

## 科研与开发

# 喷动载流床中温度对霍林河褐煤快速热解产物的影响

崔丽杰<sup>1,2</sup> 姚建中<sup>1</sup> 林伟刚<sup>1</sup> 张 铮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应开放实验室, 北京 100080;

2. 鞍山科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114002)

**摘要:**在喷动载流床反应器内对霍林河褐煤的快速热解进行了研究,并对该煤的热解机理进行了初步分析。考察了在 500 ~ 850℃ 范围内温度对热解产品产率分布及气体和液体产品具体组成的影响。分别利用气相色谱和气质联用仪来分析气体和液体产物的组成。实验结果表明,气体总产率及 CO、H<sub>2</sub> 和 C<sub>1-5</sub> 烃类的产率随热解温度的提高而增大;在热解温度为 650℃ 时,液体产率最高,在煤粉粒径为 0.125 ~ 0.18 mm,液体产品的总产率可达 23%,其中正己烷可溶物的产率可达 30% 以上,沸点 340℃ 前馏分也达 30% 以上。液体产品中酚类产品较多;温度对液体产品的组成有极大的影响。

**关键词:**喷动-载流床;褐煤;快速热解;热解温度

中图分类号:TQ54

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)10-0028-05

## Effects of temperature on products of flash pyrolysis of lignite in a spouted-entrained bed

CUI Li-jie<sup>1,2</sup>, YAO Jian-zhong<sup>1</sup>, LIN Wei-gang<sup>1</sup>, ZHANG Zheng<sup>1</sup>

(1. Multi-phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080,

China; 2. Institute of Chemical Engineering, Anshan University of Science and Technology, Anshan 114002, China)

**Abstract:** Flash pyrolysis of lignite from Huolin River, Inner Mongolia Autonomous Region in a spouted-entrained bed reactor was studied and the mechanism was analyzed briefly. The effects of pyrolysis temperature between 500 - 850℃ on product distribution and on the gas and liquid composition which was analyzed by Gas Chromatography and GC-MS were reviewed. The results showed that an increasing temperature could increase the yields of CO, H<sub>2</sub>, C<sub>1-5</sub> and total gas products; 650℃ was the optimal temperature for maximum liquid yield, and when the lignite powder diameter was 0.125 - 0.18 mm, the yield of liquid products could reach 23% with over 30% hexane-soluble components obtained and even under the boiling point 340℃ the amount of distillation could reach 30%; liquid products included many phenols and temperature had a great influence on its composition.

**Key words:** spouted-entrained bed; lignite; flash pyrolysis; pyrolysis temperature

中国的煤炭储量十分丰富,占能源总消耗的 75%,褐煤和高挥发分烟煤占总储量的 85%;而石油和天然气储量非常有限,从煤中制取液体产品可以缓解中国石油进口的压力。为了达到发电前在较温和的条件下从高挥发分煤中提取液体产品的目的,中科院过程工程研究所提出了“煤拔头”工

艺<sup>[1-2]</sup>,这个工艺基于循环流化床技术基础上,煤粉颗粒被加入循环床下行管的上部,与循环的固体物料混合,在相对较低的温度(550 ~ 700℃)下实现煤粉快速热解,气体和固体快速分离,并快速冷却获得中烃。余下的半焦在循环床上行管部分燃烧生成电和热,热的循环固体作为煤热解的热源。煤初始热

收稿日期:2003-06-05

基金项目:国家重点基础研究项目(G1999022103)、863 计划(2001AA529010)和国家自然科学基金资助项目(29936090)

作者简介:崔丽杰(1973-),女,博士生,讲师,010-62572591, ljcu@home.ipe.ac.cn;林伟刚(1956-),男,博士,教授级研究员,博导,主要致力于煤的高效、洁净转化技术的开发和应用、新型固体垃圾焚烧技术的开发以及高效生物质转化为液体燃料的新技术开发。

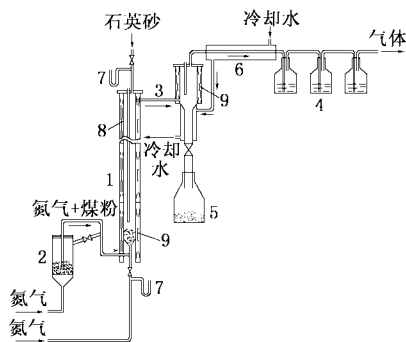
解的产品会经历几个阶段的二次热解。“煤拔头”工艺主要是为了获得尽可能多的轻质液体(中烃类),需控制二次反应进行的程度,避免一些初始热解产品裂解为气体产品或聚合为重质焦油。热解的最终产品取决于煤种、热解温度、加热速率和二次反应的程度,而二次反应同时也要受到温度和停留时间的影响。

