

煤炭直接液化残渣加氢研究进展

钟金龙,李文博,朱晓苏,史士东

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013)

摘要:在煤炭直接液化生产过程中,会产生占液化原煤质量30%左右的液化残渣。它是一种高碳、高灰和高硫的物质,主要由未转化的煤、液化中间产物、无机矿物质以及煤液化催化剂组成。煤炭直接液化残渣有很高的利用价值,无论从经济角度还是环保角度出发,都需要对残渣进行利用,这也是煤炭直接液化工业化必须解决的问题。综述了煤炭直接液化残渣的来源、组成、性质、加氢研究现状及应用等。

关键词:煤炭直接液化;残渣;加氢

中图分类号:TQ529

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0037-04

无论采用何种煤炭直接液化工艺,煤的转化率都不能达到100%,最终产生的不能转化为液相或气相产物的部分,称为煤的直接液化残渣。它是以固体形式与液化油混合在一起,采用减压蒸馏、溶剂萃取和过滤等方式分离出液化油后,剩余的固体物质即为液化残渣。残渣是一种高碳、高灰和高硫的物质,产量一般达到原料煤质量的30%左右。

1 残渣的组成及性质

煤炭直接液化残渣的主体由液化原料煤中未转化的煤有机体、液化中间产物、无机矿物质以及外加的催化剂组成。从H-Coal法所得残渣的显微照片中观察,最多的组分是一种多来源的亚微粒状物质,其中10%为有机物,其余是细分散的粘土颗粒。另外一种主要组分则是半焦,来自液化过程中发生的脱氢、再聚合或炭化反应。进一步对残渣进行岩相分析,发现有机体主要包含液化原煤中未反应的镜质组、壳质组以及大部分的丝质组、半丝质组和碎片体煤岩以及氢化产物重新聚合的半焦。除了煤本身的有机结构组成和无机矿物组成是影

响残渣组成和性质的主要因素外,液化操作条件和煤的转化程度也影响着液化残渣的组成和性质。在1 t/d的NEDOL工艺装置(PSU)中,考察了Wan-doan, Illinois No. 6和Wyoming 3种煤的残渣收率与液化反应条件的关系,结果表明:在实验条件范围内,随反应温度、压力、氢煤质量比和催化剂承载量的提高,残渣收率降低;随残渣收率的降低,残渣中沥青烯、前沥青烯和有机不溶物的含量下降。由于在液化反应中往往会使用硫作为助催化剂,或直接使用含硫催化剂,如黄铁矿等,会提高残渣的硫含量^[1]。此外,煤直接液化残渣的性质还取决于固液分离方法,如过滤、离心分离、水力旋流分离、真空闪蒸、反溶剂法和临界溶剂脱灰等,不同的方法会得到不同形态和性质的残渣。

谷小会等^[2-3]研究了神华煤直接液化残渣中沥青烯组分和重质油组分的分子结构特性,其中沥青烯的平均分子量为1387,平均分子式为 $C_{101}H_{90.7}O_{3.6}N_2$ 。主要由多环稠合芳香烃和芳环上存在的烷基取代基组成,其中少量芳香烃已部分饱和,取代基的链长不一,平均为13个碳原子。此外,沥青烯还含有

收稿日期:2011-02-14

作者简介:钟金龙(1985—),男,湖北荆门人,煤炭科学研究总院在读硕士研究生。E-mail:61865298@qq.com

少量氧原子和氮原子处在环上形成杂环,并存在少量羟基和醚基。重质油组分的平均分子量为 339,平均分子式为 $C_{25}H_{31}O_{0.2}N_{0.26}$,主要结构是 2~3 环的芳香烃,其中有些已部分饱和成环烷烃,芳香环及饱和环上存在烷基取代基,取代基的链长不一,平均为 9~10 个碳原子,还有少量氧原子和氮原子处在环上形成杂环。结构模型如图 1、图 2 所示。

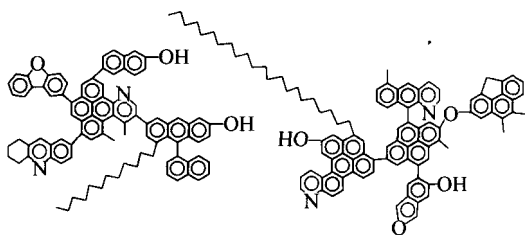


图 1 沥青烯结构模型

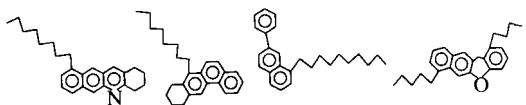


图 2 重质油结构模型

2 残渣加氢研究进展

2.1 加氢机理及动力学研究

赵仕华等^[4]研究了神华煤直接液化残渣液化动力学,探讨了残渣液化的机理,认为残渣中的沥青烯和前沥青烯在加氢时同时有 2 类反应,一类是沥青烯和前沥青烯热解生成自由基碎片,自由基碎片再次加氢生成沥青烯、前沥青烯和小分子物质;另一类是发生加氢反应生成油、气体和水,残渣加氢时热解、氢转移和加氢是同时进行的。

