了改善传质条件可增强高压加氢效果这一认识。

4.1.2 气相产物中 CH_4 生成的选择性 CH_4 是反映煤临氢加压热解过程中氢参与程度和挥发分深度转化的重要气相产物。氢气压力通过改变自由基加氢终止、结构单元加氢裂解及部分半焦表面反应的相对贡献,从而影响热解过程中 CH_4 的生成路径。管清亮等^[85]通过加压TG-GC联用技术研究煤的加氢热解,发现随着氢压升高, CO_2 等含氧气体的释放受到抑制,而 CH_4 生成量则大幅增加。从热力学角度分析,高压环境抑制了 $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ 等体积增大的反应,促进氢气参与自由基终止及结构单元发生加氢裂解以及含氢小分子气体的生成。高松平等^[86]发现,在700℃、1.0 MPa氢压条件下, CH_4 产率较惰性气氛提高72.5%,归因于高分压氢气诱导了芳环结构的深度开裂以及侧链、醚键的加氢断裂,表明在直接供氢条件下 CH_4 的增加不仅仅来源于初级

挥发分析出,还与高压 H_2 条件下增强自由基的稳定和加氢裂解路径密切相关。

高压 H_2 对 CH_4 生成的促进具有阶段性。低温阶段, CH_4 主要来源于煤中弱键结构和脂肪侧链的初级裂解。中温阶段,随着挥发分大量析出, H_2 参与挥发性自由基的加氢终止及焦油前体的加氢裂解,使 CH_4 生成进一步增强。在较高温度或较长停留时间下,半焦表面结构也可能与 H_2 发生反应并生成 CH_4 。Karcz等^[87-88]研究发现,在加压氢气条件下, CH_4 的生成表现出独特的“三峰”分布(图8)。相比于常压热解,加压体系在高温区($>1075\text{ K}$)出现了明显的逸出峰,表明在较高氢分压条件下,除初次热解产生的气体外,半焦结构的加氢气化反应也对 CH_4 生成产生贡献,但这一反应具有较高的温度依赖性。Hong等^[89]工作进一步印证这一结果, H_2 气氛下 CH_4 产率明显高于常规热解条件,并且甲烷释放速率曲线发生变化,说明直接供氢不仅改变了 CH_4 气体产率,也改变了气体生成的反应路径与释放阶段。

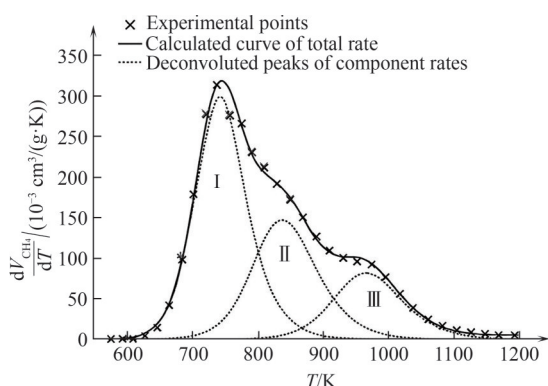


图8 在0.5 MPa下Moszczenica煤热解过程中甲烷生成的实验数据与计算机拟合结果^[88]

Fig.8 Experimental and computer-calculated rates of methane formation in the pyrolysis of Moszczenica coal under 0.5 MPa^[88]

4.1.3 焦油组分的轻质化与芳烃选择性 H_2 气氛对焦油组成的影响主要体现在轻质化程度的提高、芳烃选择性的增强及部分含氧结构的转化。Cyprès等^[90]指出,氢分压在0~1 MPa之间对焦油组分分布的影响更敏感,而当压力超过3 MPa后,焦油中轻、重组分的比例变化趋于平缓。刘学智等^[91]在对甘肃天祝煤加压热解研究中也发现类似的现象,在0.1~2.1 MPa时,焦油中BTX产率几乎与压力成比例增加,且增加幅度较大。在较高的压力区间、焦油中BTX产率增加幅度较为平缓,认为焦油中苯含量的增加与重质酚类化合物的进一步裂解有关。金海

华等^[92]在气流床快速热解实验中观察到焦油中苯的产率随氢压(0.1~6.0 MPa)升高呈单调递增,甲苯、二甲苯产率在700~800℃区间随压力增加出现峰值,表明高氢压下多环芳香结构的裂解及侧链转化具有选择性。

李保庆等^[48]研究表明,煤加氢热解焦油中PCX和BTX产率均随氢压升高呈现出先升后降的趋势,3 MPa时加氢反应对酚羟基缩聚的抑制作用最为明显,而更高压力下酚羟基缩聚及二次转化增强,PCX产率反而下降,这表明氢气压力对于含氧结构的转化影响并非呈单一方向。朱国荣等^[93]对准东煤加氢热解焦油组成分析发现,随着氢气压力由0.1 MPa提高至3 MPa,焦油中轻质芳烃和酚类的总比例由43.7%提升至85.2%,且二环芳烃含量较常压明显增加,表明高压增强了氢的扩散,有效抑制了热解自由基碎片缩聚为重质沥青质或无定形碳。但郭二光等^[94]在淖毛湖煤的加氢热解研究中发现,常压加氢使煤焦油中的酚类及其他含氧化合物含量降低,单环芳烃含量明显增加,而加压条件下单环芳烃和萘类化合物含量增加,酚类及其他含氧化合物含量变化不大(图9)。这一研究结果表明高氢压条件下焦油中含氧组分的转化取决于酚类生成、保留与进一步脱氧芳构化之间的相对速率。

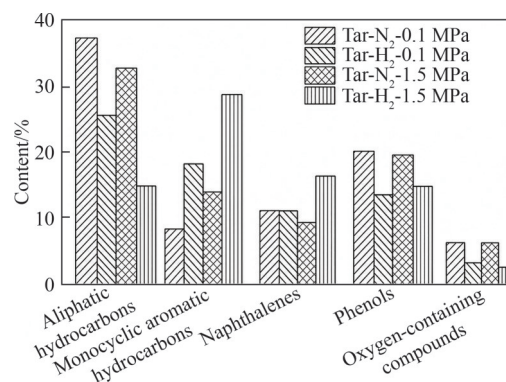


图9 600℃下淖毛湖煤加压加氢热解焦油组成^[94]

Fig.9 Tar composition of Naomaohu coal pressurized pyrolysis at 600℃^[94]

4.1.4 加氢热解过程中的氢耗与氢利用效率 除焦油产率和焦油品质外,氢耗是评价煤临氢加压热解工艺可行性的关键指标。在加氢热解过程中氢的消耗行为不仅与自由基生成与终止过程密切相关,同时也受到压力对挥发分停留时间及二次反应程度的显著影响。氢耗并不完全对应焦油增产所消耗的氢,其中部分氢可能进入 C_1 ~ C_3 轻烃、水等产物,部分氢则以循环气形式离开体系。因此,表观

氢耗通常高于理论供氢需求,其差异主要来源于挥发分裂解、自由基再聚合以及焦油二次反应过程中氢的非选择性参与。

Cypres^[90]研究指出, H_2 可参与重质酚类和二甲酚中羟基的加氢脱氧反应使水产率增加,同时也会在自由基中间体稳定过程中被消耗,从而导致实际氢消耗高于理论反应计量值。Noor^[95]研究Manvers煤加氢热解时通过氢物料衡算计算了煤对外部氢的消耗量,在最大焦油产率时氢耗约为煤质量的5%~6%,并且该部分氢主要用于自由基稳定与低分子烃生成过程,而非完全转化为目标液相产物。Miura^[96]建立一种氢平衡方法来计算气相氢向煤自由基的转移量,发现Morwell褐煤在920℃、5 MPa H_2 下氢转移量可超过12 mol H_2 /kg_{coal},并且在较高温度下高压气相氢主要用于稳定烃类气体。研究表明,氢在气相与固相之间存在复杂的迁移路径,其参与过程不仅受反应温度影响,同时与颗粒内部扩散限制密切相关。Niu^[99]利用同位素示踪法研究发现,仅有部分氢进入液相或焦油结构中,相当部分氢以气相小分子形式或参与其他反应而消耗。其他研究者也利用同位素示踪法对煤临氢加压热解过程中的氢转移行为进行追踪,外部氢在各相产物中的分配受煤阶、塑性行为、孔隙扩散和催化剂作用影响^[95, 97]。因此,氢耗并不能简单等同于有效供氢量,其本质上是供氢参与程度与副反应消耗之间共同作用的综合结果。

