

文章编号: 0253-2409(2011)04-0246-05

## 超临界水中煤与聚苯乙烯的共液化研究

吴海燕, 潘志彦, 金赞芳, 金 琼, 林春绵

(浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

**摘 要:** 在间歇式高压反应装置中,研究了兖州烟煤与塑料聚苯乙烯(PS)在超临界水中的共液化,考察了水/物料比(质量比10~30)、反应温度(360℃~430℃)和塑料添加量(10%~40%)对煤液化转化率及产物收率的影响。结果表明,随着水/物料比的增加,煤液化转化率先升高,之后变化不大;油气产率则呈上升的趋势。反应温度高于420℃,随着温度的升高,煤液化转化率和油气产率有明显上升的趋势,当温度为430℃时,得到最高转化率为31.2%、油气产率12.6%、沥青质产率18.6%。与煤、塑料单独液化油产率的加权平均值对比,塑料投加量小于20%时,油产率提高0.6%~2.7%,表明在超临界水体系中塑料的添加对煤的液化具有一定的协同作用。

**关键词:** 超临界水; 煤; 聚苯乙烯; 液化

**中图分类号:** TQ536.9; X705 **文献标识码:** A

## Co-liquefaction of coal and polystyrene in supercritical water

WU Hai-yan, PAN Zhi-yan, JIN Zan-fang, JIN Qiong, LIN Chun-mian

(College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** Co-liquefaction of coal and polystyrene (PS) in supercritical water (SCW) was studied in an autoclave. The experiments were carried out to investigate the effects of water to reactant ratio (10~30) (mass ratio), temperature (360℃~430℃) and the addition of plastic (10%~40%) (mass ratio) on the coal conversion, yields of asphaltenes, oil and gas. The results show that with the increasing ratio of water to reactant, the total coal conversion increases at first and then remains constantly; while the yield of oil and gas keeps increasing. The conversion of coal and the yield of oil and gas increase dramatically with the temperature increasing above 420℃. It is found that the conversion reaches the maximum value as 31.2% at 430℃, while the yields of oil and gas, asphaltenes are 12.6% and 18.6%, respectively. The yields of oil and gas for co-liquefaction of coal and plastic are higher, typically by 0.6%~2.7%, than the weighted average oil and gas yields for the coal and plastic alone, which implies the synergistic effects on coal conversion.

**Key words:** supercritical water; coal; polystyrene; liquefaction

在中国煤炭是最丰富的能源,也是最重要的能源之一。目前,煤炭主要用于燃烧,这会产生较大的环境污染,煤炭液化是实现高效、洁净利用煤的有效途径之一。

煤的直接液化技术近二十年已有很大的发展,煤油共炼技术就是煤直接液化研究领域所取得的重大进展之一,除了可以降低液化过程中溶剂用量,使渣油得到有效利用外,由于它们之间的协同效应可使过程的转化率及液化产率比单独处理时更高。煤与有机废弃物(如废旧塑料、废旧橡胶、生物质等)进行共液化是继煤油共炼技术之后又一共处理新技术。Taghiei等<sup>[1]</sup>、Feng等<sup>[2]</sup>、Rothenberger等<sup>[3]</sup>和Wang等<sup>[4]</sup>在四氢化萘、甲基萘等有机溶剂中煤与塑料共处理液化方面做了研究,发现在煤和废塑料共处理液化制取液态燃料过程中,塑料可为煤液化

提供氢<sup>[1]</sup>,降低煤液化的氢耗量,使废塑料得以资源化的利用;同时改善煤液化反应的条件,降低液化油的生产成本,这对合理有效利用煤炭资源,改善人类生活环境都具有积极意义。

近年来,超临界流体作为反应介质受到越来越多的关注<sup>[5~8]</sup>。超临界流体是指温度和压力均处于临界点以上的流体,超临界流体技术是国际上公认的绿色技术。各国学者研究了超临界水体系中低阶煤的超临界萃取<sup>[9~13]</sup>,发现超临界水不仅作为反应介质还参与了反应。Kershaw<sup>[11]</sup>研究发现,相对于超临界甲苯体系,煤在超临界水体系中具有更高的转化率,同时发现超临界水中发生了煤的水解反应。随着塑料工业的迅速发展,白色污染日趋严重,使塑料的循环利用和废物处理成为亟待解决的问题。一些学者包括本课题组研究了废塑料(聚碳酸酯、聚

