

# 钼系催化剂对神东煤直接液化的影响

艾 军, 黄 澎, 谷小会, 赵 渊

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

**摘要:** 利用间歇式高压釜, 采用钼系催化剂钼酸铵、三氧化钼和二硫化钼对神东煤进行煤直接液化性能的研究。研究表明, 钼的添加量为 0.1% 时, 钼酸铵的效果最好, 转化率和油产率最高, 分别为 82.14%, 39.47%。

**关键词:** 高压釜; 直接液化; 催化剂

中图分类号: TQ529.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)02-0031-03

煤炭直接液化是油煤浆在高温高压和催化剂作用下, 生成液体燃料的洁净煤技术。在煤炭直接液化过程中催化剂的选择是关键, 它起着非常重要的作用。优良的催化剂具有活性高、选择性好和价格低廉等特点, 活性高可以提高煤直接液化的反应速率, 降低反应温度, 增加液体收率; 选择性好可减少副反应, 提高油品质量; 价格低廉能使液化工程有良好的经济效益, 除此以外催化剂在液化反应结束后不能造成新的污染。因此, 对神东煤而言, 选择良好的催化剂是一个重要的课题。

常用的催化剂有铁系催化剂、钼系催化剂和超细高分散铁系催化剂, 其活性和选择性影响煤液化的反应速率、转化率、油产率、气产率和氢耗。铁系催化剂一般有氧化铁、黄铁矿和硫酸亚铁, 其特点

是活性稍差、用量较多, 但来源广且便宜, 不用再生。钼系催化剂具有很高的活性, 钼的高活性主要表现在把沥青烯加氢转化为油, 一次性加入后如果不回收, 成本过高, 因此需要少量添加或回收利用。超细高分散铁系催化剂活性高, 价格低廉。

笔者选用钼酸铵、三氧化钼和二硫化钼等钼系催化剂, 在高压釜中考察钼系催化剂对神东煤直接液化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 煤 样

神东煤的工业分析和元素分析见表 1。实验煤样的煤岩分析见表 2。循环溶剂的性质见表 3。

表 1 神东煤的工业分析与元素分析

%

煤样	工业分析			元素分析				
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(O_{daf})$	$\omega(S_{daf})$
神东煤	3.86	5.49	36.52	80.34	4.85	0.92	13.64	0.24

表 2 煤样的岩相分析

%

煤样	镜质组	惰质组	壳质组	矿物质
神东煤	54.2	43.1	1.0	1.7

收稿日期: 2011-01-06

基金项目: 煤炭科学研究总院标准化基金项目(2009BZ03)

作者简介: 艾 军(1980-), 男, 湖北钟祥人, 硕士。E-mail: aijun2000\_2000@sha.com.cn

表 3 溶剂的性质

密度 (20 °C) /( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	粘度 (40 °C) /( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	元素分析 /%				
		$\omega(\text{C})$	$\omega(\text{H})$	$\omega(\text{N})$	$\omega(\text{S})$	$\omega(\text{O})$
964.3	16.5	88.51	10.69	0.188	0.044	0.568

## 1.2 高压釜液化实验

实验装置为 0.5 L 水平长轴振荡式高压釜, 入釜煤量为 10 g 干燥无灰基神东煤, 溶剂为北京煤化工研究分院煤加氢液化连续装置生产的循环溶剂, 当催化剂为钼酸铵和三氧化钼时, 添加助催化剂硫磺, S:Fe(原子比) = 2:1, 实验参数如下:

氢初压	8.4 MPa
振荡频率	67 次 / min
升温速度	约 4 °C / min
反应停留时间	60 min
Mo 的添加量 (质量分数)	0.1%
煤浆质量分数 (干基)	45%

## 1.3 液化产物分析

将高压釜加氢液化反应后的气体收集于气袋中, 用气相色谱仪进行组分分析。

把加氢液化反应后的液固相产物全部收集于圆滤纸筒中, 依次用正己烷和四氢呋喃进行萃取, 四氢呋喃不溶物进行焙烧。定义正己烷不溶四氢呋喃可溶物为沥青质组分, 四氢呋喃不溶有机质为未反应煤。

四氢呋喃不溶物减去焙烧后的灰分所得的量占入釜煤量的百分数为未转化率; 煤转化成气体和液体的百分数称为煤液化的转化率, 从数学上定义为转化率 = 1 - 未转化率; 沥青质组分占入釜煤量的百分数为沥青质产率; 反应前后氢气的消耗量占入釜煤量的百分数为氢耗量。油产率是指转化率与氢耗之和减去沥青质、水和气体产率。计算方法见参考文献 [1]。

## 2 实验结果

### 2.1 催化剂对产物产率的影响

神东煤加氢液化实验 (450 °C, 8.4 MPa) 的结果如图 1、图 2 所示。

从图 1 中可以看出, 钼系催化剂对煤的转化率影响不大, 转化率在 80% 左右, 钼酸铵的转化率最高, 二硫化钼的最低; 油产率也呈规律性变化, 与转化率的规律一致, 钼酸铵最高, 二硫化钼最低; 钼酸铵的沥青质产率最少, 二硫化钼的最高, 为 25.40%。

水产率保持在 13% 左右, 与氧含量有关。三氧化钼的气产率最少, 为 13.66%, 二硫化钼的最高, 为 14.55%, 比三氧化钼的高 0.89%。转化率大小的排序为: 钼酸铵 > 三氧化钼 > 二硫化钼, 则催化剂活性大小的排序为: 钼酸铵 > 三氧化钼 > 二硫化钼。

