

分析测试

不同沉积环境煤的低温煤焦油的性质表征

潘晓磊, 杜开欢, 王胜春, 张德祥

(华东理工大学 能源化工系 煤气化教育部重点实验室, 上海 200237)

[摘要] 对两种低温煤焦油进行了基础性分析, 采用双球计量管法测定了低温煤焦油馏分中的酚含量, 用溶剂萃取法将 120~320 ℃ 的馏分分离为酸性组分、碱性组分和中性组分, 并用气相色谱-质谱联用仪对各组分进行定性分析。实验结果表明, 两种低温煤焦油中碱性组分含量很少(质量分数分别为 1.23% 和 1.41%), 酸性组分和中性组分含量较高; 弱还原程度的陕北煤的低温煤焦油中, 酸性组分的质量分数为 25.19%, 中性组分中二甲基萘的质量分数为 10.72%; 强还原程度的淮南煤的低温煤焦油中, 酸性组分的质量分数为 15.82%, 中性组分中二甲基萘的质量分数高达 16.49%; 不同还原程度的煤低温热解焦油性质存在较大的差异。

[关键词] 煤热解; 沉积环境; 低温煤焦油; 气相色谱-质谱

[文章编号] 1000-8144(2011)07-0785-05

[中图分类号] TQ 523

[文献标识码] A

Characterization of Low-Temperature Coal Tars Derived from Pyrolysis of Coals Exploited in Different Depositional Environments

Pan Xiaolei, Du Kaifan, Wang Shengchun, Zhang Dexiang

(Key Laboratory of Coal Gasification Ministry of Education Department of Chemical Engineering for Energy Resources
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

[Abstract] Properties of the low-temperature coal tars derived from pyrolysis of the coals exploited in two different depositional environments were characterized. The phenol contents in the low-temperature coal tars were determined by means of dual ball measuring pipe. The fractions in the temperature range of 120–320 ℃ in the tars were separated into three groups by solvent extraction method, namely acidic compounds, basic compounds and neutral compounds. The results showed that the contents of the basic compounds in the two tars were only 1.23% and 1.41%, while contents of both the acidic compounds and the neutral compounds were higher. The main components in the acidic compounds and the neutral compounds were determined by means of GC-MS. The contents of the acidic compounds in the tars derived from Shanbei and Huainan coals were 25.19% and 15.82%, respectively. The content of dimethylnaphthalene in the neutral compounds obtained from the Shanbei coal tars was 10.72%, while that in the Huainan coal tars could reach 16.49%.

[Keywords] coal pyrolysis; depositional environments; low-temperature coal tar; GC-MS

低温煤焦油是煤低温热解生产半焦的副产物, 是一种非常宝贵的化工原料^[1]。近年来, 随着煤低温热解技术的快速发展, 低温煤焦油的产能也随之增加, 因此如何综合高效地利用低温煤焦油, 已成为人们关注的热点^[2]。

低温煤焦油组成非常复杂, 和高温煤焦油相比, 酚类等高附加值组分含量比较丰富^[3]。目前对低温煤焦油的加工利用多采用直接加氢技术制取

柴油等石油替代产品^[4-5], 这样不仅造成了煤焦油

[收稿日期] 2011-01-15; [修改稿日期] 2011-03-28

[作者简介] 潘晓磊(1986-), 男, 河南省平顶山市人, 硕士生, 电话 15216762274 电邮 panxiaolei-123@163.com。联系人: 张德祥, 电话 021-64253236, 电邮 zdx@ecust.edu.cn

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20576039); 国家高新技术研究发展计划项目(2006AA05Z314); 国家重点基础研究发展规划项目(2011CB21304)。

中大量贵重化工原料的损失,而且油品中酚、萘等杂质的存在也会对其质量造成较大的影响^[6-7]。

Palmer等^[8]研究低温煤焦油的性质时发现,低温煤焦油和原料煤之间存在着密切关系,煤焦油中的组分代表了煤中的部分原始结构和原始物质;Wang等^[9-10]认为热解条件对低温煤焦油的组成和性质影响很大;李香兰等^[11]建立了用GC-MS数据研究煤焦油统计结构的方法,并表征了两种煤焦油馏分的统计平均结构。但对于不同的煤阶,特别是对于不同沉积环境煤热解产生的煤焦油性质缺乏系统的理论研究。

