

惰质组含量对上湾煤液化性能的影响

李永伦 高山松 李克健

(中国神华煤制油化工有限公司 上海研究院, 上海 201108)

摘要:对不同惰质组分含量的上湾煤样进行了高压釜煤液化实验。在反应温度 440~465 °C, 氢初压 7~11 MPa 条件下, 研究了 5 种不同惰质组含量的上湾煤的液化性能。结果表明: 在反应温度为 440~465 °C 内, 随着温度的升高, 除惰质组含量最高的 5 号煤样在温度高于 465 °C 时转化率开始下降以外, 其余不同惰质组含量的 4 种煤的转化率、油产率、气产率和氢耗均随着温度的升高而增加, 沥青烯产率随温度的升高而减小; 随着氢初压的增加, 不同显微组含量的煤的转化率和油产率增加, 沥青烯产率减小。惰质组含量越高, 煤的转化率和油收率越低。

关键词:显微组分; 液化性能; 惰质组; 沥青烯

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)04-0050-05

Influence of inertinite content on liquefaction performance of Shangwan coal

LI Yonglun, GAO Shansong, LI Kejian

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute, Shanghai 201108, China)

Abstract: The liquefaction experiments of five Shangwan coals with different inertinite content were carried out in a high pressure autoclave. The effect of reaction temperature ranging from 440 °C to 465 °C and initial hydrogen pressure from 7 MPa to 11 MPa on the hydroliquefaction of five coals were investigated. The results show that the conversion, oil and gases yield, hydrogen consumption of 1# to 4# coal increase with the rise of temperature, meanwhile asphaltene decrease between 440 °C and 465 °C, conversion of 5# coal decrease when the temperature is higher than 460 °C. Conversion rate, oil and gases yield, hydrogen consumption of coal with different inertinite content increase with the increase of initial hydrogen pressure while asphaltene decrease. The higher the inertinite maceral content, the lower the conversion and oil yield.

Key words: maceral; liquefaction performance; inertinite; asphaltene

0 引言

中国煤炭资源丰富, 在较长时间内其作为主体能源的地位不会变, 这是中国能源安全的基石^[1]。煤炭直接液化是中国能源战略的重要组成部分, 对充分利用国内资源, 维护石油安全具有重要的战略

和现实意义。许多专家学者^[2-8]采用不同煤样和不同溶剂开展煤液化研究, 为推动中国煤液化技术的发展做出了重要贡献。

神东煤是神华百万吨级煤直接液化示范装置原料煤^[9], 其典型特点之一就是惰质组含量高且波动大, 这在一定程度上影响了煤的转化率和油产率。

收稿日期: 2013-05-10 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 煤炭直接液化国家工程实验室项目 (SHJT-10-05)

作者简介: 李永伦 (1979—), 男, 山东平度人, 硕士, 工程师, 主要从事煤液化研究开发和项目管理工作, 研究领域为煤炭直接液化。E-mail: liyonglun@cscl.com。

引用格式: 李永伦, 高山松, 李克健. 惰质组含量对上湾煤液化性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2013, 19(4): 50-54.

一般认为,惰质组在煤液化过程中很难液化^[10],而李文华等^[11]对内蒙古东胜马家塔煤及其分离出的“纯惰质组”进行了实验研究,发现“纯惰质组”转化率也在62%以上,艾军等^[12]对神东富含惰质组的煤样的液化性能进行研究,发现惰质组对煤液化总转化率及油产率有一定贡献。马凤云等^[13]研究了新疆五彩湾高惰质组煤的液化性能,高惰质组含量的煤油产率可达到55.2%。本文以不同惰质组含量的神东上湾煤为研究对象,考察了不同反应温度、氢初压对煤液化性能的影响。

