

提高煤热解过程中 BTX 收率的方法

陈静升¹, 郑化安¹, 马晓迅², 张生军¹, 李学强¹, 苗青¹

(1. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 国家能源煤炭分质清洁转化重点实验室 陕西 西安 710065;

2. 西北大学 化工学院 陕西 西安 710069)

摘要: 煤热解及由煤热解联产高附加值化学品 BTX(苯、甲苯和二甲苯)是实现煤炭高效清洁转化利用的重要方式之一。围绕如何提高煤热解过程中 BTX 收率的核心问题,论述了热解气氛、煤热解催化剂、溶剂预处理技术以及反应器类型等对热解产物分布的影响,认为欲提高热解产物中 BTX 等轻质芳烃的收率,必须从热解工艺和催化剂两方面进行重点突破,同时结合其他次要因素以实现操作条件最优化,提高煤热解产物中 BTX 等轻质芳烃的收率。

关键词: 煤; 热解; BTX 收率; 芳烃

中图分类号: TD849; TQ536

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2014)02-0090-04

Improvement methods of BTX yield during coal pyrolysis

CHEN Jingsheng¹, ZHENG Huaan¹, MA Xiaoxun², ZHANG Shengjun¹, LI Xueqiang¹, MIAO Qing¹

(1. Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., State Energy Key Laboratory of Clear Coal Grading Conversion, Xi'an 710065, China;

2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The technology of coal pyrolysis and conversion of high value-added aromatic chemicals is one of the important ways of coal efficient and clean utilization. To obtain high yield aromatic compounds and tar from coal pyrolysis process with high yield analyse the influencing factors including pyrolysis atmosphere, catalyst, solvent pretreatment technology as well as reactor type on pyrolysis product distribution. The results show that the development of pyrolysis technology and catalyst help to improve the BTX yield, meanwhile some secondary causes also should be paid attention.

Key words: coal; pyrolysis; BTX yield; phenolic compounds

0 引言

中国能源资源的基本特点是“富煤、贫油、少气”,以煤为主的能源结构是中国经济发展的重要基础和特色。2012 年中国原煤生产总量达 36.5 亿 t, 同比 2011 年增长 3.7%, 并随着经济的快速发展, 煤耗量也将逐年增长^[1]。目前中国每年煤炭开采量的 90% 左右用于发电、工业锅炉和民用煤, 多为直接燃烧^[2], 未充分利用煤分子结构中含氢的潜在优势及丰富的芳香结构, 利用效率低、环境污染严重。而由煤的化学结构可知, 煤中大部分碳以芳香族结构形式存在, 可以转化为多种形式的化合物, 以

煤为原料制取高附加值芳烃化合物的工艺路线具有显著优越性^[3]。因此, 从煤的自身结构出发, 通过煤热解来制备诸如 BTX、PCX 等高附加值化学品, 是实现煤炭清洁高效利用的有效途径之一。

BTX 是现代化工生产中重要的中间产品和基本有机化工原料, 广泛应用于合成树脂、塑料、合成纤维、橡胶、洗涤剂、染料、农药、医药和炸药等领域, 具有广泛的工业价值。然而, 传统的炼焦工业中 BTX 收率较低, 无法满足社会发展的需求。因此, 开发高效经济的技术路线来提高煤热解产物中 BTX 收率是中国社会经济快速发展的需求, 具有显著的经济效益和社会效益。结合国内外相关研究进

收稿日期: 2014-01-24; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.024

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2013KTZB01-04-02)

作者简介: 陈静升(1985—), 男, 云南大理人, 助理工程师, 主要从事煤化工技术领域的研发工作。E-mail: chenjs123@sina.com。通讯作者: 张生军, E-mail: zhangsj@sxcccti.com

引用格式: 陈静升, 郑化安, 马晓迅, 等. 提高煤热解过程中 BTX 收率的方法[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 90-93.

CHEN Jingsheng, ZHENG Huaan, MA Xiaoxun, et al. Improvement methods of BTX yield during coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 90-93.