收稿日期: 2010-05-28; 修回日期: 2010-08-29。

基金项目: 国家自然科学基金(20677052)。

联系作者: 潘志彦, 教授, Tel: 0571-88320061, E-mail: panzhiyan@zjut.edu.cn。

作者简介: 吴海燕(1986-), 女, 硕士研究生, 研究方向为固体废弃物处理及资源化, E-mail: why\_1004@163.com。

苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯)<sup>[14-16]</sup>在不同超亚临界介质中的解聚,通过控制反应条件,回收解聚单体。Matsumura 等<sup>[17]</sup>研究了超临界水中煤与纤维素的共液化,发现共液化能够提高水溶产物的收率,说明两者之间存在协同效应。目前,在超临界水体系中煤与塑料的共液化方面的研究报道还较少。

本实验主要研究在超临界水体系中水/物料比(水/煤或者煤塑,质量比)、反应温度、塑料投加量对煤与聚苯乙烯共液化效果的影响;同时根据原煤与液化残渣的热重分析对比,探索煤与聚苯乙烯共液化反应规律,为超临界水体系中煤与废塑料共液化提供基础数据,使废塑料得以资源化,并有利于合理利用煤炭资源、降低液化油的生产成本。

1 实验部分

1.1 实验材料 实验所用的煤样为山东兖州煤,实验前将煤粉碎至 100 目以下,在 80 ℃的真空干燥箱中干燥到恒重,氮气保护备用。煤样分析结果见表 1。所用塑料为聚苯乙烯(PS),由上海赛科石油化工有限公司提供。

表 1 煤样的元素分析和工业分析  
Table 1 Analyses of coal sample

| Proximate analysis $w_{ad}/\%$ |       |       | Ultimate analysis $w_{daf}/\%$ |      |      |      |       |  |
|--------------------------------|-------|-------|--------------------------------|------|------|------|-------|--|
| A                              | V     | FC    | C                              | H    | N    | S    | O*    |  |
| 18.23                          | 35.16 | 44.61 | 71.79                          | 5.22 | 1.35 | 0.89 | 20.75 |  |

\* by difference

1.2 实验装置与方法 实验在一套不锈钢间歇式高压反应装置中进行,反应釜体积为 50 mL。每次液化实验中,将一定比例的煤与塑料(0 g~3 g)、蒸馏水 30 g 依次加入反应釜中。待反应釜密封后由电炉加热,热电偶测温,通过调整加热电压来恒温(温度偏差 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),加热至预设温度保持一定的反应时间。反应过程中的压力由温度和反应釜中的投料量来决定。反应结束后,将反应釜快速冷却至室温,然后将釜内产物用正己烷洗出,超声萃取三次(每次 30 min)后过滤分离,可得水相、油相(正己烷可溶物)和不溶固体;不溶固体再由四氢呋喃(THF)索氏提取 24 h,至抽提液无色为止,THF 抽提液经旋转蒸发后为沥青烯和前沥青烯(A+PA),THF 不溶物为残渣,具体分离过程见图 1。

通过高效液相色谱(HPLC,日本 JASCO)对水相组分定性分析,采用纯样为标准,以比较色谱保留值定性法和紫外波长特性等定性法确定组分。气相产物用傅里叶红外光谱(AVATAR370)作定性分

