

煤与聚丙烯在超临界水中的共液化研究

摘要

本文利用熔融石英毛细管反应器 (FSCR) 结合偏光显微镜观察煤与 PP 在超临界水中共液化反应过程的相态变化, 并为下一步实验条件的选择提供依据; 同时, 利用不锈钢高压反应釜研究了兖州煤与聚丙烯 (PP) 在超临界水体系中的共液化和催化共液化行为, 考察不同反应条件对共液化转化率和油气产率的影响。气相产物和水相产物收集后分别用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和高效液相色谱 (HPLC) 定性分析, 液化残渣用热重和 FT-IR 分析, 并初步探讨煤与 PP 共液化的反应机理。

在 FSCR 中研究煤与 PP 在超临界水中共液化的相态行为, 结果表明: 煤与 PP 的相态行为在共液化过程中相互影响, 当温度从 134.4 至 203.6℃ 时, PP 收缩熔融形成团块, 同时, 煤中开始有气泡生成。当反应温度达到 380℃ 时, 观察到煤与 PP 共液化过程有明显的黄色油状物生成, 反应结束后当温度降低形成不溶于水的不透明小液滴且黄色褪去, 但在煤单独液化和 PP 单独液化过程中没有观察到这个现象, 说明 PP 的添加能促进煤的液化且煤与 PP 有协同作用, 同时, 此实验为下一步实验条件的选择提供依据。

在间歇式不锈钢高压反应釜中煤与 PP 共液化水相产物和气相产物分别用 HPLC 和 FT-IR 定性分析, 水相产物主要为: 对苯二酚、间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚; 气相产物主要为: CO_2 、 CH_4 和 C_2H_6 。共液化残渣利用 FT-IR 分析可知: 随着反应温度的升高, 液化残渣中 C-O, 芳烃中的 C=C 吸收峰均逐渐减弱, 当共液化反应添加催化剂

($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 时, 液化残渣的 FT-IR 谱图中对应的 C-O, C=C 处的吸收峰更弱, 说明催化剂的添加更有利于共液化反应。共液化残渣与原煤分别进行热重分析, 结果表明, 液化残渣失重量明显小于原煤失重量。

利用间歇式高压反应釜研究 PP 投加量 (0~50%)、水/物料比 (20:1、30:1)、反应温度 (360~430℃)、反应时间 (30~120min) 等因素对煤与 PP 在超临界水中共液化的影响, 结果表明: 随着 PP 投加量的增加, 煤与 PP 共液化转化率和油气产率逐渐增大; 水/物料比为 20:1 时较利于液化反应的进行; 同时, 共液化转化率和油气产率随着反应温度的升高和反应时间的延长逐渐增大。综合考虑各因素, 确定煤与 PP 共液化的最佳条件为: PP 投加量 50%, 水/物料比 20:1, 反应温度 420℃, 反应时间 120min, 获得最大转化率 70.92%, 最大油气产率 69.11%。

在相同实验条件下研究催化剂 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 对煤与 PP 共液化转化率和油气产率的影响, 研究结果表明: 催化剂的添加不仅能提高共液化转化率和油气产率, 而且能缩短达到最大转化率和最大油气产率的时间, 且催化剂 Fe-S 比 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 对共液化效果更好。在反应温度 420℃, 反应时间 45min, PP 投加量 50%, 水/物料比 20:1, 添加催化剂 Fe-S 时, 获得最大转化率 81.65%, 最大油气产率 75.71%。

关键词: 超临界水; 煤; 聚丙烯; 共液化

CO-LIQUEFACTION OF COAL AND POLYPROPYLENE IN SUPERCRITICAL WATER

ABSTRACT

The phase behavior during co-liquefaction of coal and polypropylene (PP) in a fused-silica capillary reactor (FSCR) was observed under a microscope. It provided evidence for the selection of experimental conditions for the next experiment. The co-liquefaction of Yanzhou coal and PP in supercritical water (SCW) was carried out in a 50 mL batch stainless steel autoclave reactor. Polymer ratio (0~50%), the ratio of water to reactant (20:1 and 30:1), reaction temperature (360~430 °C), reaction time (30~120min), and the use of different catalysts ($Mn(Ac)_2$ and Fe-S) were used to investigate the effects on the conversion and yield of oil and gas (O+G). The vapor products and the aqueous products were collected and analyzed qualitatively by FT-IR and HPLC, respectively. The co-liquefaction residues were analyzed by FT-IR and TG. The co-liquefaction mechanism of coal and PP in SCW was a preliminary investigation.

The phase behavior of the co-liquefaction of coal and PP in SCW in the FSCR was investigated during the heating, reaction and cooling stages. The phase behavior of coal and PP interacted with each other in the process of co-liquefaction. PP swelled at 134.4°C and intenerated at 203.6°C. The gas bubble was generated at 203.6°C and gathered at 248.8°C during heating. The oil phase (i.e. yellow liquid observed by microscope) emerged at 380°C while the oil phase separation occurred at 147.1°C and then became a trail of opaque droplets at 38.7°C or ambient

temperature. The phenomenon did not appear in the process of coal liquefaction or PP liquefaction. The above results demonstrate that PP promoted coal liquefaction as a hydrogen donor in SCW. It provided evidence for the selection of experimental conditions for the next experiment.

Hydroquinone, resorcinol, phenol, paracresol and orthocresol were detected in the aqueous phase by HPLC. The vapor phase consisted mainly of CO_2 , CH_4 , and C_2H_6 , which was collected from the headspace and analyzed qualitatively by FT-IR. The co-liquefied residues under different reaction temperatures were analyzed by FT-IR. The results indicated that the peak of the C-O bonds and the C=C bonds in the aromatic ring decreased with the increasing reaction temperature and these bonds became weaker with the addition of catalysts ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ and Fe-S). The raw coal and the co-liquefied residues were analyzed by TG and the results indicated that the mass loss of the raw coal was higher than that of co-liquefied residues.

The co-liquefaction of coal and PP in SCW was carried out in a batch stainless steel autoclave reactor and the results are shown as follows: The conversion and the yield of O+G increased with increasing polymer ratio, increasing reaction temperature and prolonging the reaction time. It was also found that the ratio of water to reactant at 20:1 created a better conversion and yield of O+G than 30:1. The optimal conditions of co-liquefaction in SCW are: a polymer ratio of 50%, the ratio of water to reactant at 20:1, a reaction temperature of 420°C , and a reaction time of 120 min. The maximum conversion and the yield of O+G were 70.92% and 69.11% under the conditions, respectively.

The effect of the same conditions on the conversion and the yield of O+G with the different catalysts were investigated in the batch stainless steel autoclave reactor. The results indicated that the catalysts $\text{Mn}(\text{Ac})_2$

and Fe-S improved the co-liquefaction, and the time became shorter for the maximum conversion and the yield of O+G to be reached. The conversion and the yield of O+G increased with increasing reaction temperature and prolonging reaction time. The optimal conditions of co-liquefaction with catalyst in SCW are: a polymer ratio of 50%, the ratio of water to reactant at 20:1, a reaction temperature of 420°C, a reaction time of 45 min and using the Fe-S catalyst. The maximum conversion and the yield of O+G were 81.65% and 75.71%, respectively.

KEY WORDS: supercritical water; coal; polypropylene; co-liquefaction

符号说明

A	沥青烯
Aad	空气干燥基灰分, %
daf	无灰干燥基
FCad	空气干燥基固定碳, %
FT-IR	傅利叶变换红外光谱分析仪
G	产物气
H/C	氢碳比
HDPE	高密度聚乙烯
HPLC	高效液相色谱
LDPE	低密度聚乙烯
ID	内径, mm
O	产物油
OD	外径, mm
PA	前沥青烯
P _c	临界压力, MPa
PBT	聚对苯二甲酸丁二醇酯
PC	聚碳酸酯
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
PP	聚丙烯
PS	聚苯乙烯
r	升温速率, °C/min
SCF	超临界流体
SCW	超临界水
t	时间, min
T	温度, °C
T _c	临界温度, °C
TG	热重分析
THF	四氢呋喃
Vad	空气干燥基挥发分, %
w/%	质量分数

第一章 前言

1.1 选题的背景与意义

煤炭是地球上储量最丰富的化石燃料之一,科学合理的利用煤炭将对未来全球经济发展、生存环境可持续和人民身体健康有着重要意义。中国煤炭储量丰富,决定了煤炭在我国能源生产和消费中的主导地位。然而目前我国80%的煤炭用于直接燃烧,这不仅是对资源的浪费,而且对环境造成了严重的污染,也对我国生态环境也造成了严重性破坏。随着我国经济的快速发展,能源消费急剧增加,20世纪90年代我国已成为石油净进口国。我国“多煤炭、少石油、缺天然气”的能源资源特点决定了我国能源在较长时期内以煤为主的格局将不会改变,充分利用我国丰富的煤炭资源解决石油短缺问题以保证能源安全供给,是我国能源安全战略的一条有效而又可行的途径。因此如何更有效、清洁利用煤炭资源是我们当前面临的一大挑战。

煤炭液化是煤高效、洁净利用的有效途径之一。煤炭液化目的是将煤大分子结构打破生成小分子液态产物来替代石油及石油制品。目前,煤炭液化主要有两种技术路线:直接液化和间接液化。煤直接液化转化率和油产率高,间接液化的产品有较高的使用效率,但副产物多^[1]。

随着我国经济迅速发展,塑料制品越来越多,中国塑料行业取得了举世瞩目的成就^[2],在塑料行业飞速发展的背后必然存在着废弃塑料处理难题。目前,废弃塑料主要处置方法有填埋、焚烧、回收再利用,虽然在一定程度上减少了废弃塑料对环境的污染,但造成了资源的巨大浪费^[3]。

煤与有机废弃物(如废旧塑料、废旧橡胶、生物质等)共液化技术利用了煤与有机物之间的协同效应,在一定程度上提高了煤液化转化率和油气产率,是继煤油共炼技术之后又一共处理新工艺。Taghiei等^[4]、Feng等^[5]、Rothenberger^[6]和Wang等^[7]以甲基萘、萘满等有机物作为溶剂研究煤与塑料的共液化,发现塑料在共液化过程中起着供氢体的作用^[4],从而替代了氢气的投加量,并使废塑料资源化利用,同时降低了液化油的生产成本,缓和了直接加氢气对反应设备的苛刻要求,这对煤炭清洁、高效利用,改善人类生活环境都具有积极意义。

超临界流体因其绿色环保,近年来受到越来越多学者的关注^[8-11],超临界流体技术研究已经逐渐渗透到材料科学^[12]、化学反应工程^[13]、萃取分离^[14]、分析技术^[15]等各个领域,应用在污染物处理^[16-17]、废塑料回收利用^[18-19]、生物质转化^[20]等。Kershaw^[21]研究了低阶煤在超临界水中的萃取,发现超临界水不仅是反应介质还参与了化学反应。且在超临界水中比在超临界甲苯中有更高的转化率。Matsumura^[22]研究了煤与纤维素在超临界水中共液化,发现煤与纤维素之间存在协同效应。

Luo等^[23]将塑料单独加氢进行液化反应,发现塑料在加氢共液化反应中转化率转化难易顺序为:PET>PS>LDPE>HDPE。煤与液态油本质区别在于油的H/C比高于煤,因此,煤炭实现液化的实质是改变煤结构内的H/C比,而聚丙烯(PP)中含有较高的H/C比,在煤液化过程共能供氢提高煤的H/C比而达到煤液化成液态油品的目的。因此,本研究选取PP为煤液化的供氢体,超临界水为绿色溶剂,探索煤与PP在超临界水中的共液化行为。

目前,在超临界水体系中煤与塑料的共液化方面的研究鲜有报道,在超临界水体系中研究煤与塑料共液化;为废塑料的处理提供一种新的思路,同时探索煤与塑料共液化的规律及机理,为以后的研究工作提供基础数据。

1.2 研究内容

在间歇式不锈钢高压反应釜中研究煤与PP在超临界水中的共液化行为。分别考察塑料(PP)投加量、水/物料比、反应温度、反应时间和催化剂种类对超临界水中煤与PP的共液化的转化率和油气产率的影响,在实验范围内确定共液化的最优条件,初步探讨共液化反应机理。同时,在熔融石英毛细管反应器中研究煤液化过程的相态变化具体内容如下:

(1) 利用熔融石英毛细管反应器(FSCR)观察煤与PP在超临界水中的共液化、煤在超临界水中的单独液化和PP在超临界水中单独液化行为的相态变化,并比较共液化过程和煤单独液化过程差异,确定共液化的优势。

(2) 考察在不锈钢高压反应釜中煤与PP的共液化行为:分别考察塑料(PP)投加量、水/物料比、反应温度和反应时间对超临界水中煤与PP的共液化转化率和油气产率的影响。摸索产物分离过程和产物分析条件,气相产物和液相产物分

别采用傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 和高效液相色谱 (HPLC) 定性分析, 液化残渣用 FT-IR 分析表征, 得到不同反应条件与液化效果之间的关系。

(3) 考察不同催化剂 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 对煤与 PP 在超临界水中共液化的影响。在催化剂存在条件下考察反应温度和反应时间对煤与 PP 共液化的转化率和油气产率的影响, 确定较优催化剂。摸索产物分离过程和产物分析条件, 气相产物和液相产物分别采用傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 和高效液相色谱 (HPLC) 定性分析, 液化残渣用 FT-IR 和热重分析表征, 得到不同反应条件与液化效果之间的关系。

(4) 根据液化产物的分析结果及实验数据的拟合, 初步推断并进一步探讨煤与 PP 在超临界水中共液化的反应机理。

1.3 实验创新点

以世界公认的绿色技术超临界流体为背景, 选取水为反应溶剂、PP 为共液化过程的供氢体, 大大降低了煤液化所需的能耗和成本, 减少了有机溶剂的使用。充分利用超临界水的特性, 为废塑料的资源化利用和煤的清洁利用开创了新的研究方向。

1.4 研究的重点与难点

1.4.1 研究重点

本课题研究旨在考察煤与 PP 在超临界水中的共液化过程, 研究共液化转化率及产物得率的影响因素, 确定最佳的共液化反应条件, 同时给塑料的资源化利用开辟了一条新的途径。同时, Wang^[103]等研究发现塑料作为供氢体参与了煤液化反应, 降低氢消耗量和煤液化成本。

1.4.1 研究难点

煤液化反应需要 400~500℃, 但本实验装置的最高设计温度为 430℃, 受条件限制, 共液化反应温度范围不够全面, 因此共液化实验装置需进一步完善。

熔融石英毛细管反应器 (FSCR) 为超临界水中煤液化提供了一种新的研究手段, 但由于目前 FSCR 只能观察煤液化过程的相态变化, 不能对反应产物进行

在线定量监测，且反应物存在定量测定困难，可对实验装置加以完善，使得这种新的研究手段适用于更多的研究对象。

同时，目前煤与塑料（PP）共液化反应机理的研究处于起步阶段，理论体系进一步深入探讨。

第二章 文献综述

煤炭是非挥发性、不可溶的、非晶体结构的固体物质，主要是由大小和结构都不相同的复杂的有机分子结构组成。煤的结构中氢含量低氧含量较高，它是以多环缩合芳烃为主，带有侧链和含S、N、O官能团的大分子基团。煤直接液化是在高温高压条件下，在有供氢溶剂或氢气气氛中转化生成轻质油品的过程，其目的是打破煤中大分子结构形成可溶的碳氢结构小分子物质。煤炭转化成清洁的小分子液态产物其实也是提高煤中H/C比，使固体煤转化成液体的油。

2.1 煤炭直接液化技术及其典型工艺

煤直接液化最早是Friedrich Bergius发明并在1913年申请了专利，在1931年获得了诺贝尔化学奖，从此为煤的液化技术奠定了基础。二十世纪三十年代，I. G. Farben在德国将Bergius过程工业化，开办了12个工厂并为二战提供液体燃料，但是煤直接液化过程产率低并且需要很高的反应温度和反应压力。在二战后，美国和一些其他国家到德国的液化工业技术商业化进行评估，由于二十世纪五十年代中东的石油价格较低使煤液化技术失去了竞争力，除南非以外所有煤液化研究都相继中止。在1973年和1978年石油危机发生后，煤炭转化技术重新受到重视，世界上许多国家相继开展了煤液化的研究工作并在油渣分离技术、降低初始氢压、催化剂使用和动力学研究等方面有了很大进展。目前，煤液化技术主要分为煤直接液化和间接液化两种技术路线。本文介绍目前世界上较为成熟的煤直接液化工艺。

2.1.1 德国 IGOR 工艺

IGOR工艺^[24]是由德国矿业研究院、菲巴石油公司和鲁尔煤炭公司在IG工艺的基础上开发改进而成的。该工艺是将原料煤磨碎干燥后与40%赤泥催化剂和循环油一起混合形成煤浆，反应压力30MPa，加氢后进行液化反应；反应温度465℃。工艺流程见图2-1。

与其他工艺相比，德国IGOR工艺主要特点有^[26]：①液化残渣的固液分离由减压蒸馏替代传统的过滤，提高了设备处理能力且操作简单，蒸馏残渣在高温条件下仍可用泵输送；②循环油采用中油替代重油并与催化加氢重油混合油，不含

固体，而且沥青烯含量也相对较少，压力由70MPa降为30MPa；③减少了液化过程的能量损失。

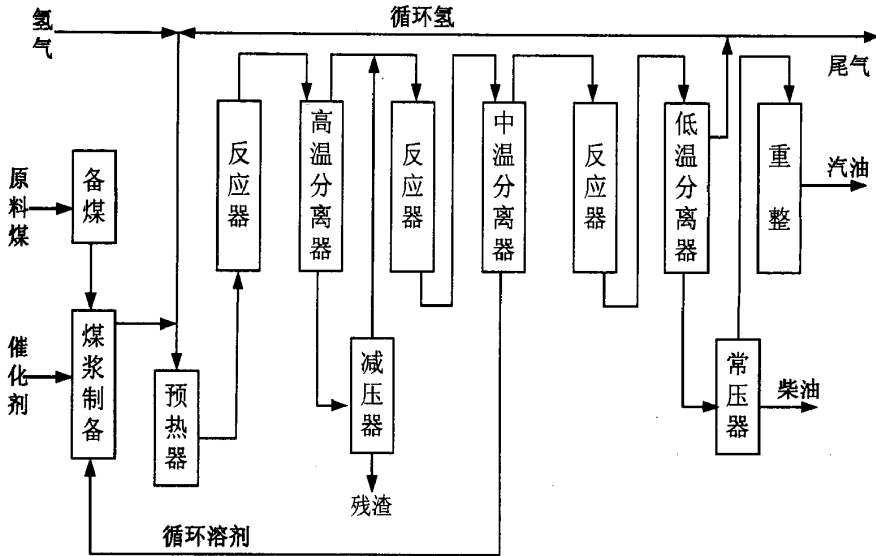


图2-1 德国IGOR工艺流程图^[3]

Figure 2-1 The process chart of IGOR^[3]

2.1.2 美国 HTI 工艺

美国HTI液化工艺^[24]是结合H-Coal工艺和CTSL工艺而发展起来的，该工艺中加入人工合成的高分散性催化剂（0.5wt%），且催化剂不进行回收。设计反应压力17.0MPa，反应温度为450℃。其工艺流程图见图2-2。

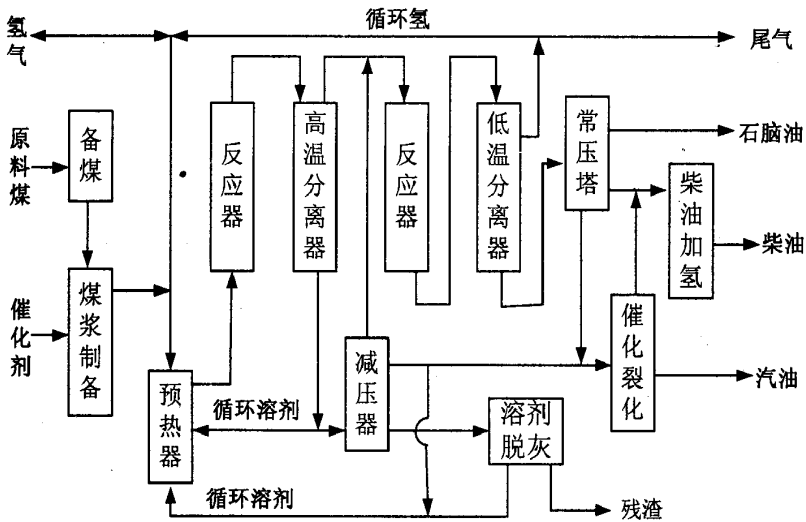


图2-2 美国HTI工艺流程图^[3]

Figure 2-2 The process chart of HTI^[3]

