

固体酸催化新疆褐煤直接加氢液化研究

赵 鹏^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院,北京 100013;2. 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘要:为了实现褐煤温和加氢液化联产高附加值酚类化学品,研制了1种新型固体酸催化剂,可以弥补反应条件缓和带来的褐煤大分子结构单元桥键断裂的裂解性能不足,进行了固体酸催化剂的物性表征和活性评价,考察了催化剂类型对褐煤温和加氢液化性能和产物分布的影响规律,探讨了固体酸催化剂用于褐煤温和加氢液化的可行性,并与传统液化进行了比较。结果表明:固体酸催化剂粒径减小,出现了强酸中心,在430℃和15 MPa反应条件下,转化率和油产率与传统液化相当,低级酚产率增加了1.5%,气产率降低近4%,这种固体酸催化剂有利于实现褐煤加氢液化的节能减排增效和产品结构优化,是一种值得关注和深入研究的煤直接加氢液化催化剂。

关键词:固体酸催化剂;褐煤;加氢液化;酚

中图分类号:TQ529.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)05-0013-05

Solid acid for hydroliquefaction of a lignite from Xinjiang

ZHAO Peng^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: To achieve the lignite mild liquefaction to high-added value phenols, a new solid acid catalyst was developed to ensure the low cracking under mild condition. Physical property characterization and activity evaluation of the catalyst were conducted. The influences of catalyst type on the reaction and product distribution under the mild condition were studied. The feasibility research on solid acid catalyst used in mild direct coal liquefaction was discussed. The results show that strong acid site forms with the particle diameter of solid acid decreasing. Under the conditions of 430 °C and 15 MPa, coal conversion ratio and oil yield are similar to that of traditional process. Phenols yield increases by 1.5% and gas yield decreases by 4%. The solid acid catalyst is beneficial for energy conservation, emissions reduction, efficiency increase and products optimization. The solid acid catalyst used for direct coal liquefaction should be focused, and further study is needed because of its good coal conversion activity and selectivity.

Key words: solid acid catalyst; lignite; hydroliquefaction; phenols

0 引 言

煤炭直接加氢液化是我国实现能源替代、保障能源安全和优化能源结构的重要工程技术。目前,世界唯一的中国神华百万吨级直接加氢液化示范工程成功运行,实现了安全、稳定、长周期、满负荷运作,但尚未最优化^[1-2]。神华煤直接加氢液化工艺

是针对低变质烟煤开发的,而我国褐煤资源丰富,占我国煤炭资源总量的13%,在国家倡导劣质褐煤洁净高效利用的背景下,开发适合褐煤直接加氢液化的新工艺尤为重要;褐煤液化新工艺的核心技术是开发高效、环境友好和成本低廉的催化剂^[3]。

褐煤氧含量高(超过20%),主要以酚羟基形态存在。直接加氢液化过程中,一部分酚羟基加氢生

收稿日期:2016-04-22;责任编辑:李柏熹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.003

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600303)

作者简介:赵 鹏(1978—),男,辽宁本溪人,副研究员,硕士,从事煤炭直接液化和煤焦油加氢领域研究。E-mail:411296849@qq.com

引用格式:赵鹏.固体酸催化新疆褐煤直接加氢液化研究[J].洁净煤技术,2017,23(5):13-17.

ZHAO Peng. Solid acid for hydroliquefaction of a lignite from Xinjiang[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 13-17.

成水,另一部分保留生成高附加值的酚类化学品,所以充分利用并凸显褐煤这一重要的结构组成特征,在褐煤液化过程中最大限度保留酚羟基生成酚类化学品,以期丰富褐煤液化产品构成,提升产品附加值,成为了褐煤液化新技术的一大特色。然而传统苛刻的反应条件不利于酚的生成,保留酚羟基生成酚需要在温和条件下进行,反应条件的缓和势必导致褐煤裂解性能的不足,从而降低反应深度,无法实现褐煤最大程度的转化。因此,需要研制一种新型固体酸催化剂,使温和条件下的褐煤液化新技术产生一定的裂化效果,弥补反应条件缓和带来褐煤裂解能力的不足,达到与传统液化相当的转化效果和高产酚的目的。国内外研究者已经合成出多种类型的固体酸催化剂,并对其结构、酸性及催化性能进行了详细研究,已见报道的此类催化剂主要用于异构化、烷基化、酯化、酰化、硝基化、缩聚、以及裂解等多种酸催化有机合成反应^[4-9],但在煤炭直接加氢液化领域的应用很少。

