

中低温煤焦油模拟蒸馏曲线解析

齐 炜^{1,2,3}, 王世宇^{1,2,3}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013; 2. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013;
3. 国家资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘 要: 利用 Origin 软件中的解析功能, 将中低温煤焦油样品的模拟蒸馏曲线转化为类实沸点蒸馏曲线。类实沸点蒸馏曲线是模拟蒸馏曲线的导函数曲线, 是沸点与相应沸点下物质含量的关系图, 与实沸点蒸馏曲线类似。通过类实沸点蒸馏曲线可知, 随着终温的升高, 轻质组分减少, 重油增加, 沥青含量由 30% 左右逐渐增加到 50%; 在 350 ~ 420 °C 类实沸点曲线皆出现波峰, 波峰沸点物质含量随着煤样热解终温的升高而依次减少。中低温热解以解聚反应为主, 高温高能量有利于高键能键的断裂, 低温低能量有利于低键能键的断裂。

关键词: 中低温煤焦油; 模拟蒸馏; 类实沸点蒸馏; Origin 软件

中图分类号: TD849; TQ523. 6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006 - 6772(2014) 04 - 0065 - 03

Simulated distillation curve of medium and low temperature coal tar

QI Wei^{1,2,3}, WANG Shiyu^{1,2,3}

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

2. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China;

3. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: Translate the simulated distillation curve of medium and low temperature coal tar into the analogous actual boiling point distillation curve using the analysis function of Origin software. By taking the derivatives of the simulated distillation curve, obtain the analogous actual boiling point distillation curve, which is similar to the actual boiling point distillation curve and shows the relationship between the boiling point and relevant substance content. The curve indicates that as temperature increase, the light component decrease, the heavy oil increase, and the asphalt content increase from 30% to 50%. There are some peak wave of the analogous actual boiling point distillation curve between 350 °C and 420 °C, and the relevant substance content is less in turn with the increase of coal sample terminal pyrolysis temperature. The main reaction of low temperature pyrolysis is depolymerization, high temperature and high energy is good for breakage of high bond energy link, low temperature and low energy is good for breakage of low bond energy link.

Key words: medium and low temperature coal tar; simulated distillation; analogous actual boiling point distillation; Origin software

0 引 言

模拟蒸馏(Simulated Distillation 简称 SD), 是一种利用气相色谱法(Gas Chromatography 简称 GC)测定有机液体混合物馏程分布的手段。本方法是以C₅ ~ C₄₄中 20 余个正构烷烃化合物作为混合标样, 采用非极性甲基硅酮固定相色谱柱和线性温控技术, 使得混合标样中的各组分物质按沸点不同依次

从色谱柱中流出, 并通过计算机程序回归, 建立沸点与保留时间的曲线关系。在同等色谱条件下, 将待测样品注入色谱柱, 按沸点大小分离, 同时进行切片积分, 获得累加积分面积, 保留时间关联于待测样品组分的沸点, 沸点下的面积与总面积之比关联于样品的馏出量, 将积分总面积(100%)与流出温度关联, 即可得到待测样品的实沸点馏程分布^[1]。由于采用质量型氢火焰检测器, 所得结果为质量分数

收稿日期: 2014 - 05 - 08; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.020

基金项目: 中国煤炭科工集团科技创新基金资助项目(2013ZD007); 煤炭科学研究总院技术创新基金资助项目(2012CX01)

作者简介: 齐 炜(1979—), 男(满族), 吉林九台人, 工程师, 从事煤炭热解方面的研究。E-mail: qiwei0707@163.com

引用格式: 齐 炜, 王世宇. 中低温煤焦油模拟蒸馏曲线解析 [J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 65 - 67.

QI Wei, WANG Shiyu. Simulated distillation curve of medium and low temperature coal tar [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 65 - 67.

程。由于煤焦油的组成多样而难以分离,为了便于研究煤焦油的组成性质,使得煤焦油中各组分物质在色谱柱充分分离,按沸程将低温煤焦油切割为 IBP ~ 170、170 ~ 210、210 ~ 230、230 ~ 300、300 ~ 360 °C 和 >360 °C^[4] 的 6 个馏分段,此操作过程被称作馏分段切割(Distillation Curve 简称 DC)。

1 实验仪器及方法

模拟蒸馏试验依据 ASTM D 2887—08《用气相色谱分析法测定石油馏分沸程分布的试验方法》^[5] 而设计。模拟蒸馏实验在 Agilent 6890A GC 型气相色谱仪上完成,采用氢火焰离子化(FID)检测器,具体操作条件如下:色谱柱(0.5 mm × 0.2 mm ID);检测器温度(FID, 350 °C);气化温度(350 °C);柱炉温度(初温 35 °C,以 10 °C/min 升至 350 °C,终温保持 8.5 min);气体产物分析在 SP-2100 气相色谱上完成,色谱柱为 GDX502 和 5A 分子筛。将模拟蒸馏数据绘制成曲线形式,称为模拟蒸馏曲线。中低温煤焦油样品来源于神木长焰煤原煤在不同终温下的热解液态产物。将终温为 500、550、600、650 和 700 °C 5 个温度条件下,获得的煤焦油样品分别命名为:CY500、CY550、CY600、CY650 和 CY700。

