

芳香族溶剂对低阶煤轻度加氢改质的影响

黄 澎^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013; 2. 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;
3. 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)

摘要:为考察溶剂供氢性对加氢改质的影响,以四氢萘与甲基萘为溶剂,对低阶煤进行轻度加氢,考察不同反应条件对转化率、气产率、氢耗及产物分布的影响。结果表明,温度对转化率及气产率的影响显著,在 360 ~ 430 °C,随着温度升高,转化率及气产率增加显著;在氢压低于 4 MPa 时,脱氢反应体现较为显著,体系中有大量萘生成,压力对转化率及气产率的影响不明显,低压条件下,四氢萘供氢起主导作用;气相氢并不直接参与煤的反应,而是与溶剂发生加氢反应,进而由溶剂向煤供氢;低阶煤轻度加氢改质是一个快速反应的过程,反应时间不宜过长,30 ~ 60 min 为宜;对改质后产物进行分析,黏结指数 $G > 75$,灰分 $< 0.3\%$,硫含量 $< 0.3\%$ 。

关键词:低阶煤;加氢改质;四氢萘;甲基萘;供氢性

中图分类号: TQ531 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2016)03-0049-06

Effects of aromatic solvents on mild hydro-upgrading reaction of low rank coal

HUANG Peng^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Research Institute, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 3. Key laboratory of National Energy Coal Utilization and Energy Conservation and Emissions Reduction Technology, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to test the impact of solvent on hydrogenation modified process, a mild hydrogenation experiment with low rank coal was performed using batch autoclave, the solvent were tetralin and methylnaphthalene. The effects of different reaction conditions on conversion, gas yield, hydrogen consumption and distribution of products were investigated. The results showed that temperature had a remarkable effect on the conversion and gas yield, and the conversion rate and gas yield increased with the increase of temperature from 360 °C to 430 °C. When the hydrogen pressure was less than 4 MPa, the dehydrogenation reaction became more significant, there were a large number generation of naphthalene in reaction system, the hydrogen pressure effect on conversion and gas yield was not obvious. Under low pressure, tetralin was the main hydrogen donor. The hydrogen was not reacted with coal directly, but with the solvent, so the hydrogen was supplied to the coal by solvent. The mild hydrogenation of low rank coal was a quick reaction, and the reaction time should not too long, a time period of 30 min to 60 min was appropriate. The properties of the modified product were analyzed, the bond index G was more than 75, ash was less than 0.3%, sulfur content was less than 0.3%.

Key words: low rank coal; hydro-upgrading; tetralin; methylnaphthalene; hydrogen-donating

0 引 言

我国低变质烟煤储量丰富,占全国煤炭资源量的 53.2%,具有含水量高、热值低、开采加工过程中粉煤率高、运输储运困难等特点^[1-2]。由于没有黏

结性或黏结性很弱,不能作为常规炼焦煤使用,即使在有强黏结性煤存在的情况下,其配入比例一般不超过 5%^[3-4]。Jones 等^[5]、Nandi 等^[6]研究表明,在较低压力和温度下对煤进行轻度加氢,可使低变质煤的塑性、焦油产率、挥发分等趋向于中等变质程度

收稿日期:2015-12-21;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.011

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1261117);国家国际科技合作计划专项资助项目(2013DFA61660)

作者简介:黄 澎(1982—),男,安徽淮北人,副研究员,博士,研究方向为煤炭转化与利用。E-mail:squallok@qq.com

引用格式:黄 澎.芳香族溶剂对低阶煤轻度加氢改质的影响[J].洁净煤技术,2016,22(3):49-54.

HUANG Peng. Effects of aromatic solvents on mild hydro-upgrading reaction of low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 49-54.

