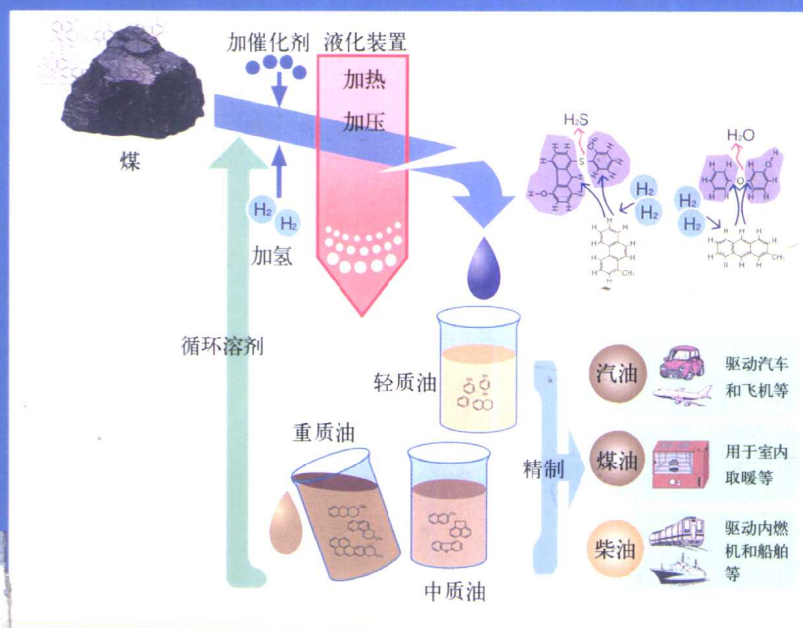
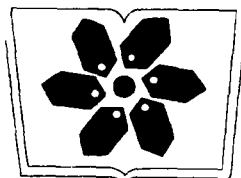


煤液化化学

魏贤勇 宗志敏 著
秦志宏 陈 堃



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版 国家自然科学基金委员会资助出版

21 世纪科学版化学专著系列(2002—3)

煤 液 化 化 学

魏贤勇 宗志敏 著
秦志宏 陈 芑

-95-

科 学 出 版 社

2002

内 容 简 介

煤液化技术是合理、洁净、有效地利用煤炭资源的先进技术。本书作者总结多年来在煤的溶剂萃取和煤相关模型化合物反应方面的研究成果的基础上,参考国内外最新文献,全面论述了煤液化基础研究和工艺开发的重要性及煤液化工艺的发展前景,还介绍了煤液体的分析、分离和利用。全书共分六章。

本书可供从事煤化学、有机化学、有机地球化学、煤化工、有机化工等学科领域的教学、科研及技术开发人员和研究生阅读,对相关学科从业人员也有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

煤液化化学/魏贤勇,宗志敏,秦志宏,陈芜著. —北京:科学出版社, 2002. 6

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-010089-1

I. 煤… II. ①魏…②宗…③秦…④陈… III. 煤液化-化学工程
IV. TQ529

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 008404 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2002年6月第一次印刷 印张:10 1/4

印数:1—2 000 字数:183 000

定价:26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

近年来,“可持续发展”已成为人们讨论的热门话题,其核心内容包括资源、环境和人口三个方面。随着我国国民经济的高速发展,资源有限、环境恶化和人口增长所带来的问题日益突出。合理、洁净和有效地利用有限的资源对我国国民经济持续、健康和稳定的发展至关重要。

煤炭是我国主要的化石资源和能源,对我国国民经济的发展起着极其重要的作用。但煤炭的开采和利用也给国民经济和人民生活带来许多负面影响,其中最突出的就是土地塌陷和燃煤污染,后者包括大量的烟尘、CO、CO₂、SO_x、NO_x和灰渣等的排放。

煤通过加氢和加氢裂解反应可以脱除绝大部分杂原子,转化成外观类似石油的煤液体,这一工艺被称作煤的加氢液化或直接液化(在本书中简称煤液化)。由煤液体经气相加氢裂解可以得到洁净的、高热值的燃料油,经分离可以得到多种重要的化工产品。因此,煤液化是提高煤炭资源利用率、减轻燃煤污染的有效途径。研究煤液化进而开发先进的、经济上可靠的煤液化工艺对我国国民经济的可持续发展具有重要的战略意义。

本书论述了煤液化基础研究和工艺开发的重要性及煤液化工艺的发展前景,结合作者多年来在煤的溶剂萃取和煤相关模型化合物反应方面的研究成果和国内外有关参考文献,提出煤中可溶有机物大分子结构的可分离及非破坏性分析的设想,系统地论述了煤液化所涉及的各种化学反应并分析了有关反应机理。本书还介绍了煤液体的分析、分离和利用。

本书作者的有关研究工作得到煤炭科学基金(编号:93 加 410101)、煤炭普通高校跨世纪学术带头人培养计划基金、国家自然科学基金(编号:29676045 和 20076051)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号:98029016)和国家重点基础研究专项经费(编号:G1999022101)、日本通商产业省工业技术院阳光计划促进本部新能源研究专项经费的资助及日本东北大学反应化学研究所饭野雅教授、原日本东京大学工学部反应化学科神谷佳男教授(现日本东京大学名誉教授、日本东京理科大学工学部教授)、原日本东京大学先端技术研究中心主任二木锐雄教授(现日本东京大学名誉教授)、原日本东京大学大学院工学系研究科化学生命工学专攻文部二村森副教授(现日本产业技术综合研究所大气圈环境保全部励起化学研究室长)、日本东京大学大学院工学系研究科化学生命工学专攻文部技官小方英辅先

