第四届国际清洁能源论坛，2015年12月17日， 澳门

精细煤化工的发展前景

中国矿业大学 魏贤勇

E-mail: wei_xianyong@163.com

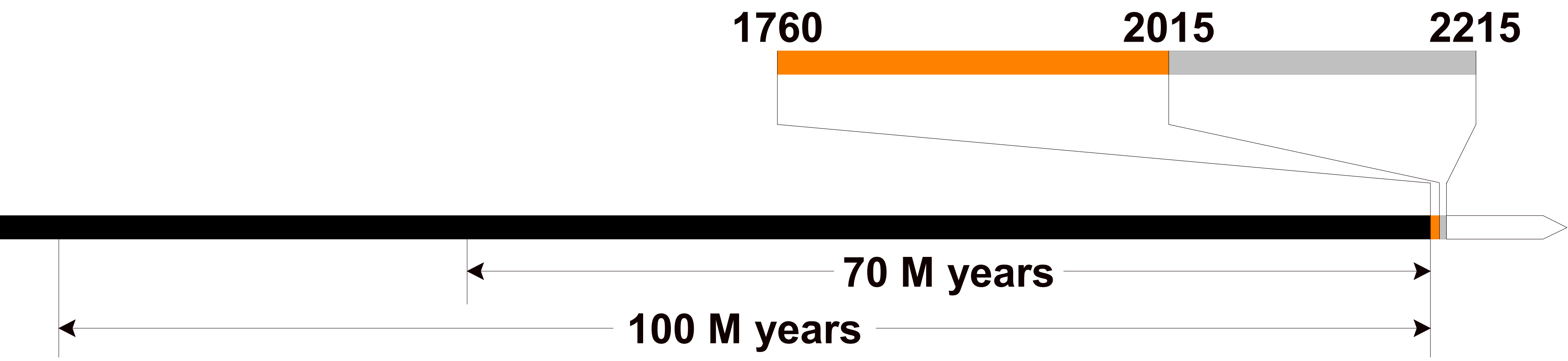
主要内容

- 涉及煤和煤化工的传统观念与反思
- 传统煤化学与分子煤化学
- 煤及其衍生物定向转化的可能性
- 精细煤化工的发展前景

涉及煤和煤化工的传统观念与反思

煤 → 廉价能源？

No!


1760
2015
2215
70 M years
100 M years

煤来之不易，当倍加珍惜

采煤的巨大代价

◆年死亡矿工数千人

◆年排放矿井水超过60亿t

◆年抽排放瓦斯超过100亿m^3

◆采煤沉陷面积累计1500万亩，堆积矸石占地累计超过20万亩

煤作为主要能源利用的危害

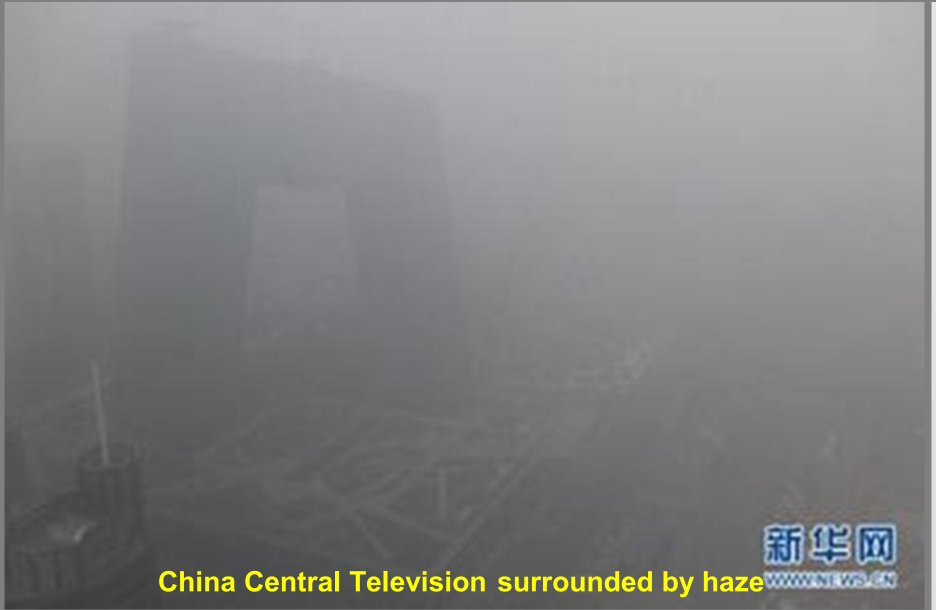
- 就碳含量而言，煤远高于其它化石资源，作为能源利用由煤产生的CO_2量远高于其它化石资源产生的CO_2量，是加剧温室效应和形成酸雨的重要原因
- 就硫、氮和卤素等杂原子含量而言，煤远高于其它化石资源，作为能源利用由煤造成的温室效应、形成的酸雨、雾霾和光化学烟雾、排放的二恶英和苯并芘等剧毒成分及对臭氧层的破坏远高于其它化石资源造成的危害