温度是影响热解产品组成的重要参数,研究者对此进行了大量研究<sup>[3-15]</sup>,但目前还没有有关循环流化床(CFB)系统下行床部分的热解实验数据,以前的研究结果还不能用于优化“煤拔头”工艺。不同煤种快速热解时的反应有所不同,且霍林河褐煤储量丰富,达131亿t,产量1000万t/a,所以笔者研究了温度对霍林河褐煤热解产品分布的影响,为“煤拔头”工艺获得最多的轻质液体产品提供了基础数据和最佳条件,并初步探讨了煤热解的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置与流程

实验是在一个喷动载流床内进行的,它模拟了CFB系统的下行部分。实验装置包括4个部分:加料段、反应段、过滤段和液体捕集部分,如图1所示。反应器是由内径为36mm,高度为1.1m的不锈钢管制成的,它置于一个三段加热的炉体中,每一段都独立控温以达到所需要的温度。煤粉颗粒从反应器底部加入后,迅速与已经流化起来的0.315~0.355mm热载体石英砂混合,模拟下行床的入口段;煤粉颗粒被带入到反应器上部,并扬析出反应器。反应器上部的颗粒浓度很小,模拟下行床的主体。



1—反应器;2—加料器;3—过滤器;4—液体捕集;5—集焦器;  
6—冷却器;7—压差计;9—热电偶;10—加热电炉

图1 实验装置图

3个控温热电偶被放置在炉体与反应器之间,在每个加热段的中部。在反应器的上部有一个温度

计套管,插入的热电偶实测反应器内的温度,温度信号传送到计算机,过滤器后是液体捕集装置。在整个过程中,煤粉颗粒在加热段的停留时间是2.4s,加热速率为 $5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 。

### 1.2 实验物料

实验物料为内蒙古霍林河褐煤,粒径为0.125~0.18mm。煤颗粒的工业分析和元素分析见表1。

表1 煤颗粒的工业分析和元素分析

工业分析	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$C_{F,ad}$	
质量分数/%	17.38	21.12	29.78	31.72	
元素分析	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$O_{daf}$	$S_{daf}$
质量分数/%	73.11	4.7	1.22	20.22	0.75

注:M为水分,A为灰分, $C_F$ 为固定碳,V为挥发分的质量分数(%),下标ad为原煤的收到基,daf为干燥无灰基。

### 1.3 产品分析

在实验中采集的气样由“三柱双检测器”气相色谱分析。定性方法为标准气体保留时间对照法,定量方法为校正归一法。具体的色谱条件为:载气为氦气0.28MPa, $H_2$ 0.03MPa、30mL/min,空气300mL/min;初温 $50^\circ\text{C}$ ,保持6.5min,然后以 $20^\circ\text{C/min}$ 的速率程序升温至 $150^\circ\text{C}$ ,保持12min。

热解液体预处理采用溶剂萃取-化学处理-柱层析相结合的方法<sup>[16]</sup>。液体产品分析使用HP6890/5972色质联用仪,色谱柱为HP-5MS,质谱电离方式为EI,电子能量为70eV,溶剂延迟2min,扫描范围30~500 $\mu$ 。气质界面温度 $280^\circ\text{C}$ ,载气为高纯氦气,流速1mL/min,分流比30:1。

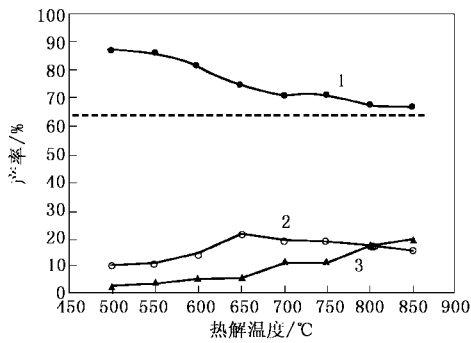
### 1.4 物料衡算方法

由于在热解过程中加入了氮气,所以总热解气量用氮平衡计算;固体半焦质量则通过灰平衡计算;液体质量由煤粉总量减去气体和固体质量获得。所有的产率都是指干煤基质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对气、液、固3种产品产率分布的影响