展,分析了热解气氛、煤热解催化剂、煤的溶剂预处理技术以及反应器类型等因素对热解产物分布的影响,并对目前通过煤热解制备 BTX 等轻质芳烃化合物的工艺方法进行总结,以期对煤热解制备高附加值化学品 BTX 技术路线的开发提供指导。

1 煤热解气氛

鉴于煤的化学结构及碳多氢少的分子组成特点,煤热解过程中氢主要以化合水及高度稳定的轻质脂肪烃形式逸出,由于煤中内在氢的无效作用,进一步提高了煤中碳氢比,造成大量碳原子无法与氢结合,即使在最佳条件下热解,也会生成大量重质焦油和残余半焦,不利于 BTX 等轻质芳烃化合物的生成^[4]。加氢热解技术针对上述问题在煤热解过程中从外部引入氢,从而提高热解产物中轻质芳烃化合物的产率,其作用机理是^[5]:从外部引入的氢可以与煤热解过程中产生的大量自由基结合生成轻质的热解产物,同时还可以抑制自由基之间的相互聚合、复合等不利反应,从而提高热解产物中焦油产率和 BTX 等轻质芳烃的收率。Takarada 等^[6]研究表明,热解气氛能够影响热解产物的分布,较惰性气氛 He 而言,在 H₂ 气氛下 BTX 的收率能够增加 4 倍以上。李保庆^[7]在宁夏灵武煤加氢热解的研究中,对不同热解气氛下(H₂和 He)热解进行了对比研究。结果表明,与惰性气氛下热解相比,温度 837 K 和压力 3 MPa 下的加氢热解焦油收率提高 2 倍,焦油中苯、甲苯、二甲苯和酚、甲酚、二甲酚收率分别增加 4 倍和 2 倍。H₂和 He 气氛热解时产品组成对比见表 1。

表 1 灵武煤加氢热解与惰性气体下热解产物组成比较

| 气氛 | 收率(daf) /% | | | 焦油组分收率(daf) /% | | | | |
|----------------|-------------|------|-------|-----------------|------|------|------|------|
| | 焦炭 | 焦油 | 煤气 | 苯 | 甲苯 | 二甲苯 | BTX | PCX |
| H ₂ | 57.47 | 7.56 | 20.07 | 0.92 | 0.66 | 0.27 | 1.85 | 0.56 |
| He | 73.38 | 2.64 | 13.36 | 0.06 | 0.16 | 0.10 | 0.32 | 0.18 |

以上研究表明,相对于惰性气氛下的煤热解,煤加氢热解,特别在较高的 H₂ 分压下热解,不仅能增加煤的总转化率和焦油收率,而且焦油中的苯、苯酚类和萘类产品收率也成倍增加,大大改善了焦油品质,有利于焦油下游产品的开发。

2 煤热解催化剂

煤催化热解是煤热解的重要发展方向之一。在

H₂ 气氛下,催化剂的加入能有效降低氢化反应的活化能,同时促进气氛中 H₂ 吸附解离生成活泼性的氢自由基,为热解过程中的加氢反应创造有利条件,可以显著提高热解产物中焦油的收率和品质。大量研究表明,适当添加催化剂能够调控热解产物的组成与分布,实现煤炭向高附加值芳烃化学品 BTX 的定向转化,从而达到提高煤热解产物中 BTX 收率的目的^[8-9]。

为提高煤热解产物中 BTX 的收率,对于特定的煤种,所选的催化剂活性必须合适。催化剂的加氢活性过低,则催化作用不明显,BTX 收率相应较低。若所选催化剂的加氢活性过高,则热解过程中的目标产物 BTX 可能会进一步分解(特别在高温情况下),从而使 BTX 收率降低。目前国内外研究较多的对 BTX 具有较好选择性的催化剂包括过渡金属催化剂和沸石分子筛催化剂。