煤,其中某些固体产物具有很强的塑性。俞珠峰等^[7]对义马长焰煤的加氢加压热解增塑研究表明,在320~380℃,加氢初压一定时,随温度升高,煤黏结性增强。Li等^[8]研究表明,依兰褐煤经加氢后,由于其中镜质组含量较高,黏结指数可达100左右。黄澎等^[9-10]发现低变质的神东煤经深度加氢后黏结指数可达96,Gieseler流动度甚至超出仪器测量上限。白向飞等^[11]对低变质烟煤加氢增塑过程中岩相特征变化进行研究,在新组分形成的综合作用下煤结构发生变化,颗粒间融并,是导致煤黏结性增强和岩相特征变化的主要原因。对低阶煤提质增加黏结性的研究多见于考察煤高温高压深度加氢下的产物性质,对低压下产物性质变化及溶剂作用缺少系统理论研究。笔者尝试在芳香族溶剂存在的较低压力和温度下对煤轻度加氢,通过人工改质方法,提高改质固体产物的黏结性,尽量降低灰分、硫含量,作为炼焦配煤,同时副产一部分轻质油,是一种扩大低阶煤用途的有效途径。笔者从基础理论出发,研究芳香族溶剂在煤轻度加氢改质过程中的影响,考察不同反应条件下各种产物的收率变化,得出芳香族溶剂的作用机理,最后对改质产物的性质进行初步分析,考察其改质前后主要性质的变化。

1 试验

1.1 试验设备

加氢试验在日本500 mL间歇式高压釜内进行,

试验装置流程如图1所示。高压釜采用机械搅拌,利用搅拌桨使气相和液相反应物充分混合。搅拌速度300 r/min,采用外热式电加热,最大加热功率5 kW,升温速率10℃/min,操作压力0~40 MPa,操作温度0~773 K,根据釜内温度,调节和控制炉壁温度,达到间接控制反应温度的目的。

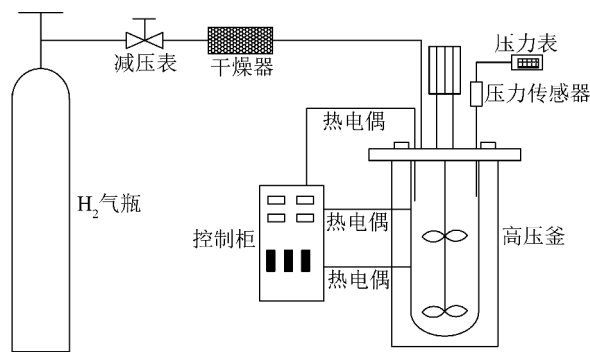


图1 试验装置流程

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 试验原料

原料低阶煤取自内蒙古锡林郭勒褐煤矿区,将原煤破碎研磨至0.074 mm左右干燥备用,为研究煤中灰分的影响,对部分煤样进行脱灰处理,煤样性质见表1。

由表1可知,褐煤具有高水分、高挥发分、中高灰分、中高发热量的特点,硫含量较高,对于其作为燃料或其他化工原料的应用有一定影响。

表1 煤样性质

Table 1 The properties of coal

样品	工业分析/%			元素分析/%				发热量/ (MJ·kg ⁻¹)	黏结指数 G
	V _{daf}	FC _{daf}	A _d	w(C _{daf})	w(H _{daf})	w(N _{daf})	w(S _{daf})		
原煤	46.21	53.79	16.10	69.10	5.64	0.96	1.68	18.71	0
脱灰煤	—	—	1.17	69.21	5.13	0.85	1.74	—	—

本次改质试验不使用催化剂,溶剂选用四氢萘与α-甲基萘。

1.3 分析方法

原煤及脱灰煤在高压加氢装置内进行改质试验。反应结束后,计算气体的总体积,利用气相色谱仪进行定性定量分析。色谱条件:Agilent6890;检测器类型:TCD;色谱柱:GDX401+5A分子筛。高压釜中的热溶物经过离心分离后,利用玻璃纤维过滤器过滤。离心分离后的灰渣用甲苯洗涤,在110℃恒

温干燥2 h,称重。按照下式计算转化率

$$\text{CON} = \frac{m_s - m_R}{m_s} \times 100\%$$

式中, m_s 为煤样质量,g; m_R 为灰渣质量,g。

将玻璃纤维过滤器的滤液与与灰渣甲苯洗液通过减压蒸馏(133 Pa,110℃)馏出溶剂,对馏出溶剂采用气相色谱分析。色谱条件:安捷伦7890A,检测器类型:FID,色谱柱:毛细柱50 m×0.25 mm。将馏出后的固相在133 Pa,110℃下