主要特点为：①采用悬浮床反应器和价格低廉的胶体铁基催化剂代替了Ni/Mo催化剂；②反应条件相对温和，设计反应温度440~450℃，反应压力17MPa，

氢耗低且油产率高；③固液分离采用溶剂萃取提高轻质油产率（提高5%）；④与德国IGOR工艺类似，在高温分离器后串联在线加氢固定床反应器对液化油进行在线加氢精制^[3]提高馏分油品质。

2.1.3 日本 NEDOL 工艺

日本NEDOL工艺^[25]是以天然黄铁矿为催化剂，催化剂加入量为4%，反应温度460℃，反应压力19MPa，催化剂不回收。其主要特点是用高活性催化剂预先加氢，使循环溶剂全部在一个单独的固定床反应器中而形成一种供氢溶剂。该工艺流程图见图2-3。

NEDOL工艺的特点是：①反应压力为17~19MPa，反应温度455~465℃；②以合成硫化铁或天然硫铁矿作为催化剂；③用减压蒸馏方法对液化产物进行固液分离；④循环溶剂单独加氢提高溶剂的供氢能力。

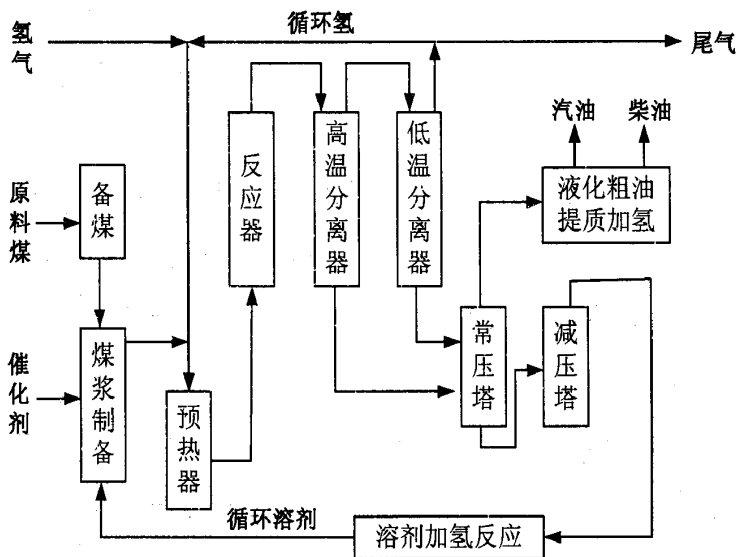


图2-3 日本NEDOL工艺流程图^[3]

Figure 2-3 The process chart of NEDOL^[3]

2.1.4 中国神华煤直接液化技术

中国神华煤直接液化技术是中国神华集团和北京煤炭科学研究总院等大力开发并拥有自主知识产权的煤炭液化新工艺^[24]。该工艺结合近几年煤炭液化研究成果并进行优化，工艺流程见图2-4。

主要特点有（与HTI工艺对比）：①两段反应，反应温度455℃、反应压力19MPa，煤浆空速较高；②采用人工合成的超细铁基催化剂，用量较少，同时解决了HTI的胶体催化剂加入煤浆的难题；③采用成熟的减压蒸馏工艺对液化产物固液分离，溶剂脱灰工序取消；④将循环的溶剂全部加氢，使溶剂的供氢能力提

高；⑤使用离线加氢方案来精制液化粗油。

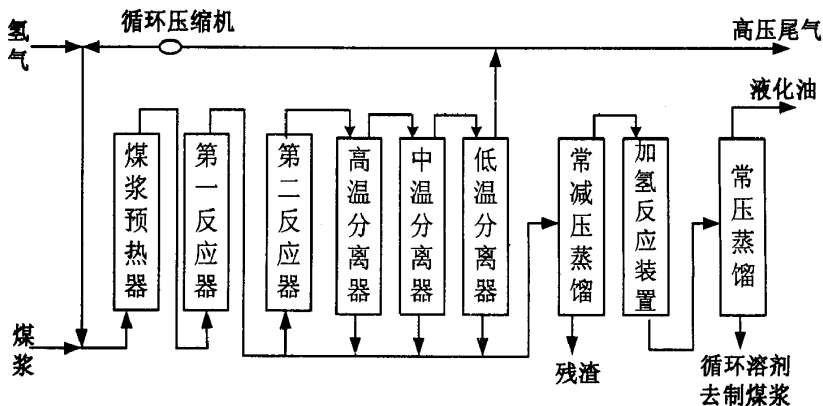


图2-4 中国神华煤直接液化工艺流程图^[3]

Figure 2-4 The process chart of the direct liquefaction of shenhua coal^[3]

2.2 煤与塑料共液化研究进展

2.2.1 煤与塑料共液化的影响因素

(1) 煤的结构和种类

煤炭是一种多孔的高度非均一性物质，其结构性质主要表现为岩相组分、矿物质、水分、孔隙性等宏观结构，大分子排布与缔合方式的物理结构和煤分子的化学组成和结构。

煤的分子结构、岩相组成和矿物质含量是决定煤是否能进行液化的重要因素。煤是一种由空间网络组成的框架结构^[26]，某些小分子物质与煤的骨架发生作用而被固定，或者小分子之间相互作用形成大分子物质镶嵌在煤的网络结构中。但是煤的种类繁多，煤分子结构复杂，煤的结构还没有被准确的了解。目前，对煤的性质的分析主要以工业分析、元素分析和煤岩显微组分分析为主。研究发现^[27]，H含量高、C含量低的煤种一般比较容易被液化，煤的氢碳比H/C比一般是0.5~1.1，石油和天然气的H/C远高于普通煤，所以，煤炭液化成轻质油品主要是改变煤炭结构中的H/C^[28]，各种碳氢化合物的H/C如图2-5所示。凌天成等^[29]研究了3种兖州烟煤与石油渣油的共处理发现H/C比越高，转化率越大。另外，煤中氧含量和煤阶对煤液化性能影响较大，如图2-6^[30]。

煤的成熟程度通常用煤阶来表示。一般而言，腐殖煤煤化程度越高，H/C越高，即越容易液化，液化的转化率和产率越高，适宜液化的煤种一般是煤化程度较低的年轻烟煤和年老褐煤，煤液化性难易程度按泥炭>年青褐煤>年老褐煤>高

挥发性烟煤>中等挥发性烟煤>烟煤^[27]。无烟煤几乎不能液化，而泥炭因为杂质较多也不适于液化。

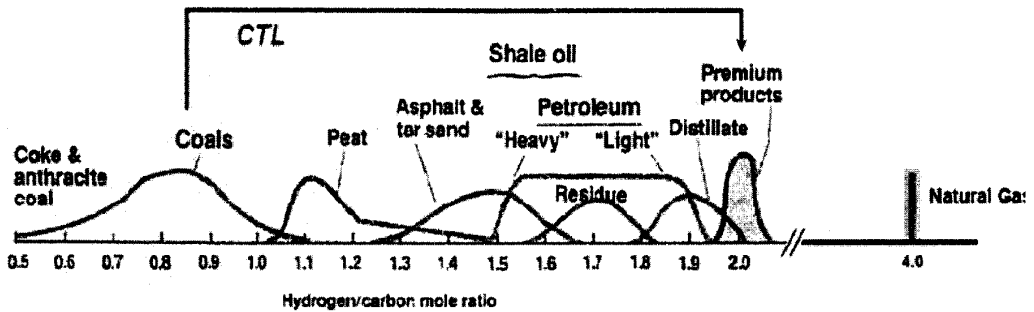
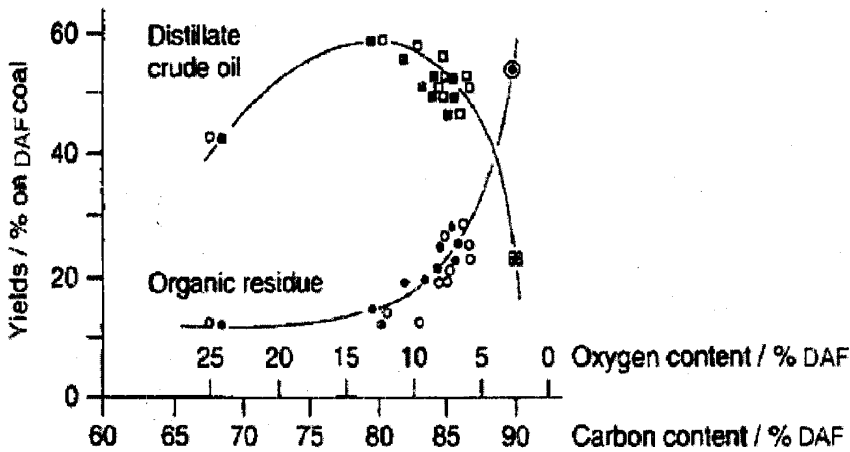


图2-5 各种烃源氢碳比^[28]

Figure 2-5 H/C ratios of various hydrocarbon sources^[28]



■和●表示碳含量；○和□表示氧含量

图2-6 煤中碳氧比例关系与油产率的关系^[30]

Figure 2-6 Dependence of liquefaction yields on coal rank (carbon and oxygen content)^[30]

煤中官能团对煤液化起着重要作用，煤中含氧官能团在煤液化过程中C-O键被破坏，减少中间产物芳环的形成而使液化产率降低，同时，含氧官能团能与催化剂形成活性中心增加催化剂的催化活性^[27]。

用物理或者化学的方法对煤进行预处理，可以改变煤结构中的共价键或较弱的共价键，从而提高煤的液化活性。煤的溶胀预处理可以打断煤结构的氢键等非共价键，改变煤中新的非共价键排列方式和煤的结构，使煤更容易被液化^[31]。煤预处理溶剂一般选取亲电荷试剂，在溶胀过程中，亲电试剂破坏煤结构中的氢键，且整个过程是不可逆的，溶胀机理如图2-7所示。

水热处理能够改变煤特性和反应性，这是煤科学和煤化工的重要研究领域之一，尤其是水处理对煤的抽提、热解和液化性能的影响已被广泛关注。煤的水热

预处理机理主要包括氢键断裂^[32]、弱共价键的断裂^[33,34]、含氧官能团减少^[35]等方面。

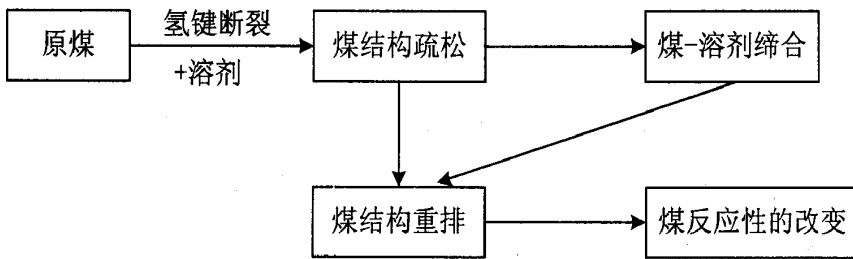


图2-7 煤溶胀机理示意图

Figure 2-7 The mechanism of coal swelling

(2) 塑料的结构和种类

废塑料与煤的结构一样，其基本结构都是碳氢有机链。在热裂解过程中，某些不够牢固的H会发生断裂，如果有催化剂存在，这一热解反应更激烈，结果生成大量的 H_2 、 H^+ 、 PE^+ (聚乙烯)、 PP^+ (聚丙烯)等碎片和离子^[35]。Rothenberger^[36]研究了煤与塑料的共液化，发现了低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)较难转化为四氢呋喃(THF)可溶物，而聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚苯乙烯(PS)较容易转化为THF可溶物。Luo等^[37]将塑料单独加氢进行液化反应，发现PET和PS能较快的被液化，而LDPE和HDPE较难被液化，并且LDPE和HDPE液化后不生成THF可溶物。各种塑料在加氢共液化反应中转化率转化难易顺序为：PET>PS>LDPE>HDPE。

Taghiei^[38]等人将PE、PET和聚丙烯(PP)加入到煤液化过程中发现塑料的添加能促进煤液化过程的进行，并能获得较高的油产率。王力^[39]等研究了LDPE、PP和PS与先锋褐煤的共液化反应过程，发现塑料的加入有利于共液化反应的进行，同时存在协同效应，且塑料对共液化过程起着供氢作用。Wang^[40]等将PE、PP、PS与煤共液化，以钨的煅烧灰(FAMo)为催化剂，氢压10MPa反应温度430℃条件下，PS与煤共液化效果较好。

(3) 溶剂

在煤液化过程中溶剂起着重要作用。溶剂在煤液化过程中主要有两个作用：①物理作用，煤转化和热传递的主要介质；②化学作用，煤液化过程中重要的供氢来源和作为氢传递的媒介^[41,42]，并对煤有着溶解、溶胀分散作用和对煤裂解产生的自由基的保护作用等^[43]。Taghiei^[38]等将溶剂水和甲苯作为对比研究煤液化

效果,发现超临界水中煤的转化率和产率高于超临界甲苯体系中煤的转化率和产率。研究发现^[43]最有效的供氢溶剂就是那些具有部分被氢化了的芳香结构的溶剂,如萘、四氢萘、蒽、煤焦油、菲和煤液化循环油等。煤液化工艺过程所用溶剂,与煤分子结构近似的多环芳烃对煤热解的自由基碎片有较强的溶解能力^[44]。这些氢化的芳香结构可以稳定煤产生的自由基而自身发生脱氢变成稳定芳香化合物。溶剂甚至可以引发C_{aryl}-C_{alkyl}键的氢解反应。在实际工艺中使用最多的是煤液化循环油、煤焦油等。

Rincon^[45]研究了煤的溶胀对煤性质的影响,发现煤经溶胀后孔隙率增大,使小分子在煤的大分子网络中的流动性增强,有利于煤液化过程中供氢溶剂的扩散从而提高液化效果。Shui^[46]等研究了神华煤在5mL萘满溶剂中液化得到了较高的液化转化率和轻质油品产率。

(4) 催化剂

煤直接液化过程是在高温高压条件下完成的,所需要的能耗较高,对反应器要求较苛刻,添加催化剂能有效地降低能耗并缓和反应条件。良好的催化剂在煤液化过程中可以降低液化过程所需要的反应温度、初始氢压,并促进氢转移和增加煤液化转化率和轻质油产率,降低反应能耗。Berguis^[47]首次利用赤泥做煤液化催化剂,发现Fe能有效的提高煤的转化率和产率。

表2-1 不同催化剂液化性能(wt%, daf)^[50]
Table 2.1 Liquefaction performance of different catalyst^[50]

催化剂	催化剂用量 daf/%	催化剂粒度/mm	THF 转化率 daf/%	油产率 daf/%
空白实验	0	-	79.1	29.14
铁矿	3	$\leq 6.12 \times 10^{-2}$	96.6	59.0
铁矿	3	$\sim 1.0 \times 10^{-3}$	97.5	67.0
铁精矿	3	$\leq 6.12 \times 10^{-2}$	97.6	61.7
铁精矿	3	$\sim 1.0 \times 10^{-3}$	98.7	72.5
合成硫铁矿	3	$\sim 1.0 \times 10^{-3}$	97.4	70.0
天然黄铁矿	3	$\leq 6.12 \times 10^{-2}$	95.3	55.7
天然黄铁矿	3	$\sim 1.0 \times 10^{-3}$	98.5	70.0
伴生黄铁矿	3	$\leq 6.12 \times 10^{-2}$	93.6	61.3
伴生黄铁矿	3	$\sim 1.0 \times 10^{-3}$	98.0	68.7
闪速炉渣	3	$\leq 6.12 \times 10^{-2}$	92.5	57.0
闪速炉渣	3	$\sim 1.0 \times 10^{-3}$	96.2	63.6

到目前为止,用于煤直接液化的催化剂主要有廉价的铁基催化剂、较贵的钼系催化剂和复合催化剂等。铁系催化剂主要有天然矿物、矿渣催化剂和超细高分

散微粒铁系催化剂,其活性和选择性影响煤液化的反应速率、转化率、油产率、气产率和氢耗有关,铁系催化剂单独使用效果较差,与硫复合一起使用能产生较好的液化效果。铁系催化剂用量较多、来源广泛且价格低廉,已被广泛选用。北京煤化所^[48]研究了各种廉价矿物催化剂对液化效果的影响,结果如表2-1。Wilson等^[49]研究发现高分散性铁系催化剂对褐煤的加氢液化效果较好,且液化过程不需要供氢溶剂的参与。

较贵的钼系催化剂活性较高,能把沥青稀加氢转化成油,但不能回收,相对成本较高。常用的钼系催化剂主要有钼酸铵、四硫代钼酸铵^[50]、二硫代钼酸铵^[50]、二硫化钼^[50]等。Hu^[51]等将Fe与Mo复合形成 $\text{Fe}_2(\text{MoS})_3$ 催化剂,结果表明1wt%的 $\text{Fe}_2(\text{MoS})_3$ 的液化结果优于同等条件下Fe催化剂。钼系催化剂能对煤大分子结构中的 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{al}}$ 、 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 间的化学键断裂具有一定的选择性^[52-56]。Sakanishi等^[57]以纳米碳为载体制备NiMo催化剂,并与工业级NiMo/ Al_2O_3 催化剂、自制黄铁矿催化剂的液化性能比较,实验发现以纳米碳为载体制备NiMo催化剂表明的活性中心能有效的抑制煤液化逆反应的发生。Huang^[58]通过CP/MAS ^{13}C -CNMR的研究表明,加入少量的ATTM有利于煤中的芳香烃转化到煤的液化产物中。

除了金属催化剂的单独使用,复合型催化剂将价格低廉的铁系催化剂和昂贵但催化效果好的钼镍催化剂联用,在提高液化效果的同时还降低催化剂成本。李显^[59]制备了Fe-S、Ni-P、Ni-S及Ni四种催化剂,发现者四种催化剂对油产率的提高和气体产率的降低有明显效果,但对总转化率的影响不明显。Ding等^[60]研究了金属浸渍型硅酸铝催化剂在煤与废塑料共液化过程中发现,Pt/ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$,Ni/ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$,Pd/ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和Fe/ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的催化活性,并能提高共液化的总转化率和油收率。Priyanto等^[61]制备了Fe、Mo、Ni三金属原位担载催化剂,在反应温度450℃,初始氢压15MPa条件下研究发现,FeMoNi催化剂的活性较高,产物油得率高达77%,且可将催化剂回收再利用而降低催化剂成本。

最近,Wang等^[62]研究了固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂对神华煤的加氢液化的影响,研究发现添加该催化剂比传统的FeS或者Fe-S+S催化剂有更高的油气产率。在液化反应中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的性质与催化剂的酸强、酸量和酸中心有关。酸性越强对煤中大分子物质的裂解能力越强^[63]。

酸性催化剂广泛应用于煤液化和煤裂解的分析过程^[64,65],如甲基苯酸^[66]、

HF-BF₃^[64]、HF-TaF₅^[67]、CF₃SO₃H/I₂^[68,69]和熔融盐^[70,71]在100~350℃、低压反应条件时被广泛用作酸性催化剂,他们的催化效果优于非均相催化剂,避免了非均相催化剂中的无机固体不能渗透到不溶的煤的大分子结构中的缺陷。Haenel等^[72]首次利用碘代硼烷或BI₃均相催化剂将高阶煤在甲苯溶液中液化成功,液化温度350℃。SnCl₂^[73]、ZnCl₂^[74]等温和的路易斯酸是另一种重要的金属卤素催化剂,但由于它们对不锈钢仪器设备的腐蚀严重而较少使用,同时,金属卤素催化剂在煤液化过程中的裂解是反应过程的一个限制因素。

(5) 工艺参数

煤直接液化是在高温高压条件下大分子有机物裂解形成小分子油的过程,通常,温度越高、反应时间越长对液化过程越有利。郭小峰等^[73]对煤与塑料共液化研究发现,当反应温度和反应时间超过一定值后,煤液化的转化率和产率有所下降,这是由于煤在高温震荡过程中发生了热缩聚反应。

(6) 气氛

煤本身是一种H/C比较低的固体,为达到液化目的将煤转化成轻质油品,提高煤的H含量是液化过程的重要问题,H₂作为煤液化的重要供氢来源^[76],大部分煤直接液化反应均需要高压氢气气氛,氢气在液化反应中的作用是提供活性氢,稳定煤在热解过程中产生的自由基并抑制煤自身的聚合反应。在供氢能力较好的溶剂和氢气气氛环境中,自由基加氢而稳定,成为沥青烯及轻质油品。

Li等^[75]在初始氢压8MPa环境中液化神华煤,在460℃反应温度条件下得到了较高的转化率和产率。Sharma等^[76]研究煤与废橡胶在不同条件下的共液化,研究表明H₂是液化过程的主要氢来源之一,并发现废塑料的加入对煤液化存在比较明显的协同作用。曾蒲君等^[77]证明在液化反应过程中初始氢压越高,在催化剂表面吸附且被活化的氢分子就越多,煤液化的转化率和油气产率就越高。Guin等^[78]将反应后的烟煤用光学显微镜观察煤粒变化情况,发现在H₂气氛下液化反应的煤有明显变化,原煤粒几乎不存在,而在N₂气氛下反应的煤看不到这个现象,这说明H₂参与并促进了煤的热解。

煤与塑料共液化过程中除了H₂可作为煤液化主要的氢来源,塑料的添加也大大降低了液化反应对初始氢压的要求。Palaniraja^[79]研究了在一氧化碳气氛和碱

性水溶液中煤与废塑料的共液化,研究发现塑料的添加可大大降低液化过程对氢压的需求。王顺华等^[80]研究了在煤液化初始氢气作用机理,发现在添加高分散性铁系催化剂和助剂S环境中,氢气在参与了煤液化反应,并使液化总转化率提高7%以上。

2.2.2 煤液化机理研究进展

传统的煤液化机理认为:煤结构中较弱的键在液化初始热解阶段发生断裂生成大量的自由基,溶剂进入煤结构,在活性氢环境中与煤自由基结合后生成稳定的低分子物质,转化为液体燃料,但溶剂不参与煤热解过程中自由基的断裂^[81],煤裂解行为如图2-8。McMillen等^[82,83]提出了在煤液化过程中溶剂参与了煤在热解过程中自由基断裂行为的观点,如图2-9。

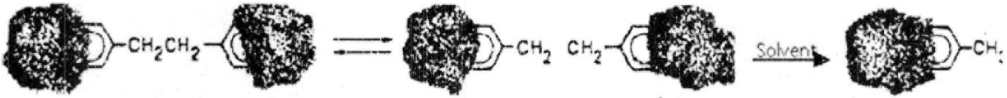


图2-8 煤转化机理: 供氢溶剂稳定热解形成的自由基^[82]

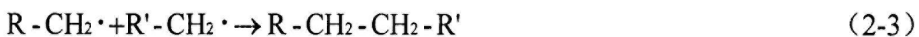
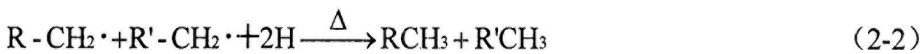
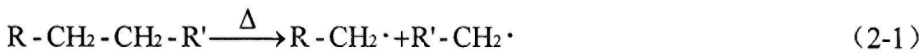
Figure 2-8 Conventional mechanism: H-donor solvent stabilizes thermally generated radicals^[82].