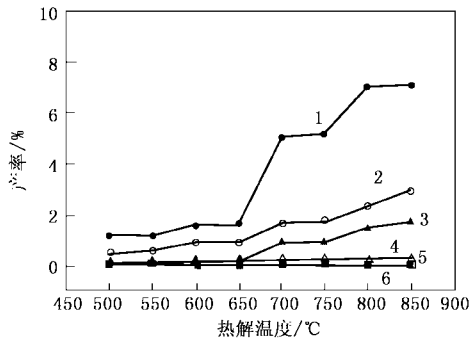
产品分布随热解温度的变化见图2,液体产率大约在 $650^\circ\text{C}$ 达到最大。在热解温度为 $700^\circ\text{C}$ 时,80%以上的挥发分逸出,温度再提高只使得半焦产率稍有降低,但是对于气体和液体的分布却有很大的影响。产品分布的交替是由于焦油的产生和裂解之间的竞争反应而引起的。随温度升高,产生和裂解速率都有所增大。但裂解反应要明显优于前者,所以液体产率在 $650^\circ\text{C}$ 达到最大。



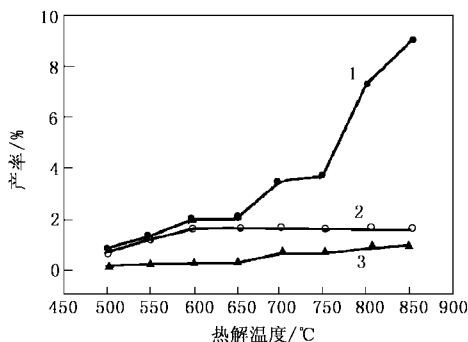
1—气体;2—液体;3—焦  
图 2 产品分布随热解温度的变化

### 2.2 温度与气体产品的关系

煤的热解气体产物主要包括  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$  及  $C_2 \sim C_5$  的烃类,图 3、图 4 分别绘出了有机烃类组成和无机气体产率与热解温度的关系曲线。



1—总碳氢化合物;2— $CH_4$ ;3— $C_2H_4$ ;4— $C_3H_6$ ;5— $C_2H_6$ ;6— $C_3H_8$   
图 3 热解温度对烃类气体的影响



1— $H_2$ ;2— $CO$ ;3— $CO_2$   
图 4 热解温度对无机气体的影响

从图 3 中可以看出,  $CH_4$  是碳氢化合物气体中含量最高的气体,来源有多个方面<sup>[17]</sup>。  $C_2H_6$  和  $C_3H_8$  在 650°C 附近达到最大值,温度继续升高时其

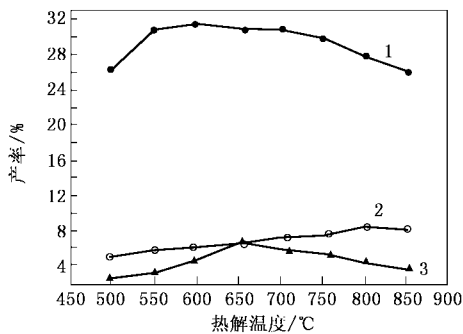
产率会稍有降低。而  $C_2H_4$  和  $C_3H_6$  的产率则随温度单调增大,尤其在 700°C 以上,呈加速增大的趋势。烯烃的热稳定性高于相应的烷烃,因而在较高的温度下烷烃更容易分解、脱氢成为相应的烯烃,同时使氢气的产率增大;600°C 以上,焦油的裂解反应是烯烃(尤其是  $C_2H_4$ )的另一来源;煤中的脂肪成分的裂解反应是  $C_2 \sim C_3$  的主要来源。 $C_4$  和  $C_5$  也是由脂肪烃的断裂产生的,由于其稳定性比  $C_2 \sim C_3$  差,高温时会生成  $C_2 \sim C_3$ , 所以其产率随温度升高而减少。

