



中华人民共和国国家标准

GB/T 33690—2017

煤炭液化反应性的高压釜试验方法

Test method of coal liquefaction activity by autoclave

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法提要 2

5 试剂或材料 2

6 仪器设备 2

7 煤样制备与处理 5

8 试验步骤 5

9 结果计算 6

10 方法精密度..... 8

11 试验报告..... 8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位：煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院、中国神华煤制油化工有限公司上海研究院。

本标准主要起草人：钟金龙、舒歌平、李培霖、朱肖曼、常秋连、李军芳、高山松、谢晶、张晓静、杜淑凤、孙竟晔、谷小会、王勇、毛学锋、王雨。

煤炭液化反应性的高压釜试验方法

1 范围

本标准规定了煤炭液化反应性高压釜试验方法的方法提要、试剂和材料、仪器设备、煤样制备与处理、操作步骤、结果计算、方法精密度和试验报告等技术要求。

本标准适用于煤炭直接液化反应性的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 212 煤的工业分析方法

GB/T 260 石油产品水分测定法

GB/T 474 煤样的制备方法

GB/T 3634.1 氢气 第1部分:工业氢

GB/T 3864 工业氮

GB/T 16494 化学试剂 二甲苯

GB/T 29747 煤炭直接液化 生成气的组成分析 气相色谱法

GB/T 29748 煤炭直接液化 液化残渣灰分的测定方法

GB/T 30044—2013 煤炭直接液化 液化重质产物组分分析 溶剂萃取法

GB/T 31428—2015 煤化工术语

3 术语和定义

GB/T 30044 和 GB/T 31428 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了 GB/T 30044 和 GB/T 31428 中的某些术语和定义。

3.1

煤炭直接液化 direct coal liquefaction

煤炭在高压、高温、临氢的条件下,经催化剂的作用,进行加氢反应,直接转化为液态产物的工艺技术。

[GB/T 31428—2015,定义 6.1.1]

3.2

液化反应性 liquefaction reactivity

煤炭在直接液化反应条件下转化为液体产物的能力,其主要衡量指标为油产率和转化率。

3.3

液化油 liquefied oil

煤炭直接液化产物中可溶于正己烷的组分。

[GB/T 30044—2013,定义 3.3]

3.4

氢耗率 hydrogen consumption ratio

在煤炭直接液化反应过程中,单位质量的干燥无灰基煤反应消耗的氢气的量,用质量分数表示。

3.5

气产率 gas yield

在煤炭直接液化反应过程中,单位质量的干燥无灰基煤反应生成的气体的量,用质量分数表示。

3.6

沥青质产率 asphaltenes yield

在煤炭直接液化反应过程中,单位质量的干燥无灰基煤反应生成的沥青质的量,用质量分数表示。

3.7

水产率 water yield

在煤炭直接液化反应过程中,单位质量的干燥无灰基煤反应生成的水的量,用质量分数表示。

3.8

转化率 conversion ratio

在煤炭直接液化反应过程中,发生反应的煤与干燥无灰基原料煤的质量之比,用质量分数表示。

3.9

油产率 oil yield

在煤炭直接液化反应过程中,单位质量的干燥无灰基煤反应生成的液化油的量,用质量分数表示。

4 方法提要

将一定量的煤、催化剂和溶剂依次加入高压釜中,在一定的温度和压力下进行加氢裂解和反应。反应完成后对生成的气体用气相色谱法进行组成分析;对液固产物用溶剂萃取法进行族组成分析,用缓慢灰化法进行灰分分析,用共沸蒸馏法进行水含量分析。通过对液化产物的分离与分析,计算得到煤炭直接液化反应的油产率和转化率。

