

煤的超临界流体抽提研究进展

何选明¹,李铁鲁¹,王宽强²,秦瑾¹,张华军¹

(1. 武汉科技大学 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,湖北 武汉 430081;

2. 济宁碳素集团有限公司,山东 济宁 272100)

摘要:超临界流体抽提技术是一项新型、绿色、环保的技术,超临界流体抽提技术应用于煤的目的分为超临界条件下气化制氢,超临界条件下脱除杂质和超临界条件下煤的液化3个方面,综述了超临界流体抽提技术应用于煤的研究进展,并着重论述了该技术应用于煤液化的研究进展,指出了今后的研究方向。

关键词:煤;焦油;超临界;抽提

中图分类号:TQ536

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)06-0024-05

超临界流体(Supercritical Fluid,简称SCF)是指当物质的温度和压力分别高于其所固有的临界温度和压力时所具有特殊性质的流体。该状态的流体既具有气体的性质,又具有液体的性质,即高扩散性、低表面张力、高密度等。高扩散性使得超临界流体能较快进入到固体或液体介质中,高密度使得超临界流体具有较好的溶解性,由于它具有比常压下更低的流体极性,因此更易溶解有机物^[1],当降低温度和压力时,目标产物和萃取溶剂容易分离。

因此,超临界流体技术作为一种绿色环保技术,以其操作简单、无污染、选择性好等特点,在食品、化工、香料、环保、材料、医药等诸多领域显示出广阔的应用前景^[2]。

煤是地球上最丰富的化石燃料,不仅给人类提供能源,更能提供丰富的化工原料,煤的洁净、高效、非燃料利用和转化一直是世界各国的研究重点。自20世纪70年代英国国家煤炭局(NCB)^[3]率先将超临界技术用于煤炭的加工利用以来,世界各国研究者在这方面做了大量的实验研究,其目的主要集中在:

①超临界条件下气化制氢;②超临界条件下脱除杂质;③超临界条件下煤的液化。

笔者以超临界抽提的目的为线索,综述了近年

来煤及煤焦油的超临界抽提研究进展,提出该技术存在的问题,对今后的研究进行了展望,以期为开发煤洁净利用的新技术提供理论指导。

1 超临界条件下气化制氢

目前世界上90%的氢气来源于化石燃料的转化,煤炭气化制氢起着很重要的作用。传统的制氢方法是将煤炭经过热解、气化和燃烧,转化成CO和H₂,然后通过变换反应将CO和H₂O转化成H₂和CO₂,将富氢气体经过低温分离或变压吸附及膜分离技术,最后获得氢气^[4]。化石燃料常规气化制氢技术已经成熟,在工业上已有大量应用,但能量转化效率低(50%左右)^[5-6],因此,各国的研究者一直在寻找高效、绿色、环保、低能耗的制氢新工艺。

煤在超临界条件下气化技术的原理是利用超临界状态下的气化剂(主要是廉价的水)作反应介质,煤在其中经过一系列的化学反应过程后,产生出富含氢气、一氧化碳、甲烷等混合气体的过程。由于要达到超临界条件,所需的温度和压力对设备要求比较高,再加上煤的非均相性和复杂性,所以,这方面的研究目前还主要停留在小规模实验研究阶段。

1978年,Modell^[7]等首次提出了使用煤、木材

收稿日期:2010-10-08

作者简介:何选明(1954—),男,湖北武汉人,硕士,教授,主要从事绿色煤化工技术。E-mail:xmingh999@126.com

等固体或液体有机材料在超临界水中反应生成高热值气体的问题。直到 21 世纪初,人们才将超临界水技术应用于煤气化制取富氢气体;随后, Wang^[8], Lin^[9], 肖云汉^[10], 毕继诚^[11] 等人陆续在高压釜填充床反应系统和连续管流式反应系统中研究了煤在超临界水中气化及实验条件和催化剂对实验结果的影响。李永亮, 郭烈锦^[12] 等用连续管流式反应系统, 在反应器壁温为 650 ~ 800 °C、反应压力 23 ~ 27 MPa、物料流量 3 ~ 7 kg/h 的条件下, 对高含量煤进行了超临界水气化制氢实验研究, 煤的气化率和氢气产率分别为 31.7% 和 2.2%。由于生物质和煤在许多方面有互补性^[13], 许多研究者研究了生物质与煤超临界水共气化制氢。闫秋会^[14-15] 等研究了煤与生物质的模型化合物羧甲基纤维素钠 (CMC) 在超临界水环境中的催化气化制氢性能, 他们认为气化后的产物主要是 H₂、CO₂ 和 CH₄, 氢气的体积分数可达 60% 以上, 升高温度能够提高 H₂ 产率, 压力、物料浓度的影响小于温度的影响。煤与生物质在超临界水气化过程中具有协同效应, 氢气产率大于单种物质气化的氢产率。其作用原理主要是生物质具有高的 $n(\text{H})/n(\text{C})$, 其中的碱金属促进了煤的气化, 而煤的存在提高了生物质的气化温度, 促进生物质焦油的进一步分解。超临界水强大的溶解能力、良好的传输性能提供了均相低阻的反应环境, 这些因素的共同作用使得 CMC/煤之间呈现出增加气化率和产氢率的协同效应。

