

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

科 学 出 版 社

2 0 0 2

## 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>

**中国科学院印刷厂** 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—2 500 字数:183 000

**定价:26.00 元**

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

# 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、CO<sub>2</sub>、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>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计,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谄博士、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

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| <b>1 煤液化——温和高效的煤转化工艺</b> .....        | (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) |
| <b>2 煤的组成结构和煤相关模型化合物</b> .....        | (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 $\text{CS}_2$ 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) |
| <b>3 涉及煤及其相关模型化合物反应的基本数据</b> .....    | (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) |

|  |       |
|--|-------|
| <b>4 煤及其相关模型化合物的热解和氢解反应</b> ·····        | (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 $\alpha, \omega$ -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)  |
| <b>5 煤及其相关模型化合物的催化加氢和加氢裂解反应</b> ·····    | (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) |
| <b>6 煤液体的分离、分析与利用</b> ·····              | (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 $\text{Ar}-\text{Ar}'$ ( $\text{Ar}$ 和 $\text{Ar}'$ 表示两个不同的芳环)和芳环之间含有的一 $\text{CH}_2$ —、— $\text{O}$ —和一 $\text{S}$ —等的共价键<sup>[1, 2]</sup>。图1-1至图1-3分别是Given<sup>[3]</sup>、Wiser<sup>[1]</sup>和Shinn<sup>[2]</sup>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<sup>[4]</sup>,根据该结构模型, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}'$ 和



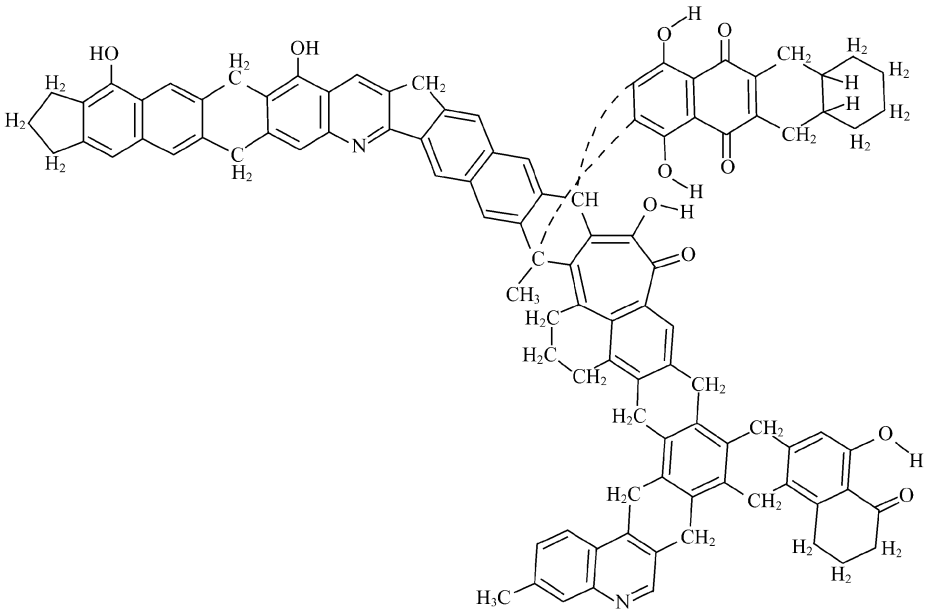


图 1-1 Given 提出的煤的分子结构模型

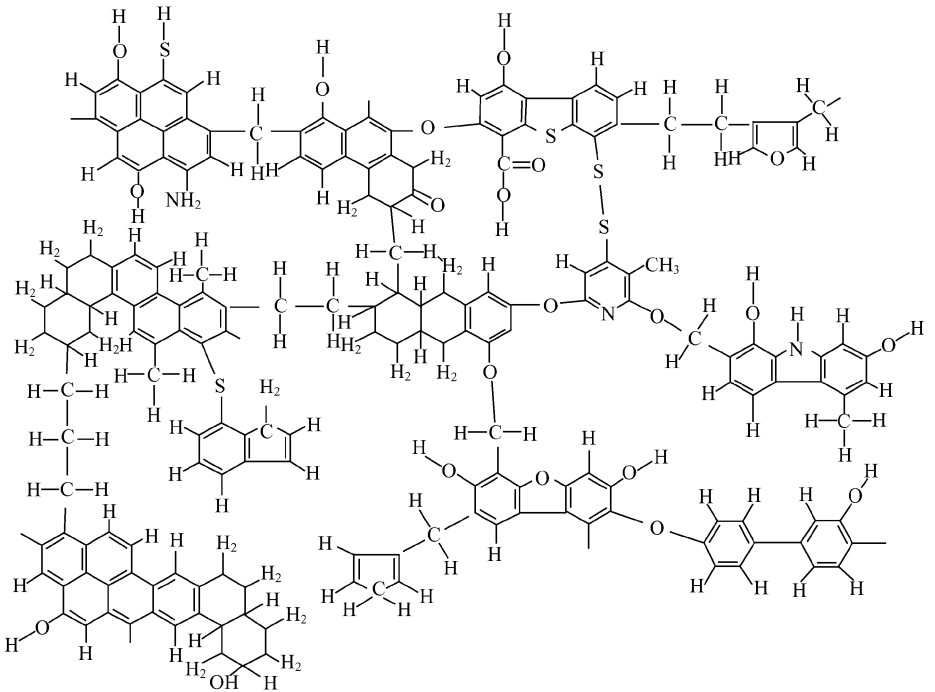


图 1-2 Wisser 提出的煤的分子结构模型

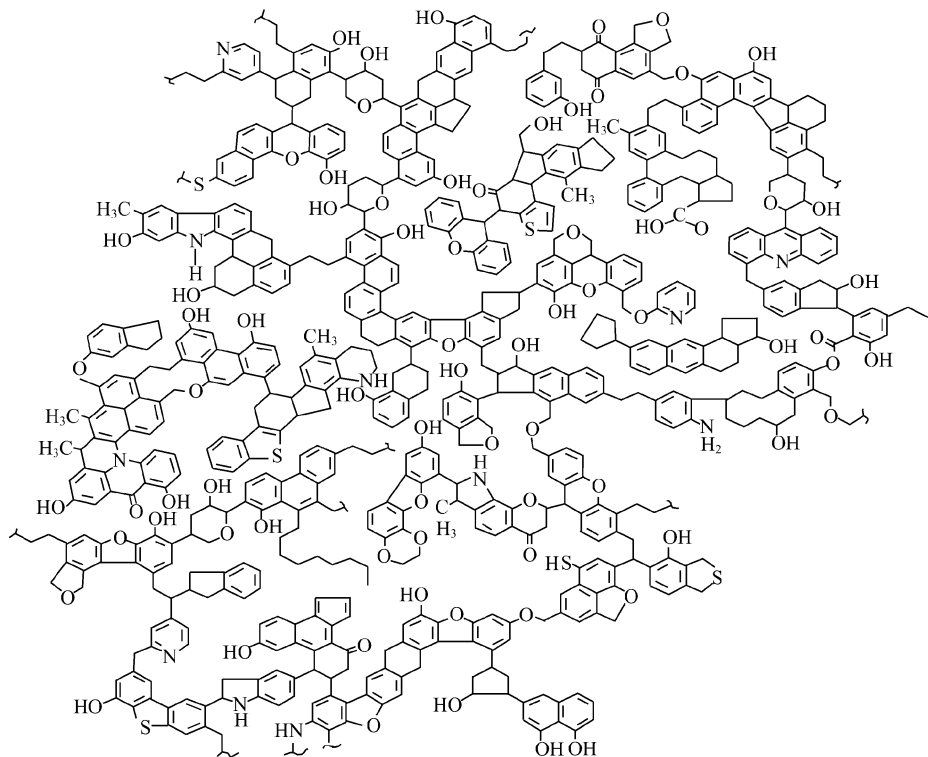
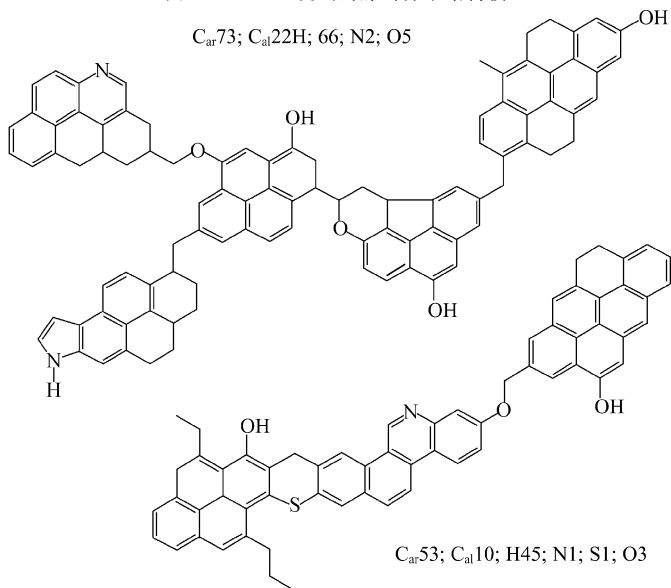


