

神华煤直接液化转化率及收率与 温度和时间的关系

桑磊, 舒歌平*

(中国神华煤制油化工有限公司上海研究院, 煤炭直接液化国家工程实验室, 上海 201108)

摘要:通过实验考察了反应温度和反应时间对神华煤直接液化性能的影响,研究了煤转化率及各产物收率与反应温度和反应时间的关系。实验结果表明,反应温度和反应时间对煤直接液化性能的影响存在交互作用,在一定范围内,在较低的反应温度、较长的反应时间下的煤转化率可以达到和较高反应温度、较短反应时间时差不多,但是液化油收率相对低一些。使用 Origin 软件对实验数据进行曲面拟合,得到了煤转化率及各产物收率与反应温度和反应时间的关系表达式。每个关系式的校正判定系数都大于 0.95,说明拟合结果较为理想。

关键词:煤直接液化;反应温度;反应时间;曲面拟合

中图分类号:TQ529.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0229-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.051

Influence of reactive temperature and time on conversion and yield of Shenhua coal direct liquefaction

SANG Lei, SHU Ge-ping*

(National Engineering Laboratory for Direct Coal Liquefaction, Shanghai Research Institute,
China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: The effects of reaction temperature and reaction time on the direct liquefaction performance of Shenhua coal are investigated via experiments. Relationship of coal conversion and product yield to both reaction temperature and reaction time is studied. The experimental results illustrate that the reaction temperature and reaction time has interaction effects on direct coal liquefaction performance. In a certain range, the coal conversion that can be achieved at a lower reaction temperature and a longer reaction time is close to that at a higher reaction temperature and a shorter reaction time, but the liquefaction oil yield is a bit lower. The expressions of relationship of coal conversion and each product yield to both reaction temperature and reaction time are obtained by using Origin software with surface fitting module to fit the experimental data. The adjustment R-Square of each relation is greater than 0.95, indicating that the fitting results of correlations with these relations are relative satisfactory.

Key words: direct coal liquefaction; reaction temperature; reaction time; surface fitting

我国富煤、贫油、少气的能源资源现状决定了我国的能源消费结构在相当长的一段时间内以煤为主^[1-4]。随着我国煤炭产能过剩的加剧和石油对外依存度的加深,以及环保要求的提高,发展煤液化制油技术已经成为我国缓解煤炭产能过剩、平衡能源结构、实现石油应急替代及煤炭清洁利用的战略选择之一^[5]。煤液化制油技术按加工路线一般分为煤先气化制合成气再催化合成油品的间接液化技术和煤直接加氢液化制备油品的直接液化技术^[6]。与间接液化技术相比,直接液化技术的煤消耗量较小,油收率较大^[7]。煤直接液化是较复杂的平行顺序反应,煤加氢液化生成的沥青质和油可进一步加

氢裂化生成较小分子的油和气体,所以反应温度和反应时间对煤直接液化的反应速率和反应深度有显著影响,从而对煤转化率和油、沥青质、水、气体等产物收率有着不同程度的影响。本文中通过双因素实验,考察反应温度和反应时间对煤直接液化性能的影响,并通过实验数据进行拟合,得到煤转化率及各产物收率与反应温度和反应时间的关系表达式,为煤直接液化的生产实践提供一定的理论参考。

1 实验部分

实验煤样为神华烟煤,液化溶剂采用神华 BSU 装置经过加氢的循环溶剂,催化剂为神华 863 催化

收稿日期:2018-10-31;修回日期:2019-03-04

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600303)

作者简介:桑磊(1981-),男,博士,工程师,研究方向为煤直接液化工艺技术, wsh-sanglei@163.com;舒歌平(1961-),男,博士,研究员,研究方向为煤直接液化工艺、催化剂和设备,通讯联系人, shugeping@cslc.com。

剂。煤直接液化实验在 500 mL 高压釜(美国 Parr4575)中进行。实验过程及液化产物分析与文献[8]类似,稍有不同的是本实验所用干煤与溶剂质量比为 45:55,催化剂添加量以 Fe 计为干煤的 1%。与通常反应时间定义为反应物料达到设定反应温度后在该温度下的恒温时间^[9]不同,本实验不同反应温度下的反应时间都以反应物料升温到 410℃时为起点进行计算。煤转化率和各产物收率的计算均以干燥无灰基煤为基准,计算方法与文献[8]相同。

2 结果与讨论

2.1 煤转化率与反应温度和反应时间的关系

在反应温度为 410~470℃,反应时间为 0~120 min 的情况下,考察了它们对煤转化率的影响,根据实验数据做了煤转化率随反应温度和反应时间变化的三维表面图,并采用 Origin 的 Poly2D 函数拟合法对实验所得数据进行拟合得到拟合曲面图,如图 1 所示。

