

以模型化合物吡啶研究煤中氮转化成 HCN 和 NH₃ 的机理

乔晋红¹, 赵 炜²

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要:以吡啶作为煤的含氮模型化合物,在石英管常压平推流反应器中进行了 600~1 300 范围内的热分解和水蒸气汽化实验,使用气相色谱-质谱联用仪对反应中的液体产物进行了分析和表征。探讨了煤中氮转化为 HCN 和 NH₃ 的机理,在吡啶热解与水蒸气汽化的液体产物中发现了 2,4-戊二烯腈,并在汽化产物中检出了 2-甲氧基吡啶。结果表明:HCN 来源于吡啶环的热裂解,NH₃ 则来源于氰基的水解。

关键词:煤;吡啶;HCN;NH₃;气相色谱-质谱(GC/MS);机理

中图分类号:O657.63;TQ534.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2005)03-138-04

Formation Mechanism of HCN and NH₃ during Coal Pyrolysis and Gasification from Fuel-N Using Model Compounds Pyridine

QIAO Jin-hong¹, ZHAO Wei²

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Pyridine was used as a model compound to study on the formation mechanism of HCN and NH₃ from coal-N. Some experiments were carried out in a tubular quartz reactor at the temperature of 600-1 300 , and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was used to measure the liquid products from experiments. Some useful results and conclusions were acquired as following: 2,4-pentadienenitrile could be detected in the samples of pyridine experiments; and the 2-methoxy-pyridine can be detected in the sample of pyridine gasification. All of the results seemly reveal that HCN comes from the thermal cracking of pyridine and NH₃ is the product of the hydrolyzation of nitrile.

Key words: coal; pyridine; HCN; NH₃; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); mechanism

煤炭是我国的主要能源之一,2003 年的煤炭消耗量达 14 亿吨,占一次能源消耗的 67% 以上^[1]。随着我国经济结构的调整,预计到 2050 年煤炭消耗量占一次能源消耗总量的比例将有

所下降,但煤炭需求的绝对总量仍将达到 30~40 亿吨^[2],是目前煤炭消耗量的 2 倍以上。煤炭的消耗给我国带来了巨大的环境问题。

煤中的氮在煤燃烧和汽化过程中与空气中

收稿日期:2005-04-04;修回日期:2005-05-26

基金项目:国家重点基础研究发展规划(G1999022101);国家自然科学基金项目(20276046);太原理工大学 2003 年青年科学基金项目

作者简介:乔晋红(1977~),女(汉族),山西省清徐县人,硕士,化学工程专业。E-mail:qjhr-q@163.com

的氧形成 NO、NO₂ 和 N₂O 等多种氮氧化物^[3,4]。这些氮氧化物会污染环境并对人体产生危害,为了减少氮氧化物的排放,必须首先了解这些氮氧化物的前驱物(如 NH₃ 和 HCN)的形成机理及其规律。但至今为止,煤中氮在热解、汽化过程中转化为 NO_x 前驱物的机理研究尚不完善,尤其是对于 NH₃ 的生成机理仍不明确。煤中的氮含量一般在 0.5%~2%^[5,6],并且经 XPS(X 射线光电子能谱)研究发现其主要以吡咯氮和吡啶氮的形式存在^[7-9]。本工作拟用简单含氮模型化合物吡啶的热解与水蒸气汽化来研究煤中氮转化为 HCN 和 NH₃ 的机理^[10,11],探讨燃煤过程中氮的转化规律,力求通过实验研究探寻一条煤转化过程中控制和抑制 NO_x 的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP6890/5973 气相色谱-质谱联用仪:美国惠普(Hewlett-Packard)公司产品;吡啶:分析纯;去离子水;以甲醇和三氯甲烷比为 1:3(体积比)的混合溶液吸收液体产物。

1.2 反应装置

实验装置的构成示于图 1。反应管 9 为内径 10 mm、管长 700 mm 的石英管,属于平推流反应器;Gilson model 303 型微量泵 4 的量程范围为 0.01~0.99 mL/h,SY-02A 型双柱塞微量泵 5 的最小控制流量为 0.1 mL/h;D07 系列质量流量控制器的量程范围为 0~200 mL/min;反应炉 9 为 DL-1 型双管定硫仪。

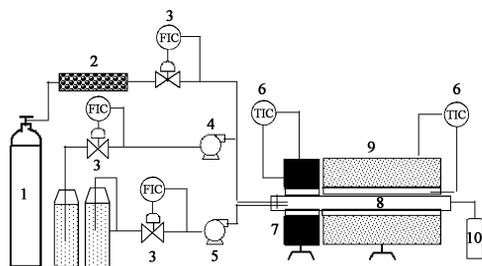


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

1—载气瓶(Carrier gas cylinder); 2—过滤器(Filter); 3—流量控制器(Flow indicating controller); 4—微量泵(Syringe pump); 5—柱塞泵(Pillar plug pump); 6—温度控制器(Temperature indicating controller); 7—预热炉(Preheating oven); 8—石英管反应器(Quartz reactor); 9—反应炉(Heat oven); 10—鼓泡器(Bubbler)