徐蓉等^[5]在微型反应管中,以神华煤液化残渣为原料,四氢萘为溶剂,在氢初压 6 MPa、反应温度 425~485 °C、反应时间为 0~30 min 的条件下,进行了煤炭直接液化残渣加氢实验,研究了残渣的加氢动力学特性,认为四氢萘不溶有机质向沥青质转化的活化能为 147.41 kJ/mol,沥青质向油气转化的活化能为 34.81 kJ/mol,沥青质缩合为四氢萘不溶有机质的活化能为 173.48 kJ/mol。

Ken Soodhoo 等^[6-7]研究了阿萨巴斯卡沥青烯无催化剂作用时的加氢裂解,产物有轻质气态烃、烷烃、硫化氢和焦炭,副反应有树脂裂解为更小分子的芳香烃,低级芳香烃加氢裂解能得到饱和

物。同时研究了加氢反应的动力学,提出了 2 种反应模型:一种认为沥青烯是单一的反应物且加氢裂解不可逆,得出沥青烯转化的活化能为 161 kJ/mol;另一种是较为复杂的模型,使用了 4 种模拟产物,沥青烯、软沥青、焦炭和气,反应的活化能为 8~200 kJ/mol。

Ana M. Benito 等^[8]研究了西班牙褐煤直接液化残渣在加氢裂解过程中沥青烯转化的动力学,沥青烯加氢裂解反应为一级反应,转化率最高可达 47%,催化剂和 H_2 能显著抑制焦炭的产生。

高晋生等^[9]研究发现沥青烯裂解反应为一级反应,反应物浓度与时间的关系可用下式表示: $\ln(A_t/A_0) = k\tau$,式中 A_0 为反应时间为 0 时的沥青烯量, A_t 为反应时间为 t 时的沥青烯量。实验表明在不同温度下,无论有无催化剂, $\ln(A_t/A_0)$ 与 τ 均成直线关系,证明了至少在沥青烯加氢裂初始阶段所发生的反应属一级反应。

Nobuyasu Kanda 等^[10]研究了煤基沥青烯加氢反应机理,加氢引起沥青烯中芳香环饱和而减少了结构单元中芳香环的数目,环烷烃开环离解增加了烷基碳原子含量,杂环断开后增加了侧链中杂原子(如 O, N, S)的含量,从而使沥青烯溶解度增大,有利于沥青烯加氢转化为油分。小分子量的沥青烯比大分子量的沥青烯容易转化。

综上所述,残渣中的沥青质可以直接被加氢,也能热解成自由基后被加氢,沥青烯加氢反应为一级反应。在加氢过程中,残渣中的沥青质转化为油分和气体的过程较容易,四氢萘不溶有机质转化为沥青质的过程次之,沥青质缩合为四氢萘不溶有机质的过程较难。无催化剂作用时沥青烯的加氢裂解能得到轻质气态烃、烷烃、硫化氢和焦炭等物质,反应的活化能为 8~200 kJ/mol。

2.2 加氢条件研究

王国龙等^[11]研究了煤炭直接液化残渣的加氢性能。残渣在微型反应釜中加氢,考察了温度、气氮、 H_2 初压以及反应时间对残渣中油分、沥青质和四氢萘不溶有机质加氢性能的影响。结果表明,残渣中的沥青质和四氢萘不溶有机质可进一步加氢转化成油分,煤催化液化残与煤非催化液化残渣中的沥青质最高转化率分别为 77.43% 和 80.54%; N_2 的存在能促进煤液化残渣中四氢萘

不溶有机质转化为沥青质,高压 H_2 有利于四氢呋喃不溶有机质和沥青质加氢转化为油分。煤催化液化残渣和煤非催化液化残渣的最佳加氢温度均为 $450\text{ }^\circ\text{C}$,最佳 H_2 初压均为 6 MPa ,最优反应时间分别为 60 min 和 30 min 。