大量研究表明,过渡金属催化剂在 H₂ 气氛下,表现出了良好的加氢活性,在煤热解过程中,不仅能显著提高煤的总转化率,而且对 BTX 的生成也有很好的选择性。WANG Chang 等^[10]在流化床中考察了 NiMo/Al₂O₃、CoMo/Al₂O₃和 CoMo-S/Al₂O₃三种过渡金属催化剂对生物质的催化性能,试验结果表明,CoMo-S/Al₂O₃对于增加 BTX 收率的催化效果最明显,在 590 °C, H₂ 流速为 0.32m/s 时,BTX 收率达到 6.3%,BTX 收率达到 5.5%。邹献武等^[11]在喷动-载流床中考察了 Co/ZSM-5 催化剂对煤热解气、液、固产物产率及组成变化的影响,结果表明,Co 的催化加氢活性促进了 H 自由基与煤热解焦油片段的结合,减少了焦油聚合成大分子的几率,从而使热解产物中轻质芳烃化合物和脂肪烃化合物的产率分别提高 78% 和 51%。Metta Chareonpanich 等^[12]分别考察了 Co-Mo-S/Al₂O₃、Ni-Mo-S/Al₂O₃和 Ni-Co-S/Al₂O₃三种催化剂对煤热解过程中 BTX 收率的影响,结果表明,在没有催化剂的条件下,BTX 收率仅为 3.6%,而在上述 3 种催化剂存在的情况下,BTX 收率大大增加,最高达到 8.2%,上述 3 种催化剂对煤热解液态产物分布的影响见表 2。

此外,为提高煤热解产物中 BTX 收率,国内外学者对沸石分子筛在煤热解反应体系中表现出的催化性能也做了一些积极探索。沸石分子筛具有催化活性高、热稳定性好、孔道结构规则等特点,具有良好的择形催化作用,特别是在较高的氢压条件下,沸石分子筛具有很大的加氢活性,在调节煤热解产物

分布、提高 BTX 收率方面表现出了很大的优越性。Takayuki Takarada 等^[6]研究表明,在 1.0 MPa 氢压下,在温度为 730 °C 时,日本的 Taiheiyō 煤在 Ms-13X 催化作用下,热解产物中轻质芳烃收率达到 10.9%,其中 BTX 收率为 8.1%。Metta Chareonpanich 等^[12]研究了过渡金属催化剂和 USY 对煤热解的催化活性,结果表明,在 H₂ 气氛下,相对于过渡金属催化剂来说,USY 对煤热解产物中轻质芳烃的生成表现出极大选择性,BTX 收率最高达到 14.0%。陈静升等^[13-15]研究了过渡金属(Co、Mo、Ni 和 W 等)改性 13X 催化剂对黄土庙煤热解产物分布的影响,结果表明,改性后的 13X 催化剂可以改善黄土庙煤热解产物的组成与分布,使热解产物中轻质芳烃化合物的收率显著增加。

表2 不同催化剂对煤热解液态产物分布的影响

| 催化剂 | 液态产物收率(daf) /% | | |
|--|--------------------------------|-----|-----|
| | C ₅ -C ₇ | BTX | PCX |
| 无 | 1.5 | 3.6 | 1.1 |
| Co-Mo-S/Al ₂ O ₃ | 1.9 | 8.2 | 1.2 |
| Ni-Mo-S/Al ₂ O ₃ | 1.3 | 8.2 | 1.3 |
| Ni-W-S/Al ₂ O ₃ | 1.2 | 8.1 | 1.4 |

传统煤热解工艺中,热解产物成分复杂且各组分相对含量不高,加工过程耗时且成本较高,难以实现煤热解产物整体高效利用。轻质芳烃化合物是煤热解过程中的中间体,有效控制煤热解过程中的二次反应对于提高 BTX 等高附加值的产物尤为重要。以上研究表明,选择适当的加氢催化剂有利于苯、甲苯、二甲苯以及萘的生成。因此通过添加适当催化剂,可以提高煤热解产物中 BTX 等目标产物的收率,为煤热解联产高附加值芳烃化合物提供了有效途径。

3 煤的溶剂预处理技术

煤溶剂预处理是利用煤所具有的供氢和受氢能力,在亲电和亲核试剂作用下,打破小分子相和结构单元间的弱键,使煤样的体积膨胀,结构改变和重排^[16]。煤的溶剂预处理有助于提高煤热解产物中焦油产量和品质,其作用机理主要有:①采用溶剂对煤样进行预处理,煤中交联反应的程度与速度均会降低,溶胀煤中氢的流动性和传递效率大大增加,使煤自身氢成分的利用率得到提高,从而提高焦油产