1.3 热解实验

加热反应器,待温度升到预定值时,用微量泵将模型化合物注入预热炉中进行汽化,在一定流速的惰性载气带动下进入反应器中进行充分反应,用有机溶剂吸收尾气中的有机物,然后用气相色谱-质谱(GC/MS)进行定性分析。

1.4 水蒸气汽化实验

加热反应管至预定温度,加热预热炉至 200 左右。将一次蒸馏水按实验要求用柱塞泵以给定速率注入预热炉中进行汽化,待出气管中有稳定的水蒸气产生后,用微量泵将模型化合物以液态形式注入预热炉中进行汽化,在惰性载气的带动下进入反应器,尾气进行与热解实验相同的吸收和处理分析。

1.5 GC/MS 条件

1.5.1 色谱条件 色谱柱:HP19091-S433;汽化温度为 250 ;柱流量 1.0 mL/min;升温程序:起始温度 100 ,保持 1 min,以速度 15 /min 升至 250 ,保持 5 min;载气为氦气;柱前压 60 kPa;进样量 1.0 μL;分流进样,分流比为 50:1;溶剂延迟 15 min。

1.5.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;离子源温度 185 ;真空度 1.33 × 10⁻³ Pa;质量扫描范围 *m/z* 20~500;分辨率 5 000。

2 结果与讨论

吡啶热解所得液体产物的分离度良好。在对各组分质谱经过计算机谱库(HPG1033A)检索及资料分析,对检出的部分化合物进行了定性分析,从产物结构分析获得吡啶转化的一些反应过程的信息,结果列于表 1。

在吡啶热解的液体产物中检出 2,4-戊二烯腈和 3-甲基吡咯。另外,在吡啶的热分解产物中还可以检出甲基吡啶,乙烯基吡啶和吡啶基腈等化合物,这些化合物的出现,可能是 2,4-戊二烯腈热分解产生小分子的烃基自由基与吡啶分子结合产生的。分解产物的分析结果显示,吡啶在高温下首先断裂开环生成含腈基的开链化合物,然后进一步分解可以生成 HCN,这一过程导致吡啶类化合物热分解生成 HCN 的来源。

对吡啶在水蒸气汽化条件下液体产物按相同的色谱条件进行分析,表 2 中列出了检索而得的主要化合物定性鉴定结果。

与表 1 的结果相比,吡啶在水蒸气汽化条件

下液体产物中存在着与热解结果相似的小分子化合物。在汽化产物中也可以检出 2,4-戊二烯腈,显示汽化实验过程中也存在着吡啶的开环过

程。这一过程被认为是吡啶类化合物热分解生成 HCN 的来源。

表 1 吡啶热解实验液体样品的 GC/MS 检出物

Table 1 Analysis results of pyridine pyrolysis liquid sample by GC/MS

序号 No.	保留时间 t_R / min	化合物 Compound	相似度 Similarity/ %
1	3.459	吡啶 pyridine	91
2	6.560	2,4-戊二烯腈 2,4-pentadienenitrile	96
3	7.137	2-甲基吡啶 2-methyl-pyridine	96
4	7.811	3-甲基吡咯 3-methyl-1H-pyrrole	93
5	8.126	乙苯 ethylbenzene	90
6	8.143	2-乙基吡啶 2-ethyl-pyridine	83
7	8.274	3-甲基吡啶 3-methyl-pyridin	93
8	8.530	苯甲腈 benzonitrile	90
9	9.046	3-氨基吡啶 3-aminopyrazole	62
10	10.183	2-乙炔基吡啶 2-ethynyl-pyridine	93
11	10.537	萘 naphthalene	94
12	10.617	甘菊环 azulene	95
13	11.892	2-氰基吡啶 2-pyridinecarbonitrile	96
14	14.072	异喹啉 isoquinoline	96
15	14.091	喹啉 quinoline	94
16	14.471	并噻吩 bithenylene	93
17	15.509	茕 acenaphthylene	93
18	16.130	2,3-联吡啶 2,3-dipyridyl	90
19	23.173	4-亚苯基吡啶 4-phenyl-pyridine	90

表 2 吡啶汽化液体样品的 GC/MS 检出物

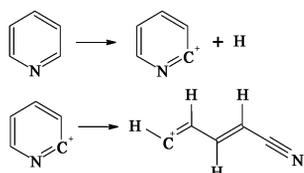
Table 2 Identified components of pyridine gasification liquid sample by GC/MS

