

# 煤炭直接液化产品中氯含量测定

姜元博<sup>1</sup>, 孙策<sup>2</sup>, 李克健<sup>1</sup>, 邹滢<sup>2</sup>, 高山松<sup>1</sup>

(1. 中国神华煤制油化工有限公司上海研究院 煤炭直接液化国家工程实验室, 上海 201108;

2. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

**摘要:**采用高温裂解燃烧/离子色谱法建立了测定煤直接液化产品微量氯含量分析方法。样品在高温裂解燃烧炉燃烧, 其中氯化物生成 HCl 气体或 Cl<sub>2</sub>, 经水吸收形成含 Cl<sup>-</sup> 的水溶液, 离子色谱测出水溶液中的 Cl<sup>-</sup> 含量, 进而计算出样品中的氯含量。优化的测定条件: 燃烧炉温度 1300 °C, 燃烧时间 10 min, 载气流速 1.5 mL/min, 样品进样量为 0.10~0.16 g。2 种不同添加量加标样品的平均回收率为 106.61% 和 94.82%, 分析结果的相对标准偏差为 3.24% 和 0.18%。通过对多种煤直接液化产品氯含量分析, 获得了煤液化产品中氯含量分布信息。

**关键词:**煤直接液化产品; 氯含量; 高温裂解燃烧炉; 离子色谱

中图分类号: TQ529.1; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)04-0064-04

## Determination of chlorine in direct coal liquefaction products

JIANG Yuanbo<sup>1</sup>, SUN Ce<sup>2</sup>, LI Kejian<sup>1</sup>, ZOU Ying<sup>2</sup>, GAO Shansong<sup>1</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Direct Coal Liquefaction, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute, Shanghai 201108, China;

2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** An analytical method for determination of trace chlorine in coal direct liquefaction products was established by the combination of high-temperature cracking combustion and ion chromatography. When the samples burn in high-temperature cracking combustion furnace, the chlorinated compounds in samples transform into HCl or Cl<sub>2</sub>, which were absorbed by water, then formed chloride solution. Analyse Cl<sup>-</sup> content using ion chromatography and determine chlorine content in sample. The optimized determination condition is that, the combustion furnace temperature is 1300 °C, the burning time is 10 minutes, the carrier gas flow rate is 1.5 mL/min, the sample mass range from 0.10 g to 0.16 g. The average recovery rate for chlorine are 106.61 percent and 94.82 percent. The RSD are 3.24 percent and 0.18 percent. Based on the analysis of direct coal liquefaction products chlorine content, obtain distribution information of chlorine content in coal liquefaction products.

**Key words:** direct coal liquefaction product; chlorine content; high-temperature cracking combustion furnace; ion chromatography

煤直接液化是使固体状态的煤在高压和一定温度下直接与 H<sub>2</sub> 反应, 使煤炭直接转化成液体油品的技术<sup>[1]</sup>。在液化反应过程中, 煤中部分氯化物转移到液化产品中, 在液化产品进一步改质过程中, 产品中氯化物生成 HCl, 有可能腐蚀设备, 影

响装置稳定运转<sup>[2-5]</sup>。油品中氯含量测定非标准方法主要有联苯基纳法和氧化微库伦法等。联苯基纳法使用剧毒试剂, 分析过程繁琐, 分析时间长; 氧化微库伦法需要复杂的样品前处理, 且氧化炉最高温度一般低于 1100 °C, 低于一般无机氯盐的气化温

收稿日期: 2013-05-09 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 神华集团科技创新项目 (SHJT-11-08)

作者简介: 姜元博 (1977—), 男, 山东邹城人, 工程师, 主要从事煤液化产品性质分析和表征工作。E-mail: jiangyuanbo@cscl.com。

引用格式: 姜元博, 孙策, 李克健, 等. 煤炭直接液化产品中氯含量测定[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(4): 64-67.

度,分析含有无机氯盐样品时,总氯含量测定结果可能偏低<sup>[6-8]</sup>。X-荧光光谱法等新分析方法由于样品基质背景干扰等因素并不适合油品中微量氯含量的测定<sup>[9-11]</sup>。有文献报道采用高温燃烧与其他检测方法相结合的方式检测出样品中的总氯含量,但由于采用的燃烧炉温度较低,测定含有无机氯盐的样品时,测定结果也可能偏低<sup>[12-15]</sup>。有关煤液化产品中氯含量的测定未见报道,本文建立了高温裂解燃烧/离子色谱法,首次较准确分析出煤直接液化产品中微量总氯含量。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