生、日本三井造船株式会社技术本部和技术总括部主管村田逞途博士、太原理工大学校长、博士研究生导师谢克昌教授、华东理工大学资源与环境工程学院副院长、博士研究生导师高晋生教授、大连理工大学化学工程学院博士研究生导师郭树才教授和胡浩权教授、煤炭科学研究总院北京煤化学研究所博士研究生导师戴和武研究员、陈鹏研究员和吴春来研究员、中国科学院山西煤炭化学研究所博士研究生导师周敬来研究员和王洋研究员及中国科学院广州能源研究所所长陈勇研究员的悉心指导和大力支持；本书的出版得到中国科学院科学出版基金和国家自然科学基金委员会优秀研究成果专著出版基金的联合资助。作者谨表示由衷的感谢。

中国科学院科学出版基金委员会聘请的评审专家对本书初稿的内容提出诸多宝贵的意见和建议；科学出版社杨淑兰编审和刘俊来编辑等为本书的出版付出了辛勤的劳动；博士研究生伍林、冀亚飞、刘振学、袁新华和王晓华，硕士研究生沈凯、李红旗、翟富民、周仕禄、熊玉春、许忻、陆瑾、顾晓华和倪中海，本科生葛瑞琴和蔡成伟等参与了本书作者的有关研究工作；日本产业技术综合研究所博士后研究员李春启博士为本书的撰写及时提供了所需的文献资料。作者谨表示深切的谢意。

本书依据的基础知识主要是有机化学、物理化学、有机地球化学和煤化学。如果本书的内容能对有关专业的学生和研究者有所裨益，作者将感到十分荣幸！

作 者

2001年10月

目 录

1 煤液化——温和高效的煤转化工艺	(1)
1.1 煤的基本性质	(1)
1.2 煤液化的基本原理	(1)
1.3 液化用煤种的选择	(5)
1.4 煤液化工艺与其他煤转化工艺的对比	(8)
1.5 煤液化工艺的发展状况和前景	(9)
1.5.1 煤液化工艺的发展状况	(9)
1.5.2 煤液化工艺的发展前景	(11)
参考文献	(12)
2 煤的组成结构和煤相关模型化合物	(14)
2.1 煤的溶胀	(14)
2.1.1 煤的溶胀行为	(14)
2.1.2 溶胀对煤的反应性的影响	(19)
2.2 煤的溶剂萃取	(19)
2.2.1 煤的可溶性与溶剂、煤中碳含量和煤岩组成的关系	(20)
2.2.2 溶煤过程中的溶胀、渗透和扩散作用	(24)
2.2.3 CS_2 与 NMP 的相互作用	(25)
2.2.4 预处理和添加剂对煤可溶性的影响	(28)
2.3 煤的组成分析	(33)
2.4 煤的结构表征	(37)
2.5 煤中可溶有机质大分子的可分离和非破坏性分析的设想	(39)
2.6 研究煤相关模型化合物反应的必要性	(39)
参考文献	(40)
3 涉及煤及其相关模型化合物反应的基本数据	(44)
3.1 涉及煤及其相关模型化合物热解反应的基本键能数据	(44)
3.2 芳环的超离域能	(48)
3.3 芳甲基游离基的共振能和共振稳定能	(51)
3.4 供氢化合物供氢能力的表征	(52)
参考文献	(53)

4 煤及其相关模型化合物的热解和氢解反应	(55)
4.1 煤的热溶解和热解反应.....	(55)
4.1.1 煤的热溶解和热解反应机理.....	(55)
4.1.2 煤的性质和反应条件对煤热解反应性的影响.....	(56)
4.1.3 煤的快速加氢热解.....	(58)
4.2 芳环的热缩合和热解反应.....	(59)
4.2.1 芳环的热缩合反应.....	(59)
4.2.2 芳环的热解反应.....	(60)
4.3 α,ω -二芳基烷烃的热解和氢解反应.....	(63)
4.3.1 二芳基甲烷的热解和氢解反应.....	(63)
4.3.2 二(1-萘)甲烷及其加氢产物的热解和氢解反应.....	(67)
4.3.3 1,2-二芳基乙烷的热解和氢解反应.....	(73)
4.3.4 1,3-二芳基丙烷的热解和氢解反应.....	(80)
4.3.5 1,4-二苯丁烷的热解和氢解反应.....	(84)
4.3.6 4-(1-萘甲基)联苯的热解和氢解反应.....	(84)
4.4 含杂原子桥键的芳香族化合物的热解反应.....	(85)
4.4.1 含O原子桥键的芳香族化合物的热解反应.....	(85)
4.4.2 含S原子桥键的芳香族化合物的热解反应.....	(89)
4.4.3 含N原子桥键的芳香族化合物的热解反应.....	(89)
参考文献.....	(90)
5 煤及其相关模型化合物的催化加氢和加氢裂解反应	(94)
5.1 溶剂的作用.....	(94)
5.2 催化剂存在下的氢转移反应.....	(100)
5.2.1 金属的催化作用.....	(101)
5.2.2 金属氧化物的催化作用.....	(104)
5.2.3 金属硫化物的催化作用.....	(105)
5.2.4 酸性催化剂的催化作用.....	(118)
5.2.5 炭黑的催化作用.....	(119)
5.3 催化条件下反应物的分子结构与反应性的关系.....	(119)
5.3.1 含苯环的模型化合物的反应性.....	(119)
5.3.2 含萘环的模型化合物的反应性.....	(126)
参考文献.....	(135)
6 煤液体的分离、分析与利用	(138)
6.1 煤液体的分离和分析.....	(138)