图 1-3 Shinn 提出的煤的分子结构模型

$$C_{ar}73; C_{al}22H; 66; N2; O5$$


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

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  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  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

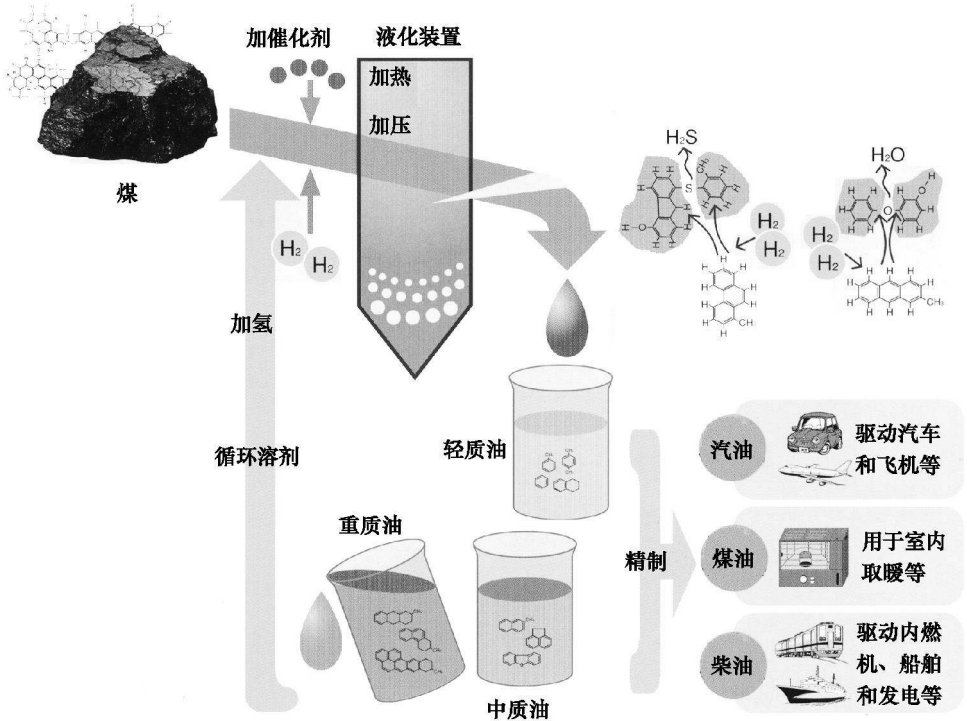


图 1-5 煤液化工艺的概念图

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分的明确的分子结构,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( $H_\alpha$ )、芳环侧链末端甲基上的氢的原子数( $H_\gamma$ )、芳环侧链其他氢的原子数( $H_\beta$ )、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<sup>[5]</sup>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<sup>[6~8]</sup>,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<sup>[9]</sup>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<sup>[10]</sup>。

凌开成和邹纲明<sup>[11]</sup>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<sup>[12]</sup>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<sup>[13]</sup>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<sup>[14]</sup>。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 |
| 拧条塔 | 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<sup>[15]</sup>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<sup>[14]</sup>。

煤中官能团对煤液化也起着重要作用。Grigoriev 和 Grigorieva 的研究结果<sup>[16]</sup>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>萘烯>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<sup>[17]</sup>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<sup>[16]</sup>。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<sup>[18]</sup>、煤液体提质为燃料油的工艺<sup>[19]</sup>及煤液体的稳定性<sup>[20]</sup>。Pauls 等<sup>[21]</sup>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    | $V_{daf}$<br>/% | $FC_{daf}$<br>/% | $A_d$<br>/% | 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  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  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  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  和烟尘的排放量,但相对于低附加值的热能和电能而言,处理成本较高,且通常对  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的排放无能为力。

煤的气化即煤在高温下与气化剂(空气、纯  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{H}_2$ )反应使煤中有机质转化为  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  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  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  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<sup>[22]</sup>。

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<sup>[23]</sup>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<sup>[24]</sup>。

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



产权的煤液化技术。其中在烟煤液化方面,日本分别开发了溶解反应、溶剂萃取和直接加氢三种方法。溶解反应法和溶剂萃取法都发展到日处理 1 t 原煤的规模,用直接加氢法进行了日处理 2.4 t 原煤的试验。这三种方法的试验完成后,日本为了将试验扩大至示范规模于 1983 年将三种方法合为一体,构成日本独特的煤液化工艺。

图 1-6 所示的就是被称为 NEDOL(new energy development organization liquefaction)法的充分发挥上述三种方法特长的集成工艺框图。NEDOL 法主要吸纳了溶解反应法的重质溶剂利用技术、溶剂萃取法的溶剂加氢技术和直接加氢法的高性能催化剂技术。由此所形成的 NEDOL 法具有以下特征:

- (1) 适应该方法的煤种范围较广,从次烟煤到煤化程度较低的烟煤均可用 NEDOL 法液化;
- (2) 由于使用了微粉铁系催化剂和供氢重质溶剂,在温和条件下可以高收率地得到液化油和轻质油馏分;