通常认为,有机质的缩合和烃类的环化、芳构化及裂解反应是  $H_2$  的主要来源,此外含碳有机质高温状态下的水煤气反应也会生成  $H_2$ , 反应强吸热<sup>[18]</sup>, 所以随温度升高,  $H_2$  产率一直上升。 $CO_2$  产率在 700°C 以前和  $H_2$  一样随温度升高产率增大,但是 700°C 以上时,  $CO_2$  产率有下降的趋势。原因是  $CO_2$  是由于煤结构的羧基官能团的断裂产生的,因而  $CO_2$  产率取决于煤中羧基官能团的含量。当煤结构中羧基的分解完成后,  $CO_2$  的产率就不再随温度的升高而增大了。此外 800°C 以上时  $CO_2$  与 C 的气化反应开始发生,也使得  $CO_2$  产率有所下降而  $CO$  的产率增大。 $CO$  主要来源于羧基官能团的裂解,400°C 左右羧基即可发生裂解反应。在 500°C 以上,含氧杂环也可以产生  $CO$ 。700°C 以后酚羟基的脱氢反应也会生成  $CO$ <sup>[19]</sup>。此外, Juntgen<sup>[3]</sup> 等的研究表明在慢速加热条件下,即使温度升至 1 000°C 以上,仍会有  $H_2$  及  $CO$  逸出,说明在此温度下半焦中仍有 H、O 存在于键能很高的结构中。从图 4 中可以看出,  $CO$  的产率在 500 ~ 650°C 时增加,这应该是羧基和含氧杂环分解的结果。此后在 700 ~ 750°C 时基本持平。这是因为羧基和含氧杂环分解的已经基本完全。而 750°C 以后由于焦中仍有 H、O 存在于键能很高的结构中,再加上酚羟基脱氢和气化反应的共同作用,所以  $CO$  产率仍继续增大。

### 2.3 温度对液体产物的影响

图 5 是热解水和正己烷可溶物产率与温度的关系图。从图中可以看出热解水的产率一直呈现升高的趋势,在 800°C 以后基本稳定,且热解水的产率较高,这与原煤的氧含量有直接的关系。正己烷可溶物产率随着温度的升高呈现先升高后稍有降低的趋势。650°C 时产率可达液体产品的 32%,干基煤质量的 6.7%。图 6 中 650°C 时脱水液体油品的热天平实验也表明液体油品中沸点 340°C 之前的馏分达脱水焦油的 70%,折算后占干基煤质量的 6.1%。热解焦油进入到热的气相中后会发生变化,这就是

焦油的二次热解。二次热解的初期主要是焦油中的环烷烃的裂解、焦油大分子内桥键的断裂(分解为较小的焦油分子的混合物)以及极性芳香化合物上的极性官能团的断裂(使其极性和分子量减小)。随着热解的进行,极性组分继续减小,同时由于热解的加剧,使芳香族化合物发生开环反应。另外少部分焦油将发生缩聚反应,生成半焦和一些高分子化合物。所以液体产品中正己烷可溶物的产率呈现以上的变化规律。图7中随热解温度的升高芳香族化合物产率一直上升,极性和碱性组分产率一直降低,也证实了以上的说法。脂肪族化合物则呈现先升高后降低的趋势,这主要是因为长链的脂肪烃在高温时断裂产生了C<sub>5</sub>以下的烃类。酚类组分随热解温度的提高先呈现上升趋势,在650℃达到最大值,然后有所下降。这主要是与官能团的分解温度有关,据研究,酚羟基在700℃左右就断开了,进而发生聚合反应生成水等,所以在较高的热解温度下,由于酚羟基的脱除,酚类组分含量有所减少。这与水的产率升高有着一定的关系。



1—液体产品中正己烷可溶物;2—煤中正己烷可溶物;3—热解水

图5 温度对液体产品分布的影响

表2 不同温度下正己烷可溶物的组成

组 分	物 质	质量分数/%							
		500℃	550℃	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃	850℃
酚类	苯酚	12.625	14.312	15.535	18.5	20.33	23.31	15.56	14.256
	二甲酚	6.254	7.486	13.1	9.016	10.25	12.98	8.27	7.362
	甲酚	19.585	24.687	29.725	41.94	46.11	38.11	29.81	22.126
	萘酚	1.95	2.13	2.35	2.72	2.06	5.29	4.61	3.87
	乙基酚	6.846	7.149	8.255	12.23	13.45	5.74	7.68	7.35
脂肪族	C <sub>6-10</sub>	3.93	4.05	4.15	4.52	1.94	1.85	5.06	5.26
	C <sub>11-20</sub>	46.4	48.6	52.5	35.5	19.83	20.39	33.35	32.69
	C <sub>20-30</sub>	0.96	1.09	1.2	10.2	5.54	0	2.18	2.26
	C <sub>31+</sub>	2.16	2.87	3.32	10.98	1.08	0	1.66	1.72
芳香族	苯系物	5.89	6.25	7.61	25.52	17.63	25.89	12.06	10.56
	萘系物	20.68	18.65	17.52	38.5	19.09	58.29	20.31	17.34
	茚系物	38.65	41.29	46.95	17.44	26.06	0	31.07	33.16
极性和碱性组分	氧化物	12.23	14.57	15.43	47	43.3	80.27	77.89	76.56
	含氮化合物	0.16	0.64	1.39	0.09	0	2.19	6.19	6.32