SQ-100 高温裂解燃烧炉; HSU-35 气体吸收装置; ICS-2100 离子色谱仪; Mili-Q 纯水机; TOLEDO X5204 电子天平。

NaCl(光谱纯); 2,4,5-三氯苯酚(色谱纯); 含氯油标样 A(10 μg/g); 含氯油标样 B(100 μg/g)。

### 1.2 加标用煤液化油样

液化油采自煤炭直接液化国家工程实验室 BSU 装置。表 1 为其减压馏程数据 (ASTM D1160), 其中初馏点为 74 °C。

表 1 加标用煤液化油馏程

| 馏出率/% | 5   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 80  | 90  |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 温度/°C | 180 | 223 | 242 | 261 | 277 | 293 | 310 | 330 | 359 | 393 |

### 1.3 离子色谱分析条件

淋洗液: KOH 溶液; 淋洗液浓度: 25 mmol/L; 流速: 1.00 mL/min; 电导池温度: 35 °C; 色谱柱: AS19, 4 mm×250 mm Analytical 阴离子色谱柱。

### 1.4 分析模式

样品在高温裂解燃烧炉燃烧后, 样品中的氯化物生成 HCl 气体或 Cl<sub>2</sub>, 在载气带动下进入吸收池被纯净水吸收后形成含 Cl<sup>-</sup> 的水溶液, 通过离子色谱分析出水溶液中的 Cl<sup>-</sup> 含量, 进而计算出样品中的氯含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 校正曲线的建立

含氯油标样经燃烧炉燃烧、吸收单元吸收后, 进入离子色谱。含氯油标样的质量分数、称取量和吸收液中 Cl<sup>-</sup> 计算质量浓度见表 2。燃烧炉和吸收单元测试条件见表 3。建立的 5 级校正曲线如图 1 所示。

表 2 含氯标样质量分数、称取量及吸收液中 Cl<sup>-</sup> 计算质量浓度

| 编号 | 标样 Cl <sup>-</sup> 质量分数/(μg·g <sup>-1</sup> ) | 标样称取量/g | 吸收液中 Cl <sup>-</sup> 计算质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|----|---|---------|---|
| 1  | 10  | 0.0782  | 0.0156  |
| 2  | 100   | 0.0397  | 0.0794  |
| 3  | 100   | 0.0583  | 0.1166  |
| 4  | 100   | 0.1096  | 0.2192  |
| 5  | 100   | 0.1456  | 0.2912  |

表 3 燃烧炉和吸收单元条件

| 条件                          | 设定值  |
|-----------------------------|------|
| 载气流量/(L·min <sup>-1</sup> ) | 1.5  |
| 吸收液体积/mL                    | 50   |
| 高温裂解燃烧炉温度/°C                | 1300 |
| 进样舟在燃烧炉内停留时间/min            | 10   |

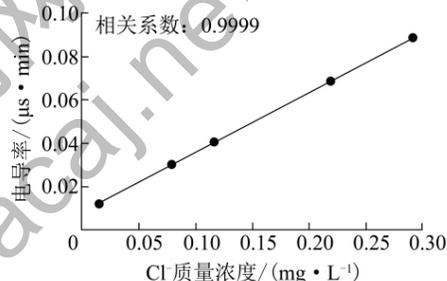


图 1 Cl<sup>-</sup> 的校正曲线

### 2.2 燃烧裂解条件对无机氯盐回收率的影响

煤液化油中含有无机氯盐和有机氯化物。无机氯盐气化温度高, 需要较高的燃烧温度和较长的燃烧时间, 以 NaCl 代表煤液化油中的无机氯盐, 考察不同的燃烧裂解条件对其回收率的影响。称取一定量的光谱纯 NaCl 和纯净水, 配制成标准氯水溶液, Cl<sup>-</sup> 的质量分数为 100.1715 μg/g。