6.2 煤液体作为燃料的利用	(143)
6.3 煤液体的非燃料利用	(145)
参考文献.....	(150)
缩写词索引.....	(152)

1 煤液化——温和高效的煤转化工艺

1.1 煤的基本性质

常压下蒸馏原油,可以得到气态烃、石脑油、煤油和柴油等馏分,即通过蒸馏这一物理的方法可以从原油中分离出大量的轻质组分。然而,采用常压蒸馏的方法从煤中分离轻质组分十分困难。其原因是煤与原油的物理性质和化学组成大相径庭。

众所周知,与原油不同,煤是固体。随变质程度不同煤的性质有所不同乃至差别很大,从煤中可用物理方法分离出的像气态烃、石脑油、煤油和柴油等的轻质组分含量很少。煤中的轻质组分基本上被吸附在煤颗粒的微孔中,通过普通蒸馏的方法难以被分离出来。

与原油相比,煤中含有较多的无机矿物质及硫、氧和氮等杂原子,煤中有机质的C/H原子比也比原油大得多。尽管煤本身组成不均一,但难挥发、绝大部分有机质分子量较大且富含芳环是煤具有的基本性质。

1.2 煤液化的基本原理

顾名思义,煤液化应该是将煤由固态转化为液态的过程。然而,实际上煤液化涉及一系列复杂的化学反应。

尽管人们尚不了解煤中有机质大分子的确切结构,但可以将煤中有机质大分子的结构分为两大部分予以描述,即含有芳环和脂环的结构单元部分及连接结构单元的桥键部分,其中桥键包括直接连接两个芳环的共价键 $\text{Ar}-\text{Ar}'$ (Ar和 Ar' 表示两个不同的芳环)和芳环之间含有的 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 等的共价键^[1, 2]。图1-1至图1-3分别是Given^[3]、Wiser^[1]和Shinn^[2]提出的煤的分子结构的模型。Given提出的模型(图1-1)代表煤中较稳定的结构,表示难以液化的煤种;在Wiser提出的模型(图1-2)中可以看到如 $\text{Ar}-\text{Ar}'$ 、 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 、 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 、 $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 、 $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 、 $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}'$ 和 $\text{Ar}-\text{S}-\text{Ar}'$ 等典型桥键;而Shinn则指出,煤中含有镶嵌在大分子网络中的小分子(见图1-3)。最近,Takanohashi等基于对美国Upper Freeport(UF)煤的吡啶不溶物(PI)的元素分析结果和诸如平均分子量、芳香度、芳环缩合度和芳环取代度等结构参数,提出如图1-4所示的该PI的结构模型^[4],根据该结构模型, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 和

