

文章编号: 0253-2409(2012)11-1295-05

溶剂对煤液化影响的研究

薛永兵¹, 凌开成²

(1. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030021; 2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 用共振搅拌反应器研究了煤液化过程中溶剂的作用, 结果表明, 用大分子直链脂肪烃、单环苯系列化合物作溶剂, 煤转化率较低。比较不同环数化合物作溶剂对应的煤转化率可得, 单环苯系列 < 二环萘系列 < 三环蒽、菲。使用蒽溶剂和萘溶剂转化率相近; 酚类化合物不适合作煤液化的溶剂; 同系列物相比, 煤转化率次序为, 部分氢化芳香化合物作溶剂 > 带侧链的芳香化合物作溶剂 > 芳香化合物作溶剂 > 完全氢化芳香化合物(环烷烃)作溶剂。气氛对煤转化率的影响与所用溶剂的种类有关, 用十氢萘和甲基萘做溶剂时, 气氛的影响很小, 使用四氢萘时, 气氛的影响很大。

关键词: 煤液化; 溶剂; 作用

中图分类号: TQ536 **文献标识码:** A

Effect of solvent on direct coal liquefaction

XUE Yong-bing¹, LING Kai-cheng²

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030021, China;
2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Using a resonance agitation reactor the effect of solvent on liquefaction of Chinese Yangcun bituminous coal under H₂ or N₂ under 7.0 MPa (cold) was studied. The results show that chain hydrocarbon and mono-ring series compounds are not good solvents. For the same series solvents, partly hydrogen aromatic compounds are the best solvents, followed by aromatic compounds with chain and aromatic compounds. Cycloparaffin and phenols are bad solvent. Decalin and methylnaphthalene do not change H₂ into active hydrogen because coal conversion is similar under H₂ or N₂. Tetralin can change H₂ into active hydrogen.

Key words: coal liquefaction; solvent; effect

伴随国际油品价格的上涨和中国油品进口量的增大, 煤直接液化技术不再作为技术储备进行研发, 迫切需要大规模工业化生产。煤液化技术除工艺条件较为苛刻外, 产物黏度较大, 含有残渣, 经常堵塞管路, 直接影响了连续化生产。而溶剂不仅对反应有重要影响, 影响煤的转化率, 而且对产物的黏度、物料流动性都有重要影响。文献表明^[1-6], 溶剂在煤液化反应过程中起非常重要的作用, 它可以溶解溶胀、稀释分散煤粒, 使气、液、固三相反应系统处于一个相对均匀的体系。这对于煤的热裂解反应, 煤热裂解生成的自由基的保护作用, 自由基碎片的加氢反应以及抑制煤液化的副反应缩聚反应都起着积极的作用。但这些作用都与溶剂的性质相关联, 不同性质的溶剂对煤液化反应的影响需要进步的研究, 溶剂的加入量对煤液化反应的影响, 甚至对混合溶剂的影响, 它们与煤结构的关联等都需要进一步的探究。因此, 研究不同溶剂对煤液化的影响有重要的意义。

本研究选用一系列溶剂进行了煤液化反应。对溶剂的种类、溶剂的用量等反应中出现的问题进行了探讨, 反应中为了排除 H₂ 气氛的影响, 对几种选择的溶剂进行了 N₂ 气氛的实验。另外, 还考察了混合溶剂对煤液化的影响, 较系统地研究了煤液化过程中溶剂的作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用煤为山东兖州杨村烟煤, 表 1 为该煤的煤质分析结果。

实验选用一系列溶剂, 从市场购得, 其性质见表 2。

1.2 实验方法及仪器

实验设备为 GJ-2 型盐浴加热共振搅拌反应器, 反应器有效体积 17 mL。实验为间歇操作, 将反应物料依规定比例加入反应釜中(煤与溶剂质量比为 1:2), 经反应气体置换后, 充反应气体到 7.0 MPa

