

国家自然科学基金青年项目(21506248)资助

江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20130171)资助

中国矿业大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2013QNA16)资助

煤加氢裂解负载型 固体酸催化剂的构建及催化机理

Mei Jiaqing Liejie Fuzaixing

Gutisuan Cuihuaji De Goujian Ji Cuihua Jili

岳晓明 魏贤勇 著



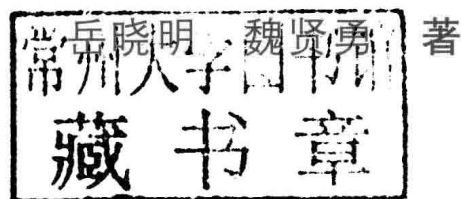
中国矿业大学出版社

国家自然科学基金青年项目(21506248)资助

江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20130171)资助

中国矿业大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2013QNA16)资助

煤加氢裂解负载型固体酸催化剂的 构建及催化机理



著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

煤炭液化是合理利用煤炭、缓解我国石油资源短缺压力的重要出路。加氢裂解反应是煤炭液化过程中最重要的反应之一,而高效催化剂的制备是煤炭液化中的核心技术。本书针对煤高效液化催化剂的催化作用进行研究。主要内容包括:绪论,实验,催化剂的表征和选择,原煤的催化加氢裂解反应,煤的萃取物的催化加氢裂解反应,模型化合物的加氢裂解反应及机理分析,结论及创新点。

本书可作为化学工艺及相关专业的研究人员、生产技术人员、政府管理人员参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

煤加氢裂解负载型固体酸催化剂的构建及催化机理/

岳晓明,魏贤勇著. —徐州:中国矿业大学出版社,

2017.5

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2850 - 5

I. ①煤… II. ①岳… ②魏… III. ①煤—催化②煤—加氢裂化 IV. ①TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 229754 号

书 名 煤加氢裂解负载型固体酸催化剂的构建及催化机理

著 者 岳晓明 魏贤勇

责任编辑 马晓彦

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 8.25 字数 158 千字

版次印次 2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷

定 价 32.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

富煤、贫油、少气是我国能源结构的特点,煤炭是我国的主要能源。石油价格的高居不下给我国石油进口带来了巨大的压力,应充分利用已有的储量丰富的煤炭资源,开发替代石油的技术,多元化降低我国的能源风险。煤炭液化是合理利用煤炭、缓解我国石油资源短缺压力的重要出路。加氢裂解反应是煤炭液化过程中最重要的反应之一,而高效催化剂的制备是煤炭液化中的核心技术。煤液化中的催化剂可以起到提高总转化率、加快反应速度、降低反应温度、改善选择性(产生更多的油品和低馏分)并使液体产物中含硫量和含氮量降低的作用。煤炭液化工艺不断改进的重要路线之一也是围绕着高效催化剂进行的。本书针对煤高效液化催化剂的催化作用进行研究。

全书共分为7章,第1章绪论,包括煤炭液化背景和意义、煤的组成和结构、煤直接液化的研究进展和催化剂的研究进展;第2章实验部分,包括所需要的仪器、原料的准备、催化剂的制备和表征方法、煤催化裂解反应步骤等;第3章是对催化剂表征进行分析并优化反应条件;第4章和第5章是煤的加氢裂解反应,包括原煤和煤的萃取物的催化和非催化反应产物分析、族组分分析和比较;第6章是煤的模型化合物反应及机理分析,包括多环芳烃和含亚甲基桥键及醚桥键的多种模型化合物;第7章结论,总结催化剂对煤及模型化合物的催化加氢裂解的催化效果,由模型化合物的反应推测煤及其萃取物和液化残渣的加氢裂解反应机理,推测芳烃和酚类生成的反应历程。

本书的研究工作及出版得到了国家自然科学基金青年项目(21506248)、江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20130171)、中国矿业大学中央高校基本科研业务费专项资