燃煤的巨大代价

The examples of severe haze in China

Tiananmen surrounded by haze

The Temple of Heaven surrounded by haze


China Central Television surrounded by haze

Oriental Pearl Television Tower surrounded by haze

最近的镜头

@央广网
weibo.com/newscnr
@央广网
weibo.com/newscnr
@中央人民广播电台
weibo.com/cnr

革煤炭的命？——伪命题！

- 应该尽快减少煤作为能源利用的比例，革煤基能源的命
- 应该坚决摒弃传统的煤化工，大力限制所谓的现代煤化工，革煤炭低效利用技术的命
- 应该大力发展精细煤化工，推动煤炭资源高效利用技术的革命

煤炭是中国的主要能源，今后相当长的时间内不会改变；中国富煤、缺油、少气，应重点发展煤代（制）油和煤代制气的技术——No!

- 以煤作为主要能源是生产力水平落后的表现
- 如果今后相当长的时间内煤炭仍然是中国的主要能源，则是中国的巨大悲剧
- 就人均煤炭资源保有量而言，中国仅及全球的一半，所谓的“富煤”极不靠谱；即使富煤，也不应该主要作为能源滥用
- 应重点开发非化石能源，弥补油和气作为能源利用的短缺

非化石能源的巨大潜力

- **太阳能**——太阳投射到地球上的能量是相同时间全世界能耗的一万倍
- **生物质能**——相当于全世界每年耗能量的10倍
- **浅层地热能**——全国287个地级以上城市每年浅层地温能资源量相当于95亿t标准煤
- **深层地热能**——中国大陆3000-10000 m深处干热岩资源总计相当于860万亿吨标准煤，是中国目前年耗能源总量的26万倍
- **受控核聚变**——从每升海水中获得的能量相当于300升汽油！

热解和气化是煤转化的龙头?No!

- 热解和气化都属于传统的煤转化技术，都是高温条件下的热转化，能耗高
- 煤热解的主要产品是半焦，附加值低
- 煤气化的目标产物是CO和H_2，使煤中的有机质显著降值，后续的转化路线漫长

传统煤化学与分子煤化学

传统煤化学关注的主要内容

- ◆煤中的水分、挥发分、灰分和固定碳
- ◆煤中有机质的元素组成
- ◆煤岩组成
- ◆煤的结构模型
- ◆煤作为能源利用的热转化过程

主要研究方法

无分离和/或破坏性的方法

传统煤化工的局限性

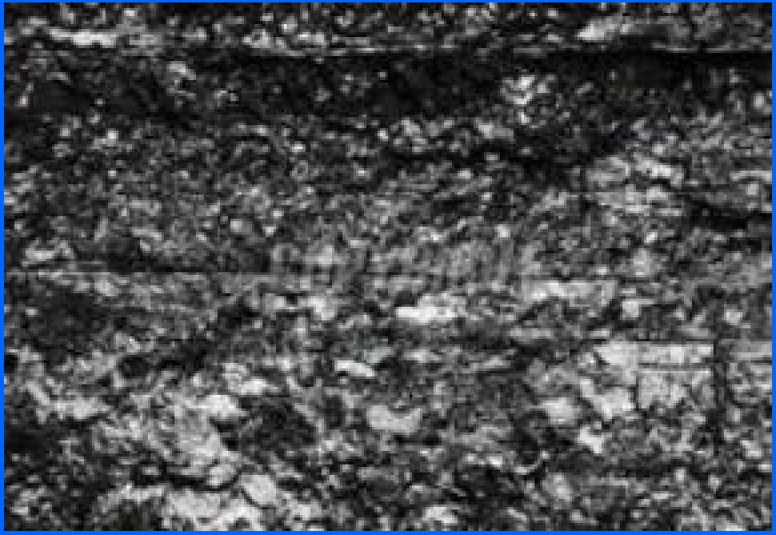
- ◆包括炼焦、液化和气化等传统煤化工的共同点是热加工；
- ◆存在的共同问题是反应的条件苛刻（需要在高温和/或高压下进行）、能耗较大、投资和运行成本高、污染严重而产品附加值低。

煤炭利用，路在何方？

分子煤化学的主要内容*

- 对煤中有机质进行可分离和非破坏性或选择破坏性分析
- 基于上述分析的结果探索在温和条件下直接分离煤中有机质各组分或使其定向转化的有效方法
- 探索以由煤中直接分离或定向转化所得组分为原料合成高附加值精细化学品的有效方法