本工作借鉴石油和煤液化油的分析方法,对不同还原程度的低温煤焦油的基础物性进行研究,采用GC-MS方法表征了中性组分和酸性组分的主要组成,为低温煤焦油的高效加工利用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试样

弱还原程度的陕北煤(SBM)低温热解得到的煤焦油记为YP1;强还原程度的淮南煤(HNM)低温热解得到的煤焦油记为YP2。两种原料煤的工业分析和元素分析结果见表1。

表 1 原料煤的性质
Table 1 Properties of the raw coals

Item	Proximate analysis(w), %				Ultimate analysis(w), %					Atomic ratio	
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _{tdaf}	O _{daf}	H/C	O/C
SBM	11.50	7.16	37.80	62.20	81.23	4.70	1.02	0.50	12.55	0.69	0.12
HNM	2.11	18.02	40.26	59.74	82.70	5.33	1.46	0.34	10.17	0.77	0.10

SBM: Shanbei coal; HNM: Huainan coal; M: moisture; A: ash; V: volatile matter; FC: fixed carbon; S_t: total sulfur; ad: air-dried basis; daf: dry ash-free basis

1.2 元素及物性分析

采用江苏江分电分析仪器有限公司 BCH-1型半自动碳氢测定仪测定试样中的碳、氢元素含量;采用上海纤检仪器有限公司 KDN-2C型定氮仪测定试样中的氮元素含量;采用江苏江分电分析仪器有限公司 CLS-2型库仑测硫仪测定试样中的硫元素含量;氧元素含量通过差减法得到。

试样密度采用比重瓶法测定;恩氏黏度采用文献[12]中的方法测定;水分采用文献[13]中的方法测定;甲苯不溶物采用文献[14]中的方法测定。

1.3 低温煤焦油馏程分析

对YP1和YP2进行蒸馏,馏分切割为:<120℃, 120~210℃, 210~250℃, 250~320℃, 320~350℃ 5个馏程。混合120~320℃的馏分,采用双球计量管法测定其中的酚含量,然后对馏分中的酸性组分、中性组分和含氮化合物进行萃取分离,其流程见图1。

1.4 GC-MS表征

参考石油和煤液化油的分析方法^[15-18],采用Perkin Elmer公司 Clarus500型气相色谱-质谱联用仪对试样进行定性分析。分析条件:载气为He,流量1.2 mL/min,进样口温度260℃,色谱和质谱连接口温度280℃;电离源为EI,电离能量70 eV,离子源温度280℃;对所测组分的定性分析采用NIST98谱库进行检索。

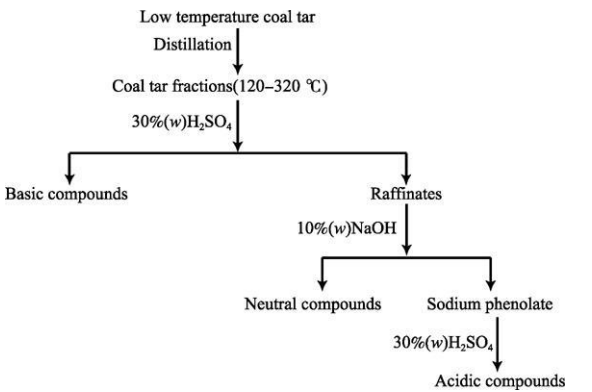


图 1 低温煤焦油萃取分离流程
Fig 1 Flow sheet for simple extraction separation of low-temperature coal tar

2 结果与讨论

2.1 低温煤焦油的基础物性

表2和表3为YP1和YP2的元素分析和物性分析结果。

表 2 低温煤焦油的元素分析
Table 2 Ultimate analysis of the low-temperature coal tars

Item	Ultimate analysis(w), %					Atomic ratio	
	C	H	N	S	O	H/C	O/C
YP1	85.05	7.21	0.42	0.03	7.29	1.03	0.06
YP2	85.33	8.24	0.17	0.07	6.19	1.16	0.05

YP1: low-temperature coal tar derived from pyrolysis of SBM;
YP2: low-temperature coal tar derived from pyrolysis of HNM.