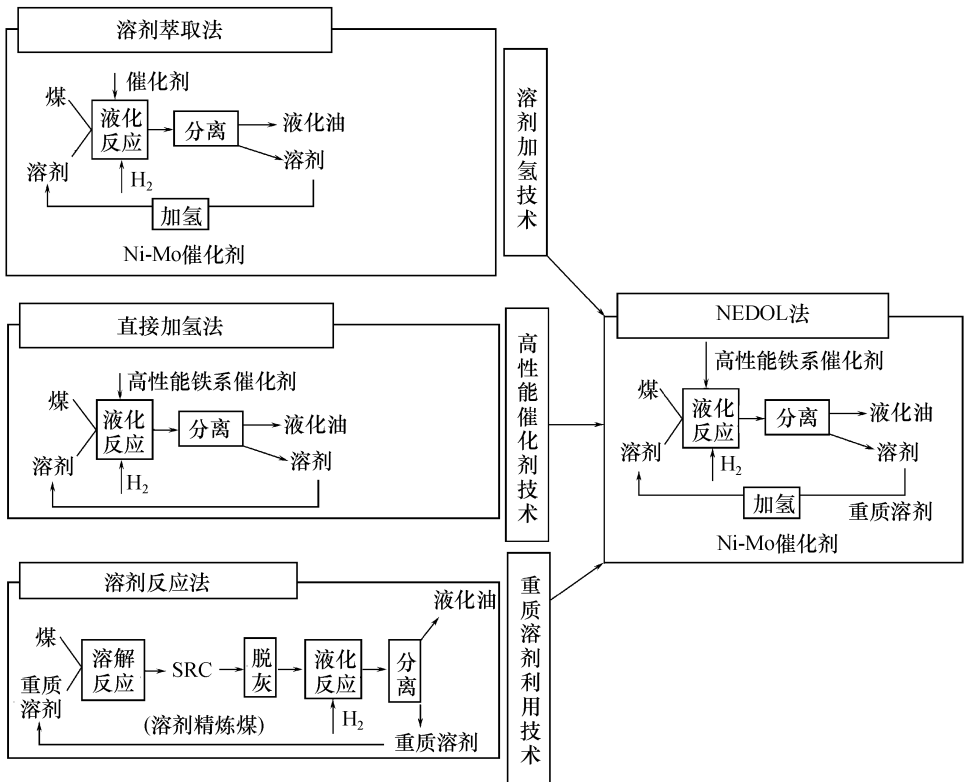


图 1-6 NEDOL 法的集成工艺框图

### (3) 工艺的稳定性 and 可靠性较高。

日本近 20 年在煤液化工艺开发方面投入资金达 2000 亿日元。作为解决能源问题的阳光计划的核心项目之一,日本的煤液化工艺开发分两组实施,即褐煤液化项目组 and 烟煤液化项目组。前者在日本国内(高砂)0.1 t/d 褐煤液化实验的基础上,在澳大利亚建立了 50 t/d 褐煤液化示范装置,并于 1990 年成功地完成了运转研究;后者基于在君津的 1 t/d 烟煤液化实验的结果,1997 年 7 月在鹿岛建成 150 t/d 烟煤液化示范装置。经过近 20 年坚持不懈的努力,日本的煤液化技术已接近世界的先进水平。

使用廉价的黄铁矿作为催化剂是日本煤液化技术的重要特色之一。平野等<sup>[25]</sup>用各种粉碎机粉碎天然黄铁矿,对粉碎后的黄铁矿的催化性能等进行了评价。根据他们研究的结果,为了使所得微粉黄铁矿适用于煤液化示范试验,应在含氧量少的循环溶剂中对天然黄铁矿进行湿式两段粉碎,即先将天然黄铁矿在湿式球磨机中进行粗粉碎,然后在湿式搅拌研磨机中于惰性气氛下进行微粉碎至平均粒径为  $0.7\mu\text{m}$ ,所得微粉黄铁矿浆液是高黏度的拟塑性流体,其催化性能可与合成  $\text{FeS}_2$  相媲美;调节浆液中微粉黄铁矿的浓度为 60%~70%,用大口径管倾斜输送,可以抑制工艺过程中浆液的相分离和在输送管内的残留。

我国煤液化工艺开发的工作主要由煤炭科学研究总院北京煤化学研究所承担。该所与国外合作 10 多年来建立了三套煤液化小型连续试验装置,对我国十几个省、自治区的多种煤进行了液化特性试验研究,优选出 14 种液化特性较好的煤种<sup>[26]</sup>。在前期工作的基础上,拟与德国合作在云南建立 5000 t/d 褐煤液化示范厂<sup>[27]</sup>。另外,中日两国合作采用日本开发的 DEDOL 工艺对黑龙江依兰煤液化的可行性进行了研究,中美两国正在合作采用美国开发的 HTI 工艺研究神华煤液化的可行性<sup>[28]</sup>。

### 1.5.2 煤液化工艺的发展前景<sup>[29]</sup>

尽管国内外在煤液化工艺开发方面已做了大量工作,但仍有许多问题尚待解决。这些问题包括如何使反应条件温和化、操作工艺简易化和产品高附加值化。

先进的煤液化工艺应是在低污染和低消耗(包括物料消耗和能量消耗)的条件下使煤尽可能多地转化为洁净、高热值的液体燃料和高附加值的化工原料。目前国内所开发的煤液化工艺的反应温度大约在  $450^\circ\text{C}$  左右,在该温度下生成气体小分子和聚合物大分子的反应仍很激烈,目的产物的选择性难以提高且维持高温能耗较大,因较多的气体小分子生成而导致氢耗量增加;由于未能解决催化剂的回收问题,不得不使用廉价、低活性的“可弃型”催化剂,而使用该类催化剂时对煤液化的促进效果不大,丢弃时还会造成环境污染;通常以富含芳香族化合物的馏分作

为溶剂,由于该类溶剂在催化剂表面的强烈吸附作用,也降低催化剂的活性。采用高性能(具有高活性、选择性、抗毒和抗积碳性及长使用寿命等)的催化剂和适宜(既具有优良的溶煤能力,又不抑制催化反应,且易回收循环使用)的溶剂,可望在降低反应温度的同时提高目的产物的收率,需要重点解决的是催化剂的回收问题。

利用诸如二硫化碳-*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合溶剂等具有优良的溶煤能力的溶剂对煤进行预处理,去除包括无机矿物质在内的不溶物,以所得精煤为原料进行催化加氢和加氢裂解反应,对反应混合物用同种溶剂萃取,可望有效回收催化剂,解决煤液化工序中的一大难题。解决催化剂的有效回收问题,使煤液化在较低的温度(如 250~350℃)下进行,对实现煤液化工序的简易化也具有重要意义。煤液化工序的简易化还要求对设备的材质、结构、组合和连接方式进行改进。

通过煤液化获取化学品应是煤液化研究和工艺开发的最终发展方向。从获取化学品的角度而言,更有必要从分子水平上了解煤的结构,以设计适宜的反应条件对煤的大分子进行“裁剪”,使所得煤液体组分不致于过分复杂,便于分离精制。由煤液化获取精细化学品还需要一个“缝制”的过程,即以从煤液体分离的芳香族化合物为主要原料,合成诸如农药、医药、涂料、染料和功能高分子材料等产品,这些产品中的许多(诸如功能高分子材料等)已应用于高新技术领域。因此,开发先进的煤液化工序,特别是获取化学品的煤液化工序对发展高新技术也具有重要影响。对“缝制”这一涉及芳香族化合物转化的过程还需做大量的研究工作。

煤液化是涉及煤化学、有机化学、物理化学和化学工程等多学科的系统工程,深入开展煤液化的基础研究不仅对开发先进的煤液化工序具有重要的指导意义,而且可以促进相关学科的发展。

尽快使煤液化产业化以解决我国液体燃料日益短缺的问题是我国许多煤液化研究者的共同心愿,但由于需要高投入,根据我国的国力实施煤液化产业化要谨慎从事,尚需在基础研究和工艺开发方面做深入和细致的研究工作,解决尚存在的各种问题,在条件成熟时争取国际合作进行煤液化工业性试验,在确保煤液化的工艺的低消耗、低污染和高产出的前提下实施产业化工程。

