

The Research of New Technologies of Utilization for Lignite

Shengjun Zhang^{1, 2} Jiping Liu^{2*} Meixiu Kan²

1 Anshun College of Chemistry and Biology Department of Agronomy, Guizhou, 561000

2 School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081

Abstract: The liquefaction of lignite is a technology by chemical processing methods makes the group of coal into liquid products, including direct liquefaction and indirect liquefaction. In this paper, experiments on brown coal liquefaction method, extraction of raw materials of high value-added. and we also discussed the impact of raw materials, solvents, catalysts and temperature、pressure and time on coal liquefaction. Production of liquid fuel from the lignite is to efficient and clean use of coal, increasing the liquid fuel source, developing the coal chemical industry, and also is an important way to reduce coal pollution solutions, put forward the direction of comprehensive utilization of lignite.

Keywords: lignite ; liquefaction technology ; Raw coal ; Solvent ; Catalyst

褐煤综合利用新技术研究

张声俊^{1, 2} 刘吉平^{2*} 阚美秀²

1 安顺学院化学与生物农学系, 贵州, 中国, 561000

2 北京理工大学材料学院, 北京, 中国, 100081

摘要: 褐煤液化是通过化学加工方法将团体煤转变成液体产品的技术, 主要有直接液化和间接液化两种工艺技术。本文通过实验对褐煤进行直接液化的方法, 提取了高附加值的原料, 并讨论了原料, 溶剂, 催化剂, 温度压力和时间对褐煤的液化的影响。由褐煤生产液体燃料是高效和洁净利用煤炭、增加液体燃料油来源、发展煤化工、为解决环境污染, 提出了褐煤综合利用的方向。

关键词: 褐煤; 液化技术; 原料煤; 溶剂; 催化剂

1 引言

褐煤占我国煤炭资源储量的 17%, 所以发展褐煤综合利用技术和优化利用方法, 对我国能源结构调整和能源产业优化具有重要意义^[1]。中国褐煤储量丰富, 产量逐年增加, 而石油储采比低于世界水平, 石油需求量却不断增加。所以中国更要加快褐煤液化技术与开发, 发展褐煤液化工业。褐煤直接液化是在适当温度、压力等反应条件下, 借催化剂作用, 将其加氢裂解成液体烃类, 并生成少量气体。脱除氮、氧和硫等杂原子的褐煤深度转化过程, 又称加氢液化过程。其工艺由原料煤干燥、破碎、煤浆制备、加氢液化、固液分离、气体净化处理、液态产物分馏、精制加工以及液化残渣气化制取氢气等过程组成。褐煤直接液化产品是优质汽油、喷气燃料油、柴油以及芳烃和碳

素化工原料, 并副产燃料气、液化石油气、硫磺和氨等^[2]。褐煤直接液化工艺过程的热效率高达 70% 以上, 是一种先进的褐煤洁净利用技术。

2 褐煤的直接液化

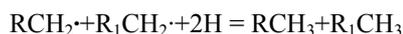
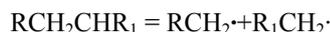
煤和石油都是由碳、氢、氧、氮和硫等元素组成的可燃矿物^[3]。但它们的分子结构、组成和性质上又有很大差别。褐煤是有机芳香高分子化合物, 具有空间结构, 其结构单元由 2—4 个苯环构成, 包括少量环烷烃、氢化芳环和含 O、N、S 原子的杂环、联结结构单元(R)的桥键多为醚键(—O—)和次甲基键(—CH₂—), 另外含有较多矿物质。石油的主体则是低分子碳氢化合物。

若将褐煤转变成液体产物(合成原油), 使 H/C 原子比由 0.7 左右变成 1.8, 需要经历加氢、裂解、脱除

杂原子等反应过程。

2.1 热解加氢

褐煤热解是加氢液化反应的先决条件。在 400~450℃ 条件下, 褐煤热解析出焦油、气体^[4], 同时生成大量不稳定的活性自由基碎片(RCH₂·), 后者与氢反应就变成低分子液体化合物。液化过程主要反应:



液化反应过程中, 氢来源于: (1) 溶解在溶剂中的氢分子在催化剂作用下转变成活性氢; (2) 溶剂供应或传递氢; (3) 煤分子的转移 (4) 化学反应生成的氢 (CO+H₂O→CO₂+H₂), 每种氢供应多少, 取决于液化反应条件。在褐煤轻度液化中, 煤自身氢转移约占 40%。外界用氢量约是无水无灰煤的 2%。表 1 列出了分子氢和供氢溶剂(四氢化萘)对褐煤热解自由基碎片加氢的研究结果。

Table 1 The Capacity for hydrogen of Hydrogen and Tetralin

表 1 氢与四氢化萘的供氢能力

气体压力 (MPa)	四氢化萘 (g)	催化剂 (g)	煤转化率 (%)	气体压力 (MPa)	四氢化萘 (g)	催化剂 (g)	煤转化率 (%)
9.8 (H ₂)	--	--	16.3	9.8 (H ₂)	--	--	46.6
9.8 (H ₂)	--	0.25	16.9	9.8 (H ₂)	--	0.25	75.3
9.8 (H ₂)	50.0	--	66.3	9.8 (H ₂)	50.0	--	75.4
9.8 (H ₂)	50.0	0.25	79.4	9.8 (H ₂)	50.0	0.25	96.7

由表 1 中数据可见, 在使用催比剂钼酸铵条件下, 气相的分子氢使煤的液化转化率为 75.3%, 四氢化萘在氮气氛下使煤的转化率为 79.4%, 表明两种氢的作用能大致相当。在煤液化过程中, 分子氢、催化剂和供氢溶剂联合应用, 可以提高煤液化转化率。这一研究结果也说明, 煤加氢液化反应过程本质是自由基性质的, 分子氢和供氢溶剂的加氢作用使自由基碎片稳定, 最终实现加氢液化目的。

2.2 脱杂原子反应

褐煤中氧含量在 15% 以上, 氮含量一般在 1%~2%, 硫含量一般是 1% 左右, 高硫煤大于 2%。煤中氯、氧、硫等杂原子在液化反应中转变成 CO₂、CO、H₂O、H₂S 和 NH₃ 等被脱除, 其脱除程度取决于煤转化深度。图 1 为煤液化率与氧脱除率的关系。

当氧脱除率小于 60% 时, 煤转化率与其成线性关系; 当煤转化率为 90% 时, 尚有 40% 的氧未脱除。煤中羧基最易脱除, 酚羟基在催化剂作用下才能脱除, 羟基和酮基在加氢裂解中转变成 CO 和 H₂O, 脂肪醚键易破坏, 而芳香醚键和杂环氧则相当稳定, 难以脱

除。

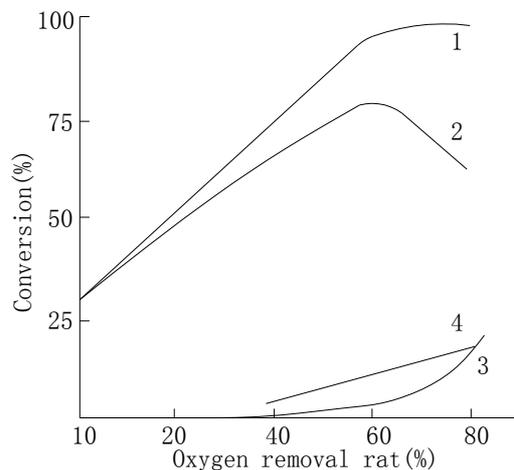
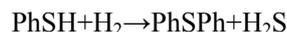
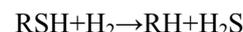


Figure 1 Coal conversion rate and the relationship between the oxygen removal rate:(1) Conversion(2) The production rate of Heavy oil (3) Oil production rate(4) Gas production rate

图 1 煤转化率与氧脱除率的关系: (1) 转化率 (2) 重质油产率 (3) 油产率 (4) 气体产率

褐煤中的硫在加氢液化反应条件下比较容易脱除, 煤中有机硫主要是噻吩, 硫醚和硫醇, 它们的脱除反应为:



3 结果与讨论

煤加氢液化工艺的性能与原料煤的液化活性、溶剂性质、催化剂等有密切关系。一种液化原料煤, 只有在最佳反应条件下, 才能得到高的转化率和油收率。下面分别讨论了原料煤, 溶剂, 催化剂, 压力和时间对煤的液化的影响。