表 3 低温煤焦油的物性分析

Table 3 Physical properties of the low-temperature coal tars				
Item	Density(20℃) /	Engler	Moisture(w),	Toluene
	(g·mL ⁻¹)	viscosity(80℃)	%	insoluble(w),%
YP1	1.05	3.18	13.54	1.24
YP2	0.98	2.83	10.95	1.87

由表 2 可看出, 低温煤焦油中除 C 外, N 和 S 含量较 O 要少得多; 而 H/C 原子比较高, 介于煤 (0.2~1.0) 和石油 (1.6~2.0) 之间。由表 3 可知, 低温煤焦油的密度约 1 g/mL (20℃), 水分含量相对较高, 恩氏黏度较大。

表 4 低温煤焦油的馏程分析

Item	w, %					Residue
	< 120℃	120~210℃	210~250℃	250~320℃	320~350℃	
YP1	14.06	15.35	12.15	26.71	5.03	26.70
YP2	11.78	17.90	12.14	21.77	21.34	15.07

2.3 低温煤焦油组分分析

2.3.1 低温煤焦油的组分分析

采用双球计量管法测得 YP1 及 YP2 混合馏分 (120~320℃) 中酚的质量分数分别为 26.09% 和 16.24%。

YP1 和 YP2 的组成分析结果见表 5。从表 5 可看出, 低温煤焦油中碱性化合物含量很少, 这与元素分析中氮元素含量低一致; 酸性组分 (酚类) 较多, 在两种低温煤焦油中的质量分数分别为 25.19% 和 15.82%, 与元素分析中氧元素含量高吻合; YP1 和 YP2 中的酸性组分和中性组分含量相差较大, 这主要与原料煤来源有关^[8]。

表 5 低温煤焦油的组成分析结果

Item	Composition analysis(w), %			
	Acidic compounds	Neutral compounds	Basic compounds	Others
YP1	25.19	26.44	1.23	47.14
YP2	15.82	37.25	1.41	45.52

低温煤焦油中酸性组分含量明显大于高温煤焦油, 这与文献报道的一致^[19]。造成这种差异的原因是由于低温煤焦油在转化为高温煤焦油的过程中, 煤焦油中不稳定的含氧基团发生显著的二次裂解反应, 使煤焦油中的酸性组分减少^[3]。

2.3.2 酸性组分分析

YP1 和 YP2 中酸性组分 GC-M S 分析的总离

两种煤焦油的物性略有差别, YP2 的 H/C 较 YP1 高, O/C 较 YP1 低。

2.2 低温煤焦油馏程分析

YP1 和 YP2 的馏程分析结果见表 4。从表 4 可看出, YP1 和 YP2 的馏程在 250℃ 以下时馏分相差不大, 而在 250℃ 以上时馏分相差较大, 特别是在大于 320℃ 的温度范围内。这表明 YP1 和 YP2 的馏分集中度有差别, 其原因可能是由于 YP2 是经 400℃ 蒸馏预处理所切取的低温焦油馏分, 在馏程分析过程中重质组分之间发生的缩聚反应不明显, 因此其蒸馏残渣量也相对较低。