金项目(2013QNA16)和江苏高校优势学科建设工程等项目的资助。

本书主要是在恩师魏贤勇教授指导完成的博士论文的基础上完善修改而成,在此对魏贤勇教授表示衷心的感谢。另外,对本书所引用资料和文献的作者表示最诚挚的感谢。

由于作者水平和时间有限,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

作 者

2015年7月



目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景和意义	1
1.2 煤的结构及有机组成研究进展	2
1.3 煤直接液化的研究进展	6
1.4 煤直接液化中的催化剂	9
1.5 研究意义及研究内容	12
2 实验	14
2.1 仪器与试剂	14
2.2 原料的选择和处理	15
2.3 催化剂的制备及表征	16
2.4 实验方法及步骤	17
2.5 分析方法	19
3 催化剂的表征和选择	20
3.1 三种固体酸催化剂的表征	20
3.2 三种固体酸催化剂对 DNM 的催化加氢裂解	27
3.3 DNM 的催化加氢裂解反应条件优化	30
3.4 小结	34
4 原煤的催化加氢裂解反应	35
4.1 反应收率	35
4.2 SL 非催化反应和催化反应所得混合物的组成分析	36
4.3 LBC 非催化反应和催化反应所得混合物的组成分析	46
4.4 SFBC 非催化反应和催化反应所得混合物的组成分析	58
4.5 小结	67

5 煤的萃余物的催化加氢裂解反应	68
5.1 反应收率	68
5.2 SER 非催化反应和催化反应所得混合物的组成分析	69
5.3 LER 非催化反应和催化反应所得混合物的组成分析	80
5.4 小结	89
6 模型化合物的加氢裂解反应及机理分析	90
6.1 芳基烷烃的催化加氢裂解反应	91
6.2 多环芳烃的催化加氢反应	100
6.3 二苯醚和苯基苄基醚的催化加氢裂解反应	104
6.4 煤及其萃余物的加氢裂解反应中芳烃和酚类生成机理	106
6.5 小结	108
7 结论及创新点	109
7.1 结论	109
7.2 创新点	111
参考文献	112
附录	124



1 绪 论

1.1 研究背景和意义

中国煤炭资源总面积大约为 60 万 km^2 , 目前可以开采的煤炭储量大约为 7 300 亿 t, 2008 年我国煤炭产量为 27.2 亿 t, 煤炭是我国能源发展非常重要的基础, 也是我国最重要的优势矿产资源。我国煤炭消耗量非常大, 2000 年和 2010 年中国煤炭消耗量分别占有所有不可再生能源(又称一次能源, 如天然气和石油等)总消耗量的 69.4% 和 66.7%。我国经济结构体系的特点决定了在未来几十年时间内我国依然会以煤炭为主要能源, 预测煤炭消耗量将会只增不减。

我国煤炭资源分布虽然很广泛, 但是存在着北部和西部储煤量多、南部和东部储煤量较少的特点, 区域不均; 煤炭资源虽然丰富, 但是煤质优良的煤炭资源少, 多数煤属于中低硫煤, 中高和高硫煤比例也很高, 因此大多数煤在应用前需经过洗、选处理; 煤炭资源储存地质复杂, 存在瓦斯突出、冲击地压、顶板坍塌和突水等地质灾害, 我国煤矿开采存在很多安全隐患, 对开采技术、灾害预测和防治技术等要求较高; 我国通过地下开采的煤炭占总产量的 90% 以上, 煤矿安全隐患较多, 事故频频发生, 矿工伤亡人数让人触目惊心, 煤矿灾害严重影响人们的生活, 给矿区人们心灵造成严重伤害, 对人民安居乐业和社会稳定造成很大威胁; 由于煤炭开采使土地塌陷, 造成我国可用土地面积减少, 并且严重影响塌陷区人们的正常生活, 据统计目前全国由于采煤造成的土地塌陷面积为 100 万~110 万 ha; 煤炭开采过程中, 地下水从地下抽出并排放出去, 地下水受到破坏和污染, 同时也污染了地表水, 造成了水资源的浪费, 也对生态平衡产生了影响; 我国煤炭使用主要是以燃烧和动力发电为主, 燃烧时煤炭利用率很低, 热能利用不足煤本身发热量的 40%, 而且燃烧过程中排放出大量的污染气体, 严重污染大气质量, 同时也降低了人们的生活质量; 我国主要通过火车和汽车运输煤炭, 煤炭资源分布不均衡导致运输距离远, 在运输过程中造成煤粉的散落, 给运输路线及周边造成粉尘污染。以上多方面的分析使我们明白, 煤炭资源虽然丰富, 但是得