朱晓苏^[10]公开了一种高分散度固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的神华煤液化试验研究,与普通 Fe_2O_3 相比,油收率和转化率明显提高,但催化剂添加量多,中间产物沥青烯产率仍然很高。祝艳妮等^[11]、王知彩等^[12]公开了一种 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂,该催化剂优于传统的铁系催化剂,表现出良好

的催化裂解性能及催化氢转移和加氢活性;但这种催化剂价格昂贵、添加量高、无法回收,难以工业化应用。另外,日本 Kotanigawa 等^[13]研究发现 Fe_2O_3 中添加 1.2% SO_4^{2-} 可提高 Akabira 烟煤和 Yallourn 褐煤的加氢裂化和加氢催化活性,Pradhan 等^[14-15]发现添加 3%~4% SO_4^{2-} 的 FeOOH 用于煤液化具有相似的催化规律。

以往固体酸催化剂的研究局限于酸性对煤直接加氢液化反应性能的影响,没有考虑褐煤液化节能增效和结构优化。为此,笔者研制了一种固体酸催化剂,进行了物性表征和活性评价,考察了催化剂类型对液化性能和产物分布的影响规律,这种固体酸催化剂用于褐煤液化,在温和条件下仍具有良好的煤转化活性和选择性,提高了酚产率,有望进一步提高褐煤液化的经济效益。

1 试验

1.1 原料制备及表征

1) 煤样的处理

以一种典型的新疆褐煤为原料进行加氢液化试验,煤样制备参照 GB 474—1996,对煤样破碎、缩分并研磨至粒径小于 100 目,在 100 °C、真空条件下干燥,制得的煤样置于干燥器中低温避光保存。煤样的煤质分析结果见表 1。

表 1 煤质分析数据

Table 1 Analysis data of coal quality

元素分析					工业分析		岩相分析			%
C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf}	A_{d}	V_{daf}	镜质组	惰质组	壳质组	
73.53	4.91	0.91	0.55	20.10	6.70	49.43	86.92	10.30	2.78	

煤质分析结果表明,新疆褐煤干燥无灰基挥发分高达近 50%,液化活性组分接近 90%,H/C 原子比为 0.8,氧含量为 20.10%,是一种适合直接加氢

液化的原料煤。

2) 溶剂的性质

溶剂为加氢循环溶剂,分析结果见表 2。

表 2 加氢溶剂分析数据

Table 2 Analysis data of hydrogenated solvent

元素分析/%				H/C	密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) (20 °C)	馏程/°C			
C	H	N	S			IBP	10%	50%	90%
87.58	10.68	0.22	0.04	1.48	969.2	209	257	333	440

1.2 试验过程

试验中所用固体酸催化剂由课题组提供。

1) 固体酸催化剂的表征

粒度分析在日本岛津离心粒度分布仪上进行,

仪器型号 SA—CP4, 测量范围 0.04 ~ 500 μm 。

进行 NH_3 -TPD 表征时, 利用热导检测器记录样品的 NH_3 -TPD 曲线, 采用脱附峰面积归一化处理得到催化剂的酸强度分布, 根据每克催化剂对应脱附峰面积计算脱附氨的量来表征催化剂的酸量。

2) 催化反应性能评价

催化剂活性评价在 500 mL 高压釜中进行, 依次将 10 g 干燥无灰基新疆褐煤、15 g 加氢溶剂、催化剂和硫磺分别置入高压釜中, 密封高压釜, 气密检查合格后, 用氮气吹扫 3 次, 再用氢气吹扫 3 次, 然后充氢气至指定压力, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至反应温度后恒温 60 min; 反应完毕降至室温, 用气袋收集釜内气体, 利用色谱分析组成, 釜内液固相产物依次用正己烷, 甲苯和四氢呋喃进行索式萃取分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

前驱体和固体酸催化剂的粒径分布如图 1 所示, 催化剂表面酸性分布如图 2 所示。

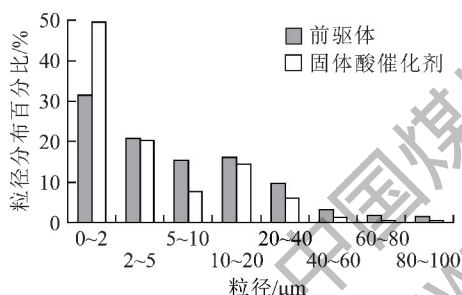


图 1 前驱体与酸化催化剂粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of precursor and acid catalyst