进行干燥,得到改质后产物。

2 结果与分析

2.1 反应温度的影响

已有研究表明,四氢萘加氢在较低压力、无酸性催化剂存在的条件下,主要发生加氢饱和反应,同时并行发生四氢萘脱氢生成萘的反应(异构化途径反应产物较少,本试验条件下可以忽略)^[12-14],其中脱氢反应属于可逆反应,故将四氢萘的反应网络简化为图2。根据萘与十氢萘的生成量考察脱氢反应与加氢饱和反应进行的程度,反应中的氢耗用 ΔH 表示, ΔH 为正说明额外消耗了 H_2 , ΔH 为负说明额外生成了 H_2 。

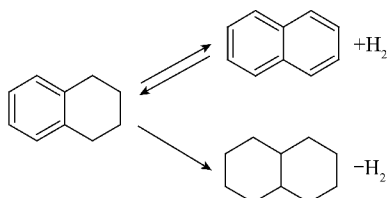


图2 低压下四氢萘简化反应网络

Fig. 2 Reaction route of tetralin under low pressure

在溶煤比3:1,反应时间60 min,反应压力1 MPa条件下,考察了360、380、400、430℃不同温度下的改质结果。为方便计算,产物分析中忽略了由煤本身裂解生成的少量萘及十氢萘的量,并对反应中四氢萘加氢生成的顺式反式十氢萘的量合并进行分析。反应温度对转化率、气产率、产物分布及氢耗的影响如图3所示。

由图3a可知,反应温度对转化率的影响较大,反应温度360℃时,原煤转化率仅为29.8%,随着温度的升高,煤的热解程度加深,反应温度为430℃时,转化率达到76%,气产率由0.7%增至13.3%。

由图3b可知,反应温度低于380℃时,无论是四氢萘的脱氢反应还是加氢反应都不明显。随着温度的升高,萘与十氢萘的生成量均显著增加,脱氢反应和加氢反应明显加强。在此系列条件下,氢耗为负值,说明反应中脱氢反应占主导,以400℃为例,不考虑中间过程,计算得四氢萘转化过程理论上生成的氢为1.59%(四氢萘脱氢生成萘生成氢2.38%,四氢萘加氢生成十氢萘消耗氢0.79%),而测得气体中新生成的 H_2 产率为0.36%,由此可以证明四氢萘转化过程中产生的大部分活性氢参与了煤的氢化反应。

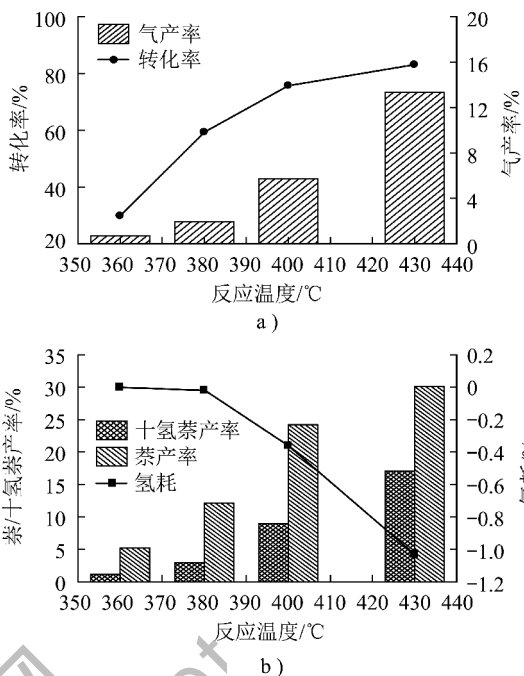


图3 反应温度对轻度加氢改质结果的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on mild hydro-upgrading reaction results

400℃条件下进行了不添加煤和添加脱灰煤、正常煤样的对比试验,结果如图4所示。由图4可知,不添加煤的空白试验中,萘的生成量明显减少,因此,可初步推断不添加煤的情况下,脱氢反应的作用较小,添加煤之后,脱氢反应显著增大,其原因除了煤裂化产生自由基的受氢性外,还可能是煤中灰分起到了催化作用。为验证该推断,参照王同华等^[15],胡光洲等^[16]方法,利用HCl与 $HF+H_2SiF_6$ 将煤的灰分脱至1%左右,然后在400℃同样条件下进行改质试验,结果表明,萘与十氢萘的生成量均较正常煤样少,尤其是萘的生成量减少至正常煤样的50%以下,这也证明了在此条件下,煤中金属作为催化剂同时参与了四氢萘的加氢和脱氢反应,前者更为显著。

