

铁基催化剂对煤炭直接液化的影响

徐雪战^{1,2}, 孟祥瑞¹, 赵光明¹

(1. 安徽理工大学 能源与安全学院, 安徽 淮南 232001;
2. 煤矿安全高效开采省部共建教育部重点实验室, 安徽 淮南 232001)

摘要: 基于煤直接液化铁基催化剂在煤炭直接液化过程中的反应机理及研究现状, 从催化剂粒度大小、反应温度、催化剂类型等方面探讨了黄铁矿铁基催化剂对煤炭直接液化过程的催化影响。对 2007—2012 年中国的原煤产量、火电发电进行了详细分析, 揭示了中国目前的煤炭企业现状。通过煤直接液化项目的影响因素分析阐明了目前在中国大力推广该技术具有较广阔的应用前景。最后从实际应用角度指出了煤直接液化待解决的问题。

关键词: 煤直接液化; 铁基催化剂; 反应机理; 影响因素

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)06-0067-04

Influence of iron-based catalysts on direct coal liquefaction

XU Xuezhao^{1,2}, MENG Xiangrui¹, ZHAO Guangming¹

(1. School of Mining and Safety Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China;
2. Provincial and MOE Joint Established Key Lab of Coal Mine Safety and High Efficient Mining, Huainan 232001, China)

Abstract: Based on the reaction mechanism and research status of iron-based catalysts in direct coal liquefaction process, investigate the influence of pyrite iron-based catalyst on direct coal liquefaction process from the aspects of catalyst size and types, reaction temperature and the like. The analysis of raw coal yield and thermal electric energy production between 2007 and 2012 indicates the domestic coal enterprises status. The influencing factors of direct coal liquefaction decide that it's the best time to spread this technology in China. Point out the unsolved problems from the view of application.

Key words: direct coal liquefaction; iron-based catalyst; reaction mechanism; influencing factor

0 引 言

2012 年中国原煤产量达 36.5 亿 t, 同比增长 3.8%, 连续 6 a 保持增长趋势。但 2012 年国内原油产量仅为 2.05 亿 t, 而原油进口量却高达 2.66 亿 t, 对外依存度高达 56.5%。如何提高煤炭的直接液化转化能力, 成为缓解中国对外原油需求的一个主

要研究方向^[1-3]。

煤炭直接液化是将粉碎为一定粒度的煤粉颗粒与溶剂、催化剂在一定压力(10~30 MPa)、温度(400~480 ℃)条件下, 通过加氢裂化将煤炭转化为分子质量较小的液态油的过程^[4-6]。在反应过程中, 合理的催化剂选取可以加速反应速率、提高煤炭转化率。在已知用于煤炭直接液化的催化剂中,

收稿日期: 2013-08-29 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274008); 霍英东青年教师基金基础性研究课题(121050)

作者简介: 徐雪战(1989—), 男, 河南开封人, 主要从事矿山数字化与洁净煤技术研究。E-mail: resico@126.com。

引用格式: 徐雪战, 孟祥瑞, 赵光明. 铁基催化剂对煤炭直接液化的影响[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 67-70.

铁基催化剂具有原材料易得、催化效果明显、廉价等优点而备受青睐^[7]。本文主要研究了铁基催化剂的组成、性质、最佳反应条件及煤炭直接液化的技术经济情况。

1 铁基催化剂催化反应机理

在煤直接液化过程中,大分子煤粉颗粒在高温、高压下热解生成小分子自由基碎片。若外界不提供 H,则仅有少量自由基碎片能够和自身热解产生的 H 原子进行再分配,生成少量的低分子油或气体,而大部分的自由基碎片则发生缩聚反应生成固体焦炭物。为了抑制缩聚反应的发生,须通过向反应容器中加 H₂ 来提高反应容器中的 H/C 比,促使大量的自由基碎片与 H 结合生成低分子油或气体。在反应过程中,直接通入反应容器中的 H₂ 不能直接与煤裂解的自由基碎片结合生成低分子的油物,必须转化为活性 H 原子。而以 FeS₂ 为主的铁基催化剂,在煤直接液化的反应条件下生成促进 H₂ 转化为活性 H 的活性点物质 Fe_{1-x}S^[8] 生成的 Fe_{1-x}S 能够加速催化反应容器中 H₂ 与煤炭在高温条件下生成的 H₂S 转化为活性的一H 键,进而与更多的自由基碎片结合生成低分子油或气体,增加煤液化过程的反应产物。在整个液化过程中,铁基催化剂的活性强弱与催化剂自身的结构性质、反应温度、压强及参与反应的煤样种类有很大关系。