子流程图分别见图 2 和图 3, 相应组分及其含量见表 6。

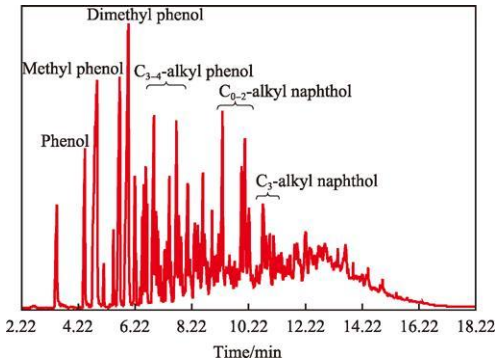


图 2 YP1 酸性组分的 GC-M S 总离子流图

Fig. 2 GC-MS total ion current chromatogram of the acidic compounds in YP1

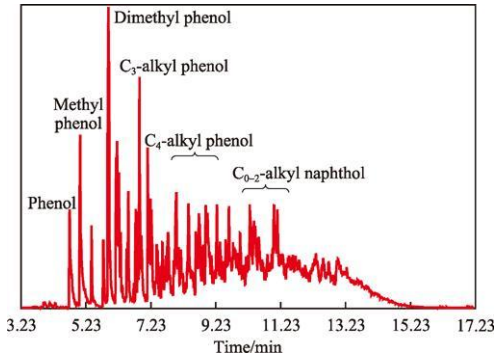


图 3 YP2 酸性组分的 GC-M S 总离子流图

Fig. 3 GC-MS total ion current chromatogram of the acidic compounds in YP2

表 6 低温煤焦油酸性组分的 GC-MS 分析结果
Table 6 GC-MS analysis of the acidic compounds in
the low-temperature coal tars

Compound	w, %	
	YP1	YP2
Phenol	2.12	2.82
Methylphenol	12.45	17.59
Dimethylphenol	17.29	21.97
C ₃ -alkylphenol	11.57	12.64
C ₄ -alkylphenol	23.08	20.58
C ₀₋₂ -alkylnaphthol	18.59	19.87
C ₃ -alkylnaphthol	12.88	—
Others	2.02	4.53
Total	100.00	100.00

从表 6 可知,低温煤焦油酸性组分的主要成分为苯酚、C₁₋₄烷基取代苯酚和 C₀₋₂烷基取代萘酚;与 YP2 相比,YP1 中甲基苯酚和二甲基苯酚的含量相对较少,这与馏程切割分析结果一致;YP1 中 C₃烷基取代萘酚的质量分数高达 12.88%,而 YP2 中几乎不含 C₃烷基取代萘酚,这是由于 YP2 是经 400℃蒸馏预处理所切取的低温煤焦油,其中 C₃烷基取代萘酚等高沸点的组分含量较少,从而导致 YP2 中 C₃烷基取代萘酚的含量很低,因此 GC-MS 分析时未检出。

由以上分析结果可看出,低温煤焦油中高附加值酚含量较高,尤其是以弱还原煤为原料的低温煤焦油中的酚类含量更高。因此,可以将低温煤焦油作为酚类物质的重要来源,具有广阔的利用前景。

2.3.3 中性组分分析

YP1 和 YP2 中中性组分的总离子流图分别见图 4 和图 5 相应组分及其含量见表 7。

由表 7 可知,低温煤焦油中性组分的组成非常复杂,主要包括芳烃和脂肪烃。芳烃中萘及其同系物含量较高,多环芳烃含量较低;脂肪烃主要以饱和烃为主,主要为 C₁₃₋₂₇ 烃,在 YP1 和 YP2 中的质量分数分别可达 46.78% 和 36.98%。YP1 和 YP2 芳烃组分中二甲基萘的质量分数较高,各为 10.72% 和 16.49%,而二甲基萘中 2,6-二甲基萘是一种非常重要的有机化工原料,其氧化产物 2,6-萘二甲酸与乙二醇反应得到的聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯是一种新型的高性能聚酯材料。因此,从低温煤焦油中性组分中提取 2,6-二甲基萘具有很好的应用价值。

低温煤焦油中脂肪烃及其衍生物含量较高,而高温煤焦油以环芳烃及其衍生物为主^[20],两者差别

较大。这主要是因为煤热解初期以煤中烷基侧链和官能团及桥键结构断裂为较简单的、可挥发的物质和分子碎片的裂解反应为主,而煤高温热解尤其是后期则以缩聚反应为主,煤焦油中部分小分子化合物进一步缩合成稠环芳香化合物。

