

胜利褐煤液化初期反应动力学研究

盛明^{1,2,3}, 王勇^{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. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;
3. 煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为研究胜利褐煤在初始阶段的煤液化反应动力学,在可快速升降温的微型高压釜中对胜利褐煤进行了加氢液化反应,得到了反应初期煤液化参数,并对胜利褐煤加氢液化反应初期的动力学行为进行分析。结果表明,虽然反应器升温速度较快,但到达反应温度时,仍有一定量的煤发生了转化,在反应温度 440 °C、反应时间为 0 时转化率达到 28.12%;在较低温度下,胜利褐煤只发生了部分热解反应,反应后期几乎不再转化,在 380 °C、反应 10 min 后转化率已达 28%,后续基本不变;随着反应温度的升高,反应转化率、油水产率、气产率等指标增大,反应前 10 min 增速较快,10~25 min 时反应速率减缓,主要是沥青烯组分作为中间产物不断向油转化,速率较低。

关键词:煤液化;反应动力学;转化率;煤液化反应初期

中图分类号:TQ529

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)05-0023-05

Reaction kinetics of Shengli brown coal liquefaction at initial stage

SHENG Ming^{1,2,3}, WANG Yong^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Environmental Protection, Beijing 100013, China)

Abstract:To investigate the reaction kinetics of Shengli brown coal liquefaction at initial stage, experiments were carried out using a micro-autoclave with a very rapidly heating and cooling system. The study of reaction kinetics liquefaction of at initial stage were investigated according to the parameters. Although the heating time is short, partial coal is already converted when the autoclave reaches the reaction temperature. The conversion ratio is 28.12% at 440 °C with a residence time of 0. At lower temperature, Shengli brown coal is solely pyrolyzed, and there is less conversion at initial stage. The conversion is 28% with a 10 min holding time at 380 °C and it is almost constant. With the temperature increasing, the conversion ratio, oil and water yield, and gas yield rise, and the increasing rate is higher at initial 10 min, and the trend postpones at late 10-25 min, because the asphaltenes as intermediates are hardly converted to oil fraction.

Key words: coal liquefaction; reaction kinetics; conversion; coal liquefaction at initial stage

0 引言

煤直接液化是煤炭转化利用方式之一。鉴于煤的物理和化学复杂性,煤直接液化的反应机理及动力学同样复杂。许多研究者试图建立完整全面的模型来描述各种条件下煤的反应动力学,也有学者认为用简化的模型来模拟一种煤不同条件下的动力学更为科学。学者根据不同反应机理设计了不同的动

力学模型。Cronauer 等^[1]、Shah 等^[2]将煤看成是组成均一的反应物,而反应路径为有串联、并联反应的网状结构。Curran 等^[3]、Brunson^[4]将煤分为瞬间转化的高活性、中间活性和无活性 3 种组分。Han 等^[5]将液化反应分为快慢两步骤来研究。张德祥^[6]将煤分为直接转化为油的快反应组分、间接转化组分和不反应组分。Gertenbach 等^[7]在研究中考虑了逆反应。Xu 等^[8]等按照反应中大量共价键断

收稿日期:2017-03-07;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.005

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600303)

作者简介:盛明(1983—),男,江苏徐州人,助理研究员,硕士,从事煤炭转化的基础研究及工程管理工作。E-mail:sheng.ming@bricc.cn

引用格式:盛明,王勇.胜利褐煤液化初期反应动力学研究[J].洁净煤技术,2017,23(5):23-27.

SHENG Ming, WANG Yong. Reaction kinetics of Shengli brown coal liquefaction at initial stage[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 23-27.

裂时的温度(350 ℃)将反应分成2个阶段。2个阶段均是由一系列平行、有单一活化能的一级不可逆过程组成,该过程的活化能满足高斯分布。Kidoguchi等^[9]曾使用循环溶剂进行动力学研究,同样将煤按液化性质划分为快速转化组分、慢速转化组分和不转化组分。Onozaki等^[10]在150 t/d日本新能源产业技术综合开发机构(NEDO)中试装置上进行了液化动力学研究,提出了更为复杂的反应网络。由于反应设备的限制,鲜见有关低阶煤加氢液化反应初期、短停留时间下的动力学行为研究^[11-15]。笔

者通过改进试验装置,将反应釜的升温时间和降温时间缩短,以便准确计量短停留时间下的反应数据,研究胜利褐煤在0~25 min短停留时间的反应动力学行为,为煤直接液化装置的预热器以及第一反应器的设计提供科学依据。