序号 No.	保留时间 t_R / min	化合物 Compound	相似度 Similarity/ %
1	3.459	吡啶 pyridine	91
2	5.363	2,4-戊二烯腈 2,4-pentadienenitrile	96
3	6.297	2-甲基吡啶 2-methyl-pyridine	97
4	7.992	3-氨基吡咯 3-aminopyrazole	53
5	9.201	2-甲氧基吡啶 2-methoxy-pyridine	97
6	11.381	N-甲基吡唑 1-methyl-1H-pyrazole	81
7	12.284	苯甲腈 benzonitrile	87
8	12.509	并噻吩 bithenylene	93
9	12.990	2-吡啶基腈 2-pyridinecarbonitrile	95
10	14.507	2-乙炔基吡啶 2-ethynyl-pyridine	90
11	16.644	4-氰基吡啶 4-pyridinecarbonitrile	95
12	18.430	茕 indene	97
13	18.051	3-氰基吡啶 3-Pyridinecarbonitrile	93
14	19.463	4-甲基苯甲腈 4-methyl-benzonitrile	91
15	21.348	吲哚 indole	95
16	21.483	1,5-萘啶 1,5-naphthyridene	90
17	22.411	联苯撑 biphenylene	87
18	22.620	苯 benzene	93
19	22.896	萘甲腈 1-naphthalenecarbonitrile	93
20	23.203	1-氰基异喹啉 1-isoquinolinecarbonitrile	87

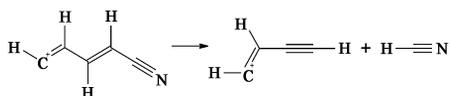
实验结果显示,热解和汽化存在着明显的区别。在汽化实验中可以检出甲氧基吡啶,这一化合物的出现暗示水蒸气可以直接和吡啶环作用,这一过程是否与吡啶类化合物在水蒸气汽化条件下生成大量的 NH₃ 有关,还需要进一步深入研究。

3 结 论

模型化合物热分解与水蒸气汽化液体产物的分析结果给出了其转化过程中生成 HCN 和 NH₃ 的可能过程。对于吡啶而言,其热分解产物中可以检出 2,4-戊二烯腈,说明吡啶受热发生开环;过程可能如下式所示:

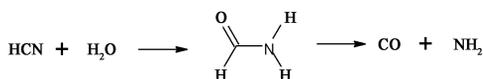


吡啶分子首先受热失去一个氢原子,使芳香环体系的稳定性受到破坏,进而在 C-N 键之间断裂生成开链的氰基化合物。这一反应步骤是吡啶热解转化生成 HCN 的起始步骤,显然 2,4-戊二烯腈的进一步分解可以转化生成 HCN:



在水蒸气汽化条件下的液体产物中同样存在 2,4-戊二烯腈,说明在水蒸气的作用下,吡啶开环分解生成 HCN 的过程与吡啶的热分解过程类似。

对液体产物的分析没有找到明显的证据证明 NH₃ 来源于吡啶的开环断裂过程。NH₃ 的生成更象是 HCN 与水蒸气作用的结果。即热分解过程中生成的 HCN 被水蒸气水解生成甲酰胺,甲酰胺受热分解成 CO 和 NH₃:



吡啶在水蒸气作用下热分解产物中存在甲氧基吡啶类化合物,该化合物的出现说明可能存在着含氧官能团与吡啶环直接结合的可能性,显然在吡啶环上结合一个类似甲氧基的强供电子基团将破坏芳香环的稳定性,使芳香环易于断键开环,从而可能增大热分解转化生成 HCN 和 NH₃ 的量。

参考文献:

- [1] 徐旭常,陈昌和,祈海鹰,等. 我国燃煤污染控制技术对策的研究[J]. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2003, 16(1): 8~15.
- [2] 周风起. 中国中长期能源战略[M]. 北京: 中国计划出版社, 1999. 34~55.
- [3] 徐秀峰,顾永达,陈颂英. 煤燃烧 SO₂, NO 的逸出规律研究[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(4): 356~361.
- [4] Emi Ikeda, John C, Macke. Thermal Decomposition of Two Coal Model Compounds-Pyridine and 2-Picoline[J]. J Anal Appl Pyrol, 1995, 34(4): 47~63.
- [5] 钟蕴英,关梦媛,崔开仁,等. 煤化学[M]. 江苏: 中国矿业大学出版社, 1989. 63~97.
- [6] 陈文敏. 我国煤中氮的分布规律及其计算[J]. 煤炭科学技术, 1988, 17(4): 20~26.
- [7] 北京石油学院人造石油教研室燃料化学小组编. 煤和油母页岩的化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1959. 77~78.
- [8] 朱宏斌,倪燕慧,唐黎华,等. 烟煤快速加氢热解的研究. 煤和半焦中氮化学形态剖析[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(2): 124~128.
- [9] 刘艳华,车得福,李荫堂,等. X射线光电子能谱测定铜川煤及其焦中氮的形态[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(7): 661~665.
- [10] 赵 炜,常丽萍,冯志华,等. 煤热解过程中生成氮化物的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(5): 408~412.
- [11] 赵 炜,冯 杰,常丽萍,等. 煤气化过程中生成氮化物的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(6): 519~522.
- [12] 范元中,孔福生,吴增彦. 废气净化装置排气中有机污染物的气相色谱/质谱分析[J]. 云南环境科学, 1996, 15(3): 58~60.