析,固体残渣经烘干后用热重(岛津 TGA-50H)分析。

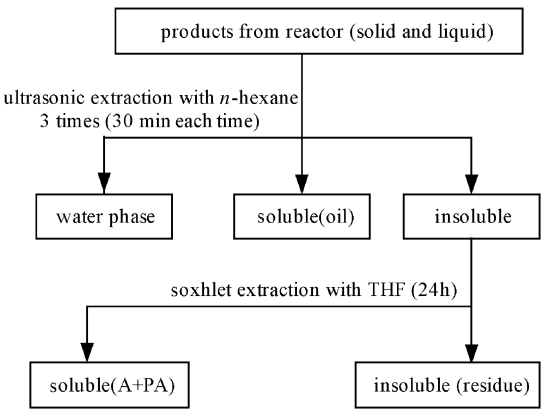


图 1 液化产物分离流程示意图

Figure 1 Separation procedure of liquefaction products

1.3 液化产物的分析 实验发现分离的水相产物经过一段时间后颜色由无色变成淡红色,分析可能是由于产物中有酚类物质存在。采用高效液相色谱(HPLC)对水相产物中的酚类进行定性分析。改变不同的色谱参数(流动相配比、流量、柱温等),以建立较佳的色谱分离体系。对水相组分的定性采用纯样为标准,以比较色谱保留值定性法和紫外波长特性等定性法确定组分。通过液相条件的摸索,液相色谱最佳分离条件为:色谱柱为 C<sub>18</sub> 反相柱( $\Phi$  4.6 mm $\times$ 150 mm,粒径 5  $\mu\text{m}$ ),流动相水:甲醇为 60:40、流量 0.6 mL/min,紫外检测波长 270 nm。结果发现,在煤单独液化和煤/PS 共液化的水相中主要产物为间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚等。煤/PS 共液化的气相产物通过傅里叶红外光谱(FT-IR)进行分析,其主要成分为 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等。

2 结果与讨论

2.1 水/物料比对煤液化效果的影响 反应时间 60 min、分别在 380 ℃、420 ℃下考察水/物料比(water/reactant)对煤单独液化转化率及产物收率(daf)的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,在水/物料比为 10~30 时,随着水/物料比的增大,煤液化转化率有上升的趋势,转化率为 20%~32%。原因在于溶剂量的增加有利于更好地发挥溶剂的物理溶解作用、胶溶分散作用、对产物的稀释作用和稳定作用,更充分的满足液化过程自由基与氢的结合,从而促进转化率的提高。但是当水/物料比超过 20 时,转化率随水/物料比变化不明显。由于当水/物料比为 20 时,水作为反应物是明显过量,同时水作为反应介质,足以使固体物料达到完全溶胀和分散,故水/物料比的提高,对转

化率影响不明显。在 380 ℃ 和 420 ℃, 沥青质和油气产率的变化趋势一致, 沥青质产率随着水/物料比的增大而有所下降, 油气产率随着水/物料比的增大有上升的趋势。由于超临界水对有机物具有良好的溶解性能, SCW 对煤裂解产生的自由基碎片起到稀释作用, 在自由基活性分子周围形成一个溶剂分子包围的笼子<sup>[18]</sup>, 不仅抑制自由基相互结合生成残焦, 还可以为自由基提供氢使其稳定转化成油品。

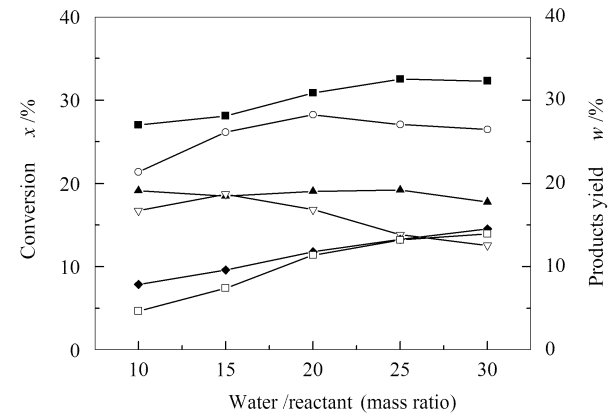


图 2 水/物料比对煤液化转化率及产物收率的影响  
Figure 2 Effects of water/reactant ratio on conversion and products yields  
■: conversion, 420 ℃; ○: conversion, 380 ℃;  
▲: asphaltenes, 420 ℃; ▽: asphaltenes, 380 ℃;  
◆: oil and gas, 420 ℃; □: oil and gas, 380 ℃