来不易,它是以环境污染、能源浪费和生命换来的宝贵资源,将这“乌金”合理高效地利用使其充分发挥作用成为了全世界煤炭研究者追求的目标,也是我国经济持续稳定发展的重要支撑,煤炭清洁、高效、可持续利用也是目前全球关注的热点课题。

煤的直接液化是在有催化剂存在的情况下,并且在一定温度、高压 H_2 的条件下,固态的煤经过一系列的化学反应转化成液态产品的技术。煤液化过程中的主要反应是加氢裂解反应和加氢反应,液态产物是指液化石油、煤油、柴油等液体燃料。煤液化的根本原理是使煤大分子断裂生成有机小分子的过程,必要条件是加氢和裂解。石油的供需矛盾促使我国对煤炭液化技术需求紧迫,而且煤炭液化是一种较为洁净的能源转化方式,在液化过程中可以脱除煤中大部分包括硫在内的有害组分,转化成洁净的、可燃烧利用的液体,并且液体产物经过分离可以提取出具有其他用途的多种有机化学品,使煤炭中各组分得到高效利用。煤液化目前的工艺还达不到温和条件,为了使煤炭液化反应条件降低进而达到节约能源、高效利用的目的,寻找合适的催化剂是关键。本书在煤炭液化机理的基础上,制备新型的煤液化催化剂,旨在提高煤液化效率并且降低液化条件。

1.2 煤的结构及有机组成研究进展

1.2.1 煤的结构研究

煤的结构包括煤的分子结构(化学结构)及孔隙和煤分子堆叠结构(物理结构)。从分子水平上研究煤的结构及组成就如同将煤分子用放大镜放大到可以观测的倍数,从而达到在根本上推测并理解煤转化反应的过程和机理。溶剂萃取、X 射线衍射、核磁共振、扫描电、热解法、氧化法、氢化法等是研究煤结构常用的方法。

在分子水平上探索煤的结构对煤炭的合理利用具有非常重要的理论依据,对煤炭转化机理分析具有重要的指导意义。煤结构极其复杂,而且不同变质程度的煤和不同煤岩组成的煤在结构和组成上有很大不同,将煤中分子结构研究透彻是一项长期而艰巨的工作。近一个世纪以来,研究者围绕煤结构做了大量的研究工作,虽然未达到彻底了解煤结构的目的,但也取得了很大的进展,迄今为止,科学家们通过各种参数对煤的结构进行假设,提出了多种煤的化学结构模型。

Fuchs 模型是煤结构的代表模型之一,该模型建立于 20 世纪 60 年代,



建立在定性的基础上,所描述的煤结构是以缩合芳环为基本结构,周边随机分布着氧官能团,缩合芳环的组合较为任意,芳环数量较多。P. H. Given 模型是三维的空间模型,由数量不多的芳环缩合组成,主要是由萘环缩合而成,以氢化芳环连接大多数的芳环,模型中含有氧、氮等杂原子,羟基和羰基官能团随意分布在芳环上。煤中 90% 以上的有机质为芳环化合物,Fuchs 和 Given 模型很好地表达了煤的这种特征,但是都没有提到煤中有含硫官能团的结构,也没有表达出缩合芳环之间存在着碳原子数大于 2 的桥键以及醚桥键。Wiser 模型克服了上述模型的缺陷,描述了含有不同芳环数的芳环通过芳碳桥键、硫桥键和醚桥键连接而成,侧链官能团除了羟基、羰基还包括羧基和硫醇等,较为全面地描述了年轻烟煤的分子结构,缺点是忽略了煤中存在的小分子化合物。本田模型弥补了 Wiser 模型的缺点,模型中将低分子化合物考虑在煤结构中,但是本田模型中没有含硫含氮等杂原子存在。目前,人们认为最全面的煤结构模型为 Shinn 模型,它是以烟煤为研究对象,从煤液化产物中分析提出的模型,合理地描述了煤中以芳环缩合结构为主,并且包括杂原子化合物以及一些特征官能团,芳环之间有多种桥键连接,通过计算将各元素比例定量,假设出煤大分子为 $C_{661}H_{561}N_{11}O_{74}S_6$, 相对分子质量为 10 023。以上是几种具有代表性的煤的化学结构模型,各自的优缺点比较见表 1-1。

