

煤直接液化残渣的性质及利用现状

谷小会^{1 2}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013;

2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室(煤炭科学研究总院) 北京 100013)

摘要:为了高效地利用煤直接液化残渣,从液化残渣的组成、结构特性、热解特性、溶解特性4个方面论述了液化残渣的物理化学性质的研究现状。研究发现:残渣在组成和结构特性上都保留了原煤的部分特性。在对直接液化残渣热解特性的研究中,论述了各种不同研究手段,例如热重分析仪、实验室移动床、小型焦炉、高压釜等对液化残渣的热解过程的研究进展及热解机理的解析现状。在对液化残渣的溶解性进行研究时,讨论了残渣溶解性研究的意义及其在各种溶剂中表现出的不同特征。最后论述了煤直接液化残渣的利用研究现状、分析了其潜在的高附加值利用方式、发展前景和存在的问题。

关键词:煤直接液化;液化残渣;残渣利用

中图分类号:TQ522.5

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)03-0063-04

Properties and utilization of coal direct liquefaction residue

GU Xiao-hui^{1 2}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources

(China Coal Research Institute) Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve the utilization of coal direct liquefaction residue, introduce its current research status from four aspects, which are composition of residue, structural, pyrolysis and dissolution characteristics. The results show that the residue reserves partical raw coal properties in composition and structure. According to analysis of investigation methods such as thermogravimetric analysis (TGA), laboratory moving-bed, small-sized coke oven or autoclave, study the pyrolysis characteristics of residue. When it comes to dissolubility, the residue displays different characteristics in different solutions. At last, discuss the utilization status of coal direct liquefaction residue and existing problems.

Key words: coal direct liquefaction; liquefaction residue; utilization of residue

煤经过一系列高温高压加氢后,其中大部分有机质都被转化成了轻质组分并以气体或液体的形

式排出,同时会产生约为原煤质量30%的高碳、高灰重质产物,通常称为液化残渣(常温下为固体)。

收稿日期:2012-02-17 责任编辑:宫在芹

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2011CB201303);煤炭科学研究总院青年创新基金资助(2010QN02)

作者简介:谷小会(1979—),女,四川阆中人,主要从事煤炭直接液化工艺及液化油品清洁利用方面的研究工作。

引用格式:谷小会.煤直接液化残渣的性质及利用现状[J].洁净煤技术,2012,18(3):63-66.

对直接液化残渣进行性质表征及表征方法的研究是直接液化再利用的重要研究内容。本文所研究的煤直接液化残渣是指连续试验装置上获得的闪蒸后的重质产物。

1 煤直接液化残渣性质

1.1 组成

性质研究发现煤直接液化残渣由3个部分组成:①能够被有机溶剂溶解的组分,主要是煤中有机成分加氢形成的分子量相对较低的组分;②难以溶解于有机溶剂的未反应煤,包括惰质组以及在液化、蒸馏过程中形成的分子量更大的组分,如小球体及其微变形体,半焦;③煤中的无机矿物质和加入的催化剂,部分矿物质在煤粉的研磨和液化过程中会有变化,但黄铁矿或方解石等矿物质在显微分析时较容易找到。

由于液化残渣组成较复杂,常用的方法是根据残渣在不同溶剂中的溶解能力将其分成几个组分。常用的溶剂是正己烷或环己烷,苯或甲苯,四氢呋喃等有机溶剂。国内主要采用的溶剂是正己烷、甲苯和四氢呋喃,并将正己烷可溶物定义为残渣中的重油(简称残油),正己烷不溶甲苯可溶物定义为残渣中的沥青烯,甲苯不溶四氢呋喃可溶物定义为残渣中的前沥青烯。目前在煤液化残渣研究中,基本沿用残油、沥青烯、前沥青烯、未反应的煤和灰等概念。即残渣由残油、沥青烯、前沥青烯和四氢呋喃不溶物4个组分组成。

1.2 结构特性

煤直接液化残渣的结构特性主要指残渣中有机质的结构特性,其结构与原煤结构密切相关。Kaoru Masuda等^[1]和田中尚羲等^[2]的研究表明沥青烯中保留了煤的部分分子结构特性。国内对煤直接液化残渣结构特性研究所用原料主要是神华煤的直接液化残渣,对其进行的研究表明,残油和沥青烯也保留了部分神华煤的分子结构特性^[3-4]。

