

项目代号_____

北京化工大学
大学生科技创新基金项目

申 请 书

项 目 名 称：从自由基角度研究煤和生物质共热解过程
中的交互作用

申报项目类型：重点项目

申 请 人：刘浅

所 在 学 院：化学工程学院

联 系 电 话：18401626177

申 请 日 期：2016/10/28

教务处制

二〇一六年十月

一、基本信息

申请者信息	姓名	刘浅	性别	男	出生年月	1996-08	民族	汉
	学号	2014011417	班级	能源 1401		专业	能源化学工程	
	所在学院	化学工程学院		联系电话		18401626177		
	电子邮件	1336066520@qq.com						
指导教师信息	姓名	石磊	性别	男	出生年月	1982-09	民族	汉族
	学位	博士	职称	讲师		主要研究方向	重质烃类的热解机理研究	
	所在学院	化学工程学院		联系电话		010-64429158		
	电子邮件	shilei@mail.buct.edu.cn						
项目基本信息	项目名称	从自由基角度研究煤和生物质共热解过程中的交互作用						
	研究期限	2016.10-2017.07						
	研究属性	基础研究 (<input checked="" type="checkbox"/>) 应用基础研究 (<input type="checkbox"/>) 人文社科研究 (<input type="checkbox"/>)						
	关键词 (用分号分开, 3—5个)	煤; 生物质; 共热解; 自由基; 交互作用						
	是否属于交叉研究领域, 并注明是哪些领域的交叉: 不属于交叉研究领域							
项目摘要	<p>煤的热解是煤热加工的第一步, 也是一种简便提取煤或生物质结构中富氢组分生产油品和化学品的有效方法, 然而热解过程中存在油品品质差、管路容易结焦等诸多问题, 这与煤自身 H/C 低有关, 将 H/C 相对较高的生物质与煤共热解或可提高油品收率, 改善油品品质。煤和生物质共热解遵循自由基反应机理, 但对热解自由基碎片之间的交互反应认识尚不清楚。本研究拟利用固定床反应器、干燥箱、分析天平、顺磁共振仪、热重-质谱联用系统、高效液相色谱等, 从自由基微观角度研究煤和生物质共热解过程, 认识反应过程中自由基浓度的变化规律, 考察生物质自由基碎片与煤自由基碎片反应性差异, 结合产物组成分析煤和生物质之间的交互作用规律。同时探索共热解过程中结焦的演变历程, 为改善油品产率提供理论支持。</p>							

其他成员信息	姓名	学院	学号	班级	专业	签名
	樊晓鹏	化学工程学院	2014011438	能源 1401	能源化学工程	
	吉嘉铖	化学工程学院	2014011413	能源 1401	能源化学工程	

二、立项依据与研究内容（2000—4000 字）

1、项目的立项依据（研究意义、国内外研究现状及发展动态分析，需结合科学研究发展趋势来论述科学意义，或结合国民经济和社会发展中迫切需要解决的关键科技问题来论述其应用前景，并列出主要参考文献）

项目的研究意义：

本学科我们学习了两门煤化工专业课程，《煤化学》和《煤化工工艺学》，煤的利用大都是热加工过程，因此煤的热解是煤热加工的第一步，也是一种简便提取煤或生物质结构中富氢组分生产油品和化学品的有效方法，但我们查找文献发现，在工程实践中存在诸如油气收率低，油品品质差、系统运行过程中稳定性差，管路容易结焦等问题。尚未有成熟的工业运行经验。从元素角度来看，这些问题与煤的 H/C 较低有关。

与煤一样，生物质也是能源物质，但两者结构差异较大，煤的基本结构单元主要由缩合芳香核组成，核外围包含烷基侧链和官能团，基本结构单元之间由桥键联结形成复杂三维结构，煤的 H/C 一般在 0.6 左右，生物质主要由木质素、纤维素和半纤维素组成，缩合芳香环结构很少，是一种相对富氢结构的能源物质，H/C 一般在 1.3 左右。因此，将富碳的煤与相对富氢的生物质共热解是改善油品质量与产率，提高系统运行稳定性的有效方法。大量文献对此进行了研究 [1-9]。这些研究结果表明，煤与生物质共热解时存在协同效应（或交互作用），但对于交互作用是促进了挥发物的产生还是抑制了挥发物的释放认识还比较混乱，尚未形成统一认识。