### 参 考 文 献

- [1] Wisner W H. Proceedings of EPRI Conference on "Coal Catalysis", Santa Monica, California, USA, 1973, p 3
- [2] Shinn J H. Fuel, 1984, 63 (9): 1187~1196
- [3] Given P H. Fuel, 1960, 39(2): 147
- [4] Takanohashi T, Nakamura K, Terao Y, Iino M. Energy & Fuels, 2000, 14 (2): 393~399
- [5] 神谷佳男,真田雄三,富田彰. 石炭と重質油その化学と应用,東京:講談社,1979,39~41
- [6] Whitehurst D D, Mitchell T O, Farcasiu M. Coal Liquefaction, New York: Academic Press, 1980

- [7] 郭崇涛. 煤化学, 北京: 化学工业出版社, 1992
- [8] 钟蕴英, 关梦媛, 崔开仁, 王惠中. 煤化学, 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995
- [9] Cai H Y, Megaritis A, Messenbock R, Dix M, Dugwell D R, Kandiyoti R. *Fuel*, 1998, 77(12): 1273~1282
- [10] Neavel R C. *Fuel*, 1976, 55 (7): 237~242
- [11] 凌开成, 邹纲明. 煤炭转化, 1997, 20(2): 62~66
- [12] 邹纲明, 凌开成, 申峻. 煤炭转化, 1997, 20(4): 69~74
- [13] 贵傅名甲, 阪东信雄, 村田聪, 野村正胜. 日本エネルギー学会誌, 1999, 78(8): 680~687
- [14] 朱晓苏. 煤炭科学研究总院博士学位论文, 2000
- [15] 津久井裕, 橋本孝雄. 日本エネルギー学会誌, 1999, 78(10): 827~834
- [16] Grigoriev F N, Grigorieva E N. *Prospects for Coal Science in the 21st Century*, Shanxi Science & Technology Press, 1999, I: 251~254
- [17] Grigorieva E A, Lesnikova E B, Grigorieva E A. *Chemistry of Fossil Fuels*, 1992, 2: 58
- [18] McClennen W H, Meuzelaar H L C, Metcalf G S, Hill G R. *Fuel*, 1983, 62: 1422~1429
- [19] Sullivan R F. *Prepr Pap-Am Chem Soc, Div Fuel Chem*, 1986, 31(4): 280~293
- [20] Renaud M, Chantal P D, Kaliaguine S. *Can J Chem Eng*, 1986, 64(5): 787~791
- [21] Pauls R E, Bambacht M E, Bradley C, Scheppele S E, Cronauer D C. *Energy & Fuels*, 1990, 4: 236~242
- [22] 2000年8月16日中国化工报第5版
- [23] 葛宜掌. 煤炭转化, 1997, 20(1): 20~26
- [24] Cypres R, Furfari S. *Fuel*, 1982, 61(5): 453~459
- [25] 平野勝巳, 鈴木喜夫, 三宅義輝, 高津淑人, 上田成, 小林正俊. 日本エネルギー学会誌, 1999, 78(1): 42~52
- [26] 朱晓苏. 煤化工, 1997, (3): 32~39
- [27] 吴立新. 洁净煤技术, 1996, 2(1): 62
- [28] 成玉琪, 俞珠峰. 洁净煤技术, 2000, 2(6): 5~15
- [29] 魏贤勇, 宗志敏, 秦志宏, 刘建周, 李红旗. 煤炭转化, 1998, 21(1): 21~24

## 2 煤的组成结构和煤相关模型化合物

煤的组成结构的研究历来是煤化学研究的核心,尤其对深入揭示煤液化机理至关重要。但由于煤组成结构的复杂性、多样性和非均一性,长期以来人们对煤的认识基本停留在煤阶、煤岩类型与工艺性质的关系上。实际上,在研究煤的组成结构中面临的<sup>最大困难应该是煤的难溶性和难挥发性。随着研究方法的改进和分析测试手段的进步,这些困难正在逐渐被克服。</sup>

煤相关模型化合物一般是指具有煤中有机质结构特征的化合物。深入研究这些化合物的反应有助于推测包括煤液化在内的煤转化反应机理。

### 2.1 煤的溶胀

溶胀是高分子物理中的一个概念,用于描述交联聚合物在溶剂中不溶解而溶胀的现象。某些有机溶剂可以与煤中的有机质发生强烈的相互作用,导致煤中的诸如氢键等非共价键断裂,从而破坏由煤中非共价键形成的交联网络结构,这一过程通常被称为煤的溶胀。

#### 2.1.1 煤的溶胀行为<sup>[1]</sup>

近年来,借鉴高分子物理中溶胀的概念及相应的研究方法,许多煤化学研究者对煤分子间的作用力及煤与溶剂间的相互作用行为进行了广泛的研究<sup>[2~12]</sup>。虽然煤具有交联聚合物特有的可溶胀性,但其溶胀行为却与交联聚合物大相径庭。例如煤的溶胀率远比交联聚合物的小,且溶胀率曲线的正态分布性也不很好<sup>[4,13,14]</sup>。这些现象说明煤分子间的作用力即非共价键具有特殊性。尽管非共价键的键能一般小于  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[15]</sup>,远小于共价键的键能,但煤中有机质的分子量一般较大,分子间非共价键作用的位置较多,这些非共价键作用力的相互叠加是煤难溶的重要原因之一。

氢键是形成煤中有机质分子缔合结构的主要非共价键,也是煤与溶剂之间的主要作用力之一。氢键对煤的溶解和溶胀行为起着重要的作用。煤化程度不同的煤以及经碱或酸处理后煤的溶胀率发生的变化均与煤中氢键的变化有关。

煤分子中可与溶剂形成氢键的活性位置有羟基、吡啶环上的 N、吡咯 N 上的 H、酮和酯中的羰基 O 及芳环共轭体系中富电子的  $\pi$  电子云。当使用四氢呋喃

(THF)、环己酮、吡啶和 NMP 等富电子的氢键受体型溶剂时,煤与溶剂间的氢键最可能发生在煤分子中的羟基与溶剂间,并且煤分子中的羟基以酸的形式出现,相应地,富电子的溶剂以碱的形式出现<sup>[16, 17]</sup>。吡咯 N 上的 H 虽然也可给出质子与氢键受体溶剂形成氢键,但煤中的 N 含量一般很低,所以这类氢键不是主要的。当使用醇类溶剂时,煤-溶剂间的氢键则可能发生于煤的富电子部分,如吡啶环上的 N、双键和芳环平面等。此时,煤则是氢键受体,以碱的形式出现,而醇类溶剂则以酸的形式出现。

由于烟煤中大部分羟基以酚羟基的形式存在,对氟苯酚(PFP)可用作煤分子中含羟基的模型化合物,研究溶剂与煤分子间的氢键强度(以氢键生成热—— $\Delta H_f$ 表示)<sup>[4, 18]</sup>,有关参数如表 2-1 所示。图 2-1 和图 2-2 分别给出环己酮萃余煤和 CS<sub>2</sub>-NMP 混合溶剂萃余煤在苯、甲苯、THF、环己酮和吡啶中溶胀率与 PFP-溶剂间的氢键生成热的关系,其中溶胀率参照文献报道的方法<sup>[13]</sup>测定。表 2-2 给出所用几种煤的工业分析和元素分析数据。沈北、义马、福古、双鸭山和枣庄煤的溶胀率均随 PFP 与溶剂间生成热的增大而增加,表明煤-溶剂间的氢键强度对煤的溶胀行为起重要的作用。煤在苯和甲苯等非极性溶剂中的溶胀率最低是因为煤中羟基与苯等溶剂形成的氢键强度最小,其氢键类型主要是羟基与苯环上  $\pi$  电子云间的 OH $\cdots\pi$  氢键;而羟基与氧原子间的氢键强度有所增强,煤在环己酮和 THF 等含 O 溶剂中的溶胀率也随之增加;羟基与吡啶及 NMP 中 N 上的孤