2.2 反应温度对煤液化效果的影响 水/物料比为 15、反应时间 60 min 时, 考察超临界水体系中反应温度对煤单独液化转化率及产物收率 (daf) 的影响, 结果见图 3。

由图 3 可以看出, 在 360 ℃ 亚临界状态下, 煤的转化率及沥青质产率较低, 分别为 22.2%、12.8%。380 ℃ 时, 煤的转化率及沥青质产率明显提高, 主要是由于在水的临界温度 374.3 ℃ 上, 水的溶解能力增强, 有利于煤的液化。温度为 380 ℃ ~ 420 ℃ 时, 液化转化率、沥青质和油气的转化率随着温度变化不明显, 但随着温度的继续升高, 煤液化转化率和油气产率有明显上升的趋势。实验范围内反应时间 60 min, 水/物料比为 15 时, 得到最高转化率为 31.2%、油气产率 12.6%、沥青质产率 18.6%, 出现的最佳温度为 430 ℃。一般认为想得到更好的轻油产率可以在一定反应时间下在更高的温度 (440 ℃) 下实现, 主要是因为随着温度的升高煤的热解反应更加剧烈<sup>[19]</sup>。因此, 在超临界水体系中, 适当提高反应温度, 不仅能提高煤的液化转化率, 还可以提高

油气的产率。

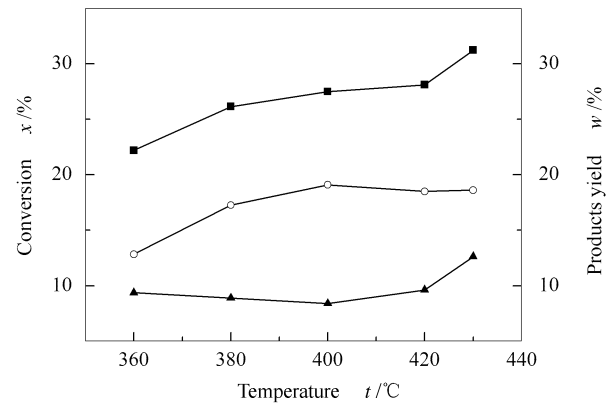


图 3 反应温度对煤单独液化转化率及产物收率的影响  
Figure 3 Effects of temperature on conversion and products yields  
■: conversion; ○: asphaltenes; ▲: oil and gas

2.3 塑料的添加量对煤与塑料共液化效果的影响 在反应时间 30 min, 水/物料比 15, 反应温度 420 ℃ 下考察塑料添加量 (塑料质量/煤塑总量, 质量比) 对煤与塑料共液化转化率和产物收率 (daf) 的影响, 结果见图 4。

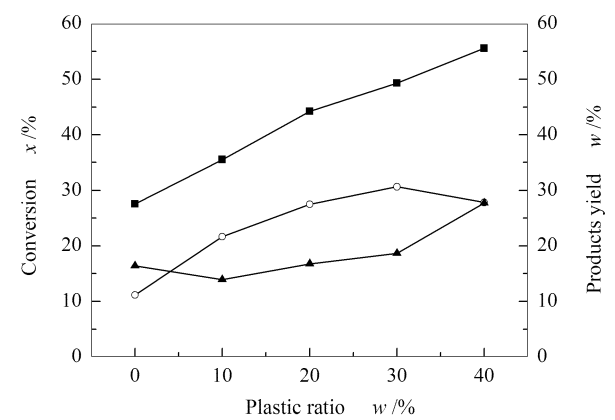


图 4 塑料添加量对煤/塑料共液化转化率及产物收率的影响  
Figure 4 Effects of plastic ratio on conversion and products yields of co-liquefaction  
■: conversion; ▲: asphaltenes; ○: oil and gas

通过对煤、塑料单独液化时的加权平均值进行计算, 与煤塑料共液化转化率、沥青质产率、油气产率进行对比, 其中在反应温度 420 ℃ 时的对比结果见图 5。由图 4 可知, 反应温度 420 ℃ 时随着塑料添加量的增加, 煤与塑料的共液化转化率成直线上升; 塑料添加量在 0% ~ 30%, 沥青质产率随塑料添加量的增加变化缓慢, 油气产率呈明显的上升趋势, 在本实验范围内, 塑料添加量在 30% 时, 油气产率最