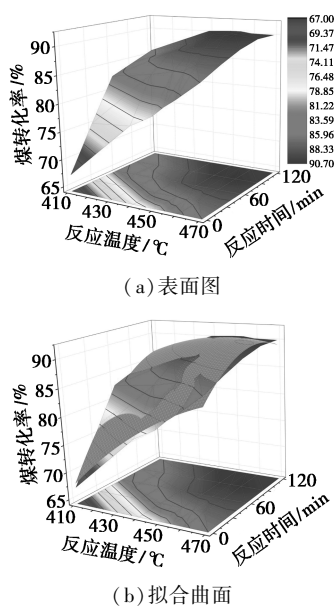


图 1 煤转化率随反应温度和反应时间的变化

由图 1(a)可以看出,反应温度和反应时间均对煤转化率有明显影响,随着反应温度的升高和反应时间的延长,煤转化率从 410℃、0 min 时的质量分数 67.00%逐渐增加到 460℃、90 min 时的 90.70%,之后变化不明显。由图 1(a)颜色深浅变化可以直观看出,在反应温度较低并且反应时间较短时煤转化率增加较快,反之,增加较慢。由图 1(a)还可以看出,在反应温度较低并且反应时间较短的区域,等高线近似为一组平行直线,说明反应温度与反应时

间几乎没有交互作用;而在其他区域时,等高线为一组曲线,说明反应温度和反应时间存在交互作用。

由图 1(b)可以看出,拟合曲面与原有数据做的三维表面图吻合度较高,说明选择的拟合函数比较合适。由该拟合曲面得到的以反应温度 T 和反应时间 t 为自变量,以煤转化率 X_c 为因变量的拟合曲面方程为 $X_c = -483.3915 + 2.2767T + 1.0616t - 0.002270T^2 - 0.0009724t^2 - 0.001920Tt$ 。该拟合曲面方程的简化卡方值较小,为 0.63,说明拟合值与实验数据较接近;其校正判定系数 $Adj.R^2 = 0.98$,接近 1,说明拟合优度很高。

2.2 油收率与反应温度和反应时间的关系

在前述条件下,考察了反应温度和反应时间对油收率的影响,根据实验数据做了油收率随反应温度和反应时间变化的三维表面图,并采用 Origin 的 Poly2D 函数拟合法对实验所得数据进行拟合得到拟合曲面图,如图 2 所示。

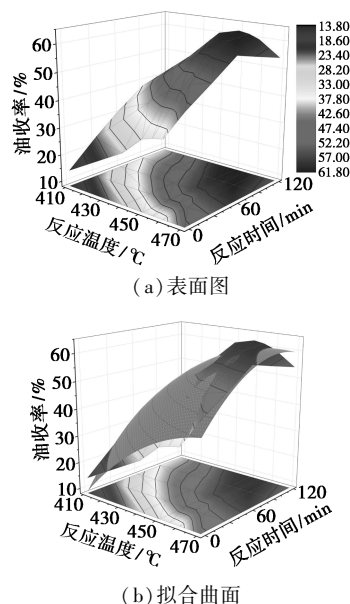


图 2 油收率随反应温度和反应时间的变化

由图 2(a)可以看出,反应温度和反应时间均对油收率有显著影响,随着反应温度的升高和反应时间的延长,油收率从 410℃、0 min 时的质量分数 13.80%逐渐增加到 460℃、90 min 时的 61.80%,之后略有下降。由于煤直接液化过程的实质是在相对较高温度下煤自由基碎片的生成速率与自由基碎片的加氢稳定速率的匹配^[10-12],所以为获得较高的油收率,需要煤裂解为较多的自由基碎片并及时得到加氢稳定,这需要适当的反应温度和反应时间。在反应温度较低并且反应时间较短时,煤裂解生成的自由基碎片不多、沥青质进一步裂解加氢的速率也

很低,从而油收率较低;而当反应温度太高并且反应时间太长时,这时可能有少量油开始裂解为气体,导致油收率开始降低。由图2(a)还可以看出,在反应温度较低并且反应时间较短的区域,等高线近似为一组平行直线,说明反应温度与反应时间几乎没有交互作用;而在其他区域时,等高线为一组曲线,说明反应温度和反应时间存在交互作用。