1 试验

1.1 原料和试剂

试验煤样是胜利褐煤,工业分析和元素分析见表1。

表1 胜利褐煤工业及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Shengli brown coal

工业分析/%			元素分析/%					岩相分析(体积分数)/%			镜质组最大反 射率 $R_{o,max}/\%$
M_{ad}	A_d	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf}	镜质组	壳质组	惰质组	
25.58	13.95	43.41	74.27	4.58	1.17	1.03	18.96	85.3	2.4	8.0	0.29

催化剂采用煤炭科学技术研究院有限公司研发、并拥有自主知识产权的“863”煤直接液化高效催化剂,它是担载在部分原料煤上的铁系催化剂,其干煤含量87.78%,Fe含量6.09%,其他含量6.13%。试验助催化剂采用硫磺(分析纯),溶剂取自煤自身液化的加氢循环溶剂,分析结果见表2。

表2 循环溶剂性质分析

Table 2 Property of recycled solvents

密度(20 ℃)/ ($g \cdot cm^{-3}$)	芳碳率	元素分析/%			
		C	H	N	S
0.948 7	0.34	86.90	11.13	0.49	0.11

循环溶剂采用ASTM 1160型蒸馏设备进行蒸馏,蒸馏曲线如图1所示。试验用氢为钢瓶氢,纯度为99.95%。

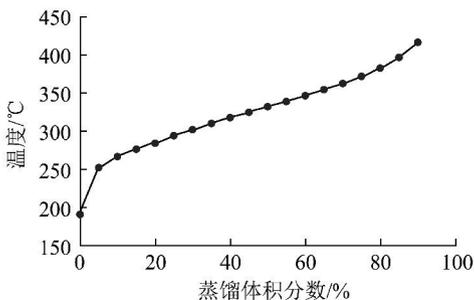


图1 循环溶剂蒸馏曲线

Fig. 1 Distillation curve of recycled solvents

1.2 试验过程

干燥无灰基煤与溶剂以质量比45:55加入高压釜中,同时加入煤量1%的“863”催化剂。高压釜装置如图2所示。高压釜容积为0.2 L,氮气置换后充氢气到10 MPa,首先将盐浴炉预热到一定温度后,使高压釜浸入盐浴炉。开启高压釜搅拌,内部温度可在约2 min内升到指定温度,恒温一定时间后,高压釜迅速脱离盐浴炉并用风扇2 min内降至反应温度以下。典型的高压釜内温与时间的关系如图3所示。

