

秸秆与兖州煤共液化反应条件的研究

毛素, 张凡, 张斌, 高雯, 张今, 许德平, 王永刚

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 在高压反应釜内, 以四氢萘为供氢溶剂, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ 为催化剂, 研究了温度、反应时间、初始氢压、配比对兖州煤与秸秆共液化的影响。结果表明, 提高反应温度, 转化率、油产率增加; 延长反应时间对转化率、油产率的影响较小; 升高初始氢压, 转化率、油产率刚开始增加, 6 MPa 以后增幅趋缓; 在 $m(\text{秸秆}):m(\text{兖州煤})=0.5:9.5$ 时, 共液化的油产率为 60.45%, 比兖州煤单独液化的油产率提高了 4.17%; 在 $m(\text{兖州煤}):m(\text{秸秆})=9.5:0.5$ 440 $^{\circ}\text{C}$, 8 MPa 90 min 的条件下, 共液化转化率和油产率达到最大, 分别为 83.58% 和 63.1%。

关键词: 兖州煤; 秸秆; 共液化; 油产率; 转化率

中图分类号: TQ529.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-6772(2011)02-0026-05

中国富煤贫油的能源特点决定了煤炭仍是未来中国能源消费的主导, 因此, 发展煤制油技术, 实现以煤代油, 具有重要的现实意义和战略价值^[1]。然而, 煤直接液化技术的发展因反应条件苛刻, 生产成本高受到限制。因此, 寻找合适的途径降低煤液化成本, 缓和煤液化的反应条件是目前急需解决的问题之一。生物质因其资源丰富、氢含量高、可持续再生等优点受到国内外学者的关注。煤与生物质共液化是生物质能源资源化及煤直接液化条件温和化的有益探索, 是促进煤直接液化成本降低的有效途径之一。

国内外很多学者已对煤与家畜粪便^[2]、甘蔗渣^[3]、废塑料^[4-5]、木屑^[6-7]、木质素^[8-10]等生物质共液化进行了研究。结果表明, 生物质的添加可适度提高煤液化的转化率、油产率, 缓和反应条件。然而, 国

内外对农业废弃物秸秆与烟煤的研究尚显不足。笔者以兖州煤、秸秆为原料, 研究其共液化的反应规律, 以期得到两者共液化的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验材料

兖州煤取自兖州兴隆庄煤矿, 秸秆取自北京昌平区。煤样和秸秆均粉碎至 0.150 mm 以下, 105 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后装瓶备用。实验中四氢萘为供氢溶剂, Fe_2O_3 、升华硫为催化剂, 四氢呋喃、正己烷为抽提溶剂。煤样与秸秆的工业分析、元素分析见表 1。

表 1 表明, 秸秆中的 Q_{daf} 、 V_{daf} 含量均高于兖州煤, 而 C_{daf} 含量较低, 液化过程中气态产物、水产率较高, 油产率较低, 故其加入量的多少对共液化的影响较大。

表 1 兖州煤与秸秆的工业分析、元素分析 %

样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{daf}	$\omega(\text{C}_{\text{daf}})$	$\omega(\text{H}_{\text{daf}})$	$\omega(\text{O}_{\text{daf}})$	$\omega(\text{N}_{\text{daf}})$	$\omega(\text{S}_{\text{daf}})$
秸秆	6.85	4.71	73.3	26.71	45.9	6.3	46.9	0.7	0.1
兖州煤	1.23	8.95	37.04	62.96	82.89	5.27	10.10	1.27	0.48

收稿日期: 2010-12-10
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863项目)(2007AA05Z323)
作者简介: 毛素(1983-)安徽宿州人, 硕士研究生, 化学工程专业, 从事煤液化方面的研究。通讯作者: 许德平。E-mail: xdp1073@sohu.com; xdp1073@163.com

1.2 实验仪器与方法

热重分析采用北京恒久科学仪器有限公司生产的 HITG-2型热重仪; 高压反应釜采用美国 Pan公司生产的 4570型反应釜, 容积为 500 mL; 气相色谱采用北京分析仪器厂生产的 SP-3420气相色谱仪;