2 结果分析

分别对脱水处理后的 CY500、CY550、CY600、CY650 和 CY700 五个样品进行模拟蒸馏实验。模拟蒸馏曲线如图 1 所示。

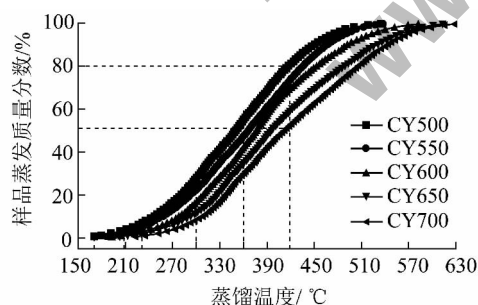


图 1 中低温焦油样品模拟蒸馏曲线

模拟蒸馏可用来模拟实沸点蒸馏过程,然而模拟蒸馏曲线并不能如实沸点蒸馏曲线一样直观反映沸点的变化规律,以及沸点与其含量的关系。因此,应该对模拟蒸馏曲线进行合理的数学软件处理。

本研究利用 Origin 软件进行以下数学处理^[6]:

①利用曲线拟合中的“S 拟合”,将试验数据点连线转变为可导的曲线。②利用分析选项中的“微积

分”,将可导曲线转变成微分曲线。

利用微积分的基本数学原理可知,函数导数的积分是原函数本身,且等同于导函数的积分面积。同时,因为原函数的因变量是待测样品蒸发质量分数,值域为 [0, 1],所以,导函数积分面积的理论值应为 1(100%),且每条曲线都有积分面积相同(皆为 1)。另外,图 1 中的对应温度区间范围的积分面积可一一对应于焦油馏分段切割的区间,(0 ~ 170) 为轻油,(170 ~ 210) 为酚油,(210 ~ 230) 为萘油,(230 ~ 300) 为洗油,(300 ~ 360) 和 (360 ~ 420) 为蒽油,剩余为沥青。

导函数曲线的横坐标不变,为蒸馏温度,纵坐标为每一温度点下焦油沸点物质质量分数,即沸点与对应沸点下物质含量的关系图,与实沸点蒸馏曲线类似,因此,将模拟蒸馏曲线的导函数曲线定义为类实沸点蒸馏曲线。图 1 经以上数学处理后见图 2。

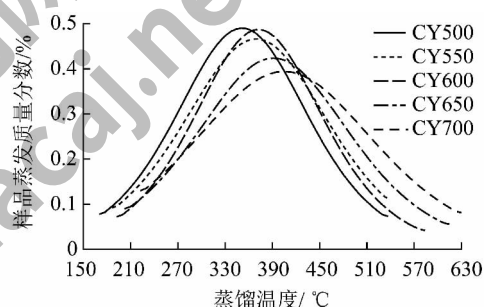


图 2 中低温焦油样品类实沸点蒸馏曲线

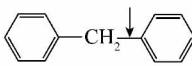
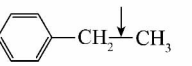
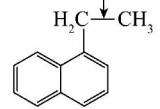
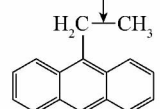
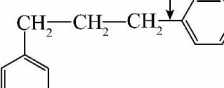
从图 1 和图 2 可知,随着热解终温的升高,焦油轻质组分减少,重油增加,最轻组分在较高温焦油中逐渐消失,而以更高沸点的沥青物质取代,沥青含量由 30% 左右逐渐增加到 50%;在 350 ~ 420 °C 类实沸点曲线皆出现波峰,即在蒽油馏分段出现单组份含量最高的物质,其中 CY500 波峰沸点物质含量最高(343.7 °C),波峰沸点物质含量依次为 CY500 > CY550 > CY600 > CY650 > CY700。

长焰煤属于低阶烟煤,挥发分较高,变质程度较低,H/C 比较高(0.1 ~ 0.2),芳香度较低(0.01 左右),杂原子(特别是氧)含量较高,焦油中的轻质组分含量相对较高,500 °C 时,沥青含量仅 30% 左右。可是,随着热解温度的增加,沥青数量聚增,700 °C 时,沥青量到达总较量的 1/2,这说明热解温度对热解焦油的组成和含量的影响巨大。