大,为 30.6%。塑料的添加可以分解一定量的活泼氢,为自由基供氢,使其稳定成轻质油品。

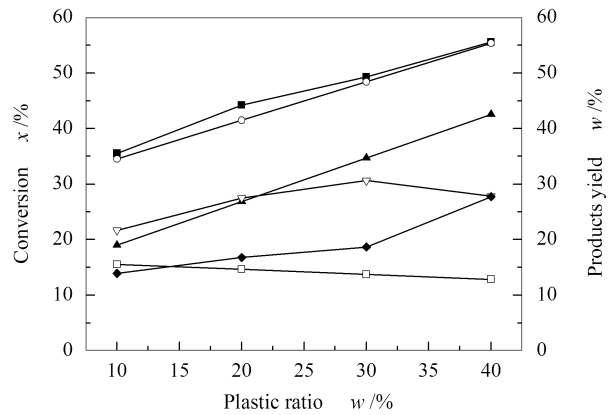


图 5 煤与塑料共液化转化率及产物收率与加权平均值的对比(420 ℃)

Figure 5 Compared the conversion and products yield of co-liquefaction with weighted average

■: conversion; ○: weighted conversion; ▽: oil and gas; ▲: weighted oil and gas; ◆: asphaltenes; □: weighted asphaltenes

由图 5 可知,通过与加权平均值比较,煤与塑料共液化转化率有所提高,当塑料添加量为 10% 和 20% 时,油气产率分别提高了 2.7%、0.6%。Taghiei 等<sup>[1]</sup>研究了 PE、PP、PET 混合塑料与煤的共液化(430 ℃、60 min、氢压 5.5 MPa),结果表明,共液化油产物收率比塑料或塑料的单独液化油收率的平均值大约高了 10%,揭示了塑料与煤液化之间具有协同作用。这与王力等<sup>[20,21]</sup>在非临界水体系中煤与塑料的加氢共液化结果相一致。这说明在超临界水体系中,塑料的添加对煤的液化有一定的协同作用。但是随着塑料添加量的增加,油产率提高不明显,沥青质产率则不断提高;添加量为 30% 时,可以看到共液化油气产率低于加权平均值,主要由于聚苯乙烯的热降解是典型的自由基链降解机理,包括链引发、链增长和链终止反应,当塑料添加量过大时,增加了塑料单体自身聚合的可能性,减弱了塑料的供氢能力。由于本实验过程为超临界水体系中液化,不外供氢,氢含量不足,从而减少了油气的生成量,增加了沥青质的产率。

**2.4 煤与液化残渣的 TG/DTG 谱图** 为了研究液化过程中煤热解的影响以及塑料添加对煤热解的影响,对煤和液化残渣(煤单独液化残渣及煤/PS 共液化残渣)进行热重分析,实验条件为:日本岛津 TGA-50H 热重分析仪,升温速率 10 ℃/min, N<sub>2</sub> 流量为 100 mL/min,从室温到 800 ℃。TG 和 DTG 曲

线见图 6 和图 7。

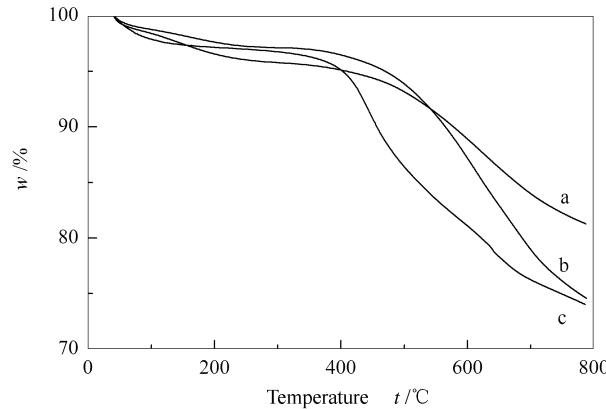


图 6 煤与液化残渣的 TG 谱图

Figure 6 TG plots of original coal and liquefaction residues a: co-liquefaction residue; b: coal residue; c: original coal