2 铁基催化剂活性影响因素

2.1 催化剂粒度

实验用铁基催化剂为安徽马鞍山姑山矿生产的黄铁矿样本,经过机械粗破碎、分拣后烘干备用。通过 X 射线衍射(XRD)法^[9]对黄铁矿样本进行分析。表 1 为催化剂样本的元素组成。

表 1 黄铁矿样本元素组成 %

元素	质量分数	元素	质量分数
Fe	45.730	S	48.310
Al	0.900	Si	1.000
Pb	0.450	Zn	0.550
As	0.060	Cu	0.050
Ba	0.020	Bi	0.004
Sn	0.005	其他	2.921

实验过程中,通过物理搅拌模式的湿式搅拌磨将黄铁矿样本研磨成 3 种样本颗粒。粒度

半径分别为 $8 \mu\text{m} \leq d_{01} \leq 12 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m} \leq d_{02} \leq 8 \mu\text{m}$ 、 $d_{03} \leq 4 \mu\text{m}$ 。将粒度半径不同的 3 种样本颗粒在相同实验条件下分别参与反应,分别测得煤炭直接液化的转化率为 67.5%、73.1%、79.8%。结果表明小半径的催化剂颗粒更易于分散在煤粉颗粒周围,增大催化剂与煤粉颗粒的接触面积,提高反应转化率。同时发现参与反应的催化剂颗粒半径每缩小 4~5 μm ,煤直接液化的产油率就增加 5%~7%,明显提升了煤液化过程的产油比。

2.2 反应温度

煤液化过程中,催化剂的活性随反应温度的改变将发生明显变化^[10]。德国矿业研究院、菲巴石油公司等研发的 IGOR 煤液化工艺显示,当反应温度达到 455 $^{\circ}\text{C}$ 时,煤的转化率及产油率均达到峰值;而当反应温度大于 480 $^{\circ}\text{C}$,液化过程中产生的四氢呋喃等可溶物的缩聚反应加剧,开始出现焦化现象,产油率下降^[11]。日本新能源产业技术综合开发机构设计的 NEDOL 煤直接液化工艺显示,当反应压力为 17~19 MPa,温度为 430~465 $^{\circ}\text{C}$ 时,煤液化的转化率达到最大值。美国煤液化研究机构基于 H-COAL 改进设计的 HTI 煤液直接液化工艺显示,当反应压力为 17 MPa、温度为 420~450 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应用的铁系胶状高溶性催化剂的催化活性达到最大值。神华集团在 HTI 煤液化工艺的基础上,结合最新的煤液化设计工艺,设计研制了神华煤制油液化技术^[12],该技术在适当的反应温度下,所采用的超细水合氧化铁(FeOOH)催化剂的活性达到最大值,参加反应的煤粉转化率达到 89%。

图 1 为综合以上 4 种煤直接液化技术得到的煤液化转化率随温度的变化。

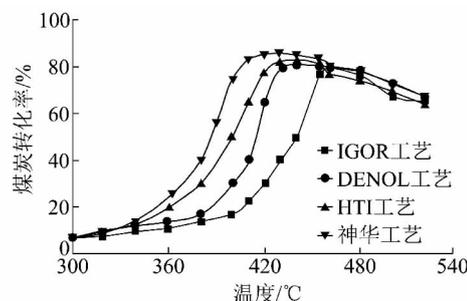


图 1 煤直接液化转化率随温度的变化

起点温度较低时,催化剂的活性随温度的升高明显改变,煤的转化率和产油率都大幅增加;当达到适宜的反应温度时,转化率趋于稳定,煤的转化

率和产油率均达到峰值;随着温度的进一步升高,四氢呋喃、自由基碎片等物质的缩聚反应加剧,煤液化转化率随之下降。

2.3 催化剂类型

朱晓苏等^[13]采用混合滴定沉淀法,将质量分数为25%~28%的氨水以50~60滴/min的速度滴入安装在离心搅拌机上的饱和 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液内,制取了粒度为7.2~8.3 nm的 Fe_2O_3 超微催化剂颗粒,这种超微催化剂的引用,将煤液化转化率提升了30%。

易海波等^[8]首先采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液处理参加反应的煤粉,然后再与氨水混合。反应过程中,生成的超细水合氧化铁(FeOOH)催化剂高度分散在煤粉表面。当催化剂质量仅为 Fe_2O_3 的50%时,煤液化时庚烷的产出率比后者高10%以上。