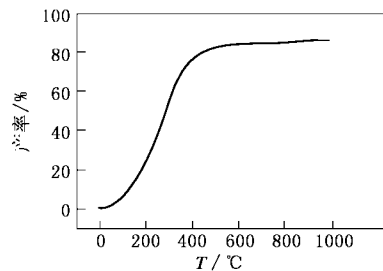
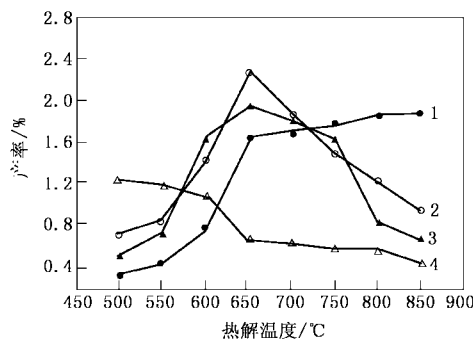


图6 650℃液体产品的热重曲线

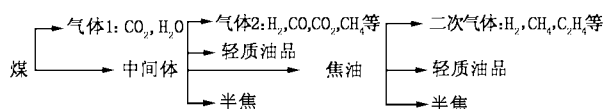


1—脂肪族;2—酚类;3—芳香族;4—极性和碱性组分  
图7 热解温度对正己烷可溶物中各组分产率的影响

表2给出了4类组分的部分具体组成。苯酚和甲酚都是非常有用的化学品,特别是甲酚,合成困难,价格昂贵。在脂肪族中,C<sub>11-20</sub>是最主要的组成部分。极性和碱性组分中含氧化合物(醇、醛、酮、酯等)含量较高,在较高温度时更是主要组分,而含氮化合物含量却一直较低,这些现象与原煤的元素分析是十分一致的。在芳香族中苯系物和萘系物之和在650℃时可达60%,在750℃甚至可达84%。芳香族和脂肪族的组成表明本研究所得焦油的组分以轻质组分居多,质量较好。

## 2.4 热解机理

总的说来热解温度对热解的影响是十分显著的,它不仅影响煤的初始热解,也影响煤热解的二次反应。快速热解时煤热解的二次反应是不可能完全避免的。根据以上的实验结果,推断煤的热解行为符合以下的裂解机理:



褐煤受热时首先发生一些较弱的变化,包括键能较低的桥键发生断裂,释放一些自由基,进而生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等,这个反应通常在低于  $250^\circ\text{C}$  进行,在整个热解过程中不很重要。在较高温度下的热解过程中( $250 \sim 700^\circ\text{C}$ ),连接在煤分子芳香团簇上的较弱的脂肪键断裂为一些分子碎片。这些包含一个或多个芳香环的分子碎片如果从煤分子上脱离则成为焦油。更大的碎片不能从煤分子上蒸发出去,将会发生中温下的交联反应并与半焦相结合。同时芳香团簇上连着的官能团以及弱键则会生成轻质气体和轻质油品,包括  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等。当蒸汽相中的焦油发生进一步反应时即发生二次反应,一些裂解为二次气体和轻质油品,另一些聚合为半焦。

## 3 结论

在喷动载流床上进行了霍林河褐煤热解的实验研究,用于模拟 CFB 系统的下行床部分,对煤热解的机理进行了初步分析。实验结果说明热解温度对热解气体、液体和固体产品的分布有很大的影响,提高热解温度使得热解气体产率升高。液体产品的产率有一个最高值, $650^\circ\text{C}$  是获得最大液体产率的最佳温度。液体产品的产生和裂解反应之间的竞争可能是导致此现象的原因。在褐煤热解的液体产品中存在一些酚类产品,是十分有价值的化学品。应用此

