

# 煤直接液化残渣热解气体析出规律研究

常松 初茉 曹文瀚 汪博

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

**摘要:**为实现煤直接液化残渣的清洁、高效利用,利用管式炉进行液化残渣的热解实验,研究了残渣热解气体析出产率、速率及气体组成随温度的变化规律。结果表明:400℃前,气体析出量较少,全程共析出气体143.6 L,残渣热解气平均产率为0.2393 L/g,析出速率呈“两段式”分布,500~550℃和700~750℃出现两个极值,分别为1.86、1.89 L/min。气体组成中H<sub>2</sub>含量较高,450~900℃平均体积分数高达65%,分别在500℃出现极大值66.4%和800℃出现最大值70.2%;H<sub>2</sub>析出特点与气体产率相似,呈“两段式”分布。CH<sub>4</sub>在600℃出现最高值23.8%,C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>在500℃出现最高值7.7%,CO在900℃出现极大值9.0%,CO<sub>2</sub>在残渣热解气中含量较少,分别在500℃出现极大值1.15%和800℃出现极大值1.24%。

**关键词:**液化残渣;热解;产气规律;气体组成;固定床;管式炉

**中图分类号:**TD849;TQ533 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2014)02-0084-03

## Precipitated rule of gas from direct liquefaction residue pyrolysis

CHANG Song, CHU Mo, CAO Wenhan, WANG Bo

(China University of Mining and Technology (Beijing), School of Chemical and Environmental Engineering Beijing 100083, China)

**Abstract:** To achieve clean and effective use of direct liquefaction residue, conduct the pyrolysis experiment on fixed-bed tubular furnace. Investigate gas yield, precipitation rate and the change rule with temperature. The results show that, when the temperature is below 400℃, the average yield of gas is 0.2393 L/g, the total gas yield are 143.6 L. The precipitation rate shows a "two section" peculiarity, there are two extreme value at the temperature range of 500℃ to 550℃ and 700℃ to 750℃, which is 1.86 L/min and 1.89 L/min respectively. When the temperature is below 450℃, the H<sub>2</sub> in gas is little, while its average content reach up to 65 percent between 450℃ and 900℃. The extreme value is 66.4 percent at 500℃ and the maximum value is 70.2 percent at 800℃. Its precipitation rate is similar to the average yield of gas. The maximum value of CH<sub>4</sub> appears at 600℃, which is 23.8 percent and the maximum value of C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> appears at 500℃, which is 7.7 percent. There is a little CO under 750℃, the maximum value of CO appears at 900℃, which is 9.0 percent. There is a little CO<sub>2</sub> in the gas, there are two extreme value at 500℃ and 800℃, which is 1.15 percent and 1.24 percent respectively.

**Key words:** liquefaction residue; pyrolysis; precipitation rate; gas composition; fixed-bed; pyrolysis; tubular furnace

## 0 引 言

中国石油资源紧缺,煤炭资源丰富,煤直接液化制油是解决中国能源格局的有利途径。目前,中国神华集团已成功实现了煤制油的工业化生产<sup>[1]</sup>。煤在催化剂、一定温度和压力条件下,加氢液化可制得油产品<sup>[2]</sup>,也会得到占液化用煤30%左右的液化

残渣。这种残渣是一种高炭、高灰和高硫物质,含40%~50%固体物质,30%重质油,其余为沥青烯和前沥青烯<sup>[3-4]</sup>。

煤直接液化过程会不可避免地产生液化残渣<sup>[5]</sup>。煤直接液化残渣具有很高的利用价值,无论从经济角度还是环保角度出发,都需对其进行清洁、高效、合理利用。目前已开发的残渣利用方法有直

收稿日期:2013-12-11;责任编辑:宫在芹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.022

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1261101)

作者简介:常松(1988—),男,辽宁抚顺人,在读硕士,研究方向为煤炭转化。E-mail: changsong323@126.com

引用格式:常松,初茉,曹文瀚,等.煤直接液化残渣热解气体析出规律研究[J].洁净煤技术,2014,20(2):84-86.

CHANG Song, CHU Mo, CAO Wenhan, et al. Precipitated rule of gas from direct liquefaction residue pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 84-86.