表1 煤样的工业分析与元素分析

煤样	工业分析/%			元素分析/%					H/C
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(O_{daf})$	
1号	9.98	3.22	39.72	79.82	5.27	0.31	1.04	13.56	0.79
2号	8.04	4.74	37.37	80.21	4.89	0.34	0.96	13.61	0.73
3号	7.35	6.99	36.01	80.82	4.84	0.44	0.88	13.02	0.72
4号	10.53	5.11	35.35	79.62	4.57	0.31	0.91	14.59	0.69
5号	8.72	5.39	32.40	81.06	4.31	0.30	0.83	13.50	0.64

煤样的岩相分析见表2。

表2 煤样的岩相分析

煤样	镜质组	惰质组	壳质组	矿物质	镜质组最大反射率/%
1号	77.9	20.3	1.0	0.8	0.52
2号	62.9	34.0	2.5	0.6	0.52
3号	52.2	43.8	2.1	1.9	0.55
4号	42.1	55.0	2.1	0.8	0.48
5号	30.7	66.3	1.9	1.1	0.49

注:各显微组分所占比例为体积分数

1.2 溶剂油性质

实验采用的溶剂为神华煤直接液化示范装置过程溶剂,其性质见表3。

表3 过程溶剂的性质和组成

项目	数据	
密度 ^① /($g \cdot cm^{-3}$)	0.9905	
芳碳率 ^② f_a /%	0.49	
PDQI指数 ^③ /($mg \cdot g^{-1}$)	18.88	
元素分析	$\omega(C)$	89.4900
	$\omega(H)$	9.7180
	$\omega(S)$	0.0027
	$\omega(N)$	0.0206
H/C	1.3	

注:①密度为20℃测定值;②芳碳率为芳碳的物质的量分数,在氢谱核磁共振测定族组成和元素分布基础上计算得出;③PDQI指数(芳环上的活性氢)通过核磁氢谱分析计算得出

李永伦等:惰质组含量对上湾煤液化性能的影响

1 实验

1.1 原煤样品

实验原料取自神华百万吨级煤直接液化示范装置选煤厂,为神华补连塔煤2-2层。将原煤样按照GB/T 474—2008《煤样的制备方法》通过手选法得到不同显微组分含量的煤样,分别为1号、2号、3号、4号和5号煤样,其中3号煤样为未经手选的洗精煤。5个煤样的工业分析和元素分析见表1,氧元素含量通过差减法计算得出。

1.3 高压釜煤液化反应实验

煤液化实验采用0.5L搅拌式高压釜,溶剂与煤的质量比为1.5:1。升温到设定反应温度后,恒温60min,反应结束后釜内温度在20min内降到200℃。用气相色谱仪分析气相产物组成,液化反应液固产物依次用正己烷和四氢呋喃进行索氏抽提分离,定义正己烷可溶物为油,正己烷不溶物且四氢呋喃可溶的物质为前沥青烯和沥青烯(简称沥青烯组分,PPA),四氢呋喃不溶有机物为未反应煤。图1为实验所采用高压釜装置示意。

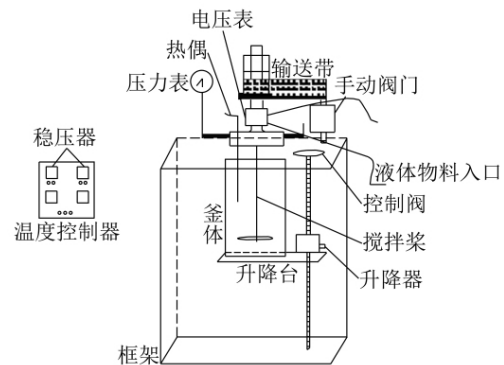


图1 实验用高压釜装置示意

2 结果与讨论

2.1 反应温度对不同惰质显微组分煤液化性能影响

在影响煤液化反应的因素中,温度是煤加氢液

化的最重要参数。反应温度的升高,提高了反应速度,特别是促进了沥青烯向油的转化。但温度过高也会产生不利影响,使反应器温度较难控制,同时增加气体产率甚至导致结焦反应的发生^[14]。加氢

