

煤直接液化残渣热解研究现状

许 邦, 初 茉, 张慧慧, 王 芳, 刘立新

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:从热解特性、热解机理两方面对煤直接液化残渣热解研究现状进行介绍与分析。总结出煤直接液化残渣的最佳热解温度区间及残渣各组分与煤单独热解时均具有抑制挥发分析出的趋势。基于煤直接液化残渣的热解历程,认为直接液化残渣黏度大,热态流动性差是其中低温传统热解放大化实验中的主要障碍之一。提出采用与低阶煤催化共热解,在发挥液化残渣与煤共热解过程中的供氢优势的前提下对中间产物进行催化重整,以期获得较高的油收率与品质较好的油品,拓展液化残渣的加工利用方式,最终实现液化残渣的高附加值利用。

关键词:煤直接液化残渣; 热解; 研究现状; 共热解; 催化重整

中图分类号:TQ522.5; TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2013)04-0081-04

Research status of direct coal liquefaction residues pyrolysis

XU Bang, CHU Mo, ZHANG Huihui, WANG Fang, LIU Lixin

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

Abstract: Introduce the direct coal liquefaction residues pyrolysis from the aspects of pyrolysis characteristics and pyrolysis mechanism. Summarize the best pyrolysis temperature. Residues act as a disincentive in the volatile release process during co-pyrolysis of coal and coal liquefaction residues. Based on the pyrolysis process of coal liquefaction residues, find that thermal fluidity and viscosity are the main limitations of amplification test during low temperature pyrolysis. Provide that the co-pyrolysis of residues and low rank coal can take full advantage of residues as hydrogen donor, meanwhile the catalytic reforming for intermediate products improve the oil yield and quality. The research expand the processing and utilization methods of residues, which is beneficial to high added-value utilization of direct coal liquefaction residues.

Key words: coal liquefaction residues; pyrolysis; research status; co-pyrolysis; catalytic reforming

0 引 言

随着经济的发展,石油供需矛盾日益扩大,中国多煤少油缺气的能源结构决定了煤炭直接液化

是中国能源战略的重要组成部分^[1-3]。2011年以来,神华鄂尔多斯煤炭直接液化(年产100万吨油品)示范工程实现平稳运转并初步盈利,为进一步提高煤制油产业的经济效益和环境效益奠定了

收稿日期:2013-05-05 责任编辑:宫在芹

基金项目:国家自然科学基金与神华集团有限责任公司联合资助项目(U1261101)

作者简介:许 邦(1984—),女,山西静乐人,在读博士,研究方向为煤炭转化及综合利用。E-mail: xubang1015@163.com。

引用格式:许 邦,初 茉,张慧慧,等.煤直接液化残渣热解研究现状[J].洁净煤技术,2013,19(4):81-84.

基础。对副产品煤液化残渣(年产70万t)进行高效利用是当前煤制油行业亟待解决的主要问题之一。

目前,对残渣的利用主要有燃烧、焦化、气化等。残渣燃烧发热量高,可作为燃料发电,但是将H/C比较高的减压蒸馏残渣作为燃料是极大的浪费,同时由于煤直接液化工艺中使用的硫化物催化剂造成残渣中硫含量较高,若将其用于燃烧发电会增大后续烟气脱硫负荷。液化残渣本身含有高沸点油类及沥青类物质,若通过科学的热解方式进一步将其转化为可蒸馏油、气体和半焦,无论从液化整体的经济性,还是资源利用和环境保护的角度都具有重要的意义,同时热解作为焦化与气化的前期阶段,研究液化残渣的热解特性对于实现液化残渣高附加值利用有重要意义。本文从液化残渣热解特性、热解机理两方面对煤直接液化残渣的热解研究现状进行分析,在此基础上提出研究煤直接液化残渣热解特性的新思路。

1 煤直接液化残渣热解研究现状

煤直接液化残渣是一种高炭、高灰和高硫的物质,主要由煤中矿物质、残留催化剂、未反应煤组成。其性质取决于液化煤的种类、液化工艺条件和固液分离技术,如减压蒸馏得到的液化残渣往往因含重质油组分而呈半流动状。日本学者 Nakagama T 等^[4]对残渣的流动性研究表明,灰分与碳含量对其黏结性有重要影响,随着碳含量及灰分的增加,黏度逐渐升高。陈明波等^[5]研究了神华煤液化残渣的黏结性,发现其黏结性特强($G=96$,MF 大于50000 ddpm),即使配入40%的神华煤作为瘦化剂,黏结指数仍可达到70以上。黏结性较强,热熔融状态下流动性差,但挥发分较高,H/C比高,并含有一定残留催化剂的液化残渣作为热解原料有其自身特殊性。