煤和生物质共热解遵循自由基反应机理，包括原料共价键断裂生成初始自由基碎片，以及自由基碎片在反应系统中的再反应。协同效应主要体现在自由基碎片之间的再反应上，这与自由基碎片的反应性密切相关，但现有研究结果大都从宏观产物角度进行共热解交互作用分析，尚未有人从微观自由基角度分析共热解过程中自由基碎片的反应行为。本研究从自由基反应角度认识低变质煤和生物质共热解过程中的化学反应，揭示不同类型自由基碎片的反应特性，认识自由基碎片之间的交互反应行为，阐明共热解过程中结焦的产生过程，为工业反应器设计与优化提供基础数据和理论支持。

国内外研究现状:

目前,国内外对生物质和煤共同热解有许多研究。比如,阎维平 [2]等人将生物质和煤按不同的比例分别研究其共热特性。对热解试验数据与计算特性参数的分析表明:不同比例生物质混合物和不同煤化程度煤在共热解过程中,产物的产率基本等于单独热解生物质和煤的产物产率的加权平均值;与单独热解试验结果比较,并对其规律进行了机理分析,认为生物质与煤共热解过程中存在协同作用。张雪 [7]等人在 N_2 气氛下,采用热重分析仪分别研究了九种生物质、三种煤及两者混合物热解特性的影响。发现生物质与褐煤和烟煤混合共热解存在协同作用,新的热解峰出现,煤的热解峰消失或减小。

大量研究表明煤和生物质共热解过程中挥发物之间存在交互作用(或协同效应),一般推测认为交互作用与煤和生物质共热解过程中产生的自由基碎片之间的相互反应有关,但尚未发现有文献从微观自由基角度对共热解过程进行研究。这是由于一般认为自由基反应较快,无法测定,但一个基本事实是,常温下煤焦油中含有大量可测的自由基,甚至煤中就含有大量可测自由基,且随着煤阶增加,自由基含量大幅增加,这表明对于大分子的煤和生物质热解过程而言,其断键产生的自由基碎片中可能含有多个自由基,部分自由基由于结构位阻等影响,无法及时与其他自由基耦合,进而被周围分子包埋,称为稳定可测自由基。基于该认识,何文静 [9-10]等人及刘沐鑫[11]等人从自由基角度对煤的热解过程进行研究,认为煤的热解过程遵循自由基反应机理。煤热解过程中先是煤中弱共价键断裂产生挥发性自由基碎片,然后是自由基碎片之间反应(包括结合或缩聚)生成气体、焦油和半焦。热解过程中挥发物在高温区停留时间越短,所得焦油的自由基浓度越低;焦油的自由基主要包含可反应以及不可反应的自由基,这些自由基分布于焦油的各个组分中,而且焦油各组分中自由基均随着升温速率的增加而增大;热解过程中挥发分在高温区停留时间越短,所得焦油的自由基浓度越低。焦油再次遇到高温时,焦油中共价键断裂产生新的自由基,焦油中自由基浓度随着温度和停留时间的增加而增大,并伴随着焦炭的生成;焦油高温下所结焦炭含大量的自由基,焦油高温下自由基浓度的增加主要源于焦炭的生成;升温速率越高,焦油在高温下自由基浓度增加越快。

同时,关于生物质热解过程中自由基变化也有类似研究[12-13]。热解条件的不同,将会直接影响热解过程中自由基之间的反应,从而影响热解产物焦油的性质及其自由基含量。相同热解条件下生物质焦油的自由基浓度低于煤焦油的自由基浓度,室温下放置一段时间后生物质焦油自由基浓度增加,当焦油再次高温时,生物质焦油的自由基浓度和结焦量均随温度和停留时间的增加而增大,结焦量和自由基浓度呈线性关系;生物质焦油的稳定性低于煤焦油,更不易于进行热加工,因为相同温度生物质焦油自由基浓度和结焦量的增加均高于煤焦油数倍。生物质热解过程主要包括两个部

分, 可以进一步形成自由基碎片从而进一步促使耦合反应。

虽然已有文献从自由基角度研究煤或生物物质的热解过程, 但关于煤和生物质共热解过程中自由基反应行为的研究尚未发现。如果从自由基反应角度探索煤的自由基碎片和生物质自由基碎片之间的交互反应行为, 则对于共热解反应产物的定向调控、反应器设计等方面都具有指导作用。

参考文献:

- [1] J. M. Jones, M. Kubacki, K. Kubica, A. B. Ross, A. Williams. Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2005, 74 (2): 502-511.
- [2] 闫维平, 陈吟颖. 生物质混合物与煤共热解的协同特性. *中国机电工程学报*, 2007, 27 (2): 80-86.
- [3] A. G. Collot, Y. Zhuo, D. R. Dugwell, R. Kandiyoti. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed bed and fluidized bed reactors. *Fuel*, 1999, 78 (6): 667-679.
- [4] Y. G. Pan, E. Velo, L. Puigjaner. Pyrolysis of blends of biomass with poor coals. *Fuel*, 1996, 75 (4): 412-418.
- [5] 李文, 李宝庆, 孙成功, 尉迟唯, 曹变英. 生物质热解、加氢热解及其与煤共热解的热重研究. *燃料化学学报*, 1996, 24 (4): 341-347.
- [6] 李世光, 许绍平. 煤和生物质共热解. *煤炭转化*, 2002, 25 (1): 7-12.
- [7] 张雪. 煤与生物质共热解过程的热重分析研究. 硕士学位论文, 黑龙江大学 2012.
- [8] L. Wei, L. Zhang, S. Xu. Effects of feedback on co-pyrolysis of biomass and coal in a free-fall reactor. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2011, 39 (10): 728-734.
- [9] W. He, Z. Liu, Q. Liu, D. Ci, C. Lievens, X. Guo. Behaviors of radical fragments in tar generated from pyrolysis of 4 coals. *Fuel*, 2014, 134 :375-380.
- [10] W. He, Z. Liu, Q. Liu, M. Liu, X. Guo, L. Shi, J. Wu, X Guo. Analysis of tars produced in pyrolysis of four coals under various conditions in a viewpoint of radicals. *Energy Fuels*, 2015, 29: 3658-3663.
- [11] M. Liu, J. Yang, Y. Yang, Z. Liu, L. Shi, W. He, Q. Liu. The radical and bond cleavage behaviors of 14 coals during pyrolysis with 9,10-dihydrophenanthrene. *Fuel*, 2016, 182: 480-486.
- [12] M. Liu, J. Yang, Z. Liu, W. He, Q. Liu, Y. Li, Y. Yang. Cleavage of Covalent Bonds in the Pyrolysis of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose. *Energy fuels*, dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00983.
- [13] W. He, Z. Liu, Q. Liu, L. Shi, D. Ci, C. Lievens, X. Guo. Understanding the stability of pyrolysis tar from biomass in a view point of free radicals. *Bioresour. Technol.*, 2014, 156: 372-375.

2、项目的研究内容、研究目标, 以及拟解决的关键科学问题。(此部分为重点阐述内容)

研究内容:

煤和生物质共热解过程中会产生自由基碎片, 从自由基反应角度分析煤和生物质的共热解过程, 通过对反应过程中自由基浓度变化规律的考察, 比较不同类型挥发物自由基碎片的反应特性和交互反应规律。主要研究内容如下:

(一) 煤和生物质共热解过程中气液固产物产率的变化规律和液体组成的变化规律

从产物变化的宏观角度认识共热解过程中挥发物之间的交互作用。

(二) 煤和生物质共热解过程中自由基浓度的变化规律

从自由基浓度变化的微观角度认识共热解过程中自由基碎片之间的交互作用和结焦产生过程。

研究目标:

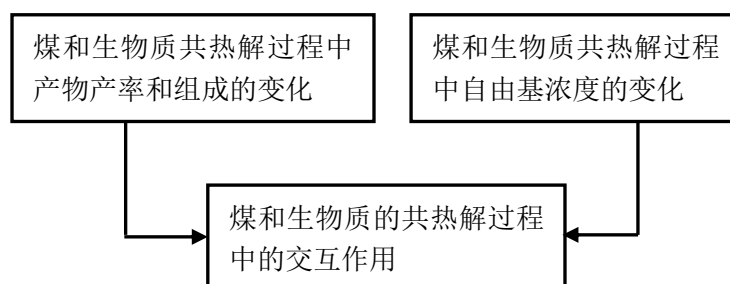
从自由基变化角度认识煤和生物质共热解过程中的交互作用, 认识不同类型自由基碎片反应性差异。

拟解决的关键问题:

认识共热解过程中生物质自由基碎片与煤自由基碎片反应性差异, 以及两者之间的交互作用过程。

3、拟采取的研究方案及可行性分析。(包括有关方法、技术路线、实验手段、关键技术等说明)

(1) 技术路线如图所示:



(2) 研究方案

研究分两部分，分别从微观和宏观方面考察煤和生物质之间的交互作用。首先测定煤、生物质以及煤和生物质混合物热反应过程中自由基的变化规律，经煤、生物质单独热反应过程中自由基浓度进行算术平均，并与煤和生物质混合物热反应过程中自由基浓度进行对比，探索交互作用的变化规律。然后考察气液固产物的产率分布，并将液体产物进行溶剂溶解，如选用正己烷和四氢呋喃，获得己烷可溶物、己烷不溶-四氢呋喃可溶物及四氢呋喃不溶物三部分，通过考察液体产物组分产率变化规律分析煤和生物质之间的交互作用规律。所用反应和分析装置包括固定床反应器、干燥箱、分析天平、顺磁共振仪、热重-质谱联用系统、高效液相色谱等。申请人已准备 7 种生物质和 1 种低阶烟煤，包括玉米秆、小麦秆、稻壳、荞麦壳、核桃壳、松木屑、白杨木屑和补连塔烟煤。