尽管煤的性质、液化工艺条件对直接液化残渣的组成和结构有很大影响,但是由于直接液化残渣中的有机质通常被分为3个部分——残油、沥青烯和前沥青烯,所以液化残渣都具有如下特点:①残油部分由分子量较低,分子结构相对简单的饱和或部分饱和的脂肪烃和芳香烃组成,如烷烃、环烷烃、氢化芳香烃等;②沥青烯部分是以缩合芳香结构或部分加氢饱和的氢化芳香结构为主体的复杂的芳

香烃类结构,芳香结构主体与原煤结构模型中的核心单元类似,但是含有较多的支链,有些残渣结构上会有碳原子较多的正构烷烃类的支链;③前沥青烯与沥青烯主体结构相同,主要是缩合芳香结构或部分加氢饱和的氢化芳香结构为主体的复杂的芳香核结构,但是芳香缩合度明显更大,支链结构比沥青烯中的支链要少。

1.3 热解特性

1.3.1 热解过程

国内连续试验装置的直接液化残渣软化点一般在160℃以上,工业规模残渣的软化点在130℃以上,沸点在300℃以上。在对液化残渣进行热重分析时发现,整个热解过程一般由3个阶段组成:干燥脱气阶段、主要热分解阶段和二次脱气阶段。这与液化残渣的组成和结构特点基本吻合。原残渣从常温开始加热,会随温度的升高而逐渐变软,直至流动,随着温度进一步升高,残渣中的油分会逐渐析出,直至几乎全部析出而生成类似于炭块的固体物质,此时隔绝空气进一步加热,会形成半焦状的多孔物质。对整个热解过程中物质的质量变化进行分析,发现多孔物质主要是部分沥青烯和前沥青烯缩聚而形成的。

1.3.2 热解分析方法及热解机理

目前,神华或胜利煤直接液化残渣是热解特性研究的主要原料,研究的手段主要有热重分析仪、实验室固定床、小型焦炉、高压釜等。

在残渣热解研究中,一种方法是从样品的热解失重率、失重过程温度变化、轻质油产量及性质、热量的释放特点等方面研究热解特性。楚希杰等^[5-6]、李军等^[7-8]利用热重分析仪及其它分析仪研究了神华煤和胜利煤的直接液化残渣的热解特性,发现升温速率对热解产物的产率影响较大,一般升温速率越快,挥发分逸出速度越大,且最大失重温度有升高的趋势。范芸珠^[9]提出残渣热解过程中有一个临界升温速率,液化残渣中有机组分析出率与临界速率有关,高于临界升温速率,失重率会较高,超过有机组分90%,低于临界升温速率,失重率较低,燃烧放热过程也与临界升温速率有关,低于临界升温速率,燃烧放热更为集中。从热解产物中的热解油分析残渣的热解特性,某些残渣的热解油主要是正己烷可溶物组分,与残渣中正己烷可溶物的结构相似,但一些液化残渣的热解油中沥青烯组分含量相对较高。

在残渣热解研究中,可以根据残渣热解的重质产物的性质特征研究直接液化残渣的热解特性。一些学者利用液化残渣进行了热解炼焦方面的研究。李建广等^[10]、陈明波等^[11]利用小型固定床或室式炼焦炉进行煤直接液化残渣的热解半焦特性研究,探讨了炼焦终温、停留时间、残渣颗粒等因素对热解产物半焦的产率、热解煤气、焦炭的质量等的影响。

另一种方法是将残渣按溶解度不同分成几个组分分别考察其热解特性,沥青烯组分较易热解,热解过程中能生成多种轻质组分,但是在对前沥青烯进行热解质谱分析时,仅仅能获得少量的甲基萘类物质,证明了热解过程中前沥青烯是极易碳化的物质,而沥青烯具有更大的活性。从煤的液化加氢机理和残渣的热分解能力来看,残渣中各组分的热解行为与加氢行为有密切关系,即热解特性一定程度上反映了其再加氢能力。即残渣中的残油和沥青烯再次加氢液化会较易进一步生成轻质组分,而前沥青烯很难被加氢。北京煤化工研究分院选取一种典型的直接液化残渣的正己烷不溶、N,N-二甲基吡咯烷酮可溶物(样品的抽提率相对较高的溶剂)为样品进行热重分析研究(实验采用 STD-Q600 同步热分析仪,N₂ 氛围,流量为 100 mL/min,升温速率为 10 K/min,由室温加热到终温 900 °C),发现残渣中沥青类物质的主要失重区间是 350~550 °C,失重率最高时的温度为 500 °C,最大失重率 85%。这一可溶有机组分在一定工艺条件下进行热解聚合,能使无序的三维结构向有序的二维结构发展,形成各向异性的小球体。图 1 为残渣中沥青类物质热聚前后偏光显微镜图,进一步证明了沥青烯与前沥青烯具有在加热条件下易分解和缩聚的特点。