图2-9 溶剂有间接氢化作用: 溶剂引发键分离^[82]

Figure 2-9 Solvent mediated hydrogenolysis: solvent engenders bond scission^[82].

Curran等^[84]认为煤在液化过程中首先发生热解反应生成自由基碎片,然后与活泼氢相结合,形成稳定的液化产物,当液化体系中供氢不足时,煤自由基碎片将缩聚为焦或半焦副产物。反应方程式如下:



煤与塑料共液化的反应机理研究甚少,一些学者提出的煤与塑料共液化的主要反应过程如图2-10所示^[85]。煤与塑料共液化过程中,塑料也是供氢体之一,塑料在热解过程中产生活性氢与煤自由基结合而稳定,由于共液化过程中除了煤在热解过程中产生自由基碎片,塑料也会有大量的离子化自由基产生,所以,煤与塑料共液化过程比煤直接液化过程更复杂,共液化反应的中间产物更多,有更复杂的逆反应过程。Ades等^[86]定性解释了聚丙烯(PP)与煤共液化效果比添加聚乙烯(PE)效果更好。

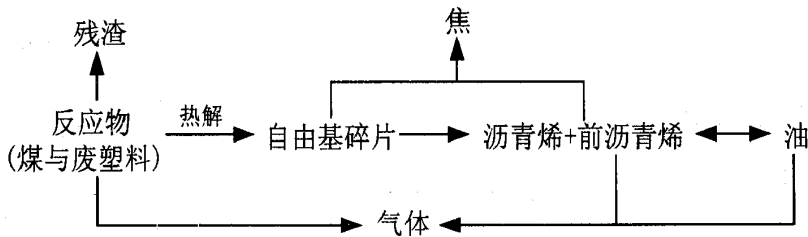


图 2-10 煤与塑料共液化流程示意图

Figure 2-10 The schematic diagram of co-liquefaction of coal and plastics

自50年代以来,很多学者对不同的煤液化反应机理给予了不同的假设,并提出了一系列的煤液化动力学模型。但是由于煤结构复杂,种类繁多,目前对煤的结构没有完全认识,因此,用单一的动力学模型来描述所有煤的液化过程存在一定的局限性。目前,最具有代表性的动力学模型为多组分分析模型和单组份分析模型。

Weller等^[87,88]认为煤到油的转变是先转化为沥青质这个中间产物,然后形成油。Xu等^[89]将煤液化反应过程定义为大范围键断裂前后两个阶段,这两个阶段都被是平行的、独立的、不可逆的一阶反应。第一阶段的活化能为35和80kJ/mol;第二阶段为124和238kJ/mol。

2.3 超临界水中煤直接液化研究进展

2.3.1 超临界水的特性

超临界流体(Supercritical fluid, SCF)是指该流体处在临界温度和临界压力以上的流体状态^[90]。广义的超临界流体还包括亚/近临界流体(温度和压力在临界点附近的流体),纯物质状态图见图2-11。

超临界流体是一种非凝聚性的高密度流体,在超临界状态下液体和气体之间相界面会完全消失,在温度高于临界温度(T_c)时,任何压力都不能使它变为液

体。以超临界水为例,当达到临界状态后,超临界水比常态下的水具有更好的传热、传质性能^[91],其相图见图 2-11。超临界流体与气体、液体性质比较见表 2-2^[92]。

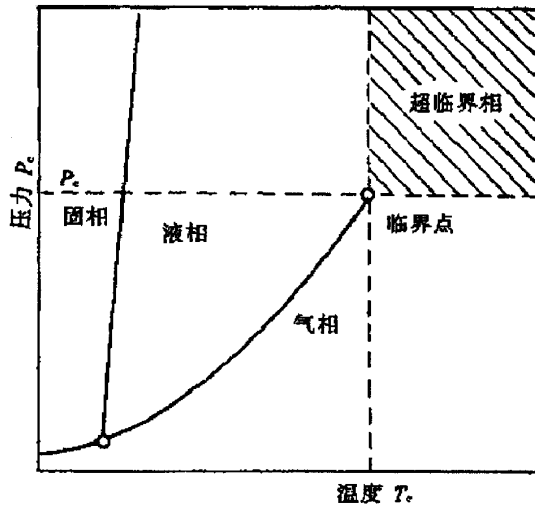


图 2-11 纯物质的状态图^[91]

Figure 2-11 The statechart of pure matter^[91]

表 2-2 SCF 与气体、液体的传递性质比较^[92]

Table 2-2 Compared the transfer property of SCF with gas and liquid^[92]

物性	气体(常温、常压)	SCF		液体(常温、常压)
		T_c, P_c	$T_c, 4P_c$	
密度/(g/cm ³)	0.0006~0.002	0.2~0.5	0.4~0.9	0.6~1.6
粘度/(mPa·s)	0.01~0.03	0.01~0.03	0.03~0.09	0.2~3.0
扩散系数/(cm ² /s)	0.1~0.4	0.7×10^{-3}	0.2×10^{-3}	$(0.2 \sim 2) \times 10^{-5}$

由表 2-2 可看出,超临界流体的密度比常温常压条件下的气体大 2-3 个数量级,且与液体相近,SCF 的粘度与常温常压条件下的气体相近,但比液体密度小两个数量级,扩散系数介于气体与液体之间。因此,SCF 不但具有液体溶解度大的特点,还具有气体易于运动和扩散的特性,其传质速率大大高于其液相过程,这就说明 SCF 集气液性质为一体。

压力对密度比较敏感是 SCF 最具有价值的特性之一,即 SCF 压力的适度改其密度的明显变化,从而 SCF 的溶解能力变得可调^[93]。

水的临界压力为 $P_c=22.1\text{MPa}$,临界温度 374.2°C ,临界密度为 $\rho_c=0.315\text{g/cm}^3$ 。当体系的温度和压力超过临界点时就称为超临界区,温度和压力低于临界点时就称为亚临界区。水的密度随温度和压力的变化密度曲线见图 2-11。与常态下的水相比,超临界水的性质,如密度、扩散系数、介电常数和电导率等都有较大变化。

不同物质具有不同的临界参数，表2-3列出了常见溶剂的部分临界参数和溶度参数。

表 2-3 部分物质的临界参数、溶度参数^[94,95]

Table 2-3 Critical and dissolvability parameters of some matters^[94,95]

物质名	$T_c/^\circ\text{C}$	P_c/MPa	$\rho_c/(\text{g}/\text{cm}^3)$
空气	-140.7	3.77	0.328
CO_2	31.1	7.38	0.466
H_2O	374.2	22.1	0.315
C_2H_6	32.1	4.87	0.205
C_6H_6	289.0	4.90	0.302
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	318.6	4.11	0.292
CH_3OH	239.4	8.09	0.272
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	240.7	6.39	0.276

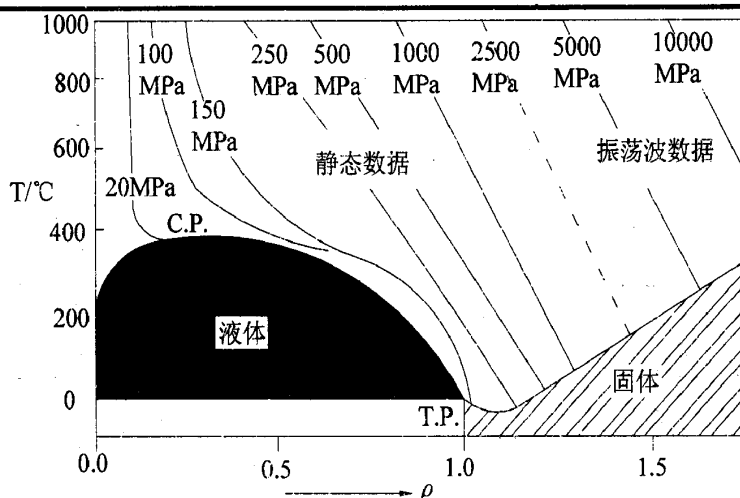


图2-12 水的温度-密度图

Figure 2-12 Temperature-density($T-\rho$) diagram of water

2.3.2 超临界水中煤液化研究进展

用 SCW 替代价格不可再生的有机溶剂对重质矿物燃料进行轻质化，不仅可降低成本，而且能抑制缩合反应的发生，减少焦炭等副产品的生成。为解决当今的能源危机，利用 SCW 技术进行煤液化及重油轻质化是今后重点研究方向之一。

Matsumura^[96]研究了煤与纤维素在超临界水中的共液化过程，实验结果表明煤与纤维素在超临界水中共液化不仅利用了氢的协同作用而且增加了液化产物得率。Taghiei 等^[38]将溶剂水和甲苯作为对比研究煤液化效果，发现超临界水中煤的转化率和产率高于超临界甲苯体系中煤的转化率和产率。超临界水中低阶煤的萃取实验研究^[97-100]发现水不仅作为反应介质同时也参与了反应。

本课题组^[101]煤与聚苯乙烯 (PS) 在超临界水中共液化，研究表明 PS 的添加

对煤液化有一定的协同作用，在反应温度 420℃，反应时间 60min 达到最大转化率 62.3%，继续升高温度到 430℃，反应时间 60min 达到最大油气产率 43.6%。

第三章 实验材料与amp;方法

3.1 实验主要材料与amp;装置

3.1.1 实验材料

本实验采用山东兖州煤，将煤粉碎过百目筛后放进真空干燥箱中在 80℃ 环境中干燥到恒重，并用氮气保护备用。本实验所用聚丙烯（PP）由中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司提供。煤样分析结果见表 3-1，实验过程中所使用的其他试剂、材料见表 3-2。

表 3-1 煤样分析结果

Table 3-1 Analyses of coal sample

工业分析 (w%)			元素分析 (w%, daf)					
空气干燥基灰分 Aad	空气干燥基挥发分 Vad	空气干燥基固定碳 FCad	C	H	N	S	O*	H/C
18.23	35.16	44.61	71.79	5.22	1.35	0.89	20.75	0.87

*差算法

表 3-2 本实验过程中使用的试剂、材料一览表

Table 3-2 Main materials of experiment

序号	名称	规格	纯度	来源
1	正己烷	分析纯 500ml	≥97%	国药集团化学试剂有限公司
2	四氢呋喃	分析纯 500ml	≥99.0%	国药集团化学试剂有限公司
3	苯酚	分析纯	≥97%	杭州双林化工试剂厂
4	间苯二酚	分析纯	≥99.8%	如皋市金陵试剂厂
5	对甲酚	分析纯	≥98%	国药集团化学试剂有限公司
6	邻甲酚	化学纯	/	国药集团化学试剂有限公司
7	硝酸铁	化学纯	≥98.5%	上海四赫维化工有限公司
8	硫化钠	分析纯	≥96.0%	浙江中星化工试剂有限公司
9	醋酸锰	分析纯	≥99.0%	上海美兴化工有限公司
10	石英毛细管	TSP300665 标准聚酰亚胺涂层	0.3 mm ID 0.665 mm OD	美国 Polymicro Technologies

3.1.2 实验装置

本实验在一套不锈钢间歇式高压反应装置中进行，反应釜容积为 50mL，如图 3-1 所示，主要实验装置的规格见表 3-3。

共液化过程相态变化实验设备（图 3-1）：熔融石英毛细管反应器（FSCR）、

冷热台 (Heating & cooling stage, Instec)、在线监测录像的显微镜 (Leica)。石英毛细管型号为: TSP300665 (ID: 0.3mm, OD: 0.665mm)。FSCR 实验仪器规格型号见表 3-4。

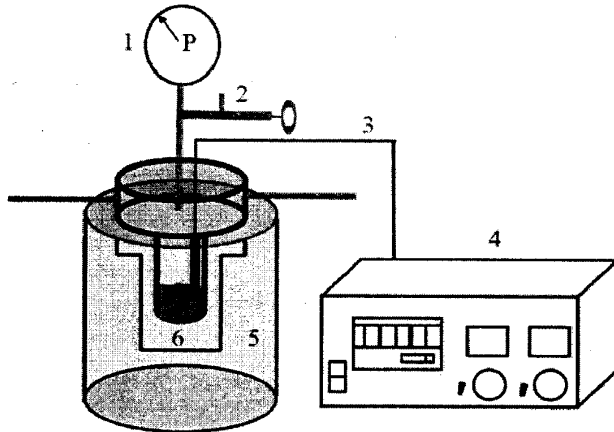


图 3-1 实验装置图

Fig.3-1 experimental apparatus

1. pressure gauge 2. sampling valve 3. K-type thermocouple 4. temperature controlling instrument
5. heating furnace 6. reactor

表 3-3 实验装置一览表

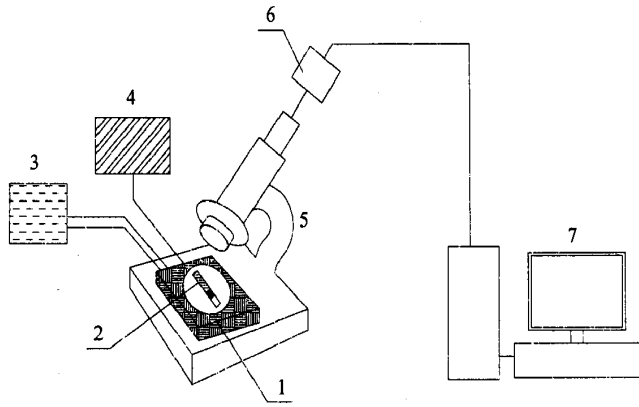
Table 3-3 Main apparatus of experiment

序号	装置名称	规格型号	生产厂家
1	高压釜	容积 50mL, 设计压力 50MPa, 设计温度 450℃	大连通产高压釜容器 制造有限公司
2	控制器	输入 220V, 最大输出 250V	/
3	热电偶	K 型	杭州黄浦机电有限公司
4	精密压力表	量程为 0~60MPa, 精度为 0.4 级	上海自动化仪表股份 有限公司厂

表 3-4 毛细管反应器实验仪器一览表

Table.3-4 Equipments of experiment in fused silica capillary reactor

序号	名称	型号/规格	生产厂家
1	偏光显微镜	型号: DM2500P 专业透射偏光; 目镜 10X, 物镜 5/10/20X	德国 Leica
2	冷热台	型号: HCS402; 控温范围 25~400℃	美国 INSTEC
3	温控器	型号: STC200; 温度偏差 ±0.1℃	美国 INSTEC
4	数字摄像机	型号: TK-C1481 专业级; 40 万物理像素, 高感度	日本 JVC
5	显微镜	型号: XTZ-E; 目镜 10X, 连续变倍 0.7~4.5X	上海光学仪器五厂



1-热台；2-毛细管样品；3-循环冷却泵；4-温控器；5-偏光显微镜；6-数码摄像；7-在线记录

图 3-2 熔融石英毛细管反应器实验观测装置图^[102]

Fig.3-2 Schematic diagram of the experimental flow^[102]

3.1.3 催化剂制备

Fe-S 催化剂采用原位等体积浸渍的方法制备。Fe:S 为 1:1, 用烧杯分别称取一定量的 15wt% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和的 15wt% 的 Na_2S 溶液, 依次将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 Na_2S 溶液滴加到一定量的煤样上, 在 100°C 条件下烘干后备用。Fe-S 催化剂的负载量为 1wt%。经实验, 将 20g 煤润湿需要约 10ml 溶液。

$\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 催化剂配制成 2.5g/L 的溶液后备用。

3.2 实验影响因素及条件控制

3.2.1 实验影响因素

煤与 PP 共液化实验主要受反应温度、反应时间、溶剂、催化剂等因素的影响。本实验主要考察煤与 PP 在超临界水体系中的共液化情况, 结合本实验装置的实际情况, 考察反应温度 (reaction temperature)、反应时间 (reaction time)、水/物料比 (water/reactant)、塑料 (PP) 投加量 (polymer ratio) 和催化剂种类 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 等因素对超临界水中煤与 PP 共液化转化率和油气产率的影响。

3.2.2 实验条件控制

本实验中控制条件为: 塑料 (PP) 投加量、水/物料比、反应温度、反应时间, 控制方法如下:

(1) 反应温度

本实验高压反应釜用电炉加热, 控制温度范围控制在 $360^\circ\text{C}\sim 430^\circ\text{C}$ 之间。通过调整加热电压来保持反应温度恒定, 温度由 K 型热电偶测量, 并直接从温度

显示器中读出，保证反应温度偏差在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之内。

(2) 反应时间

反应时间是指反应物加热至预定的反应条件下，反应物质所停留的时间。

(3) 水/物料比

水/物料比值的是水的质量/煤与塑料的质量，由各物料的投加量决定，本实验恒定水的投加量为 24.0mL。

(4) 塑料 (PP) 投加量

塑料 (PP) 投加量是指 PP 与物料投加总量 (煤+PP) 的质量比 (w%)，由 PP 与煤的投加量决定，此实验中塑料指的是聚丙烯 (PP)。

3.3 实验工作

3.3.1 高压釜反应器实验装置的气密性及安全性检查

本实验是在高温、高压条件下进行的，如果反应物的泄露，会对周围环境造成一定的污染，同时存在一定的安全隐患，所以实验装置 (高压釜) 的气密性检查和装置的安全性检查是确保实验正常进行的前提。

实验装置建立后，需先检验实验装置的耐压强度，水压实验的压力为 45MPa，然后进行实验装置的气密性试验，以确保实验装置的密封性能良好。气密性实验表明，物质的回收率达到 99%，说明本装置的气密性良好。如果实验装置较长时间停用后重新起用时，或更换实验装置部件后，也须重新对实验装置进行水压试验和气密性试验。

3.3.2 液化过程及产物分离

在每次共液化实验中，将煤、聚丙烯 (PP)、催化剂 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 或 Fe-S) 和蒸馏水按一定的比例依次加入高压反应釜中。待反应釜密封后放在电加热套中加热，并用热电偶测温，通过调节加热电压保持温度恒定 (温度偏差保持在 $\pm 1.0^\circ\text{C}$)，加热一定的反应时间后将反应釜从电加热套中取出，用水浴迅速冷却至室温。反应过程中的压力由温度和反应釜中的投料量决定。反应釜冷却后，将釜内产物取出，打开气体收集阀门收集气体产物 (G) 后开釜，釜内物质依次用正己烷和四氢呋喃 (THF) 洗出并过滤，不溶固体依次用正己烷和 THF 分别索氏提取 24h，分别至抽提液无色为止，溶于正己烷中的物质为油 (O)，溶于 THF 中