5 试剂或材料

5.1 四氢萘: CAS 号 119-64-2, 纯度 99.0% 以上。

5.2 二甲苯: GB/T 16494, 分析纯。

5.3 硫磺: CAS 号 7704-34-9, 纯度 99.0% 以上。

5.4 三氧化二铁: CAS 号 1332-37-2, 纯度 99.5% 以上。

5.5 氢气: GB/T 3634.1, 纯度 99.0% 以上, 压力不小于 10 MPa。

5.6 氮气: GB/T 3864, 纯度 99.2% 以上, 压力不小于 2 MPa。

5.7 玻璃样品瓶: 100 mL, 可密封。

5.8 无灰滤纸筒和脱脂棉。

6 仪器设备

6.1 高压釜

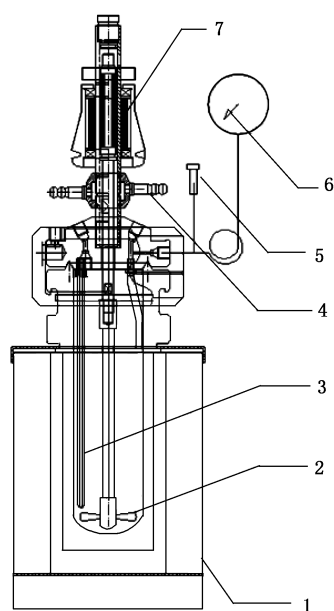
本标准使用的高压釜为间歇式机械搅拌高压釜, 其主要技术参数为:

a) 容积: (500 ± 20) mL;

b) 压力: 0 MPa~25 MPa;

- c) 温度:室温~500 ℃;
- d) 搅拌速度:0 r/min~1 000 r/min;
- e) 升温速率:4 ℃/min~10 ℃/min;
- f) 压力表精度:1.6 级;
- g) 控温精度:±1 ℃;
- h) 搅拌桨:推进式,直径 30 mm。

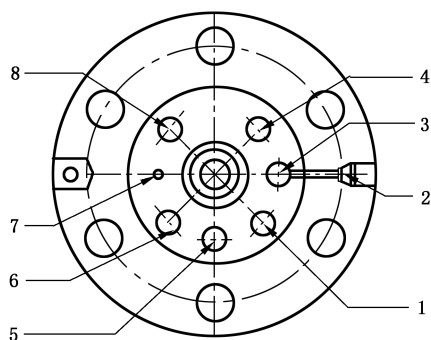
间歇式高压釜示意图见图 1~图 3。



说明:

- 1——电加热炉;
- 2——搅拌桨;
- 3——热电偶;
- 4——水冷管;
- 5——安全阀;
- 6——压力表;
- 7——搅拌器。

图 1 高压釜结构图



说明:

- 1——液相口;
- 2——压力表口;
- 3——安全阀口;
- 4——冷却口;
- 5——出气口;
- 6——进气口;
- 7——测温口;
- 8——冷却口。

图 2 釜盖开口示意图

单位为毫米

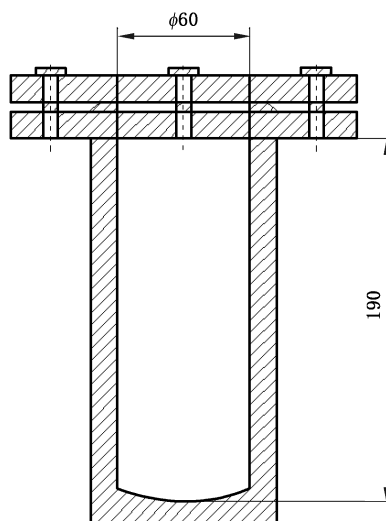


图 3 釜体尺寸示意图

6.2 分析天平

分度值 0.1 mg。

6.3 真空干燥箱

控温范围:室温~250 °C,精度 ± 1 °C,真空度不大于 1.33×10^3 Pa。

7 煤样制备与处理

7.1 煤样的制备

煤样按 GB/T 474 的规定进行分析煤样的制备。

7.2 煤样的处理

煤样按 GB/T 212 的规定测定水分,若煤样空气干燥基水分大于 3%,则将煤样放入真空干燥箱内,在 100℃~105℃ 条件下干燥煤样,直至样品中的水分不大于 3%。

8 试验步骤

8.1 高压釜有效容积标定

在室温下将清洁、干燥的高压釜安装好,打开进气口阀和出气口阀,由进气口向釜内注入蒸馏水直至蒸馏水刚好从出气口溢出,计量水的体积,重复 3 次,若 3 次标定体积的极差不超过 1 mL,其平均值即为室温下高压釜的有效容积 V_0 ;若 3 次标定体积的极差超过 1 mL,则需重新标定。