液化的适宜温度因煤质的不同而不同,因此选取合适的反应温度至关重要。图2是在氢初压为10 MPa条件下,反应温度对不同情质组含量上湾煤液化性能的影响。

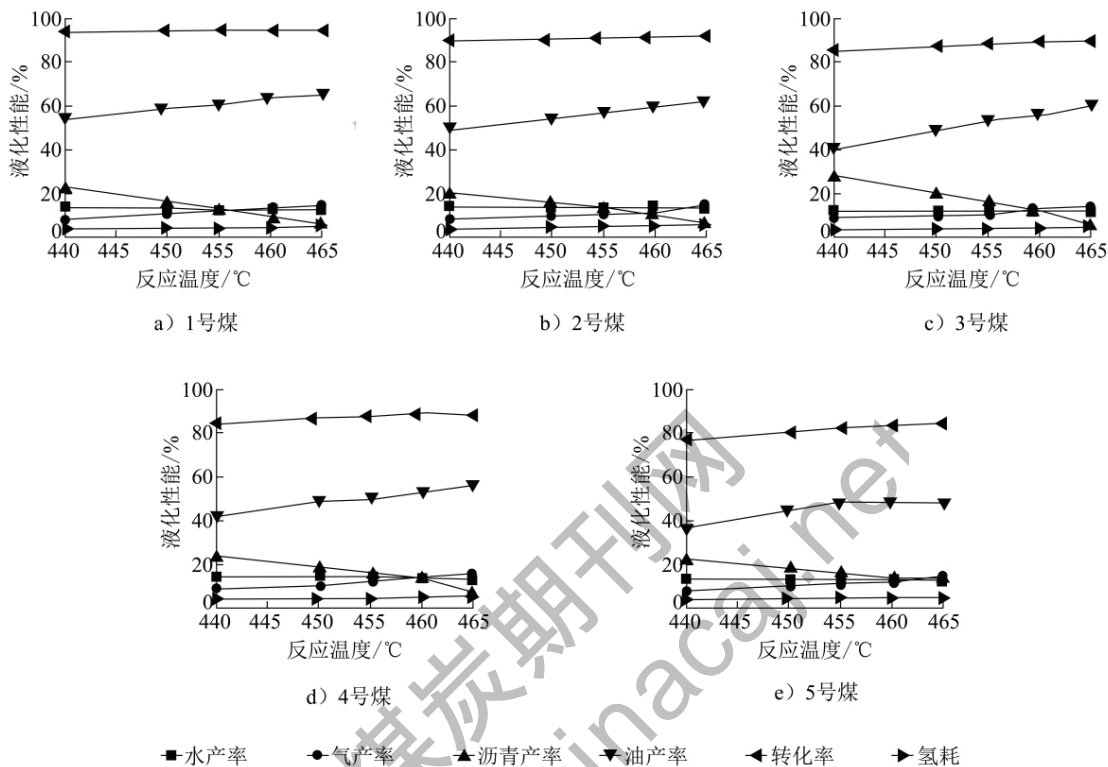


图2 反应温度对不同情质显微组分液化性能影响

由图2可以看出,在440~465 °C内,随着温度的升高,5个煤样转化率均升高,沥青产率随温度的升高而减少,气产率增加,氢耗增加。1号煤样在440 °C达到较高的转化率,转化率随温度升高略有上升,反应温度为455 °C时,达到95.17%,油产率随温度升高,由53.36%升高至64.97%,氢耗由4.07%增加至5.14%,沥青产率逐渐下降;2号煤样也具有较高的转化率,随着温度的升高,转化率、油产率和气产率均有提高,沥青烯组分产率下降。465 °C时,沥青产率由21.47%大幅下降至8.30%;3号在465 °C时,转化率和油产率最高分别为89.72%和59.92%。随着温度升高,沥青组分产率变化较为明显,气产率由10.11%升高到14.32%,氢耗率由3.88%升高到5.24%,水产率变化不大;对于4号煤样,当反应温度达到465 °C时,转化率和油产率分别为88.71%和56.62%,沥青产率随温度的升高而显著下降,气体产率随反应温度升高,由8.87%增加至15.16%。