的物质为沥青烯和前沥青烯 (A+PA)，最终将 THF 抽提液经减压蒸馏去除 THF 后得到 A+PA，THF 不溶物定义为残渣，产物分离过程见图 3-3。

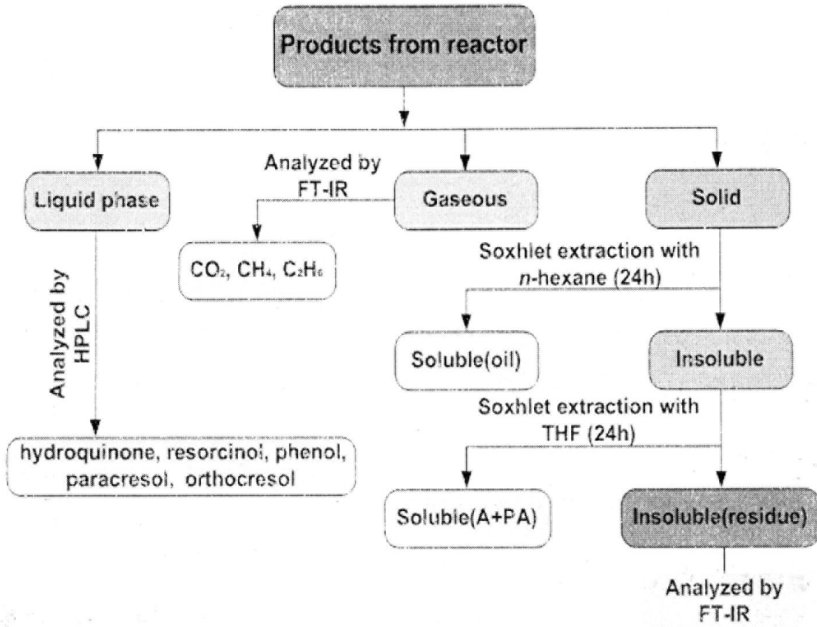


图 3-3 液化产物分离流程图

Figure 3-3 Separation procedure of liquefaction products

3.3.3 液化程度的表征

本实验研究煤与 PP 在超临界水中的共液化行为，考察不同的反应条件对共液化的转化率及各产物产率的影响。THF 可溶物占干燥无灰基煤 (daf) 的比例定义为煤的总转化率 (Conversion%)，THF 可溶正己烷不溶物占干燥无灰基煤 (daf) 的比例定义为沥青烯+前沥青烯 (统称为沥青质) 的产率 (A+PA%)。总转化率 (Conversion%) 和沥青烯+前沥青烯 (A+PA) 产率之差为油气产率 (O+G%)，计算公式分别见 3-1, 3-2 和 3-3。

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\text{干燥基煤} - \text{THF不溶物}}{\text{干燥无灰基煤}} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\text{A+PA}(\%) = \frac{\text{THF可溶正己烷不溶物}}{\text{干燥无灰基煤}} \times 100\% \quad (3-2)$$

$$\text{O+G}(\%) = \text{Conversion}(\%) - (\text{A+PA})\% \quad (3-3)$$

3.4 分析方法

本实验参考相关文献，结合自己的实验条件对水相产物采用高效液相色谱 (HPLC)，气相产物采用傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR) 及残渣采用热重与

FT-IR 分析, 见以下内容。

3.4.1 水相产物的分析

本实验过程中发现水相产物从高压釜中取出时颜色较浅接近无色, 但在空气中暴露一段时间后水相产物的颜色由无色变为浅红色, 而酚类物质在空气暴露一段时间也会变色, 因此, 初步推断可能是共液化水相产物中有酚类物质生成, 利用高效液相色谱 (HPLC) 比较色谱保留时间对水相产物进行定性分析。通过摸索液相色谱分析条件, 得到最佳色谱条件为: C18 反相色谱柱, 紫外检测波长 270 nm, 流动相为甲醇和水, 甲醇/水=60/40, 流速 0.6mL/min。离子源采用 ESI 源, 正离子化模式。

3.4.2 气相产物的分析

气相产物经收集后用傅里叶变换红外光谱 (AVATAR370) 作定性分析。

3.4.3 热重分析

为了研究煤的热解特性, 对煤样和共液化残渣进行热重分析。热重分析条件为: SHIMADZU DTG-60H 热重分析仪, 升温速率 10°C/min, N₂ 流量为 30 mL/min, 从室温到 1000°C。

3.4.4 液化残渣的分析

为了研究煤液化后煤结构的变化, 煤液化残渣干燥后用傅里叶变换红外光谱 (AVATAR370) 作定性分析。

3.5 研究的重点与难点

3.5.1 研究重点

本课题研究旨在考察煤与 PP 在超临界水中的共液化过程, 研究共液化转化率及产物得率的影响因素, 确定最佳的共液化反应条件, 同时给塑料的资源化利用开辟了一条新的途径。同时, Wang^[103]等研究发现塑料作为供氢体参与了煤液化反应, 降低氢消耗量和煤液化成本。

3.5.2 研究难点

煤液化反应需要 400~500°C, 但本实验装置的最高设计温度为 430°C, 受条件限制, 共液化反应温度范围不够全面, 因此共液化实验装置需进一步完善。

熔融石英毛细管反应器 (FSCR) 为超临界水中煤液化提供了一种新的研究

手段,但由于目前 FSCR 只能观察煤液化过程的相态变化,不能对反应产物进行在线定量监测,且反应物存在定量测定困难,可对实验装置加以完善,使得这种新的研究手段适用于更多的研究对象。

同时,目前煤与塑料 (PP) 共液化反应机理的研究处于起步阶段,理论体系进一步深入探讨。

第四章 煤与聚丙烯在超临界水体系共液化的相态研究

4.1 实验装置及实验方法

4.1.1 实验装置建立

本课题组研发了一种在高温高压条件下的化学反应过程的相态变化在线观察方法，自行设计和建立了针对毛细管反应器的观测装置^[104]。

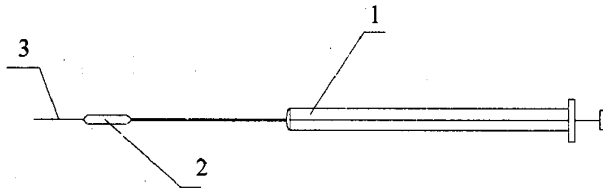
4.1.2 样品制作方法及观察

(1) 样品制作

①截取弹性熔融石英毛细管（OD 665 μm ，ID 300 μm ）1~2cm长，用洗耳球吹洗管内残留碎片三次；

②开启氢氧烧焊机，预热后点燃氢氧焰，用外焰去除弹性石英毛细管表面的棕色聚酰亚胺涂层，没有涂层的石英毛细管较脆。然后将一端密封并使用体式显微镜检查封端效果，封端越圆润，毛细管反应器抗压能力越强；

③将煤粉、PP依次装进毛细管反应器后高速离心（8000r/min），再用自制的熔融毛细管进样针装入适量的蒸馏水，再次离心（8000r/min）。离心后的毛细管反应器中物料和水应集中在毛细管末端。自制的毛细管进样针见图4-1。



1-液相进样针；2-塑料管；3-石英毛细管（TSP040150）

图4-1 自制微型进样针

Figure 4-1 Self-made miniature sampler

④将毛细管中装有样品的一端浸入冰浴锅中冷冻并固定，确保毛细管中的水不会因为过热而蒸发，用氢氧焰迅速焊封毛细管的另一端^[105]。

⑤制作好的毛细管反应器用体式显微镜检查封端效果，封端成功的毛细管清洗外管壁后保存备用。

(2) 观察

①将热台固定在显微镜载物台上，FSCR 样品放在热台的样品槽内。

②打开偏光显微镜和在线观测系统，调整热台和样品槽内FSCR放置位置，以确保达到最佳观测效果。设定目标反应温度和升温速率，调节热台温控设备加热样品，在线观测煤液化过程的相态变化，利用数字摄像机机型在线监控和捕捉。

③待反应完成后调节热台控温设备，调节温控设备将样品温度降至室温。

4.2 实验结果与讨论

为观察煤与PP在超临界水中的共液化反应在加热过程、反应过程和降温过程的相态变化，且比较共液化与煤单独液化和PP在超临界水中单独液化的相态行为，分别制作了FSCR(a)、FSCR(b)和FSCR(c)。装样完成的FSCR如图4-2所示，在FSCR(a)中装有煤、PP和水；FSCR(b)中装有煤和水；FSCR(c)中装有PP和水。将FSCR分别放入热台的样品槽中，设定升温/降温速率 $r=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，设定反应温度 380°C ，反应时间60min。加热过程、反应过程和冷却过程的相态变化用显微镜观察，并用数字摄像机记录不同反应时间和反应温度的相态行为，拍摄截图见图4-3。

如图4-3所示，在加热过程初期，FSCR(a)中煤和PP都为固态，与液态水和蒸汽三相共存。当温度加热到 134.4°C 时，FSCR(a)中的PP开始收缩熔融，当温度升到 203.6°C 时，PP熔融成团块，煤开始产生小气泡，这是由煤结构有机挥发物质热解形成的。对比FSCR(b)和FSCR(c)，当温度达到 134.4°C 时，FSCR(c)中的PP收缩熔融不明显；当温度达到 203.6°C 时，FSCR(b)中煤已产生大量的气泡，说明煤与PP在水中相态行为相互影响。当温度达到 380°C 时，在FSCR(a)中观察到煤与PP共液化过程产生了明显的黄色油状物，并随共液化产生的气泡向FSCR另一端扩散，对比观察FSCR(b)和FSCR(c)中，煤单独液化和PP单独液化过程都没有产生明显的黄色油状物质，FSCR(b)中煤单独液化反应过程煤粉末没有明显变化，FSCR(c)中PP形成熔融态，且熔融PP内产生大量的小气泡并进行不规则的热运动。因此，推测在煤与PP共液化过程中，PP与煤相互影响，且PP的添加有利于煤液化过程的进行并提高油产率。

反应结束后将温度降至室温，为观察降温过程的相态变化，调节降温速率 $r=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。FSCR(a)中黄色油状物质逐渐减少，当温度降至 147.1°C 时FSCR(a)中的黄色油状物质析出，形成不透明小液滴附着在毛细管内壁上，并随温

度的降低逐渐增多这是共液化反应生成的目标产物油在低温下不溶于水,与高压反应釜中共液化反应结果一致。但在 FSCR (b) 和 FSCR (c) 中并未出现这个现象,说明 PP 的添加有利于煤液化反应的进行。

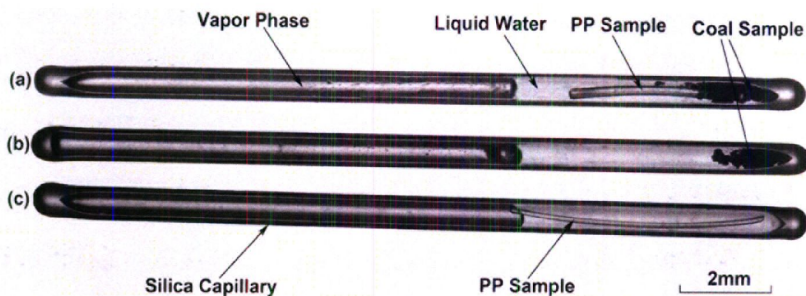
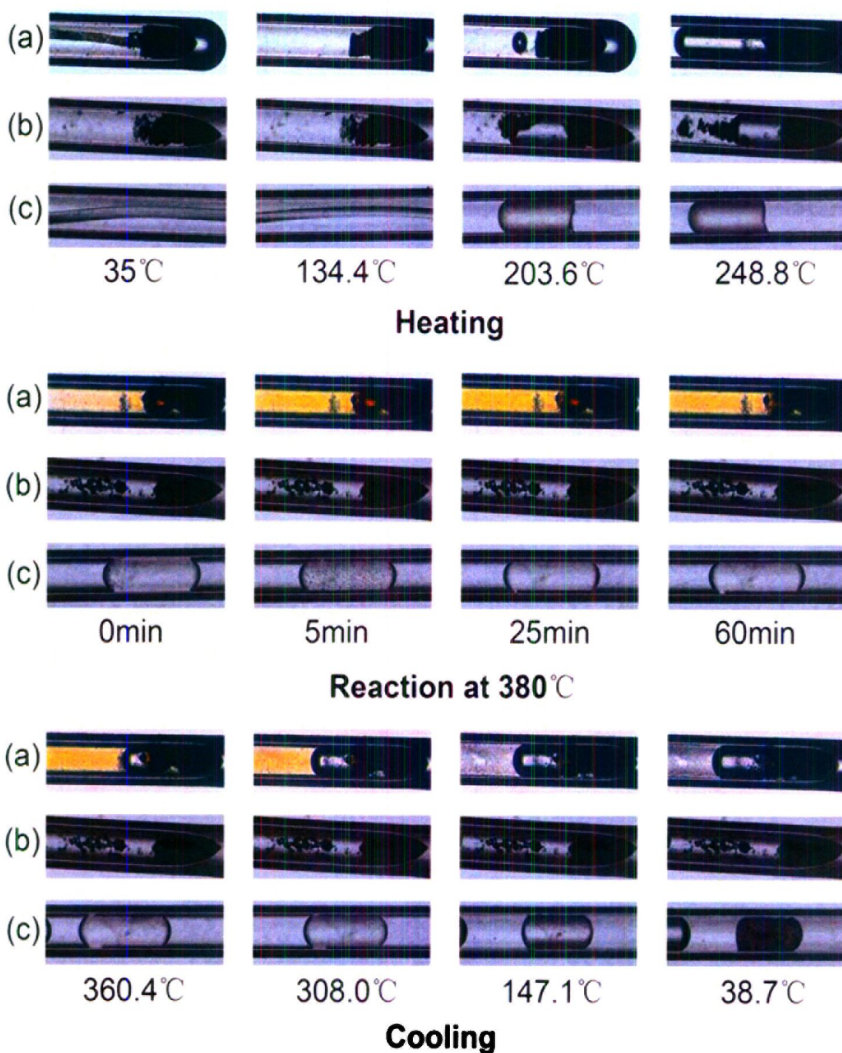


图 4-2 制作完成的熔融石英毛细管反应器

Figure 4-2 The final FSCR samples from the co-liquefaction experiments



(a) 煤、PP 和水; (b) 煤和水; (c) PP 和水

图 4-3 在 FSCR 中煤与 PP 共液化、煤单独液化和 PP 单独液化反应的相态变化过程
Fig.4-3 Photomicrographs of the phase changes in fused silica capillary reactors (FSCRs) were observed during heating, reaction and cooling

4.3 本章小结

利用FSCR观察煤与PP共液化的相态变化, 研究发现: 煤与PP共液化过程中相态变化行为相互影响, 当温度从134.4至203.6℃时, PP收缩熔融形成团块, 同时, 煤中开始有气泡生成。当反应温度达到380℃时, 煤与PP共液化过程产生明显的黄色油状物质, 反应结束后当温度降至147.1℃时, 黄色油状物质从水中析出并褪去黄色形成不透明小液滴附着在毛细管内壁上, 并随温度的降低小液滴逐渐增多, 但在煤单独液化和PP单独液化时未观察到这个现象, 说明PP的添加能促进煤的液化且煤与PP有协同作用, 并为下一步实验条件的选择提供了依据。

第五章 煤与聚丙烯在超临界水中的共液化研究

超临界流体技术是目前国际上公认的一种绿色技术,一些学者^[106-109]在超临界水体系中研究低阶煤的萃取,发现超临界水不仅是反应介质同时还参与了反应。Kershaw^[3]对超临界水中维多利亚煤的萃取做了研究,发现煤在超临界水中的转化率高于在超临界甲苯体系中的转化率,同时还发生了水解反应。随着塑料工业的迅速发展,白色污染日趋严重,废弃塑料的处理和循环利用成为当下亟待解决的问题之一。国内外一些学者包括本课题组研究了在不同超亚临界介质和反应条件下一些废塑料(聚苯乙烯(PS)^[110]、聚碳酸酯(PC)^[111]、聚丙烯(PP)^[112]、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)^[113]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[114]、聚酰亚胺(PI)^[115]、聚乙烯(PE)^[116])解聚并回收解聚单体。Matsumura^[117]研究了煤与纤维素在超临界水中共液化反应行为,发现纤维素的添加能提高产物收率,同时存在协同效应。

煤直接液化是煤的一种高效清洁的利用方式,同时也存在复杂的物理化学反应过程,主要是复杂的大分子物质断裂形成小分子物质,小分子物质萃取和液化过程中氢与煤自由基结合形成稳定的最终产物。本课题组已在超临界水中研究了煤与PS的共液化行为^[118],认为塑料的添加有利于煤液化成小分子物质,且PS起到供氢作用,由于聚丙烯(PP)的H/C大于PS的H/C,因此本实验选用PP作为煤液化的供氢体。

本章主要考察在超临界水体系中塑料(PP)投加量(polymer ratio)、水/物料比、反应温度(reaction temperature)、反应时间(reaction time)等因素对煤与PP共液化效果的影响,同时将原煤和液化残渣采用热重分析和傅里叶变换红外光谱分析,并对比反应前后煤结构变化,研究煤与塑料共液化反应的规律,为煤与废塑料在超临界水体系中的共液化研究提供基础数据。煤与PP共液化有利于煤炭资源的合理利用,降低轻质液化油品的生产成本,同时使废塑料得以减量化、无害化和资源化。

5.1 超临界水中煤与PP共液化实验条件的确定

(1) 煤种的确定

有研究指出^[119], 煤化度越低, 越容易被液化且液化速度越快, 含碳量低于 85% 的煤一般都可以被液化成液体产物, 煤的有机质元素是煤加氢液化性能的重要指标之一。本实验采用的兖州煤, 根据煤样元素分析含碳量为 71.79%, 属于易液化煤。

(2) 反应温度

本实验在不锈钢高压反应釜中进行, 容积 50mL, 实验过程中采用电热套加热, K 型热电偶测温, FYXK 型调压器控制温度, 温度从温度显示器读出, 其偏差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。根据本实验装置的实际情况, 确定煤与 PP 共液化的反应温度范围为 360~430 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 反应时间

反应时间是指当反应温度达到预设温度后反应物质的停留时间。本实验确定反应时间范围为 30 ~ 120 min。

(4) 水/物料比

在反应时间 60min, 反应温度为 360~430 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分别考查水/物料比为 20:1 和 30:1 共液化的转化率和产物产率。

(5) 塑料 (PP) 投加量

塑料 (PP) 投加量是指 PP 投加质量占物料量 (煤+PP) 质量和的百分数, 本实验考查 PP 投加量范围为 0 ~ 50%。

5.2 实验内容

在每次共液化实验中, 将一定比例的煤、聚丙烯 (PP) 和蒸馏水依次加入高压反应釜中, 密封后放在电加热套中加热, 并用热电偶测温, 通过调节加热电压保持温度恒定 (温度偏差保持在 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$), 加热一定的反应时间后将反应釜从电加热套中取出, 用水浴迅速冷却至室温。反应过程中的压力由温度和反应釜中的投料量来决定。当反应釜冷却至室温后, 将釜内产物取出, 打开气体收集阀门收集气体产物 (G) 后开釜, 釜内物质依次用正己烷和四氢呋喃 (THF) 洗出, 不溶固体依次用正己烷和 THF 分别索氏提取 24h, 至抽提液无色为止, 溶于正己烷中的物质为油 (O), 溶于 THF 中的物质为沥青烯和前沥青烯 (A+PA), 最终将 THF 抽提液经减压蒸馏后得到 A+PA, THF 不溶物定义为残渣。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 PP 投加量对煤液化效果的影响

本实验设计反应温度 380℃ 和 420℃，反应时间 60min，恒定水投加量 (24.0mL)，考察不同 PP 投加量 (polymer ratio) (0%、10%、20%、30%、40% 和 50%) 对煤液化效果的影响。此处 PP 投加量是指 PP 占有物料 (包括煤和 PP) 的百分比。实验见图 5-1。