#### 2.2.1 燃烧炉温度的影响

称量一定量的 NaCl 标准水溶液, 改变燃烧炉温度。考察不同温度条件下氯回收率。结果如图 2 所示。

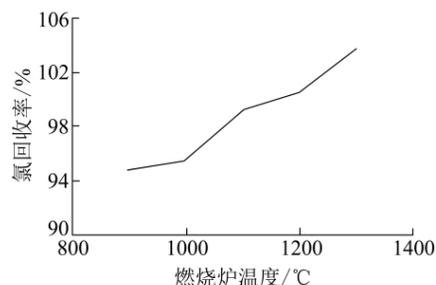


图 2 氯回收率与燃烧炉温度的关系

图2表明无机氯回收率随燃烧炉温度的升高而增加。考虑到燃烧管的承受温度,燃烧炉最高设定温度为1300℃,因此选择固定炉温度为1300℃。

### 2.2.2 进样舟在燃烧炉内停留时间的影响

称量一定量的NaCl标准水溶液,固定燃烧炉温度为1300℃,考察进样舟在燃烧炉内停留时间对氯回收率的影响,结果如图3所示。

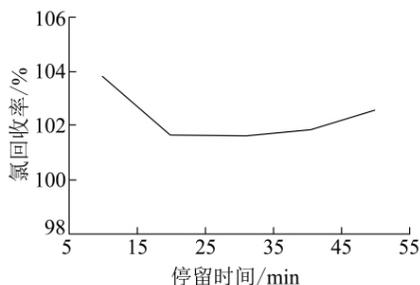


图3 氯回收率与进样舟在燃烧炉中停留时间的关系

图3表明进样舟在燃烧炉中停留时间对无机氯回收率的影响不大。为了节省分析时间,选取进样舟在燃烧炉停留时间为10 min。

### 2.2.3 进样量的影响

固定燃烧炉温度1300℃,进样舟在燃烧炉内停留时间10 min,考察进样量对氯回收率的影响,结果如图4所示。

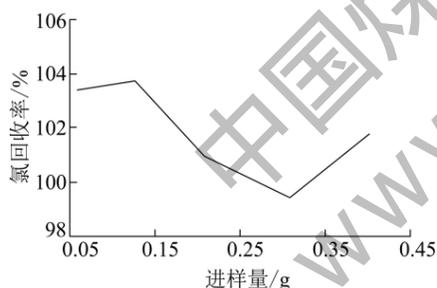


图4 氯回收率与进样量的关系

图4表明,进样量对无机氯回收率影响不大,考虑到煤液化油中的氯含量较低,可选择较大的进样量,以提高检测的灵敏度。当煤液化油进样量太大时,会因燃烧不完全而污染吸收单元,因此选取煤液化油的进样量为0.10~0.16 g。

### 2.2.4 载气流量的影响

固定燃烧炉温度1300℃,进样舟在燃烧炉内停留时间10 min,进样量保持在0.12 g左右,考察载气流量对氯回收率的影响,结果如图5所示。

图5表明通气流量从1.2 mL/min升到1.5 mL/min时,无机氯回收率增加。通气流量大于1.5 mL/min时,无机氯回收率变化不大,因此选择通气

流量为1.5 mL/min。

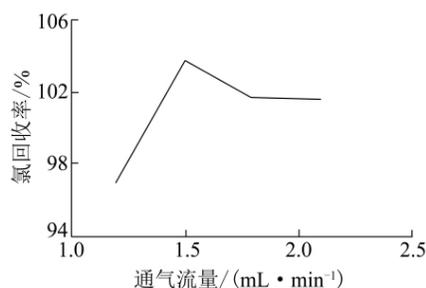


图5 无机氯回收率与通气流量的关系

## 2.3 有机氯回收率的测定

煤液化油中有机氯化物沸点较低,高温燃烧后易挥发,在2.2所确定的最佳条件下,分别平行测含氯油标样A和B多次,2种含氯油标样中氯回收率及偏差分别见表4和表5。

表4 含氯油标样A中氯回收率及偏差

| 标样氯质量分数/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 测出氯质量分数/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 氯回收<br>率/% | 氯回收率平<br>均值/% |
|---|---|------------|---------------|
| 10.0000   | 11.1860   | 111.86     | 111.53        |
| 10.0000   | 10.9925   | 109.93     |               |
| 10.0000   | 11.2793   | 112.79     |               |

表5 含氯油标样B中氯回收率及偏差

| 标样氯质量分数/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 测出氯质量分数/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 氯回收<br>率/% | 氯回收率平<br>均值/% |
|---|---|------------|---------------|
| 100.0000  | 100.7715  | 100.77     | 102.07        |
| 100.0000  | 101.9668  | 101.97     |               |
| 100.0000  | 103.4577  | 103.46     |               |

由表4、表5可见,对于有机氯质量分数为10.0000~100.0000  $\mu\text{g/g}$ 的标准油样,氯回收率结果较好,表明2.2中确定的分析条件适合油品中微量有机氯含量的分析。

## 2.4 加标回收率测定及方法稳定性

在2.2中确定的最佳分析条件下,平行测定3次2.2油样中的总氯含量,测定结果见表6。

表6 液化油中氯含量及测量偏差

| 测出氯质量<br>分数/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 氯质量分数<br>平均值/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 绝对<br>偏差/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 相对<br>偏差/<br>% | 相对标准<br>偏差/<br>% |
|---|--|--|----------------|------------------|
| 5.0799  | 5.1686   | -0.0887  | -1.72          | 3.75             |
| 5.0351  |  | -0.1335  | -2.58          |                  |
| 5.3909  |  | 0.2223   | 4.30           |                  |