陈明秀等^[14]在神华煤直接液化研究中发现,采用的黄铁矿(FeS_2)催化剂,其裂解程度虽不及磁铁矿(Fe_3O_4)高,但在低温情况下其加氢活性却明显优于磁铁矿。神华煤的煤制油数据显示,在黄铁矿催化剂用量降低到0.5%时,仍能显示出较好的催化效果。

2.4 硫助剂

煤直接液化过程中,当在铁基催化剂中加入硫助剂后,改变了催化剂表面的化学组成,改善了煤粉表面催化剂聚集的情况,促使催化剂颗粒均匀分布在煤粉表面,大大提高了催化剂的催化活性^[15]。同时,在高温高压情况下, H_2S 转化为活性氢原子所需能量仅为 H_2 转化为活性氢原子所需能量的一半,而活性氢原子是自由基碎片重新生成低分子油气物的必备成分,当往反应容器中加入硫助剂后,反应容器中 H_2 先转化为 H_2S 。因此,硫助剂的参与使催化剂的活性更大。综上所述,硫助剂的添加促进了铁基催化剂、 H_2 、煤粉之间的共同作用,较明显地提升了煤液化过程中煤炭的转化率。

3 煤直接液化技术经济性

3.1 中国煤炭企业的经济现状

图2为2007—2012年全国原煤产量及增幅情况。火电方面,2012年全年发电量为38554.5亿kWh,同比增长仅为0.6%,增幅比2011年下降14.9%,与2008年相比低1.9%。图3为2007—2012年的火电发电量及增长情况。

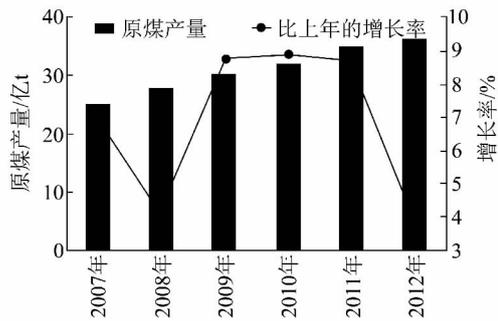


图2 2007—2012年原煤产量及增幅比较

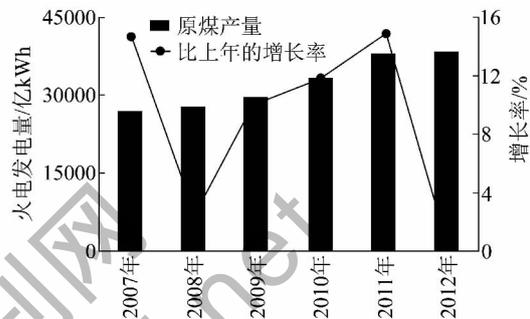


图3 2007—2012年火电发电量及增幅比较

图2、图3显示,国内煤炭企业受国内主要用煤企业需求的影响较大。另外,还受国外低价煤的冲击,继2011年中国原煤进口量超过日本后,2012年中国全年仍以2.9亿t的煤炭进口量稳居世界第一。受中国加大对宏观经济的刺激的影响,预测2013年中国煤炭的进口量仍将保持增长趋势。

3.2 煤直接液化项目的经济前景预测

影响煤直接液化项目的经济因素主要有:①目标油制品的市场价格;②生产设备的投资规模;③原料煤的市场价格及品质;④催化剂的研制与生产;⑤政策及扶持情况等。

以神华公司在美国HTI煤制油的基础上,设计生产的全球首个百万吨级煤制油项目为例,该项目2008年设计生产,总投资约126亿元,于2011年提前实现盈利。2012年该生产线生产石脑油、柴油、液化石油气等目标产品高达86万t。

另外,通过对山西、陕西、内蒙古、新疆等多个主产区进行分析,发现与欧美国家相比,中国拥有原料煤易得、劳动力价格低廉、催化剂生产制取工艺成熟等优点。研究显示:当国际原油价格为40~50美元时,煤制油项目有较大的利润空间;同时,伴随美元走弱的趋势,提升了以美元计价的国际原油的吸引力,国际原油价格出现反弹。与此相反,原煤的价格仍有下降的趋势,所以进行煤炭深加工,开发煤

制油项目,具有较好的市场前景和经济效益。

4 结 语

依托于中国“富煤、缺油、少气”的基本能源结构,考虑到随着经济的快速发展中国对石油产品不断增长的需求,认识到煤液化技术对提高能源有效利用率、调整能源结构、进行煤炭资源深加工具有重要的意义,结合神华煤液化项目的实施状况指出,在中国建设煤直接液化项目不仅技术上满足条件,同时具有较高的经济效益和战略意义。