8.2 样品称量

准确称量煤样(m_c)(干燥无灰基煤的质量为 20 g)、三氧化二铁(Fe 占干基煤质量的 3%)、四氢萘(四氢萘与干基煤质量比 55:45)、硫磺(原子比 S:Fe=2),精确至 0.000 2 g。

入釜煤样质量 m_c 按式(1)计算:

$$m_c = \frac{m_{daf}}{100 - A_{ad} - M_{ad}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_c ——入釜煤样质量,单位为克(g);

m_{daf} ——干燥无灰基煤的质量,本标准为 20 g;

A_{ad} ——煤样空气干燥基灰分的质量分数,%;

M_{ad} ——煤样空气干燥基水分的质量分数,%。

8.3 装釜

将煤样、三氧化二铁、硫磺和四氢萘依次加入高压釜中,盖上釜盖,均匀拧紧螺母,密封高压釜。

8.4 气体置换

先用 1 MPa~2 MPa 的氮气置换空气,即向高压釜中缓慢充入氮气,压力达到 1 MPa~2 MPa 后再缓慢放空,重复 3 次,再用 2 MPa~3 MPa 的氢气置换氮气,重复 3 次;最后用 10 MPa~12 MPa 的氢气充满高压釜,放置 0.5 h 以上,检查并确保密封无泄漏。

8.5 升温、恒温及降温

将高压釜的氢初压调整到 8 MPa(p_1),记录釜内初始温度(T_1),装上加热器,开始升温,控制搅拌速率为(400±20)r/min、升温速率(8±0.5)℃/min,每隔 15 min 记录釜内压力和温度。当釜内温度达到 450℃时,恒温 120 min。然后取下加热器,当釜内温度低于 100℃,停止搅拌,冷却至室温。

8.6 气体产物的取样及分析

取样前,记录高压釜内的压力(p_2)和温度(T_2),按 GB/T 29747 的规定取出气体样品并进行气体组成分析(R_i),剩余气体缓慢放空。

8.7 液固产物的收集及分析

8.7.1 打开高压釜,将搅拌均匀的液固产物全部转移至已知质量的 100 mL 可密封的样品瓶中,称量,液固产物的质量计为 m_1 。高压釜内壁、釜盖和搅拌桨上的残留物用干燥且已知质量的脱脂棉擦拭干净,称量,残留物的质量计为 m_2 。根据反应前后物料的质量,计算物料平衡,若物料平衡 $<95\%$,则试验失败,需重新进行试验。

8.7.2 将样品瓶中的液固产物搅拌均匀后取样,按 GB/T 30044—2013 中 8.1 的规定测定液固产物中正己烷不溶物的质量分数,按 GB/T 30044—2013 中 8.3 的规定测定液固产物中四氢呋喃不溶物的质量分数。样品量为 (5 ± 0.5) g 并精确至 0.000 2 g,液固产物萃取分析使用无灰滤纸筒和无灰脱脂棉。

8.7.3 将四氢呋喃萃取后的滤纸筒和脱脂棉全部转移至已恒重坩埚中,按 GB/T 29748 的规定测定灰分,计为 A。

8.7.4 将高压釜内壁、釜盖和搅拌桨上擦拭的残留物和萃取分析取样后剩余的液固产物按 GB/T 260 的规定分别进行水分的测定,溶剂为分析纯二甲苯,用量 100 mL。残留物中的水分质量计为 m_3 ,剩余液固产物的水分质量计为 m_4 。

9 结果计算

9.1 油产率 η_{oil} 按式(2)计算:

$$\eta_{oil} = \eta + \eta_{H_2} - \eta_{H_2O} - \eta_{gas} - \eta_a \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- η_{oil} ——油产率,用质量分数表示, $\%$;
- η ——转化率,用质量分数表示, $\%$;
- η_{H_2} ——氢耗率,用质量分数表示, $\%$;
- η_{H_2O} ——水产率,用质量分数表示, $\%$;
- η_{gas} ——气产率,用质量分数表示, $\%$;
- η_a ——沥青质产率,用质量分数表示, $\%$ 。