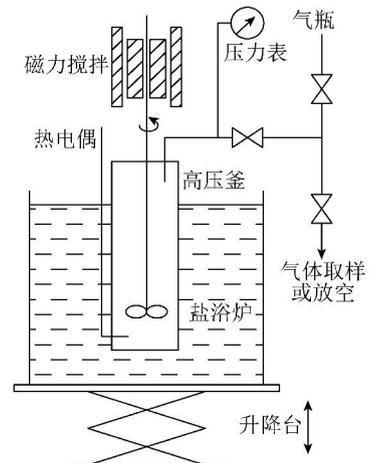


图2 微型高压釜装置

Fig. 2 Sketch of micro-autoclave

1.3 产物分析方法

采用索氏抽提对液化产物进行分离与计量,定义正己烷不溶、四氢呋喃可溶物为前沥青烯与沥青

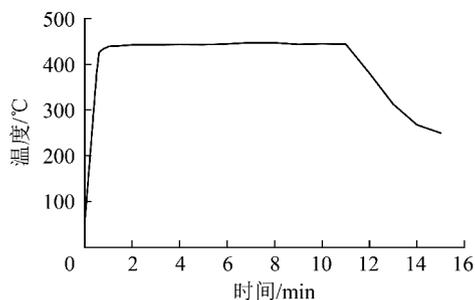


图 3 典型高压釜内温与时间的关系

Fig. 3 Relationship between reaction temperature and time

烯(简称沥青烯组分),四氢呋喃不溶物为未反应

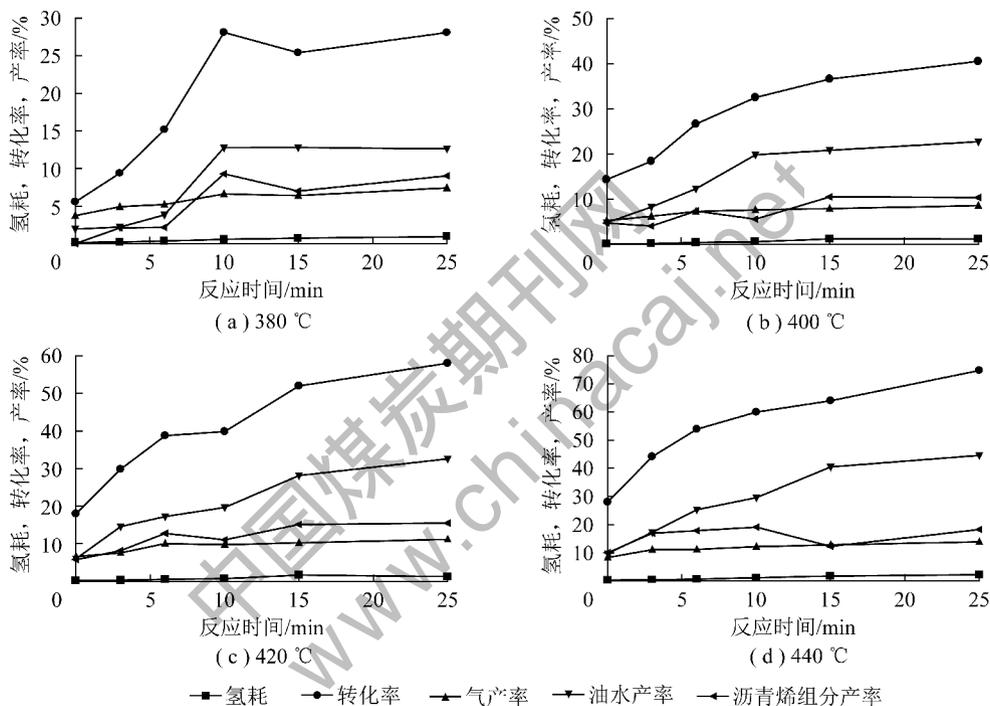


图 4 不同温度、短停留时间下的煤液化反应结果

Fig. 4 Results of coal liquefaction in short reaction time and different temperature

由图 4(a)可知,在反应时间 0~25 min 内,转化率先增加后稳定,反应时间为 0 时,转化率已达到 5.55%,表明升温至 380 °C 时,煤已经开始反应转化为油、气和气,即煤中的挥发分已开始转化,而此时沥青烯组分则未生成。前 10 min 的反应转化率大幅度提高,主要是油水及沥青烯组分的增加,在 10~25 min 时,由于油水及沥青烯、气体产率趋于稳定,转化率几乎没有变化。380 °C 时,煤液化反应的转化率、气产率、油水产率等各项指标较低,0~10 min 时上升,10 min 后各产率、转化率基本稳定。

由图 4(b)可知,反应温度 400 °C,反应时间为

煤;气态产物用气相色谱分析其组成,以确定气产率和氢耗量;油产率由物料衡算得到。具体计算方法见文献[11]。

2 试验结果与讨论

2.1 反应停留时间对煤液化结果的影响

考察胜利褐煤在 380~440 °C 下停留 0~25 min 时煤液化反应的各项指标。

胜利褐煤不同温度时高压釜反应消耗及产率随时间的变化如图 4 所示。

0 时,各项产率较 380 °C 时升高,反应转化率持续增加,其中 10~25 min 的增加主要是由于油水和气体产率的增加,因此与 380 °C 相比,400 °C 煤液化反应较为剧烈。

由图 4(c)、(d)可知,420 和 440 °C 时,转化率、油水产率、气产率、氢耗都呈上升趋势。其中,440 °C 时,沥青烯组分先升高后开始降低,表现出典型的中间组分的性质,随着沥青烯组分的降低,油水产率和转化率持续增高。可见 440 °C 时,开始有部分沥青烯组分向最终产物油转化。

