

煤直接液化初始阶段反应特性的研究

李 刚¹, 凌开成²

(1. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:以杨村煤为例,在490℃和2倍四氢萘溶剂的条件下,反应仅5 min煤直接液化总转化率就达到84.47%,表明煤在直接液化的过程中具有初始高反应活性的特点。在纯氢气气氛下随着初始压力从1.5 MPa增大到7 MPa,转化率从66.38%上升为83.27%,表明压力大小对煤液化转化率有较大影响。1.5 MPa下溶煤比提高到4:1以后,转化率增大到79.0%就不再增长,表明用添加过量供氢溶剂的方法弥补由于降低系统压力所带来的转化率损失不可行。

关键词:煤直接液化;初始阶段;压力;供氢溶剂;钼酸铵

中图分类号:TQ529

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)06-0016-04

煤直接液化的动力学过程可分为初始高反应活性、慢速加氢和缩聚反应3个阶段^[1]。其中第一阶段对于煤液化具有重要意义,因为它不仅体现了煤化学结构的特殊性,并且对于后续的过程会产生重要影响。第二阶段慢速加氢的反应可以借鉴石油重质油加工的大量成熟经验,而缩聚反应则是要尽量避免的。

煤直接液化动力学过程这种分阶段的特点源于煤化学结构的特殊性^[2]:煤的化学结构包含许多芳香核组成的结构单元和连接它们的桥键,因此可以根据键能大小的差异划分为2个层次,一个是以大 π 键为主的芳香核,另一个是键能比它弱一个甚至几个数量级的桥键和侧链,以及更弱的氢键和分子间作用力等。两者之间键能的大小差异悬殊^[3],因而断裂的难度和速度存在明显差别,致使液化的过程呈现先快后慢的特点。

煤直接液化工艺的典型反应温度一般是450℃左右^[4],因为通常在此温度下烟煤可以发生较充分的热解反应,而缩聚反应尚不难控制。笔者拟在实验

室条件下在较高的反应温度下研究煤直接液化初始阶段的反应特性,以便使之得到更为明确的凸显。

1 实验部分

1.1 实验材料

选用山东兖州杨村煤(含丝质组11.8%),粒度小于0.074 mm,煤质分析数据见表1。溶剂是四氢萘(分析纯);高压氢气、氮气,纯度均为99.99%;钼酸铵催化剂,分析纯。

1.2 实验装置和实验流程

实验装置是有效容积为17 mL的微型盐浴共振搅拌反应釜。其特点是升温迅速,可以最大限度减少升温过程对于煤液化初始阶段研究的干扰。

将4 g四氢萘、2 g煤、0.02 g钼酸铵催化剂(或不加催化剂)依次放入质量已知的反应釜,密封加氢压(或氮压)至7.0 MPa;将釜浸入已预热到指定温度的盐浴内,打开振动器使之振动并开始计时,经2 min釜温即可达到490℃,维持指定的反应温度,反应结束后将盐浴炉迅速移走并将釜浸入冷水淬冷。

收稿日期:2010-08-27

基金项目:国家自然科学基金项目(20776094);四川理工学院科技项目(2009xjKRL010)

作者简介:李刚(1971—),男,山西曲沃人,博士,副教授。主要从事煤化工研究。E-mail:ligang_lyut@163.com

表1 杨村煤的煤质分析

工业分析/%				元素分析/%						H/C
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC _{daf}	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	$\omega(O_{daf}^*)$		
2.66	4.33	43.79	56.21	79.67	5.23	1.36	2.76	10.98	0.79	

*用差减法测得

冷却至室温后记录反应釜的终压力,缓慢放气。称量反应釜和釜内剩余物质的总质量,然后将釜内全部物质转移至滤纸筒中,依次用正己烷、苯和四氢呋喃进行索氏抽提,每种溶剂抽提完之后都要烘干、称重。

更为详细的实验过程描述见文献[5]。

1.3 产物分布计算方法

气产率定义为反应前后煤中有机质总重量减少的百分比,油、沥青烯、前沥青烯的产率分别定义为正己烷、苯、四氢呋喃可溶物的产率,总转化率定义为这四者之和。更为详细的计算方法见文献[5-6]。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的选取