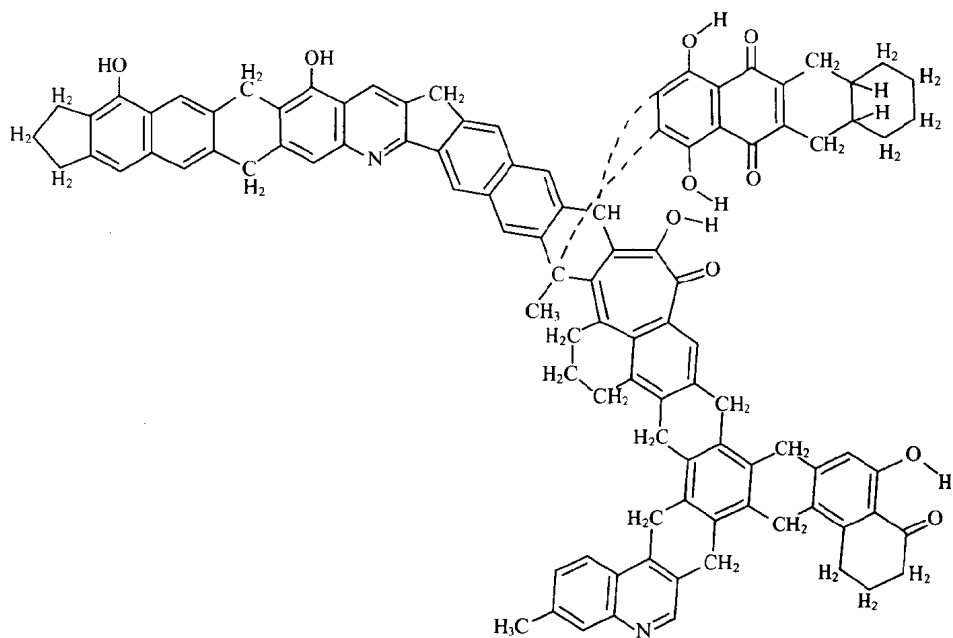


图 1-1 Given 提出的煤的分子结构模型

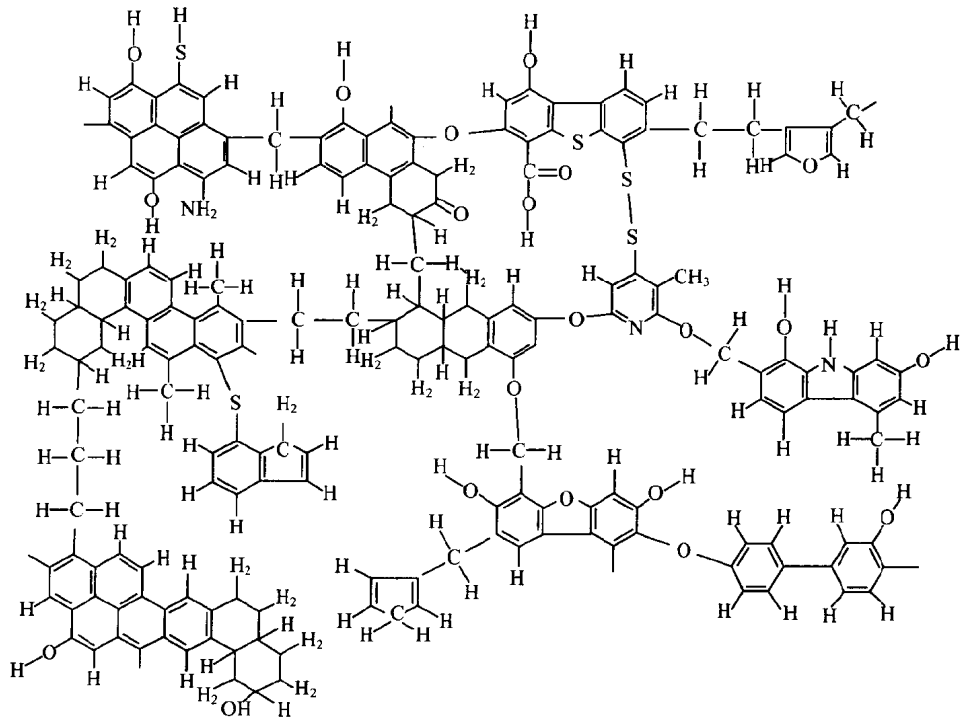


图 1-2 Wiser 提出的煤的分子结构模型

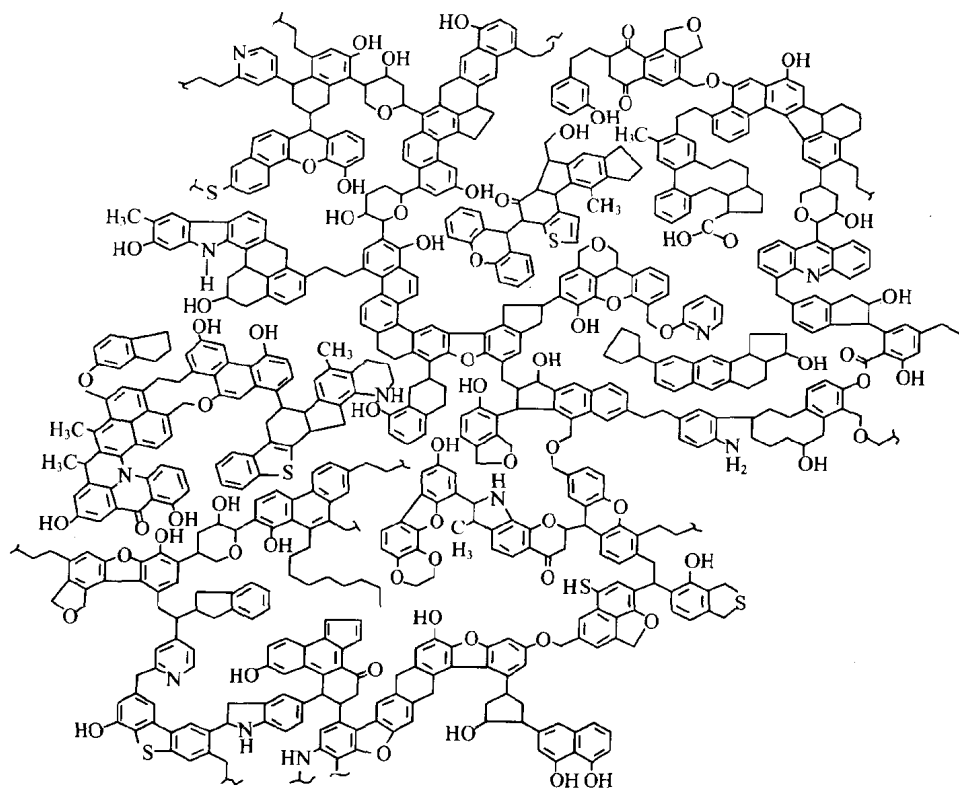


图 1-3 Shinn 提出的煤的分子结构模型

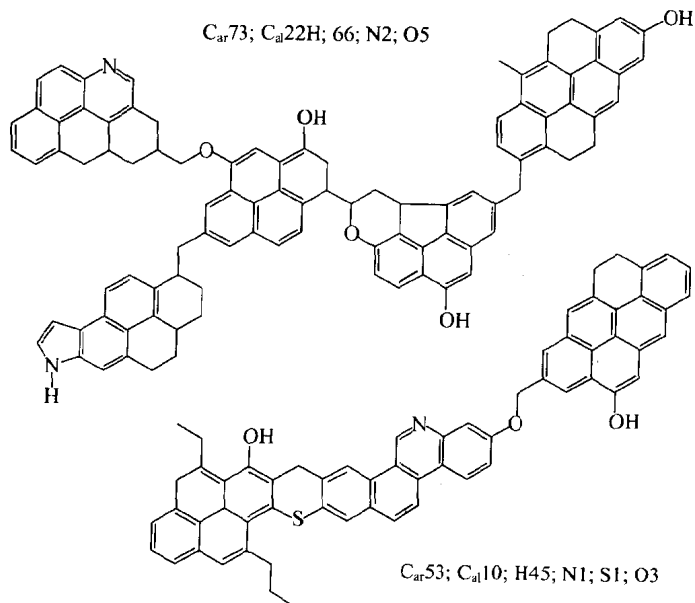
 $C_{ar}73; C_{al}22H; 66; N_2; O_5$

 $C_{ar}53; C_{al}10; H45; N1; S1; O3$

图 1-4 Takanohashi 提出的 UF 煤中 PI 的分子结构模型

$\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 是连接结构单元的桥键。

构成芳环骨骼的共价键相当强,因此芳环的热稳定性很大,而许多连接煤中结构单元的桥键的离解能较小,受热易于断裂。

广义的煤液化包括煤的直接液化和间接液化,甚至包括煤的干馏。本书讨论的煤液化不包括间接液化和干馏。

煤的直接液化也称加氢液化,一般是在高压氢气和催化剂存在下加热至 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 使煤粉在溶剂中发生热解、加氢和加氢裂解反应,继而通过气相催化加氢裂解等处理过程,使煤中有机质大分子转化为可作为液体燃料的小分子。在这些反应过程中,连接煤中有机质大分子结构单元的较弱的桥键首先断裂,生成游离基,所生成的游离基从溶剂和被催化剂活化的分子氢中获取氢使自身稳定。在催化剂的作用下,含芳环部分发生加氢反应,生成脂环或氢化芳环;同时,存在于桥键和芳环侧链上的部分 S 和 O 原子以 H_2S 和 H_2O 的形式被脱除,而脱除存在芳环内的 S、O 和 N 原子则需通过深度加氢和加氢裂解反应。