收稿日期: 2011-12-30; 修回日期: 2012-02-27。

基金项目: 山西省自然科学基金(2012011008-3); 太原科技大学博士科研基金(200656)。

联系作者: 薛永兵(1971-), 男, 山西清徐人, 博士, 副教授。从事煤液化、煤沥青和石油沥青改性方面的研究。E-mail: xueyongbing@yahoo.com.cn。

(冷初压力),反应主要选用氢气气氛,但也做了氮气实验,如无特别说明,均指氢气气氛下的结果。反应时将釜迅速放入预先加热到一定温度的炉内,反应器振动频率 640 Hz。选择的反应温度 420 °C,反应时间 30 min,反应完后,取出反应釜,用冷却水急冷至室温。然后小心放空釜内气体后,打开釜盖,取出釜内全部反应产物,进行分离与分析。

用苯和四氢呋喃依次对反应产物进行索氏抽提,所得苯可溶物用 BS 表示,它包括沥青烯、油、气

和水。所得苯不溶四氢呋喃可溶物为前沥青烯,用 PA 表示。不溶于四氢呋喃的为残渣。煤转化率为 BS 产率和 PA 产率之和,其中,BS 产率为原煤中有有机质与反应后甲苯不溶有机质的质量之差与原煤有机质的比值,PA 产率为反应所得 PA 的量与原煤有机质的比值。因为溶剂完全可以被溶剂萃取,残渣中无溶剂,用差减法计算产量时排除溶剂的影响,转化率的详细计算见文献^[7,8]。

表 1 煤样的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal

Proximate analysis w/%				Ultimate analysis w _{daf} /%					H/C
<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{daf}	<i>FC</i> _{daf}	C	H	N	S	O*	(atomic ratio)
0.83	7.20	45.50	54.50	78.55	5.29	1.12	0.96	13.71	0.81

* by difference

表 2 煤液化选用溶剂理化性质

Table 2 Physicochemical data of solvents used in coal liquefaction

Solvent	Molecular weight	Melting point <i>t</i> /°C	Boiling point <i>t</i> /°C	Critical temperature <i>t</i> /°C
Paraffin liquid	—	—	>300.0	—
Stearic acid	284.4	71.5	376.1	—
Cyclohexane	84.1	6.5	80.0	280.4
Benzene	78.1	5.5	80.1	289.41
Cresol	108.1	11.0	202.8	432.0
Toluene	92.1	-95.0	110.6	320.4
Naphthalene	128.1	80.2	218.0	476.6
1-methylnaphthalin	142.2	—	242.0	—
Tetralin	132.2	-35.7	207.6	—
Decalin	138.2	-43.0	196.6	419.0
1-naphthol	144.1	96.1	280.0	—
2-naphthol	144.1	123.0	286.0	—
Diphenylium	154.2	71.0	255.9	526.7
Anthracene	178.2	216.6	351.0	—
Phenanthrene	178.2	99.0	340.1	—
Pyrene	202.2	150.0	393.5	—
Di-β-naphthol	286.3	218.0	—	—

2 结果与讨论

2.1 溶剂的用量对煤液化的影响

首先考察了溶剂的用量对煤液化的影响。选用四氢萘、1-甲基萘(简称 MN)两种溶剂做煤液化实验,反应结果见表 3。

由表 3 可见,用四氢萘时,随纯溶剂用量的加大,煤转化率开始有所增加,但之后随溶剂用量的增大,煤转化率减少。对于甲基萘,随溶剂用量的增大,煤转化率基本不变,说明溶剂的用量对煤总转化率的影响较小。

表 3 溶剂的用量对煤液化的影响

Table 3 Effect of ratio of solvent to coal on coal liquefaction

Solvent		Solvent : coal			
		1	2	3	4
Tetralin	BS w/%	50.91	64.22	58.21	58.97
Tetralin	PA w/%	10.59	7.28	7.04	5.23
Tetralin	conversion x/%	61.50	71.50	65.25	64.20
MN	BS w/%	35.23	34.78	33.02	34.63
MN	PA w/%	5.470	6.47	6.81	9.54
MN	conversion x/%	40.70	41.25	39.83	44.17