为了增加氢气的产率, 降低反应条件, 抑制副产物生成, 研究者们进行了催化剂的研究^[15]。常用的催化剂主要有金属催化剂、碱性化合物催化剂、活性炭催化剂和金属氧化物催化剂等 4 类^[14], 如 CaO、Na₂CO₃、K₂CO₃、NaOH、KOH 等, 因为这些催化剂大多数是碱性试剂, 能吸收产物中 CO₂, 使反应向着有利的方向进行。但这些试剂都具有腐蚀性, 因此需要找到条件温和的催化剂。现在有研究者将目光投向了在较低温度下具有催化作用的碱金属 Ni。Ni 原子吸附碳氢化合物, 与表面碳氢化合物中的氢结合, 形成金属氢化物, 这种氢化物具有可变组成, 加热时可重新放出氢气^[16]。因此应加强这类催化剂的研究。

2 超临界条件下脱除杂质

煤的元素组成极其复杂, 几乎包含了地壳中有质量分数统计的所有 88 种元素, 一般认为, 煤中的何选明等: 煤的超临界流体抽提研究进展

元素可分为常量元素 (大于 0.1%) 和微量元素 (不大于 0.1%), 这些元素在煤中浓度的高低决定了煤中元素的有害性和无害性, 即煤中元素的有害性和无害性是相对的, 某些元素在特定的浓度下是有益的, 浓度高些就成为有害的。比较常见的常量有害元素有硫、氮等; 有学者将煤中 26 种微量元素按其危害性由高到低分为 3 类: I 类元素有砷、镉、铬、汞、铅、硒; II 类元素有硼、氯、氟、锰、钼、镍、铍、铜、磷、钽、铀、钒、锌; III 类元素有钡、钴、碘、镭、铋、锡、铊^[17]。这些元素虽然在煤中含量一般不高, 但在煤的加工利用过程中, 会对环境造成很大的危害, 如砷等重金属会致癌, 煤中的硫是酸雨及造成环境污染的主要污染源。因此, 控制和减少煤中有害元素的排放就显得尤为重要。超临界溶剂萃取技术也被用在此类问题的研究中。

由于 CO₂ 和 H₂O 的廉价、易得、无毒且不易燃等特性, 常用来代替有机溶剂, 在超临界条件下去除煤中的有害元素。其基本原理是在超临界流体中加入带有负电荷的金属配合剂, 以中和带有正电荷的重金属离子, 生成的中性配合物的极性大大降低, 使得重金属离子与超临界流体之间的范德华力增强, 从而增强萃取效果^[18]。SCF-CO₂ 在非煤系领域, 已成功萃取出一些重金属、镧系和铜系元素, 如 Pd, Pt, Rh, Cr, Cu, As, Th, Ur, Cu, In, Ga, Nd, Eu 等, 开辟了稀土元素分离与核废料治理的新途径^[19]。崔洪友等^[20] 对重金属的超临界络合萃取动力学进行了研究, 萃取过程的宏观动力学表现为拟一级动力学过程, 即重金属离子的浓度控制着络合反应进行的速度, 从而表现为萃取过程为络合反应控制过程。Yoshio Iwai 等^[21] 研究了在超临界 CO₂ 中加入甲醇、乙醇、醋酸、乙酰丙酮、乙醇和醋酸、乙酰丙酮和水等溶剂时, 在 40 °C 和 15.0 MPa 条件下, 研究 Berau 低阶煤中 Fe 和 Ca 的去除效果, 结果发现有乙酰丙酮和水存在时, 对 Fe 的去除效果显著, 但加入乙醇和醋酸时, 对 Ca 的去除效果较明显。陈鹏^[22] 应用 X 射线光电能谱 (XPS) 研究了 7 种煤中有机硫在脱硫过程中的存在形态, 认为乙醇超临界提法能脱除煤中硫磺及硫醇型硫; 李文^[23] 等采用 100 mL 间歇式反应器对难脱硫的高变质焦煤进行了超临界醇萃取脱硫的研究, 发现随反应温度、时间、压力的增加, 脱硫率增加, 期间发生的化学反应主要包括亲核取代、热解和氢化热解; KOH 的存在使得煤中 C-S 键更易断裂, 且醇碱液生成