表 1-1 几种煤的化学结构模型优缺点比较

煤的结构模型	模型特点	缺点
Fuchs 模型	以大的缩合芳环为基本结构,含氧官能团分布在缩合芳环周边	无含硫和氮的结构,特征官能团不够全面
Given 模型	三维空间结构,缩合芳环环数不多,存在氮和氧元素	无含硫的结构,不含有醚键和次甲基桥键(2 个碳原子以上)
Wiser 模型	1~5 个缩合芳环的缩合结构,含有羟基、羧基和羰基等官能团,基本单元之间通过芳碳桥键、硫桥键和醚桥键连接而成	忽略了煤结构中小分子化合物的存在
本田模型	除大分子结构以外,模型中包括低分子化合物,具有长的碳碳键连接缩合芳环	忽略了硫和氮的杂原子结构
Shinn 模型	模型描述较为全面,定量到煤分子结构的分子式和分子质量	忽略了煤结构中小分子化合物的存在



煤的化学组成非常复杂,即使是同一种煤的同一显微组分,其化学组成也有所差别,煤的分子结构虽然不是完全相同,但通过元素分析、红外和紫外光谱等分析说明煤的分子组成具有一定的相似性。研究者对煤的化学组成及结构提出了很多假说,过去具有代表性的假说有胶体化学结构、低分子结构和高分子结构等;近现代提出了高分子聚合物的假说,认为煤的分子结构是由一些基本结构单元聚合而成。通过对煤的生成环境、成煤物质和成煤过程的研究以及煤的溶剂抽提结果发现,成煤植物中的主要组成成分纤维素、木质素和蛋白质等均为聚合物;煤经过氧化反应生成苯羧酸说明煤中具有苯环或稠环芳烃结构,且煤热解可发生解聚反应,这些均可以证明煤中具有高分子聚合物。

煤大分子结构中的基本结构单元是由芳环、氢化的芳环和含硫、氮、氧等杂原子的杂环聚合而成,并且含有多种侧链官能团和支链化合物。因为煤中具有各种大小不一的分子,文献中报道的煤相对分子质量从几百到上百万各不相同,对于煤的分子量还没有确切的概念,普遍认为煤分子中有200~400个基本结构单元,分子量的数量级为千。变质程度较高的煤中缩聚的芳环数较多,而侧链官能团和支链数量较少。例如:褐煤中苯、萘等芳环为缩聚结构的主要结构,具有5个左右碳原子数的烷烃侧链;次烟煤等中等煤化程度烟煤中以蒽、菲和芘为主要芳环结构,侧链中平均碳原子数为2;无烟煤中基本结构单元中的芳环数很大,结构趋向于石墨,主要为甲基侧链。

煤结构中具有连接基本单元的多种桥键,桥键断裂所需要的能量要远小于芳环等结构断裂,因此煤炭液化中至关重要的裂解反应主要发生在这些桥键上,研究桥键的类型和含量是煤炭液化机理分析的重要依据。迄今为止,人们发现煤中桥键主要有不同碳原子数的亚甲基键、醚键和含硫元素的硫醚键等,桥键两侧可能连接芳环或缩合芳环等,还有部分芳环之间的连接键。煤中这些桥键的分布并不均匀,低煤化程度的煤中桥键主要以次甲基键、醚键和硫醚键以及次甲基醚键等为主;中等煤化程度煤中桥键主要是次甲基键和醚键,桥键数量较少;无烟煤中芳环之间的连接键比例较大,桥键数量比中等煤化程度煤中数量多。煤中除了含有通过桥键连接基本结构单元组成的聚合分子以外,还含有一些低分子化合物。对煤进行溶剂抽提,在抽提物中检测到低分子化合物,因为溶剂抽提只是将可溶物抽提出来并没有发生化学反应,所以可以认为这些低分子有机化合物以固有形态存在于煤中。推测成煤植物中的树脂、萜类、甾类化合物可能是低分子化合物的主要来源。有报道研究推测煤的分子结构类似于网状结构,这些低分子化