综上所述,有效氢利用效率比单纯氢耗更能反映气相供氢对自由基反应路径的调控程度。不同压力与反应条件下,氢消耗与焦油产率之间并未表现出简单线性关系,氢参与反应存在明显的竞争路径,即自由基稳定、加氢裂解与二次缩聚反应之间的动态平衡。Yabe^[98]在煤部分加氢热解工艺开发中指出,较高 H_2 浓度虽然有利于提高自由基稳定能力和轻质化程度,但当 H_2 浓度达到一定水平后,BTX等轻质油收率的增加趋于平缓,而高氢浓度会增加成本。因此,煤临氢加压热解过程优化不应仅以提高氢分压为目标,而应根据目标产物与有效氢耗对反应条件进行优化。

4.2 活化/反应耦合型含氢气氛的差异化作用

与 H_2 直接参与煤热解自由基稳定和加氢裂解反应作用不同, CH_4 和 H_2O 的供氢能力强弱取决于分子活化程度和自由基反应条件。其本质不在于是否含氢,而在于在特定温度、压力和催化条件下,

能否形成足够数量的活性中间体并有效参与自由基反应、挥发分稳定及二次反应路径调控。基于对常压下这两种气氛的作用认识,本节将进一步阐述这两种气氛在加压条件下的差异化作用。

4.2.1 CH_4 :以活化为前提的间接供氢作用 与 H_2 相比, CH_4 来源广泛,是天然气和焦炉煤气中的主要组成,因此被认为是替代纯 H_2 用于煤加氢热解的潜在工业气氛之一。 CH_4 在高温下裂解产生 $\cdot CH_3$ 以及 $\cdot H$ 等活性自由基能够及时稳定煤热解产生的自由基碎片,抑制二次缩聚反应,在一定条件下实现焦油产率及品质的提升^[99]。然而,由于 CH_4 的C—H键能较高,通常需要在较高的温度下才能使其活化,或使用催化剂或活化剂才能实现低温条件下的裂解。靳立军等^[100-101]开发了多种常压下甲烷活化耦合煤热解工艺,如 CH_4/CO_2 重整、 CH_4/H_2O 重整、甲烷芳构化等过程与煤热解过程耦合,实现了热解焦油产率的显著提升。这些研究表明, CH_4 对煤热解的促进首先取决于能否活化,其次是活化后如何参与自由基反应和中间体转化(图10)。

在加压条件下,压力首先通过提高气相分压并增强分子碰撞频率,改变 CH_4 的热解活化概率,从而影响其参与自由基反应的程度。刘全润^[102]以Ni/ Al_2O_3 为催化剂,利用固定床反应器研究了不同压力下甲烷部分氧化与煤热解耦合过程。结果表明,压力升高不仅有利于具有供氢性质的小分子物质或活性自由基与煤热解自由基发生反应提高焦油产率,而且也会促进气氛中的小分子和自由基与煤中芳香结构发生反应,导致半焦产率增加。廖洪强等^[103-104]的对比实验进一步证实,在3~5 MPa下,与相同氢分压的纯氢气氛相比,含有 CH_4 的混合气能使焦油收率提高约7%,且BTX收率提高1.6倍,但总转化率降低约2.4%。这一结果表明在加压条件下 CH_4 并非单纯惰性组分,而是通过压力调节下的弱活化路径参与自由基反应体系。此外,郭二光^[105]研究发现,与加压 N_2 相比,加压 CH_4 可在一定程度上促进焦油轻质化,轻质焦油含量由79.0%提高至87.4%;同时,在600℃下,随压力升高, CH_4 气氛下焦油和气体产率下降、半焦产率上升,表明提高压力增强了自由基向固相缩聚路径的转化倾向。这一结论也在气体组成变化中得到证实,加压 CH_4 气氛下CO、 CO_2 和 C_2 ~ C_3 气体产率下降,而 H_2 产率增加。然而,李保庆^[49]研究发现,神府煤在 H_2 和 CH_4 (1:1)混合气氛及10 MPa下的热解产品收率和5 MPa下

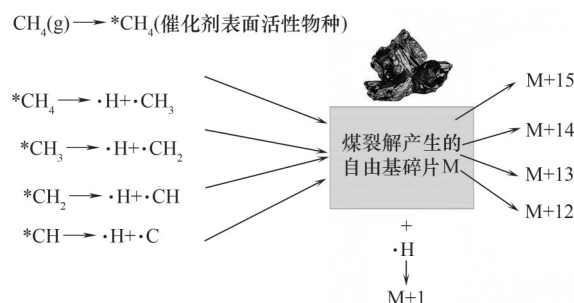


图 10 甲烷催化活化耦合煤热解提高焦油产率的作用机理^[101]

Fig.10 Mechanism of CH_4 -catalyzed activation and coupling in coal pyrolysis to enhance tar yield^[101]

的加氢热解基本一致,说明甲烷在其研究的压力温度条件下更多表现为弱反应性甚至近似惰性组分,加氢热解反应主要取决于氢分压的大小。因此,与 H_2 主导的直接供氢机制不同, CH_4 在煤加压热解中的作用更体现为一种受压力强化的弱活化间接供氢作用,其反应贡献依赖于压力对其活化行为的影响程度。

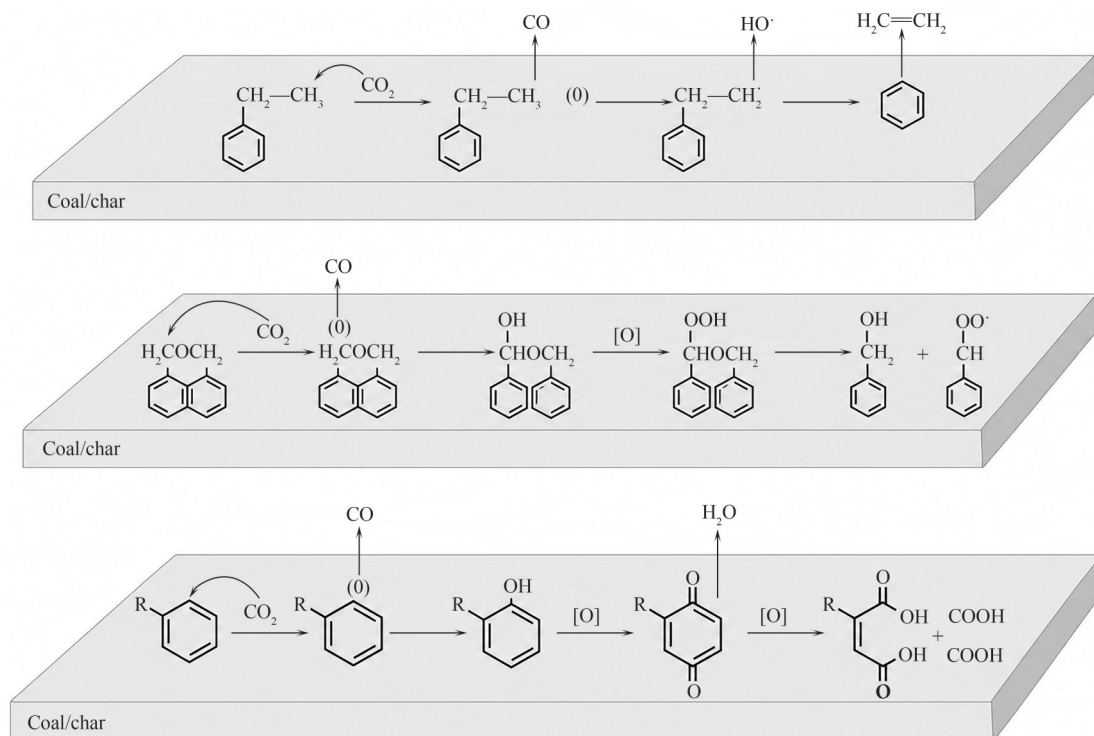
4.2.2 H_2O : 气化-变换耦合下的间接供氢作用 水蒸气在煤加压热解过程中的作用更为复杂,其既可能表现为潜在氢源,也可能通过参与水煤气变换反应及自由基氧化/氢化竞争路径影响产物分布。在热解初期, H_2O 可进入煤颗粒孔隙并促进含氧官能团断裂、挥发分析出及部分液体产物形成;在热解后续阶段,有可能与半焦转化、水煤气变换反应及其他气固反应耦合,从而进一步改变气、液、固产物分布。而在加压体系中,压力通过提高水蒸气分压并延长挥发分在反应区域的停留时间,不仅增强了 H_2O 与煤结构中活性位点的接触概率,同时也改变了水煤气变换(WGS)反应与自由基终止反应之间的竞争关系,从而使 H_2O 的作用从单一潜在供氢体转变为压力作用下的反应路径调节因子。Sharma等^[106]研究发现,水蒸气能进入煤的孔隙,促进挥发分产物从焦表面脱除,同时能够促进煤的大分子结构断键,导致热解焦油产率增加。张永等^[107]在3.5 MPa、 N_2 、 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ 气氛下对不连沟煤进行催化热解,对比发现水蒸气的加入能够促进热解焦油产率的提升,气相产物中 H_2 、 CH_4 和 CO_2 的产率增加, CO 产率降低。这是由于水蒸气的加入促进了水煤气变换反应的发生,并且水蒸气通过促进煤中含氧官能团的断裂,提升了焦油和 CH_4 的产率;当其与 H_2 共存时具有明显的协同增效作用,说明在催化加压条件下, H_2O 能够改变一次热解产物分布,