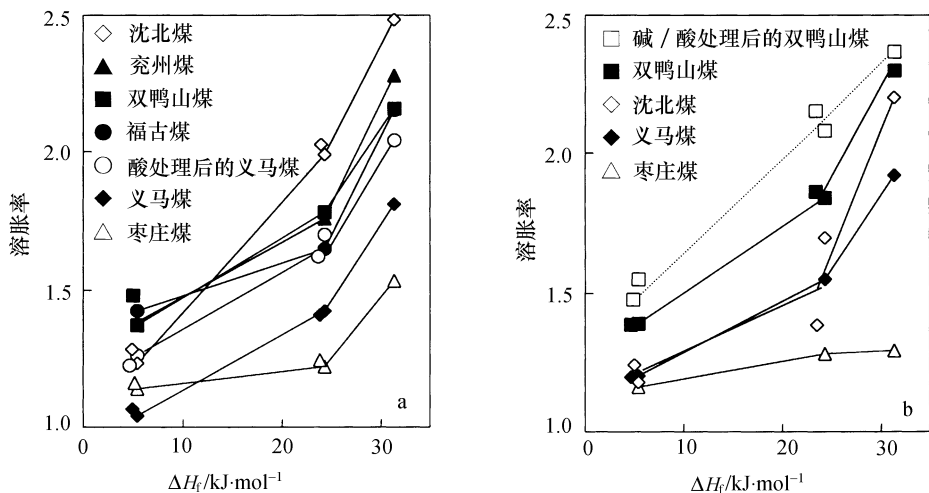


图 2-1 萃余煤在苯、甲苯、THF、环己酮和吡啶中溶胀率与 PFP-溶剂间的氢键生成热的关系

a. 环己酮萃余煤; b. CS<sub>2</sub>-NMP 混合溶剂萃余煤

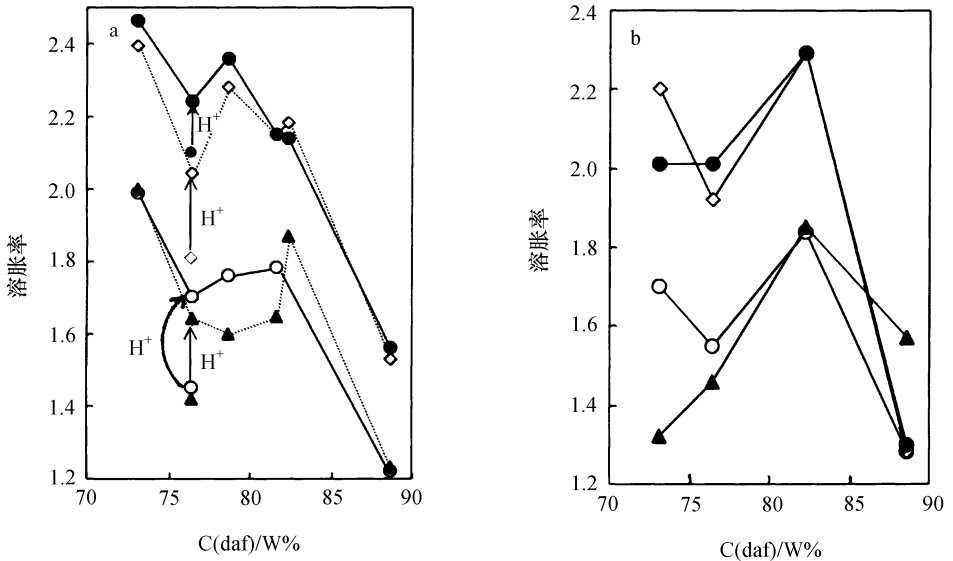


图 2-2 极性溶剂中煤的溶胀率与煤中碳含量的关系

a. 环己酮萃取煤, b. CS<sub>2</sub>-NMP 混合溶剂萃取煤; ▲ 环己烷, ○ THF, ◇ 吡啶, ● NMP

对电子间的氢键强度则最大(OH...N 氢键),导致煤在吡啶中及 NMP 中的溶胀率最大。

如图 2-1 所示,义马褐煤经酸处理及双鸭山烟煤经碱/酸处理均导致在溶剂中溶胀率的增加。在这两个过程中,最可能发生的反应是羧酸盐向羧酸的转化以及弱的醚键的水解,两个反应均使煤中羟基含量增加<sup>[14]</sup>。处理后的煤的溶胀率明显增加再次说明煤中羟基与溶剂间的氢键强度是决定煤的溶胀率的关键因素。需要指出的是,义马褐煤经酸处理后在非极性溶剂中的溶胀率增加主要是由于酸处理消除了煤分子间的离子力而引起的。

表 2-1 几种溶剂的溶解度参数(δ)及其与 PFP 形成氢键的生成热(-ΔH<sub>f</sub>)

| 溶剂  | δ<br>/(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup> | -ΔH <sub>f</sub><br>/kJ·mol <sup>-1</sup> | 溶剂  | δ<br>/(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup> | -ΔH <sub>f</sub><br>/kJ·mol <sup>-1</sup> | 溶剂              | δ<br>/(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup> | -ΔH <sub>f</sub><br>/kJ·mol <sup>-1</sup> |
|-----|--|---|-----|--|---|-----------------|--|---|
| 环己烷 | 34.3                                       | —   | 苯   | 38.5                                       | 5.14                                      | CS <sub>2</sub> | 41.8                                       | —   |
| 甲苯  | 37.2                                       | 5.31                                      | THN | 39.5                                       | —   | 吡啶              | 44.7                                       | 30.9                                      |
| THF | 38.0                                       | 24.0                                      | 环己酮 | 41.4                                       | 23.7                                      | NMP             | 46.0                                       | —   |

表 2-2 几种煤样的工业分析和元素分析数据

| 煤样名称 | 工业分析/%(W) |       |           | 元素分析/%(W), daf |     |     |      |      |
|------|-----------|-------|-----------|----------------|-----|-----|------|------|
|      | $M_{ad}$  | $A_d$ | $V_{daf}$ | C              | H   | N   | S    | O*   |
| 沈北   | 11.7      | 10.5  | 45.2      | 73.1           | 5.0 | 1.9 | 0.4  | 19.6 |
| 义马   | 1.7       | 20.0  | 43.3      | 76.4           | 5.4 | 1.7 | 0.3  | 16.2 |
| 兖州   | 3.8       | 6.0   | 44.9      | 78.9           | 5.2 | 1.3 | 1.8  | 12.8 |
| 福古   | 8.2       | 2.6   | 35.3      | 81.6           | 4.7 | 1.1 | <0.1 | 12.6 |
| 双鸭山  | 3.4       | 6.5   | 43.2      | 82.3           | 5.7 | 1.0 | 0.2  | 10.8 |
| 枣庄   | 1.4       | 11.8  | 32.5      | 88.5           | 5.6 | 1.4 | 0.6  | 3.9  |

\* 用减差法求算的结果。

此外,从图 2-1 中还可看出各曲线的斜率有所不同,表明溶剂与 PFP 间的氢键生成热对不同煤化程度煤的溶胀率影响程度不同。如煤化程度较高的枣庄煤,其溶胀率与溶剂间的氢键强度不如低阶煤那样敏感,这与煤分子中的极性官能团的含量及形态有关。