合物是镶嵌在网状大分子结构上的;有文献指出低分子化合物可能吸附在煤的孔隙当中,通过某些分子间作用力与煤大分子结构相连。

1.2.2 煤的有机组成研究

通常用工业分析、元素分析和显微结构表征等分析方法,对煤中有机组成有大致认识,用色谱仪器对煤中有机质进行分类分析。1980年,Wheeler对煤进行溶剂抽提,然后对抽提物中的化合物分类并按照类别进行分离。Wei等在超声辐射下,用 CS_2 和NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)混合物对煤进行萃取,再通过3种有机溶剂对萃取物进行分级萃取,将煤的萃取物分为沥青烯重质组分、前沥青烯和沥青烯以及液体油四类。T. Takanohashi等将美国UP煤通过丙酮、吡啶及NMP和 CS_2 混合溶剂萃取得到4种族组分化合物,通过核磁共振对这四种族组分进行分析,建立不同族组分的几种结构模型。Liu等检测灵武煤多级萃取物中的化合物时发现脂肪酸酯、烷烃和芳香族化合物的含量较多,在丙酮萃取物中发现一系列甾类化合物,并分离出多种邻苯二甲酸二酯和脂肪酸。Zhao等研究对比两种不同变质程度煤的 CS_2 萃取物组成,结果发现变质程度低的平朔煤的 CS_2 萃取率明显大于变质程度较高的神府煤,并且通过检测同种煤不同显微组分的 CS_2 萃取物发现镜质组分的萃取率高于惰质组分。

煤转化方面的研究既是为了更加合理地利用煤炭资源,也为更加深入地了解煤结构提供了依据。Shadle等在1982年时检测几种烟煤液化生成的液体油经三氟乙酸氧化后的化合物组成,结果发现液体油氧化产物中脂肪二元酸和三元酸含量最高。Collin研究了Liddell煤经过催化加氢后的产物馏分组分,发现其中的烷烃类化合物包括直链烷烃、支链烷烃和环烷烃,芳烃类化合物芳环数为1~4,并且检测到含氮的杂环吡啶类化合物、酚类和醚类化合物。内野洋之等将煤液化油在180~240℃和240~340℃分馏为煤油馏分和柴油馏分,通过液相色谱仪技术检测到柴油馏分中包括烷烃、苯同系物、萘同系物、茚同系物、芳环数为3的芳烃和极性较大的化合物,而煤油馏分中的族组分包括链烃、十氢萘、苯同系物、茚和萘的加氢衍生物、萘和茚。Artanto研究不同种煤作为反应物经过热处理所得液体产物的结构分析,结果发现几种褐煤的热解产物和残渣的组成大体一致,推测主要由于成煤物质即木质素和纤维素类似,而后续对烟煤、次烟煤进行实验发现烟煤中的烷烃碳原子数比次烟煤少,芳烃的侧链脂肪酸或酯含量比次烟煤中增多,他认为部分链烃来源于煤中长链羧酸和长链酯类。

煤中有机组分的真正价值远远大于其在煤中作为煤组分的价值,这些

有机化合物通过各种化学键交联结合形成有机大分子,而且有机化合物和组合方式千变万化,异常复杂,这给煤中有机物的提质利用带来了困难,但煤组分的多样性同时又说明煤的宝贵之处,假设能将煤中有机化合物进行分离提纯或按一定路径转化,能够获得很多化学品的中间体或反应物,再进行下一步反应合成高分子、农药、药物、试剂等,将会满足人类对化工产品各方面的需要。

如果能在分子水平上研究煤的结构和组成,全面了解煤结构成为研究煤的高效利用的关键,在此基础上合理对煤分子进行裁剪和分离,将会达到煤各部分组成合理利用的最终目的。如上所述,很多专家、学者在煤的化学结构上花了很多精力,但至今对煤的结构和分子组成仍未有确定的结论,这是受煤结构的复杂性以及化学反应体系的复杂性的制约,煤转化影响因素很多,包括煤中化合物之间的反应、化合物与溶剂之间的作用、煤中化合物与气体(如 H_2 、 O_2 等)之间的作用,以及煤中的有机物与矿物质等无机物之间的作用,用如此复杂的体系分析煤的结构及有机物反应机理异常复杂。通过大量的研究发现煤中芳环含量较多,还含有较多脂肪族化合物,芳烃的反应成为煤转化研究的焦点,而煤中有机质的得到大都通过加氢裂解、加氢和解聚等反应破坏化学键来完成,为了从分子水平上揭示煤中有机质反应的机理,也为了优化反应工艺,更好地了解煤转化时各种反应条件的影响,从 20 世纪 70 年代开始,很多国内外研究者使用一些纯化学品作为煤中某些结构的模型化合物,分析模型化合物的反应性及反应条件的影响,分析这些模型化合物的机理,进而推测煤中某些结构的反应机理。常用的模型化合物有萘、蒽、菲等结构简单的芳烃,含有烷基取代基的烷基芳烃,以及含有一些官能团的芳基醚、芳基硫醚等化合物。