工艺获得这些化学品较之应用煤液化工艺和直接化学合成都是很经济的。但有关煤热解的二次反应,仍需进行进一步的研究。

## 参考文献

- [1] Kwauk M S. Coal Topping[A]. In: Selected papers of 9th member forum of Academia Sinica[C]. Beijing, 1998, 202 - 204.
- [2] Yao J Z, Wang X Q, Lin W G, et al. Coal topping in a fluidized bed system[C]. The 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion(CD-ROM), Reno, Nevada, USA, 2001 - 05 - 13.
- [3] Juntgen H, VanHeek K H. [J]. Fuel Processing Technology, 1979, 2(4): 261 - 293.
- [4] 朱学栋, 朱子彬, 唐黎华, 等. [J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(1): 37 - 41.
- [5] Ibrahim S M A. [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 50(1): 1 - 17.
- [6] Cliff D I, Doolan K R, Mackie J C, et al. [J]. Fuel, 1984, 63(3): 394.
- [7] Tyler R J. [J]. Fuel, 1979, 58(9): 681 - 686.
- [8] Scott D S, Piskorz J, Fouda S, et al. [J]. Fuel Processing Technology, 1986, 13(2): 157.
- [9] Teo K C, Watkinson A P, et al. [J]. Fuel, 1986, 65(7): 949.
- [10] 李海滨, 王洋, 张碧江. [J]. 燃料化学学报, 1998, 26(3): 238 - 242.
- [11] Howard J B. Chemistry of Coal Utilization[M]. 2nd Supplement Vol. New York: John Wiley, 1981. 665.
- [12] Solomon P R, et al. Chemistry of Coal Conversion[M]. New York and London: Plenum Press, 1985. 121 - 250.
- [13] Xu W C, Tomita A. [J]. Fuel, 1987, 66(5): 632 - 636.
- [14] Xu W C, Tomita A. [J]. Fuel Processing Technology, 1989, 21(1): 25 - 37.
- [15] Jun-ichiro Hayashi, Shinobu Amamoto, et al. [J]. Energy & Fuels, 1995, 9(1): 290 - 294.
- [16] 董美玉, 何亦华, 朱子彬, 等. [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 309 - 314.
- [17] Herod A A, Lazaro M J, Domin M, et al. [J]. Fuel, 2000, 79(3 - 4): 323 - 337.
- [18] 赵融芳, 黄伟, 常丽萍, 等. [J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 37 - 41.
- [19] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家, 等. [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(1): 14 - 17. ■
- [20] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家, 等. [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(2): 67 - 77.
- [13] Zhang Zhaoying, Huang Yuhui, Liao Bing, et al. [J]. European Polymer Journal, 2001, 37(8): 1207 - 1211.
- [14] Galgoci E C, Elmore J, Komar P. [J]. Journal of Coatings Technology, 1999, 71(891): 45 - 52.
- [15] Hegedus C R, Walker F H, Pepe F R, et al. [J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74(927): 31 - 39.
- [16] Elmore J D, Kincaid D S, Komar P C. [J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74(931): 63 - 72.
- [17] 李君善, 张树永, 罗小雯, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(5): 813 - 815.
- [18] Vilche J R, Bucharsky F C. [J]. Corrosion Science, 2002, 44(6): 1287 - 1309.
- [19] 官兆龙, 易建政, 杜仕国. [J]. 现代化工, 1999, 19(4): 21 - 24.
- [20] Jackson K. [J]. Surface Coatings International, 1999, 82(7): 340 - 343. ■

(上接第 27 页)

- [3] Hawkins C A, Sheppard A C, Wood T G. [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(4): 253 - 261.
- [4] Friedli H R, Keillor C M. [J]. Journal of Coatings Technology, 1987, 59(748): 65 - 73.
- [5] Frank I. [J]. Modern Paint & Coatings, 2000, 38(10): 27 - 29.
- [6] Verkholtantsev V V. [J]. European Coatings Journal, 2000, 11(12): 23.
- [7] Noble Karl-Ludwig. [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(3): 131 - 136.
- [8] Howarth G A. [J]. Surface Coatings International, 1999, 82(9): 460 - 466.
- [9] 张旭东, 瞿金清, 陈焕钦. [J]. 现代化工, 2003, 23(2): 15 - 18.
- [10] Temtchenko T, Turri S, Novelli S, et al. [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(2): 75 - 84.
- [11] Lee J S, Shim J H. [J]. Colloid Polymer Science, 2001, 279(3): 959 - 965.
- [12] Huybrechts J, Bruylants P. [J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 38