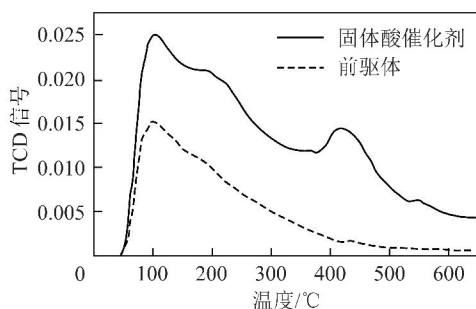


图 2 前驱体与固体酸催化剂 NH_3 -TPD

Fig. 2 NH_3 -TPD of precursor and acid catalyst

粒径分布结果表明, 前驱体中 0 ~ 2 μm 颗粒占 30%, 固体酸催化剂中 0 ~ 2 μm 颗粒增加至 50%, 前驱体中 5 ~ 10 μm 颗粒占 15%, 固体酸催化剂中 5 ~ 10 μm 颗粒减少至 9%, 前驱体与固体酸催化剂

的粒径分布在 0 ~ 2 μm 和 5 ~ 10 μm 粒径范围内变化显著, 而在其他粒径范围, 前驱体粒径分布量均大于固体酸粒径分布量, 但差别不明显; 与前驱体相比, 固体酸催化剂平均粒径减小了 40%, 这是因为固体酸催化剂表面附着酸根, 相互排斥, 防止颗粒间聚集。

与前驱体相比, 固体酸催化剂的峰强度和峰形都发生了很大变化。固体酸催化剂的 NH_3 -TPD 曲线峰强度增加显著, 总酸量增加。二者峰形完全不同, 前驱体 NH_3 -TPD 曲线为单峰, 表面酸中心的酸强度分布较为集中, 而固体酸催化剂的 NH_3 -TPD 曲线出现了双峰, 催化剂表面酸中心的强度分布较宽, 其脱附温度也有所提高, 低温峰出现在 105 $^{\circ}\text{C}$, 为弱酸中心, 高温峰出现在 420 $^{\circ}\text{C}$, 为强酸中心。

前驱体与固体酸催化剂的物性表征对比表明, 与前驱体相比, 固体酸催化剂粒度减小, 固体酸催化剂出现了强酸中心。因此, 前驱体与固体酸催化剂粒径分布以及酸性特征出现了差异, 导致催化性能的不同。

2.2 液化性能评价

在 430 $^{\circ}\text{C}$ 、氢压 15 MPa、反应时间 60 min、催化剂添加量 1% 条件下, 考察了不同类型催化剂对新疆褐煤温和加氢液化性能的影响, 对固体酸催化剂用于煤炭直接温和加氢液化的可行性进行研究, 并与传统煤炭直接加氢液化结果进行比较。传统液化试验条件反应温度 450 $^{\circ}\text{C}$, 氢压 19 MPa, 反应时间 60 min, 选择常用铁系催化剂 (添加量 1%), S/Fe 原子比为 2。

1) 催化剂活性与选择性分析

转化率作为催化剂活性指标, 油产率和酚产率作为催化剂选择性指标, 不同体系对转化率和油产率的影响如图 3 所示, 不同体系对总酚及低级酚 (苯酚、甲酚和二甲酚) 产率的影响如图 4 所示。

传统催化剂参与反应的温和液化体系煤大分子的裂解性能均有不同程度的降低, 其中贵金属催化剂参与反应的转化率和油产率最低; 铁系催化剂参与反应时, 转化率提高了近 2%, 油产率提高了近 1.5%; 前驱体也是一种铁系催化剂, 与普通铁系催化剂相比, 转化率差别不大, 但前驱体里含有少量高活性金属, 提高了加氢性能, 所以油产率比普通铁系催化剂提高近 3%; 由于固体酸催化剂进行了酸化处理, 酸根的促进作用提高了催化剂的分散性, 高温下能够有效抑制催化剂的团聚^[14], 另外, 与前驱体