1.3 煤直接液化的研究进展

1.3.1 国内外煤直接液化研究概况

1913 年德国化学家 Bergius 首次发现在高温和高压氢气气氛中,煤可以部分转化为液态油状物。由于世界范围内石油供需不平衡,工业和科技发展对石油的需求非常紧急,Bergius 的这一发现让人们将目光转移到煤炭液化制备液态油的研究领域。世界上第一个煤炭液化工业化生产的工厂是德国 1927 年建设的 Leuna 液化油厂。因为二战期间德国在军事上对燃料油的需求,使其全力推动液化油的生产和工艺技术的提高,1931~1943 年



德国共建造了 12 座煤炭直接液化厂,反应压力从 20~70 MPa 不等,反应温度在 460~480 °C 范围内,生产能力从最初的 10 万 t/a 增加到 423 万 t/a,最高产油率大约为 59%。日本在二战期间,使用德国的液化工艺,强行在我国辽宁省抚顺市建造大约 100 t/d 的液化厂来提供战争用油。德国和日本建造的煤炭直接液化装置反应条件非常苛刻,成本也非常高,并没有以高效、洁净利用煤炭为目的,而是为了战争掠夺的野心,因此在二战结束以后,德国煤炭直接液化厂就陆续停产。

美国在 1949 年建立了煤炭直接液化的中试装置研究液化技术及工艺,接着建立了 2 个工业化煤炭液化厂,液化油经过分离得到苯、甲苯、苯酚等化学产品。而后英国、美国、苏联等国也相继研究煤炭液化技术,开发液化工艺,先是实验室小试研究基础反应机理,再到中试过渡,最后发展为工业化的投产。1975 年,美国能源部开发了溶剂提选精煤技术、供氢溶剂促进煤液化工艺。20 世纪 90 年代,日本用烟煤作反应物进行煤炭直接液化,建设了生产能力为 150 t/d 的液化设备。德国在 20 世纪 90 年代提出高压设备里将液化反应与液化产物提取加工互相配合的多功能液化装置,分离后的柴油满足标准。美国开发出悬浮床和固定床反应器相串联的液化装置,并制备开发了一种高效的凝胶状的铁系催化剂。还有很多国家也在积极研发液化工艺,煤炭液化技术战使世界各国摩拳擦掌。

我国在 1950 年以后,中国科学院大连石油所投入到煤炭液化的研究中,随着科技和经济的迅速发展,我国逐步开展了煤炭液化领域的研究。1978 年起,在国家科学委员会和煤炭部的支持下,煤炭科学研究总院北京煤化学研究所的提案通过了公关项目“六五”和“七五”计划,在 20 年间,通过培养煤炭液化的专家和与国际煤炭液化组织的合作,努力开发直接液化的技术,并研究液化过程中最优工艺,取得了很大的成果,煤炭液化产率达到 50% 以上,并且开发出针对煤炭直接液化的高效加氢液化催化剂。1997~2000 年,煤炭科学研究总院与美国、德国等合作进行煤炭直接液化放大实验,完成了神华煤、先锋煤和依兰煤的工艺放大实验。

1.3.2 煤直接液化工艺发展概况

作为一种主要含有 C、H、O 三种元素的燃料,煤除了燃烧外,各国科学家都希望通过一定的方式将其转化为高品位的化学品,其中将煤直接液化为液化油是很重要的一个研究方面,其反应温度要比其他转化方式相对温和。关于煤的直接液化工艺的开发,最早出现在德国,早在二战时期,德国的科学家 Bergius 就开发了 IG 工艺,该工艺生产的液体油曾在很大程度上