的 H_2 使得自由基碎片得到迅速稳定,从而能够明显提高脱硫率。

以上研究发现,由于煤的复杂性,将超临界流体萃取技术用于煤的脱除杂质方面的研究还很少;因此,在以后的工作中,应加强以下 3 方面的研究:

(1) 改善超临界流体萃取条件,选取合适的萃取溶剂和络合剂,获取更多的动力学数据,建立理论模型。

(2) 研究煤及煤基产物中重金属等有害元素的赋存形态,以及它们与络合剂之间的相互作用状态,从化学角度有针对性地去除杂质。

(3) 对有些可以利用的元素如锆、铀、钒等,开发新的稀有、稀微元素的提取技术,使这些元素变成高附加值的资源,变废为宝。

3 超临界条件下煤的液化

煤的液化技术不仅是开发利用洁净煤技术的一个重要途径,也是缓解一次能源中石油供需矛盾和实现能源可持续发展的一项可行有效的技术。目前工业上煤的液化技术主要分为直接液化和间接液化。煤炭的直接液化是指通过加氢使煤中复杂的有机高分子结构直接转化为较低分子的液体燃料;间接液化是以煤气化生成的合成气为原料,在一定的工作条件下,利用催化剂的作用将合成气合成液体油^[4]。无论是煤的直接液化还是间接液化,都要消耗大量氢气,而制氢的过程又要消耗大量的煤炭资源。在工业上,用间接液化的方式约 5 t 煤才可以合成 1 t 液体产品,用直接液化的方式,约 3 t 煤可以合成 1 t 液体产品^[4],这在经济和资源可持续利用上,都存在很大弊端,因此,必须寻找更加绿色廉价的生产人造石油的有效途径。

超临界流体由于其特殊的理化性质,用其进行煤及煤基化合物的液化或轻质化,可以实现煤的综合利用和生产高附加值的化工产品,是今后重点研究开发的方向之一。它的作用原理是将煤炭粉碎到一定的粒度后,用处于超临界状态的溶剂处理一段时间后,煤中可溶性的物质被溶解或萃取出来,进行产物分离后,剩下的固态物质为残煤,同时生成一定量的气体。其中气体有很高的热值,可以作为燃料;液体部分经过加氢精制或其它方法处理,可以加工成柴油或提纯化工产品;残煤是一种多孔性物质,通过碘量吸附实验,发现吸附值较原煤有明显的提高,因此可以加工成为一种廉价的吸附

剂,还可以加工成高性能的碳材料。这样,可以在温和、绿色的条件下实现煤炭的全面综合利用,并可以得到高附加值的化工产品,提高经济效益。

3.1 溶剂的选择

各国在试验中所用的溶剂主要包括苯,甲苯,甲苯的同系物,一些醇类,烷烃类和水等。从经济和产物易于分离等角度考虑,甲苯或水作为溶剂的较优选择,另外,甲苯和水的临界温度分别是 320.6 °C 和 374 °C,都处在固体燃料明显发生裂解的温度(350 °C),临界压力较小,因此选用甲苯和水作为溶剂的研究最多。由于超临界水中 CO 的存在,可以通过 CO 和 H_2O 的变换反应提供中间态的活泼氢,从而氢化稳定煤热解产生的自由基,大大提高煤抽提的转化率^[24]。因此,CO/ H_2O 体系也是研究者们重点关注的对象。

3.2 pH 的选择

赵宗彬^[25]等以 CO/ H_2O 为溶剂对云南先锋褐煤进行超临界萃取,发现萃取产率和转化率随 CO 分压增大而增加,碱金属的氢氧化物及其碳酸盐对 CO/ H_2O 变换反应产生中间氢有较强的催化作用,由此可以看出,煤的液化产率和 pH 也有很大关系。Ross^[26]等用 CO/ H_2O 作溶剂,在 400 °C 探索了煤的液化,发现当 pH 大于 12 时,煤的转化率由 15% 增加到 50% 以上。