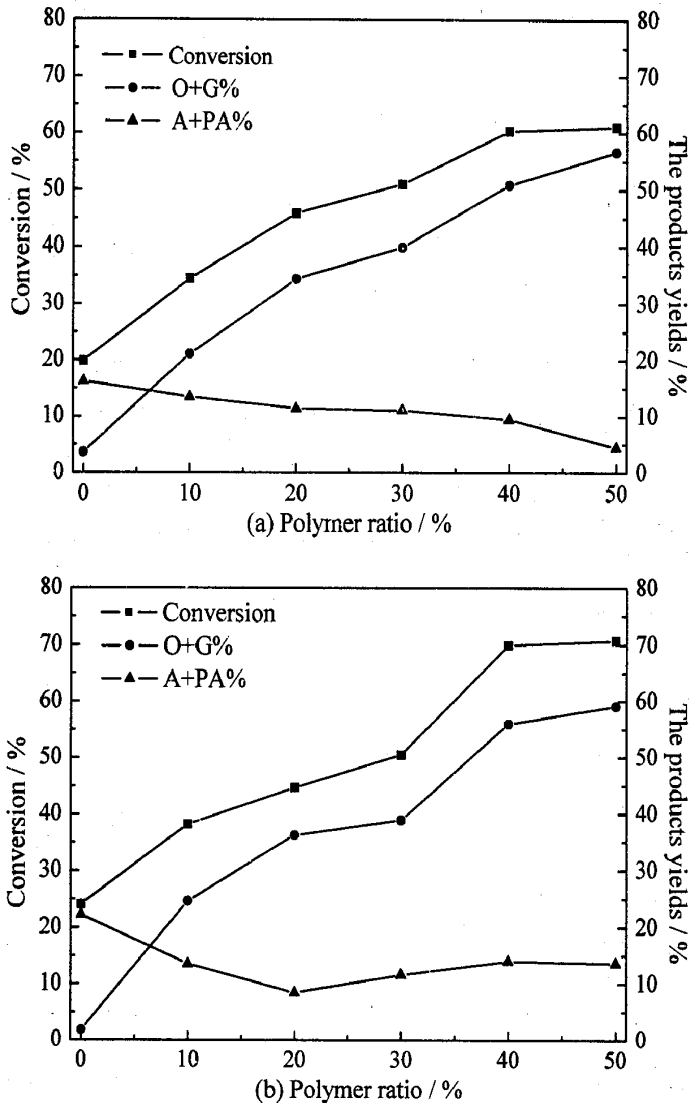


图 5-1 塑料 (PP) 投加量对煤液化转化率的影响 (a) 380℃, (b) 420℃

Figure 5-1 Effects of polymer ratio on conversion and products yields (a) 380℃, (b) 420℃

由图 5-1 可知, 在 PP 投加量 0~50% 范围内, 随着 PP 投加量的增加, 煤和 PP 共液化转化率和油气产率都逐渐升高, 而沥青质产率逐渐降低; 在反应温度

380℃条件下,当PP投加量为50%时达到最大转化率和最大油气产率,分别为61.05%和56.62%;在反应温度420℃条件下,当PP投加量为50%时达到最大转化率和最大油气产率,分别为70.76%和59.11%。但当PP投加量达到40%后,PP投加量继续增加对共液化转化率的影响不明显,但油气产率继续增加,这是因为中间产物A+PA继续转化成目标产物油和气。同时,反应温度420℃条件下共液化的转化率和油气产率均高于在反应温度为380℃条件下的转化率和产率。实验结果表明,在共液化过程中,PP的添加更有利于煤液化反应的进行,同时,高温更有利于煤与PP共液化的进行。综合考虑PP投加量对共液化的影响,选取PP投加量50%作为下一步实验研究依据。

5.3.2 水/物料比对煤与PP共液化效果的影响

本实验设计反应时间60min、水的投加量一定(24.0mL)、在反应温度360-420℃范围内考察水/物料比(water/reactant, m/m) (20:1、30:1)对煤单独液化转化率及产物得率的影响,结果如图5-2所示。

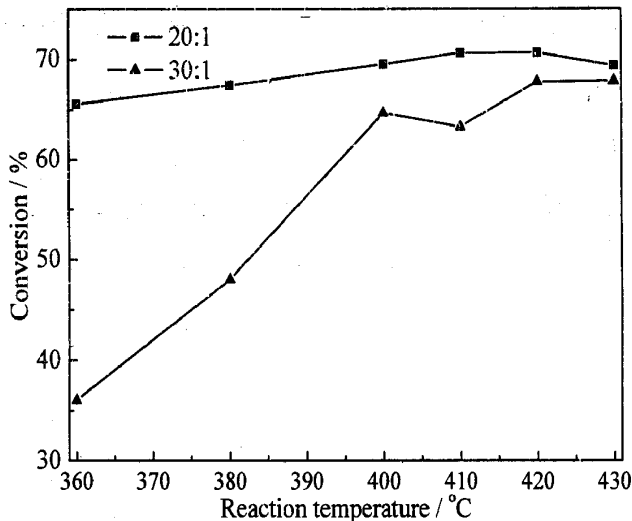


图 5-2 不同的水/物料比条件下反应温度对煤液化转化率的影响

Figure 5-2 Effects of reaction temperature on conversion with the different water/reactant ratio

由图5-2可知,在反应温度360~430℃范围内,随着反应温度的升高,煤与PP共液化的转化率逐渐升高,均在420℃时达到最大转化率,在水/物料比为20:1和30:1时最大转化率分别为70.62%和67.85%。在相同的反应温度和反应时间条件下,水/物料比为20:1条件下的转化率大于其30:1条件下的转化率,说明水在煤与PP共液化过程中作为反应物是大大过量的,而作为反应介质,水能够使固体物料达到完全分散和溶胀的状态,同时在液化过程中促进煤自由基与活性氢的

结合而使转化率提高。

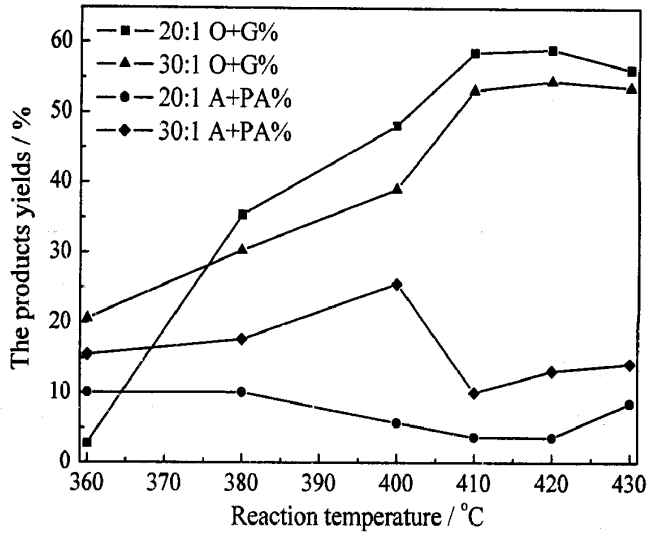


图 5-3 不同水/物料比条件下反应温度对煤液化产率的影响

Figure 5-3 Effects of reaction temperature on the product yield with the different water/reactant ratio

由图 5-3 可知,随着反应温度的升高,煤液化油气产率逐渐上升,在反应温度为 420℃时达到最大油气产率,在水/物料比为 20:1 和 30:1 时最大油气产率分别为 59.11%和 54.57%,且水/物料比为 20:1 时煤液化的油气产率在实验温度范围内都大于水/物料比为 30:1 条件下的油气产率,而沥青质产率变化趋势正好相反,这是由于在反应物水大大过量时,煤和 PP 含量的增加更有利于目标产物油和气的生成。同时,SCW 对有机物具有较好的溶解性能,所以在煤裂解过程中对自由基碎片起到稀释作用,并有溶剂分子包围着自由基活性分子^[120],从而抑制自由基相互作用结焦,并充分与活性氢接触而转化成轻质油品。

综上考虑水/物料比对煤与 PP 共液化转化率和油气产率的影响,选取水/物料比 20:1 为下一步实验研究条件。

5.3.3 反应温度和反应时间对煤与 PP 共液化效果的影响

本实验设计水/物料比为 20:1、PP 投加量为 50%,考察超临界水体系中反应时间(30~120min),反应温度(360~430℃)对煤与 PP 共液化转化率及产物得率的影响,结果如图 5-4 和 5-5 所示。

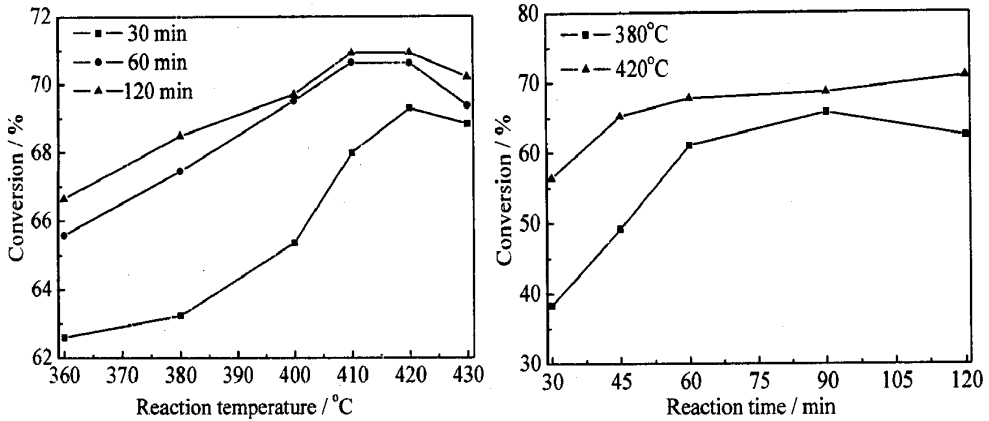


图5-4 反应温度和反应时间对煤与PP共液化转化率的影响

Figure 5-4 Effects of reaction temperature and time on conversion

由图 5-4 可知, 当反应温度低于水的超临界温度时 (在本实验中为 360°C), 煤的转化率较低, 在反应时间为 30、60 和 120min 条件下煤的转化率分别为 62.59%、65.58%和 66.64%。在 380°C 和 420°C 反应温度条件下, 随着反应时间的延长, 共液化转化率先上升再趋于平稳。随着反应温度升高, 转化率逐渐上升, 当反应温度为 420°C , 反应时间 120min 时, 共液化转化率最大, 最大转化率为 70.92%。当反应温度达到水的临界温度以上时, 转化率提高明显, 这主要是由于当水达到超临界状态时, 水的溶解能力明显增强, 煤中有机质能较好的溶解在溶剂中, 加速煤自由基与活性氢结合而生成轻质油品, 同时, 随着反应温度的升高, 煤和 PP 的热解速率逐渐加快, PP 热解产生一定量的活性氢, 作为供氢体与煤热解后产生的自由基结合而生成目标产物轻质油。但当反应温度达到 430°C 时, 共液化转化率和油气产率反而降低, 这是因为反应温度过高和本体系供氢能力有限导致结焦反应的发生, 使煤自由基自身缩聚结焦而使降低反应转化率。

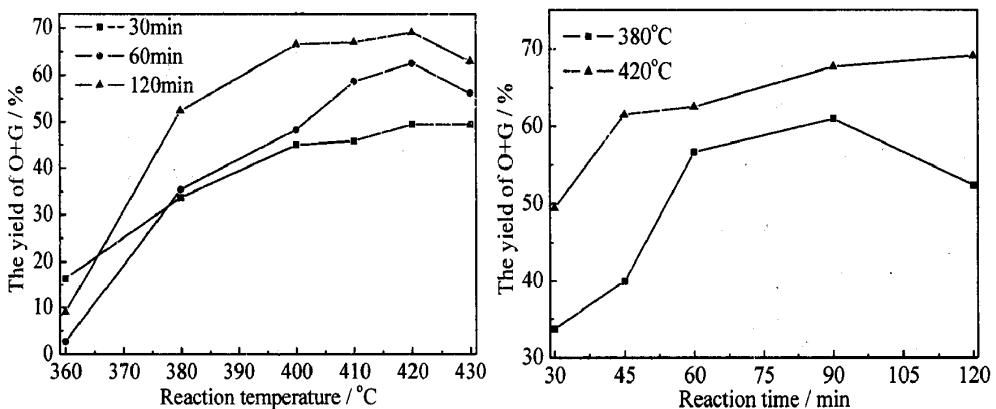


图5-5 反应温度和反应时间对煤与PP共液化油气产率的影响

Figure 5-5 Effects of reaction temperature and time on the yield of O+G

由图 5-5 可知,随着反应温度的升高和反应时间的延长,油气产率逐渐升高再趋于平缓,但当反应温度过高或反应时间过长,油气产率略有下降,在反应温度 420℃和反应时间 120min 时,油气产率达到最大,最大油气产率为 69.11%。由于煤与 PP 的基本结构均为碳氢链,在共液化的热裂解阶段不牢固的碳氢键发生断裂产生自由基碎片,随着反应温度的升高和反应时间的延长,热裂解更充分以至于转化率提高。但当反应温度达到 430℃时或反应时间过长时,油气产率升高不明显甚至下降,这是由于在煤炭液化的过程中同时存在着裂解和缩聚并相互竞争,随着反应时间的进一步延长,塑料单体和煤自由基碎片在供氢不足的环境中自身聚合形成残焦而抑制转化率的进一步增加。

实验结果表明,在反应温度 420℃,反应时间 120 min 时得到最高转化率为 70.92%、油气产率 69.11%。因此,在超临界水体系中,适当提高反应温度,不仅能提高煤的液化转化率,还可以提高油气的产率。

5.3.4 煤与 PP 共液化的产物分析及液化残渣的红外分析

(1) 气相产物傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR)

煤与 PP 共液化过程中有部分气体产物产生,共液化实验完成后打开高压釜上的气体收集阀门,用集气袋收集气体后用 FT-IR 对气相产物定性分析,分析结果见图 5-6。通过与标准气体傅里叶变换红外谱图匹配,确定气相产物中主要成分为 CO_2 、 CH_4 和 C_2H_6 等。

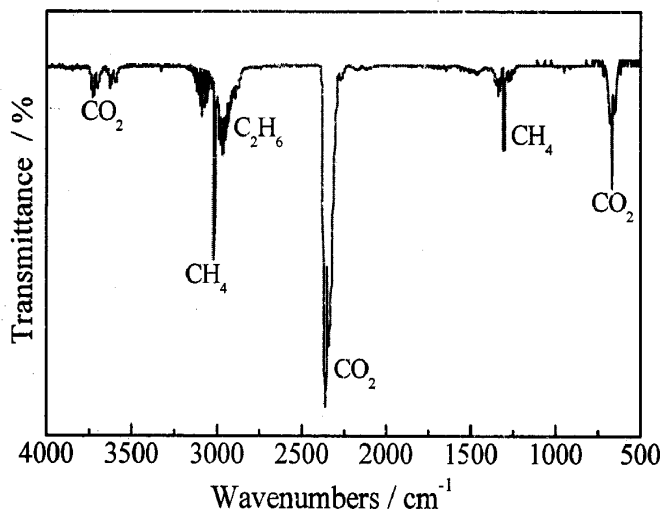


图5-6 煤与PP共液化气相产物傅里叶变换红外 (FT-IR) 谱图

Figure 5-6 FT-IR spectrum of the gas products of coal and PP coliquefaction

(2) 水相产物液相色谱分析

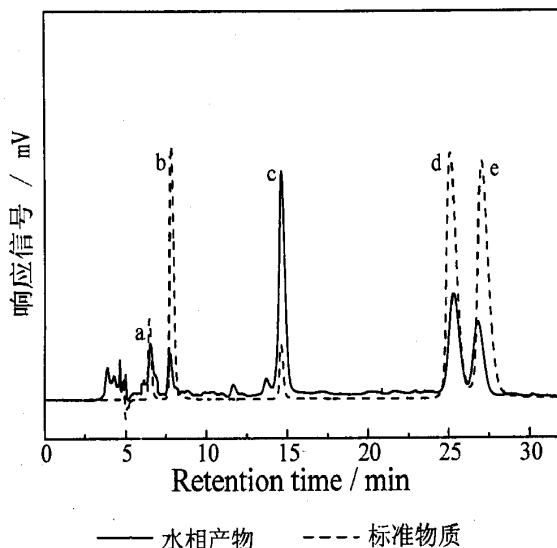


图5-7 水相产物和标准物质液相色谱图 a对苯二酚；b间苯二酚；c苯酚；d间甲酚；e邻甲酚

Figure 5-7 HPLC of the aqueous products and the standard substance

煤衍生产品-重质焦油中含有丰富的多环芳烃 (PAH) 和酚、胺等化合物^[121]。本实验过程中发现水相产物从高压釜中取出时颜色较浅接近无色,但在空气中暴露一段时间后水相产物的颜色由无色变为浅红色,而酚类物质在空气暴露一段时间也会变色,因此,可能是共液化水相产物中有酚类物质生成,水相产物中的酚类物质利用高效液相色谱 (HPLC) 进行定性分析。

通过摸索色谱分析条件,得到最佳色谱条件为: C18 反相色谱柱,紫外检测波长 270nm,流动相为甲醇和水,甲醇/水=60/40,流速 0.6mL/min。离子源采用 ESI 源,正离子化模式。根据标准样品比较色谱保留值定性可知,煤与 PP 共液化水相产物中主要含有对苯二酚、间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚等,高效液相色谱图见图 5-7。

(3) 煤与液化残渣傅里叶变换红外光谱分析

煤的有机物组分主要是由多环芳烃、氢化芳烃和杂原子环通过脂肪族化合物和醚键连接而形成的交叉结构。煤中的大分子物质和复杂结构被打断形成小分子简单化合物,同时去除含 S 和含 N 化合物的杂原子团而形成清洁的液体燃料产物,这是煤液化的主要目的^[122-124]。红外光谱图能较好的反应出该物质结构内的分子结构,谱图中的各吸收峰表征对应分子和各基团的振动形式。

煤与 PP 共液化后依次经用正己烷和 THF 分别索氏提取 24h 后剩下黑色粉末状不溶物,定义为液化残渣。将反应温度 360℃、400℃、430℃,反应时间均为

60min 的液化残渣烘干后用傅立叶变换红外光谱仪 (Avatar-370) 分析, 同时将未反应的原煤作为对比, 分析结果见图 5-8。

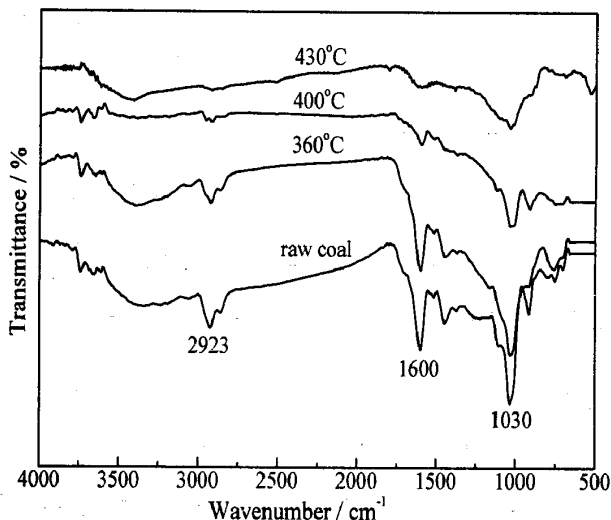


图5-8 原煤与不同反应条件下液化残渣的红外谱图

Figure 5-8 FT-IR spectrum of the raw coal and the co-liquefied residue at different reaction temperatures for 60 min, 360, 400 and 430°C, respectively.