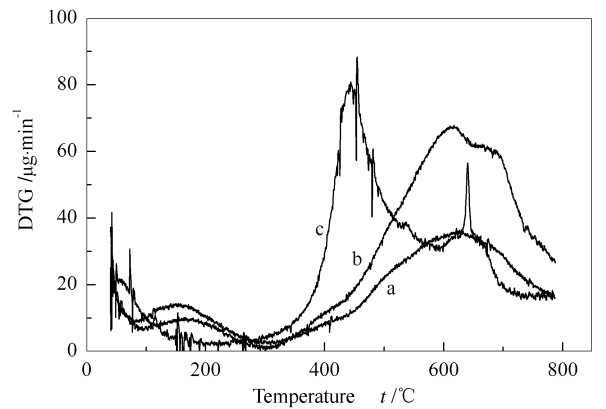


图 7 煤与液化残渣的 DTG 谱图

Figure 7 DTG plots of original coal and liquefaction residues a: co-liquefaction residue; b: coal residue; c: original coal

由图 6 可知,随着温度的升高,原煤与液化残渣的失重量也逐渐增加。在相同的温度范围(0 ℃ ~ 800 ℃)内,煤的失重量要大于煤液化残渣的失重量,煤、单独液化残渣、煤/PS 共液化残渣的最终失重量分别为 26.0%、25.4%、18.7%。这主要是由于液化过程中,小分子量化合物的减少、键能较小脂肪链的断裂以及碳含量的增加所引起的<sup>[22]</sup>。

由图 7 可知,在原煤的 DTG 曲线上可以看到两个明显的峰,分别出现在 350 ℃ ~ 500 ℃ 和 600 ℃ ~ 680 ℃,前一峰为挥发分析出阶段,后一峰为二次热解阶段。比较液化残渣与原煤的 DTG 曲线,在 350 ℃ ~ 500 ℃ 没有出现最大峰;在 600 ℃ ~ 680 ℃ 时,失重最大速率的顺序为单独液化残渣>原煤>共液化残渣。刘生玉等<sup>[23]</sup>认为,这是由于高挥发分烟煤中有较高的氢含量,这表明这些煤中存在着丰富的脂肪结构,芳烃的缩合程度不高,即煤中的芳烃烷

基侧链含量丰富、桥键数量多。脂肪结构和桥键是煤中的薄弱环节,受热容易裂解成自由基“碎片”,热解时放出挥发分多且速率快。此阶段主要以解聚和分解为主,析出煤气和焦油,煤变成半焦。本实验采用的是中高挥发分烟煤,具有较高的含氢量,受热裂解成自由基碎片。煤单独液化时挥发分发生分解,产生一定量的固定碳;煤/PS 共液化时,塑料的

添加可能起到向自由基碎片供氢的作用,一定程度上减弱了缩合反应的进行,减少了半焦的生成。因此,在 600 °C ~680 °C 时,共液化残渣失重最大速率小于单独液化残渣,说明共液化时这部分煤生成了更多的液化产品<sup>[22]</sup>。综合上述分析,超临界水体系中塑料的添加可以抑制自由基的缩合反应,从而促进煤的液化。