3.3 煤种的选择

由于超临界流体萃取技术应用于煤炭液化的目的是为了实现在煤炭的综合利用,提高煤炭的经济价值,因此对煤炭的选择首先考虑的是低品位煤种,如褐煤和泥炭等。

3.4 分子氢和供氢溶剂的作用机理

研究发现,在存在分子氢和供氢溶剂的环境里,煤的液化产率都会增加,但关于两者在煤的液化过程中作用机理的研究还很少,石斌^[27]等研究了催化剂和供氢剂对渣油模型化合物裂化反应选择性的影响,发现分子氢能够加速裂化,而供氢剂却抑制裂化。

3.5 液化产物的仪器分析

随着科学技术的发展,现代仪器越来越精密化,与传统的物理化学分析方法相比,现代仪器具有分析速度快,样品用量少,精度高,操作简便,重复性好等优点,已广泛应用于各行各业的产品分析和评价。对煤的液化产物进行仪器分析,有助于弄

清超临界溶剂萃取技术应用于煤液化的作用机理,有助于在分子水平上弄清煤的化学结构,有助于液化产物的分离进而提高产物的附加值,提高经济效益。目前对煤超临界抽提后产物的研究通常采用色谱分离与光谱、质谱分析相结合的方法。常用的仪器主要有气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、气相色谱质谱联用(GC-MS)、液相色谱质谱联用(LC-MS);对煤超临界抽提产物的分析还包括元素分析、分子量的测定、热值的测定;一些先进分析仪器如X光电子能谱(XPS)、X射线散射(XRS)、核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)、核磁共振氮谱(^{15}N -NMR)、核磁共振氢谱(^1H -NMR)、核磁共振成像(NMRI)等技术也用于此方面的研究中。

超临界溶剂萃取技术应用于煤的液化,是一项有前途的技术,它绿色环保,对环境污染较小,但目前为止仍没有大规模的工业化,关键是许多理论方面和工艺技术上的问题没有得到解决,主要包括煤的物理结构和化学结构对煤液化过程中反应性的影响、高效的萃取溶剂和催化剂的选取以及反应机理的探索、反应过程中热力学和动力学的研究、反应条件的温和化和绿色化的研究、后续粗产物的分离和深加工、高温高压设备的开发、最大经济效益的研究等。这些问题的解决对超临界溶剂萃取技术应用于煤的液化有着重要的指导意义。

4 结 论

中国是一个多煤、贫油、少气的国家,煤炭资源丰富且种类齐全,用超临界溶剂萃取技术处理煤,可以在绿色温和的条件下实现煤的高效、洁净、高附加值的利用,其在煤的气化制氢、脱除杂质和煤的液化方面有着较好的应用前景,但离工业应用仍有较远的距离。因此,在以后的研究中,要从利用超临界技术的煤化工过程的全局来考虑,对超临界技术的整个化工过程进行集成能效和技术经济的分析,在此基础上逐步改进完善该技术。

参考文献:

[1] 郭贵全,王红娟,谌凡更. 植物纤维在供氢溶剂中的液化反应[J]. 纤维素科学与技术,2003,11(2):41-50.
 [2] 管荷兰,徐吉成,蔡笑笑,等. 超临界技术的发展现状与前景展望[J]. 污染防治技术,2008,21(2):30-34.
 [3] 谢永泉. 铬的生态效应及人群保健[J]. 广东微量元素何选明等:煤的超临界流体抽提研究进展

科学,1998(4):13-15.
 [4] 李玉林,胡瑞生,白雅琴. 煤化工基础[M]. 北京:化学工业出版社,2006:134.
 [5] 肖云汉. 煤制氢零排放系统[J]. 工程热物理学报,2001,22(1):13-15.
 [6] 谢克昌. 新一代煤化工和洁净煤利用技术现状分析与对策建议[J]. 中国工程科学,2003,5(6):15-24.
 [7] Modell M. Gasification and Liquefaction of forest products in supercritical water[M]. London: Elsevier Applied Science,1985:95-119.
 [8] Wang Jie, Takarada T. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal[J]. Energy&Fuel, 2001, 15(2):356-362.
 [9] Lin Shiyin, Harada M, Suzukb Y. Continuous experiment regarding hydrogen production by coal/CaO reaction with steam(1) gas products[J]. Fuel, 2004, 83(7-8):869-874.
 [10] 闫跃龙,肖云汉,田文栋,等. 含碳能源直接制氢的热力学分析与实验研究[J]. 工程热物理学报,2003,24(5):744-746.
 [11] Cheng Leming, Zhang Rong, Bi Jicheng. Pyrolysis of a low-rank coal in sub-and supercritical water[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(8-10):921-932.
 [12] 李永亮,郭烈锦,张明颀,等. 高含量煤在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报,2008,42(7):919-924.
 [13] 闫秋会,郭烈锦. 生物质与煤超临界水气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报,2008,42(6):765-769.
 [14] 闫秋会,郭烈锦,吕友军. 生物质/煤超临界水气化制氢的主要影响因素[J]. 西安交通大学学报,2008,42(3):368-371.
 [15] 王景昌,李志义,王琨. 催化剂对超临界水中生物质气化制氢的影响[J]. 油气田地面工程,2008,27(5):91-92.
 [16] 裴爱霞. 超/亚临界水中生物质气化制氢催化剂的实验研究及催化机理分析[D]. 西安:西安交通大学,2007.
 [17] 何选明,王世杰,伍林,等. 煤化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2010:45.
 [18] 周春平,丁晓娟,杨昌炎,等. 超临界 CO_2 络合反应分离痕量重金属离子的研究进展[J]. 现代食品科技,2006,22(4):248-254.
 [19] Joanna Shaofen Wang, Chien M Wai. Application of Supercritical Fluid Extraction Technology in the Nuclear Waste Management [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(5):409-414.