9.2 转化率 η 按式(3)计算:

$$\eta = 100 - \eta_u \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- η_u ——未转化率,用质量分数表示, $\%$ 。

9.3 其他计算公式

9.3.1 氢耗率 η_{H_2} 按式(4)计算:

$$\eta_{H_2} = \left(\frac{p_0 + p_1}{T_1} - \frac{p_0 + p_2}{T_2} \times \frac{\phi_{H_2}}{100} \right) \times \frac{T_0 \times M_{H_2} \times (V_0 - V_1)}{p_0 \times V_m \times m_{daf}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- p_0 ——实验室的大气压力,单位为兆帕(MPa);
- T_0 ——273.15 K;
- V_m ——22.41 L/mol;
- M_{H_2} ——2.02 g/mol;

- p_1 ——反应前高压釜 H_2 压力(表压),单位为兆帕(MPa);
 p_2 ——反应后高压釜气体压力(表压),单位为兆帕(MPa);
 T_1 ——反应前高压釜内温度,单位为开尔文(K);
 T_2 ——反应后高压釜内温度,单位为开尔文(K);
 ϕ_{H_2} ——产物气体中 H_2 体积分数,%;
 V_0 ——高压釜有效体积,单位为升(L);
 V_1 ——高压釜内液固原料的体积,单位为升(L),液固原料的密度视为 $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

9.3.2 气产率 η_{gas} 按式(5)计算:

$$\eta_{\text{gas}} = \frac{(p_2 + p_0) \times (V_0 - V_1) \times T_0}{P_0 \times T_2 \times V_m \times m_{\text{daf}}} \times \sum_i \left(\frac{R_i U_i}{100} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- R_i ——第 i 种气体(不含 H_2)的体积分数,%;
 U_i ——第 i 种气体(不含 H_2)的分子量。

9.3.3 物料平衡 ϕ_1 按式(6)计算:

$$\phi_1 = \frac{m_1 + m_2 + \frac{\eta_{\text{gas}}}{100} \times m_{\text{daf}}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- ϕ_1 ——物料平衡,用质量分数表示,%;
 m_1 ——收集到的液固产物的质量,单位为克(g);
 m_2 ——残留的液固产物的质量,单位为克(g);
 m_0 ——原料(煤、催化剂、溶剂、消耗的氢气)的质量总和,单位为克(g)。

9.3.4 沥青质产率 η_a 按式(7)计算:

$$\eta_a = \frac{(\omega_{\text{HI}} - \omega_{\text{THFI}}) \times m_L}{m_{\text{daf}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

其中

$$m_L = m_1 + m_2 + \frac{100 - \phi_1}{100} \times m_0 = m_0 - \frac{\eta_{\text{gas}}}{100} \times m_{\text{daf}}$$

式中:

- ω_{HI} ——正己烷不溶物的质量分数,%;
 ω_{THFI} ——四氢呋喃不溶物质量分数,%;
 m_L ——归一后的液固产物的质量,单位为克(g)。

9.3.5 水产率 η_{H_2O} 按式(8)计算:

$$\eta_{H_2O} = \frac{m_3 + \frac{m_4}{m_5} \times (m_L - m_2) - m_{\text{ad}} \times m_c}{m_{\text{daf}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- m_3 ——残留物中水的质量,单位为克(g);
 m_4 ——剩余液固产物中水的质量,单位为克(g);
 m_5 ——萃取分析取样后剩余的液固产物的质量,单位为克(g)。

9.3.6 未转化率 η_u 按式(9)计算:

$$\eta_u = \frac{(\omega_{\text{THFI}} - A) \times m_L}{m_{\text{daf}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

- A ——产物焙烧后灰分的质量分数,%。

10 方法精密度

试验结果精密度见表 1。

表 1 试验结果精密度

项目	重复性限/%	再现性限/%
油产率	3.0	5.0
转化率	3.0	4.0

11 试验报告

试验报告至少应包括以下信息：

- a) 样品信息；
 - b) 依据标准；
 - c) 试验条件；
 - d) 试验结果(转化率、油产率等)；
 - e) 与标准的任何偏离；
 - f) 试验中出现的异常现象；
 - g) 试验日期。
-