2.2 反应温度对煤液化结果的影响

反应温度对各指标的影响如图 5 所示。

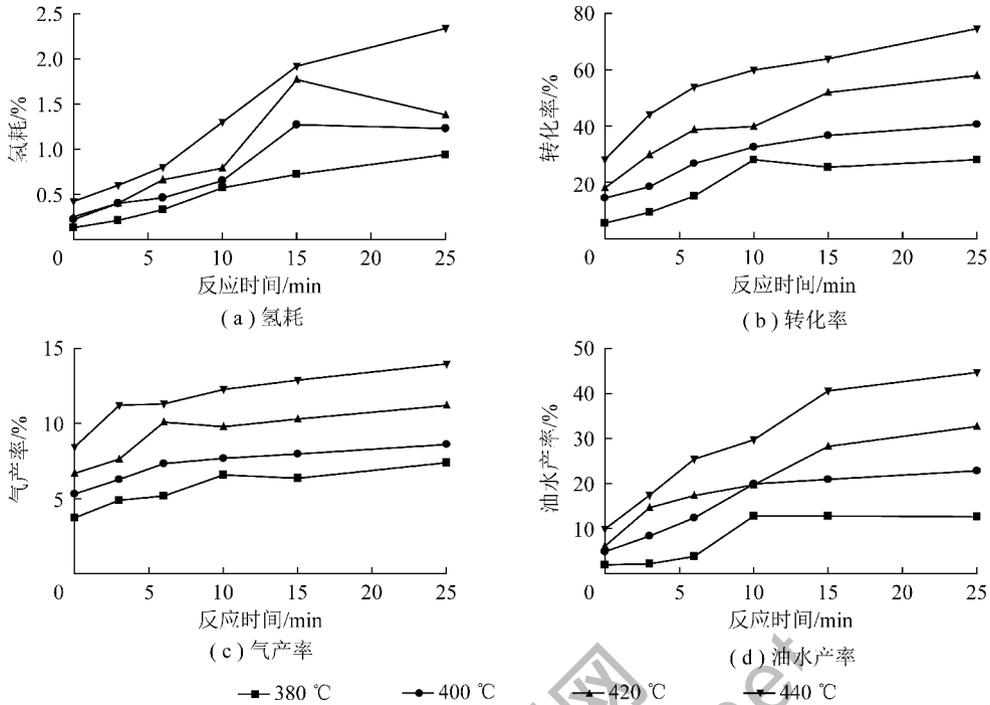


图5 反应温度对煤液化反应结果的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on coal liquefaction results

由图5(a)可知,随着反应温度的升高,氢耗不断增加。380 °C时,氢耗在反应初期增加缓慢,且增速较为平缓;400 °C以上时,氢耗增加较快;440 °C反应25 min后,氢耗达到2.5%左右。

由图5(b)可知,随着反应温度的增加和反应时间的延长,褐煤加氢液化的转化率不断增加。在440 °C、反应时间为0时的转化率已经达到28.12%。转化率在前10 min时增速较快,以煤的快速热解反应为主,挥发分快速溢出;10 min后,增速减缓,主要是煤中反应较慢的组分缓慢转化以及中间产物沥青烯组分在催化剂的作用下进一步转化。以440 °C为例,反应10 min时,转化率已经达到了59.99%,25 min时,反应转化率增加约15%,达到74.72%。

由图5(c)可知,相同反应温度下,随着时间的增加,气产率不断增加,前10 min增速较快,10~25 min增速较慢;随着温度的升高,气产率逐渐增加,在440 °C、反应25 min时气产率较高,达到14.03%。

由图5(d)可知,相同反应温度下,随着时间的增加,油水产率不断增加,前10 min增速较快,10~25 min增速较慢,380 °C时,10~25 min油水产率几乎不再增加。表明在较低的温度下,即使延长反应

时间,沥青烯组分也不会继续向油水转化;反应温度400 °C,反应10 min后油水产率才小幅增加。

3 结 论

1) 在380 °C较低反应温度下,胜利褐煤开始反应,各项指标在前10 min有所增加,10 min后各指标趋于恒定,表明在较低温度下,短时间内煤主要发生热裂化反应。

2) 通过调整装置升温速率,反应升温速度加快,最初升温短时间内,胜利褐煤也发生反应,在420 °C及更高温度下,反应转化率、油水产率等持续增加,沥青烯组分的产率先增加后减少。伴随着油产率增加,沥青烯组分开始表现出中间产物的特性。

3) 随着温度和停留时间的增加,煤液化反应各项指标有所提高,在440 °C、25 min时,氢耗为2.34%,转化率达到74.72%,气体产率为14.03%,油水产率为44.64%,都达到了最高值,沥青烯组分的产率为18.4%,与较短停留时间相比有所降低。反应转化率、油水产率、氢耗、气产率等在反应前10 min增速较快,10~25 min增速较慢,主要是沥青烯组分向油水转化,反应速率较低,同时大量的煤热解发生在升温阶段和前10 min的反应初期。

参考文献 (References):