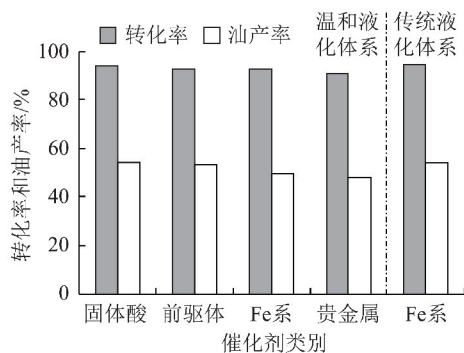


图3 不同体系对转化率和油产率的影响

Fig. 3 Effect of different systems on conversion and oil yield

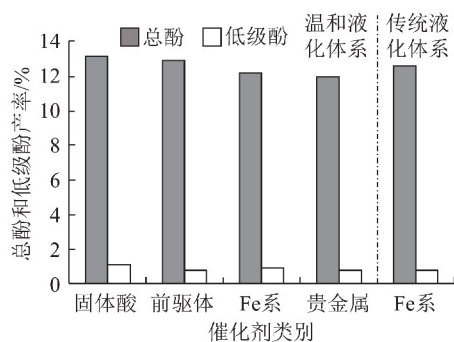


图4 不同体系对总酚及低级酚产率的影响

Fig. 4 Effect of different systems on total phenol and low molecular phenol

相比,固体酸催化剂粒径小,提高了催化剂活性,所以液化转化率提升1.5%,油产率也提高近1%。固体酸催化剂用于褐煤加氢液化呈现出良好的煤转化活性和油产率,并与传统液化效果相当。结果表明,固体酸催化剂具有良好的促进煤大分子结构单元桥键断裂的裂解性能,能够弥补褐煤温和液化煤大分子结构单元间桥键裂解性能的不足。

与传统直接加氢液化相比,褐煤温和液化体系的总酚产率和低级酚产率提高较为显著。研究发现,温和液化有利于褐煤中酚羟基保留转化为高附加值的酚,特别是低级酚的生成。温和液化体系选用的4种煤液化催化剂分别参与反应且固体酸催化剂也参与反应时,总酚和低级酚产率最高。

温和条件下,4种不同类别催化剂对转化率、油产率和酚产率的影响与传统液化相比表明,固体酸催化剂具有良好的煤转化活性和选择性,用于褐煤温和液化是可行的。

2) 产物分布讨论

不同体系对氢耗、沥青质产率和气产率的影响如图5所示。沥青质产率是液化中间产物沥青烯和前沥青烯产率之和。

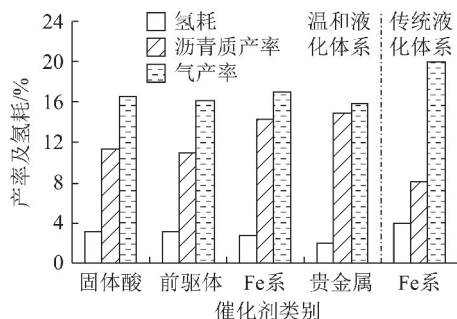


图5 不同体系对气产率、沥青质产率和氢耗的影响

Fig. 5 Effect of different systems on gas, asphaltene and hydrogen consumption

与传统液化体系相比,温和液化体系由于反应温度降低了20℃,反应压力降低了4 MPa,导致气产率降幅显著,沥青质产率明显增加,氢耗有所降低。贵金属催化剂参与反应时活性最低,选择性最差,氢耗最低(仅2.01%),沥青质产率最高。与贵金属催化剂反应体系相比,铁系催化剂参与反应时,氢耗提高0.7%,沥青质产率降低0.5%。与铁系催化剂相比,前驱体反应体系,由于含有少量高活性金属,有利于促进液化过程的加氢反应,所以氢耗提高了0.5%,沥青质产率下降了3.5%,沥青质产率降幅显著,说明前驱体反应体系液化性能得到较大提升。固体酸催化剂与前驱体反应体系的产物分布相似,由于固体酸催化剂粒径比前驱体小,且表面有酸根负载,因此催化剂活性特别是促进煤大分子结构单元桥键断裂的裂解性能有所提高,宏观表现为煤的转化率升高;在固体酸催化剂与前驱体反应体系气产率和沥青质产率相似,同时固体酸催化剂体系油产率提高的情况下,可以判定,煤转化率的提高主要生成了油。温和液化体系中4种不同类别催化剂参与反应的气产率变化不大。

由于反应条件缓和,固体酸催化剂用于褐煤温和液化,沥青质产率虽比传统褐煤液化高近4%,但气产率降幅显著高达4%,氢耗也略有下降,二者转化率差别不大,因此油产率相当。

3 结论

1) 一种含活性金属的铁系化合物经酸处理得到的催化剂,粒度减小,固体酸催化剂出现强酸中心,在液化过程中提高了催化剂的分散性,高温下能够有效抑制催化剂的团聚,显示出良好的液化性能。

2) 与煤直接加氢液化常用的铁系和贵金属催化剂相比,固体酸催化剂参与褐煤温和液化反应呈

现出一定程度的促进煤大分子结构单元桥键断裂的裂化性能, 弥补了条件缓和导致褐煤裂解性能的不足, 煤转化率和油产率与传统液化效果相当, 与传统褐煤液化相比, 高附加值的低级酚产率增加了1.5%, 气产率降低近4%, 这种固体酸催化剂用于褐煤温和液化, 仍具有良好活性和选择性, 有效降低了气体的生成, 有利于实现褐煤液化的节能减排增效和产品结构优化, 是一种值得关注和深入研究的煤直接加氢液化催化剂。