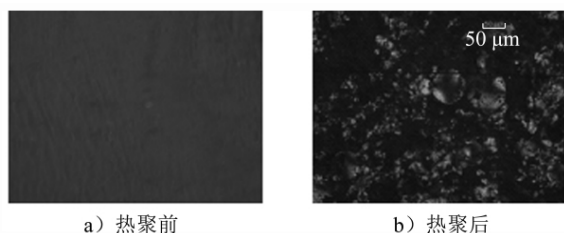


图 1 残渣中沥青类物质热聚前后偏光显微镜图

1.4 溶解特性

液化残渣中含有大量的有机组分,常规方法很难将其与灰分分离,利用适宜的有机溶剂可以较好地将其分离。北京煤化工研究分院早期对直接液

化残渣的溶解性研究主要集中在将残渣中的油分萃取出来,从而获得直接液化的油收率,以此评价煤的液化特性、不同液化工艺条件及不同液化结果。随着研究深入,为了进一步研究直接液化的机理,对残渣的可溶性研究也更为深入。20 世纪 80 年代,北京煤化工研究分院就开始考察液化重质产物在各种溶剂中的溶解特性。

为了获得适宜的制备碳材料的原料,不少学者^[12-13]研究了直接液化残渣在正己烷、环己烷、苯、甲苯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、糠醛、N,N-二甲基吡咯烷酮等有机溶剂中的溶解特性,也有利用液化油本身溶解残渣的研究,基本都得到液化残渣的可溶性数据及变化规律。赖世耀等^[14]发明了一种离子液复合萃取剂,用于从煤直接液化残渣中分离沥青烯、前沥青烯和/或重质油,并建立了萃取残渣中目标产物的方法,选用的离子液包括至少一种咪唑类阳离子和至少一种有机和/或无机阴离子,有机溶剂包括至少一种与上述离子液互溶的醇、胺、酮和/或吡啶类溶剂。

范芸珠^[9]通过研究溶剂对残渣的抽提率、抽提可溶物的组成,不仅揭示了残渣的可溶性或脱灰效果,而且溶解度参数与抽提率、抽提可溶物的组成关系也得到了论证,并给出了残渣中各组分溶解度参数的大致范围,为分离各组分提供了参考标准。

从对残渣在各种溶剂中溶解特性的研究中可以发现:①以脂肪烃溶剂溶解残渣,一般只能将残渣中的轻质组分溶解出来,残渣的溶解度较低;②以弱极性溶剂或芳烃类有机溶剂溶解残渣,抽提率比脂肪烃溶解的溶解度要高,会有一部分芳香烃类结构的物质溶解在溶剂中;③强极性和/或含 N、O 杂原子的溶剂对残渣的溶解能力最强,可以溶解残渣中的大部分有机质。

2 煤直接液化残渣应用研究现状

近年来,随着煤炭直接液化产业化的快速发展,如何有效利用直接液化残渣成为重要的课题。传统的燃烧、气化、干馏焦化等方法不能有效地发挥煤直接加氢后生成重质产物的独特优势,所以对残渣在多个方面的应用都进行了研究。

直接液化残渣可被用于气化制氢,以满足煤炭加氢液化过程中对氢气的供应,所以这方面的研究一直没有间断,例如,赵丽红等^[15]研究了神华煤液化催化剂对残渣气化过程的影响。直接液化残渣

用于制备改性沥青方面也有大量的研究。朱伟平^[16]用煤直接液化残渣作为沥青改性剂,研究了煤直接液化残渣添加量、配混工艺及配混温度对改性沥青性能的影响。王寨霞等^[17]对煤直接液化残渣对道路沥青的改性作用进行了初步评价,研究表明,直接液化残渣的添加量为7%时,所得到的改性沥青的相关指标均能满足要求,范芸珠^[9]也研究了残渣在沥青制备方面的应用条件及可能性,主要是作为沥青改性剂来应用。