并在一定条件下与 H_2 共同强化挥发分稳定与转化过程。黄勇等^[108]研究表明,在1000℃和4.0 MPa下,水蒸气气氛中西湾煤焦的碳转化率可达95.12%,明显高于 CO_2 气氛,这说明在热解后半焦的后续转化阶段,压力能够强化水分子向孔隙结构中的传递与反应,从而提高半焦反应活性。然而,与 H_2 相比, H_2O 的供氢效率仍受热力学与动力学限制,其整体作用强度较弱,且高度依赖体系压力与反应温度条件。

4.3 非供氢环境下的压力-路径调控耦合作用

CO_2 和 CO 虽然不属于含氢气体,但在煤加压热解过程中并非化学惰性,它们可通过参与表面反应、改变中间体转化路径、调节自由基竞争关系及影响二次反应程度,对热解行为产生影响。因此, CO_2 和 CO 对煤热解的影响不宜简单理解为气氛单独作用,而应视为压力引起的挥发分滞留、气相分压升高及表面反应增强与 CO_2 参与反应路径改变的综合效果。

在 CO_2 气氛下,这种压力与气氛间的耦合作用尤为突出。Gao等^[109]通过在50% CO_2 /50% N_2 加压条件下对热解半焦的二次热解实验发现, CO_2 促进半焦中氢更多地转移到 CH_4 、 C_2 气态烃以及可冷凝挥发分中。提高压力促进 CO_2 的解离吸附形成 $\text{C}(\text{O})$ 和 C_x 活性位,从而诱导煤中芳环、脂肪链和醚键等结构的断裂(图11),有效降低焦油中含氧化合物含量。由此可见,压力并非仅通过延长挥发分停留时间影响热解过程,同时也通过提高 CO_2 分压和增强其表面活化作用,改变煤热解自由基及含氧结构的转化路径。Luo等^[75]进一步发现,在700℃下, N_2 与 CO_2 气氛中焦油形成规律随压力变化表现出明显差异: N_2 气氛中焦油产率随压力升高而增加,而 CO_2 气氛下焦油产率变化则与之相反,热解气中 CO 、 H_2 和 CH_4 含量提高,表明压力升高强化了焦油与 CO_2 之间的重整反应。尽管焦油产率有所下降,但焦油中酚类化合物含量却有所提升,同时芳环中甲基取代基的保留程度提高,说明加压 CO_2 气氛不仅促进焦油二次转化,也改变了含氧芳香结构和酚类化合物的形成路径。此外,Liu等^[110]在500~650℃、1.0~4.0 MPa的加压流化床中考察了低阶煤在不同气氛下的热解特性,发现在600℃、30% H_2 +40% CO_2 +30% N_2 条件下,焦油产率随压力升高先升后降;而在相同温度和3.0 MPa下,与不含 CO_2 气氛的相比,含 CO_2 体系的焦油产率更高、半焦产率更低,说明 CO_2 在加压条

图 11 CO_2 诱导下的煤结构中化学键断裂路径^[109]Fig.11 Pathways of chemical bond breakage in coal structures induced by CO_2 ^[109]

件下能够影响热解三相产物的分配情况。与此同时,随着压力升高, CH_4 体积分数增加而CO体积分数下降,这可归因于高压下自由基缩聚、甲烷生成以及 CO_2/H_2 参与的复杂二次反应共同作用。该结果进一步说明,在含 H_2 体系中, CO_2 的作用并不是孤立的氧化或重整过程,而是与氢气参与的自由基稳定和加氢转化过程相互耦合。此外,随压力升高,焦油中长链脂肪烃减少,焦油轻质化程度增加;半焦的孔结构和表面面貌也随压力变化,体现出高压 CO_2 条件下挥发分二次转化与半焦孔结构重构之间的协同影响。王宁波等^[111]也发现了类似的现象,在100% CO_2 、600℃条件下,压力的增加使挥发分与半焦发生沉积和再聚合的二次裂解,焦油产率先增加后缓慢降低。同时,热解压力增加,使焦油中长链脂肪烃断裂,生成小分子烷烃和饱和烃类,芳香烃及酚类化合物含量增加。

相较于 CO_2 ,CO气氛对煤热解的影响主要体现在压力强化下的二次裂解增强与CO参与结构活化的协同效应。高松平等^[112]研究发现,在加压条件下,CO解离吸附产生的O活性中心可诱导芳环侧链、脂肪链及醚键断裂,促进 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2$ 等自由基的生成,从而提高 CH_4 产率;而压力升高则进一步增强挥发分停留与二次反应,使CO的结构活化作用得

到放大, CH_4 产率进一步提升。这表明CO虽然不能作为供氢气体直接稳定热解自由基,但在加压条件下可通过改变侧链断裂、自由基生成和气相反应路径间接影响含氢小分子气体形成。Fidalgo等^[113]在30 bar (1 bar=10⁵ Pa)下比较了 N_2 、 N_2 +steam、 H_2/CO (2:1)和 H_2/CO +steam 4种气氛下煤的热解行为,发现CO可通过参与挥发分二次转化和与 H_2 协同作用稳定煤热解碎片,从而提高煤热解焦油和气体产率,改善焦油品质。然而, H_2 的存在使CO单独对煤热解的贡献难以定量。此外,在工业混合气氛中,CO常与 H_2 、 CH_4 等共存,其具体作用往往需结合体系组成共同分析。

4.4 工业富氢混合气氛下的压力-多组分耦合作用

在工程应用中,受制氢成本和过程条件限制,实际可利用的富氢气体往往并非纯 H_2 ,而是焦炉煤气(COG)、合成气(SG)等工业混合气或热解自产煤气。这类气氛的特点在于:其作用不能简单归结为降低纯度的 H_2 ,而是供氢组分与非供氢组分共同作用下对煤热解路径的协同影响。因此,工业富氢混合气氛的评价不能仅依据总含氢量,而必须结合具体组分构成分析其供氢能力和路径调控特征。Braekman-Danheux等^[114]在研究煤在3 MPa条件下的加氢甲醇解反应时发现, CH_4 能够促进热解焦油

中BTX(苯、甲苯、二甲苯)的生成。廖洪强等^[115]证实,相同总压下,虽然在COG中热解的总转化率略低于纯氢,但焦油产率明显更高。这种现象归因于COG中的非氢组分在压力下通过空间位阻效应或自由基耦合协同稳定了煤热解初级自由基,抑制了其向结焦方向转化。廖洪强等^[116]关于脱硫脱氮行为的研究表明,在焦炉煤气和合成气气氛下,随压力升高,煤热解过程中硫、氮向气相迁移的比例增加,而残留于半焦和焦油中的含量降低,表明提高压力在促进煤加氢热解的同时也改变杂原子迁移与分配行为,提高了脱硫脱氮程度。

Ariunaa等^[117]对比合成气、 H_2 与 N_2 气氛下的煤加压热解行为发现,合成气气氛对煤加压热解的促进作用介于纯 H_2 与 N_2 之间,表明在加压条件下合成气虽然具有供氢作用,但其作用效果又受到CO等非供氢组分的影响。在工业富氢气中, H_2 对自由基的加氢饱和和终止作用能够促进焦油生成并抑制部分缩聚,而CO、 CH_4 等组分又会通过改变自由基反应、二次裂解及气相反应路径,使最终产物分布与纯氢气气氛下存在差异。因此,焦炉煤气和合成气对煤热解的促进作用,本质上是供氢组分与非供氢组分特异性作用的耦合结果,而不能简单等同于提高氢分压。围绕焦炉煤气内部不同组分的作用,廖洪强等^[103]进一步指出, CH_4 和CO对热解产率的贡献并不相同,其中, CH_4 更倾向于通过潜在供氢和自由基转移作用改善焦油生成,而CO则主要影响气相反应的路径。Zhou等^[118]研究发现,煤气中各组分对于煤热解过程中硫形态的变迁存在差异,其中CO有利于煤中黄铁矿的分解, CH_4 则在高温下促进有机硫的分解,而 H_2 对于各种类型硫的分解均有促进作用。研究者分析含硫气体的逸出发现, H_2 主要促进 H_2S 逸出,同时抑制其他含硫气体的生成;而CO和 CO_2 促进COS的生成。由此可见,工业富氢混合气氛中的不同组分在加压条件下并非发挥相同作用,压力通过提高组分分压和延长反应接触时间,使这些作用进一步耦合,最终改变产物分布。