由图2可知,在氢压、催化剂、溶剂存在的情况

下,煤在加热过程中相继发生一系列反应。首先是煤膨胀,局部溶解,这个过程不会消耗H₂,加氢液化尚未进行。随着温度继续升高,煤继续溶解,发生煤热裂解反应,并随温度升高加剧。自由基碎片数量增多,自由基经过加氢反应而稳定,氢耗和煤的转化率逐渐增加。同时生成的沥青烯也进一步加氢裂解生成较小的分子产物,导致沥青产率降低,油产率提高^[1]。

但对于高情质组煤5号煤样可以发现,在反应温度为465 °C时油产率下降,而其他4种煤样随着反应温度升高,油产率和转化率均增加,这是因为该煤样情质组太高,沥青产率在460 °C以后变化不明显,而裂解反应较为剧烈,超过了加氢反应速度,造成气产率较高及油产率降低。

2.2 氢初压对不同情质显微组分煤液化性能影响

压力是煤液化反应的另一个重要参数,根据煤液化反应机理,压力越高或氢分压越高越有利于煤加氢反应^[2,15-16],越有利于转化率和油产率的提高。但是压力越高对设备的要求也越高,投资高,安全

系数低,操作难度加大。本次实验主要考察一定反应温度下,氢初压对5种煤样加氢液化性能的影响,

氢初压的5个水平为7,8,9,10,11 MPa,图3为氢初压对不同情质显微组分液化性能研究。

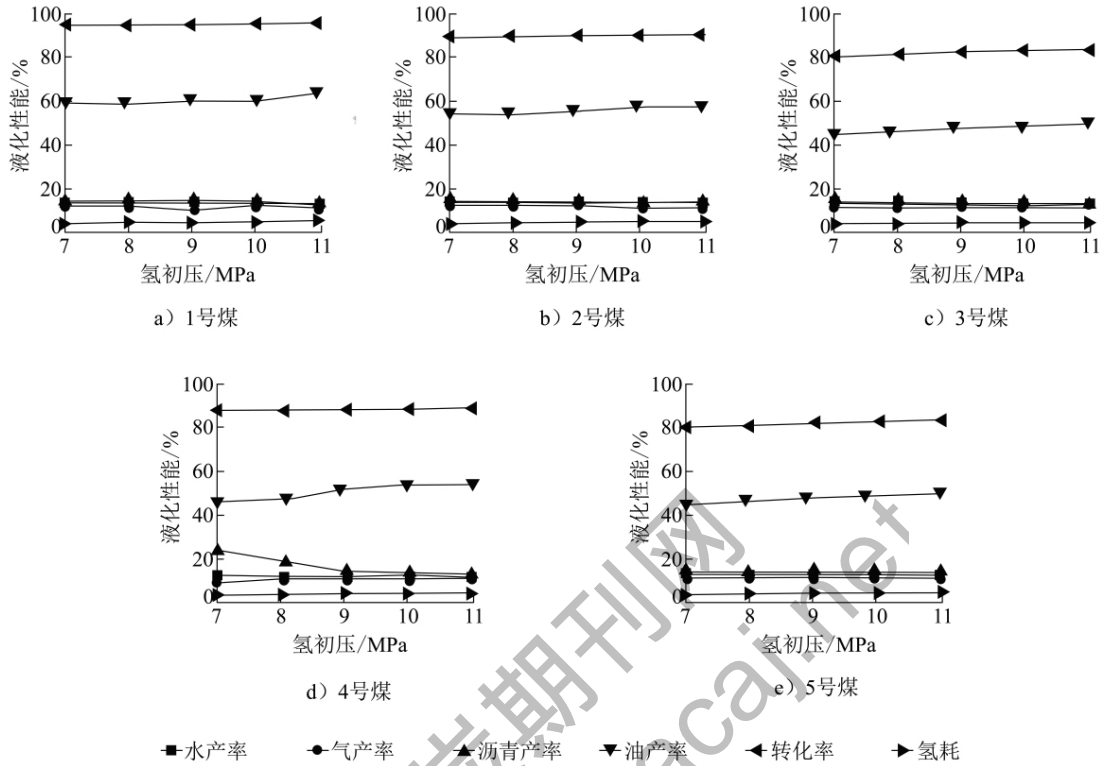


图3 氢初压对不同情质显微组分液化性能研究

由图3可以看出,在反应温度为455℃条件下,各显微组分的转化率随H₂压力变化趋势大体一致,均随氢初压升高而上升。在氢初压由7.0 MPa提高到11.0 MPa时,1号煤样转化率由94.72%增加到95.59%;2号煤样转化率由88.54%增加至90.30%;3号煤样转化率由87.78%增加到89.03%;4号煤样转化率由86.42%增加至89.50%;5号煤样转化率由80.07%增加到83.46%。说明氢初压提高,促进了自由基的加氢稳定,从而提高了煤的转化率,氢初压有利于情质组转化,情质组含量高的神华煤提高幅度较大。