率;②煤在溶剂预处理过程中,溶剂分子进入煤的微孔结构将会扩大孔道体积,有利于焦油分子快速逸出,降低分子重新聚合形成半焦的可能性,从而提高焦油产率;③溶剂在热解时也产生氢自由基并传递给煤焦油前驱体,从而促进煤焦油前驱体的稳定反应,防止聚合、复合等不利反应的发生,这也是焦油产率提高的原因之一^[16-17]。

常用的溶胀试剂有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、吡啶、二甲基亚砜(DMSO)、四氢萘及混合溶胀试剂等。闫鹏^[18]对黄土庙煤和锦界煤的溶胀特性及其溶胀煤的热解特性进行相关研究,结果表明,溶胀试剂中以吡啶和 NMP 混合液的溶胀效果最好,此混合溶剂对提高热解产物中 BTX 收率的促进作用明显。Kazuyoshi Amemiya 等^[19]研究了用四氢萘处理的煤在 750 °C 下的快速热解过程,结果表明,用四氢萘作为溶胀剂,大幅度增加了焦油和 BTX 产率,其中用溶胀剂处理过的煤得到的焦油产率为原煤的 1.7 倍,收率能达到 23.1%。倪献智等^[20]对山东龙口局洼里煤和新汶局孙村煤溶剂溶胀后的加氢液化性能进行研究,结果表明,溶剂预处理从根本上改善了上述两种煤的化学反应活性,其中洼里溶胀煤在加入催化剂后油产率可达 52.78%,为同样条件下洼里原煤的油产率的 1.5 倍以上。

由此可见,供氢溶剂预处理煤可以改变煤自身结构,打断煤中氢键,从而在反应过程中提供更多的氢自由基,有效提高了煤自身氢成分的利用率,提高了煤热解过程中焦油的产量和品质,为煤热解过程中联产轻质芳烃提供了有效途径。

4 反应器类型的选取

按照反应器内煤颗粒的运动状态,煤热解反应器可以分为固定床反应器(移动床反应器)、流化床反应器和气流床反应器等。固定床反应器是一个静态的过程,传质传热效率不高,反应的转化率和产物的收率相对于较低。而流化床反应器具具有传质传热效率高、操作弹性大、生产处理量大和所用原料为粉煤等特点,因此,流化床反应器是今后煤热解领域重点研究开发的反应器之一。

煤的快速加氢热解技术是在流化床的基础上发展起来的新型煤转化技术,该技术以 10000 °C/s 以上极快的升温速率加热煤,在温度 600~900 °C 和压力 3~10 MPa H₂ 气氛下,仅以数秒的停留时间完成

煤热解反应,最大程度地从煤中获取 BTX、PCX 和液态芳烃等产品,国际上称之为介于气化和液化之间的第三种煤转化技术^[21]。

为获得更多轻质芳烃等高附加值化学品,国内外学者从煤热解反应器出发做了一些积极探索。朱子彬等^[22]在气流床反应器中进行了内蒙扎贵诺尔褐煤快速加氢热解研究,6 MPa、700 °C、H₂ 载气在反应器内停留时间为 42 s 时,热解液态产物中轻质芳烃的产率高达 13.5%。Xu W C 等^[23]使用连续流动的自由降落式反应器,在温度为 923 ~ 1123 K 和 H₂ 压力 7 MPa 条件下进行煤的快速氢解,实验结果表明,煤颗粒在自由降落式反应器煤转化作用远高于那些煤粒和 H₂ 接触不充分的反应器,热解液态产物中轻质芳烃化合物相对较高。

由此可见,以流化床为代表的反应器具有传热效率高,热解挥发分停留时间短和所用原料为粉煤等特点,可以更好地改善煤粒和相关介质的接触状态和有效调控热解挥发分在热解反应器中的停留时间,改善热解产物的组成与分布,达到提高 BTX 收率的目的。