(3) 可行性分析：

申请人本科期间学习了大量与该研究相关的基础课程，如煤化学、煤化工工艺学、仪器分析等。对煤的组成和性质有基本的认识，经过暑假的系统训练，已熟练掌握各反应器和分析仪器的使用。项目依托平台化工资源有效利用国家重点实验室能源化工实验室具有多年自由基研究基础，具备本项目研究所需的基本条件。北京化工大学图书馆和多种网络资源可以提供研究所需的各种文献和技术资料，为本项目的顺利完成提供基本的保障。在指导教师的帮助下，申请人有能力系统的探索并完成项目内容。本项目如获得资助，或可加深对煤和生物质自由基反应机理的认识，为工业化技术提供科学指导。项目团队具有良好的学术氛围和团队合作精神，人员保障良好，能力组合合理，在时间及实验能力上，申请人能保障课题顺利进行。

4、本项目的特色与创新之处。

现有关于煤和生物质共热解的研究大都从宏观质量变化角度探索反应过程和交互作用，本项目从自由基这一微观反应角度认识煤和生物质共热解过程中交互反应的化学本质。

5、年度研究计划及预期研究结果。

2016年11月 查阅文献，设计实验方案，准备实验药品和器材并进行实验；

2016年12月-2017年1月 实验研究生物质对煤热转化过程的影响；

2017年2月-2017年3月 整理实验数据，准备中期检查报告，并分析实验结果，进一步改进实验；
撰写学术论文前言，实验部分等内容；

2017年4月-2017年6月 完成学术论文的写作；

2017年6月-2017年7月 完成项目所有研究，提交结题报告。

6、成果完成形式

按时完成结题报告，争取发表学术论文1篇

三、研究基础

1、现有研究基础

实验研究基础：申请人所在小组曾在暑假研究食用油加热过程中自由基及其他组分变化规律，并得出系列成果，其中申请人是主要参与者之一。小组成员对食用油热反应过程中自由基的变化规律有一定的认识，主要认识包括：（1）食用油热反应过程遵循自由基反应机理，食用油加热后产生的自由基浓度大致在 10^{17} spins/g 水平；（2）食用油热反应过程中自由基产生的起始温度为 275 °C，且自由基浓度随反应时间增加而增加；（3）不同食用油自由基产生规律不同。

2、工作条件（包括已具备的实验条件，尚缺少的实验条件和拟解决的途径）

（1）**已具备的实验条件：**申请者所在实验室能源化学工程实验室拥有热重-质谱联用仪、液相色谱、顺磁共振仪、固定床等多种所需仪器，为本项目研究工作的顺利进行提供了有力地保证。

（2）**尚缺少的实验条件：**实验会产生大量的玻璃消耗品如：玻璃管、毛细管、核磁管，溶解操作需要用到较多的高纯度正己烷、四氢呋喃等，以及液相色谱所需要的色谱柱，这些都可以通过学校平台购买。

四、经费预算

科目	金额（元）	预算根据
一、设备费	0	
二、材料费	6100	
（1）核磁管	1800	单价 80~90，需要不少于 22 根
（2）正己烷	2000	用于产物溶解及液相色谱流动性，供需约 16L
（3）四氢呋喃	800	产物溶解，大概需要 5L
（4）其他耗材	1500	购买气体费用、玻璃仪器等耗材和乳胶手套、口罩等劳保用品
样品组成分析费用	2400	测试 7 种生物质中纤维素、半纤维素和木质素含量，300 元/生物质；1 种煤样的元素分析和工业分析，300 元/煤
燃料动力费	500	水电费
差旅费	0	
出版/文献/知识产权事务费	1000	书籍、文献检索、论文装订、网络费
合计	10000	

五、申请人项目原创性承诺

申请人承诺本项目为原创项目，不是教师科研项目（包括国家、北京市和校级项目）或在读研究生、博士生的科研课题。

申请人签字

年 月 日

六、指导教师项目原创性承诺

<p>指导教师（签章）</p> <p>年 月 日</p>

七、专家组意见

<p>专家组组长（签章）</p> <p>年 月 日</p>

八、领导小组审核意见

<p>校长（签章）</p> <p>年 月 日</p>