各显微组分的沥青产率随压力变化趋势大体一致,均随氢初压升高而减小,氢初压低于9.0 MPa时,1号、4号、5号煤样的沥青产率变化不大,当氢初压大于9.0 MPa时,沥青质出现大幅度降低,超过11.0 MPa时趋于平缓;氢初压对3号煤样的沥青影响较大,随着氢初压增加,沥青产率持续大幅度减小。各显微组分的油产率随压力变化趋势大体一致,均随氢初压升高而上升,氢初压大于8 MPa时,各显微组分神华煤油产率增加幅度提高,这是因为氢初压提高能够加快加氢反应速度,提高反应

速率,增加油产率,同时也会加速沥青裂解反应,导致沥青产率减少,有利于提高液化油产品产率。

2.3 不同情质组含量煤液化性能比较

煤岩组成对煤液化有很大影响^[17]。神东高情质组煤及其显微组分的液化性能差异研究对工程示范具有重要指导意义,尤其是不同情质组分含量煤的液化性能的研究。图4为在氢初压为10 MPa,反应温度为460℃的条件下,考察了不同情质显微组成煤的液化性能。

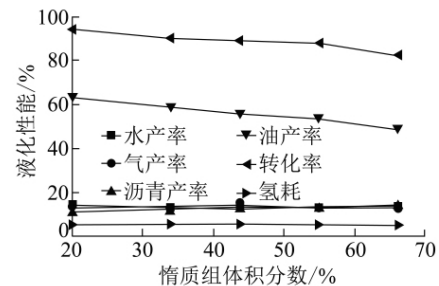


图4 不同情质组显微组分煤液化反应性能比较

从图4可以得到5种煤样在相同的反应条件下,随着情质组分含量增加,煤的转化率和油产率逐渐减少。当神东煤情质组体积分数由20.3%增

加到 66.3% 时,转化率由 95.19% 减少至 82.73%,油产率由 63.85% 下降至 48.49%。由图 4 还可以看出,惰质组体积分数大于 55.0% 时,煤液化油产率变化较为敏感,油产率和转化率出现较大幅度下降;沥青质含量随着惰质组含量增加而增加。说明在相同温度和压力下,惰质组含量越高,煤的转化率和油产率越低,惰质组含量不同对液化性能影响较大,镜质组液化性能优于惰质组。

3 结 论

1) 当反应温度为 440~465 °C 时,随着温度的升高,1 号~4 号煤样转化率和油收率均随着温度的升高而增加,沥青产率减小,气产率增加,氢耗增加;5 号样品在 465 °C 后转化率出现下降趋势,裂解反应加剧造成气产率增加,油产率开始降低。