5 结 语

煤热解及由煤热解联产高附加值化学品 BTX,是今后煤炭资源清洁高效综合利用的一个重要研究方向,可实现煤炭资源的有效利用和经济最优化。针对目前煤热解产物成分复杂且各组分含量不高、难以实现煤热解产物整体高效利用的现状。笔者结合国内外相关研究进展,分析了热解气氛、催化剂、溶剂预处理以及反应器类型等对热解产物中 BTX 收率的影响。煤热解过程极其复杂,影响因素众多且相互影响、相互制约。因此,欲提高热解产物中 BTX 等轻质芳烃的收率,必须从热解工艺和催化剂两方面重点突破,同时再结合一些次要因素以实现操作条件最优化,从而提高煤热解产物中 BTX 等轻质芳烃的收率。

参考文献:

- [1] BP 公司. Statistical Review of World Energy 2013 [EB/OL]. (2013-06-26). <http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=9026015&contentId=7048013>.
- [2] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] Kouichi Miura. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62(2): 119-135.
- [4] 李世光, 徐绍平. 煤与生物质的共热解[J]. 煤炭转化, 2002, 25(1): 7-11.
- [5] 徐全清, 卢雁, 张香平等. 煤热解与制备高价值化学品的研究现状与趋势[J]. 河南师范大学学报, 2006, 34(3): 78-81.
- [6] Takayuki Takarada, Yoshiyuki Onoyama, Kenji Takayama, et al. Hydrolypyrolysis of coal in a pressurized powder-particle fluidized bed using several catalysts[J]. Catalysis Today, 1997, 39(1): 127-136.
- [7] 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, 23(1): 57-61.
- [8] 陈静升. 改性 13X 催化剂上黄土庙煤热解反应特性研究[D]. 西安: 西北大学, 2012.
- [9] 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(6): 19-23.
- [10] Wang Chang, Hao Qinglan, Lu Dingqiang, et al. Production of Light Aromatic Hydrocarbons from Biomass by Catalytic Pyrolysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(9): 907-912.
- [11] 邹献武, 姚建中, 杨学民等. 喷动载流床中 Co/ZSM-5 分子筛催化剂对煤热解的催化作用[J]. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1107-1112.
- [12] Metta Chareonpanich, Zhan-Guo Zhang, Akio Nishijima, et al. Effect of catalysts on yields of monocyclic aromatic hydrocarbons in hydrocracking of coal volatile matter[J]. Fuel, 1995, 74(11): 1635-1640.
- [13] 陈静升, 马晓迅, 李爽等. CoMoP/13X 催化剂上黄土庙煤热解特性研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(1): 5-9.
- [14] Shuang Li, Jingsheng Chen, Ting Hao, et al. Pyrolysis of Huang Tu Miao Coal over Faujasite Zeolite and Supported Transition Metal Catalysts[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102(4): 161-169.
- [15] Shuang Li, Jingsheng Chen, Xiuyan Feng, et al. Catalytic pyrolysis of Huang Tu Miao coal: TG-FTIR study[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(3): 271-276.
- [16] 刘劲松, 冯杰, 李凡等. 溶胀作用在煤结构与热解研究中的应用[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 1-5.
- [17] 谢克昌. 煤结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [18] 闫鹏. 黄土庙和锦界原煤及其溶胀煤的热解研究[D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [19] Kazuyoshi Amemiya, Masaya Kodama. Coal swelling using binary mixtures containing tetrahydroquinoline[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(1): 55-59.
- [20] 倪献智, 王力, 陈丽慧等. 年轻煤溶剂溶胀后加氢液化性能的研究[J]. 山东科技大学学报, 2003, 23(2): 97-100.
- [21] 朱子彬, 唐黎华, 徐志刚. 清洁煤新技术——快速加氢热解[J]. 洁净煤技术, 1996, 2(3): 24-29.
- [22] 朱子彬, 马智华, 俞丰等. 煤快速热解获得液态烃和气体烃的研究(III)——气体停留时间的考察[J]. 化工学报, 1995, 46(6): 710-715.
- [23] Xu W C, Matsuoka K, Akiho H, et al. High pressure hydrolypyrolysis of coals by using a continuous free-fall reactor[J]. Fuel, 2003, 82(6): 677-685.