实验工艺及流程见参考文献[8-9]。

2 结果与讨论

2.1 液化温度的选取

热解是液化的先决条件, 可先通过原料的热解特性确定共液化的大致温度区间。笔者所用原料的热解 DTG曲线如图 1所示。

图 1表明, 煤与秸秆共热解大致可分 3个阶段, 第一阶段从室温至 130℃, 失重主要是由物料脱水引起; 第二阶段从 130~378℃, 与秸秆单独热解的失重温度区间大致相同, 主要是秸秆的热解; 第三阶段从 378~550℃, 与兖州煤单独热解的失重温度

区间相同, 主要是兖州煤的热解, 在此阶段, 两者共热解的最大热解速率为 450℃。综合以上分析, 结合工艺有关要求, 确定其共液化的温度范围为 360~440℃。

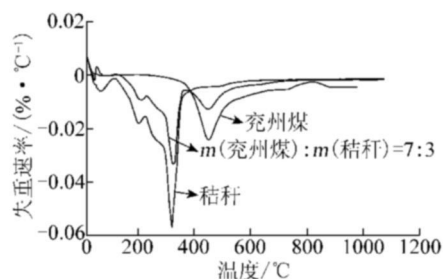


图 1 兖州煤、秸秆及兖州煤与秸秆混合物热重分析

2.2 温度对共液化的影响

温度是影响共液化的主要条件之一, 笔者首先考查了温度对共液化的影响, 结果见表 2。

表 2 反应温度对共液化的影响

温度 /℃	转化率 /%	油产率 /%	水产率 /%	气产率 /%	前沥青烯 + 沥青烯 /%	氢耗量 /%
360	73.93	17.28	20	5.42	31.96	0.73
380	81.98	31.63	19.7	6.51	25.42	1.28
400	88.58	41.71	19.42	8.15	20.79	1.49
420	88.24	52.81	18.8	10.84	7.87	2.08
440	90.12	55.17	17.56	15.61	5.23	3.44

表 2表明, 提高反应温度, 转化率、油产率、气产率及氢耗量增加; 前沥青烯 + 沥青烯、水产率下降。这是因为提高反应温度, 一方面能够使反应物结构单元中的桥键及侧链因获得足够的活化能而断裂, 生成大分子的前沥青烯 + 沥青烯及部分小分子的活性自由基; 另一方面又能促使已生成的前沥青烯 + 沥青烯裂解加氢生成气体分子与油类物质反应的进行, 且前沥青烯 + 沥青烯裂解速度大于其生成速度。故提高反应温度, 转化率、油产率、气产率提

高, 前沥青烯 + 沥青烯减少; 水产率减少是因为温度升高, 使更多的氧与炭结合生成含氧气体。在实验设定的条件下, 从油产率最大化角度考虑, 共液化的最佳反应温度为 440℃。

2.3 反应时间对共液化的影响

原料不同共液化时所需的适宜反应时间也不同。反应时间对兖州煤与秸秆共液化的影响见表 3。

表 3 反应时间对共液化的影响

反应时间 /min	转化率 /%	油产率 /%	水产率 /%	气产率 /%	前沥青烯 + 沥青烯 /%	氢耗量 /%
30	90.63	53.05	18.3	13.72	7.83	2.26
60	90.12	55.17	17.56	15.61	5.23	3.44
90	92.88	56.38	19.07	14.09	6.18	2.84
120	91.09	56.17	19.15	14.24	4.37	2.84

表 3表明, 延长反应时间对转化率、油产率的影响较小, 两者在 90 min时分别达到最大值92.88%, 56.38%。这表明, 秸秆的添加, 降低了煤液化对反应时间的苛刻度, 使其在较短的反应时间内达到较高的转化率、油产率; 延长反应时间有助于前沥青烯和沥青烯产率的降低, 从 30 ~ 120 min降低了

3.46%; 反应时间的延长对气产率、水产率及氢耗量的影响不显著。从油产率最大化角度考虑, 秸秆与兖州煤共液化的最佳反应时间为 90 min。

2.4 初始氢压对共液化的影响

初始氢压是影响共液化的又一重要因素, 初始氢压对共液化的影响见表 4。

表 4 初始氢压对共液化的影响

压力 /MPa	转化率 /%	油产率 /%	水产率 /%	气产率 /%	前沥青烯 + 沥青烯 /%	氢耗量 /%
2	72.87	38.78	19.19	11.20	3.91	0.21
4	84.26	44.64	17.51	16.76	6.72	1.35
6	90.40	54.44	17.16	13.56	7.35	2.12
7	90.12	55.17	17.56	15.61	5.23	3.44
8	87.57	56.69	20.04	10.03	3.15	2.34