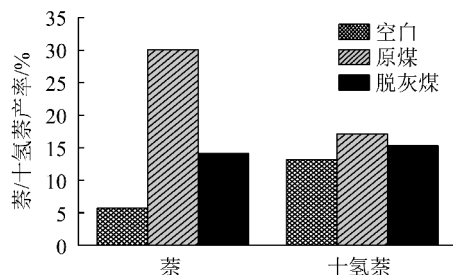


图4 空白试验与脱灰煤反应结果

Fig. 4 Results of blank and delimiting coal experiment

2.2 反应时间的影响

在溶煤比 3 : 1, 反应温度 400 °C, 反应压力 1 MPa 条件下考察了反应时间 30、60、90、120 min 下的改质结果。反应时间对转化率、气产率、产物分布及氢耗的影响如图 5 所示。

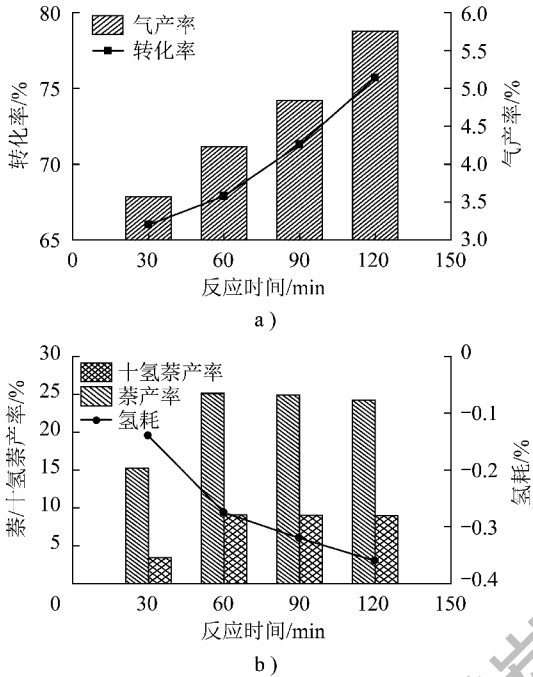


图5 反应时间对轻度加氢改质结果的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on mild hydro-upgrading reaction results

由图 5a 可知, 反应时间 30 min 时, 煤的转化率是 66%, 120 min 时, 转化率为 76%, 说明大部分反应都在 30 min 内结束, 气产率大幅增加, 气体的产生受四氢萘与煤的热裂解影响较大, 与煤的加氢分解反应关系较小。从加氢改质的目的来说, 会造成溶剂的损失和固体产物收率的减少, 因此, 确定试验时间 30 ~ 60 min 为宜。由图 5b 可知, 30 min 后, 时间的延长对萘及十氢萘的产率影响不大, H_2 的生成小幅增加。

2.3 氢分压的影响

保持溶煤比 3 : 1, 温度 400 °C, 反应时间 60 min, 研究氢分压对转化率、气产率、四氢萘消耗量及氢耗的影响, 如图 6 所示。为了验证氢分压对煤的转化率及氢耗的影响, 采用对煤具有良好溶解性, 但不具有供氢能力的 α -甲基萘将四氢萘稀释至 25%。由图 6 可知, 仅使用四氢萘作溶剂的试验中, H_2 初压为 1 ~ 4 MPa 时, 煤的转化率、气产率变化很小, 氢耗 ΔH 为负值。反应结果表