2) 通过提高反应温度可提高惰质组的转化率和油产率,但过高惰质组含量的煤,提高反应温度,煤的转化率略有提高,由于温度过裂解反应加剧导致气体产率增加,油产率减少。

4) 在 7~11 MPa 氢初压范围内,不同显微组分煤的转化率和油产率均随氢初压升高而上升,沥青质产率均随氢初压升高而减小;氢初压提高更有利于惰质组分液化转化。

5) 在反应温度为 460 °C,压力为 10 MPa 下,不同惰质显微组分样品液化性能比较发现,随着惰质组含量升高,煤样的转化率和油产率逐渐减少。显微组分变化对神东煤的液化转化率和油产率影响较大,在相同反应温度条件下,镜质组液化性能优于惰质组。

参考文献:

- [1] 何平. 煤炭直接液化在中国能源战略中的作用[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(2): 1-3.
- [2] 李刚, 凌开成. 煤直接液化初始阶段反应特性的研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(6): 16-19.
- [3] 毛学锋, 胡发亭, 史士东, 等. 煤炭直接液化体系高温高压气液相平衡研究进展及模型选择[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(5): 40-43.
- [4] 马嫚, 曹敏, 谷小虎. 煤直接液化用溶剂的研究现状[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 36-38.
- [5] 张晓静. 煤炭直接液化溶剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 26-29.
- [6] 杜淑凤, 舒歌平. 日本褐煤直接液化工艺[J]. 洁净煤技术, 2001, 7(3): 34-37.
- [7] 张伟, 金俊杰, 俞虹, 等. 煤的直接加氢液化工艺[J]. 洁净煤技术, 2001, 7(3): 31-33.
- [8] 李丽, 李克健, 吴秀章. 煤与石油重油共处理协同效应的初步分析[J]. 神华科技, 2009, 7(6): 64-67.
- [9] 吴秀章, 舒歌平. 煤直接液化工业化示范装置操作预案的试验研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(5): 33-36.
- [10] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001.
- [11] Li Wenhua, Huo Weidong, Shu Geping, et al. Hydroliquefaction Characteristics of Majiata Coal and its Macerals Components[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(2): 104-107.
- [12] 艾军, 郭治, 李克健. 神东煤富惰质组加氢液化反应动力学的研究[J]. 煤炭转化, 2008, 31(2): 25-27.
- [13] 马凤云, 郭靖, 玛·伊·拜克诺夫, 等. 高惰质组分五彩湾煤直接液化性能研究[J]. 煤炭转化, 2011, 33(2): 36-39.
- [14] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [15] 盛清涛, 凌开成, 杜晋安. 氢气在煤液化反应中的作用[J]. 煤化工, 2003, 31(6): 29-32.
- [16] 王顺华, 凌开成, 罗化峰, 等. 氢气在煤液化初始高活性阶段的作用机理[J]. 煤炭转化, 2011, 34(3): 36-39.
- [17] 贾风军. 煤质特性与煤直接液化关系分析[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 49-50.
- [18] 段清兵, 梁兴, 张胜局, 等. 提高神华煤气化水煤浆浓度的可行性研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(2): 49-52.
- [19] 陈怀珍. 神华煤制水煤浆特性及工业试验研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(5): 38-40.
- [20] 段清兵, 何国锋. 改造传统高浓度制浆工艺的生产实践[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(1): 32-34.

(上接第 49 页)

- [10] 贾凯. 褐煤的综合利用[J]. 北方环境, 2011(8): 87.
- [11] 王志光, 饶志雄, 张德祥. 云南褐煤水煤浆成浆性分析[J]. 山东冶金, 2007(4): 41-43.
- [12] 周德悟, 李军, 王柏春. 大雁褐煤制水煤浆的研究[J]. 煤气与热力, 1990(2): 8-9.
- [13] 高宇龙. 中国水煤浆制备技术的发展[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(5): 56-59.