参考文献 (References):

- [1] 陈光升. 现阶段我国煤炭价格与能源消费结构的关系分析[J]. 发展研究, 2012(3): 29-30.
CHEN Guangsheng. Analysis of the relations between coal price and energy consumption structure in current China[J]. Development Research, 2012(3): 29-30.
- [2] 张继明, 舒歌平. 神华煤直接液化示范工程最新进展[J]. 中国煤炭, 2010, 36(8): 11-14, 19.
ZHANG Jiming, SHU Geping. Newest progress of Shenhua direct coal liquefaction demonstration plant[J]. China Coal, 2010, 36(8): 11-14, 19.
- [3] 张建军. 煤直接液化催化剂研究与发展[J]. 山西煤炭, 2010, 30(11): 63-65.
ZHANG Jianjun. Research on catalyst of coal direct liquefaction[J]. Shanxi Coal, 2010, 30(11): 63-65.
- [4] 孙群宁, 白浩, 刘学军. 固体酸催化剂的研究进展[J]. 广东化工, 2013, 40(23): 110-112.
SUN Qunning, BAI Hao, LIU Xuejun. The applied and research development of solid acid catalyst[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(23): 110-112.
- [5] 侯琳熙, 尹锡俊, 张瑞丰, 等. 大孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 复合固体酸制备及催化性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 239-44.
HOU Linxi, YIN Xijun, ZHANG Ruifeng, et al. Macroporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ solid superacid catalyst: Preparation and catalytic property[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(2): 239-44.
- [6] 李丰亚, 靳福全, 赵晓莎, 等. 生物柴油催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 固体酸的制备及表征[J]. 中国油脂, 2013, 38(6): 79-83.
LI Fengya, JIN Fuquan, ZHAO Xiaosha, et al. Preparation and characterization of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ solid acid catalyst for biodiesel synthesis[J]. China Oils and Fats, 2013, 38(6): 79-83.
- [7] 张琦, 常杰, 王铁军, 等. 固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 的制备及其催化酯化性能[J]. 催化学报, 2006, 27(11): 1033-1038.
ZHANG Qi, CHANG Jie, WANG Tiejun, et al. Preparation of solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ and its catalytic activity for esterification[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(11): 1033-1038.
- [8] 蒋金龙, 钱运华, 固旭. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 凹土纳米固体酸催化剂的制备及其催化合成乙酸正丁酯[J]. 石油化工, 2011, 40(4): 365-368.
JIANG Jinlong, QIAN Yunhua, GU Xu. Preparation of nano solid acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{palygorskite}$ and its application to synthesis of butyl-acetate[J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(4): 365-368.
- [9] 陈颖, 孙雪, 白云波, 等. 稀土改性对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂结构与催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(4): 412-417.
CHEN Ying, SUN Xue, BAI Yunbo, et al. Effect of rare earth modification on structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(4): 412-417.
- [10] 朱晓苏. 煤炭直接液化高分散度固体酸催化剂的研制[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 66-76.
ZHU Xiaosu. design and preparation of the highly dispersed solid acid catalyst used in direct coal liquefaction[J]. Coal Conversion, 2001, 24(2): 66-76.
- [11] 祝艳妮, 王知彩, 水恒福, 等. 煤直接液化中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸的催化作用[J]. 石油化工, 2007, 36(12): 1215-1219.
ZHU Yanni, WANG Zhicai, SHUI Hengfu, et al. Catalysis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid in direct liquefaction of coal[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(12): 1215-1219.
- [12] 王知彩, 水恒福, 裴占宁, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 酸性及其催化液化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(1): 10-14.
WANG Zhicai, SHUI Hengfu, PEI Zhanning, et al. Acidity and catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ on the hydro-liquefaction of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(1): 10-14.
- [13] KOTANIGAWA T, YOKOYAMA S, YAMAMOTO M, et al. Catalytic activities of sulphate and sulphide in sulphur-promoted iron oxide catalyst for coal liquefaction[J]. Fuel, 1989, 68(5): 618-621.
- [14] PRADHAN V, TIERNEY J W, WENDER I. Sulfur-promoted metal oxides as coal liquefaction catalysts[J]. Prepr. Fuel Chem. Div., ACS, 1990, 35(3): 793-800.
- [15] PRADHAN V R, HOLDER G D, WENDER I, et al. Kinetic modeling of direct liquefaction of wyodak coal catalyzed by sulfated iron oxides[J]. Letter Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31(8): 2051-2056.