由图2(b)可以看出,除了端点(410℃、0 min)和(470℃、120 min)附近区域相差较大,拟合曲面与原有数据做的三维表面图还算比较接近,说明选择的拟合函数还算合适。由该拟合曲面得到的油收率 Y_o 为因变量的拟合曲面方程为 $Y_o = -1488.9077 + 6.3856T + 1.2686t - 0.006660T^2 - 0.002140t^2 - 0.001810Tt$ 。该拟合曲面方程的简化卡方值还算较小,为7.83,说明拟合值与实验数据还算接近;其校正判定系数 $Adj.R^2 = 0.95$,接近1,说明拟合优度较高。为进一步增加整体拟合优度,以后可以考虑分区拟合。

2.3 沥青质收率与反应温度和反应时间的关系

在前述条件下,考察了反应温度和反应时间对沥青质收率的影响,根据实验数据做了沥青质收率随反应温度和反应时间变化的三维表面图,并采用Origin的Poly2D函数拟合法对实验所得数据进行拟合得到拟合曲面图,如图3所示。

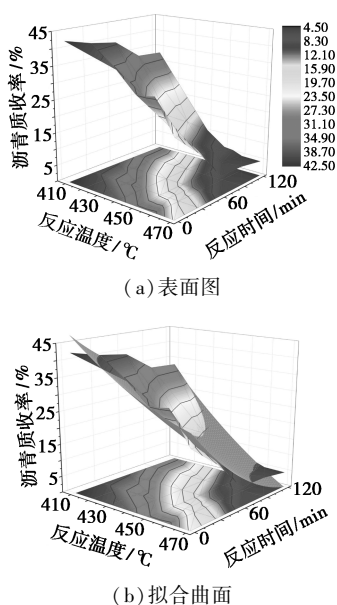


图3 沥青质收率随反应温度和反应时间的变化

由图3(a)可以看出,反应温度和反应时间均对沥青质收率有显著影响,随着反应温度的升高和反应时间的延长,沥青质收率从410℃、0 min时的质量分数42.50%逐渐减小到470℃、120 min时的

4.50%。由图3(a)颜色深浅变化可以直观看出,在低温短时间和高温长时间2个端点区域沥青质收率减小减慢,中间部分减小较快,说明沥青质的裂解需要相对较高的温度和一定的时间。由图3(a)还可以看出,等高线为一组曲线,说明反应温度和反应时间存在交互作用。

由图3(b)可以看出,除了沥青质收率的最大值和最小值附近区域,拟合曲面与原有数据做的三维表面图吻合度较高,说明选择的拟合函数还算合适。由该拟合曲面得到沥青质收率 Y_{PA} 的拟合曲面方程为 $Y_{PA} = 737.2582 - 2.8482T + 0.3912t + 0.002840T^2 + 0.001240t^2 - 0.001630Tt$ 。该拟合曲面方程的简化卡方值还算较小,为6.26,说明拟合值与实验数据较接近;其校正判定系数 $Adj.R^2 = 0.96$,接近1,说明拟合优度较高。为进一步增加整体拟合优度,以后可以考虑分区拟合。

2.4 水收率与反应温度和反应时间的关系

在前述条件下,考察了反应温度和反应时间对水收率的影响,根据实验数据做了水收率随反应温度和反应时间变化的三维表面图,并采用Origin的Poly2D函数拟合法对实验所得数据进行拟合得到拟合曲面图,如图4所示。

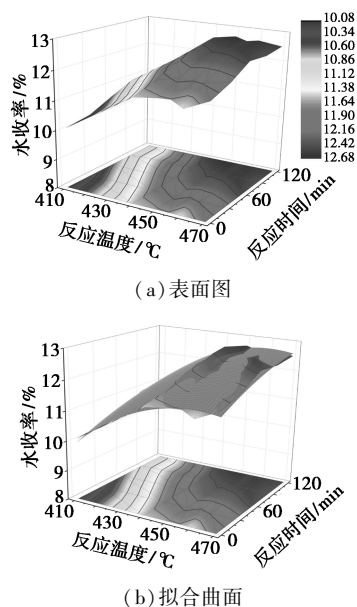


图4 水收率随反应温度和反应时间的变化

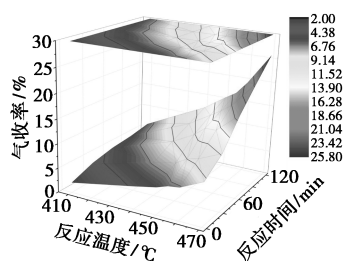
由图4(a)可以看出,反应温度和反应时间均对水收率的影响不大,随着反应温度的升高和反应时间的延长,水收率从10.08%逐渐增加到12.68%左右,这是因为水收率主要由煤中氧含量决定,当温度高于440℃时,氧元素很快可以加氢生成水。