明, 低压情况下, 四氢萘的供氢起主导作用, 气相氢的作用体现不明显。

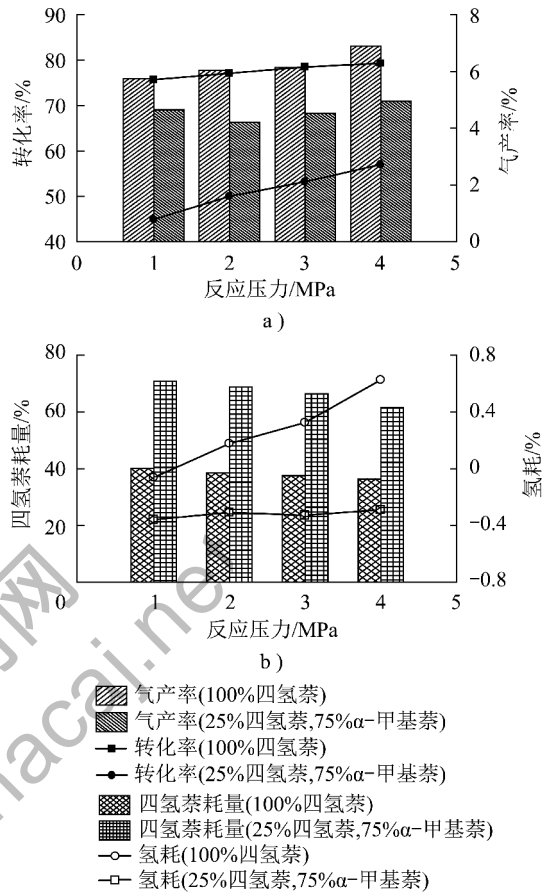


图6 氢分压对轻度加氢改质结果的影响

Fig. 6 Effect of H_2 pressure on mild hydro-upgrading reaction results

试验结果表明, 随着压力的升高, 煤的转化率由 44.9% 提高至 54.0%, 氢耗 ΔH 由 -0.063% 升至 0.626%, 表明气相氢在此过程中发生了加氢反应, 同时, 随着压力的增加, 四氢萘的消耗量变小, 体现了气相氢的加氢作用。因此加氢改质过程中, 气相氢的作用方式并不直接参与煤的反应, 而是与溶剂发生加氢反应, 进而由溶剂向煤供氢。

2.4 四氢萘与煤比例的影响

将四氢萘与煤质量比由 2 增至 5, 研究四氢萘与煤质量比对轻度加氢改质结果的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着四氢萘用量的增加, 煤的转化率提高, 但趋势有所减缓; 气产率变化略有下降, 说明此部分气体主要是由煤本身发生热解生成; 萘的生成量随着四氢萘、煤质量比的增加而减少, 十氢萘的生成量随着四氢萘、煤质量比的增加而增加, 也说明了十氢萘是由活性氢与过量四氢萘反应生成。

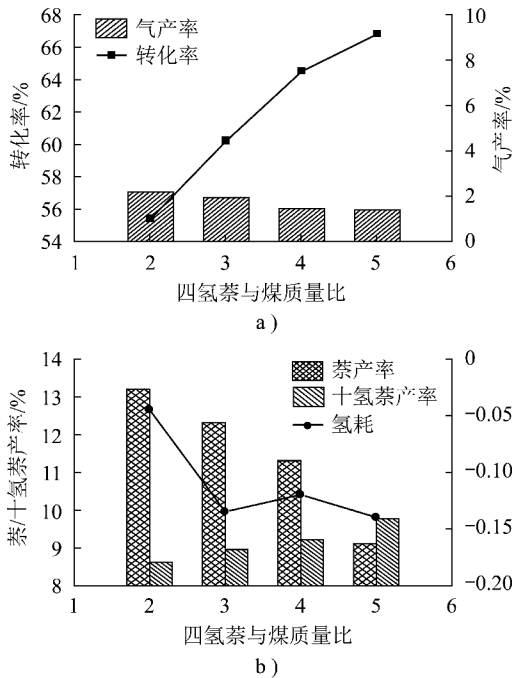


图7 四氢萘与煤质量比对轻度加氢改质结果的影响

Fig. 7 Effect of mass ratio of tetralin and coal on mild hydro-upgrading reaction results

2.5 α -甲基萘/四氢萘比例的影响

在溶煤比3:1的情况下,将对煤具有良好溶解性,但不具有供氢能力的 α -甲基萘逐步替换为四氢萘,试验结果如图8所示。

在预先进行的不添加煤的空白试验中,温度430℃时,只有不到2%的 α -甲基萘脱甲基后生成萘。添加煤之后,萘的生成量明显增加,推断煤灰分中的部分组分起到了催化作用。