表 1 为煤中典型有机化合物化学键键能^[8],可总结出烃类热稳定性的一般规律:缩合芳烃 > 芳香烃 > 环烷烃 > 烯烃 > 链烷烃;芳香环上侧链越长越

不稳定; 芳环数越多, 侧链越不稳定; 缩合多环芳烃的环数越多, 其热稳定性越大。中低温煤焦油样品类实沸点蒸馏曲线, 同样证明中低温热解是以解聚反应为主, 高温高能量有利于高键能键的断裂, 低温低能量有利于低键能键的断裂^[6-8]。

表 1 典型有机化合物化学键键能 KJ/mol

化学键	键能	化学键	键能
Ca—Ca	2057	Ca—H	425
Ca—H	392	Ca—Ca	332
Ca—O	314	Ca—Ca	297
	339		301
	284		251
	284		

3 结 论

1) 在 Origin 软件中, 利用曲线拟合中的“S 拟合”和分析选项中的“微积分”功能, 可将中低温煤焦油模拟蒸馏曲线转化为类实沸点蒸馏曲线。

(上接第 112 页)

和, 最高达到 500 ℃。将进气由空气切换成煤层气后, 除氧反应器内的温度慢慢降低, 最后出现熄火现象。原因可能是原煤 3 的反应活性一般, 并且煤层气中的氧含量较低, 由此导致原煤 3 较难与煤层气中的氧进行反应。

综上所述, 虽然原煤 3 相比于原煤 1 孔隙结构要发达, 但用其进行除氧效果并未比原煤 1 好, 其反应活性相对于除氧的要求来说较低, 因此不适合作为除氧燃料。

4 结 论

1) 采用非催化燃烧法能够有效脱除煤层气中的 O₂, 除氧后的气体中 O₂ 体积分数 < 1%。

2) 采用非催化燃烧法除氧, 选用的除氧燃料需具有反应活性好、热值低的特点, 除氧的后续工段需增加焦油脱除装置。

3) 除氧反应温度接近 600 ℃ 时 CH₄ 损失率小于 5%, CH₄ 的损失主要是由于 CH₄ 裂解造成的。

2) 从类实沸点蒸馏曲线可知, 随着终温的升高, 轻质组分减少, 重油增加, 沥青含量由 30% 左右逐渐增加到 50%; 在 350 ~ 420 ℃ 类实沸点曲线皆出现波峰, 波峰沸点物质含量依次为 CY500 > CY550 > CY600 > CY650 > CY700。

3) 从类实沸点蒸馏曲线可知, 中低温热解是以解聚反应为主, 高温高能量有利于高键能键的断裂, 低温低能量有利于低键能键的断裂。

参考文献:

- [1] 衣学飞, 张肖勇, 金艳春, 等. 色谱模拟蒸馏技术在馏分油分布测定中的应用 [J]. 分析实验室, 2007, 26(S1): 40-43.
- [2] 何建平. 炼焦化学产品回收与加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 217.
- [3] ASTM D 2887-08, Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography [S].
- [4] 王世宇. 低温煤焦油化学破乳脱水机理的基础研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2010.
- [5] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 216.
- [6] 水恒福, 张德祥, 张超群. 煤焦油分离与精制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 440, 461-463.
- [7] 薛新科, 陈后文. 煤焦油加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 136-137.
- [8] M A 埃利奥特. 煤利用化学 [M]. 中册. 北京: 化学工业出版社, 1991: 160.

参考文献:

- [1] 董艳雪. 中国化肥网 [EB/OL]. (2014-05-12) [2014-05-19]. http://www.fert.cn/news/2014/5/12/2014512937999097.html.
- [2] 张晓青, 郑国璋, 杨庆佛, 等. 低浓度煤层气发电用发动机混合器的设计 [J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 40-43.
- [3] 张新民. 煤层甲烷——我国天然气的重要潜在领域 [J]. 天然气工业, 1991, 13(3): 13-16.
- [4] 鲜学福. 我国煤层瓦斯渗流力学的研究现状及进一步发展和应用的展望 [D]. 重庆: 重庆大学矿山工程物理研究所, 1997.
- [5] 辜 敏. 提高抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术基础研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2000.
- [6] 肖 娅, 诸 林. 含氧煤层气脱氧提浓技术研究 [J]. 化学工业, 2013, 31(4): 31-32.
- [7] 于秋红, 杨江峰, 赵 强, 等. 煤层气脱氧的研究进展 [J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2012, 37(3): 63-67.
- [8] 张学林, 范世新, 张子纲. 浅析含氧煤层气脱氧提浓技术 [J]. 能源与节能, 2012, 83(8): 28-29.
- [9] 董卫果, 徐春霞, 王 鹏, 等. 煤层气焦炭燃烧除氧实验研究 [J]. 煤炭转化, 2009, 32(4): 74-76.
- [10] 夏福明, 谢峻林, 刘长江, 等. 不同品质煤的着火动力学参数研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2006(1): 39-40.