3.1 原料煤

煤炭液化对原料煤有一定质量要求, 适合液化的煤为碳含量 65%~85%、H/C 原子比大于 0.8、挥发分含量大于 40%、活性组分含量 90% 左右、镜质煤反射率 R_{max} 小于 0.7~0.9、灰分最好低于 10% 的原煤或洗精煤。

与烟煤相比, 褐煤碳含量较低, H/C 原子比较高, 褐煤结构单元中有较多的羧基、氧桥、羰基和亚甲基, 所以具有较高的液化活性, 是比较容易液化的煤种。它比烟煤液化时消耗更多的氢, 用来脱除更多的氧。

煤加氢液化与煤热解的产品有明显不同, 热解产

品主要是半焦，而液化产品主要是液体产品，所以需外加氢。表 2 是煤热解和加氢液化的产品率。

褐煤中富氧的低变质部分增加，则液化转化率和油收率降低，因此煤化程度较高褐煤是适宜的原料煤。褐煤干燥以后，残余水分和煤的比表面积影响煤浆粘度。含水多的煤膨胀性增大，比表面积大的煤吸收更多的溶剂，所以水分和比表面积增大，煤浆粘度提高。另外，褐煤中钙，尤其是以腐植酸钙形式存在的钙，在加氢液化条件下，会生成碳酸钙沉积物，在管路中或反应器中发生结垢。

Table 2 Hydrogenation of coal pyrolysis and liquefaction of the product rate

表 2 煤热解和加氢液化的产品率 (% daf)

产品	烟煤		褐煤	
	热解	加氢液化	热解	加氢液化
焦炭	78.0	8.5	61.6	6.4
轻质油 (<215)	1.0	13.8	3.4	11.9
中质油 (215-225)	--	47.5	--	41.1
焦油	8.5	--	15.2	--
气体	8.5	24.4	18.9	26.4
氢耗	--	8.8	--	6.7

我国有丰富的中、老年褐煤资源。它们在适合的工艺条件下都可用作直接液化的原料煤^[5]。

在实验室对我国褐煤液化性能初步评选指出，云南先锋褐煤和沈阳褐煤都是比较理想的原料煤，在一段煤直接液化工艺上，煤转化率 96%—98%，油产率 60%—68%，气体产率 17%—19%，氢耗 6.3%—6.5%。先锋褐煤与辽河渣油进行煤油共炼，效果更好，油产率 71.93%，氢利用率 16.61。煤油共炼更适合于褐煤。此外，内蒙东胜、红旗矿褐煤、山东龙口梁家矿褐煤以及扎赉诺尔低灰褐煤也是适合直接液化的原料煤^[6]。

3.2 液化溶剂

煤加氢液化过程中，煤粉与溶剂制成煤浆，用泵输送到反应系统。溶剂在煤加氢液化反应中主要作用是溶解和分散煤；供氢和溶解氢向煤和催化剂表面传递；稀释和保护煤热解自由基碎片，使其稳定，防止缩聚。

溶剂应该性质稳定，不裂解，不聚合，可以反复使用。对煤溶解性能好的溶剂是与煤结构相似的多环芳烃、杂环烃、酚类等。在煤加氢液化工业中，溶剂采用煤液化过程中的馏分油，主要是中油和重油的混合物，称为循环溶剂或循环油。

部分氢化的多环芳烃，如四氢化萘、9, 10-二氢

萘、1, 2, 3, 4-四氢喹啉是良好的供氢溶剂，而完全氢化的多环芳烃供氢能力反而下降。

循环溶剂主要成分是 2-4 个环的芳烃，也含有氢化芳烃，所以是煤液化较好的溶剂。研究结果表明，循环溶剂中氢含量大于 9%，煤的转化率降低。这里至少有两个原因：一是芳烃从部分氢化形式转为完全氢化形式，供氢能力降低二是随着氢含量增加，更多的杂原子被除去，对煤加氢液化不利。

循环溶剂适度预加氢可以提高煤液化转化率。用四氢化萘、洗油、一号萘油和二号萘油作初始溶剂，并分别在高压釜内进行预加氢处理，制取氢化溶剂，然后用四种溶剂及相应的氢化溶剂在高压釜内对红旗矿褐煤进行加氢液化。