煤化程度不同的煤其分子间的作用力的类型和强度不同,在溶剂中溶胀行为也不同。煤在非极性溶剂中的溶胀行为是煤中各种分子间作用力强弱的综合反映,而在极性溶剂中的溶胀行为则是煤与溶剂分子间相互作用的反映。

煤化程度不同的煤在极性溶剂的溶胀率也不同。图 2-2 给出几种煤化程度不同的环己酮萃余煤和  $CS_2$ -NMP 混合溶剂萃余煤在 THF、环己酮、吡啶及 NMP 等极性溶剂中的溶胀率与表征煤化程度的原煤 C(daf)含量的关系。环己酮萃余煤在极性溶剂中的溶胀率有着随 C(daf)含量增加而降低的趋势。对义马煤而言,其环己酮萃余物的溶胀率非常低,但该萃余物经酸处理后溶胀率明显增加,这是因为义马煤中含有大量的腐植酸钙<sup>[19]</sup>,离子间作用力很强,但用酸处理可以去除引起离子间作用力的腐植酸钙。 $CS_2$ -NMP 混合溶剂萃余煤的溶胀率与原煤 C(daf)含量的关系则与环己酮萃余煤的有所不同。虽然总的趋势也是溶胀率随 C(daf)含量的增加而下降,但义马和沈北褐煤的溶胀率却出乎意料地低。这是因为褐煤中存在着丰富的羧基官能团,而 NMP 又有一定的碱性及络合能力<sup>[20]</sup>,使其不仅可以破坏煤分子中的离子力还易于与羧基结合而保留在煤中,使煤中的活性羟基点被 NMP 所包围而难以再与极性溶剂发生作用,所以褐煤的  $CS_2$ -NMP 萃余物在极性溶剂中的溶胀率比预期的要低。NMP 在沈北和义马褐煤中的残留已被红外光谱分析所证实。从图 2-3 的差谱(b-a 和 d-c)中可以明显地观察到羰基的强吸收峰( $\nu_{C=O}$  1660  $cm^{-1}$ )。NMP 本身的羰基吸收峰位于 1690  $cm^{-1}$ ,羰基吸收峰位向低波数方向的位移表明 NMP 与煤分子间存在络合作用。

煤在极性溶剂中的溶胀率随煤阶的增高而降低,表明煤分子与极性溶剂间的



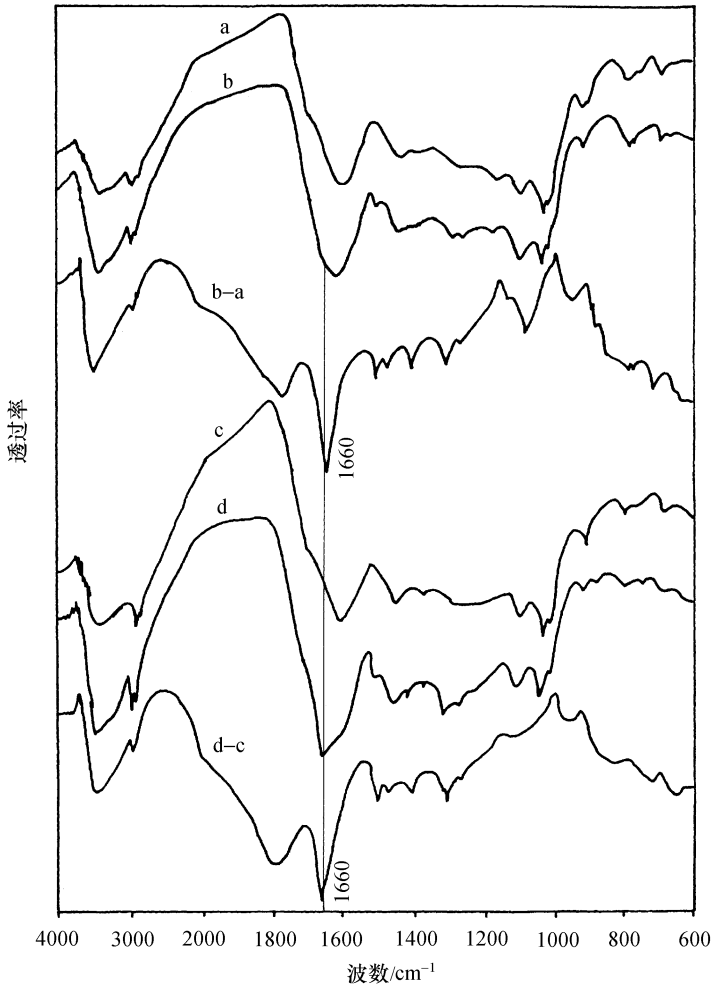


图 2-3 义马和沈北原煤及其 CS<sub>2</sub>-NMP 萃余物的红外光谱图

a. 义马原煤, b. 义马萃余煤, c. 沈北原煤, d. 沈北萃余煤; b-a 和 d-c 表示差谱

作用力也随之而减弱。从所用的溶剂为氢键受体判断,煤与这类极性溶剂间的作用力主要来自于煤分子中的羟基与溶剂间的氢键力。低阶煤含有较多的羟基和羧基官能团,烟煤分子中存在一定数量的酚羟基,这些羟基均可与富电子的氢键受体溶剂形成氢键,同时削弱煤分子间的作用力使煤在溶剂中有较大的溶胀率;随着煤化程度的增加,煤中的 O 含量降低,羟基含量也随之而降低,煤分子中可与极性溶剂形成的活性点减少,因此随着煤化程度的增加煤在氢键受体型极性溶剂中的溶胀率减小。

Ndaji 和 Thomas<sup>[21]</sup> 在考察了溶剂的碱性对煤溶胀动力学的影响后指出,煤的溶胀率和溶胀速度随所用溶剂的碱性的减小而减小,表明煤中能与溶剂发生强烈作用的氢键的数目随所用溶剂的碱性的增加而增加。

### 2.1.2 溶胀对煤的反应性的影响

溶胀被报道可以提高煤中的氢传递效率<sup>[22, 23]</sup>,抑制煤中酚羟基间的脱水缩合反应<sup>[24, 25]</sup>,从而提高热解产生的焦油的产率。Xie 等<sup>[26]</sup>考察了四种不同变质程度煤的溶胀行为和预溶胀对热解反应性的影响。他们用示差扫描量热法分析的结果表明:原煤和溶胀后的煤显示不同的热效应,说明煤的溶胀过程是不可逆的;与原煤相比,煤的结构发生了重排,形成低能量的构型。他们认为这些变化改善了煤的反应性,包括增加了挥发分的收率,减小了官能团的活化能。

白金锋等<sup>[27]</sup>分别在吡啶和 THF 中对扎赉诺尔煤进行了溶胀预处理,考察了处理后的煤的热重、微分热重的变化和加氢液化反应的规律。他们的结果表明,通过溶胀预处理,煤的热解失重量和加氢液化反应性增大,其中用吡啶进行溶胀预处理的效果较明显。

需要指出的是,由于用于对煤进行溶胀预处理的吡啶和 THF 等溶剂较易挥发,且对煤有较好的溶解作用,在考察溶胀预处理煤的热解失重量和加氢液化反应性时应考虑所挥发的溶剂造成的失重及溶剂的溶解作用导致的加氢液化反应性的增加。