- [1] CRONAUER D C, SHAH Y T, RUBERTO R G. Kinetics of thermal liquefaction of Belle Ayr subbituminous coal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 2002, 17(3):281-288.
- [2] SHAH Y T, CRONAUER D C, MCILVRIED H G, et al. Kinetics of catalytic liquefaction of Big Horn coal in a segmented bed reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 2002, 17(3):288-301.
- [3] CURRAN G P, STRUCK R, GORIN E. Mechanism of hydrogen-transfer process to coal and coal extract[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1967, 6(2):166-173.
- [4] BRUNSON R J. Kinetics of donor-vehicle coal liquefaction in a flow reactor[J]. *Fuel*, 1979, 58(3):203-207.
- [5] HAN K W, DIXIT V B, WEN C Y. Analysis and scale-up consideration of bituminous coal liquefaction rate processes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978, 17(1):16-21.
- [6] 张德祥. 年轻煤在石油重油中加氢液化的研究:煤液化动力学初探[J]. *淮南矿业学院学报*, 1990, 10(1):113-122.
- [7] GERTENBACH D D, BALDWIN R M, BAIN R L. Modeling of bench-scale coal liquefaction systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1982, 21(3):490-500.
- [8] XU B, KANDIYOTI R. Two-stage kinetic model of primary coal liquefaction[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(5):1115-1127.
- [9] KIDOGUCHI A, ITOH H, HIRAIDE M, et al. Simulation of initial stage reactions in the direct coal liquefaction of sub-bituminous coals[J]. *Fuel*, 2001, 80(9):1325-1331.
- [10] ONOZAKI M, NAMIKI Y, ISHIBASHI H, et al. A process simulation of the NEDOL coal liquefaction process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 64(1/2/3):253-269.
- [11] 王勇. 煤直接液化反应动力学的高压釜试验研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院, 2007.
- [12] FERRANCE J P, HOLDER G D. Development of a general model for coal liquefaction[J]. *Preprints Paper American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 1996, 41(3):941-945.
- [13] FERRANCE J, WARZINSKI R P. A liquefaction kinetic research needs assessment[J]. *Preprints Paper American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 1996, 41(3):928-934.
- [14] COMOLLI A G, LEE T, PROPPER G A, et al. The Shenhua coal direct liquefaction plant[J]. *Fuel Processing Technology*, 1999, 59(2):207-215.
- [15] ITOH H, HIRAIDE M, AKIRA K, et al. Simulator for coal liquefaction based on the NEDOL process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(1):210-217.
- (上接第 22 页)
- [10] 金永飞, 赵瑞元, 邓军, 等. 煤自燃多参数预报指标试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2014, 42(9):112-114, 76.
JIN Yongfei, ZHAO Ruiyuan, DENG Jun, et al. Experiment study on multi parameters prediction indexes of coal spontaneous combustion[J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(9):112-114, 76.
- [11] 邓军, 李贝, 李珍宝, 等. 预报煤自燃的气体指标优选试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2014, 42(1):55-59, 79.
DENG Jun, LI Bei, LI Zhenbao, et al. Experiment study on gas indexes optimization for coal spontaneous combustion prediction[J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(1):55-59, 79.
- [12] 周西华, 李昂, 聂荣山, 等. 不同变质程度煤燃烧阶段链烃生成规律[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(7):1741-1746.
ZHOU Xihua, LI Ang, NIE Rongshan, et al. Chain hydrocarbons formation law of different metamorphic grade coals at combustion phrase[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(7):1741-1746.
- [13] 周西华, 宋东平, 聂荣山, 等. 褐煤燃烧阶段碳氧化物生成规律研究[J]. *中国安全科学学报*, 2016, 26(3):59-63.
ZHOU Xihua, SONG Dongping, NIE Rongshan, et al. Study on formation law of carbon oxides of lignite in combustion phase[J]. *China Safety Science Journal*, 2016, 26(3):59-63.
- [14] 中国国家标准委员会. 煤层煤样采取方法:GB/T 482—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [15] 中国国家标准委员会. 煤样的制备方法:GB/T 482—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [16] 周西华, 白刚, 孙宝铁, 等. 褐煤燃烧阶段供风量对碳氢化物生成影响研究[J]. *中国安全科学学报*, 2016, 26(10):59-63.
ZHOU Xihua, BAI Gang, SUN Baotie, et al. Study on influence of air supply amount on hydrocarbon production for lignite combustion[J]. *China Safety Science Journal*, 2016, 26(10):59-63.
- [17] 余明高. 矿井火灾防治[M]. 北京:国防工业出版社, 2013.