表 4表明, 转化率在 6 MPa时达到最大值 90.4%; 油产率随压力的升高而增加, 从 2 ~ 8 MPa增加了 17.91%, 这是因为, 升高初始氢压, 催化剂吸附并活化的氢分子增多, 使煤和秸秆共液化过程中产生的自由基碎片得到足够的活性氢而稳定, 从而使油产率升高; 前沥青烯 + 沥青烯在 2 ~ 6 MPa快速增加, 此后随压力的升高反而降低; 气产率、水产率随着压力的升高呈现相反的规律, 这是因为, 体

系中的氧一方面与炭结合生成含氧气体, 另一方面则与氢结合生成 H₂O, 两者在体系巾存在着竞争反应。从油产率最大化的角度考虑, 共液化的最佳初始氢压为 8 MPa。

2.5 配比对共液化的影响

煤与生物质以何种配比共液化时才能达到最佳的液化效果, 目前尚无统一定论。配比对兖州煤与秸秆共液化的影响见表 5。

表 5 秸秆与兖州煤的配比对共液化的影响

m(兖州煤) / m(秸秆)	转化率 /%	油产率 /%	水产率 /%	气产率 /%	前沥青烯 + 沥青烯 /%	氢耗量 /%
10:0	82.74	56.28	9.85	9.73	10.3	3.41
9.5:0.5	83.84	60.45	11.78	7.92	6.69	3.00
9:1	87.27	58.32	13.51	10.28	7.31	2.51
8.5:1.5	88.17	58.25	14.71	10.12	6.51	1.41
8:2	88.58	57.64	15.91	13.22	4.14	2.75
7:3	90.12	55.17	17.56	15.61	5.23	3.44
6:4	90.28	50.47	20.8	15.73	5.61	2.34
5:5	92.84	50.88	24.18	16.56	3.55	2.34
0:10	97.90	33.84	38.56	24.02	2.47	0.99

表 5表明, 增大秸秆的用量, 转化率增加; 油产率先随秸秆的增加而增加, 在 m(秸秆) : m(兖州煤) = 0.5:9.5时达到最大值 60.45%, 与兖州煤单独液化相比, 增加了 4.17%, 这是因为秸秆在液化过程中产生的某些自由基能够促进前沥青烯 + 沥

青烯裂解加氢生成油类物质反应的进行, 所以此配比下的油产率增加, 前沥青烯 + 沥青烯减少; 而后由于秸秆液化过程中可转化为油的炭含量低, 见表 1, 所以, 继续增大秸秆用量油产率降低; 气产率、水产率随着秸秆添加量的增大而增加, 前沥青烯 + 沥

青烯则降低,这主要是因为秸秆中的 O_{daf} 、 V_{daf} 含量高,增大秸秆的添加量,导致整个体系中的氧含量、挥发分含量高,故气产率、水产率随秸秆添加量的增加而增大,而大分子的前沥青烯+沥青烯较少。从油产率最大化的角度考虑,兖州煤与秸秆共液化的最佳质量配比为 9.5:0.5。

为进一步研究秸秆在共液化中的作用,用共液化的转化率、油产率、前沥青烯+沥青烯的实验值与理论平均值作比较。理论平均值是假设共液化时兖州煤与秸秆的液化效果互不影响,在相同的条件下用单种煤与秸秆加权所得,结果如图 2 所示。

从图 2 可知,转化率和油产率的实验值与理论平均值的差值为正,前沥青烯+沥青烯为负,说明秸秆的加入促进了兖州煤的转化及前沥青烯+沥青烯的分解。

综合分析,兖州煤与秸秆共液化的最佳条件为: $m(\text{秸秆}):m(\text{兖州煤})=9.5:0.5$ 反应温度 440°C 反应时间 90 min 初始氢压 8 MPa。为了验证以上工艺条件的可行性,在此条件下进行了验证实验,结果见表 6。