图 1-5 给出煤液化工艺的概念图。煤在催化剂和加压氢气的作用下,在可循环的溶剂中发生热反应,生成外观类似石油的煤液体,煤液体经过常压和减压蒸馏

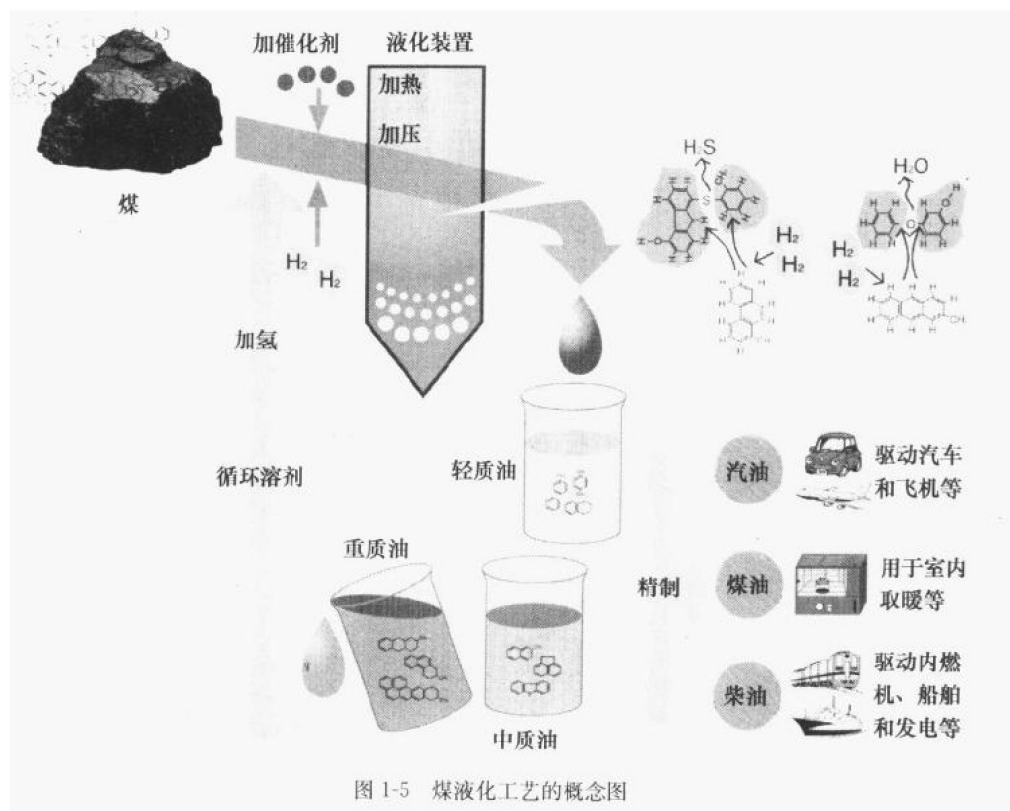


图 1-5 煤液化工艺的概念图

可以得到轻质油、中质油和重质油,这些馏分经过气相催化加氢裂解,可分别精制成作为家用及各种运输工具使用的汽油、煤油和柴油。

1.3 液化用煤种的选择

煤液化的反应性与所用煤种关系很大。由于人们尚无法了解煤中有机质各组确切分子结构,对包括煤液化在内的煤转化的反应性,从煤质角度的评价基本上停留在煤的工业分析、元素分析和煤岩显微组分含量分析的水平上。此外,用核磁共振(NMR)波谱法和傅里叶变换红外(FTIR)光谱法所测定的诸如芳环上碳的原子数(C_a)、芳环上氢的原子数(H_a)、与芳环直接相连的碳原子上的氢的原子数(H_α)、芳环侧链末端甲基上的氢的原子数(H_γ)、芳环侧链其他氢的原子数(H_β)、芳环碳指数(f_a)、单元结构中的芳环数(R_{aus})和芳环缩合度(H_{aus}/C_{aus})等煤结构参数^[5]也是预测煤转化反应性的重要指标。

一般认为,煤岩显微组分中镜质组和壳质组是煤液化的活性组分^[6~8],即煤岩显微组分中镜质组和壳质组的含量越高越容易液化。Cai等^[9]的研究结果表明,对碳含量相近的样品而言,可析出的总挥发分按壳质组>镜质组>惰质组的顺序减少。Neavel研究了干基无灰碳(C(daf))含量从70.2%到90.6%的7种煤在400℃下的液化反应,发现煤转化成苯可溶物和气体产物的量大致上随煤中C(daf)含量的增加而减小;仅反应5 min取出后煤中原来的镜质组组分就几乎可以完全溶于吡啶中,反应约10 min这些组分就可以扩散到四氢萘(THN)中^[10]。

凌开成和邹纲明^[11]研究了3种兖州烟煤与石油渣油的共处理,他们的结论是:煤中H/C比与这3种煤的转化率有良好的相关性,H/C比越高,转化率越大;煤中有机显微组分中的镜质组和稳定组含量越高,转化率也越大。邹纲明等^[12]还考察了平朔煤显微组分与低温煤焦油及石油渣油的共处理,根据实验结果认为煤中镜质组和稳定组是煤油共处理反应的活性组分,丝质组很难转化。

贵传名等^[13]分别考察了在380℃和420℃下由供氢化合物9,10-二氢菲(DHP)和9,10-二氢蒽(DHA)向C(daf)含量为78%~91%的16种煤的氢转移反应,结果表明:随着煤中C(daf)含量的增加,由DHP和DHA向煤转移的氢呈减少的趋势;高温有利于氢转移反应的进行;在380℃下DHA向煤转移的氢较多,而在420℃下由DHP向煤的氢转移更容易进行。

煤炭科学研究总院北京煤化学研究所近20年来对我国十几个省和自治区的气煤、长焰煤和褐煤的液化特性进行了试验,筛选出14种液化特性优良的煤种,这些煤种的分析数据和试验结果列于表1-1^[14]。其中10种煤的镜质组含量超过90%,油收率基本介于59%和71%之间。值得注意的是,抚顺煤的镜质组含量仅

为 63.55%，但油收率却高达 69.04%。这可能与该煤中惰质组易液化的特殊结构有关。

表 1-1 用于直接液化的中国 14 种优选煤种的分析数据和液化试验结果

煤种	煤岩组分含量/%			$R_{\max}^0$	液化试验试验结果/(% (相对于干基无灰煤))				
	镜质组	壳质组	惰质组		转化率	油收率	水产率	气产率	氢耗量
沈北	92.91	5.32	1.77	0.296	95.07	65.98	17.70	16.36	6.75
海拉尔	94.65	0.68	4.66	0.380	96.75	64.08	14.67	16.63	5.31
元宝山	97.85	0.18	1.97	0.470	93.62	63.62	14.93	16.29	5.95
胜利	97.70	0.90	1.40	0.244	97.02	62.34	20.00	17.87	5.72
先锋	97.71	1.46	14.50	0.235	97.91	62.68	18.83	17.43	6.21
兖州	84.02	1.48	14.50	0.614	92.71	66.14	9.58	17.74	4.49
滕州	83.08	3.94	12.98	0.626	94.60	62.50	10.82	17.30	5.41
龙口	90.97	2.72	6.31	0.486	93.38	65.88	15.99	15.63	5.40
柠条塔	74.23	1.43	24.34	0.534	89.63	58.99	12.73	16.22	5.62
梅河口	96.96	2.36	0.67	0.455	95.25	67.07	14.61	16.98	5.95
阜新	95.02	2.83	2.15	0.487	95.00	61.68	14.55	14.87	5.58
抚顺	63.55	7.03	29.42	0.460	95.05	69.04	10.13	14.27	4.48
依兰	96.74	1.79	1.47	0.495	93.76	67.60	11.33	16.90	5.90
天祝	91.99	5.18	2.83	0.567	96.67	71.33	11.57	14.59	6.47

津久井和桥本^[16]最近报道了日本用于日处理 0.01 t 和 0.1 t 原煤的小型装置试验的中国、日本、印度尼西亚、澳大利亚、加拿大和美国共 20 余种原煤的工业分析和元素分析数据。这些煤中的挥发分以中国依兰煤最高，达 52.6%，美国 Black Butte 煤最低，为 34.7%；H/C 比以日本太平洋煤最高，达 1.060，神木上弯煤最低，为 0.732（见表 1-2）。由这些煤液化所得的成品油收率介于 45% 和 62% 之间。尽管神木上弯煤的 H/C 比较低，但却表现出良好的液化特性，可能与其有机质中镜质组含量较高有关^[14]。