## 参考文献

- [1] TAGHIEI M M, FENG Z, HUGGINS F E, HUFFMAN G P. Coliquefaction of waste plastics with coal[J]. *Energy Fuels*, 1994, **8**(6): 1228-1232.
- [2] FENG Z, ZHAO J M, ROCKWELL J, BAILY D, HUFFMAN G. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures[J]. *Fuel Process Technol*, 1996, **49**(1/3): 17-30.
- [3] ROTHENBERGER K S, CUGINI A V, THOMPSON R L, CIOCCO M V. Investigation of first-stage liquefaction of coal with model plastic waste mixtures[J]. *Energy Fuels*, 1997, **11**(4): 849-855.
- [4] WANG L, CHEN P. Mechanism study of iron-based catalysts in co-liquefaction of coal with waste plastics[J]. *Fuel*, 2002, **81**(6): 811-815.
- [5] PETERSON A A, FRÉDÉRIC VOGEL, LACHANCE R P, MORGAN FRÖLING, ANTAL M J Jr, TESTER J W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies[J]. *Energy Environ Sci*, 2008, **1**(1): 32-65.
- [6] MARR R, GAMSE T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments-a review[J]. *Chem Eng Process*, 2000, **39**(1): 19-28.
- [7] AYMONIER C, LOPPINET-SERANI A, REVERÓN H, GARRABOS Y, CANSELL F. Review of supercritical fluids in inorganic materials science[J]. *J Supercrit Fluids*, 2006, **38**(2): 242-251.
- [8] WEN D S, JIANG H, ZHANG K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, **19**(3): 273-284.
- [9] DESHPANDE G V, HOLDER G D, BISHOP A A, GOPAL J, WENDER I. Extraction of coals using supercritical water[J]. *Fuel*, 1984, **63**(7): 956-960.
- [10] HU H Q, GUO S C, HEDDEN K. Extraction of lignite with water in sub- and supercritical states[J]. *Fuel Process Technol*, 1998, **53**(3): 269-277.
- [11] KERSHAW J R. Extraction of Victorian coals with supercritical water[J]. *Fuel Process Technol*, 1986, **13**(2): 111-124.
- [12] KERSHAW J R. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal[J]. *Fuel*, 1997, **76**(5): 453-454.
- [13] 姜伟, 程乐明, 张荣, 毕继诚. 连续式超临界水反应器中褐煤制氢过程影响因素的研究[J]. *燃料化学学报*, 2008, **36**(6): 660-665. (JIANG Wei, CHENG Le-ming, ZHANG Rong, BI Ji-cheng. Continuous hydrogen generation from lignite in supercritical waters[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, **36**(6): 660-665. )
- [14] PAN Z Y, CHOU I M, BURRUSS R C. Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with in situ Raman spectroscopy[J]. *Green Chem*, 2009, **11**(8): 1105-1107.
- [15] FANG Z, KOZINSKI J A. A comparative study of polystyrene decomposition in supercritical water and air environments using diamond anvil cell[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, **81**(14): 3565-3577.
- [16] 马沛生, 樊丽华, 侯彩霞. 超临界水降解聚苯乙烯及其混合塑料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(1): 268-271. (MA Pei-sheng, FAN Li-hua, HOU Cai-xia. Degradation of polystyrene and polystyrene/polypropylene in supercritical water[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2005, **21**(1): 268-271. )
- [17] MATSUMURA Y, NONAKA H, YOKURA H, TSUTSUMI A, YOSHIDA K. Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water[J]. *Fuel*, 1999, **78**(9): 1049-1056.
- [18] HELLING R K, TESTER J W. Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water[J]. *Energy Fuel*, 1987, **1**(5): 417-423.
- [19] ALEKSIC B R, ERCEGOVAC M D, CVETKOVIĆ O G, MARKOVIĆ BRANISLAV Ž, ALEKSIĆ BOJANA D, VITOROVIĆ DRAGOMIR K. Direct hydrol liquefaction of a low rank soft brown coal[J]. *Fuel Process Technol*, 1998, **58**(1): 33-43.
- [20] 王力, 倪献智. 煤与废塑料共液化及其供氢作用的研究[J]. *青岛科技大学学报*, 2003, **24**(4): 340-343. (WANG Li, NI Xian-zhi. Study of co-liquefaction and hydrogen donating of coal with waste plastics[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology*, 2003, **24**(4): 340-343. )
- [21] WANG LI, CHEN PENG. Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics[J]. *Chem Eng Process*, 2004, **43**(2): 145-148.
- [22] LI X, HU H, ZHU S, HU S, WU B, MENG M. Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages[J]. *Fuel*, 2008, **87**(4/5): 508-513.
- [23] 刘生玉, 田亚峻, 尤先峰, 谢克昌. 高挥发分烟煤的热解、燃烧特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2002, **30**(1): 41-44. (LIU Sheng-yu, TIAN Ya-jun, YOU Xian-feng, XIE Ke-chang. Studies on pyrolysis and combustion of high volatile bituminous coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, **30**(1): 41-44. )