焦炉煤气与合成气虽然都属于工业富氢气,但前者因富含 CH_4 ,对焦油产率和焦油品质的改善作用通常更为明显;后者则由于CO含量较高,更容易表现出与纯氢气气氛不同的选择性。这种差异说明,工业富氢气对煤热解的影响并不能仅依据总含氢量来判断,还需结合具体气体组成分析其供氢能力和路径调控特征。从工程放大角度来看,工业富

氢混合气氛的优化应在压力与组分之间寻求平衡,而不是单纯追求更高氢含量或更高操作压力。

5 煤阶与反应器类型对煤临氢加压热解的影响

由前述分析可知,煤临氢加压热解中的压力与气氛具有明显的耦合作用,并不存在单一适用于所有工况下的最优压力,因此应关注特定煤种、气氛和反应器条件下的压力窗口,即在一定操作条件下使富氢气氛的供氢作用抵消压力升高导致的二次反应程度加剧,从而有利于目标产物生成的压力区间。该窗口不仅取决于富氢气氛的供氢能力,也受煤结构反应性、挥发分析出特征、颗粒内部传质行为以及反应器内油气停留时间的共同影响。其中,煤阶决定了热解过程中可被氢稳定的自由基和焦油前驱体数量,反应器类型则决定了这些中间体能否及时移出高温区并被有效捕获。因此,在前文分析的基础上,有必要进一步从煤阶和反应器类型两个层面讨论煤临氢加压热解压力窗口的变化规律。

5.1 煤阶对临氢加压热解压力窗口的影响

煤阶是影响煤临氢加压热解压力窗口的重要因素。随煤阶升高,煤中含氧官能团、脂肪侧链和弱桥键含量逐渐降低,芳香缩合程度和结构稳定性提高,热解过程中自由基、挥发分和焦油前体的生成能力发生明显变化。因此,不同煤阶煤在加压富氢气氛下对压力的响应并不相同,其适宜压力窗口也存在差异。Tang等^[119]比较不同中国煤的快速加氢热解行为发现,煤阶差异会显著影响液态烃、气态烃和含氧产物分布,说明煤结构特征直接决定外部气相氢参与热解反应的有效程度。Gibbins等^[45]在加压条件下开展煤热解和加氢热解研究,也指出压力、升温速率和气氛共同影响初级挥发物析出及二次反应程度。由此可见,煤阶对压力窗口的影响,本质来源于煤结构反应性、气相供氢能力和高压下挥发分二次反应之间的耦合差异。

褐煤、次烟煤等低阶煤,包括富油煤,其挥发分含量高,脂肪桥键、醚键和含氧官能团较丰富,热解过程中易形成大量活性自由基和焦油前体。这类煤在临氢加压条件下更容易体现气相供氢对自由基稳定和焦油前体保护的促进作用,因而更容易形成以焦油产率提高和焦油品质改善为目标的压力窗口。李保庆等^[48-50]系统考察了不同中国煤的加氢

热解行为,结果表明,适度提高氢压有利于促进煤热解自由基加氢稳定,抑制交联缩聚,从而改善挥发分和液态产物生成。Cyprès等^[90]在氢压条件下的固定床热解研究也表明,氢分压对焦油产率及焦油轻、重组分分布具有重要影响,说明低阶煤临氢加压热解并非单纯的压力作用,而是氢压提高促进自由基稳定与挥发分二次反应共同竞争的结果。在较低压力范围内,提高氢分压有利于促进自由基加氢稳定,抑制交联缩聚,从而提高挥发分及焦油的生成倾向;但当压力进一步提高时,挥发分在颗粒孔隙和反应区中的停留时间延长,焦油二次裂解、缩聚结焦及气体副产物生成增加,供氢促进作用可能被逐渐抵消。因此,低阶煤的压力窗口通常表现为“适度升压有利、过高压力受限”的特征,其窗口下限主要受氢分压和供氢稳定能力限制,窗口上限则受挥发分滞留、焦油二次转化和氢耗增加等因素制约。

对于烟煤,煤阶升高使芳香结构比例增加,部分煤种还具有明显的软化、熔融和塑性行为。在临氢加压热解过程中,烟煤压力窗口的形成不仅取决于氢对自由基的稳定作用,还受塑性阶段挥发分迁移和二次反应程度制约。Arendt等^[81]比较了煤在惰性气氛和 H_2 气氛下不同升温速率及10 MPa压力以内的热解行为,发现氢气气氛下产物分布与惰性气氛明显不同,表明加压 H_2 能够改变挥发分转化和液态产物形成路径;但在高压条件下,挥发分停留时间延长也会增强二次反应,使氢压对焦油生成的促进作用受到限制。Xu等^[82]利用落下床反应器研究煤的加压加氢热解,指出短停留时间有助于削弱加压下挥发分的二次反应,从而维持较高的液体产物产率。这说明,对烟煤而言,压力窗口并不只由氢压决定,而是由氢压提高带来的加氢稳定作用与高压下挥发分滞留、塑性层阻碍和二次缩聚之间的竞争决定。因此,烟煤更需要依赖快速升温、短油气停留时间和有效气体吹扫来拓宽有效压力窗口;若反应器内挥发分停留时间过长,则加压可能更容易增强缩聚结焦,使适宜压力区间变窄。

对于煤阶更高的半无烟煤和无烟煤等高阶煤,其挥发分含量低,芳香缩合程度高,可转化为焦油的初级前体有限,压力窗口的评价方式也会发生变化。从临氢加压热解目标看,高阶煤中可被氢稳定的挥发性自由基较少,提高氢压对焦油产率的提升可能不如低阶煤明显;在较高温度和较高氢压下,

反应倾向于向轻质气体生成或半焦表面加氢反应方向发展^[87-88]。Suuberg等^[40]在快速加氢热解研究中比较了不同煤阶煤的产物组成,对于烟煤,升高氢压不只表现为焦油产率提高,还可能促进 CH_4 等轻质气体生成。因此,对于高阶煤,若目标为焦油产率提升,其有效压力窗口可能较窄或不明显;若目标转向轻质气体或加氢气化过程,则有必要作进一步讨论。

总而言之,煤阶是影响煤临氢加压热解压力窗口变化的基础,煤临氢加压热解过程优化不能仅以提高氢压为目标,而应根据煤阶不同,在供氢稳定、挥发分迁移、二次反应控制和目标产物选择之间谨慎取舍。

5.2 反应器类型对临氢加压热解压力窗口的影响

除煤阶外,反应器类型也是影响煤临氢加压热解压力窗口的重要因素。在煤临氢加压热解过程中,反应器结构直接决定升温速率、气固接触效率、挥发分在高温区的停留时间以及焦油的快速移出和冷却条件。因此,即使在相同煤种和氢压下,不同反应器中压力作用的表现也存在明显差异。从压力窗口角度看,反应器的核心作用并不是简单提供加压环境,而是影响氢能否及时接触并稳定活性中间体以及焦油前体能否在发生二次反应前快速离开高温区这两个过程。

固定床反应器结构简单、产物收集方便,是煤临氢加压热解基础研究中常用的反应器类型。Cyprès等^[90]在固定床中研究了煤在氢压下低升温速率热解行为,发现氢压能够改变焦油和气体产物分布;Bolton等^[83]进一步指出,固定床加氢热解中焦油产率对氢气流速和升温速率较为敏感,说明挥发分移出条件会显著影响压力作用效果。然而,固定床中煤层相对较厚,传热和气固接触均匀性较差,初级挥发分在逸出过程中需要穿过煤层及高温反应区,容易发生二次裂解和缩聚。在加压条件下,这种挥发分滞留效应会进一步增强,使固定床中高氢压的供氢促进作用更容易被二次反应抵消。因此,固定床更适合用于规律考察和参数筛选,其有效压力窗口通常较窄,不宜简单代表连续快速加氢热解过程。

金属丝网反应器具有升温速率快、样品层薄、反应时间短和产物捕获快等特点,适合解析初级热解、加氢稳定与二次反应之间的竞争关系。Gibbins等^[45, 84]利用可变升温速率高压金属丝网反应器开展

煤热解与加氢热解研究,实现对初级焦油的直接捕获,提高了对初级挥发分析出和二次反应竞争关系的认识。与固定床相比,金属丝网反应器可显著缩短挥发分在高温区的停留时间,从而有助于区分氢气化学促进作用与高压物理滞留效应。因此,该类反应器更适合用于确定压力窗口形成的机理边界,即判断在尽量削弱二次反应的条件下,氢压提高对初级挥发分和焦油前体稳定的真实贡献。但由于样品量较小、装置结构复杂,其更适合机理研究和模型验证,而不宜作为直接工程放大反应器。