煤中官能团对煤液化也起着重要作用。Grigoriev 和 Grigorieva 的研究结果^[16]表明，煤中或煤衍生物中的官能团及某些成分在促进煤液化反应方面的重要性按酯>苯并呋喃>内酯>含硫成分>萜烯>二苯并呋喃>脂环酮的顺序减小，其中在含氧官能团中酯对煤液化起着重要作用。Grigorieva 等^[17]认为酯所起的作用并非破坏 C—O 键，而是通过减少中间体芳环的数目增加液体产物的收率。另外，含氧官能团也可能与催化剂作用形成活性中心^[16]。煤中固有的和在煤液化过程中产生的酚类化合物被认为影响煤的降解和反应性^[18]、煤液体提质为燃料油的工艺^[19]及煤液体的稳定性^[20]。Pauls 等^[21]认为，由于易与煤液体中的诸多化合物

发生反应生成大分子,大多数酚类化合物对煤液化起着负面作用。

表 1-2 用于小型装置液化试验的煤的性质

煤种	产地	V_{daf} /%	FC_{daf} /%	A_d /%	元素分析/%, daf					O/C	H/C
					C	H	N	S	O		
依兰	中国	52.6	38.2	9.2	78.0	5.7	1.57	0.39	14.33	0.138	0.871
神木上弯	中国	36.1	55.6	7.3	81.2	5.0	1.02	0.14	12.65	0.117	0.732
天祝	中国	43.8	48.2	8.0	79.5	6.0	1.92	1.25	11.40	0.108	0.898
海州	中国	35.6	56.6	7.8	80.1	5.1	1.29	0.67	12.86	0.120	0.785
老虎台	中国	39.2	53.8	7.0	81.2	5.6	1.27	0.49	11.44	0.106	0.821
太平洋	日本	46.6	37.5	15.9	77.5	6.9	1.10	0.30	14.20	0.137	1.060
幌内	日本	49.3	43.8	6.9	80.5	6.6	1.30	0.20	11.40	0.106	0.976
池岛	日本	40.3	50.5	9.2	83.0	5.9	1.93	1.00	8.73	0.079	0.843
Kideco Pasir	印度尼西亚	45.5	51.4	3.1	74.0	5.7	1.30	0.40	18.60	0.189	0.917
Adaro	印度尼西亚	48.5	50.3	1.2	73.0	5.1	1.14	0.13	20.63	0.212	0.825
Tanito Harum	印度尼西亚	43.7	47.5	4.5	76.8	5.6	1.60	0.22	15.90	0.155	0.868
Kaltim Prima	印度尼西亚	43.9	54.3	1.8	80.2	5.7	1.80	0.42	11.91	0.111	0.842
Wandoan	澳大利亚	47.1	44.8	8.1	76.9	6.0	0.98	0.28	15.84	0.154	0.929
Ebenezer	澳大利亚	41.1	48.9	10.0	78.2	5.9	1.54	0.59	13.77	0.132	0.898
Battle River	加拿大	38.6	51.1	10.3	72.9	5.3	1.56	0.61	19.68	0.203	0.866
Egg Lake	加拿大	36.9	48.6	14.5	71.8	5.1	1.40	0.41	21.34	0.223	0.843
Drumheller	加拿大	38.1	52.6	9.3	74.0	5.3	1.68	0.59	18.43	0.187	0.853
Obed Marsh	加拿大	36.0	50.6	13.4	75.8	5.6	1.70	0.43	16.47	0.163	0.880
Wabaman	加拿大	38.5	47.4	14.1	72.8	5.2	1.56	0.43	20.01	0.206	0.850
River King	美国	40.9	48.1	11.0	78.6	5.8	1.10	3.59	10.91	0.104	0.878
Black Thunder	美国	44.0	49.6	6.4	74.8	5.2	0.93	0.51	18.56	0.186	0.828
Coal Creek	美国	42.5	49.4	8.2	74.8	5.7	1.24	0.51	18.25	0.183	0.907
Black Butte	美国	34.7	54.7	10.6	77.7	5.0	1.55	0.46	15.60	0.151	0.766
Spring Creek	美国	42.7	52.6	4.7	75.9	5.4	0.94	0.37	17.80	0.176	0.847
Burning Star	美国	39.3	50.6	10.1	78.3	5.5	1.57	3.50	10.80	0.103	0.836
Murdock	美国	41.7	50.6	7.7	80.0	6.0	1.60	2.40	10.00	0.094	0.893
Fidelity	美国	38.5	50.5	11.0	78.3	5.6	1.60	3.50	10.70	0.102	0.851
Skyline	美国	49.4	41.4	9.2	80.8	5.5	1.42	0.25	12.07	0.112	0.804

人们在液化用煤种的选择方面做了不懈的工作,但迄今尚未建立煤的组成和物理性质等与液化特性的良好的对应关系,根本原因在于煤的不均一性和煤结构的复杂性。选择液化煤种的大致原则是 H/C 比较高、挥发分较高、镜质组和壳质组含量较高、无机矿物质含量较低。

1.4 煤液化工艺与其他煤转化工艺的对比

迄今为止所开发的煤转化工艺基本属热转化工艺,包括煤的燃烧、气化、高温干馏、低温干馏和液化。表 1-3 比较了在处理同量煤的情况下这些煤转化工艺所需的设备投资、对所需煤种的局限性、操作条件、转化过程的污染程度和产品情况。