煤液化的前提首先是煤的热解,煤的热解特性将会对煤的液化反应性产生根本影响,因此首先研究杨村煤的热解特性。

采用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 STA409 PC/4/H 型综合热分析仪,以 60 mL/min 的速率通入高纯氮气,升温速率 10 °C/min,煤样质量 10 mg,最后得到杨村煤的 TG、DTG 和 DSC 曲线如图 1 所示。

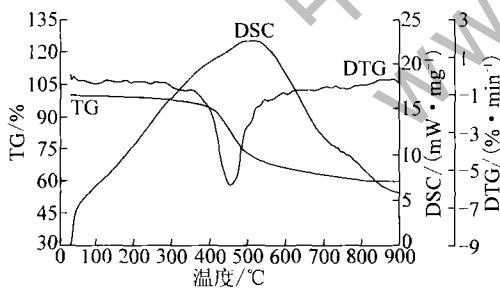


图1 杨村煤的热分析曲线

DTG 曲线表明,在 450 °C 附近,杨村煤出现最快的失重速率,这符合一般煤液化温度都选取在 450 °C 附近的规律。TG 曲线表明在大约 480 °C 附近出现一个较明显的转折,此后杨村煤的失重趋于平缓。另一方面,DSC 曲线在 500 °C 附近出现一个最大的放热峰,表明在此温度下煤中共价键的断裂比较充分。综合考虑以上因素,选取 490 °C 作为杨

村煤直接液化反应的温度。

2.2 490 °C 下转化率和产物分布随时间的变化

实验条件为:490 °C,四氢萘溶剂,溶煤比 2:1,7.0 MPa 初始压力的氢气(或氮气),添加(或不添加)质量分数为 1% 钼酸铵催化剂。

4 种条件下杨村煤的总转化率,气、油、沥青烯和前沥青烯产率随反应时间的变化如图 2~图 5 所示,0 min 时的转化率是指原煤不经液化直接用索氏抽提器顺序抽提的空白抽提率。由图 2~图 5 可知:

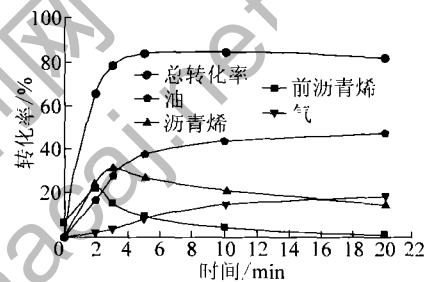


图2 H₂气氛但不添加催化剂条件下的液化

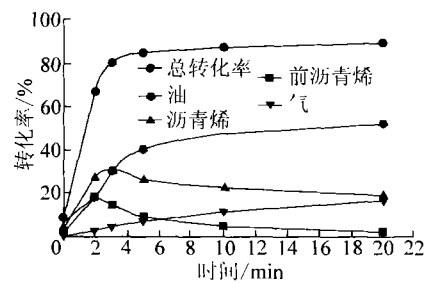


图3 H₂气氛且添加催化剂条件下的液化

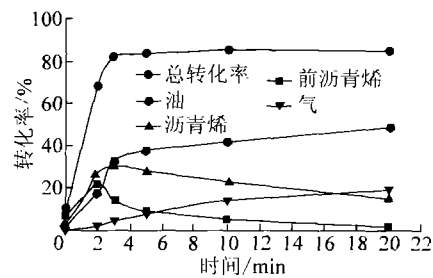


图4 N₂气氛但不添加催化剂条件下的液化

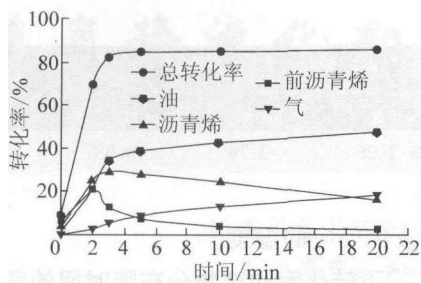


图5 N_2 气氛且添加催化剂条件下的液化

(1) 不论采用何种气氛或者是否添加催化剂, 反应开始仅3~5 min, 4种条件下的总转化率都迅速增大并基本上达到了最大值, 这体现了煤直接液化过程初始高反应活性的特点, 所反映的是煤中桥键等弱键的断裂。