由图8a可知,仅用四氢萘作为溶剂时,转化率接近80%,仅用 α -甲基萘作溶剂时,煤的转化率只有14.5%,有四氢萘存在的条件下,转化率均超过50%,气产率随着转化率的提高并没有显著提高,表

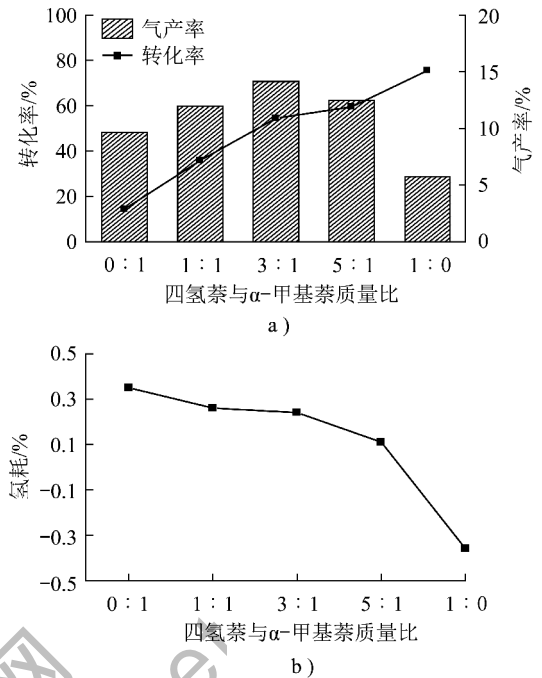
图8 α -甲基萘/四氢萘比对轻度加氢改质结果的影响

Fig. 8 Effect of mass ratio of α -methylnaphthalene and tetralin on mild hydro-upgrading reaction results

明在煤发生热裂解的过程中,四氢萘的供氢性非常有效,四氢萘与 α -甲基萘质量比大于3:1时,煤的转化率有所增加,但会减少固体产物的收率,从加氢改质的目的来说,没有必要使供氢溶剂处于过剩状态。由图8b可知,在四氢萘用量较少的情况下,气相氢明显参与了反应,随着四氢萘用量的增加,氢耗逐渐减少,当完全使用四氢萘时,氢耗为-0.36%,说明在该系列条件下,四氢萘的供氢性远大于气相氢。

2.6 改质产物性质分析

不同条件下的改质产物性质分析见表2。

表2 改质产物性质

Table 2 Properties of the modified products

反应条件				A_d / %	黏结指 数 G	元素分析/%					H/C
反应温度/℃	反应压力/MPa	反应时间/min	溶煤比(质量比)			$w(C)$	$w(H)$	$w(N)$	$w(S)$	$w(O)$	
400	1	30	2:1	0.25	75	88.47	6.56	0.71	0.28	3.80	0.89
400	2	60	3:1	0.12	80	86.69	6.79	0.65	0.17	4.10	0.94
430	1	30	2:1	0.17	81	88.14	6.64	0.85	0.16	3.10	0.91
430	2	60	3:1	0.15	81	86.8	5.82	0.78	0.14	4.70	0.80

由表2可知,与原煤相比,改质产物的碳含量明显增加,氧含量减少,氢含量小幅减少。由于甩掉灰

分富集的残渣,故改质产物灰分极小,为0.12%~0.25%,硫氮大幅降低。

3 结 论

1) 通过改质可以得到低硫低灰(硫含量降至小于0.3%, $A_d < 0.3\%$), 黏结指数较高($G > 75$)的改质产物。

2) 反应温度对转化率的影响较大, 反应温度提高, 转化率以及气产率显著增加。脱氢反应或加氢反应都明显加强。

3) 改质过程的大部分反应都在30 min内结束, 延长反应时间, 会造成溶剂的损失和固体产物收率的减少, 试验时间30~60 min为宜。

4) 在较低压力下, 四氢萘起供氢主导作用, 气相氢的作用体现不明显。四氢萘与 α -甲基萘质量比大于3:1时, 煤的转化率虽有所增加, 但也会减少固体产物的收率, 从改质的目的上考虑, 没有必要使供氢溶剂处于过剩状态。

参考文献 (References):

[1] 白向飞. 中国褐煤及低阶烟煤利用与提质技术开发[J]. 煤质技术, 2010(6):9-11.
Bai Xiangfei. Discussion on utilization and development of improving quality technology of lignite and low rank bituminous coal in china[J]. Coal Quality Technology, 2010(6):9-11.