从图 5-8 中可以看出, 在 360°C 条件下反应的共液化残渣和未反应的原煤在波数范围 3100 ~ 3600 cm^{-1} 内出现一个较宽的吸收峰, 这是因为多聚缔合结构中有羟基存在, 说明原煤和 360°C 条件下反应的共液化残渣中有较多氢键存在, 而当反应温度为 400°C 和 430°C 条件下反应的液化残渣中在 3100 ~ 3600 cm^{-1} 范围内没有明显的宽峰存在。在 360°C 条件下反应的液化残渣和原煤在波数 2900 cm^{-1} 左右均出现明显双吸收峰, 在反应温度 400°C 和 430°C 条件下的液化残渣在该波数的双吸收峰不明显, 说明在低温 (360°C) 下反应和原煤均含有一定量的饱和烃基侧链。从吸收峰的大小来看, 反应温度越高在 2923 cm^{-1} 处的吸收峰面积越小, 说明该液化残渣中饱和烃基侧链含量越低。在 360°C 条件下反应的共液化残渣和原煤在波数接近 1600 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 时出现了明显的吸收峰, 这是芳烃的 C=C 骨架伸缩振动产生的, 但当反应温度达到 400°C 后, 该波数处的振动吸收峰越来越不明显, 说明反应温度越高越有利于共液化反应的进行, 煤中的芳烃类大分子物质被打断形成小分子产物, 从而达到煤直接液化的目的。在波数 1000 ~ 1200 cm^{-1} 范围内的伸缩振动主要是 C-O 键, 主要来自煤中的酚、醇和醚结构, 随着反应温度的升高, 液化残渣中 C-O 键的伸缩振动逐渐减弱, 说明随着反应温度的升高更有利于共液化反应的进行, 煤中酚类、醇类和醚类结构断裂形成小

分子物质,同时,水相产物中的酚类物质也逐渐增多。

5.4 本章小结

在 PP 投加量 (0~50%)、水/物料比 (20:1、30:1)、反应温度 (360~430℃)、反应时间 (30~120 min) 等条件下,研究了煤与 PP 在超临界水中共液化行为,结果表明:

(1) 在 PP 投加量 0~50%范围,反应时间为 60min 时,随着 PP 投加量的增加,煤与 PP 共液化的转化率和油气产率逐渐增加,沥青质产率逐渐降低,当 PP 投加量达到 40%时,PP 投加量继续增加对转化率的影响不明显,但油气产率继续升高。在反应温度 380℃条件下,当 PP 投加量为 50%时达到最大转化率和最大油气产率,分别为 61.05%和 56.62%;在反应温度 420℃条件下,当 PP 投加量为 50%时达到最大转化率和最大油气产率,分别为 70.76%和 59.11%。因此,下一步实验中确定 PP 投加量为 50%为最佳反应条件。

(2) 在反应温度 360~430℃范围内,水/物料比为 20:1 时的转化率和油气产率都大于水/物料比为 30:1 条件下的转化率和油气产率,且在反应温度为 420℃时达到最大,最大转化率分别为 70.62%,最大油气产率为 59.11%。综合考虑水/物料比对共液化转化率和油气产率的影响,选取水/物料比为 20:1 作为下一步实验研究条件。

(3) 在反应温度为 360~430℃,反应时间 30~120min 内,随着反应温度的上升和反应时间的延长,共液化转化率和油气产率均先上升再趋于平缓,当反应温度过高和反应时间过长时,转化率和油气产率升高不明显甚至下降。在反应温度 420℃,反应时间 120min 时得到最高转化率和最高油气产率,分别为 70.92%和 69.11%。

(4) 煤与 PP 共液化的气相产物和水相产物分别用傅里叶变换红外光谱和高效液相色谱定性分析,结果发现水相中含有酚类物质,主要有间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚等;气相产物主要成分为 CO_2 、 CH_4 及 C_2H_6 等。随着反应温度的升高,液化残渣中 C=C 键、C-O 键越来越弱,说明随着反应温度的升高,煤中的大分子芳环物质裂解越充分,水相中酚类物质生成越多。

第六章 煤与聚丙烯在超临界水中共液化过程催化剂的作用和共液化机理初步探讨

煤直接液化是煤的一种高效清洁的利用方式,同时也存在复杂的物理化学反应过程,包括复杂大分子物质的断裂形成小分子物质、小分子物质萃取和液化过程中氢与煤自由基结合形成稳定的最终产物。煤直接液化过程中受煤自身性质、反应条件、溶剂、催化剂和气氛等因素的影响,其中,催化剂在提高转化率和油产率方面起着重要作用。

在煤直接液化过程中,煤直接液化是由活性氢与煤热解产生的自由基结合而生成稳定的目标产物轻质油品的过程。一般认为 Fe、Ni、Co、Mo、Ti 和 W 等过渡金属具有较高的液化活性和催化活性,这是因为过渡金属原子中含有未成对的 d 电子或空余轨道,较容易与活性氢吸附并形成化学吸附键,从而使 H₂ 活化分解形成活性 H 原子,与烯烃或裂解自由基结合,生成低分子油品^[125-126]。其中,Mo、Ni 等过渡金属除了具有较高的加氢活性外,对脱杂原子能力也较高,但相对成本高,目前主要应用于催化剂可回收的二段加氢反应和高效液化催化剂研究中^[127]。铁系催化剂价格低廉、来源广泛,并对烯烃与自由基的加氢具有较高的活性,Fe 与 S 一起使用能产生更好的液化效果。

本章主要研究在超临界水体系中在催化剂 Fe-S 和 Mn(Ac)₂ 条件下反应温度 (reaction temperature) 和反应时间 (reaction time) 对煤与 PP 共液化效果的影响,同时根据原煤与液化残渣的傅里叶变换红外光谱分析和热重分析,研究煤与塑料在超临界水体系中的共液化反应规律,并初步探讨煤与 PP 共液化的反应机理。

6.1 超临界水中煤与塑料共液化实验条件的确定

本章根据第五章确定的实验条件 PP 投加量为 50% 和水/物料比 20:1,主要研究催化剂种类 (Fe-S 和 Mn(Ac)₂) 和在催化剂条件下反应温度(360~430℃)和反应时间 (30~120min) 对共液化效果的影响,恒定水/物料比为 20:1 及 PP 投加量 50%。

6.2 实验内容

在每次共液化实验中,将一定比例的煤、聚丙烯(PP)、催化剂($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 或 Fe-S)和蒸馏水依次加入反应釜中。待反应釜密封后放在电加热套中加热,并用热电偶测温,通过调节加热电压保持温度恒定(温度偏差保持在 $\pm 1.0^\circ\text{C}$),加热一定时间后将反应釜从电加热套中取出,用水浴迅速冷至室温。反应过程中的压力由温度和反应釜中的投料量来决定。当反应釜冷却至室温后,将釜内产物取出,打开气体收集阀门收集气体产物(G)后开釜,釜内物质依次用正己烷和四氢呋喃(THF)洗出,不溶固体依次用正己烷和THF分别索氏提取24h,至抽提液无色为止,溶于正己烷中的物质为油(O),溶于THF中的物质为沥青烯和前沥青烯(A+PA),最终将THF抽提液经减压蒸馏后得到A+PA,THF不溶物定义为残渣。

本章实验主要考察反应温度、反应时间、催化剂种类对煤与PP共液化转化率及产物产率的影响。对共液化液相产物、气相产物分别用HPLC和FT-IR进行定性分析,同时对液化残渣与原煤进行FT-IR分析和热重分析,探索煤与PP共液化反应规律,初步探讨共液化反应机理。

6.3 实验结果与讨论

6.3.1 反应温度对煤与PP催化共液化效果的影响

水/物料比为20、反应时间60min、PP投加量50%时,温度范围 $360\sim 430^\circ\text{C}$ 内催化剂 Fe-S 和 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 对煤与PP共液化效果的影响,共液化转化率及油气产率随反应温度的变化曲线分别如图6-1和6-2所示。

由图6-1可知,煤与PP共液化转化率随着反应温度的升高而升高,当反应温度超过水的超临界温度后,催化剂对转化率和油气产率的影响更加明显。在反应温度 $400\sim 420^\circ\text{C}$ 范围内,添加 Fe-S 催化剂时转化率和产率最大,在反应温度 420°C ,反应时间60min时达最大转化率80.93%,最大油气产率达73.74%。反应温度升高对共液化反应的发生更有利,这是由于反应温度低不足以提供煤中桥键断裂所需的能量^[128],但当反应温度为 430°C 时,共液化转化率降低,这是因为反应温度过高则会引起自由基碎片焦化导致转化率和油气产率降低。由实验结

果可知, Fe-S 催化剂比 $Mn(Ac)_2$ 催化剂更有利于煤与 PP 共液化, 这是因为铁系催化剂中的 Fe 属于过渡金属原子, 它有未成对的 d 电子或空余轨道, 更易于吸附氢分子形成化学吸附键, 并能促进 PP 活化分解形成活性氢原子, 与裂解自由基或烯烃结合生成稳定的低分子油品。

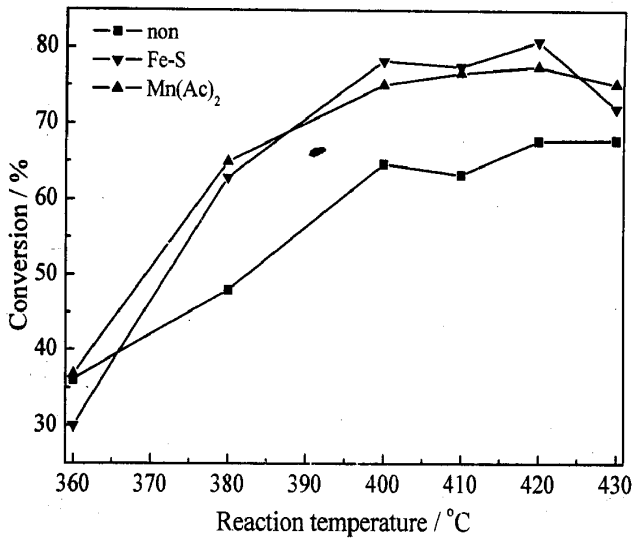


图6-1 不同的催化剂条件下, 反应温度对煤与PP共液化转化率的影响

Figure 6-1 Effects of temperature on conversion of co-liquefaction under different catalysts

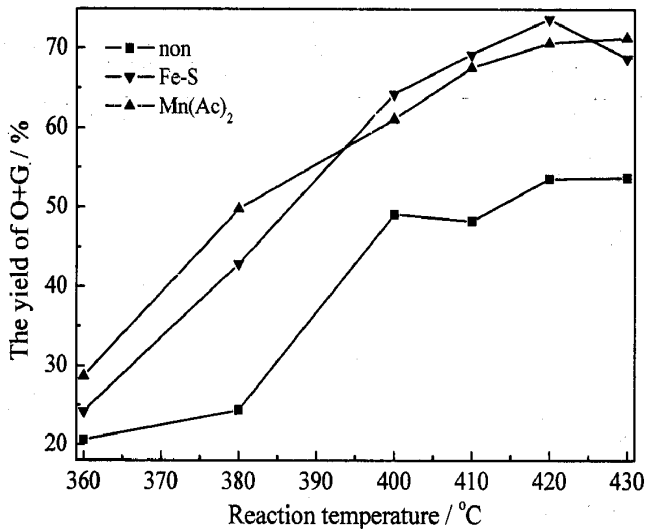


图6-2 不同的催化剂条件下, 反应温度对煤与PP油气产率的影响

Figure 6-2 Effects of temperature on the yield of O+G of co-liquefaction under different catalysts

6.3.2 反应时间对煤与 PP 催化共液化效果的影响

水/物料比为 20, 塑料 PP 投加量为 50%、催化剂 $Mn(Ac)_2$ 和 Fe-S 投加量为 1%, 在反应温度 380°C、420°C 时分别考察反应时间对煤与 PP 催化共液化效果的影响, 见图 6-3 和图 6-4。

由图 6-3 和图 6-4 可知, 两种催化剂的添加均能有效地提高煤与 PP 在超临界条件下的转化率和油气产率, 在低温 380℃ 和高温 420℃ 条件下, Fe-S 催化剂都比 Mn(Ac)₂ 催化剂催化效果好。催化剂的添加不仅能提高共液化的转化率和油气产率, 而且能够缩短达到最大转化率和最大油气产率的时间。在没有催化剂条件下, 反应温度 380℃, 在不添加催化剂条件下的共液化反应, 反应 120min 达到最大转化率 62.42%, 最大油气产率 42.33%; 而在相同温度条件下, 添加 Fe-S 催化剂和 Mn(Ac)₂ 催化剂在反应时间 90min 获得最大转化率分别为 73.0% 和 71.14%, 最大油气产率分别为 56.77% 和 55.86%。在反应温度 420℃ 条件下亦是如此, 在不添加催化剂条件下的共液化反应, 反应 120min 才达到最大转化率 71.84%, 最大油气产率 65.11%, 添加 Fe-S 催化剂在反应, 45min 时达到最大转化率 81.65%, 最大油气产率 75.71%, 添加 Mn(Ac)₂ 催化剂在 60min 达到最大转化率 77.55%, 最大油气产率 70.64%。

催化剂的添加不仅提高了共液化转化率和油气产率, 而且缩短了达到最大转化率和最大油气产率的时间, 这是因为 Fe-S 催化剂和 Mn(Ac)₂ 催化剂加快了煤在热解过程中碳氢键断裂生成自由基碎片的速率, 加快了与 PP 热解产生的氢自由基的结合形成稳定的小分子液态或气态产物过程的发生。但是由于 PP 的供氢能力有限, 同时, 煤炭的液化过程存在着裂解与缩聚的竞争反应, 反应时间过长, 增加了塑料单体自身聚合或者与煤自由基碎片缩聚的可能, 增加了残焦的形成, 共液化转化率和油气产率不再升高甚至有降低趋势。

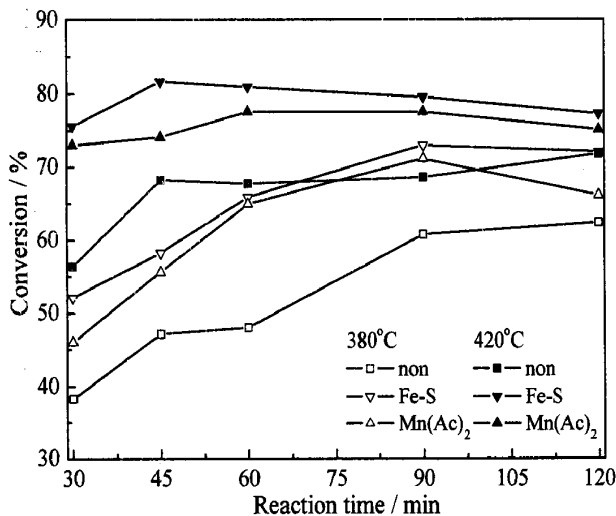


图 6-3 不同催化剂条件下, 反应时间对煤与 PP 共液化转化率的影响

Figure 6-3 Effects of reaction time on conversion of co-liquefaction under different catalysts

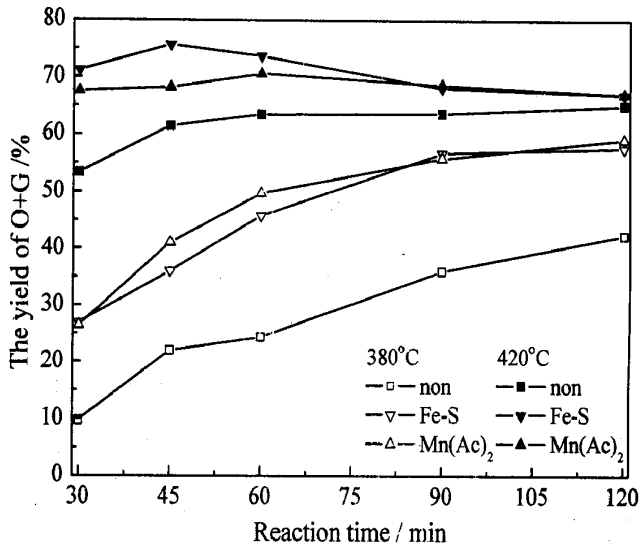


图 6-4 不同催化剂条件下, 反应时间对煤与 PP 共液化油气产率的影响

Figure 6-4 Effects of reaction time on the yield of O+G under different catalysts

6.3.3 煤与 PP 共液化的产物分析及液化残渣的红外分析

(1) 气相产物傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR)

煤与 PP 在 Fe-S 催化剂条件下的共液化过程中有部分气体产物产生, 共液化实验完成后打开高压釜上的气体收集阀门, 用集气袋收集气体并用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对气相产物定性分析, 分析结果见图 6-5。根据气相产物红外分析, 确定气相产物主要含有 CO_2 、 CH_4 和 C_2H_6 。催化共液化过程气体产物与不加催化剂条件下的气体产物基本一致。

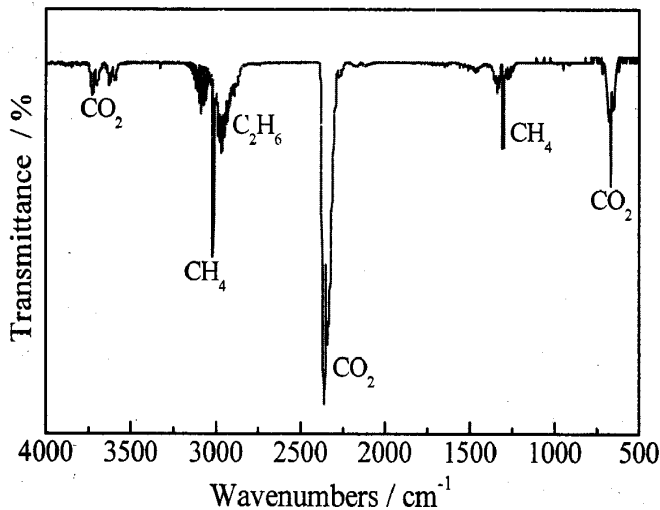


图 6-5 以 Fe-S 为催化剂条件下, 煤与 PP 共液化气相产物红外光谱图

Figure 6-5 FT-IR plot of gas products in co-liquefaction of coal and PP with Fe-S catalyst

(2) 水相产物的液相分析

煤衍生产品-重质焦油中含有丰富的多环芳烃 (PAH) 和酚、胺等化合物^[129]。

本实验过程中发现水相产物从高压釜中取出时颜色较浅接近无色,但在空气中暴露一段时间后水相产物的颜色由无色变为浅红色,而酚类物质在空气暴露一段时间也会变色,因此,分析可能是水相产物中有酚类物质生成,利用高效液相色谱(HPLC)对水相产物进行定性分析。

通过摸索色谱分析条件,得到最佳色谱条件为: C18 反相色谱柱,紫外检测波长 270nm,流动相为甲醇和水,甲醇/水=60/40,流速 0.6mL/min。离子源采用 ESI 源,正离子化模式。根据标准样品比较色谱保留值定性可知,煤与 PP 共液化水相产物中主要含有对苯二酚、间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚等,水相产物成分与不加催化剂条件下基本一致。

(3) 原煤与在不同条件下反应的液化残渣的傅里叶变换红外谱图

在不同催化剂和不同的反应条件下,煤与 PP 共液化后釜内产物取出后依次用正己烷和 THF 分别索氏提取 24h 后剩下黑色粉末状不溶物,定义为液化残渣。将反应温度 360℃、400℃、430℃,反应时间均为 60min 条件下的液化残渣烘干后用 FT-IR (Avatar-370) 分析,同时将未反应的原煤作为对比,催化剂 $Mn(Ac)_2$ 和 Fe-S 条件下得到的液化残渣红外分析结果见图 6-6 和图 6-7。

从图 6-6 及 6-7 中可以看出,原煤在波数范围 $3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 内出现一个较宽的吸收峰,这是因为原煤多聚缩合结构中有羟基存在,说明原煤中有较多氢键存在,当共液化反应加入催化剂后,在 $3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内没有明显的宽峰存在。当反应添加催化剂 $Mn(Ac)_2$ 或 Fe-S 时,在波数为 2900 cm^{-1} 的双吸收峰消失,对比没有催化剂加入相同的反应条件下的液化残渣,说明当共液化反应加入催化剂煤中的饱和烃基侧链更容易被打断。当波数接近 1600 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 时出现了芳烃的 C=C 骨架伸缩振动产生的吸收峰,随着反应温度的升高,液化残渣中 C=C 骨架伸缩振动产生的吸收峰逐渐减弱,且添加 Fe-S 催化剂在此处的吸收峰比添加 $Mn(Ac)_2$ 催化剂此处的吸收峰更弱,说明 Fe-S 催化剂对芳烃中的 C=C 键的断裂能力更强。在波数 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的伸缩振动主要是 C-O 键,主要来自煤中的酚、醇和醚结构,随着反应温度的升高,液化残渣中 C-O 键的伸缩振动逐渐减弱,且 Fe-S 催化剂比 $Mn(Ac)_2$ 催化剂对 C-O 键的裂解能力更强,与高压釜中液化结果相符。

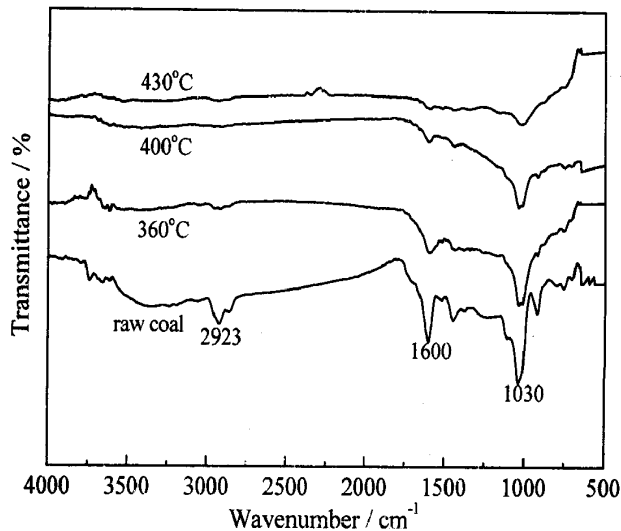


图 6-6 以 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 为催化剂，未反应的原煤与共液化反应后的液化残渣的傅里叶变换红外谱图

Figure 6-6 FT-IR spectrum of the raw coal and the co-liquefied residue at different reaction temperatures for 60 min with $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ catalyst.