由图4(b)可以看出,拟合曲面与原有数据做

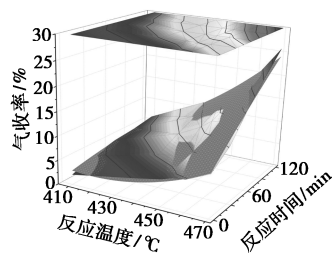
的三维表面图吻合度很高,说明选择的拟合函数比较合适。由该拟合曲面得到水收率 Y_w 的拟合曲面方程为 $Y_w = -133.3047 + 0.6303T + 0.01496t - 0.0006851T^2 - 0.00004456t^2 - 0.000002801Tt$ 。该拟合曲面方程的简化卡方值较小,为 0.01,说明拟合值与实验数据较接近;其校正判定系数 $Adj.R^2 = 0.98$,接近 1,说明拟合优度很高。

2.5 气收率与反应温度和反应时间的关系

在前述条件下,考察了反应温度和反应时间对气收率的影响,根据实验数据做了气收率随反应温度和反应时间变化的三维表面图,并采用 Origin 的 Poly2D 函数拟合法对实验所得数据进行拟合得到拟合曲面图,如图 5 所示。



(a) 表面图



(b) 拟合曲面

图 5 气收率随反应温度和反应时间的变化

由图 5(a)可以看出,反应温度和反应时间均对气收率有明显影响,随着反应温度的升高和反应时间的延长,气收率从 410℃、0 min 时的质量分数约 2.00% 逐渐增加到 470℃、120 min 时的 25.80%,特别是温度高于 460℃、时间长于 90 min 时增加很快,这是因为此时煤、沥青质甚至油裂解生成气体的反应加快。由图 5(a)还可以看出,等高线为一组曲线,说明反应温度和反应时间存在交互作用。

由图 5(b)可以看出,拟合曲面与原有数据做的三维表面图基本吻合,说明选择的拟合函数比较合适。由该拟合曲面得到气收率 Y_c 的拟合曲面方程为 $Y_c = 417.8762 - 1.9811T - 0.6907t + 0.0023607T^2 - 0.0001191t^2 + 0.001770Tt$ 。该拟合曲面方程的简化卡方值较小,为 0.49,说明拟合值与实验数据较

接近;其校正判定系数 $Adj.R^2 = 0.98$,接近 1,说明拟合优度很高。

3 结论

(1) 反应温度和反应时间对煤转化率和油收率影响明显,并且它们之间存在交互作用,在一定范围内,在较低的反应温度、较长的反应时间下可以达到和较高反应温度、较短反应时间时差不多的煤转化率,但是油收率相对低一些。在反应温度为 460℃、反应时间为 90 min 时,油收率达到最大值 61.80%。

(2) 对实验数据进行非线性曲面拟合,得到了煤转化率及各产物收率与反应温度和反应时间的关系表达式。这些拟合方程的校正判定系数均大于 0.95,说明对实验数据的拟合优度都较高,其中煤转化率、水收率和气收率的拟合优度高于油收率和沥青质收率。

参考文献

- [1] 李小红.“三高”劣质煤气化应用研究[D].太原:太原理工大学,2010.
- [2] 舒歌平,沈小波.舒歌平,我经历的煤直接液化历程[J].能源,2014,(11):100-105.
- [3] 滕吉文,乔勇虎,宋鹏汉.我国煤炭需求、探查潜力与高效利用分析[J].地球物理学报,2016,59(12):4633-4653.
- [4] 陈浜.基于视觉计算的煤岩识别方法研究[D].北京:中国矿业大学,2018.
- [5] 桑磊,舒歌平.煤直接液化性能的影响因素浅析[J].化工进展,2018,37(10):3788-3798.
- [6] 孙启文,吴建民,张宗森,等.煤间接液化技术及其研究进展[J].化工进展,2013,32(1):1-12.
- [7] 程俊峰,甄玉静.浅析煤炭液化技术的发展状况[J].化工管理,2014,(8):85-86,88.
- [8] 谢晶,卢哈锋,陈银飞,等.助剂改性 FeOOH 及其煤直接液化催化活性[J].化工学报,2016,5(5):1892-1899.
- [9] 王敏.义马煤直接液化性能的研究[D].焦作:河南理工大学,2011.
- [10] Li X, Hu H, Jin L, et al. Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1090-1095.
- [11] Liu Z, Shi S, Li Y. Coal liquefaction technologies—Development in China and challenges in chemical reaction engineering [J]. Chemical Engineering Science, 2009, 65(1): 12-17.
- [12] 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. ■