根据测定结果,加入一定量的2,4,5-三氯苯

酚 换算出氯加入量,计算氯回收率,测量结果见表 7。

表 7 液化油加标回收率及测量偏差

| 氯加入量/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 加标后氯质量分数/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 氯加标回收率/<br>% | 回收率平均值/<br>% | 绝对偏差/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 相对偏差/<br>% | 相对标准偏差/<br>% |
|--|--|--------------|--------------|--|------------|--------------|
| 10.3085  | 16.4618  | 109.55       | 106.61       | 2.94   | 2.76       | 3.24         |
|  | 15.8208  | 103.33       |              | -3.28  | -3.08      |              |
|  | 15.8840  | 103.95       |              | -2.66  | -2.50      |              |
| 100.2516                                       | 100.0823   | 94.68        | 94.82        | -0.14  | -0.14      | 0.18         |
|  | 100.1758   | 94.77        |              | -0.05  | -0.05      |              |
|  | 100.4186   | 95.01        |              | 0.19   | 0.20       |              |

由表 7 可见 2 种不同水平加标量的煤液化油样多次测量结果中氯回收率为 94.68%~109.55%, 相对标准偏差为 0.18% 和 3.24%。

### 2.5 液化产品中氯含量测定

加标油实验结果证明,建立的高温裂解燃烧-离子色谱联用技术,可以较准确地测定出煤液化油中的氯含量。按照建立的分析方法,测定出煤液化国家工程实验室 BSU 装置生产的液化低分油、高分油、闪蒸油及残渣的氯含量,测量结果见表 8。

表 8 BSU 装置生产的液化产品中氯含量

| 样品名称 | 氯质量分数/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|------|---|
| 闪蒸油  | 1.03  |
| 低分油  | 4.98  |
| 高分油  | 40.34                                       |
| 残渣   | 197.41                                      |

由表 8 可知,不同的液化产品中,氯含量差别较大,其中馏程段更高的高分油和煤液化残渣中氯含量较高。

## 3 结 论

1) 采用高温燃烧炉和离子色谱技术联用测定煤液化油中微量总氯含量,一次进样测定,可获得液化油品中氯含量。

2) 通过实验验证,确定了最佳测试条件,采用标样及实际生产的煤液化油加标计算,测量结果具有较高的准确度和较好的平行性。

3) 通过对 4 种液化产品中氯含量分析,获得了液化产品中氯含量分布信息。

参考文献:

[1] 舒歌平,史士东,李克健,等. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 85-87.

姜元博等: 煤炭直接液化产品中氯含量测定

[2] 高理华. 氯化物对炼油装置的危害与控制[J]. 石化技术, 2013, 20(1): 41-43.

[3] 樊秀菊, 朱建华, 宋海峰, 等. 原油中氯的危害、来源及分布规律研究[J]. 现代化工, 2009, 29(S1): 340-343.

[4] 叶荣. 原油加工过程中氯化物腐蚀防治探讨[J]. 广东化工, 2006, 33(4): 9-12.

[5] 张晓静. 原油中氯化物的来源和分布及控制措施[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(2): 14-16.

[6] 杨德凤, 何沛, 王树青. 原油氯含量分析方法的研究及应用[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(4): 31-34.

[7] 黄选东, 陈丰. TGIC 中总氯含量的测定和分析[J]. 涂料工业, 2012, 42(8): 54-56.

[8] GB/T 18612-2001 原油中有机氯含量测定方法微库仑计法[S].

[9] 马毅红, 吴纯, 尹艺青. 火焰原子吸收光谱法间接测定铝箔腐蚀液中氯含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(12): 1494-1495.

[10] 刘德晔, 朱醇. 电感耦合等离子体质谱法测定水样中氯含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(9): 1117-1118.

[11] 王笑笑, 张明杰, 郑存江. X 射线荧光光谱法测定原煤中氯量[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(8): 914-915.

[12] 史明志. 高温燃烧水解-电位滴定法测定固体生物质燃料中氯试验条件的确定[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 56-60.

[13] 史明志, 杨华玉. 高温燃烧水解-电位滴定法测定固体生物质燃料中氯的试验条件初步研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(2): 62-67.

[14] ASTM D7359-08, Standard test method for total fluorine, chlorine and sulfur in aromatic hydrocarbons and their mixtures by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection [S].

[15] 王碗, 刘肖, 屈峰, 等. 石油中硫和氯的自动快速燃烧炉-离子色谱联用技术检测[J]. 分析测试学报, 2007, 26(6): 873-875.