溶剂能起到分散、溶解和溶胀作用。随溶剂用

量的加大,煤得到更好的分散。四氢萘作为供氢溶剂时,当溶剂的质量为煤的两倍时,煤转化率增加。这是因为,一方面反应体系中活性氢增多;另外溶剂的分散性更好。但实验发现,随着溶剂用量的进一步增加,煤转化率降低。根据煤液化理论,在供氢溶剂存在时,在氢气气氛下,供氢溶剂能把气相氢转化为活性氢,参与加氢反应。因此,反应条件下不可能发生缩聚反应,总转化率的下降是煤热解生成自由基的减少,煤热解活性的下降,说明系统中过量的供氢能力会抑制桥键的裂解。对于甲基萘,情况大不一样,煤转化率随溶剂用量的增加变化不大。甲基萘不是供氢溶剂,其用量的增加,虽然使分散性更好,没有给体系带来更多的活性氢,所以转化率变化不大。综上所述,溶剂用量的大小对煤液化转化率的影响与溶剂的种类有关,溶剂与煤比例为 2:1 时是较为合适的比例。

从煤液化产物看,对于四氢萘溶剂,随溶剂用量的增加,苯可溶物开始增加,随后减少。前沥青烯随溶剂用量的增加而减少,当溶剂增加到煤重的 3 倍和 4 倍时,苯可溶物减少,前沥青烯也减少。结合总转化率数值,推断出供氢能力的增大可以促进前沥青烯向更小分子的进一步转化。对甲基萘溶剂,随溶剂用量的增加苯可溶物和前沥青烯产率都变化不大,说明甲基萘比例对煤液化的产物产率影响不大。

2.2 不同溶剂对煤液化的影响

依据近代煤科学的理论,煤中夹杂有一定量的低分子化合物,为了与反应后产率进行比较,用苯与四氢呋喃先后对该原煤直接抽提,结果有 9.12% 的

四氢呋喃可溶物,其中,苯可溶物 3.38%,前沥青烯 5.74%。

2.2.1 无溶剂时液化煤

煤液化时一般要外加溶剂,本实验在无外加溶剂的情况下对煤进行了液化实验。结果总转化率为 19.59%,其中,苯可溶物为 16.16%,前沥青烯为 3.43%。实验结果也发现,该反应条件下,气体产物较多,液体产物较少。应该指出的是无溶剂时液化煤仅仅是无外加溶剂,可能有煤中溶解的部分低分子化合物或者煤裂解生成的低分子化合物作溶剂。因为在反应温度下,煤分子中的一些支链或者侧链可能完全断裂成为自由基,再经稳定成为自由的分子。它们在反应温度下以液态形式存在,虽然量比较少,但可以起到溶剂的部分作用。但从结果来看,无外加溶剂液化时效果并不好。

2.2.2 选择直链溶剂液化煤

本实验选用硬脂酸与液体石蜡作直链化合物溶剂液化煤,转化率分别为 26.25% 和 24.64%。虽然转化率不高,但高于无外加溶剂总转化率 19.59%,说明溶剂起了一定的作用,但它们不具有提供活性氢的能力,所以在煤液化过程中主要起到分散作用。从液化产物看,苯可溶物产率分别为 21.86% 与 20.25%,前沥青烯产率都是 4.39%。这说明这两种溶剂作用类似。

2.2.3 选择单环苯系列物作溶剂

本实验选用苯、环己烷、甲苯、甲酚作溶剂,结果煤转化率区别不大,因此,又做了反应时间为 1.0 h 的实验(其他条件同),结果见表 4。

表 4 单环溶剂对煤液化的影响

Table 4 Effect of monocycle solvent on coal conversion

Solvent	Toluene	Cresol	Cyclohexane	Benzene	Toluene	Benzene	Cyclohexane	Cresol
Reaction time <i>t</i> /h	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
BS <i>w</i> /%	26.11	18.37	19.77	21.97	26.74	21.77	18.76	17.89
PA <i>w</i> /%	0.06	5.97	3.92	1.16	0.09	0.38	1.55	1.06
Conversion <i>x</i> /%	26.17	24.34	23.69	23.13	26.83	22.15	20.31	18.95