1.1 热解特性

国内已有不少学者针对液化残渣的热解特性开展了研究,研究重点为液化残渣及各萃取组分的热失重行为及热解温度对热解产物分布特征的影响。李军等^[6]利用热重、固定床热解和红外光谱技术研究煤直接液化残渣热解产物分布特征及其组成性质,考察了回收油品的最佳实验条件。结果表明:450~500℃下神华煤直接液化残渣热解油产率为32%,胜利煤液化残渣(SLR)热解油产率为

20%,450℃后热解温度对焦油产率的影响不大,但煤焦油中沥青烯(A)的含量增加,2种残渣中沥青烯均有向热解油转化的趋势;王鹏等^[7]研究表明随着热解温度的升高, H_2 含量逐渐增加,当热解温度为500℃时,半焦产率最低,油产率最高为25.64%,但油组分多为不可回收的沥青质类,若以回收油类物质为目的,热解温度应大于700℃;刘文郁^[8]借助固定床热解装置及热重研究了液化残渣的热解特性,同时考察了热解温度为900℃时,煤与液化残渣共热解过程的产物分布及析出规律,结果表明:随热解温度升高, H_2 体积分数和析出量都呈增加趋势,热解温度从600℃提高到800℃,残渣的 H_2 体积分数明显增加,由49.49%增加到62.79%,热解温度每升高100℃, H_2 体积分数增加近7%,当热解温度由800℃增加到900℃时, H_2 的体积分数增幅减小,增加约3%;而煤及液化残渣在900℃条件下共热解时,半焦产率在不同配比条件下均有所增加,而焦油及煤气产率均降低,以 H_2 减少量最明显。范芸珠^[9]认为存在一个临界升温速率点(介于40~50℃/min),一旦高于此临界升温速率,残渣中的有机组分在热解温度达到1200℃时全部脱除,低于临界升温速率,残渣中的有机组分析出量接近50%;

此外,除了小型的固定床热解炉(几乎不超过10g样品处理量)外,很少有学者做放大化的系统性实验研究,只有个别学者借助炼焦炉进行了液化残渣的焦化特性研究。

陈明波等^[10]借助40kg室式炼焦炉研究了液化残渣直接焦化的基本特性,考虑到液化残渣原料灰分达18%,全硫含量高达3%左右,挥发分高达50%以上,且其黏结指数(G 值)为96,以长焰煤作为瘦化剂,将其和残渣分别按21:8,31:7,41:6的比例配合进行焦化实验,当焦饼中心温度接近900℃时,残渣因过度沸腾而逸出,大量残渣熔融体在铁箱外结成蜂巢状半焦,最终确定40kg炼焦实验装置取得的液化残渣较适宜的炼焦工艺条件:单次入炉量为10~20kg,入炉断墙温度400℃,最终炉墙温度800℃,焦饼中心温度700℃,结焦时间13h左右,不同条件下所得焦炭发热量均高于25.65MJ/kg。

王彬等^[11]借助电加热40kg实验焦炉对液化残渣和进行了热态、小批量连续进料单独炼焦实

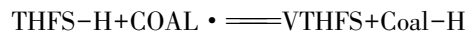
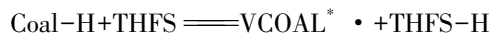
验,实验过程中将残渣装入熔料罐熔化经保温输送的导料管连续自流输送入炉。结果表明:当焦炭中心温度为 900 ℃ 时,结焦时间 6 h 条件下所得焦炭产率可达 68%,焦油产率为 19%,重质组分较多,热解煤气产率 12% 左右,煤气中 H₂ 和 CH₄ 含量很高,其低位热值也较高(18.7 MJ/m³)。

1.2 热解机理

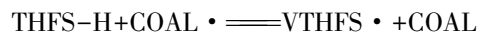
研究者普遍认为煤的热解过程是一个自由基反应过程^[12]。它是由煤结构内的弱键断裂引发。产生的自由基如果从供氢溶剂、外加 H₂ 或自身内部的氢获取足够的氢,则自由基饱和而稳定下来生成挥发分,若得不到充足氢与之饱和,则自由基相互缩聚形成半焦和焦炭。液化残渣作为煤直接液化后的产物,其热解过程也遵循自由基反应机理。