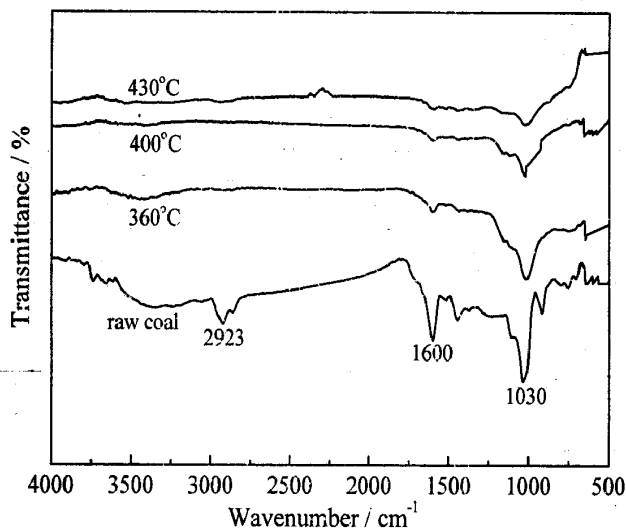


图 6-7 以 Fe-S 为催化剂，未反应的原煤与共液化反应后的液化残渣的傅里叶变换红外谱图

Figure 6-7 FT-IR spectrum of the raw coal and the co-liquefied residue at different reaction temperatures for 60 min with Fe-S catalyst.

(4) 煤与液化残渣的 TG 曲线

为了研究液化过程中煤与 PP 共液化的影响及催化剂的添加对共液化的影响，对原煤、共液化残渣、添加 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 与 Fe-S 催化剂的共液化残渣进行热重分析。热重实验条件为：SHIMADZU DTG-60H 热重分析仪，升温速率 $r=10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， N_2 流量 $30\text{mL}/\text{min}$ ，温度从室温升温至 1000°C ，TG 曲线见图 6-8。

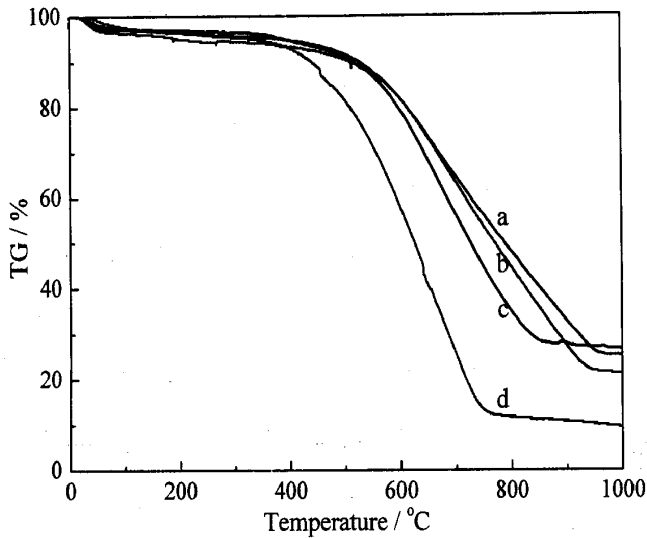


图 6-8 共液化残渣与原煤的 TG 曲线

a.coal+PP+Mn(Ac)₂ 共液化残渣; b.coal+PP+Fe-S 共液化残渣; c.coal+PP 共液化残渣; d.原煤

Figure 6-8 TG plots of original coal and co-liquefaction residues

从图 6-8 可以看出,随着温度的增加,共液化残渣和原煤的失重量均逐渐增加。当实验温度由室温升温至 1000℃ 范围内,原煤的失重量明显大于共液化残渣的失重量,这是因为在共液化过程中煤中的小分子物质和键能较小的脂肪链的断裂,以及煤经过液化后产物中 H/C 比增加而残渣中的 H/C 比减少导致的^[130]。原煤中的脂肪链结构在液化过程中容易受热裂解形成煤自由基,与 PP 裂解形成的活性氢结合而稳定,同时抑制了煤自由基自身缩合结焦的情况,促进了煤液化过程的进行,当共液化反应添加 Mn(Ac)₂ 或 Fe-S 催化剂时,煤中键能较小的脂肪链更容易断裂,形成煤自由基后与 PP 热解形成的活性氢结合而稳定。

6.4 超临界水中煤与 PP 共液化机理初步探讨

煤与聚丙烯共液化的气相产物主要为 CO₂、CH₄ 及 C₂H₆。通过改变 PP 投加量,发现随着 PP 投加量的增大,煤与 PP 共液化的转化率和油气产率均增加,说明 PP 的添加对煤液化具有一定协同作用。同时结合液化残渣的红外分析谱图与 FSCR 中煤与 PP 共液化的相态变化图可知 PP 的添加能够促进煤的液化。

煤与 PP 共液化过程非常复杂,通常涉及一系列的顺序、平行和逆反应^[131,135]。煤与 PP 共液化反应首先是煤热解形成煤自由基,此时,会有一部分小分子化合物以气体形式生成。随着反应温度的升高,煤自由基与供氢体 PP 碳氢键热解断裂和供氢溶剂水产生的氢自由基结合生成大分子物质 (A+PA) 或直接生成小分子物质 (O+G), A+PA 与氢自由基进一步结合生成目标产物 O+G。当氢自由基

不足时,煤自由基与大分子沥青质(A+PA)自身或相互发生缩聚生成焦炭或半焦。在整个煤液化过程中,裂解反应与缩聚反应始终存在并相互竞争。

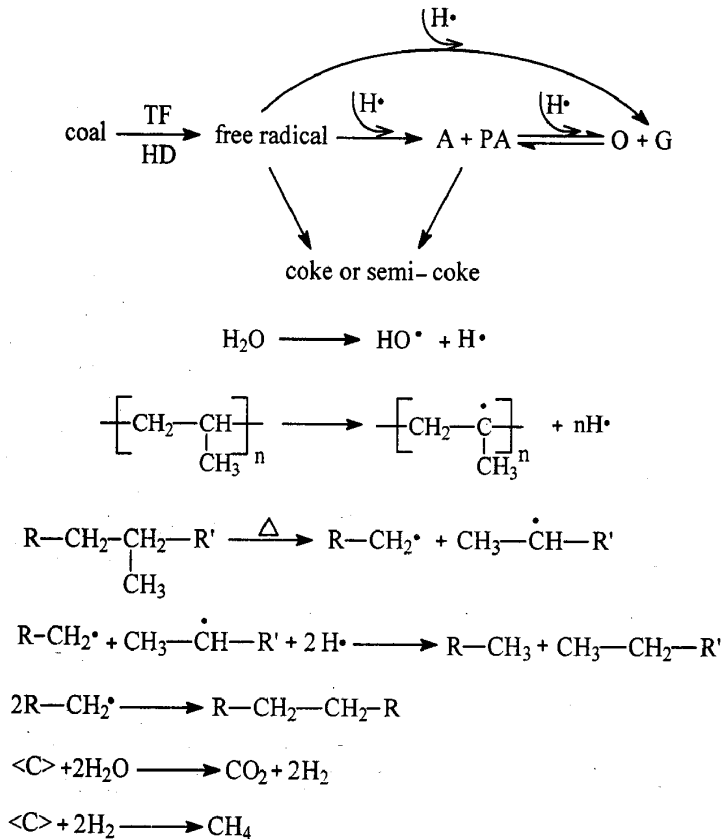


图 6-9 共液化过程中煤液化机理图

Figure 6-9 Co-liquefaction mechanism for coal and PP

由图 6-9 反应机理可知,聚丙烯在超临界水中热解过程可能会有 H_2 产生,但反应结束后并未检测到气相产物中有 H_2 ,说明生成的 H_2 参与了共液化反应,作为供氢体向煤热解产生的自由基供氢而生成小分子化合物。

目前,煤的结构还没有被完全了解,但认为煤中主要是由芳香族化合物与酯环等简单基团组成而成,其中桥键主要包括连接芳环的共价键 $\text{Ar}-\text{Ar}'$ 和 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 等共价键连接两个芳环^[132,135]。煤的分子量一般大于 5000,分子量在 $10^3 \sim 10^7$ 之间的聚合物^[133]在高温条件下,分子链间的作用力大大减弱,聚合物内的化学键更易发生断链,C-O、C-H 和 C=O 在 25°C 时的平均键能分别为 326 kJ/mol、414 kJ/mol 和 728 kJ/mol^[134],由于 C-O 键键能相对较低,因此大分子中 C-O 处最容易断裂,因此煤中芳香族大分子物质之间的 C-O 键发生断裂形成酚类物质,同时,在超临界条件下水中有氢氧根离子存在^[135],导致水相产物中酚类物质含量也相应增加。

6.5 本章小结

本章研究了超临界水体系中煤与 PP 的催化共液化反应, 考察了反应时间 (30~120min)、反应温度 (360~430℃) 及催化剂种类 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 等对共液化效果的影响, 并初步探讨煤与 PP 共液化反应机理, 实验结果如下:

(1) 超临界水反应体系中, 超临界水反应体系中, 催化剂 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 的添加能提高共液化反应转化率和油气产率, 且 Fe-S 催化剂比 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 催化剂更有利于煤与 PP 共液化反应的进行。

(2) 超临界水反应体系中, 煤与 PP 共液化转化率随着反应温度的升高而升高, 当反应温度超过水的超临界温度后, 催化剂对转化率和油气产率的影响更加明显。Fe-S 催化剂对共液化效果较好, 在反应温度 420℃, 反应时间 60min, 达到最大转化率 80.93% 和最大油气产率达 73.74%。但当反应温度超过 420℃ 时, 继续升高反应温度对转化率趋势变得平缓甚至下降。

(3) 在相同的反应条件下, 添加催化剂 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 或 Fe-S 能提高煤与 PP 在超临界水中共液化的转化率和产率, 而且能够缩短达到最大转化率和最大油气产率的时间。反应温度 380℃, 反应时间 90min 时, 添加 Fe-S 催化剂和 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 催化剂在反应时间 90min 获得最大转化率分别为 73.0% 和 71.14%, 最大油气产率分别为 56.77% 和 55.86%。在反应温度 420℃, 添加 Fe-S 催化剂在反应时间 45min 时, 达到最大转化率 81.65%, 最大油气产率 75.71%, 添加 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 催化剂能在反应 60min 时能达到最大转化率 77.55%, 最大油气产率 70.64%。

(4) 煤与 PP 共液化的气相产物和水相产物分别用傅里叶变换红外光谱和高效液相色谱定性分析, 结果发现气相产物主要成分为 CO_2 、 CH_4 及 C_2H_6 等; 水相中含有酚类物质, 主要有间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚等。煤与不同条件下共液化残渣的热重分析可知, 在温度范围 0~1000℃ 内, 原煤的失重量明显大于共液化残渣的失重量, 说明在超临界水体系中 PP 的添加有利于煤转化为轻质油品且抑制煤自由基的自身缩合结焦, 从而促进煤的液化。 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S 催化剂对共液化残渣经傅里叶变换红外光谱分析可知, 随着反应温度的升高, 液化残渣中 C=C 键、C-O 键越来越弱, 液化效果越理想, 且 Fe-S 催化剂对煤中大分子裂解形成小分子轻质油品效果最好。

(5) 初步探讨煤与 PP 在超临界水中的催化共液化机理。在共液化过程中,

煤热解形成煤自由基，与活性氢结合生成沥青稀和前沥青稀（A+PA）或直接生成小分子目标产物（O+G），生成的 A+PA 与氢自由基进一步结合生成目标产物 O+G。当活性氢不足时，煤自由基与 A+PA 自身或相互发生缩聚生成焦炭或半焦。在整个煤液化过程中，裂解反应与缩聚反应始终存在并相互竞争。

第七章 结论与展望

7.1 结论

本文利用间歇式不锈钢高压反应釜研究了煤与聚丙烯 (PP) 在超临界水体系中的共液化行为, 考察不同反应条件和不同催化剂 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 对共液化转化率和油气产率的影响, 共液化气相产物和水相产物收集后分别用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和高效液相色谱 (HPLC) 定性分析, 液化残渣用热重和 FT-IR 分析煤液化前后组分和结构变化; 同时, 利用熔融石英毛细管反应器 (FSCR), 结合偏光显微镜观察煤与 PP 在超临界水中共液化反应的相态变化过程。根据实验结果初步探讨煤与 PP 共液化反应机理。

通过 FSCR 观察煤与 PP 共液化的相态变化发现: 煤与 PP 共液化是相态变化行为相互影响, 当温度从 134.4 至 203.6 $^{\circ}\text{C}$ 时, PP 收缩熔融形成团块, 同时, 煤中开始有气泡生成。当反应温度达到 380 $^{\circ}\text{C}$ 时, 煤与 PP 共液化过程产生明显的黄色油状物质, 反应结束后当温度降至 147.1 $^{\circ}\text{C}$ 时, 黄色油状物质从水中析出并褪去黄色形成不透明小液滴附着在毛细管内壁上, 并随温度的降低小液滴逐渐增多, 但在煤单独液化和 PP 单独液化时未观察到这个现象, 说明 PP 的添加能促进煤的液化且煤与 PP 的共液化反应, 且为下一步实验条件的选择提供依据。

在间歇式不锈钢高压反应釜中, 根据不同的反应条件 PP 投加量 (0~50%)、水/物料比 (20:1、30:1)、反应温度 (360~430 $^{\circ}\text{C}$)、反应时间 (30~120min)、催化剂种类 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 等, 研究了煤与 PP 在超临界水中共液化行为, 结果表明:

(1) 在 PP 投加量 0~50% 范围, 反应时间为 60min 时, 随着 PP 投加量的增加, 煤与 PP 共液化的转化率和油气产率逐渐增大, 沥青质产率逐渐降低, 当 PP 投加量达到 40% 时, PP 投加量继续增加对转化率的影响不明显, 但油气产率继续升高。实验结果表明, PP 的添加有利于共液化反应的进行。在反应温度 380 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 当 PP 投加量为 50% 时达到最大转化率和最大油气产率, 分别为 61.05% 和 56.62%; 在反应温度 420 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 当 PP 投加量为 50% 时达到最大转化率和最大油气产率, 分别为 70.76% 和 59.11%。确定最优 PP 投加量为 50%。

(2) 在反应时间 60min、PP 投加量 50%、反应温度 360~430℃ 范围内, 水/物料比为 20:1 时的转化率和油气产率都大于水/物料比为 30:1 条件下的转化率和油气产率, 且在反应温度为 420℃ 时达到最大, 最大转化率分别为 70.62%, 最大油气产率为 59.11%。水在煤与 PP 共液化过程中作为反应物是大大过量的, 而作为反应介质, 水能够使固体物料达到完全分散和溶胀的状态, 同时在液化过程中促进煤自由基与活性氢的结合而使转化率和油气产率提高。综合考虑水/物料比对共液化转化率和油气产率的影响, 选取水/物料比为 20:1 作为下一步实验研究条件。

(3) 在反应温度为 360~430℃, 反应时间 30~120min 内, 随着反应温度的上升和反应时间的延长, 共液化转化率和油气产率均先上升再趋于平缓, 当反应温度过高和反应时间过长时, 煤自由基自身缩聚结焦反应的发生而导致转化率和油气产率升高不明显甚至下降。在反应温度 420℃, 反应时间 120min 时得到最高转化率和最高油气产率, 分别为 70.92% 和 69.11%。

(4) 超临界水反应体系中, 催化剂 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Fe-S) 的添加能提高共液化反应转化率和油气产率, 同时能缩短达到最大转化率所需要的时间, 且催化剂 Fe-S 比 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 对煤与 PP 共液化反应更有利。在反应温度 420℃, 反应时间 45min, 添加 Fe-S 催化剂时达到最大转化率和最大油气产率, 分别为 81.65% 和 75.71%。但当反应温度超过 420℃, 反应时间超过 45min 时, 继续升高反应温度或延长反应时间对转化率趋势变得平缓甚至下降。

(5) 煤与 PP 共液化的水相产物和气相产物分别用 FT-IR 和 HPLC 定性分析, 结果发现水相中含有酚类物质, 主要有间苯二酚、苯酚、对甲酚和邻甲酚等; 气相产物主要成分为 CO_2 、 CH_4 及 C_2H_6 等。

(6) 原煤与共液化残渣分别采用 FT-IR 和热重分析, 分析结果为: 随着反应温度的升高, 液化残渣中 C=C 键、C-O 键越来越弱, 说明温度越高煤中的大分子芳环物质裂解越充分, 煤与 PP 共液化效果越好, 同时水相中酚类物质生成越多, 添加催化剂能促进煤结构中大分子芳环物质裂解; 在温度范围 0~1000℃ 内, 原煤的失重量明显大于共液化残渣的失重量, 说明在超临界水中 PP 的添加有利于煤转化为轻质油品并抑制煤自由基的自身缩合结焦, 从而促进煤的液化。

(7) 初步探讨煤与 PP 在超临界水中的共液化机理。在共液化过程中, 煤

热解形成煤自由基，与活性氢结合生成沥青稀和前沥青稀（A+PA）或直接生成小分子目标产物（O+G），生成的 A+PA 与氢自由基进一步结合生成目标产物 O+G。当活性氢不足时，煤自由基与 A+PA 自身或相互发生缩聚生成焦炭或半焦。在整个煤液化过程中，裂解反应与缩聚反应始终存在并相互竞争。

7.2 展望

在煤与 PP 共液化过程中，绿色溶剂水替代了传统的有机物溶剂，废弃的塑料 PP 替代了传统供氢体 H_2 的直接加入，减小了在高温高压条件下反应的危险性、缓和了反应装置的苛刻条件，是一种绿色清洁有效的煤直接应用技术，并为正在兴起的绿色化学提供了新思路。但煤与塑料在超临界水中共液化研究目前正处于起步阶段，国内外相关研究较少，从本文的研究结果可以发现，塑料的添加能促进煤液化过程的进行，但是由于实验条件等方面的因素的限制，本课题的研究仍存在以下问题亟待解决：

（1）完善反应装置，提高装置的高温高压耐受能力，增加实验装置的 H_2 进气装置，使共液化反应能在更大的温度范围内进行，并比较共液化过程中 H_2 的添加对转化率和产率的影响。

（2）考察不同的塑料种类对共液化效果的影响，选取最优共液化塑料以达到煤与塑料共液化产率最大化。

（3）煤直接液化催化剂种类较多，本文只选取了普通过渡金属催化剂 $Mn(Ac)_2$ 和复合金属催化剂 Fe-S 研究其对共液化效果的影响，下一步实验可选取其他金属催化剂，如双金属催化剂、固体超强酸催化剂和卤素化合物等，探索共液化过程的最优催化剂。

（4）对共液化产物进一步分析，对气相产物、水相产物定量分析，对油产物中各类有机物通过摸索分析条件定性分析，依据煤的元素分析确定各种元素在产物中的分布情况，进一步深入探讨共液化反应机理。

（5）本实验在 FSCR 中对共液化过程的相态变化已做初步探讨，下一步实验可利用 FSCR 反应器并与拉曼光谱联用，在线研究共液化过程生成的气相产物组分，改变不同的反应条件和拉曼分析条件并克服由于反应产物复杂而造成的拉曼光谱荧光峰干扰产物分析。

参考文献

- [1] 黄清. 煤化工的最高境界-煤制油[J]. 中国能源, 2004, 26(3): 45-47.
- [2] 高涛, 章煜君, 潘立. 我国废旧塑料回收领域的现状与发展综述[J]. 机电工程, 2009, 26(6): 5-8.
- [3] 廖传华, 朱跃钊, 柴本银, 等. 超临界流体技术在塑料降解中的应用[J]. 中国塑料, 2006, 20(7): 86-90.
- [4] Taghiei M M, Feng Z, Huggins F E, et al. Coliquefaction of waste plastics with coal[J]. Energy&Fuels, 1994, 8(6): 1228-1232.
- [5] Feng Z, Zhao J, Rockwell J, et al. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 49(1-3): 17-30.
- [6] Rothenberger K S, Cugini A V, Thompson R L, et al. Investigation of first-stage liquefaction of coal with model plastic waste mixtures[J]. Energy and Fuels, 1997, 11(4): 849-855.
- [7] Wang L, Chen P. Mechanism study of iron-based catalysts in co-liquefaction of coal with waste plastics[J]. Fuel, 2002, 81(6): 811-815.
- [8] Peterson A A, Frédéric Vogel, Lachance R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies[J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(1): 32-65.
- [9] Marr R, Gamse T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments-a review[J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39(1): 19-28.
- [10] Aymonier C, Loppinet-Serani A, Reveron H, et al. Review of supercritical fluids in inorganic materials science[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2006, 38(2): 242-251.
- [11] Wen D S, Jiang H, Zhang K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(3): 273-284.
- [12] 贺文智, 姜兆华, 索全伶. 超临界流体沉淀技术制备超细粒子研究[J]. 化学进展, 2003, 15(5): 361-366.
- [13] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [14] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(1-2): 1-29.