气流床、落下床(滴管炉)等快速流动反应器具有升温速率快、颗粒停留时间短、气固接触较好和挥发分易被快速带出等特点,因此更有利于在较高压力下发挥 H_2 的加氢促进作用。Xu等^[82]采用落下床反应器开展高压快速加氢热解研究,表明短停留时间有助于维持较高的液体产物产率和碳转化率。Tahmasebi等^[120]在加压气流床中研究褐煤快速热解,也说明快速流动反应器适合用于考察高压下挥发分释放、气体生成和半焦结构演化行为。这类快速流动反应器虽然可减弱焦油的二次缩聚,但在较高温度和较强气固接触下也可能促进焦油裂解和 CH_4 等轻质气体生成。因此,此类反应器的压力窗口通常可向中高压方向拓展,但仍需根据目标产物优化温度、压力和停留时间。

流化床反应器具有传热传质效率高、温度分布均匀、气固接触充分和适合连续操作等优点,是低阶煤临氢加压热解较有潜力的工程反应器类型。Megaritis等^[121]利用加压流化床研究煤热解和气化行为,证明该类反应器适用于加压气固反应过程;Chen等^[35]提出的加压集成流化床过程可实现褐煤热解与半焦气化耦合,同时获得富 CH_4 合成气和较高品质焦油;Liu等^[110]在加压流化床中考察低阶煤在不同气氛下的热解行为,发现压力和气氛共同影响焦油、气体和半焦分布。与固定床相比,流化床通过强化气固接触、改善传热均匀性和促进挥发分快速移出,降低加压下局部挥发分滞留造成的二次反应风险,因此其有效压力窗口通常更宽,更适合连续化加压富氢热解过程。但另一方面,床料、半焦或催化剂表面也可能促进焦油二次裂解、重整或缩聚,使焦油产率和品质受到影响。因此,流化床的压力窗口上限不仅受氢压控制,还受床层反应活性、固体循环周期、油气停留时间和焦油快速冷却条件制约。

此外,移动床、竖炉和回转窑在常规煤热解和低阶煤提质过程中具有一定工程基础。其中,回转窑具有连续操作、原料粒径适应性较强、物料返混较充分以及可与气体或固体热载体耦合等特点,已在低阶煤中低温热解和提质工艺中得到较多研究和示范应用。Patisson等^[122]建立了煤在回转窑中的热解模型,指出回转窑热解过程涉及料层、气相和炉壁之间的传热,以及挥发分析出和气相组成变化等耦合过程。Toscoal水平回转窑、多段回转炉以及多种内热式或外热式低阶煤回转窑技术已被用于低阶煤热解提质研究和工程示范^[5, 123]。然而,这些研究和工程应用主要集中于常压或低压惰性/弱还原气氛下的煤热解、低阶煤提质或煤气化过程,针对加压 H_2 气氛下回转窑煤热解的研究较少。与流化床、气流床和落下床相比,回转窑中固体停留时间较长,挥发分与热半焦、粉尘及高温壁面接触机会较多,在加压条件下可能进一步强化焦油二次裂解、缩聚、粉尘夹带和油尘分离困难。此外,高压 H_2 条件下回转窑还面临密封安全性、气氛均匀性和挥发分快速移出等工程难题。因此,如果考虑将回转窑用于富氢或加压条件下的煤热解过程,应重点解决气体密封、分段温度控制、挥发分快速移出等问题。

总体而言,适合煤临氢加压热解的反应器应具备良好的气固接触、较高的传热效率、较短的挥发分高温停留时间以及高压富氢气氛下稳定运行等特点。

6 结论与展望

煤临氢加压热解是以氢气或富氢气氛为气相供氢介质,在加压条件下强化煤热解自由基稳定和中间体转化的重要热化学过程。本文系统梳理了煤临氢加压热解的发展历程和反应机理,重点分析了压力作用下挥发分迁移受限与气相供氢促进之间的竞争耦合关系,并进一步阐述了煤阶和反应器类型对压力窗口的影响。

尽管近年来相关研究在产物分布规律、反应机理认识和典型气氛作用特征等方面取得了较大进展,但仍存在若干不足。首先,现有研究仍主要依据焦油、气体和半焦等宏观产物分布推断反应机理,对高压条件下挥发分在煤颗粒孔隙内的迁移行为、局部气相浓度变化、自由基演化以及活性氢生

成和转移过程缺乏直接表征。其次,氢耗和有效氢利用效率的定量评价仍较薄弱,外源氢在热解三相产物中的分配缺乏准确的定量方法,单纯以焦油产率或焦油轻质化程度评价加氢效果,难以准确区分有效供氢和非选择性氢消耗。再次,压力与混合气氛的耦合机制仍不够清晰,尤其是在焦炉煤气、合成气和热解循环气等工业富氢体系中,不同组分在加压条件下的协同或竞争作用尚未得到充分阐明。此外,实验室固定床、热重或小型快速反应器等尺度下所得规律难以直接外推至连续化装置,反应器结构、油气停留时间、焦油冷凝方式和氢气循环条件均可能改变压力窗口。

针对这些挑战,未来煤临氢加压热解研究应重点从以下几个方面推进。一是深化指标评价体系,从传统的仅以提升焦油产率及品质为目标转向高值化学品定向转化、提高氢有效利用率等,实现煤炭资源的低碳清洁高效转化。二是发展适用于高压体系的原位和在线表征技术,结合同位素示踪、在线质谱和原位光谱等方法,准确定量揭示外部氢源和煤内源氢在不同产物中的分配及迁移路径。三是加强混合气氛体系中多组分的耦合作用研究,明确不同组分在煤临氢加压热解过程中的贡献。四是发展流化床、气流床等连续反应器面向工业应用,解决高压富氢气氛下气固接触、挥发分快速移出、氢源循环利用和安全运行等问题。五是构建分子反应、颗粒传质和反应器流动相耦合的多尺度模型,结合AI技术与模拟手段,实现压力窗口由经验推理向定量预测转变,为煤临氢加压热解过程的放大与工程应用提供理论依据。

参考文献

- [1] 谢克昌. 新型能源体系发展思考与建议[J]. 中国工程科学, 2024, **26**(4): 1-8.
Xie K C. Strategic thinking and suggestions on new energy system [J]. Strategic Study of CAE, 2024, **26**(4): 1-8.
- [2] Dong X C, Gong Q, Li Y, et al. The process and trends of China's energy transition and the strategic repositioning of natural gas[J]. Natural Gas Industry B, 2025, **12**(6): 750-765.
- [3] Dong K Y, Sun R J, Li H, et al. A review of China's energy consumption structure and outlook based on a long-range energy alternatives modeling tool[J]. Petroleum Science, 2017, **14**(1): 214-227.
- [4] 谢克昌. 新型能源体系发展背景下煤炭清洁高效转化的挑战及途径[J]. 煤炭学报, 2024, **49**(1): 47-56.
Xie K C. Develop new energy system and promote clean and efficient conversion of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2024, **49**(1): 47-56.
- [5] Xue F F, Li D, Guo Y T, et al. Technical progress and the prospect of low-rank coal pyrolysis in China[J]. Energy Technology, 2017, **5**(11): 1897-1907.
- [6] Solomon P R, Serio M A, Suuberg E M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1992, **18**(2): 133-220.
- [7] Arenillas A, Rubiera F, Pis J J. Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, **50**(1): 31-46.
- [8] van Krevelen D W. Coal: Typology-Physics-Chemistry-Constitution[M]. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [9] Han Z N, Jia X, Song X F, et al. Engineering thermochemistry to cope with challenges in carbon neutrality[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **416**: 137943.
- [10] Zhang S L, Wang F, Zhao F T, et al. Liquid fuel production via catalytic hydropyrolysis and cohydropyrolysis of agricultural residues and used engine oil[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, **154**: 104988.
- [11] Wiatowski M, Basa W, Pankiewicz-Sperka M, et al. Experimental study on tar formation during underground coal gasification: effect of coal rank and gasification pressure on tar yield and chemical composition[J]. Fuel, 2024, **357**: 130034.
- [12] Lv T, Fang M X, Li H X, et al. Pyrolysis of a typical low-rank coal: application and modification of the chemical percolation devolatilization model[J]. RSC Advances, 2021, **11**(29): 17993-18002.
- [13] Zhu W K, Song W L, Lin W G. Effect of the coal particle size on pyrolysis and char reactivity for two types of coal and demineralized coal[J]. Energy & Fuels, 2008, **22**(4): 2482-2487.
- [14] Fu Z P, Qiu L L, Huang Y B, et al. Pyrolysis behaviors of lump sub-bituminous coal (Part 2): Effect of particle size[J]. Fuel, 2026, **405**: 136724.
- [15] Hanson S, Patrick J W, Walker A. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification[J]. Fuel, 2002, **81**(5): 531-537.
- [16] Xu K, Hu S, Zhang L P, et al. Effect of temperature on Shenfu coal pyrolysis process related to its chemical structure transformation [J]. Fuel Processing Technology, 2021, **213**: 106662.
- [17] Chen J H, Li J, Li Y, et al. Study on lightening of coal tar with metal oxide supported γ - Al_2O_3 catalyst[J]. Scientific Reports, 2023, **13**: 18366.
- [18] Ning X, Huang X L, Xue X Y, et al. Experimental study on yield and quality of tar from tar-rich coal under the simulated in-situ conditions[J]. Journal of the Energy Institute, 2025, **118**: 101912.
- [19] Zheng X Y, Wang F, Wang J J, et al. Study on the influence of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics and kinetics of Xinjiang high-chlorine coal[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **280**: 108376.
- [20] Luo C H, Nakamura M, Toyoda M, et al. Influence of heating rate during pyrolysis on gasification reactivity of coal chars at high temperatures[J]. Journal of the Japan Institute of Energy, 2000, **79** (11): 1078-1087.
- [21] Gu C K, Jin J, Li Y, et al. Effects of CO_2 atmosphere on low-rank coal pyrolysis based on ReaxFF molecular dynamics[J]. RSC Advances, 2023, **13**(3): 1935-1942.
- [22] Ma C, Wang R Y, Zhao Y Z, et al. Pyrolysis of low-rank coal under a CH_4 -rich atmosphere and combustion characteristics of