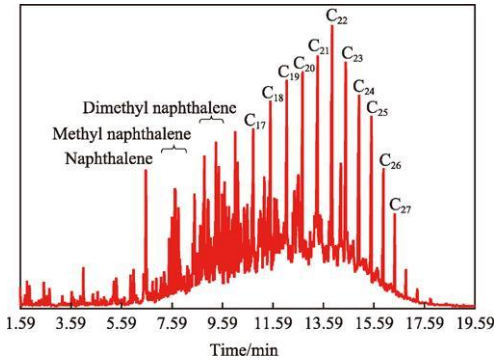


图 4 YP1 中性组分的 GC-MS 总离子流图
Fig. 4 GC-MS total ion current chromatogram of
the neutral compounds in YP1.

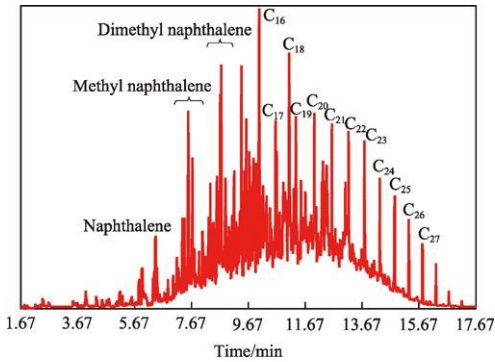


图 5 YP2 中性组分的 GC-MS 总离子流图
Fig. 5 GC-MS total ion current chromatogram of
the neutral compounds in YP2.

表 7 低温煤焦油中性组分的 GC-MS 分析结果

Table 7 GC-MS analysis of the neutral compounds in
the low-temperature coal tars

Compounds	w, %	
	YP1	YP2
Naphthalene	1.59	1.04
Methylnaphthalene	3.94	6.00
Dimethylnaphthalene	10.72	16.49
Trimethylnaphthalene	10.22	2.01
Phenanthrene	2.23	1.18
2-Methylnaphthalene	6.16	7.41
Other aromatics	14.22	24.36
C ₁₃₋₂₇ saturates	46.78	36.98
Unknown	4.14	4.53
Total	100.00	100.00

3 结论

- (1) 低温煤焦油常温下密度约 1 g/mL, 水分含量较高, 黏度较大; S、N 含量较低, 而 O 含量较高, 有较高的 H/C 原子比, 介于煤和石油的 H/C 原子比之间; 不同还原程度原料煤的低温煤焦油的差异在于, 弱还原性煤热解产生的煤焦油具有较低的 H/C 原子比和较高的 O/C 原子比。
- (2) 低温煤焦油中碱性组分含量较低, 酸性组分(酚类化合物)含量较高; 在 YP1 和 YP2 中酸性组分的质量分数分别可达 25.19% 和 15.82%, YP2 酸性组分中低级酚含量大于 YP1。
- (3) 低温煤焦油中饱和烃所占比例较高, 且 YP1 的中性组分中多环芳烃含量较 YP2 低, 即弱还原性煤的热解焦油中性组分饱和和烃含量高于强还原性煤热解焦油。
- (4) 低温煤焦油中性组分中二甲基萘的含量高, 具有很大的开发利用前景。

参 考 文 献

[1] M A 埃利奥特. 煤利用化学 [M]. 范辅弼, 屠益生, 译. 北京: 化学工业出版社, 1991: 183–199

[2] 张军民, 刘弓. 低温煤焦油的综合利用 [J]. 煤炭转化, 2010, 33 (3): 92–93

[3] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 406–413

[4] Wailes P C, Faux A E. Continuous Hydrogenation of Flash Pyrolysis Coal Tar [J]. Petrol Sci Tech, 1984, 2(4): 427–437.

[5] Li Chunshan, Suzu Kenzi. Resources Properties and Utilization of Tar [J]. Resour Conserv Recy, 2010, 54(11): 905–915.

