

微波辅助低温煤焦油馏分萃取 - 热解耦合神府煤的作用研究

陈亚妮, 刘 弓

(陕西煤化工技术工程中心有限公司 陕西 西安 710075)

摘要:为提高煤在萃取过程中的转化率,考察微波辅助萃取煤的工业化可行性。以低温煤焦油馏分为溶剂,研究了神府煤在微波辅助萃取-热解耦合新工艺下的特性,考察了溶剂类型、萃取温度、溶煤比、萃取时间对转化率的影响。结果表明:当溶剂为200~360℃馏分油,萃取温度为200℃,萃取时间为30 min,溶煤比为3:1时,微波辅助过程煤的转化率最高为34.75%。最后,通过对比常规萃取与微波辅助萃取的工艺条件及反应结果发现:微波辅助萃取-热解过程较常规萃取-热解过程略占优势,但其产业化仍需进一步验证。

关键词:煤; 馏分油; 萃取; 转化率; 微波

中图分类号:TQ531.5; TD82

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)06-0050-03

中国煤炭资源丰富,对其进行高效清洁转化利用势在必行。近年来,低温干馏工艺在中国西部地区尤其是陕西和内蒙得到了迅猛发展^[1-2],焦油收率可达到15%左右。继煤的直接液化、间接液化和低温干馏后,许多研究者对煤的溶剂萃取做了大量研究,旨在选择温和条件下具有优良溶煤特性的溶剂,提高液体收率。但这些溶剂价格昂贵,回收成本高,不仅影响大规模工业化生产的经济效益,且对其数量的需求也必将成为阻碍。

目前,中国低温煤焦油产量约400万t/a^[3],以脂肪烃和芳烃为主的中性油(60%)、酚类(25%)和沥青(12%)为主要组成部分^[4]。作为一种非回收

型有机混合溶剂,理论上低温煤焦油对煤可以起到较好的溶胀和萃取作用。本文以低温煤焦油馏分作溶剂,对神府长焰煤进行了微波辅助萃取-热解耦合新工艺下的研究,并选出较佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

煤样为神府长焰煤。将煤样粉碎至0.074 mm以下,在100℃下真空干燥6 h,保持真空状态冷却至室温,取出置于干燥器内保存备用。煤样的工业分析及元素分析见表1。

低温煤焦油取自神木县某兰炭厂,用蒸馏装置经

表1 煤样的工业分析和元素分析

%

元素分析/%					工业分析/%			
$\omega(C_d)$	$\omega(H_d)$	$\omega(N_d)$	$\omega(S_d)$	$\omega(O_d^*)$	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
65.56	4.8	0.49	0.97	28.18	8.15	11.19	29.74	50.92

* 由差减法计算得出。

蒸馏取170~230℃(记作溶剂A)、230~300℃(记作溶剂B)、200~360℃(记作溶剂C)、大于170℃(记作溶剂D)4个温度段的馏分油。

1.2 实验仪器与设备

磁力搅拌溶剂固液萃取系统、MAS-3型微波

合成/萃取反应仪、铝甑、WK-1型温度控制仪、FA2004型电子天平。

1.3 煤的溶剂萃取

称取煤样约20 g于500 mL圆底烧瓶中,按一定比例加入溶剂充分混合后,置于磁力搅拌溶剂固

收稿日期:2011-08-09 责任编辑:孙淑君

基金项目:陕西省科技计划项目(2010K01-089)

作者简介:陈亚妮(1984—),女,陕西西安人,助理工程师,主要从事煤化工相关领域工作。

液萃取系统或微波合成/萃取反应仪中,连接装置,升温至目标萃取温度,并恒温一定时间。恒温结束后,待物料略微冷却,称量萃取后物料质量。

1.4 铝甑热解

称取萃取后部分均匀混合物料于铝甑中进行低温热解,热解温度 510 °C,停留时间 20 min,同时收集反应产生的液体和固体残渣,反应结束、冷却后称量残渣质量,计算原煤转化率:

$$\text{转化率}(\% \text{ ad}) = \frac{m_{\text{萃}} m_{\text{渣}}}{(1 - M_{\text{ad}}/100) m_{\text{coal}} m_{\text{热解}}} \times 100\%$$

式中: $m_{\text{萃}}$ 为萃取后物料总质量 g ; $m_{\text{渣}}$ 为热解后残渣质量 g ; M_{ad} 为空气干燥基煤样水分, %; m_{coal} 为空气干燥基煤样质量 g ; $m_{\text{热解}}$ 为热解的物料质量 g 。