- derived char[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2026, **70**: 104512.
- [23] Wu Y N, Tao S, Wang Z H, et al. Effect of pyrolysis atmospheres on gaseous products evolution of coal pyrolysis at high temperature[J]. Fuel, 2024, **366**: 131336.
- [24] Wu F J, Huang S Y, Jiang Q, et al. Effects of pressure and heating rate on coal pyrolysis: a study in simulated underground coal gasification[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, **175**: 106179.
- [25] Zhang W D, Zhao Y J, Sun S Z, et al. Effects of pressure on the characteristics of bituminous coal pyrolysis char formed in a pressurized drop tube furnace[J]. Energy & Fuels, 2019, **33**(12): 12219–12226.
- [26] Ko G H, Peters W A, Howard J B. Correlation of tar yields from rapid pyrolysis with coal type and pressure[J]. Fuel, 1987, **66**(8): 1118–1122.
- [27] Xu W C, Tomita A. The effects of temperature and residence time on the secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 1989, **21**(1): 25–37.
- [28] 敦启孟, 陈兆辉, 皇甫林, 等. 温度和停留时间对煤热解挥发分二次反应的影响[J]. 过程工程学报, 2018, **18**(1): 140–147.
- Dun Q M, Chen Z H, Huangfu L, et al. Influences of temperature and residence time on secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, **18**(1): 140–147.
- [29] 杨盼曦, 郭伟, 俞尊义, 等. 基于二次反应修正的富油煤快速热解过程模拟[J]. 煤炭学报, 2025, **50**(8): 4066–4078.
- Yang P X, Guo W, Yu Z Y, et al. Simulation of fast pyrolysis process of tar-rich coal based on secondary reaction supplementation[J]. Journal of China Coal Society, 2025, **50**(8): 4066–4078.
- [30] Qian Y N, Zhan J H, Yu Y, et al. CFD model of coal pyrolysis in fixed bed reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2019, **200**: 1–11.
- [31] Gao L, Wu L, Paterson N, et al. The use of wire mesh reactors to characterise solid fuels and provide improved understanding of larger scale thermochemical processes[J]. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2008, **1**(1/2): 152.
- [32] Hindmarsh C J, Thomas K M, Wang W X, et al. A comparison of the pyrolysis of coal in wire-mesh and entrained-flow reactors[J]. Fuel, 1995, **74**(8): 1185–1190.
- [33] Huang J J, Fang Y T, Chen H S, et al. Coal gasification characteristic in a pressurized fluidized bed[J]. Energy & Fuels, 2003, **17**(6): 1474–1479.
- [34] Reichel D, Siegl S, Neubert C, et al. Determination of pyrolysis behavior of brown coal in a pressurized drop tube reactor[J]. Fuel, 2015, **158**: 983–998.
- [35] Chen Z H, Gao S Q, Xu G W. Simultaneous production of CH₄-rich syngas and high-quality tar from lignite by the coupling of noncatalytic/catalytic pyrolysis and gasification in a pressurized integrated fluidized bed[J]. Applied Energy, 2017, **208**: 1527–1537.
- [36] Cypres, R, Mingels, W, Lardinois, J P, et al. Feasibility study of the hydrolypyrolysis of coal [R]. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1992.
- [37] Dent F J, Blackburn W H, Millett H C. Investigation of the use of oxygen and high pressure in gasification. Part II: Synthesis of gaseous hydrocarbons at high pressure[R]. London: Institution of Gas Engineers, 1937.
- [38] Schroeder W C. Hydrogenation of Coal [P]. US Patent 3030297, 1962–04–17.
- [39] Greene M I. Engineering development of a short residence time, coal hydrolypyrolysis process[J]. Fuel Processing Technology, 1978, **1**(3): 169–185.
- [40] Suuberg E M, Peters W A, Howard J B. Product compositions in rapid hydrolypyrolysis of coal[J]. Fuel, 1980, **59**(6): 405–412.
- [41] Fynes G, Ladner W R, Newman J O H. The hydrolypyrolysis of coal to BTX[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1980, **6**(3): 223–232.
- [42] 马智华, 朱子彬, 金海华, 等. 煤炭快速加氢热解的研究现状及发展方向[J]. 现代化工, 1993, **13**(5): 10–14.
- Ma Z H, Zhu Z B, Jin H H, et al. Research status quo and development trends of coal flash hydrolypyrolysis[J]. Modern Chemical Industry, 1993, **13**(5): 10–14.
- [43] Howard J B. Fundamentals of coal pyrolysis and hydrolypyrolysis [M]//Chemistry of Coal Utilization, 2nd Supplementary Volume. New York, USA; John Wiley & Sons, 1981: 665–784.
- [44] Jüntgen H. Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolypyrolysis in relation to the chemical constitution of coal[J]. Fuel, 1984, **63**(6): 731–737.
- [45] Gibbins J, Kandiyoti R. Experimental study of coal pyrolysis and hydrolypyrolysis at elevated pressures using a variable heating rate wire-mesh apparatus[J]. Energy & Fuels, 1989, **3**(6): 670–677.
- [46] Strugnell B, Patrick J W. Rapid hydrolypyrolysis studies on coal and maceral concentrates[J]. Fuel, 1996, **75**(3): 300–306.
- [47] 李文, 郭树才. 煤的加氢热解[J]. 煤炭转化, 1991, **14**(2): 47–52.
- Li W, Guo S C. Coal hydrolypyrolysis[J]. Coal Conversion, 1991, **14**(2): 47–52.
- [48] 李保庆. 煤加氢热解研究(I)宁夏灵武煤加氢热解的研究[J]. 燃料化学学报, 1995 (1): 57–61.
- Li B Q. Hydrolypyrolysis of Chinese coals (I): Hydrolypyrolysis of Lingwu bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995 (1): 57–61.
- [49] 李保庆. 我国煤加氢热解研究(II)先锋褐煤加氢及催化加氢热解的热重研究[J]. 燃料化学学报, 1995, **23**(2): 186–191.
- Li B Q. Hydrolypyrolysis of Chinese coals (II): Thermogravimetric study on catalytic and non-catalytic hydrolypyrolysis of Xianfeng lignite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, **23**(2): 186–191.
- [50] 李保庆. 我国煤加氢热解研究(III)神府煤加氢、催化加氢及 H₂-CH₄ 气氛下热解的研究[J]. 燃料化学学报, 1995, **23**(2): 192–197.
- Li B Q. Hydrolypyrolysis of Chinese coals (III): Catalytic and non-catalytic hydrolypyrolysis and pyrolysis under H₂-CH₄ of Shenfu bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, **23**(2): 192–197.
- [51] 廖洪强, 李文, 孙成功, 等. 煤热解富产焦油的工艺评述[J]. 煤炭转化, 1996, **19**(4): 18–23.
- Liao H Q, Li W, Sun C G, et al. Review on the technology for improving tar yields by pyrolysis of coal[J]. Coal Conversion, 1996, **19**(4): 18–23.
- [52] 廖洪强, 李文, 孙成功, 等. 提高煤加氢热解焦油产量的途径分析[J]. 化工进展, 1996, **15**(6): 19–23.
- Liao H Q, Li W, Sun C G, et al. Analysis on how to improve the tar yield during hydrolypyrolysis of coal[J]. Chemical Industry and