楚希杰等^[13]研究表明:残渣热失重主要分为 3 个阶段,且 173~510 ℃ 是残渣主要失重阶段,这一阶段主要发生重质油、沥青烯、前沥青烯的挥发及热分解,且在 500 ℃ 以前,重质油全部挥发到油相态中,而热解温度高于 649 ℃ 后,残渣失重主要由矿物质的分解及有机组分的缩聚造成。李建广等^[14]提出液化残渣在 450~550 ℃ 时经熔融变为液态,同时伴随一定油类物质的蒸馏析出,当温度升到 750 ℃ 时,挥发分析出速率加快,大量气态分子瞬间析出,半焦体积膨胀,当温度升到 850 ℃ 时,由于大量大分子挥发分物质已经析出,挥发分形成的压力减小,沸腾现象减弱,半焦体积减小。李军等^[15]在研究残渣溶剂萃取组分的热失重和气相产物逸出行为时,指出重质油于 140 ℃ 开始失重,在 276 ℃ 达到最大失重速率,500 ℃ 时失重率为 92%,此时有 CO、H₂、CO₂ 逸出,但峰强度均很低。沥青烯的起始失重温度为 230 ℃,435 ℃ 达到最大失重速率;CH₄ 逸出起始温度为 370 ℃,逸出峰温为 500 ℃,可能归因于芳环侧链的断键;CO 在 460 ℃ 逸出可能来源于芳基醚类化合物的分解行为,而高温阶段主要来源于羰基、氧杂环和少量酚类官能团的分解;CO₂ 的逸出可能来自于较难分解的芳香羧酸结构;H₂ 逸出峰在 740 ℃,可能来源于芳环结构的进一步缩聚;前沥青烯的初始失重温度为 310 ℃,450 ℃ 达到最大失重速率,气相产物逸出规律与沥青烯相似,但 H₂ 逸出峰强度大于沥青烯,这说明前沥青烯的缩聚反应比沥青烯更加剧烈。此外,刘文郁在研究煤及液化残渣共热解的过程中提出当煤与液化残渣共热解时

可能发生以下作用:



式中,THFS 为四氢呋喃可溶物,其在煤与液化残渣的热解过程中作为氢的传递者,把氢从一个煤分子传递到另一个煤分子,而氢稳定了煤中的自由基,同时可能发生以下供氢反应:



THFS 将其氢自由基与煤自由基结合,从而稳定了煤中的自由基。因此,认为残渣与煤共热解时,残渣既是氢的传递者,也是氢的供体,因而造成共热解时 H₂ 的第一释出峰值降低,释出强度减小,但由于生成的焦油受煤的吸附而使其释出困难,随加热温度的升高,缩合反应增加,生成分子量更大的结构。

综上所述,液化残渣热解主要经历 3 个阶段,分别为一次脱气阶段、活泼分解阶段以及二次脱气阶段。活泼分解阶段主要发生重质油、沥青烯、前沥青烯的挥发以及热分解,沥青烯组分有向热解油转化的趋势,但从热解产物组成分布分析,沥青烯的逸出是少量的,一部分分解产生热解油,一部分与前沥青烯和四氢呋喃不溶物一起聚合生成半焦;残渣与煤共热解时,残渣既是氢的传递者,也是氢的供体,H₂ 实际析出量相对理论析出量显著减少,但残渣各组分与煤单独热解时,均具有抑制挥发分析出的趋势。可能是由于残渣中的四氢呋喃可溶物随加热温度的升高软化、熔融,形成可塑相,使孔结构发生剧烈变化,阻碍了挥发分的析出,使缩聚反应增加,生成分子量更大的结构,半焦产率增加。

2 残渣热解研究现状分析

液化残渣挥发分含量较高,H/C 比高,几乎没有水分,作为热解原料有其独特的优势。目前针对液化残渣热解特性的研究,主要以神华上湾煤与锡林郭勒煤为母煤的直接液化残渣,国内学者主要依托热天平,小型固定床热解炉(处理量为 1~5 g)对其展开实验研究,已经初步获得的热解条件是热解温度对液化残渣热解特性的影响规律,以及热解产物的分布规律。以焦油产率最大为目标获取了最佳热解温度区间 450~500 ℃,且在此温度区间均发现神华煤直接液化残渣与胜利煤液化残渣中前沥青烯均有向重质油转化的趋势。