满足了德国战争的需要。经过不断的改进和提高,之后又开发出了IGOR工艺,这种工艺使生产液体燃料油的成本较之前降低了20%,同时德国还开发出了Pott-Broche工艺。目前,很多煤直接液化的工艺还是基于此两项技术演变开发而来。IGOR⁺工艺就是在原来IG工艺基础上开发出来的,比较适合烟煤的液化,可以使烟煤的转化率达到90%以上,同时可以使产物中的硫元素和氮元素的含量低于 10^{-5} 数量级,但是其液化工艺要求较为苛刻。

美国匹兹堡密德威煤矿公司根据德国的Pott-Broche工艺加以改进,开发出一种新的溶剂精炼煤法(SRC)。通常将生产固体燃料的方法称为SCR-I,将生产液体燃料的方法称为SRC-II。两种方法工作机理相似,区别在于前一种氢化程度浅,产品为大约60%的固体燃料、少量液体燃料和气态烃,煤的转化率能达到90%~95%,同时能除去60%左右的有机硫和全部的无机硫等;后一种氢化程度深,产品多为液体产品,煤的转化率能达到95%左右,油产率在40%左右,同时产物中不含灰、含硫量低,是相对质量较好的液体产品,同时热值也较高,其中的轻质油还可以作为汽油替代品使用。美国的Exxon公司开发的煤的液化工艺称为EDS,是一种加氢液化工艺,其液化油的产率不是很高(36%~46%),但是其反应温度温和,不加入任何催化剂,可以对使用的溶剂进行催化预加氢然后再循环使用,这样大大提高了溶剂的供氢能力。如果把蒸馏塔塔底物重新送回反应器使其重新液化,可以改善液化油的产率,但是会在反应器中发生沉积。因此,提高此种方法的液化油的产率还是需要进一步研究的问题。

1963年,在美国政府的支持下,美国的研究所HRI(Hydrocarbon Research Inc.)又开发出了一种新的工艺称为氢煤法,也称为H-Coal法,是由用于重油提质加工的H-Oil工艺开发而来。H-Coal工艺一般在压力20 MPa、温度425~455℃下,利用以氧化铝为载体的镍或者钴系催化剂,采用沸腾床催化反应器。H-Coal工艺根据不同的煤种所得到的液化油的产率也会发生很大的变化,煤的转化率也会有很大的不同。伊利诺斯6号煤的转化率能达到89.3%,怀俄明次烟煤转化率能达到81.4%,转化率最高的为澳大利亚褐煤,转化率能达到92.9%。由于此项工艺利用的反应器为沸腾床催化反应器,物料能够较充分地混合,因此可以较好地控制和监测反应温度及产品性质。在美国能源部的资助下,HRI公司在H-Coal基础上,开发出了催化两段液化工艺,简称CTSL工艺。该工艺结合了众多煤液化工艺的的优点,利用高活性载体,采用两段串联结构,使煤的转化率和液体油的产率得到了提高,同时也使反应条件变得相对温和,操作温度和压力都有



降低。在日本,煤液化工艺的研究也开始得很早。早在 20 世纪 30 年代,日本南满铁道株式会社就开始了此项研究。日本更是在 1980 年建立了专门的开发机构,此后在日本政府的允许与支持下有很多家公司开始研究煤炭的直接液化,最后集中各家工艺的特点形成了 NEDOL 工艺,此工艺液化对象主要为烟煤和次烟煤,生产工艺为:操作温度为 $430\sim 465\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为 $17\sim 19\text{ MPa}$,停留时间为 1 h ,采用的催化剂一般为可弃硫铁矿。

目前,煤的直接液化技术多国科学工作者还在研究与实验中,每种工艺都有其自身的优点和不足,如何发扬其优点、改善其不足,仍然是各国科学家们需要研究和开发的重要课题。

1.4 煤直接液化中的催化剂

煤直接液化中加入适合的催化剂,能够提高反应速率、降低反应温度和压力,节约能源消耗、降低工艺条件对设备的要求,从而降低成本投入。合适的催化剂可以脱除煤中部分的杂原子达到清洁能源的目的,如果催化剂能提高煤在液化过程中的选择性,使煤定向断裂转化,就可以从煤液化产物中获得高附加值的化学品。催化剂对煤的高效利用和直接液化投入成本起着关键性的作用,所以高效煤液化催化剂的选择和制备方法是煤炭液化中的核心技术,也是研究者们关注的热点问题。常用在煤炭直接液化中的催化剂主要有金属催化剂、金属硫化物及氧化物催化剂和酸性催化剂。