现阶段,煤直接液化技术中仍有较多不足。如直接采掘出的煤炭含有较多碳氢化合物与其他杂质,这些杂质对煤液化反应容器有较强的腐蚀作用,如何改进现有选煤工艺以得到更纯净的煤炭值得研究。同时,如何实现铁基催化剂的回收再利用,解决反应容器内沉淀物对煤炭转化率的影响等也是未来研究的新方向。

参考文献:

- [1] 张晓静. 煤炭直接液化溶剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 26-29.
- [2] 李伟林, 朱晓苏, 李培霖, 等. 煤直接液化低分油加氢脱硫脱氮反应动力学研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 60-64.
- [3] 丁大鹏. 煤液化方式的技术经济分析[J]. 煤炭技术, 2011, 30(11): 233-235.
- [4] 李好管. 煤直接液化技术进展及前景分析[J]. 煤化工, 2002(3): 8-12.
- [5] 张伟, 金俊杰, 俞虹, 等. 煤的直接加氢液化工艺[J]. 洁净煤技术, 2001, 7(3): 31-33.
- [6] 谷小会. 煤直接液化残渣的性质及利用现状[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(3): 63-66.
- [7] 孙林兵, 倪中海, 张丽芳, 等. 煤直接液化铁基催化剂的研究进展[J]. 煤炭技术, 2002, 21(11): 65-67.
- [8] 易海波, 王亚明, 陈秋玲. 煤直接液化催化剂研究进展[J]. 化工时刊, 2006, 20(10): 52-55.
- [9] 王大鸷, 田亚峻, 谢克昌. 煤在氢氩等离子体中热解固相产物的XRD分析[J]. 煤炭转化, 2002, 25(2): 47-50.
- [10] 薛永兵, 凌开成, 邹纲明. 钼酸铵催化剂对煤油共处理反应性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(3): 225-229.
- [11] 李克健, 史士东, 李文博. 德国IGOR煤液化工艺及云南先锋褐煤液化[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 13-16.
- [12] 舒歌平. 神华煤直接液化工艺开发历程及其意义[J]. 神华科技, 2009, 27(1): 78-82.
- [13] 朱晓苏, 史士东, 李文博. 0.01t/d煤直接液化连续试验装置及动力学试验[J]. 煤炭转化, 2008, 31(4): 45-52.
- [14] 陈明秀, 史士东, 何平. NEDOL模式下神华煤液化试验中催化剂活性比较[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(4): 24-29.
- [15] 张立安, 朱继升, 徐龙, 等. 分形学在煤直接液化催化剂表征中的应用[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3): 48-52.
- [15] Evans D G. Effects of colloidal structure on physical measurements on coals [J]. Fuel, 1973, 52(4): 155-156.
- [16] Mraw S C, Naas-O'Rourke D F. Water in coal pores: Low temperature heat capacity behavior of the moisture in wyodak coal [J]. Science, 1979, 205(35): 901-902.
- [17] Deevi S C, Suuberg E M. Physical changes accompanying drying of western US lignites [J]. Fuel, 1987, 66(4): 454-460.
- [18] Suuberg E M, Otake Y, Yun Y, et al. Role of moisture in coal structure and the effects of drying upon the accessibility of coal structure [J]. Energy & Fuels, 1993, 7(3): 384-392.
- [19] Gorbaty M L, Mraw S C, Gethner J S, et al. Coal physical structure: porous rock and macromolecular network [J]. Fuel Processing Technology, 1986, 12(3): 31-49.

(上接第34页)

- [9] Rhoads C A, Senftle J T, Coleman M M, et al. Further studies of coal oxidation [J]. Fuel, 1983, 62(12): 1387-1392.
- [10] 刘新, 陈新华. 低变质煤红外光谱表征的研究[J]. 河南化工, 2011, 28(11): 36-38.
- [11] Norinaga K, Kumagai H, Hayashi J, et al. Classification of water sorbed in coal on the basis of congelation characteristics [J]. Energy & Fuels, 1998, 12(3): 574-579.
- [12] Allardice D J. The Water in Brown Coal [M]. Melbourne, Australia: The University of Melbourne, 1968.
- [13] Allardice D J, Evans D G. The brown-coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist yallourn brown coal [J]. Fuel, 1971, 50(2): 236-253.
- [14] Evans D G. The brown-coal/water system: Part 4. Shrinkage on drying [J]. Fuel, 1973, 52(3): 186-190.