接燃烧、干馏、气化等<sup>[6-7]</sup>。已有大量科研工作者对液化残渣进行研究,主要考察了残渣自身性质、热解成焦性及焦油性质,对残渣热解气体析出规律的研究尚少。笔者通过固定床管式炉对残渣进行热解实验,研究其气体析出规律。

## 1 实验条件

### 1.1 实验原料

采用神华煤直接液化残渣为实验原料。表1为液化残渣工业分析和元素分析。

表1 液化残渣工业分析和元素分析

工业分析/%				元素分析/%					H/C
$M_{ad}$	$A_d$	$V_d$	$FC_{daf}$	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(O_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	
0	18.48	33.88	47.64	89.19	4.83	1.07	1.86	2.95	0.62

### 1.2 实验装置

固定床管式炉实验装置如图1所示。实验采用液化残渣粒度为6~13 mm,进料量为600 g,升温速率为5 °C/min,热解温度为400~900 °C。热解升温前,通入N<sub>2</sub>排出管式炉内空气。

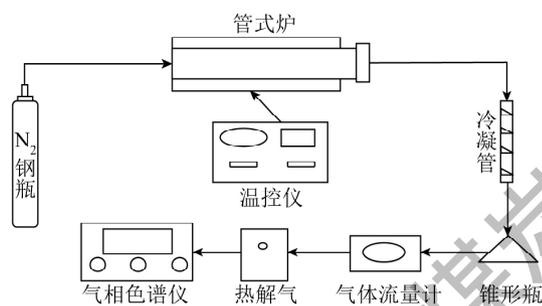


图1 固定床管式炉热解及色谱分析示意

### 1.3 实验方法

煤气产率为单位质量残渣的产气量,即从开始升温到实验结束得到的总产气量除以热解用残渣总质量。析出速率为400~900 °C内,从400 °C开始,每隔50 °C的热解温度区间内每分钟平均产气量。

采用SP2100-A气相色谱仪对气体组成进行分析。由TCD热导填充柱检测CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>含量。由FID氢火焰毛细柱检测CH<sub>4</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、正C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、异C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)含量。从400~900 °C,每隔50 °C集取一个热解气样本进行色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液化残渣热解气产率及析出速率

热解累计产气量随温度变化如图2所示,各温度区间产气速率如图3所示。

由图2可知,400 °C前,气体析出量较少,从开始升温至400 °C,共析出气体8.8 L;从400~900 °C,产气量为134.8 L;全程共析出气体143.6 L,则600 g残渣热解的平均煤气产率为0.2393 L/g。

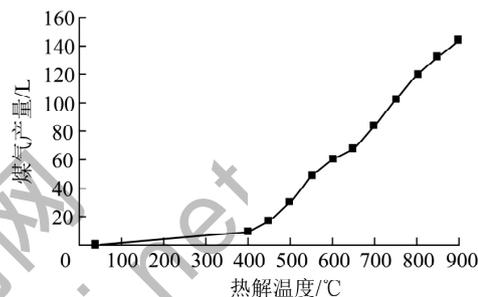


图2 热解累计产气量随温度变化

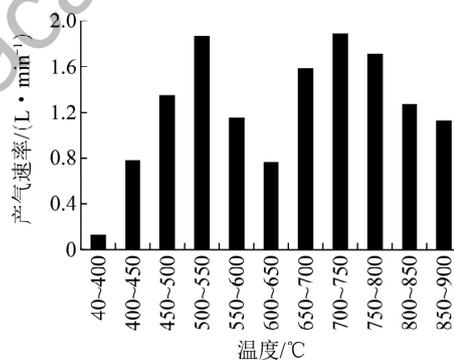


图3 各温度区间产气速率

由图3可知,残渣热解的气体析出呈“两段式”分布。500~550 °C和700~750 °C为两个产气高峰期,其产气速率分别为1.86和1.89 L/min。

### 2.2 液化残渣热解气组成

液化残渣热解气组成随温度变化如图4所示。由图4a)可知,液化残渣热解气中CH<sub>4</sub>和C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>体积分数随温度升高都呈先增加后减少的趋势。一般认为,CH<sub>4</sub>来自煤结构中脂肪—CH侧链的断裂,温度为600 °C时,CH<sub>4</sub>体积分数最高为23.8%;而C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>来自煤大分子结构的裂解过程<sup>[8-9]</sup>,温度为500 °C时,C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>体积分数最高为7.7%。500~600 °C时煤结构裂解速率最大<sup>[10]</sup>。可见,残渣中仍有类似煤的结构存在,且仍含有较丰富的脂肪—CH侧链。