Jun Li 等^[12-14]研究了煤炭直接液化残渣的加氢,在加氢处理时残渣中的正己烷可溶物最稳定的,而前沥青烯活性最高。占残渣质量 40% 的重质组分能转化为轻质组分,加氢后正己烷可溶物中 H 含量增加而 O 含量减少,正己烷可溶物组分的分子量也有轻微的减小。此外还研究了煤炭直接液化残渣中的重质液体加氢以提高油收率,模拟了 2 种加氢条件:一种是神华铁基催化剂存在时神华煤直接液化条件,一种是 $NiMo/Al_2O_3$ 作催化剂时在线加氢条件。残渣在这 2 种条件下都可被加氢,残渣中前沥青烯的含量是影响不溶物产率的主要因素,残渣中的重质液体在在线加氢条件下比神华直接液化条件下的活性更高。

T Olinio 等^[15]研究了脱灰对液化残渣加氢的影响,用 CH_3COOH , H_2SO_4 , HF 对液化残渣脱灰,发现 CH_3COOH , H_2SO_4 脱灰都能增加油分的收率, HF 则不能。

M Sugano 等^[16]研究了催化作用对煤浆与脱灰液化残渣混合物加氢的影响,用赤泥作催化剂,能显著增加正己烷可溶物的含量而降低二氯甲烷不溶物的含量。

Kiyoshi Mashimo 等^[17]研究了熔融盐作催化剂时煤基沥青烯的加氢裂解反应,催化剂作用下沥青烯转化为油的反应通常伴随着与芳香环连接的酚羟基的消除,并且能促进沥青烯转化为油且抑制气体的产生。

Mikio Miyake 等^[18]研究了 $ZnCl_2$ 作催化剂时煤基沥青烯的加氢裂解, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $ZnCl_2$ 质量分数为 10% 时的主要产物为正己烷可溶物,延长反应时间增大了正己烷可溶物的收率,并且使芳香环饱和、环烷烃开环后适度分解。 $ZnCl_2$ 质量分数超过 10% 时,芳香核的分解作用加剧,苯不溶物产量增加。

Isao Yoshimoto 等^[19]研究了煤基沥青烯加氢反应过程中温度 ($390, 420, 450\text{ }^\circ\text{C}$) 和 H_2 压力 ($3, 10\text{ MPa}$) 的影响,高压阻止了缩合反应的发生,有利于加氢。高温使桥键容易断裂以减小分子量和芳构

化程度,有利于芳香核加氢。

综上所述,残渣中的沥青质加氢转化率较高,催化液化残渣和非催化液化残渣加氢的最佳条件是温度均为 $450\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 初压均为 6 MPa ,反应时间分别为 60 min 和 30 min 。铁基催化剂和钨镍催化剂均对残渣加氢有催化作用,除此之外,赤泥、 $ZnCl_2$ 、熔融盐型催化剂和 CH_3COOH 等酸对液化残渣脱灰,不同的温度和压力对残渣加氢均产生影响。

2.3 其它方面的研究

Motoyuki Sugano 等^[20]研究了煤炭直接液化残渣加氢过程中废旧轮胎作添加剂的作用,轮胎里的炭黑和无机组分有利于残渣中重质组分的加氢。

D Suzuki 等^[21]研究了液化残渣和塑料的共液化,催化裂解的转化率和油收率都比热解的高,氢气氛围和四氢萘溶剂都对共液化有利。

S Futamura 等^[22-23]研究了液化残渣中氢的转移能力,用反式 1,2-二苯乙烯作为模型化合物,液化残渣作为氢转移因子从供氢溶剂中转移氢。结果显示液化残渣的结构和其供氢能力没有明显关系。

综上所述,除催化剂以外的添加剂,如废旧轮胎和塑料,对残渣加氢有利;残渣的结构和其供氢能力没有明显关系。

3 结 语

煤炭直接液化残渣加氢将残渣中的有机组分进一步转化为油品,不仅提高了液化效率,还将残渣变废为宝,提高了液化的经济性,符合国家节能减排的政策。残渣加氢反应的条件不苛刻,与煤炭直接液化条件相似,沥青质的转化率较高,将煤炭直接液化工业化后产生的大量残渣进行大规模加氢利用为期不远,必将具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 崔鸿,杨建丽,刘振宇,等. 煤直接液化残渣的性质与气化制氢[J]. 煤炭转化, 2001, 24(1): 15-20.
- [2] 谷小会,史士东,周铭. 神华煤直接液化残渣中重质油组分的分子结构[J]. 煤炭学报, 2006, 31(1): 76-80.
- [3] 谷小会,史士东,周铭. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 785-789.