表 1-3 几种典型的煤转化工艺的比较

	燃烧	气化	高温干馏	低温干馏	液化
设备投资	小	较大	较大	较小	大
煤种局限性	小	较小	较大	较小	大
反应温度/℃	750~1100	800~1400	900~1200	550~650	400~450
反应压力	常压或中压	常压或中压	常压	常压	高压
污染程度	严重	较轻	较严重	较严重	轻
产品	热能、电能	煤气	焦炭、煤气、焦油	半焦、焦油	液体燃料、化学品

燃烧是最简单的煤转化工艺,具有设备投资小和可用煤种范围大的优点,但燃烧过程中排放的 CO 、 CO_2 、 SO_x 、 NO_x 和烟尘等造成严重的环境污染,且煤的直接燃烧热效率很低。通过燃前(主要是煤的洗选)、燃中(如用石灰石脱硫)和燃后(主要是烟气净化)处理可以减少 SO_x 、 NO_x 和烟尘的排放量,但相对于低附加值的的热能和电能而言,处理成本较高,且通常对 CO 和 CO_2 的排放无能为力。

煤的气化即煤在高温下与气化剂(空气、纯 O_2 、 H_2O 或 H_2) 反应使煤中有机质转化为 CO 、 CH_4 和 H_2 的过程。煤的气化工艺一般比燃烧复杂,设备投资较大,对所用煤种也有一定的限制,一般要求使用不粘煤。产生的 CO 、 CH_4 和 H_2 可作为燃料气和合成气。但作为燃料气利用,面临天然气的强有力的竞争,后者无论在价格方面还是在洁净程度方面都具有明显的优势;作为合成气利用其本身的附加值并不高,而用于合成高附加值产品往往需要很长的合成路线。据报道,以开发煤间接液化工艺并成功地实现工业生产而闻名于世的南非 Sasol 公司已决定 3 年内停止用原煤而改用天然气合成液体燃料和化学品^[22]。

高温干馏工艺与钢铁工业有着密切的联系,所得主要产品焦炭是钢铁工业的重要原料,副产物焦油(高温焦油)的产率一般占原料煤的 3%~8%(其中 60% 左右为焦油沥青),是芳香族化合物特别是稠环芳香族化合物的重要乃至主要来源。但随着世界范围内钢铁工业的萎缩和高炉喷煤技术的大规模推广应用,对焦炭的需求量呈下降趋势,副产物焦油的产量只能随着焦炭产量的减少而减少。另外,高

温干馏工艺对环境造成的较严重污染也限制了其进一步的发展。

通过低温干馏可以产生产率高达 30% 的焦油(低温焦油)。但低温焦油中含有较多的苯族烃和酚类,组成一般比高温焦油复杂。葛宜掌的研究结果^[23]表明,在煤的低温热解焦油中仅检测出的酚类产物就多达 60 余种。从组成如此复杂的混合物中分离化学品相当困难。

半焦是低温干馏的主要产品。一般认为通过低温干馏过程中的热解反应可以使煤中的 S 以 H_2S 、 COS 和 CS_2 的形式逸出,从而使半焦作为较洁净的固体燃料利用。但也有研究者指出,热解反应产生的 H_2S 可与半焦中的碱性矿物质作用生成难挥发的硫化物残存于半焦中,使半焦的 S 含量增加^[24]。

如果仅就反应温度而言,煤液化堪称最温和的煤转化工艺。但由于需要使用高压氢气,且工艺分液相加氢裂解和气相加氢裂解,其中液相加氢裂解所用催化剂难以回收利用,加之煤液化工艺对煤种的要求也比较苛刻,使通过煤液化获取燃料油的成本居高不下。

1.5 煤液化工艺的发展状况和前景

1.5.1 煤液化工艺的发展状况

德国是最早开发煤液化工艺的国家,所得液体燃料曾在很大程度上满足了战争的需要。经过不断改进,德国开发了 IGOR 工艺。该工艺被认为是世界上最先进的煤液化工艺,用该工艺生产的燃料油的成本比原来的 IG 工艺降低 20%。

美国在煤液化工艺的开发方面也做了大量的工作,所开发的代表性工艺包括溶剂精炼煤法、氢煤法、供氢溶剂法、两段催化液化法和煤-油共炼法。

日本的煤液化研究与开发已有 70 余年的历史。日本南满铁道株式会社于 1925 年开始进行基于 Bergins 法的煤液化基础研究,10 年后进行了工艺开发单元(process development unit)规模的试验。基于该试验的成果,在中国抚顺煤矿建立了年产 20000 t 液化油的工厂,该工厂一直运行至 1943 年。1938~1943 年,朝鲜人造石油株式会在阿吾地工厂成功地进行了日处理 100 t 煤的煤直接液化厂的连续运转。

第二次世界大战后,因被认为与军事研究有关,日本的煤液化研究被驻日美军强令禁止。1955 年,日本的一些国立研究所和大学重新开始研究煤液化,但其目的不是为了生产液化油,而是通过高压加氢裂解获取化学品。该研究一直持续到 1975 年。

第一次石油危机后的 1974 年,为了确保稳定的能源供应,日本开始实施阳光计划。作为以替代石油为目的的能源开发的一环,日本致力于开发拥有独立知识