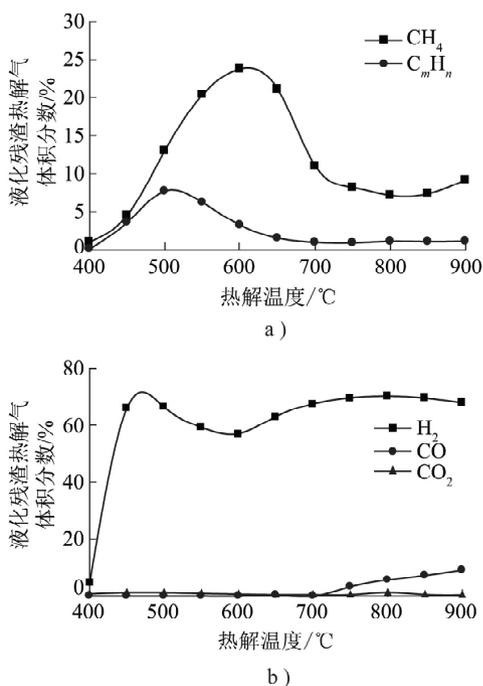


图4 液化残渣热解气组成随温度变化

由图4b)可知450℃前, $\text{H}_2$ 体积分数不高,450℃时, $\text{H}_2$ 体积分数突增至65.9%,此时 $\text{H}_2$ 主要来自氢化芳香结构的缩聚脱氢反应<sup>[11]</sup>;500℃出现极大值66.4%,500~600℃, $\text{H}_2$ 体积分数随温度的升高而减少,600℃出现极低值57.1%;600~800℃, $\text{H}_2$ 体积分数随温度的升高而增加,800℃出现最大值为70.2%,此时 $\text{H}_2$ 来源于芳香结构的进一步缩聚反应。 $\text{H}_2$ 的析出特点与气体产率相似,呈“两段式”分布。残渣热解气中含有较多 $\text{H}_2$ ,说明液化残渣中含有较丰富的芳香族结构。

整个热解过程中, $\text{CO}_2$ 含量都不高,在500、800℃出现两个极值,分别为1.15%和1.24%,500℃的 $\text{CO}_2$ 来源于残渣中残留的褐煤热解,而碳酸盐类矿物质在800℃开始分解<sup>[12-13]</sup>,因此可认为800℃内 $\text{CO}_2$ 释出速率略有回升,主要是由于残渣中碳酸盐分解导致。 $\text{CO}$ 在750℃前含量很少,最高值不超过0.1%,750℃后, $\text{CO}$ 含量随温度升高而增加,900℃达到极大值9.0%。一般认为, $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 来自煤结构中各种含氧官能团的脱落<sup>[14]</sup>,煤直接液化时,经历了450℃液化温度后, $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 已大量脱除<sup>[15]</sup>。因此残渣热解气中, $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 含量都较少,750℃后 $\text{CO}$ 含量增加可能是由于残渣中碳酸盐类矿物质开始分解,产生了 $\text{CO}_2$ ,同时又被C还原生成 $\text{CO}$ 。

### 3 结 语

目前,对于液化残渣的研究多限于实验性研究,

鲜有工业化研究。鉴于液化残渣高黏结性的特点,对其进行工业化加工难度较大,但残渣具有很高的应用价值,合理的工业化加工处理对促进经济和保护环境具有重要意义。煤直接液化残渣热解气中 $\text{H}_2$ 含量较高,为宝贵的化工原料及氢源,通过合理方法提取高纯度 $\text{H}_2$ ,可用于煤直接液化加氢、汽车电池燃料及航空燃料等重要领域,有效提高煤炭直接液化产业的附加值。残渣热解气中 $\text{H}_2$ 含量虽高,但残渣热解焦产物黏结性较强,中低温热解出焦困难,且油产品组成以重质油为主,冷凝系统易堵塞,这些都是后续研究中亟需解决的问题。

### 参考文献:

- [1] 张玉卓. 神华集团大型煤炭直接液化项目的进展[J]. 中国煤炭, 2002, 28(5): 8-9.
- [2] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003.
- [3] 崔洪, 杨建丽, 刘振宇, 等. 煤直接液化残渣的性质与气化制氢[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 15-20.
- [4] 崔洪, 杨建丽, 刘振宇. 煤液化残渣基本性质及气化活性的考察研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(S1): 15-19.
- [5] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 301-304.
- [6] Li Jun, Yang Jianli, Liu Zhenyu. Hydro-treatment of a direct coal liquefaction residue and its components[J]. Catalysis Today, 2008, 130(2/4): 389-394.
- [7] Li Jun, Yang Jianli, Liu Zhenyu. Hydrogenation of heavy liquids from a direct coal liquefaction residue for improved oil yield[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(4): 490-495.
- [8] Simell P A, Lepplähti J K, Bredenberg J B. Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials[J]. Fuel, 1992, 71(2): 211-218.
- [9] Calkins W H, Tyler R J. Coal flash pyrolysis: 2. Polymethylene compounds in low temperature flash pyrolysis Tars[J]. Fuel, 1984, 63(8): 1119-1124.
- [10] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [11] Peter R Solomon, David G Hamblen, Robert M Carangelo, et al. Models of tar formation during coal devolatilization[J]. Combustion and Flame, 1988, 71(2): 137-146.
- [12] 朱学栋, 朱子彬, 唐黎华, 等. 煤的热解研究 I: 气氛和温度对热解的影响[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(1): 37-41.
- [13] 朱学栋, 朱子彬, 唐黎华, 等. 煤的热解研究 II: 煤化程度对氢气气氛下热解的影响[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(3): 262-266.
- [14] 戴中蜀, 郑昀辉. 低煤化度煤经低温热解后各基团变化的研究[J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 54-58.
- [15] 范芸珠. 煤直接液化残渣性质及应用的探索性与研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011: 5-10.