由表 4 可见,反应 0.5 和 1.0 h 的煤转化率都较低,相对比较,反应 0.5 h 的总转化率稍高于反应 1.0 h 的煤转化率。

煤中结构单元主要是芳烃结构,采用单环苯系列物质做溶剂,因为其体积小,应该有好的分散性,选用溶剂中供氢能力较差,反应转化率却较低,说明溶剂的供氢能力比分散作用的影响更大。裂解的自由基不能够被氢稳定,就发生自由基的缩聚。本实验条件下,由于体系温度 420 °C,超过溶剂的临界温

度,说明溶剂处于超临界温度也起不到好的分散作用。反应 0.5 h 甲苯、苯、环己烷、甲酚作溶剂对煤的转化率影响排序为,甲酚<环己烷<苯<甲苯。说明完全氢化芳香化合物作溶剂(环己烷)不如芳香化合物(苯),芳香化合物不如带支链的芳香化合物(甲苯)。由于煤是由缩合芳环为主的结构单元构成的大分子物质,环烷烃即完全氢化芳香化合物不具有芳香性,所以不宜作煤液化溶剂。甲酚作溶剂出现异常,它既是芳香化合物,又是该系列中分子量

最大的,而且含有羟基,应该能提供氢,部分文献显示它属于供氢溶剂,但用甲酚作溶剂,反应 1.0 h,煤转化率为 18.95%,反应 0.5 h,煤转化率为 24.34%,说明酚类化合物在该反应条件下不能作为

供氢溶剂。

2.2.4 选择两环萘系列物作溶剂

实验中选用了萘、四氢萘、十氢萘、甲基萘、1-萘酚、2-萘酚、联苯作溶剂,反应结果见表 5。

表 5 两环溶剂对煤液化的影响

Table 5 Effect of two-ring solvents on coal conversion

Solvent	Tetralin	Diphenylum	Naphthalene	MN	2-naphthol	1-naphthol	Decalin
BS w/%	64.22	39.80	35.99	34.78	23.84	26.64	30.71
PA w/%	7.28	2.40	6.01	6.47	14.31	10.70	4.04
Conversion x/%	71.50	42.20	42.00	41.25	38.15	37.34	34.75

由表 5 可见,同样条件下四氢萘作溶剂煤转化率明显高于其他溶剂,说明四氢萘是非常优秀的溶剂。由于四氢萘能提供活性氢,当煤裂解为自由基时,活性氢能及时稳定裂解的自由基,得到高的转化率。使用两环溶剂时,同样有完全氢化的化合物十氢萘煤转化率低于芳香化合物萘,而甲基萘与萘结果近似。萘系列与苯系列相比,煤转化率萘系列高于苯系列。说明两环物质作溶剂好于单环物质作溶剂。煤结构单元为多环芳烃为主,根据相似相溶作用原理,这结果说明了该煤结构中两环结构多于单环结构。联苯作溶剂也得到类似萘作溶剂的转化率。使用萘酚类作溶剂煤转化率低于萘,说明该酚类化合物在该反应条件下也不能认为是供氢溶剂。

2.2.5 选择多环物质作溶剂

实验选用了蒽、菲、联萘酚、芘作溶剂。反应结果见表 6。

表 6 多环溶剂对煤液化的影响

Table 6 Effect of three or four-ring solvents on coal conversion

Solvent	Phenanthrene	Anthracene	Di- β -naphthol	Pyrene
BS w/%	39.11	37.49	12.43	33.08
PA w/%	7.35	7.75	4.07	7.41
Conversion x/%	46.46	45.24	16.50	40.49