## 2.2 煤的溶剂萃取<sup>[28]</sup>

溶剂萃取,尤其是在常温条件下的溶剂萃取是研究煤的化学结构的重要手段。长期以来,人们在煤的常温溶剂萃取方面做了大量的工作,但所筛选的大部分溶剂对煤的萃取率都很低<sup>[29]</sup>,因此仅通过对由此所得萃取物的分析难以说明煤的基本结构。

现代煤化学理论认为,煤是由空间网络构成的骨架结构,一些小分子与骨架发生作用,被“固定”在骨架上,或这些小分子自身相互作用形成的分子镶嵌在网络骨架中。煤分子间相互作用力有较强的离子间力(主要存在于低阶煤中)、电荷转移力(高挥发分煤中)、 $\pi$ - $\pi$ 作用力(高阶煤中)、氢键作用和范德华力等。这些作用力共同作用的结果使煤在大多数有机溶剂中不易溶解<sup>[30]</sup>。

饭野等在研究常温下烟煤的溶剂萃取的过程中发现  $\text{CS}_2$ -NMP 混合溶剂的溶煤效果特别显著,如该混合溶剂对中国枣庄煤的萃取率达 77.9%<sup>[31]</sup>,在添加四氰基乙烯(TCNE)的情况下对 UF 煤的萃取率高达 84.6%<sup>[32]</sup>。利用  $\text{CS}_2$ -NMP 混合

溶剂的优良溶煤特性对煤进行萃取,不仅有助于深入了解煤的化学结构及煤分子间相互作用的本性,而且可望开发煤的温和转化的新工艺。

### 2.2.1 煤的可溶性与溶剂、煤中碳含量和煤岩组成的关系

研究煤及其加氢液化所得混合物的可溶性对于开发温和、高效的煤液化工艺十分重要。首先,溶解的煤可与催化剂和  $H_2$  充分接触,使催化加氢反应能够顺利进行;其次,利用加氢液化所得混合物各组分可溶性的差别,采用分级萃取的方法可以进行族组分分离。

迄今为止,人们已筛选了几十种溶剂,但如表 2-3 所示,仅吡啶、乙二胺和 NMP 等少数几种溶剂的萃取率较高<sup>[29]</sup>。一般来说,含 N 的供电子能力较强的溶剂对煤有较高的萃取率。

表 2-3 室温下高挥发性烟煤(C(daf)80.7%)在各种有机溶剂中的萃取率(%(W), daf)

| 溶剂   | 萃取率 | 溶剂     | 萃取率  | 溶剂     | 萃取率  |
|------|-----|--------|------|--------|------|
| 正己烷  | 0.0 | 甲醇     | 0.1  | THF    | 8.0  |
| 甲酰胺  | 0.0 | 苯      | 0.1  | 二甲醚    | 11.4 |
| 乙腈   | 0.0 | 乙醇     | 0.2  | 吡啶     | 12.5 |
| 硝基甲烷 | 0.0 | 氯仿     | 0.35 | 二甲亚砜   | 12.8 |
| 异丙醇  | 0.0 | 二氧杂环乙烷 | 1.3  | 二甲基甲酰胺 | 15.2 |
| 乙酸   | 0.9 | 丙酮     | 1.7  | 乙二胺    | 22.4 |

萃取率的高低还与煤中 C(daf)含量和煤岩组成有关。Iino 等系统地考察了煤的萃取率与表征煤阶的 C(daf)含量的关系,发现 C(daf)含量约为 87%的煤在  $CS_2$ -NMP 混合溶剂中的萃取率较高(但如图 2-4<sup>[33]</sup>所示,C(daf)含量约为 87%的不同煤种萃取率相差较大);秦志宏等<sup>[34]</sup>对由庞庄煤和童亭煤所得各宏观煤岩组分煤样萃取的结果表明:所研究的两种煤中的各宏观煤岩组分在  $CS_2$ -NMP 混合溶剂中的可溶性顺序为:镜煤>亮煤>暗煤>丝炭;各宏观煤岩组分的可溶性的差别与其中镜质组分含量,尤其是无结构镜质体含量密切相关。

由庞庄煤和童亭煤所得各宏观煤岩组分煤样的工业分析和元素分析结果如表 2-4 所示。两组煤样的镜煤和亮煤的灰分较小,水分、N 和 S 含量均按镜煤>亮煤>暗煤>丝炭的顺序减小。童亭煤按镜煤>亮煤>暗煤>丝炭的顺序 C(daf)含量减小(其中镜煤、亮煤、暗煤和丝炭的 C(daf)含量差别很小),而 O 含量明显增加。与童亭煤相反,庞庄煤中丝炭的 C(daf)含量最高,但一致的是两组煤样中丝炭的 H/C 原子比都很低。

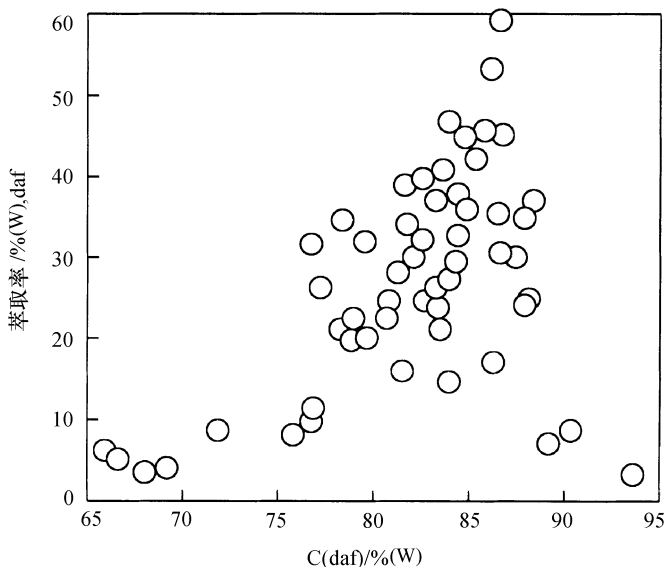
图 2-4 煤在  $\text{CS}_2$ -NMP 混合溶剂中的可溶性与煤中  $\text{C}(\text{daf})$  含量的关系

表 2-4 庞庄和童亭煤中各宏观煤岩组分煤样的工业分析和元素分析

| 煤种  | 煤岩组分 | 工业分析/%(W) |       |           |           | 元素分析/%(W), daf |      |      |            | $S_{1,d}/\%$<br>(W) | H/C  |
|-----|------|-----------|-------|-----------|-----------|----------------|------|------|------------|---------------------|------|
|     |      | $M_{ad}$  | $A_d$ | $V_{daf}$ | $F_{daf}$ | C              | H    | N    | $O_{diff}$ |                     |      |
| 庞庄煤 | 镜煤   | 2.51      | 2.41  | 37.55     | 62.45     | 84.46          | 5.38 | 1.31 | 8.38       | 0.38                | 0.76 |
| 庞庄煤 | 亮煤   | 2.06      | 2.19  | 39.21     | 60.79     | 83.94          | 5.28 | 1.30 | 9.08       | 0.34                | 0.75 |
| 庞庄煤 | 暗煤   | 1.66      | 6.13  | 39.62     | 60.38     | 86.27          | 5.40 | 1.08 | 6.79       | 0.33                | 0.75 |
| 庞庄煤 | 丝炭   | 1.61      | 11.60 | 29.35     | 70.65     | 87.49          | 5.18 | 0.51 | 6.36       | 0.21                | 0.71 |
| 童亭煤 | 镜煤   | 1.00      | 5.66  | 29.03     | 70.97     | 89.27          | 5.50 | 1.59 | 2.87       | 0.66                | 0.73 |
| 童亭煤 | 亮煤   | 0.99      | 7.33  | 31.85     | 68.15     | 88.80          | 5.42 | 1.57 | 3.30       | 0.76                | 0.73 |
| 童亭煤 | 暗煤   | 0.93      | 39.43 | 31.60     | 68.40     | 84.71          | 5.41 | 1.17 | 7.14       | 0.58                | 0.76 |
| 童亭煤 | 丝炭   | 0.66      | 19.48 | 32.12     | 67.88     | 84.69          | 3.44 | 0.60 | 10.74      | 0.29                | 0.48 |