(2) 5 min后, 随反应时间延长, 图4、图5中反应转化率几乎没有变化, 而图3总转化率逐渐上升, 与图2的下降趋势明显不同。这表明钨酸铵催化煤液化反应有2个显著的特点, 一是它只催化氢气使之转变为活性氢, 而不催化溶剂与煤之间的反应; 二是它对于氢气的催化作用需要略长的反应时间才能表现出来。

在反应结束, 系统冷却后, 测量冷终压时也发现, 图3“氢气气氛+催化剂”条件下的冷终压降到了6.9 MPa, 甚至低于实验开始时的冷初压7.0 MPa, 系统密封性良好, 这表明氢气确实大量参与了反应, 所造成的压力降低抵消了反应生成的气体造成的压力上升。

另外, 在进行上述实验时发现, 随着反应时间缩短, 数据的重现性逐渐变差, 5 min以后的实验可以很容易地将转化率的数据精度保持在1%以内, 但是当反应时间缩短到3 min以内时就变得相当困难。原因是反应时间越短, 实验数据受实验具体操作过程中偶然因素的影响就越大, 因此以下实验都在5 min, 490 °C的条件下研究了压力和溶煤比对煤液化初始阶段的影响。

2.3 系统压力对煤直接液化的影响

增大氢气压力有利于煤的直接液化, 其原因通常被解释为可以增大氢气在溶剂中的溶解度。但2.2的研究表明在煤液化的最初几分钟里氢气几乎不做贡献。氢气压力对于煤液化的贡献实际上可能来自2个方面: 提供氢源和氢气的压力本身。为排除氢气供氢所做的贡献, 本节使用纯氮气压力, 以考察压力本身对煤液化的影响。

实验条件为: 5 min, 490 °C, 四氢萘溶剂, 溶煤比2:1, 1.5~13 MPa初始氮气压力, 不添加催化剂。结果如图6所示, 尽管使用的是氮气压力, 总转化率仍然随系统压力的升高而增加, 尤其是在7.0 MPa以下时增加的更快。

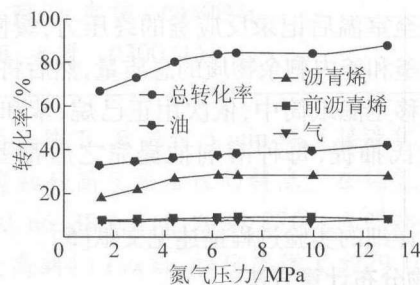


图6 N_2 气氛下转化率随压力的变化

由于使用的是氮气压力, 不存在氢气传质与活化的问题。从煤液化反应的机理来推测, 转化率随氮气压力增大而提高的原因可能是较高的压力有利于抑制煤大分子过快裂解为导致总蒸气压变大的自由基碎片, 因而延滞了结焦的反应^[7]。

可见, 压力的大小对于煤液化具有重要意义。氢气对于液化的贡献不只是提供氢源, 它的压力本身就很重要。

2.4 溶煤比对煤直接液化的影响

2.3中1.5 MPa低压时的数据表明, 在溶煤比为2:1的条件下, 即使压力很低也能取得较高的转化率(66.4%)。那么, 增大供氢溶剂的用量是否可以弥补降低系统压力所造成的转化率损失? 降低系统压力具有重要的实际意义。本节研究了在1.5 MPa纯氮气压力下不同溶煤比时高温短时液化的情况。

物料总量仍保持为6 g, 调节四氢萘和煤的比例, 从2:1增加至8:1, 气氛为1.5 MPa初始压力的氮气, 其它实验条件同2.3。

结果如图7所示, 在1.5 MPa初始氮气压力下当溶煤比从2:1提高到4:1时, 总转化率从66.4%提高到了79.0%。但此后就停滞不再增长, 仅产物分布得到改善。这个转化率与7.0 MPa下溶煤比为2:1时的转化率83.3%相比, 差距仍然很明显。