2 结果与讨论

2.1 溶剂类型的影响

表 2 为 4 种低温煤焦油馏分对煤的转化率的影响。微波辅助萃取过程实验条件为: 溶剂油与煤的质量比(溶煤比)为 3:1, 萃取温度 200 °C, 萃取时间 30 min。

表 2 溶剂类型对转化率的影响

溶剂类型	转化率/%
溶剂 A	3.31
溶剂 B	13.94
溶剂 C	34.75
溶剂 D	0.52

由表 2 可以看出,溶剂 C 对煤的萃取能力较强。这是因为该温度段馏分油具有与煤分子基本结构相近的多环芳烃结构及酚类组分,对煤颗粒的溶解能力及与煤的低分子物质的化学亲和力都较强,符合相似相溶的原理;溶剂极性组分较多,能更好地吸收微波;同时该溶剂的热稳定性较好。而溶剂 A 中含烷烃和烯烃较多,溶剂 B 中芳烃物质较少,因此萃取能力稍差。脱水煤焦油中虽也含有芳烃结构,但由于分子大、粘度高(0.062 mPa·s, 100 °C),不能很好地渗入煤分子中使煤溶胀分散,且供氢能力较差;同时脱水煤焦油含有一定量的沥青组分,溶剂残炭量高,使煤与溶剂间的交联度和共碳化作用强,因此对煤的萃取能力也最弱。综上分析认为溶剂 C 是较为合适的溶剂。

2.2 萃取温度的影响

图 1 是不同萃取温度下神府煤的转化率。以溶剂 C 作溶剂,微波辅助萃取过程实验条件为: 溶煤比 3:1, 萃取时间 30 min。

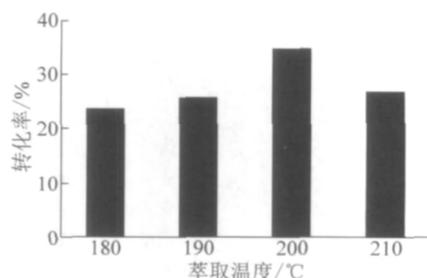


图 1 萃取温度对转化率的影响

由图 1 可以看出,随着萃取温度的升高转化率呈现出先增大后减小的趋势,在 200 °C 时转化率达到最大值。将煤与溶剂加热到一定温度时,溶剂渗入煤颗粒中,煤中基质体间分散着的小分子化合物在热作用下从煤的基质体中释放出来。当温度继续升高后,基本微粒间和更小微粒单元间的非化学键及相对较弱的化学交联键断裂,因而产生更多的可萃取物。但温度太高时,可能存在煤分子间或煤与溶剂间的脱水交联等作用,使煤的转化率降低。

2.3 溶煤比的影响

以溶剂 C 作溶剂,分别在溶煤比为 1:1、2:1、3:1、4:1, 萃取温度 200 °C 下实验,萃取时间为 30 min 时溶煤比对转化率的影响如图 2 所示。

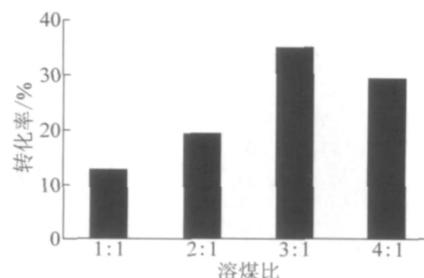


图 2 溶煤比对转化率的影响

由图 2 可以看出,提高溶煤比可以提高煤的转化率,但当溶煤比增加到一定值后,煤的转化率反而有下降的趋势。这主要是由于随着溶煤比的增加,溶剂对煤的溶解能力增强,使得溶剂能够很好地渗入煤的孔隙中,削弱分子间的作用力,使煤内部的小分子进入到溶剂相中;但溶剂量继续增加时,溶剂在煤孔隙中的量达到饱和,进入到溶剂相中的小分子也不再增加,并且可能由于阻力等原因使得部分产物无法从煤中释放出来,导致转化率降低。其次,实验采用萃取-热解新工艺,对 2 个过程起到了耦合作用,在一定程度上也可能减少溶剂的用量。