1.4.1 金属及其硫化物催化剂

过渡金属有未成对电子或者有空杂化轨道,容易吸附氢分子并与其之间形成化学键,使被吸附分子的电子结构发生改变,促使氢自由基的生成,从而提高反应加氢裂解的活性,如 Fe、Co、Mo、Ti 和 Ni 等是煤液化中常用的催化剂。Nishijima 发现 Y 形沸石负载 Ni 和 W 制备的催化剂对二苯甲烷的加氢裂解具有较好的催化效果。另外有很多关于金属负载在担体上达到催化目的的研究,Liaw 等将 Co-Mo 和 Ni-Mo 负载在 Al_2O_3 中制备成催化剂,催化煤液化油加氢反应,结果发现这两种催化剂均有脱硫、氮和氧元素的作用。雷智平等将 Ni-Mo 负载在 Al_2O_3 、MCM-48 和膨润土上制备新型催化剂,发现不同催化剂对胜利液化中油的脱硫和脱氮率差别很大。

虽然 Ni、Mo 等过渡金属催化剂比 Fe 催化效果好,但是过渡金属价格很高,增大了煤液化的成本,金属硫化物作为煤直接液化的主要催化剂,具

有成本低、制备简单等特点,受到很多研究者的关注和研究,尤其是 Fe-S 催化剂。Yokoyama 等发现 Fe 的硫化物对煤液化的催化活性大于 Fe,并且随着 S 添加量的增加催化活性逐渐增加。Kotanigawa 提出在煤液化反应中硫化铁催化剂被氧化生成硫酸盐的假设,硫酸盐能使氢分子具有活性进而起到加氢效果。Wei 等分别考察了 Ni、Fe、FeS 和 Pd/C 的催化加氢活性,发现 Fe、Ni 和 Pd/C 这三种金属催化剂是通过双原子氢转移来进行催化加氢,而 FeS 通过与氢气反应生成氢自由基而发生加氢裂解反应,属于单原子氢转移,FeS 催化活性大于 Fe,并且对连接芳烃的亚甲基桥键断裂有一定的选择性。Hu 等研究发现制备的高分散性的 Fe_2S_3 可以明显提高煤直接液化的收率。王之彩用 FeS 和 S 同时投料对神华煤进行加氢液化,结果表明其催化效果比只用 FeS 作催化剂的催化效果好。

1.4.2 金属氧化物催化剂

作为石油化工常用的催化剂,金属氧化物种类很多,最常用的金属氧化物包括 NiO 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 WO_3 等,这些金属氧化物负载到 Al_2O_3 中并经过预硫化制备成为加氢反应催化剂。Fe 价格相对较低,故 Fe_2O_3 是最常用的催化剂。

Tanabe 在反应温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,用 Fe_2O_3 作催化剂,对日本赤平烟煤进行催化加氢反应,结果发现添加一定量的 SO_4^{2-} 能够增加反应收率,产物中检测到煤加氢裂解所生成的树脂及沥青烯,并且发现产物中含有较多极性化合物。Ogata 等将 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{OCHCH}_3)_2$ 煅烧制备成含有 Fe_2O_3 组分的铁矿石,并将其作为催化剂用于菲的加氢和褐煤的液化反应中,结果发现煅烧后的氧化铁催化剂具有较高的催化性能。Matsushashi 用煤结构的模型化合物二苯醚做反应物进行加氢裂解反应,发现 Fe_2O_3 分别和 ZnO 、 MgO 和 ZrO 制备的复合金属氧化物的催化活性大于单一金属氧化物的催化活性,他推测加氢能力的大小是判断醚键断裂催化活性的依据。

1.4.3 酸性催化剂

酸性催化剂可以分为能够给出质子的布朗斯特酸(Bronsted acid)和能够接受电子的路易斯酸(Lewis acid)。酸性催化剂与其他种类催化剂相比,在相对温和(温度和氢气压力相对较低)的反应条件下仍具有较高活性,因此酸性催化剂具有很好的发展前景,得到众多研究者的关注。

研究者发现金属卤化物属于路易斯酸,如 ZnCl_2 和 AlCl_3 ,能够对煤的液化起到催化作用。Salim 等用 ZnCl_2 和 AlCl_3 作为催化剂,进行萘、甲基萘