由表 6 可见,选用蒽、菲作溶剂时,煤液化结果近似,而且产物分布也近似,说明这种同分异构体对煤液化转化的影响较小。与萘作溶剂相比,蒽系列高于萘系列作溶剂的煤转化率。

选择四环联萘酚作溶剂。反应 0.5 h 煤总转化率 16.50%,也说明在该反应条件下酚类是一种非常差的煤液化溶剂。反应又进行了 1.0 h,得到苯可溶物 2.67%,前沥青烯 6.8%,总转化率 9.47%。总煤转化率与原煤直接抽提的小分子产率近似,说明发生了严重缩聚反应。即这种溶剂的存在,使煤液

化的一部分产物也缩聚为大分子不溶物。

选用芘作溶剂。反应 0.5 h 苯可溶物 33.08%,前沥青烯 7.41%,总转化率 40.49%。可见,四环的芘溶剂开始低于三环溶剂,但与二环的萘溶剂有相近的转化率。由煤科学理论,煤是由缩合芳环为主体的结构单元组成的芳香化合物,结构单元之间通过桥键连接,碳含量 78% 的烟煤中的结构单元主要为二到四环缩合的芳烃,尤其三环结构最多。由三环溶剂得到最高转化率,二环和四环得到较高转化率,说明煤结构与适合的煤液化溶剂有匹配关系。

2.3 溶剂的传递氢作用

本组实验选择了三种有代表性的溶剂十氢萘、甲基萘和四氢萘分别在 N_2 、 H_2 气氛下讨论了煤液化中溶剂的传递氢作用。反应结果见表 7。

表 7 反应气氛对煤液化的影响

Table 7 Effect of atmosphere in coal liquefaction for different solvents

Solvent	Atmosphere	BS w/%	PA w/%	Conversion x/%
Decalin	N_2	27.21	6.39	33.60
Decalin	H_2	30.71	4.04	34.75
MN	N_2	34.69	5.63	40.32
MN	H_2	34.78	6.47	41.25
Tetralin	N_2	48.74	10.55	59.29
Tetralin	H_2	64.22	7.28	71.50

由表 7 可见,选择十氢萘(环己烷)作溶剂时,煤转化率较低,且 H_2 气氛与 N_2 气氛煤转化率接近,说明在该溶剂条件下氢气的作用不明显。选甲基萘作溶剂时, H_2 气氛与 N_2 气氛煤转化率也接近,说明在该溶剂条件下氢气的作用也不明显,氢气气氛没有转变为活性氢;但选择甲基萘作溶剂,即使 N_2 气氛也比十氢萘 H_2 气氛煤转化率高,说明溶剂的影响高于气氛的影响。因此,使用甲基萘比十氢萘转化率高,主要是因为溶剂的分散作用。选择四氢萘作溶剂时, H_2 气氛比 N_2 气氛下煤转化率高

12.21%, 而产物中苯可溶物高于 H_2 气氛下, 而前沥青烯低于 H_2 气氛下。也说明 H_2 气氛促进前沥青烯向苯可溶物转化, 煤转化为前沥青烯。但十氢萘与甲基萘作溶剂时, H_2 气氛与 N_2 气氛煤转化率接近, 可以推断, 体系中气相 H_2 对活性氢贡献不大, 活性氢并没有大量增加, 即可认为这两种溶剂并不能把气相氢转化为活性氢。当用四氢萘作溶剂时, N_2 气氛下煤转化率也明显高于其他溶剂的煤转化率, 这是由于四氢萘是供氢溶剂, 本身带有大量活性氢, 所以煤转化率剧增; 并且此时 H_2 气氛下煤转化率又明显高于 N_2 气氛, 说明由于四氢萘的存在, 使气相氢转化为活性氢, 这充分证明四氢萘供氢溶剂不仅本身能提供活性氢, 而且能使气相氢转化为活性氢, 即供氢溶剂还能传递和转移活性氢。