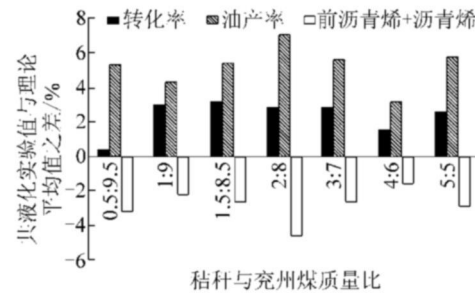


图 2 实验值与算术平均值之差

表 6 兖州煤与秸秆共液化验证实验

%

转化率	油产率	水产率	气产率	前沥青烯+沥青烯	氢耗率
83.58	63.1	11.2	10.1	4.89	5.8

表 6 表明,在此工艺条件下,共液化油产率高达 63.1%,同时水产率、气产率、前沥青烯+沥青烯均可控制在相对较低的水平,这说明所选的工艺条件是可行的。

3 结 论

在兖州煤液化过程中适量添加秸秆可以提高油产率,并降低煤液化对反应时间的苛刻程度;反应温度、初始氢压对兖州煤与秸秆共液化的影响在低温(小于 400°C)、低压(小于 6 MPa)的条件下较显著;在实验设定的条件下,从油产率最大化角度考虑,两者共液化的最佳工艺条件为: $m(\text{秸秆}):m(\text{兖州煤})=9.5:0.5$ 反应温度为 440°C 反应时间为 90 min 初始氢压为 8 MPa,在此条件下转化率与油产率分别达到最大,为 83.58%与 63.1%。

参考文献:

[1] 蒋立翔. 煤液化——绿色的煤炭深加工技术[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(5): 30—33

[2] Stiller A H, Dadmujor D B, Wann J P, et al. Co-processing of agricultural and biomass waste with coal[J]. Fuel Processing Technology 1996, 49(1—3): 167—175

[3] Islam R, Bai L G, Yan Y J, et al. Study on Co-liquefaction of Coal and Bagasse by Factorial Experiment Design Method[J]. Fuel Processing Technology 2000, 68(1): 3—12

[4] Anderson L L, Tuntawiroon W. Research on the Liquefaction by Co-processing of Coal & Waster Plastics[J]. ACD in Fuel Chemical Preprints 1993, 38(3): 816—820

[5] 吕永平, 赵鸣. 宁武煤与废塑料的共处理液化研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2001(4): 33—34

[6] 徐洁, 李庭琛, 颜涌捷, 等. 煤与木屑共液化[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 328—323

[7] 许德平, 邓庆德, 董敏, 等. 胜利煤与木屑共液化研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(2): 41—44

[8] 毛素, 张凡, 郭坤坤, 等. 兖州煤与木质素共液化反应性的研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(2): 31—34

[9] 王志红, 董敏, 许德平, 等. 煤与生物质共液化研究进展[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(2): 29—31

Study on co liquefaction reaction condition of cornstalk and Yanzhou coal

MAO Su ZHANG Fan ZHANG Bin GAO Wen ZHANG Jin XU De Ping WANG Yong gang

(School of Chemical and Environmental Engineering China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083 China)

Abstract: The effect of temperature, reaction time, initial hydrogen pressure and blend ratio on co liquefaction of cornstalk (CS) and Yanzhou coal (YZC) were investigated in a high pressure autoclave with tetralin as hydrogen donor solvent and $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ as catalyst. The results show that the oil yield and conversion increase by raising the reaction temperature and initial hydrogen pressure, the extent of increase take slow when the pressure is above 6 MPa. Prolonging reaction time has little effect on the conversion and oil yield. The oil yield is up to 60.45% at the CS: YZC ratio of 0.5:9.5, 4.17% higher than the liquefaction of YZC at the same condition, respectively. The conversion and oil yield reach 83.58% and 63.1%, respectively under the condition of CS:YZC ratio of 0.5:9.5, 440 °C, 8 MPa and 90 min.

Key words: Yanzhou coal, cornstalk, co liquefaction, oil yield, conversion

(上接第 25 页)

Transformation of slurry system in Fangezhuang coal preparation plant

LU Jia wei

(Fangezhuang Branch Mining Company Kailuan Energy and Chemical Industry Co., Ltd, Tangshan 063100 China)

Abstract: Introduce technical process of slurry system and existed problems in this system in Fangezhuang coal washery plant. Select main recovery equipments according to analyzing slurry properties and improved technique process is determined. With technical transformation, realize closed water circuit, save water resource and improve economic benefits of Fangezhuang coal washery plant.

Key words: slurry, closed water circuit, dust and middlin

欢迎订阅 2011年《洁净煤技术》杂志

E-mail: jmjst@263.net

http://www.jmjst.com.cn