2.4 萃取时间的影响

萃取时间对煤转化率的影响如图 3 所示。以溶剂 C 作溶剂,微波萃取过程实验条件为: 溶煤比 3:1, 萃取温度 200 °C。

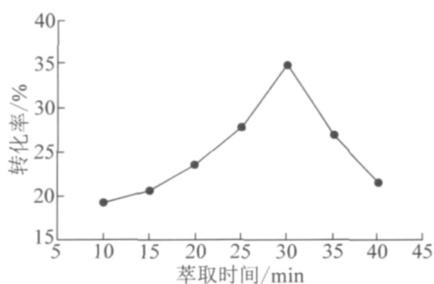


图3 萃取时间对转化率的影响

由图3可以看出,延长萃取时间可明显提高煤的转化率,萃取时间在30 min时煤的转化率达到最大值34.75%;但随着时间的继续延长,转化率反而下降。这可能是因为时间的延长可以使更多的溶剂渗入煤微粒中,削弱微粒间的交联键,使其断裂,从而生成更多的可溶组分。但萃取时间继续延长时,由于溶剂与煤之间较强的化学亲和力,可能使得溶剂在与煤中小分子化合物结合后部分粘附于煤的基质体中,难以释放出来,导致转化率降低。

2.5 常规萃取与微波辅助萃取的对比

相较于常规萃取,微波萃取具有萃取时间短、加热均匀和可选择性等优点^[5]。表3是常规萃取与微波辅助萃取较佳工艺条件及煤的转化率的对比情况。

表3 常规萃取与微波辅助萃取对比

项目	常规萃取	微波辅助萃取
溶剂类型	200~360℃馏分	200~360℃馏分
萃取温度/℃	200	200
溶煤比	4:1	3:1
萃取时间/min	30	30
煤的转化率/%	32.43	34.75

由表3可以看出,除了溶煤比外,常规萃取与微

波辅助萃取的较佳工艺条件没有差别,对应的转化率也相差甚小。单从节省溶剂和高的转化率考虑,微波辅助萃取-热解耦合过程略占优势,但若考虑到微波辅助加热为能量的多级转换,势必产生能量的浪费,导致能耗的增加。因此,笔者认为:微波辅助加热还有待进一步验证,大型化微波的应用重点取决于是否产生经济效益,而不纯粹是化学反应本身。

3 结 论

(1) 萃取-热解过程是一个新工艺,特点是2个过程产生耦合作用,有利于煤向液体燃料的转化。

(2) 溶剂类型对煤的转化率影响较大,当以芳烃和酚类为主的200~360℃低温煤焦油馏分作溶剂时,煤的转化率较高;微波萃取过程中萃取温度200℃,溶煤比3:1,萃取时间30 min时,煤的转化率达到最大值,为34.75%。

(3) 从工艺条件和反应结果来看,微波辅助萃取-热解较常规萃取-热解略占优势;若考虑到微波大型化等因素,微波辅助加热仍需进一步验证。

参考文献:

- [1] 张林生. 神府煤干馏工艺研究[J]. 洁净煤技术, 2000, 6(2): 49-54.
- [2] 郭树才. 褐煤新法干馏[J]. 煤化工, 2000, 8(3): 6-8.
- [3] 唐英, 王强. 煤焦油工业国内外发展动态[J]. 辽宁化工, 2002, 31(10): 428-429.
- [4] 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, 2008. 2.
- [5] 鞠彩霞, 姜发琴, 王飞军, 等. 两种烟煤微波辅助萃取所得CS₂萃取物的GC/MS分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2004, 14(1): 11-14.

Research on microwave-assisted extraction-pyrolysis coupling of Shenfu coal in distillate of low temperature coal tar

CHEN Ya-ni, LIU Gong

(Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Centre Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: To increase coal conversion in extraction process, investigate industrialized feasibility of microwave-assisted extraction of coal. Taking the distillate of low temperature coal tar as solvent, study the features of extraction-pyrolysis coupling of Shenfu coal on microwave-assisted. The influences of solvent types, temperature, solvent-coal ratio and extraction time on coal conversion rate were studied. Assisted by microwave, the highest conversion rate 34.75%, when the temperature of coal tar is from 200℃ to 360℃, extraction temperature is 200℃, extraction time is 30 minutes, solvent-coal ratio is 3:1. Comparing the processes and results of traditional extraction with that of extraction-pyrolysis on microwave-assisted, find that the latter is superior, while it still need further validation.

Key words: coal; coal tar; extract; conversion