[6] 张晔, 赵亮富. 中/低温煤焦油催化加氢制备清洁燃料油研究 [J]. 煤炭转化, 2009, 32(3): 48–50

[7] 李冬, 李稳宏, 高新, 等. 中低温煤焦油加氢改质工艺研究 [J]. 煤炭转化, 2009, 32(4): 81–84.

[8] Pahrer T J, Valman M. Composition of Low-Temperature Tars [J]. Fuel, 1972, 51(1): 22–26

[9] Wang Pengfei, Jin Lijun, Zhu Shengwei et al. Analysis of Coal Tar Derived from Pyrolysis at Different Atmospheres [J]. Fuel, doi:10.1016/j.fuel.2010.06.041.

[10] Iglesias M J, Cuesta M J, Suarez-Rui I. Structure of Tars Derived from Low-Temperature Pyrolysis of Pure Vitrinites. Influence of Rank and Composition of Vitrinites [J]. J Anal Appl Pyrol, 2001, 59(2): 255–284.

[11] 李香兰, 王仲英. 低温焦油馏分的组成和统计结构表征 [J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(4): 219–226.

[12] 石油化工科学研究院. GB/T266–88 石油产品恩氏粘度测定方法 [S] / 全国化学标准化技术委员会有机分会. 化工企业常用标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1999: 11–16.

[13] 上海宝钢化工有限公司, 冶金工业信息标准研究院. GB/T2288–2008 焦化产品水分测定方法 [S] / 中国标准出版社. 中国国家标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 2009: 229–235.

[14] 鞍山热能研究所. GB/T2292–97 焦化产品甲苯不溶物含量的测定 [S] / 中国标准出版社. 中国国家标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1999: 110–113.

[15] 褚小立, 袁洪福. 近红外光谱快速测定重整汽油详细族组成 [J]. 石油化工, 2001, 30(11): 866–870

[16] 杨海鹰. 气相色谱技术在石油和石化分析中的应用进展 [J]. 石油化工, 2005, 34(12): 1123–1128

[17] 黄珏, 张德祥, 闾华林. 云南先锋褐煤液化轻质油的分析 [J]. 石油化工, 2008, 37(11): 1206–1210

[18] Khan M A, Ahmad I, Ishaq M, et al. Spectral Characterization of Liquefied Products of Pakistani Coal [J]. Fuel Process Technol, 2004, 85(1): 63–74.

[19] 贾永忠, 贾丽. 煤焦油中酚的提取利用 [J]. 当代化工, 2008, 37(2): 194–195

[20] 肖瑞华. 煤焦油化学 [M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 8–11

(编辑 李治泉)

• 最新专利文摘 •

一种焦化富气轻烃回收方法及其装置

该专利涉及一种焦化富气轻烃回收方法及其装置。该方法包括将解析塔处理后的凝缩油输送进入到稳定塔, 其特征在于: 塔底得到稳定汽油, 塔顶得到碳二至碳四的混合气(碳五体积分数限制在小于 0.035 范围内), 碳二至碳四的混合气再采用低温冷凝或精馏方式获得合格的液化气产品和用于制备乙烯的碳二组分。该方法解决了增产焦化富气吸收稳定流程干气不干引起的液化气收率不高的问题, 并通过改变产品结构和增加低温冷凝/精馏过程, 实现碳二和液化汽双产品轻烃回收, 工艺更加合理实用。(中国石油化工股份有限公司; 大连理工大学) / CN 101987983

2011–03–23

一种乙烯基单体可控阳离子聚合方法

该专利涉及一种乙烯基单体阳离子可控聚合方法。该方法是以路易斯酸为共引发体系, 在烷烃、卤代烃或它们的混合溶剂中进行乙烯基单体(包括: 异丁烯、苯乙烯、 α -烷基苯乙烯或 p-烷基苯乙烯、异戊二烯)的阳离子聚合反应。通过在引发体系中添加适量的 1,1-二苯基乙烯, 可以有效地提高引发效率, 降低引发剂和共引发剂的用量, 并减少副反应, 使聚合物相对分子质量分布明显变窄。(北京化工大学) / CN 101987876, 2011–03–23