目前,对液化残渣的利用主要是先将其用适宜的溶剂(或萃取剂)进行溶解,然后分离出其中的烷烃类和部分氢化芳烃类有机物以生产高附加值的碳材料。张艳^[18]、周颖等^[19]以液化残渣为原料生产碳纳米管,结果表明,直接液化残渣经过处理能够生产石墨化较好的多壁碳纳米管。盛英等^[12]、赖世耀等^[14]也利用有机溶剂、液化馏分油、离子液复合萃取剂等从残渣中分离得到沥青烯或前沥青烯,也是为了将其进行改性以制备中间相沥青,进而生产一系列高性能碳纤维材料,实现煤直接液化残渣的高附加值利用。将残渣进行脱灰或脱油处理,利用残渣中的沥青烯和前沥青烯生产高附加值的碳材料是残渣高效利用的新途径。

残渣高附加值、低排放的利用方式基本还停留在实验室的研究阶段,大规模利用工艺还有待研究。

3 结 语

经过高温、高压加氢后的煤液化残渣中的有机质不仅可以用于液化再循环加氢制取燃料油、燃烧、热解制取焦化产品、气化制取 H_2 等,实现能源的有效利用,而且可以在制取碳纳米管、中间相沥青、沥青改性剂等碳材料方面得到高效利用。

为了更有效合理地利用直接液化残渣,已经对其性质进行了较为深入的研究,其中绝大部分研究都是围绕有机质的性质而进行的,这为残渣中有机质的充分利用提供了基础。不过,随着液化工艺进一步发展,液化原料煤、液化工艺条件对残渣性质的影响还有待于进一步研究。煤炭直接液化残渣是一种具有良好应用前景的原料,如果能有效降低残渣中的灰分,用残渣生产出附加值更高的新材料或新产品,将能极大地提高残渣的附加值,提高企业的经济效益,实现资源的保护性利用和低碳环保的目标。

参考文献:

- [1] Kaoru Masuda, Osamu Okuma, Takashi Nishizawa, et al. High-temperature n. m. r. analysis of aromatic units in asphaltenes and preasphaltenes derived from Victorian brown coal [J]. Fuel, 1996, 75(3): 295-299.
- [2] 田中尚羲, 村田聪, 野村正藤, 等. 伊利诺6号在NEDOL工艺上的液化残渣的化学结构的研究 [J]. 日本能源协会誌, 1993, 72(10): 935-942.
- [3] 谷小会, 史士东, 周铭. 神华煤直接液化残渣中重质油组分的分子结构 [J]. 煤炭学报, 2006, 31(1): 76-80.
- [4] 谷小会, 史士东, 周铭. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构 [J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 785-789.
- [5] 楚希杰, 赵丽红, 李文, 等. 神华煤及其直接液化残渣热解动力学试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(5): 121-124.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 范芸珠. 煤直接液化残渣性质及应用的探索性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [10] 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.
- [11] 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): 29-35.
- [12] 盛英, 李克健, 李文博, 等. 煤直接液化残留物制备中间相沥青 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(8): 1125-1128.
- [13] 钟金龙, 李文博, 朱晓苏, 等. 煤炭直接液化残渣加氢研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2011, 17(3): 37-40.
- [14] 赖世耀, 陈学连, 盛英, 等. 一种用于从煤直接液化残渣中分离沥青烯、前沥青烯和/或重质油的离子液复合萃取剂 [P]. 中国专利: 201010614927, 2011-05-04.
- [15] 赵丽红, 楚希杰. 催化剂对煤直接液化残渣气化反应性的影响 [J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(9): 125-128.
- [16] 朱伟平. 煤直接液化残渣改性沥青的研究 [J]. 神华科技, 2009, 7(6): 68-71.
- [17] 王寨霞, 杨建丽, 刘振宇. 煤直接液化残渣对道路沥青改性作用的初步评价 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(1): 109-112.
- [18] 张艳. 煤炭直接液化残渣制备新型炭材料 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [19] 周颖, 张艳, 李振涛, 等. 以煤炭直接液化残渣为原料制备碳纳米管 [J]. 煤炭转化, 2007, 30(3): 41-44.