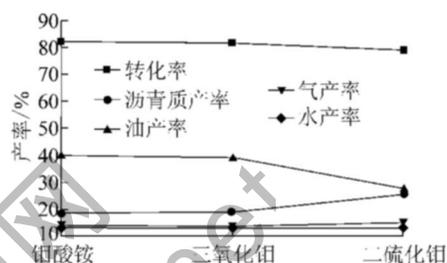
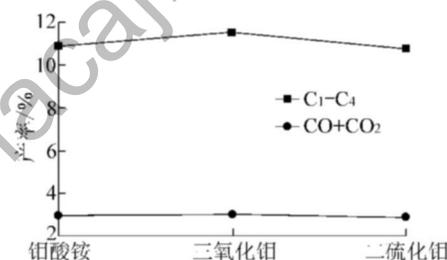


图 1 催化剂对产物分布的影响

图 2 催化剂对 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 和 CO+CO<sub>2</sub> 的影响

由图 2 可知, 3 种催化剂下 CO+CO<sub>2</sub> 产率保持在 3%, CO+CO<sub>2</sub> 产率与煤中氧含量有关, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 产率中三氧化钼的最高, 这表明气体在三氧化钼催化作用下裂解比较厉害。

### 2.2 煤液化反应机理

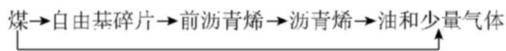
煤是由结构相似但又不完全相同的结构单元通过桥键连接而成, 结构单元的核心是芳环, 结构单元的外围为烷基侧链和官能团。在煤直接液化工艺中, 煤大分子结构需要外部输入能量后才能分解, 当加热到 300 °C 以上时, 桥键中的一些弱键就开始断裂, 随着温度的进一步升高, 键能较高的桥键也会断裂。桥键的断裂产生了以结构单元为基础的自由基, 自由基的特点是本身不带电荷却在某个碳原子上拥有未配对电子。自由基非常不稳定, 它被活性氢稳定而生成低分子产物, 如果得不到活性氢, 自由基会缩合成较大的分子。煤的直接液化过程基本可分为 3 个阶段:

(1) 油煤浆加热到 300 °C 以上时, 煤结构破坏而分解, 即煤的大分子结构中的一些弱键开始发生断裂, 产生了大量的自由基碎片, 自由基的分子量在数百范围。

(2) 在具有供氢能力的溶剂环境和较高的氢压条件下, 自由基被加氢得到稳定, 成为沥青烯及液化油。能与自由基结合的氢不是分子氢, 而是氢原子, 活性氢的来源有煤中的氢、供氢溶剂中的氢和氢气中被催化剂活化的氢等。当外界提供的活性氢不足时, 自由基缩合成大分子。

(3) 沥青烯及液化油被继续加氢裂化生成更小的分子。在这个阶段, 溶剂起着非常重要的作用。溶剂的作用主要有: 溶解煤, 防止自由基碎片缩聚; 溶解气相氢; 向自由基碎片直接传递氢。

根据 Curran<sup>[2]</sup> 等对煤液化机理的研究, 把煤直接液化反应分为快反应和慢反应 2 个部分, 在液化过程中大致发生的历程为:



结合图 1, 发现钼酸铵、三氧化钼和二硫化钼对煤液化不同反应阶段的作用不一样。钼酸铵对煤中 C—C—O 键的断裂具有较强的选择性和催化作用, 这导致钼酸铵的转化率最高<sup>[3]</sup>。研究表明, 钼系催化剂的活性与高分散度密切相关, 高分散度是由 Keggin 结构的硫化产生的。Keggin 结构允许煤的大分子与溶剂分子密切结合。由此推测, 钼酸铵在油煤浆中的分散度最高。

根据图 1 发现沥青烯产率的大小排序: 钼酸铵 < 三氧化钼 < 二硫化钼, 在液化反应中, 沥青烯向油的转化是反应速率控制步骤, 这表明钼酸铵在这一阶段中的催化作用比较强, 三氧化钼次之, 二硫化钼最差。油产率的大小排序为: 钼酸铵 > 三氧化钼 > 二硫化钼, 这表明催化剂的选择性大小排序为: 钼酸铵 > 三氧化钼 > 二硫化钼。

### 3 结 论

(1) 当钼的添加量为干煤质量的 0.1% 时, 钼酸铵的效果最好, 转化率和油产率最高, 分别为 82.14% 和 39.47%。

(2) 催化剂的活性大小顺序: 钼酸铵 > 三氧化钼 > 二硫化钼; 催化剂的选择性大小顺序: 钼酸铵 > 三氧化钼 > 二硫化钼。

(3) 当钼的添加量为干煤质量的 0.1% 时, 神东煤的转化率大致在 80%, 油产率低于 40%, 液化效果不理想。

#### 参考文献:

- [1] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 96—98
- [2] Curran GP, Struck RT, Gorin E. Mechanism of hydrogen transfer process to coal and coal extract [J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev 1967 6(2): 166—173
- [3] 刘飞. 大柳塔煤液化反应性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2001

## Effect of molybdenum catalysts on direct Shendong coal liquefaction

AI Jun, HUANG Peng, GU Xiaohui, ZHAO Yuan

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Study on direct Shendong coal liquefaction reaction with molybdenum catalysts containing ammonium molybdate, molybdenum trioxide, molybdenum disulfide in batch high-pressure reactor. The results show that molybdenum addition account for 0.1% of dry coal, ammonium molybdate plays well conversion and oil yield is highest which is 82.14% and 39.47%, respectively.

**Key words:** high-pressure reactor, direct liquefaction, catalysts