- Engineering Progress, 1996, **15**(6): 19–23.
- [53] 周强. 煤的热解行为及硫的脱除[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- Zhou Q. Behavior of coal and sulfur removal during pyrolysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004.
- [54] 方科学, 冯浩, 刘维锐, 等. 新奥粉煤加氢热解技术在新疆地区推广的机遇与挑战[J]. 煤炭加工与综合利用, 2026 (1): 63–69.
- Fang K X, Feng H, Liu W R, et al. Opportunities and challenges of promoting ENN's pulverized coal hydro-pyrolysis technology in Xinjiang region[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2026 (1): 63–69.
- [55] 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): 1431–1439.
- Liu Z Y. Advancement in coal chemistry: structure and reactivity [J]. Scientia sinica: Chimica, 2014, **44**(9): 1431–1439.
- [56] 黄世平. 中国西部弱还原性煤热解与加氢热解性质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- Huang S P. Pyrolysis and hydropyrolysis of weak reductive coals [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.
- [57] Anthony D B, Howard J B, Hottel H C, et al. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal[J]. Fuel, 1976, **55**(2): 121–128.
- [58] Russell W B, Saville D A, Greene M I. A model for short residence time hydropyrolysis of single coal particles[J]. AIChE Journal, 1979, **25**(1): 65–80.
- [59] Niu B, Niu M L, Zhang J T, et al. Novel insight into the mechanism of coal hydropyrolysis using deuterium tracer method [J]. Fuel, 2022, **321**: 124109.
- [60] Seebauer V, Petek J, Staudinger G. Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis[J]. Fuel, 1997, **76**(13): 1277–1282.
- [61] Kou B Y, Shi Q M, Wang S M, et al. Axial pressure impact on pyrolysis behavior of Xinjiang coal: an inspiration for *in-situ* pyrolysis of tar-rich coal[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **267**: 108175.
- [62] Chen M J, Wang C A, Yuan T L, et al. Experimental investigation on gas-liquid-solid tri-phase product distributions during the simulated *in-situ* pyrolysis of tar-rich coal[J]. Fuel, 2025, **381**: 133465.
- [63] Zhu Y, Wang Q H, Li K K, et al. Study on pressurized isothermal pyrolysis characteristics of low-rank coal in a pressurized micro-fluidized bed reaction analyzer[J]. Energy, 2022, **240**: 122475.
- [64] Lee C W, Jenkins R G, Schobert H H. Mechanisms and kinetics of rapid, elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal [J]. Energy & Fuels, 1991, **5**(4): 547–555.
- [65] Zeng D, Fletcher T H. Effects of pressure on coal pyrolysis and char morphology[J]. Energy & Fuels, 2005, **19**(5): 1828–1838.
- [66] Niksa S, Liu G S, Hurt R H. Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. Devolatilization and char oxidation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, **29**(5): 425–477.
- [67] Hao J Y, Qi B J, Wei J J. Experimental and numerical investigation of *in-situ* pressurized pyrolysis characteristics of tar-rich coal[J]. ACS Omega, 2026, **11**(8): 13652–13666.
- [68] Gong X M, Wang Z, Deng S, et al. Impact of the temperature, pressure, and particle size on tar composition from pyrolysis of three ranks of Chinese coals[J]. Energy & Fuels, 2014, **28**(8): 4942–4948.
- [69] Tian H, Guo W, Li Q, et al. High-pressure pyrolysis mechanism of tar-rich coal in Taiyuan formation, Ordos Basin[J]. Energy, 2025, **337**: 138675.
- [70] 王兴刚, 焦立新, 曹志雄, 等. 反应温度及压力对三塘湖盆地褐煤热解产物分布影响[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(6): 114–127.
- Wang X G, Jiao L X, Cao Z X, et al. Effects of reaction temperature and pressure on the distribution of lignite pyrolysis products in Santanghu Basin[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30** (6): 114–127.
- [71] Sathe C, Hayashi J I, Li C Z. Release of volatiles from the pyrolysis of a Victorian lignite at elevated pressures[J]. Fuel, 2002, **81**(9): 1171–1178.
- [72] Zhu Y, Wang Q H, Yan J Q, et al. Influence and action mechanism of pressure on pyrolysis process of a low rank Naomahu coal at different temperatures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, **167**: 105682.
- [73] Yang H, Pisupati S V, Hu H Q. Modeling char surface area evolution during coal pyrolysis: effect of swelling and gasification at high pressures[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, **38**(3): 4151–4159.
- [74] Tomeczek J, Gil S. Volatiles release and porosity evolution during high pressure coal pyrolysis[J]. Fuel, 2003, **82**(3): 285–292.
- [75] Luo K, Zhang C, Zhu S H, et al. Tar formation during coal pyrolysis under N₂ and CO₂ atmospheres at elevated pressures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, **118**: 130–135.
- [76] Niu M F, Xin L, Cheng W M, et al. Effects of pressurized pyrolysis on the chemical and porous structure evolution of coal core during deep underground coal gasification[J]. ACS Omega, 2023, **8**(43): 40153–40161.
- [77] Roy C, de Caumia B, Kalkreuth W. Vacuum pyrolysis of prince mine coal, nova Scotia, Canada[J]. Fuel, 1985, **64**(12): 1662–1666.
- [78] Li C Z, Bartle K D, Kandiyoti R. Vacuum pyrolysis of maceral concentrates in a wire-mesh reactor[J]. Fuel, 1993, **72**(11): 1459–1468.
- [79] Cheng S, Lai D G, Shi Z, et al. Suppressing secondary reactions of coal pyrolysis by reducing pressure and mounting internals in fixed-bed reactor[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, **25**(4): 507–515.
- [80] 常娜, 陈延信, 甘艳萍. 微负压系统中不同粒径煤粉热解半焦特性研究[J]. 煤炭转化, 2014, **37**(1): 65–68.
- Chang N, Chen Y X, Gan Y P. Characteristics study on semicoke from coal fast pyrolysis with different particle size under micro-negative pressure[J]. Coal Conversion, 2014, **37**(1): 65–68.
- [81] Arendt P, van Heek K H. Comparative investigations of coal pyrolysis under inert gas and H₂ at low and high heating rates and pressures up to 10 MPa[J]. Fuel, 1981, **60**(9): 779–787.
- [82] Xu W C, Matsuoka K, Akiho H, et al. High pressure hydropyrolysis of coals by using a continuous free-fall reactor[J]. Fuel, 2003, **82**(6): 677–685.
- [83] Bolton C, Snape C E, O'Brien R J, et al. Influence of carrier gas flow and heating rates in fixed bed hydropyrolysis of coal[J]. Fuel, 1987, **66**(10): 1413–1417.
- [84] Guell A J, Kandiyoti R. Development of a gas-sweep facility for the direct capture of pyrolysis tars in a variable heating rate high-pressure wire-mesh reactor[J]. Energy & Fuels, 1993, **7**(6): 943–952.