四氢化萘本身就是供氢性能较好的溶剂，加氢处理后，由于部分变成十氢化萘产物，因而煤加氢液化转化率降低。芳香性高的煤基溶剂，加氢处理后的氢化活剂的供氢性改善，煤转化率都有所提高。

3.3 液化催化剂

催化剂在煤直接液化反应中的主要作用是加快反应速度、提高煤转化率、增加油收率以及降低反应温度和压力。研究指出，催化剂对馏分油生成过程起着重要作用。在煤加氢液化工艺中，现在使用的催比剂是可弃性催化剂和高活性催化剂(Co—Mo/Al₂O₃、Ni—Mo/Al₂O₃)。

可弃性催化剂(煤中矿物质、硫化铁、氧化铁等)成本低，来源广，但活性低、用量大。目前广泛使用的是拜尔赤泥，含 Fe₂O₃34.0%、Al₂O₃32.2%、SiO₂12.8%、TiO₂8.7%、CaO3.2%。高活性 MoO₃—CoO/Al₂O₃ 催化剂用量少，需要回收，对含氧高的褐煤可以得到较高的油收率。研究指出：煤加氢液化催化剂的最佳设计是加氢活性和裂解活性之间的平衡。钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O)，广泛用于褐煤液化。浸渍在煤表面上的钼酸铵由于充分分散，呈现较高的催化活性。用铁盐处理过的褐煤，其液化时得到的液体产率类似于使用 Co—Mo/Al₂O₃ 时的产率。用 Fe 和 Mo 盐溶液同时浸渍的褐煤，加氢液化时沥青烯和前沥青烯的转化明显增加，生成的油比用单种金属盐溶液浸渍时多。

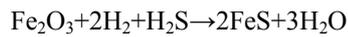
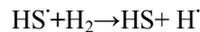
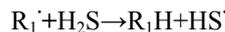
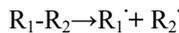
根据资源和现有试验条件，北京煤化学研究所研究了铁系催化剂，结果表明，阳泉铁矿、煤中贫铁矿、Fe(OH)₃ 和 Fe₂O₃ 都呈现较高的活性，用作催化剂时煤液化转化率提高 4%—13%，油气产率提高 3.9%

— 46%。
低硫的伊敏河褐煤加氢液化中，硫对铁系催化剂活性的影响的研究结果列于表 3。

Table 3 Sulfur on the catalytic activity of iron
表 3 硫对铁催化剂活性的影响

催化剂	煤转化率 (%)	沥青烯产率 (%)	油气产率 (%)
无	59.6	11.9	47.7
Mo-Ni	63.3	12.5	50.8
Mo-Ni-S	72.6	11.5	61.1
海南岛铁矿	46.7	11.5	53.2
海南岛铁矿+S	71.4	12.0	59.4
FeSO ₄	63.0	11.6	51.4
FeSO ₄ +S	73.3	15.4	57.9

铁和 Mo—Ni 催化剂与硫同时使用都比未加硫的活性高，海南岛铁矿加硫以后，煤液化转化率和油气产率甚至高于 Mo—Ni 催化剂，硫的作用是较明显的。在煤加氢液化条件下，硫转变成 H₂S，H₂S 在煤液化过程中可能发生如下反应：



从中可见，硫使金属氧化物转变成催化活性高的金属硫化物(FeS 或 MoS₂)。同时还起到供氢和传递氢的作用。

云南先锋褐煤以分散度较高、主要成分是 Fe₂O₃ 的首钢飞灰和拜耳物质加氢液化结果列于表 4。

Table 4 Shougang material with fly ash and the catalytic activity of Bayer

表 4 首钢飞灰和拜耳物质的催化活性

液化条件		拜耳物质+S		飞灰+S	
压力 (MPa)	24.9				
温度 (C)	445				
煤浆浓度 (%)	40				
催化剂					
试验结果 (%)					
氢耗量 (%)	5.81		5.91		
转化率 (%)	94.3		93.4		
气体产率 (%)	12.64		11.48		
水产率 (%)	21.69		24.07		
油产率 (%)	52.79		60.89		
氢利用率	9.09		8.61		

试验结果表明，首钢飞灰外加少量硫，其催化活性相当于拜耳物质。油收率 50.89%，氢利用率 10.68。研究以首钢飞灰为主，外加硫等复合催化剂，是我国开发煤液化可弃性催化剂的途径之一。