液化残渣中含有高黏度和高软化点的沥青质

等有机分子混合物,分子间可能存在较多的共价键和氢键,分子间作用力较大,导致液化残渣的黏度非常大。在活泼热分解过程中,随加热温度的升高液化残渣软化、熔融,在放大化热解实验中,残渣易因过度沸腾而使大量残渣融熔体在铁箱外结成蜂巢状半焦堵塞热解炉,故液化残渣的黏度大,热态流动性差成为其中低温传统热解放大化实验中的主要障碍之一。

为了解决上述问题,考虑与无黏结性或低黏结性原料混合热解,如与低阶煤混合。但残渣各组分与煤单独热解时,均具有抑制挥发分析出的趋势,故在降低原料黏结性的前提下,可考虑添加特定催化剂,在发挥液化残渣与煤共热解过程中供氢优势的前提下,对热解过程中的各类中间产物进行催化重整,以最佳热解条件获得较高的油品收率及品质较好的油品。

3 结 语

液化残渣作为煤直接液化残渣的主要副产物之一,约占液化原料煤质量的20%~30%,其利用程度直接影响液化过程的热效率和经济性,目前液化残渣偏重于实验性研究,而且有些实验手段不适合放大化乃至工业化实施,需进一步探寻符合实际应用的低成本有效方法;积极开展煤及液化残渣共催化热解的研究,寻求优良的热解催化剂,以期拓展液化残渣加工处理方式,最终实现液化残渣的高附加值利用。

参考文献:

[1] 林长平. 中国煤制油化工产业发展前景分析[J]. 中国石油和化工 2010(4):22-28.

- [2] 高晋生,张德祥. 煤液化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
- [4] Nakagama T, Sugiyama I, Sakawa M. Fluidity of coal liquefaction residue [J]. Journal of Japan Institution of Energy, 1993, 72(10):977.
- [5] 陈明波,王彬,赵奇,等. 煤直接液化残渣焦化特性研究[J]. 洁净煤技术 2005, 11(1):29-33.
- [6] 李军,杨建丽,刘振宇. 煤直接液化残渣的热解特性研究[J]. 燃料化学学报 2010, 38(4):385-390.
- [7] 王鹏,步学朋,忻仕河,等. 煤直接液化残渣热解特性研究[J]. 煤化工 2005(2):20-23.
- [8] 刘文郁. 煤直接液化残渣热解特性研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2005.
- [9] 范芸珠. 煤直接液化残渣和性质及应用的探索性研究[D]. 上海:华东理工大学,2010.
- [10] 陈明波,王彬,赵奇,等. 煤直接液化残渣焦化特性研究[J]. 洁净煤技术 2005, 11(1):29-30.
- [11] 王彬,刘文郁,陈明波,等. 煤直接液化残渣热态连续进料炼焦试验研究[J]. 洁净煤技术 2005, 11(2):22-25.
- [12] 吴爱坪,潘铁英,史新梅,等. 中低阶煤热解过程中自由基的研究[J]. 煤炭转化 2012, 35(2):1-5.
- [13] 楚希杰,李文,白宗庆,等. 神华煤直接液化残渣热解特性研究[J]. 燃料化学学报 2009, 37(4):393-397.
- [14] 李建广,房倚天,张永奇,等. 煤直接液化残渣快速热解半焦特性的研究[J]. 燃料化学学报 2008, 36(3):273-278.
- [15] 李军,杨建丽,周淑芬,等. 煤直接液化残渣溶剂萃取组分的热解行为研究[J]. 燃料化学学报 2010, 38(6):647-651.

中国煤炭加工利用协会将组织编辑出版《中国选煤名录》

改革开放30多年来,随着煤炭工业的飞速发展,煤炭加工利用事业取得了辉煌的成就,中国正从一个选煤大国向选煤强国迈进!

在这个共建选煤强国的历史进程中,选煤厂、选煤装备制造销售企业、选煤科研及设计单位、高等院校、国外在华选煤技术设备开发和销售企业发挥了各自重要的作用。为使这些选煤企业载入中国选煤发展史册,同时更好地加强选煤装备制造企业与选煤生产企业间的沟通与合作,积极推进当代选煤前沿技术和装备在选煤厂的应用,实现选煤强国之梦,在《煤炭加工与综合利用》杂志创刊30年之际,中国煤炭加工利用协会将与煤炭工业协会选煤分会组织编辑出版《中国选煤名录》。

《中国选煤名录》的编辑出版由协会所属的《煤炭加工与综合利用》杂志社负责,具体入编事宜(详见中煤加协【2013】21号文件)请各单位与该杂志社联系。