- [85] 管清亮, 毕大鹏, 玄伟伟, 等. 氢气压力对煤加氢反应影响的热重-气相色谱实验研究[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(8): 914-922.
- Guan Q L, Bi D P, Xuan W W, et al. Thermogravimetric-gas chromatographic study on effects of hydrogen pressure on coal hydrogenation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, **43**(8): 914-922.
- [86] 高松平, 王建飞, 赵建涛, 等. H_2 气氛下褐煤快速热解过程中 CH_4 逸出规律的分析[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(5): 537-545.
- Gao S P, Wang J F, Zhao J T, et al. Analysis of CH_4 evolution in fast pyrolysis of lignite under H_2 atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, **43**(5): 537-545.
- [87] Karcz A, Porada S. Formation of C_1 - C_3 hydrocarbons during pressure pyrolysis and hydrogasification in relation to structural changes in coal[J]. Fuel, 1995, **74**(6): 806-809.
- [88] Karcz A, Porada S. Kinetics of the formation of C_1 - C_3 hydrocarbons in pressure pyrolysis of coal[J]. Fuel Processing Technology, 1990, **26**(1): 1-13.
- [89] Hong B Q, Wang X J, Zhou Z J, et al. A comparison of the gas-product-release characteristics from coal pyrolysis and hydrogasification[J]. Energy Technology, 2013, **1**(8): 449-456.
- [90] Cypres R, Furfari S. Fixed-bed pyrolysis of coal under hydrogen pressure at low heating rates[J]. Fuel, 1981, **60**(9): 768-778.
- [91] 刘学智, 逢进. 甘肃天祝煤加压热解焦油组成与性质的研究[J]. 煤炭转化, 1994, **17**(1): 82-88.
- Liu X Z, Pang J. Study on the tar structure and nature of pressurized pyrolysis for Tianzhu coal in Gansu[J]. Coal Conversion, 1994, **17**(1): 82-88.
- [92] 金海华, 朱子彬, 马智华, 等. 煤快速热解获得液态烃和气态烃的研究(Ⅱ)热解温度和压力的考察[J]. 化工学报, 1992, **43**(6): 726-732.
- Jin H H, Zhu Z B, Ma Z H, et al. Flash pyrolysis of brown coal for obtaining liquid and gaseous hydrocarbons (Ⅱ): Flash hydrolysis conditions effect of temperature and pressure[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1992, **43**(6): 726-732.
- [93] 朱国荣, 胡东海, 曹国强, 等. 准东煤加氢热解反应特性研究[J]. 煤炭转化, 2025, **48**(6): 41-52.
- Zhu G R, Hu D H, Cao G Q, et al. Reaction characteristics of Zhundong coal during hydrolysis[J]. Coal Conversion, 2025, **48**(6): 41-52.
- [94] 郭二光, 王贵金, 陈佳奇, 等. 淖毛湖煤加氢热解产物特性及半焦气化反应性研究[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(4): 196-204.
- Guo E G, Wang G J, Chen J Q, et al. Products characteristics and char gasification reactivity of Naomaohu coal hydrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(4): 196-204.
- [95] Noor N S, Gaines A F, Abbott J M. Pyrolysis of Manvers coal in an atmosphere of deuterium[J]. Fuel, 1986, **65**(1): 67-74.
- [96] Miura K, Mae K, Nakagawa H, et al. Measurement of the amount of hydrogen transferred during flash hydrolysis of coal and solvent swollen coal for examining hydrogen transfer mechanism[J]. Journal of the Japan Institute of Energy, 1992, **71**(2): 107-115.
- [97] Sutrisna I P, Ishihara A, Qian W H, et al. Elucidation of hydrogen behavior in coal using a tritium tracer method: hydrogen transfer reaction of coal with tritiated gaseous hydrogen in a flow reactor[J]. Energy & Fuels, 2001, **15**(5): 1129-1138.
- [98] Yabe H, Kawamura T, Kozuru H, et al. Development of coal partial hydrolysis process[C]/Nippon Steel Technical Report, 2005 (92): 8-15.
- [99] 张君涛, 石润坤, 牛犇, 等. CH_4 气氛在煤中低温热解阶段对焦油产率和品质的影响[J]. 煤炭学报, 2021, **46**(1): 292-299.
- Zhang J T, Shi R K, Niu B, et al. Effect of CH_4 atmosphere on tar yield and quality in coal pyrolysis at low-medium pyrolysis temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2021, **46**(1): 292-299.
- [100] 靳立军, 李扬, 胡浩权. 甲烷活化与煤热解耦合过程提高焦油产率研究进展[J]. 化工学报, 2017, **68**(10): 3669-3677.
- Jin L J, Li Y, Hu H Q. Research progress of integrated methane activation with coal pyrolysis for improving coal tar yield[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(10): 3669-3677.
- [101] 靳立军, 刘铮铮, 李扬, 等. 耦合富氢小分子催化活化的煤热解提高焦油产率策略与实践[J]. 化工进展, 2024, **43**(7): 3613-3619.
- Jin L J, Liu Z Z, Li Y, et al. Strategy and its application to improve tar yield by coupling catalytic activation of H-rich small molecule with coal pyrolysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(7): 3613-3619.
- [102] 刘全润. 煤的热解转化和脱硫研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- Liu Q R. Coal conversion and desulfurization during pyrolysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
- [103] 廖洪强, 李保庆, 张碧江, 等. 煤-焦炉气共热解特性研究(Ⅳ)甲烷和一氧化碳对热解的影响[J]. 燃料化学学报, 1998, **26**(1): 13-17.
- Liao H Q, Li B Q, Zhang B J, et al. Copyrolysis of coal with coke-oven gas (Ⅳ): Influence of CH_4 and CO on pyrolysis yields[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998, **26**(1): 13-17.
- [104] 廖洪强, 孙成功, 李保庆, 等. 煤-焦炉气共热解特性研究(Ⅲ)热解焦油分析[J]. 燃料化学学报, 1998 (1): 7-12.
- Liao H Q, Sun C G, Li B Q. Copyrolysis of coal with coke-oven gas (Ⅲ): Analysis of tar[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998 (1): 7-12.
- [105] 郭二光. 淖毛湖煤加氢热解产物特性及半焦气化反应性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2023.
- Guo E G. Product characteristics and char gasification reactivity of Naomaohu coal hydrolysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2023.
- [106] Sharma D K, Sulimma A, van Heek K H. Hydrolysis of coal in the presence of steam[J]. Fuel, 1986, **65**(11): 1571-1574.
- [107] 张永, 曲旋, 张荣, 等. 反应气氛对碳酸钾催化煤加压热解特性的影响[J]. 煤炭转化, 2018, **41**(1): 19-26.
- Zhang Y, Qu X, Zhang R, et al. Effects of atmospheres on K_2CO_3 catalytic pressurized pyrolysis of coal[J]. Coal Conversion, 2018, **41**(1): 19-26.
- [108] 黄勇, 刘丹, 刘巧霞, 等. 西湾煤焦在加压条件下的气化反应特性研究[J]. 煤炭转化, 2024, **47**(6): 46-56.
- Huang Y, Liu D, Liu Q X, et al. Study on pressurized gasification reaction characteristics of Xiwan coal char[J]. Coal Conversion, 2024, **47**(6): 46-56.
- [109] Gao S P, Zhai L R, Qin Y H, et al. Investigation into the cleavage of chemical bonds induced by CO_2 and its mechanism during the pressurized pyrolysis of coal[J]. Energy & Fuels, 2018, **32**(3): 3243-3253.
- [110] Liu Q X, He L, Huang Y, et al. Pyrolysis characteristics of low-rank coal in pressurized fluidized bed under different atmospheres

- [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, **191**: 107218.
- [111] 王宁波, 黄勇, 刘巧霞, 等. 热解条件对西湾煤流化床加压热解的影响[J]. 煤炭转化, 2021, **44**(6): 34–43.
Wang N B, Huang Y, Liu Q X, et al. Effects of pyrolysis conditions on pressurized pyrolysis of Xiwan coal in fluidized bed[J]. Coal Conversion, 2021, **44**(6): 34–43.
- [112] 高松平, 王建飞, 赵建涛, 等. CO 气氛下褐煤加压快速热解过程中 CH₄ 的逸出规律[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(6): 641–649.
Gao S P, Wang J F, Zhao J T, et al. CH₄ release character from pressurized fast pyrolysis of lignite in CO atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, **42**(6): 641–649.
- [113] Fidalgo B, van Niekerk D, 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**: 90–96.
- [114] Braekman-Danheux C, Cypres R, Fontana A, et al. Coal hydromethanolysis with coke-oven gas: 2. Influence of the coke-oven gas components on pyrolysis yields[J]. Fuel, 1995, **74**(1): 17–19.
- [115] 廖洪强, 孙成功, 李保庆, 等. 富氢气氛下煤热解特性的研究[J]. 燃料化学学报, 1998, **26**(2): 114–118.
Liao H Q, Sun C G, Li B Q. Coal pyrolysis under hydrogen-rich gases[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998, **26**(2): 114–118.
- [116] 廖洪强, 李保庆, 张碧江. 煤-焦炉气共热解脱硫脱氮的研究[J]. 环境化学, 1998, **17**(4): 332–338.
Liao H Q, Li B Q, Zhang B J. Desulfurization and denitrogenation in co-pyrolysis of coal with coke-oven gas[J]. Environmental Chemistry, 1998, **17**(4): 332–338.
- [117] Ariunaa A, Li B Q, Li W, et al. Coal pyrolysis under synthesis gas, hydrogen and nitrogen[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(1): 1–4.
- [118] Zhou Q, Hu H Q, Liu Q R, et al. Effect of atmosphere on evolution of sulfur-containing gases during coal pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2005, **19**(3): 892–897.
- [119] Tang L H, Zhu Z B, Gu H X, et al. The effect of coal rank on flash hydro-pyrolysis of Chinese coal[J]. Fuel Processing Technology, 1999, **60**(3): 195–202.
- [120] Tahmasebi A, Maliutina K, Matamba T, et al. Pressurized entrained-flow pyrolysis of lignite for enhanced production of hydrogen-rich gas and chemical raw materials[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, **145**: 104741.
- [121] Megaritis A, Zhuo Y, Messenböck R, et al. Pyrolysis and gasification in a bench-scale high-pressure fluidized-bed reactor[J]. Energy & Fuels, 1998, **12**(1): 144–151.
- [122] Patissot F, Lebas E, Hanrot F, et al. Coal pyrolysis in a rotary kiln (Part II): Overall model of the furnace[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, **31**(2): 391–402.
- [123] 杨远平, 黄云, 宋民航, 等. 回转窑低阶煤热解提质工艺及应用技术研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2025, **45**(6): 2251–2264.
Yang Y P, Huang Y, Song M H, et al. Research progress on upgrading technologies and applications of low-rank coal pyrolysis in a rotary kiln[J]. Proceedings of the CSEE, 2025, **45**(6): 2251–2264.