[2] Chen P, Ma J. Petrographic characteristics of Chinese coals and their application in coal utilization processes[J]. Fuel, 2002, 81(11):1389-1395.

[3] Yu J, Tahmasebi A, Han Y, *et al.* A review on water in low rank coals; the existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106(2):9-20.

[4] 田永胜, 王光辉, 曾丹林, 等. 煤的变质程度对焦炭性质影响的研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(1):37-39.
Tian Yongsheng, Wang Guanghui, Zeng Danlin, *et al.* Effect of coal ranks on the coke properties[J]. Coal Conversion, 2010, 33(1):37-39.

[5] Jones D G, Rottendorf H, Wilson M A, *et al.* Hydrogenation of Liddell coal: yields and mean chemical structures of the products[J]. Fuel, 1980, 59(1):19-26.

[6] Nandi B N, Ternan M, Belinko K. Conversion of non-coking coals to coking coals by thermal hydrogenation[J]. Fuel, 1981, 60(4):347-354.

[7] 俞珠峰, 杜铭华. 义马长焰煤氢化增粘的研究[J]. 煤炭分析及利用, 1996(4):5-7.

[8] Li Wenhua, Bai Xiangfei, Shu geping. Characterization of hydroliquefaction residues from Yilan lignite [C]//The 7th China-Japan symposium on coal and C₁ chemistry processing. Haikou; Chinese Academy of Sciences, 2001:13-16.

[9] 黄 澎, 杜铭华, 李克健. 神华煤加氢增塑的研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(5):683-687.
Huang Peng, Du Minghua, Li kejian. Study on the caking improvement of Shenhua coal by hydrogenation [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(5):683-687.

[10] Huang P, Li W, Yuan Z, *et al.* Research on improving low rank coal caking ability by hydrogenation [C]//Computer distributed control and intelligent environmental monitoring (CDCIEM), 2011 International Conference on. Changsha; Central South University, 2011:1682-1686.

[11] 白向飞, 王东升, 张宇宏. 低变质烟煤加氢增塑过程中岩相特征变化试验研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(2):247-251.
Bai Xiangfei, Wang Dongsheng, Zhang Yuhong. The experimental research on petrological transformation of low rank coal during its enhancement of plastic characteristics by hydrogenation[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(2):247-251.

[12] 马怀军, 田志坚, 杨晓梅, 等. 四氢萘的加氢与选择性开环[J]. 分子催化, 2006, 20(5):449-451.
Ma Huaijun, Tian Zhijian, Yang Xiaomei, *et al.* Hydrogenation and selective ring-opening of tetralin [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2006, 20(5):449-451.

[13] 李成林, 林 洁, 陈邦和, 等. 四氢萘催化脱氢反应动力学的研究[J]. 化工学报, 1984(2):101-111.
Li Chenglin, Lin Jie, Chen Banghe, *et al.* Kinetics of catalytic dehydrogenation of tetralin [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1984(2):101-111.

[14] 杨 平, 辛 靖, 李明丰, 等. 四氢萘加氢转化研究进展[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(8):1-6.
Yang Ping, Xin Jing, Li Mingfeng, *et al.* Research advances in the hydroconversion of tetralin [J]. Petroleum Processing & Petrochemicals, 2011, 42(8):1-6.

[15] 王同华, 崔之栋. 高纯碳的研究 II: 煤和石墨的深度脱灰[J]. 燃料化学学报, 1993, 21(1):74-82.
Wang Tonghua, Cui Zhidong. Study on the beneficiation of carbonaceous. Material II: deep deashing in coal and graphite [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 1993, 21(1):74-82.

[16] 胡光洲, 石欣欣, 甄会丽, 等. 富蜡褐煤化学脱灰及其对萃取的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(3):446-451.
Hu Guangzhou, Shi Xinxin, Zhen Huili, *et al.* Ash removal of lignite with chemical treatment and its effect on the extraction of montan wax from lignite [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(3):446-451.