由前面数据可知, 煤中有 10% 左右的液体产物 (可直接抽提), 无溶剂时液化, 液体产物达 20% 左右, 采用普通非供氢溶剂液化后煤转化率增加到 35% ~ 40%, 主要是溶剂的分散作用, 采用供氢溶剂, 它本身提供的活性氢又使煤转化率提高了

20%, H_2 气氛仅在供氢溶剂下使煤转化率又增加 10%。煤转化率增加到 71.50%。

3 结 论

无溶剂时煤液化效果不好; 用大分子直链脂肪烃、单环苯系列化合物作溶剂, 煤转化率较低, 用两环萘系列、三环萘、菲、四环的萘作溶剂效果较好。比较不同环数化合物对应的煤转化率可得, 单环苯系列 < 两环萘系列 < 三环萘、菲。使用萘溶剂和萘溶剂转化率相近; 酚类化合物作溶剂液化效果较差; 同系列物相比, 煤转化率次序为, 部分氢化芳香化合物作溶剂 > 带侧链的芳香化合物作溶剂 > 芳香化合物作溶剂 > 完全氢化芳香化合物 (环烷烃) 作溶剂; 气氛对煤转化率的影响与所用溶剂的种类有关, 用惰性溶剂十氢萘和一般溶剂甲基萘, 气氛的影响很小, 使用供氢溶剂, 则气氛的影响很大。只有供氢溶剂能在反应过程中传递和转移活性氢。

致 谢: 感谢太原科技大学提供经费支持, 感谢太原理工大学邹刚明教授、申俊教授提供指导帮助。

参考文献

- [1] 崔之栋, 李嘉珞. 煤炭液化[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1993.
(CUI Zhi-dong, LI Jia-luo. Coal liquefaction[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1993.)
- [2] MOCHID A I, TAKAYAMA A, SAKATA R, SAKANISH I K. Hydrogen transferring liquefaction of an Australian brown coal with polyhydrogenated condensed aromatics: Roles of donor in the liquefaction[J]. Energy Fuels, 1990, 4(1): 81-84.
- [3] 阎瑞萍, 朱继升, 杨建丽, 刘振宇. 催化裂化油浆与兖州煤共处理的研究: I 反应条件对煤转化及产物分布的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(4): 1-7.
(YAN Rui-ping, ZHU Ji-sheng, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Study on hydro-coprocessing of Yanzhou coal and catalytic cracking slurry oil: I Coal conversion and product distribution[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(4): 1-7.)
- [4] 薛永兵, 凌开成, 邹刚明. 煤直接液化中溶剂的作用和种类[J]. 煤炭转化, 1999, 22(4): 1-4.
(XUE Yong-bing; LING Kai-cheng; ZOU Gang-ming. Functions and kinds of solvents in coal direct liquefaction[J]. Coal Conversion, 1999, 22(4): 1-4.)
- [5] 张晓静, 吴艳, 陈颖, 杜淑凤. 用 n-d-M 法计算煤直接液化溶剂油芳碳率的方法探讨[J]. 煤炭学报, 2009, 34(8): 1129-1132.
(ZHANG Xiao-jing, WU Yan, CHEN Ying, DU Shu-feng. Discussion of n-d-M method for calculating aromatic carbon ratio of direct coal liquefaction solvent oil[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(8): 1129-1132.)
- [6] 杨春雪, 冯杰. 高温高压下煤液化油气液平衡体系的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 271-276.
(YANG Chun-xue, FENG Jie. Vapor-liquid equilibrium of coal liquefied oil fractions under high temperature and high pressure[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(3): 271-276.)
- [7] 李刚. 煤高温快速液化的本质与一种两段液化的研究[D]. 山西: 太原理工大学, 2010.
(LI Gang. Study on the essence of quick coal liquefaction at high temperature and a kind of two-stage liquefaction[D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2010.)
- [8] 凌开成, 薛永兵, 申峻, 邹刚明. 杨村烟煤快速液化反应性的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(1): 49-52.
(LING Kai-cheng, XUE Yong-bing, SHEN Jun, ZOU Gang-ming. Study on quick liquefaction reaction of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(1): 49-52.)