- [20] 崔洪友,王涛,关艳芬,等. 重金属的超临界络合萃取动力学[J]. 化工学报, 2001, 52(9): 829-833.
- [21] Yoshio Iwai, Natsuki Okamoto, Shinpei Ohta, et al. Extraction of iron and calcium from low rank coal by supercritical carbon dioxide with entrainers[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 40(2): 227-231.
- [22] 陈鹏. 应用 XPS 研究煤中有机硫在脱硫时的存在形态[J]. 洁净煤技术. 1997, 3(2): 17-20.
- [23] 李文,郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫[J]. 洁净煤技术. 1997, 3(2): 21-25.
- [24] 宋传平. 煤炭液化技术的发展[J]. 内蒙古石油化工, 2008(3): 49-50.
- [25] 赵宗彬,王旭珍,陈受斯,等. 先锋褐煤 CO/H₂O 超临界萃取研究[J]. 煤炭转化, 1995, 18(3): 81-86.
- [26] Yong Y. Mass Flow Measurement of Bulk Solids in Pneumatic Pipelines[J]. Measurement Science and Technology, 1996, 12(7): 1687-1706.
- [27] 石斌,丁军委,阙国和. 催化剂和供氢剂对渣油模型化合物裂化反应选择性的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 253-256.

Application of supercritical fluid extraction technology in coal processing

HE Xuan-ming¹, LI Tie-lu¹, WANG Kuan-qiang², QIN Jin¹, ZHANG Hua-jun¹

(1. Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Materials,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. Jining Carbon Group Co., Ltd., Jining 272100, China)

Abstract: Supercritical fluid extraction technology is a new, green, environmental protection technology. The purposes of using this extraction technology on coal includes three respects, which are gasifying hydrogen, removing impurities and liquefying coal in supercritical conditions. Summarize the latest developments of research and applications of supercritical fluid extraction on coal from three respects and mainly expound the study process of this technology used on coal liquefaction in an attempt to provide ideas for a deep research on coal.

Key words: coal tar; supercritical fluid extraction

图书订购

| 书名 | 定价(元) |
|----------------|-------|
| 动力配煤 | 32.00 |
| 动力煤利用技术 | 44.00 |
| 煤矿环境监测 | 56.00 |
| 煤矿固体废物治理与利用 | 31.00 |
| 煤矿矿井水及废水处理利用技术 | 38.00 |
| 洁净煤技术与矿区大气污染防治 | 39.00 |
| 煤质管理与经营 | 40.00 |
| 煤炭化验结果的审核与计算 | 38.00 |
| 中国动力煤资源及利用 | 35.00 |
| 中国无烟煤利用技术 | 35.00 |
| 中国炼焦煤的资源与利用 | 48.00 |
| 中国煤的的洁净利用 | 58.00 |
| 矿井惰性气体防灭火技术 | 38.00 |

另外在汇款时,需付书款 20% 的邮费。

订购方法: 邮局汇款按编辑部地址汇款即可;

银行信汇方式如下:

单位名称: 煤炭科学研究总院

银行帐号: 0200004209089115910

开户行: 工行和平里支行营业室

开户地: 北京市朝阳区

编辑部地址: 北京市和平里煤科院内《洁净煤技术》

编辑部

联系人: 宫在芹

邮政编码: 100013 电话: (010) 84262927

电子信箱: jjmjs@263.net