- [15] Lin Y, Wu H, Wai C M, Separation of divalent transition metal β -diketonates and their adducts by supercritical fluid chromatography[J]. 2000, 52(4): 695-701.
- [16] Yu J L, Savage P E. Kinetics of MnO_2 -catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water[J]. Industry and Engineering Chemistry Research, 2000, 39 (11): 4014-4019.
- [17] Huang Y Y, Liu S X, Pan Z Y, Effects of plastic additives on depolymerization of polycarbonate in sub-critical water[J], Polymer Degradation and Stability, 2011, 95(8), 1405-1410.
- [18] Liu Y P, Wang M X, Pan Z Y. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water[J]. Journal of Supercritical fluids. 2011. 62: 226-231.
- [19] Watanabe M, Hirakoso H, Sawamoto S, et al. Polyethylene conversion in supercritical water[J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13 (1-3): 247-252.
- [20] Kabyemela B M, Adschiri T, Malaluan R M, et al. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics[J]. Industry and Engineering Chemistry Research, 1999, 38(8): 2888-2895.
- [21] Kershaw J R. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal[J]. Fuel, 1997, 76(5): 453-454.
- [22] Matsumura Y, Nonaka H, Yokura H, et al. Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water[J]. Fuel, 1999, 78(9): 1049-1056.
- [23] Luo M S, Curits C W. Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 49(1-3): 177-196.
- [24] 范传宏. 煤直接液化工艺技术及工程应用[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(7): 20-24.
- [25] Itoh H, Hiraide M, Akira K, et al. Simulator for coal liquefaction base on the NEDOL Process[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(1): 210-217.
- [26] 魏贤勇, 宗志敏, 秦志宏等. 煤液化化学[M]. 北京: 科学出版社(2002版).
- [27] 许志华, 煤炭加工利用概论[M]. 北京: 中国矿业大学出版社.
- [28] Vasireddy S, Morreale B, Cuguni A, et al. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4, 311-345.
- [29] 凌开成, 邹纲明. 兖州烟煤与石油渣油共处理的研究[J]. 煤炭转化, 1997, 20(2): 62-66.

- [30] Van H, Strobel B O, Wanzl W. Coal utilization processes and their application to waste recycling and biomass conversion[J]. Fuel, 1994, 73(7): 1135-1143.
- [31] Simsek E H, Karaduman A, Caliskan S, et al. The effect of preswelling and/or pre-treatment of some Thrkish coals on the supercritical fluid extract yield[J]. Fuel. 2002, 84(4): 503-506.
- [32] Bienkowski P R, Narayan R, Greenkorn R A, et al. Enhanced coal liquefaction with steam pretreatment[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26(2): 202-205.
- [33] Brandes S D, Graff R A, Gorbaty M L, et al. Modification of coal by subcritical steam: an examination of modified Illinois No.6 coal[J]. Energy&Fuels. 1989, 3(4): 494-498.
- [34] Mapstone J O. Effect of hydrothermal pretreatment on coal structure and the mild gasification process[J]. Energy&Fuels. 1991, 5(5): 695-700.
- [35] 赵鸣, 李凤起, 朱诚身. 废塑料-煤共处理液化的研究进展[J]. 高分子通报. 2000, 3: 80-85.
- [36] Rothenberger K, Cugini A V, Thompson R L, et al. Investigation of first stage liquefaction of coal with model plastic waste mixtures[J]. Energy&Fuels, 1997, 11(4): 849-855.
- [37] Luo M S, Curits C W. Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 49(1-3): 177-196.
- [38] Taghiei M M, Feng Z, Huggins F E et al. Coliquefaction of waste plastics with coal[J]. Energy&Fuels, 1994, 8(6): 1228-1232.
- [39] 王力, 倪献智. 煤与废塑料共液化及其供氢作用的研究[J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24(4): 340-343.
- [40] Wang L, Chen P. Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(2): 145-148.
- [41] Poutsma M L. Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal[J]. Energy & fuels, 1990, 4(2): 113-131.
- [42] Lee B H, Yoon W L, Lee W K. The effects of solvent quality on the liquefaction of two different types of coal[J]. Fuel, 1994, 73(11): 1751-1756.
- [43] 薛永兵, 凌开成, 邹纲明. 煤直接液化中溶剂的作用和种类[J]. 煤炭转化, 1999, 22(4): 1-4.
- [44] 张晓静. 煤炭直接液化溶剂的研究[J]. 洁净煤技术. 2011, 17(4): 26-29.

- [45] Rincón J M, Cruz S. Influence of preswelling on liquefaction of coal[J]. Fuel, 1988, 67(8): 1162-1163.
- [46] Shui H, Chen Z, Wang Z, et al. Kinetics of Shenhua coal liquefaction catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid[J]. Fuel, 2010, 89(1): 67-72.
- [47] Bergius F, Billiviller J. Coal Liquefaction Process: Germany Patent, No. 302. 231, 1919.
- [48] 王村彦, 黄慕杰, 吴春来. 煤直接液化催化剂的研究与开发动向[J]. 煤炭科学技术. 1998, (4): 24-25.
- [49] Hirschon A S, Wilson R B. Highly dispersed coal liquefaction catalysts[J]. Fuel, 1992, 71(9): 1025-1031.
- [50] Garcia A B, Schobert H H. Comparative performance of impregnated molybdenum sulphur catalysts in hydrogenation of Spanish lignite[J]. Fuel, 1989, 68(12): 1613-1616.
- [51] Hu H Q, Bai J F, Guo S C, et al. Coal liquefaction with in situ impregnated $\text{Fe}_2(\text{MoS}_4)_3$ Bimetallic catalyst[J]. Fuel, 2002, 81(11-12): 1521-1524.
- [52] Gareia A, Sehoberth H. Comparative Performane of impregnated molybdenum sulphur eatalysts in hydrogenation of Spanish lignite[J]. Fuel.1989, 68: 1613-1616.
- [53] Yoneyama Y, Song C. Promoting effect of water on In-situ Generated MoS_2 catalyst for hydrogenation and CO bond cleavage of dinaphthyl ether[J]. Am. Chem. Soci, Div. Fuel Chem. Prepr. 1997, 42(1): 52-55.
- [54] Uto S, Hirata T, Oda H, et al. Studies on the catalysts for coal liquefaction: Specific behaviours of various catalysts in the hydrogenoyis of model compounds[J]. Fuel Processing Technology. 1986, 14: 221-229.
- [55] Artok L, Erator O, Schobert H H. Reaction of dinaphthyl and dinaphthyl ethers at liquefaction conditions[J]. Fuel Processing Technology. 1996, 47(2): 153-176.
- [56] Ikenaga N, Sakoda T, Matsui T, et al. Reactions of coal model compounds in the presence of hydrogen donor solvents and highly dispersed catclysts[J]. Energy & Fuels. 1997, 11(1): 183-189.
- [57] Sakanishi K, Hasuo H, Kishino, M et al. Catalytic Activity of NiMo-sulfide Supported on a Particular Carbon Black of Hollow Microsphere in the Liquefaction of a subbituminous Coal [J]. Energy&Fuels, 1996, 10(1): 216 -219.
- [58] Huang L, Song C, Schobert H H. Effects of solvent and catalyst on liquefaction conversion

- and structural changes of a texas subbituminous coal[J]. Preprints of papers-American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1993, 38: 1093-1093.
- [59] 李显, 胡浩权, 靳立军, 等. 催化剂对神华煤直接液化的影响规律[J]. 中国科技论文在线. 2007, 2(12): 881-885.
- [60] Ding W B, Tuntawiroon W, Liang J, et al. Depolymerization of waste plastics with coal over metal-loaded silica-alumina catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 1996, 49(1-3): 49-63.
- [61] Priyanto U, Sakanishi K, Okuma O, et al. Catalytic activity of FeMoNi Ternary Sulfide Supported on an anoparticulate carbon in the Liquefaction of Indonesian coals[J]. Industry and Engineering Chemistry Research, 2001, 40(3): 774-780.
- [62] Wang Z, Shui H, Zhang D, et al. A Comparison of FeS, FeS+S and solid superacid catalytic properties for coal hydro-liquefaction[J]. Fuel, 2007, 86(5): 835-842.
- [63] Wang Z, Shui H, Zhu Y, et al. Catalysis of solid acid for the liquefaction of coal[J]. Fuel, 2009, 88(5): 885-889.
- [64] Olah G A, Bruce M R, Edelson E H, et al. Superacid coal chemistry: HF: BF₃ catalysed depolymerization-ionic hydroliquefaction of coals under mild conditions[J]. Fuel, 1984, 63(8): 1130-1137.
- [65] Taylor N D, Bell A T. Effects of Lewis acid catalysts on the cleavage of aliphatic and aryl-aryl linkages in coal-related structures[J]. Fuel, 1980, 59(7): 499-506.
- [66] Ouchi K, Imuta K, Yamashita Y. Catalysts for the depolymerization of mature coals[J]. Fuel, 1973, 52(2): 156-157.
- [67] Siskin M, Porcelli J. Strong acid chemistry. I. Reactions of aromatics in the hydrogen fluoride-tantalum pentafluoride (HF-TaF₅) acid system[J]. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96(11): 3640-3641.
- [68] Fraenkel D, Pradhan V R, Tierney J W, et al. Liquefaction of coal under mild conditions: Catalysis by strong acids, iodine and their combination[J]. Fuel, 1991, 70(1): 64-73.
- [69] Shimizu K, Karamatsu H, Iwami Y, et al. Solubilization of lignite with superacid (trifluoromethanesulfonic acid)/isopentane at the mild conditions[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(2): 85-94.
- [70] Nomura M, Muratani T, Tajima Y, et al. Liquefaction of Japanese bituminous Akabira coal catalyzed by molten salts under D₂ atmosphere[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 43(3):

213-225.

- [71] Mashimo K, Suezawa J, Masumoto N, et al. Hydrogenolysis reaction of coal-derived asphaltene using molten salt catalysts[J]. *Fuel*, 1986, 65(4): 495-499.
- [72] Haenel M W, Narangerel J, Richter U B, et al. The First Liquefaction of High - Rank Bituminous Coals by Preceding Hydrogenation with Homogeneous Borane or Iodine Catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(7): 1061-1066.
- [73] 郭小峰, 郑明东. 煤与废塑料的共液化研究进展[J]. *安徽工业大学学报*, 2002, 19(1): 38-41.
- [74] Li J, Yang J, Liu Z. Hydrogenation of heavy liquids from a direct coal liquefaction residue for improved oil yield[J]. *Fuel Processing Technology*. 2009, 90(4): 490-495.
- [75] Li X, Hu H Q, Jin L, et al, Wu B. Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal[J]. *Fuel Processing Technology*. 2008, 89(11): 1090-1095.
- [76] Sharma R K, Yang J L, Zondlo J W, et al, Effect of process conditions on co-liquefaction kinetics of waste tire and coal[J]. *Catalysis Today*. 1998, 40(4): 307-320.
- [77] 曾蒲君, 王承宪. 煤基合成燃料工艺学[M]. 北京:中国矿业大学出版社, 1993.
- [78] Guin J, Schobert H. Coal conversion with selected model compounds under noncatalytic, low solvent: coal ratio condition[J]. *Energy & Fuels*. 1996, 10(3): 709-717.
- [79] Palaniraja S. Liquefaction of liquocellulosic and plastic waste with coal using carbon monoxide and aqueous alkali[J]. *Fuel Processing Technology*. 1996, 49(1-3): 219-232.
- [80] 王顺华, 凌开成, 罗化峰, 等 氢气在煤液化初始高活性阶段的作用机理 煤炭转化, 2011, 34(3): 36-40.
- [81] King H H, Stock L M. Aspects of the chemistry of donor solvent coal dissolution. The hydrogen-deuterium exchange reactions of tetralin-d₁₂ with Illinois No. 6 coal, coal products and related compounds[J]. *Fuel*, 1982, 61(3): 257-264.
- [82] Malhotra R, McMillen D F. A mechanistic numerical model for coal liquefaction involving hydrogenolysis of strong bonds. Rationalization of interactive effects of solvent aromaticity and hydrogen pressure[J]. *Energy & fuels*, 1990, 4(2): 184-193.
- [83] McMillen D F, Malhotra R, Chang S J, et al. Mechanisms of hydrogen transfer and bond scission of strongly bonded coal structures in donor-solvent systems[J]. *Fuel*, 1987, 66(12): 1611-1620.

- [84] Curran G P, Struck R T, Everett Gorin. Mechanism of Hydrogen-Transfer Process to Coal and Coal Extract[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1967, 6(2): 166-173.
- [85] 吕永平, 赵鸣. 宁武煤和废塑料的共处理液化研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2001, (4): 33-35.
- [86] Ades H F, Subbaswamy K R. Theoretical modeling of coliquefaction reactions coal and polymers[J]. Fuel processing technology, 1996, 49(1-3): 207-218.
- [87] Weller S, Clark E L, Pelipetz M G. Mechanism of coal hydrogenation[J]. Ind. Eng. Chem. 1950, 42(2): 334-340.
- [88] Weller S, Pelipetz M G, Friedman S. Kinetics of coal hydrogenation conversion of asphaltene[J]. Ind. Eng. Chem. 1951, 43(7): 1572-1575.
- [89] Xu B, Rafael K. Two-stage kinetic model of primary coal liquefaction[J]. Energy & Fuels. 1996, 10(5): 1115-1127.
- [90] Noyori R. Supercritical fluids: Introduction[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(2): 353-354.
- [91] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review [J]. Supercritical Fluids, 2004(29): 1-29.
- [92] 朱自强. 超临界流体技术[M]. 北京, 化学工业出版社, 2000.
- [93] Tucker S C. Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(2): 391-418.
- [94] 赵振河. 高聚物的溶度参数概念及其溶剂的精确选配方法[J]. 精细石油化工, 2003, 3(2): 39-41.
- [95] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [96] Matsumura Y, Nonaka H, Yokura H, et al. Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water[J]. Fuel, 1999, 78(9): 1049-1056.
- [97] Deshpande G V, Holder G D, Bishop A A, et al. Extraction of coals using supercritical water[J]. Fuel, 1984, 63(7): 956-960.
- [98] Hu H Q, Guo S C, Hedden K. Extraction of lignite with water in sub- and supercritical states[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 53(3): 269-277.
- [99] Kershaw J R. Extraction of Victorian coals with supercritical water[J]. Fuel Processing Technology, 1986, 13(2): 111-124.

- [100] Kershaw J R. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal[J]. Fuel, 1997, 76(5): 453-454.
- [101] 吴海燕, 潘志彦, 金赞芳, 等. 超临界水中煤与聚苯乙烯的共液化研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(4): 246-250.
- [102] 周黎. 无机盐在超/亚临界水中的溶解度和结晶介稳态研究. 浙江工业大学硕士学位论文, 2010.
- [103] Wang L, Chen P. Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(2): 145-148.
- [104] Pan Z Y, Chou I M, Robert B C. Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with in situ Raman spectroscopy[J]. Green Chemistry, 2009, 11(8): 1105-1107.
- [105] Chou I M, Song Y C, Burruss R C. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(21): 5217-5231.
- [106] Deshpande G V, Holder G D, Bishop A A, et al. Extraction of coals using supercritical water [J]. Fuel, 1984, 63(7): 956-960.
- [107] Hu H Q, Guo S C, Hedden K. Extraction of lignite with water in sub- and supercritical states[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 53(3): 269-277.
- [108] Kershaw J R. Extraction of Victorian coals with supercritical water[J]. Fuel Processing Technology, 1986, 13(2): 111-124.
- [109] Kershaw J R. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal[J]. Fuel, 1997, 76(5): 453-454.
- [110] Fang Z, Kozinski J A. A comparative study of Polystyrene decomposition in supercritical water and air environments using diamond anvil cell[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(14): 3565-3577.
- [111] Huang Y Y, Liu S X, Pan Z Y. Effects of plastic additives on depolymerization of polycarbonate in sub-critical water[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 95(8), 1405-1410.
- [112] 葛红光, 宋凤敏, 赵蔡斌, 等. 超临界水降解聚丙烯机理及产物研究[J]. 化学工程师. 2008, 156(9):4-6.

- [113] 戴娟娟, 潘志彦. 聚对苯二甲酸丁二醇酯的解聚研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6E): 184-187.
- [114] Liu Y P, Wang M X, Pan Z Y. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water[J]. Journal of Supercritical fluids. 2011. 62: 226-231.
- [115] 黄园园, 金赞芳, 刘丽, 等. 亚临界水中聚酰亚胺的解聚及其单体稳定性的研究[J]. 环境科学学报. 2011, 31(10): 2154-2161.
- [116] 侯彩霞, 马沛生, 樊丽华. 超临界水降解聚乙烯及聚乙烯 / 聚苯乙烯混合塑料的研究[J]. 2005, 24(1): 47-50.
- [117] Matsumura Y, Nonaka H, Yokura H, et al. Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water[J]. Fuel, 1999, 78(9): 1049-1056.
- [118] 吴海燕, 潘志彦, 金赞芳, 等. 超临界水中煤与聚苯乙烯的共液化研究[J]. 2011, 39(4): 246-250.
- [119] 许志华. 煤炭加工利用概论[M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 1988.
- [120] Helling R K, Tester J W. Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water[J]. Energy&Fuels, 1987, 1(5): 417-423.
- [121] 刘军. 高效液相色谱定量分析煤衍生重质产品[J]. 福建分析测试, 2008, 17(2): 10-14.
- [122] Kabe T, Ishihara A, Qian E W, Sutrisna I P, Kabe Y. Coal and Coal-Related Compounds-Structures, Reactivity and Catalytic Reactions, Studies in Surface Science and Catalysis[M], Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 2004.
- [123] Whitehurst D D, T. O. Mitchell, M Farcasiu. Coal Liquefaction: the Chemistry and Technology of Thermal Processes[M], New York, Academic Press, 1980.
- [124] Gorin E. Chemistry of Coal Utilization[M], New York, Wiley, 1981.
- [125] 王知彩, 水恒福, 张德祥, 等. 神华煤直接液化性能及固体酸催化可行性研究[J], 煤炭转化. 2006, 29(3): 44-49.
- [126] 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.
- [127] 舒歌平. 煤直接液化技术[M]. 北京:煤炭工业出版社, 2003.
- [128] Aleskic B R, Ercegovac M D, Cvetković O G, et al. Direct hydroliquefaction of a low rank soft brown coal[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 58(1): 33-43.
- [129] 刘军. 高效液相色谱定量分析煤衍生重质产品[J]. 福建分析测试, 2008, 17(2): 10-14.

- [130] Li X, Hu H Q, Zhu S W et al. Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages[J]. Fuel, 2008, 87(4-5): 508-513.
- [131] 葛红光, 宋凤敏, 赵蔡斌, 等. 超临界水降解聚丙烯机理及产物研究[J]. 化学工程. 2008, 156(9): 4-6.
- [132] 魏宪勇, 宗志敏, 秦志宏, 等. 煤液化化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [133] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 在“高聚物的结构与性能”课程中讲透高聚物的特点[J]. 高分子通报, 2001 (5): 74-79.
- [134] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 化学工业出版社, 2003: 134.
- [135] Ikenaga N, Sakoda T, Matsui T, et al. Reactions of coal model compounds in the presence of hydrogen donor solvents and highly dispersed catalyzed[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(1):183-189.

致 谢

本文是在潘志彦教授的悉心指导下完成的。研究生三年里，潘教授严谨的治学态度，渊博的专业知识，精益求精的科研态度和平易近人的人格魅力对我有深远影响。在论文的选题、实验资料的搜集和论文的编写方面，潘教授都倾注了极大的关怀和鼓励，值此毕业论文即将完成之际，我向潘志彦教授致以崇高的敬意和衷心的感谢。

同时，在课题组林春绵教授、黄海凤教授、金赞芳老师的热情帮助下，我的论文才得以顺利完成，感谢各位老师对我实验和论文提出的宝贵意见，老师们的严谨治学态度、敏锐的洞察力和良好的科学思维都让我受益匪浅。

感谢范曾和邹月珍老师对本实验仪器提供帮助，才使得本实验更加完善。

在实验过程中，感谢金琼、高静、陈永军、刘会成、张平等同门及史迎海、张强、马艳培等师弟师妹们的支持和协作，感谢许航俊和金圣同学在热重分析上的帮助，同时还得到很多同学的帮助，在这里一并感谢。

最后感谢我的家人和朋友，是他们在遇到我困难的时候不断地鼓励我，才使我有勇气和动力不断前进。

沈 元

2012年5月

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] Yuan Shen, Haiyan Wu, Zhiyan Pan. Coliquefaction of Coal and Polystyrene in Supercritical Water. The 11th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry. Yinchuan, 2011.
- [2] Yuan Shen, Haiyan Wu, Zhiyan Pan. Co-liquefaction of Coal and Polypropylene or Polystyrene in Hot Compressed Water at 360-430°C[J]. Fuel Processing Technology. 2012 (Accepted)
- [3] Yuan Shen, Haiyan Wu, Zhiyan Pan. Coliquefaction of Coal and Polystyrene in Supercritical Water[J]. Fuel. (Under review)