表 2-5 列出两组煤样的显微煤岩组分定量分析结果。庞庄煤和童亭煤的镜煤镜质组中  $\text{C}(\text{daf})$  含量分别达 98.0% 和 95.4%，且均为无结构镜质体；丝炭中惰性组为主要成分，含量分别为 54.34% 和 52.01%，以半丝质体居多。两组煤样的丝炭中仍含镜质组成分，其中结构镜质体占大部分。

表 2-5 庞庄和童亭煤中各宏观煤岩组分煤样的显微煤岩组分分布(%)

| 煤种  | 煤岩<br>组分 | 镜质组       |            |          | 稳定组        |                | 惰质组   |       |       | 矿物质   |
|-----|----------|-----------|------------|----------|------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|     |          | 结构镜<br>质体 | 无结构<br>镜质体 | 半镜<br>质体 | 树脂体<br>和沥青 | 无结构镜质<br>体和孢子体 | 丝质体   | 粗粒体   | 半丝质体  |       |
| 庞庄煤 | 镜煤       | 0         | 98.00      | 0        | 0          | 0.50           | 0     | 0     | 0     | 0.50  |
| 庞庄煤 | 亮煤       | 0         | 67.31      | 14.42    | 4.04       | 0.96           | 1.73  | 10.38 | 0     | 1.15  |
| 庞庄煤 | 暗煤       | 0         | 35.03      | 10.66    | 4.06       | 29.10          | 1.69  | 16.41 | 0.17  | 2.88  |
| 庞庄煤 | 丝炭       | 19.86     | 15.68      | 0.35     | 1.05       | 1.39           | 12.54 | 17.07 | 24.74 | 7.27  |
| 童亭煤 | 镜煤       | 0         | 95.40      | 0        | 0          | 0.10           | 1.50  | 0     | 0     | 3.00  |
| 童亭煤 | 亮煤       | 0         | 84.88      | 8.13     | 0.23       | 0              | 1.13  | 1.35  | 0.23  | 4.06  |
| 童亭煤 | 暗煤       | 17.09     | 28.65      | 9.83     | 0.21       | 0.64           | 0.64  | 0.21  | 1.07  | 41.67 |
| 童亭煤 | 丝炭       | 34.08     | 5.00       | 2.01     | 0          | 0.57           | 8.05  | 18.39 | 25.57 | 5.46  |

两组煤样在 CS<sub>2</sub>-NMP 混合溶剂中的萃取率列于表 2-6 中。由该表中的结果可见,两组煤样的萃取率均以镜煤>亮煤>暗煤>丝炭的顺序减小,其中童亭煤中各宏观煤岩组分煤样的萃取率差别尤为明显。

表 2-6 庞庄和童亭煤中各宏观煤岩组分煤样的萃取率(%(W), daf)

| 煤种  | 宏观煤岩组分 |       |       |       |
|-----|--------|-------|-------|-------|
|     | 镜煤     | 亮煤    | 暗煤    | 丝炭    |
| 庞庄煤 | 44.19  | 38.05 | 33.66 | 29.74 |
| 童亭煤 | 81.39  | 76.25 | 36.46 | 13.39 |

庞庄煤中丝炭的 C(daf)含量约为 87.49%,但其萃取率仅为 29.74%,而童亭煤中镜煤的 C(daf)含量约为 89.27%,其萃取率却高达 81.39%。比较表 2-4 和表 2-5 可见,两组煤样的萃取率与 H/C 原子比有一定的相关性,但童亭煤的暗煤 H/C 原子比(0.76)最高,萃取率却较低(36.46%)。陈莞比较了 6 种煤(H/C 原子比 0.69~0.85)在环己酮和 CS<sub>2</sub>-NMP 混合溶剂中的可溶性,发现 H/C 原子比约 0.76 的枣庄煤萃取率最高<sup>[35]</sup>,这一结果可以解释庞庄煤的镜煤(H/C 原子比 0.76)的高萃取率,但不能说明具有同样 H/C 原子比的童亭煤的暗煤的低萃取率。

Iino 等用 CS<sub>2</sub>-NMP 混合溶剂对两种枣庄煤进行了萃取实验,发现两种煤虽然碳含量接近(86.9%和 87.8%)但萃取率相差较大(65.6%和 77.9%)<sup>[33]</sup>。他们认为两种煤萃取率相异原因是镜质组组分和含量不同所致。

将表 2-4 中所示的各煤样的萃取率对相应的镜质组组分含量作图(图 2-5)可见,两组煤样的萃取率与镜质组组分含量基本呈线性关系。对庞庄煤和童亭煤两组煤样而言,线性相关系数分别为 0.946 和 0.994。进一步地,将两组煤样的萃取

率对镜质组中无结构镜质体含量作图(图 2-6),也可以看出大致的线性关系,且对两组煤样而言,线性相关系数为 0.994,表明庞庄煤的萃取率与无结构镜质体含量的相关性很大。

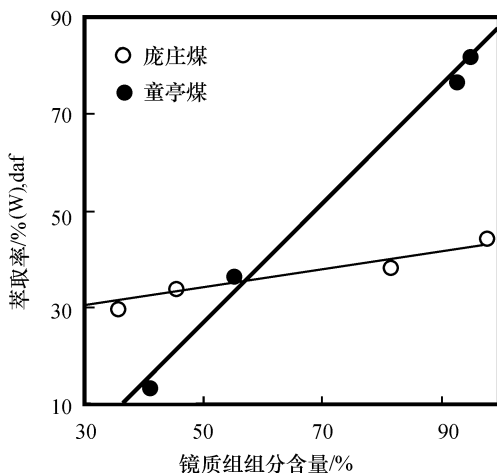


图 2-5 煤样的萃取率与镜质组成分含量的关系

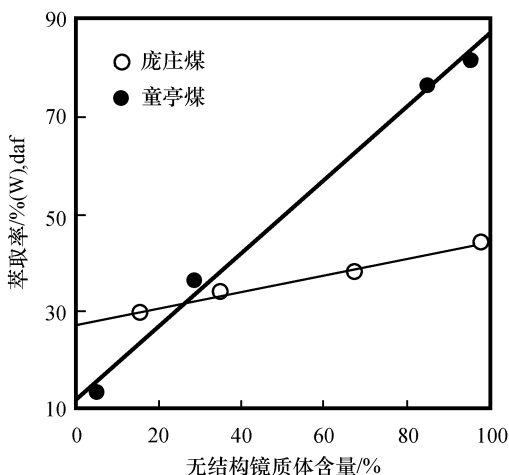


图 2-6 煤样的萃取率与无结构镜质体含量的关系

煤的溶剂萃取涉及非常复杂的物理化学作用。用  $\text{CS}_2$ -NMP 在常温常压下萃取,不会导致煤中共价键的断裂,仅破坏煤中的诸如氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用等分子间