- [4] 赵仕华,宋宜诺,郑衡. 神华煤液化蒸馏残渣加氢液化动力学研究[J]. 化工文摘,2009(3):26-28.
- [5] 徐蓉,王国龙,鲁锡兰,等. 神华煤液化残渣的加氢反应动力学[J]. 化工学报,2009,60(11):2749-2754.
- [6] Ken Soodhoo, Colin R. Phillips. Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes: 1. Product distributions[J]. Fuel, 1988, 67(3):361-374.
- [7] Ken Soodhoo, Colin R. Phillips. Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes: 2. Reaction kinetics[J]. Fuel, 1988, 67(4):521-529.
- [8] Ana M. Benito, María A. Callejas, María T. Martínez. Kinetics of asphaltene hydroconversion: 2. Catalytic hydrocracking of a coal residue[J]. Fuel, 1997, 76(10):907-911.
- [9] 高晋生,吴幼青. 煤加氢液化研究—沥青烯的加氢裂解[J]. 燃料化学学报,1989,17(1):16-21.
- [10] Nobuyasu Kanda, Hironori Itoh, Susum Yokoyama, et al. Mechanism of hydrogenation of coal-derived asphaltene[J]. Fuel, 1978, 57(11):676-680.
- [11] 王国龙,徐蓉,张德祥,等. 煤液化残渣加氢性能[J]. 石油学报(石油加工),2009,25(5):747-751.
- [12] Jun Li, Jianli Yang, Zhenyu Liu. Hydro-treatment of a direct coal liquefaction residue and its components[J]. Catalysis Today, 2008, 130(2-4):389-394.
- [13] Jun Li, Jianli Yang, Zhenyu Liu. Hydro-treatment of a direct coal liquefaction residue[C]. International Workshop on Direct Coal Liquefaction Technology, 249-256.
- [14] Jun Li, Jianli Yang, Zhenyu Liu. Hydrogenation of heavy liquids from a direct coal liquefaction residue for improved oil yield[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(4):490-495.
- [15] Olino T. Deashing effect on liquefaction of coal liquefaction residue in 1 ton/day PSU[J]. Fuel and Energy Abstracts, 2000, 41(2):81.
- [16] Sugano M. Catalytic effect on the hydrogenolysis reactions of mixture of coal liquid and deashed liquefaction residue[J]. Fuel and Energy Abstracts, 1997, 38(1):13.
- [17] K Mashimo, J Suezawa, N Masumoto, et al. Hydrogenolysis reaction of coal-derived asphaltene using molten salt catalysts[J]. Fuel, 1986, 65(4):495-499.
- [18] Mikio Miyake, Toshimasa Kagajyo. Hydrocracking of asphaltene from coal using $ZnCl_2$ as catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 1984, 9(3):293-306.
- [19] Isao Yoshimoto, Hironori Itoh, Masataka Makabe, et al. Pressure and temperature effects on the hydrogenation of coal-derived asphaltene[J]. Fuel, 1984, 63(7):978-983.
- [20] Motoyuki Sugano, Taku Tamaru, Katsumi Hirano, et al. Additive effect of tyre constituents on the hydrogenolyses of coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2005, 84(17):2248-2255.
- [21] Suzuki D. Study of co-liquefaction of coal liquefaction residue with plastic[J]. Fuel and Energy Abstracts, 2000, 41(2):86.
- [22] Futamura S, Ohkawa K. Evaluation of hydrogen-transferring abilities of coal liquefaction residues[J]. Fuel and Energy Abstracts, 1997, 38(1):15.
- [23] Futamura S. Relationship between chemical structures and hydrogen-donating abilities of coal liquefaction residues[J]. Fuel and Energy Abstracts, 1997, 38(2):97.

Research on hydrogenation of coal direct liquefaction residue

ZHONG Jin-long, LI Wen-bo, ZHU Xiao-su, SHI Shi-dong

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

Abstract: Direct coal liquefaction (DCL) produces a lot of residue. The quantity of direct coal liquefaction residue (DCLR) is about 30% (mass fraction) based on the amount of coal. DCLR is a mixture with high carbon, high ash and high sulfur contents, which comprises unconverted coal, intermediate products, inorganic mineral matter and residual catalyst. DCLR has high utilization value as well as economic and environmental benefits. The source, composition, properties, current situation about hydrogenation research and application of DCLR are summarized.

Key words: coal direct liquefaction; residue; hydrogenation