因此, 足够高的压力是煤直接液化的必要条件, 试图用增大溶剂用量的方法来弥补降低系统压力所造成的转化率降低是不可行的。原因可能与2.3中讨论相同, 压力过低会使自由基形成速度过

快,容易发生结焦反应。也就是系统活性氢浓度达到一定程度后,限制转化率的主要矛盾将从活性氢浓度转变为自由基的生成速度,即“煤自由基碎片的产生速率和自由基碎片的加氢速率匹配问题”^[8]。增大压力延缓了煤大分子的热裂解,因而降低了对于溶剂的要求。

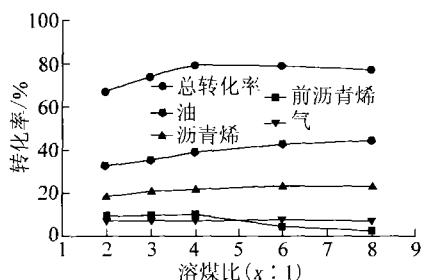


图7 1.5 MPa 氮气压力下转化率随溶煤比的变化

可见,增大溶煤比对于提高转化率的作用是有限的,增大供氢溶剂的用量并不能弥补降低系统压力对煤液化转化率所造成的损失,足够高的压力对于煤液化来说是必需的。

3 结 论

由于煤化学结构的特殊性,即煤中同时存在桥键与芳香核两类键能差异巨大的键型,使煤的直接液化过程具有初始高反应活性的特点。

钼酸铵催化煤液化反应时有2个特点,一是它只催化氢气使之转变为活性氢,而不催化溶剂与煤之间的反应;二是它对于氢气的催化作用需要略长的反应时间才能表现出来。

在煤液化的初始阶段,系统压力越高对于液化反应越有利。若采用过低的压力,即使添加过量的供氢溶剂也无法抑制结焦反应的发生。

参考文献:

- [1] 李刚,凌开成. 煤直接液化过程动力学阶段的划分与煤的高温快速液化[J]. 煤炭学报, 2007, 32(9): 975-979.
- [2] 李刚,凌开成. 煤的结构对直接液化反应性影响的分析[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 35-39.
- [3] 李刚,凌开成. 液化条件下煤中共价键断裂难度降低原因分析[J]. 煤炭转化, 2007, 30(2): 86-90.
- [4] 李刚,凌开成. 煤直接液化研究评述[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(2): 18-21.
- [5] 李刚. 煤高温快速液化的本质与一种两段液化的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2009.
- [6] 李刚,凌开成. 煤高温快速液化影响因素的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(1): 648-653.
- [7] M·Γ·郭尼别尔格. 高压下的化学平衡和反应速度[M]. 北京:科学出版社, 1966.
- [8] 刘振宇. 煤直接液化技术发展的化学脉络及化学工程挑战[J]. 化工进展, 2010, 29(2): 193-197.

Study on reactive characteristic of initial stage in direct coal liquefaction process

LI Gang¹, LING Kai-cheng²

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Taking Yangcun coal as an example, the reactive characteristic of initial stage in direct coal liquefaction process was studied by using a 17mL micro-autoclave. Under the condition of 490 °C and double amount of tetralin solvent, the total conversion approached 84.47% when the reaction time was only 5 minutes, which showed that coal had an initial high reactivity characteristic in direct liquefaction process. Under pure N₂ atmosphere, the conversion increased from 66.38% to 83.27% as the initial pressure increased from 1.5 MPa to 7 MPa, which showed that besides the contribution to hydrogen-donation the pressure itself of H₂ pressure was also very important. Under 1.5 MPa of N₂ pressure, with the solvent/coal ratio was increased to 4:1, the conversion increased to 79%, but after that it did not increase any more, which showed that the method of adding excessive amount of hydrogen donor solvent to compensate the conversion loss brought by the decrease in system pressure was infeasible.

Key words: direct coal liquefaction; initial stage; pressure; hydrogen-donor solvent; ammonium molybdate