3.4 温度、压力和时间

在褐煤加氢液化反应中，温度使其热解、加氢转

化和结焦，一种原料煤都有一个最佳液化温度，通常是 400—450℃。

在适宜的液化湿度范围内、提高反应温度，液化产物中沥青烯含量减少，油分子量和粘度降低，芳香度提高。工业上希望尽量采用较高的液化反应温度，以提高生产能力和油的质量^[7]。

反应压力有助于氢在溶剂中的溶解度，抑制煤热解生成低分子挥发物和缩聚结焦的逆反应，降低气体产率，适当提高反应压力无疑对煤液化是有好处的。但是，压力提高会使工艺设备费用和动力消耗增加。为改善煤液化工工艺经济性，煤液化工工艺发展方向是在溶剂、催化剂等条件充分发挥作用下、设法降低反应压力。早期褐煤液化压力高达 70.0MPa，现代先进工艺压力已降到 10.0—15.0MPa。

褐煤加氢液化过程中，未反应煤开始减少很快，以后逐渐减慢，而前沥青烯、沥青烯和油的产率依次达到最高点，气体产率开始很少，随着反应时间延长，慢慢增加，最后突然增加。所以，反应温度、催化剂、溶剂最佳化前提下，反应时间越短越好，尚可提高设备的生产能力。

四 结论

褐煤液化是用来制取石油及其它形式的燃料以获得甲烷、氢气、丁酸、乙酸等工业原料的过程。具有较好的经济效益和环保效益。本文通过直接液化法，分别讨论了褐煤原料，溶剂，催化剂，温度、压力和时间对煤的液化作用的影响，证明褐煤液化是高效利用煤资源的一种方法。

References (参考文献)

- [1] Yin Liqun. Prospects of China's lignite resources [J]. *Coal Science and Technology*:2004 , 32(8) :12 - 14.
尹立群 我国褐煤资源及其利用前景 煤炭科学技术[J]. 2004 , 32(8) :12 - 14.
- [2] Shen Guojuan, Zhang Mingxu, Wang Guilong. On the utilization of lignite[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*. 2005 ,(6) :25 - 27.
沈国娟,张明旭,王龙贵.浅谈褐煤的利用途径[J].煤炭加工与综合利用,2005 ,(6) :25 - 27.
- [3] Fan Yanqing, Chen Wen, Jiang Xunxiong, ect. Char steam activation process of preparation of activated carbon[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*. 2005 ,(3) :35-39.
范艳青, 陈雯, 蒋训雄, 等.褐煤半焦水蒸气活化法制备活性炭的工艺研究[J].煤炭加工与综合利用, 2005 ,(3) :35
- [4] Chu Mo, Li Huamin. Processing and Utilization of lignite[J]. *Coal Project*. 2005 ,(2) :47-49.
初茉, 李华民. 褐煤的加工与利用技术 [J]. 煤炭工程,2005 ,(2) :47-49.
- [5] Dai Hewu, Du Minghua, Xie Keyu, ect. China's low-ash lignite resources and their optimal use[J]. 2001 ,27(2) :14 - 18.

- 戴和武 杜铭华 谢可玉 等 我国低灰分褐煤资源及其优化利用[J].中国煤炭,2001 ,27(2) :14 - 18.2008,(01):26-18.
- [6] Zhao Zhenxin, Zhu Shuquan, Ma Mingjie,Zhang Hong, Wang Luning, Yan SYan Shujuan, Du Xiaojing. Comprehensive optimization of the use of lignite in China[J]. Clean Coal Technology. 2008,27 (06): 45-48.
- 赵振新, 朱书全, 马明杰, 张恒, 王路宁, 颜舒娟, 杜晓静. 中国褐煤的综合优化利用[J]. 洁净煤技术, 2008,27 (06): 45-48.
- [7] Wang Chuan, Wang Yonggang, Xu Deping. China's direct liquefaction of coal slurry and liquefaction residue oil rheological properties of Research[J]. Chemical Engineering Progress. 2009.29 (2): 35-39.
- 雄楚安, 王永刚, 许德平. 中国直接液化油煤浆及液化残渣研究进展[J]. 化工进展. 2009.29 (2): 35-39.