* 魏贤勇 等. 分子煤化学的构想及其发展前景. 中国工程院化工、冶金与材料工程学部第二届学术会议论文集. 北京: 清华大学出版社, 1999, 623-628



分子煤化学：煤是什么？煤中有机质由哪些有机化合物组成？

→

精细煤化工：如何合理地利用煤中的有机质？

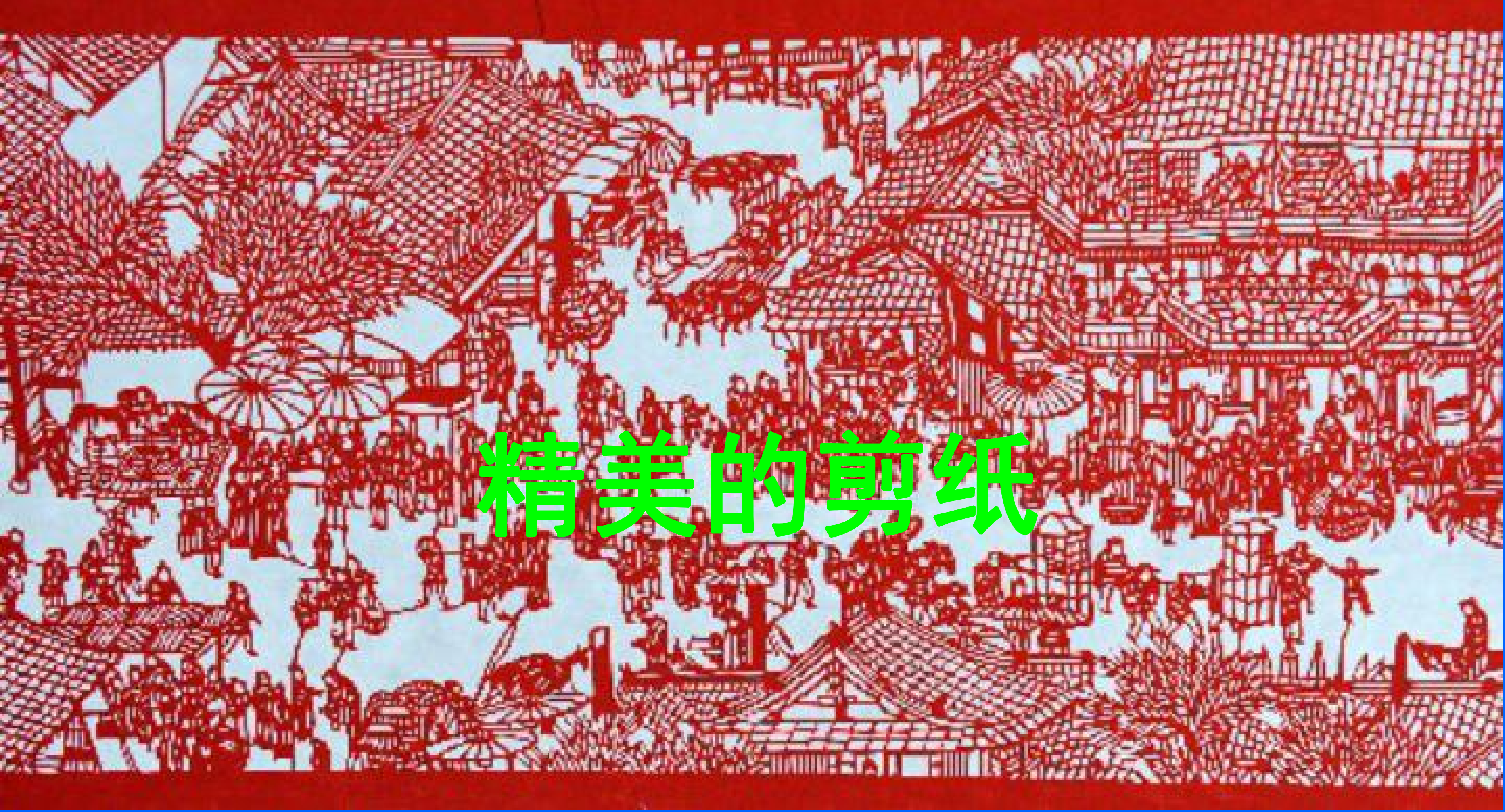
基础研究 → 技术开发

煤及其衍生物定向转化的可能性

煤的特性：有机质主要由大分子组成，富含缩合芳环和杂原子

作为洁净能源利用先天不足

作为获取高附加值的化学品和材料的原料利用得天独厚



分子煤化学和精细煤化工：精细地“剪煤”

complex solid

directional dissociation and degradation

soluble portions with simpler compositions

fine separation

catalytic hydrogenation

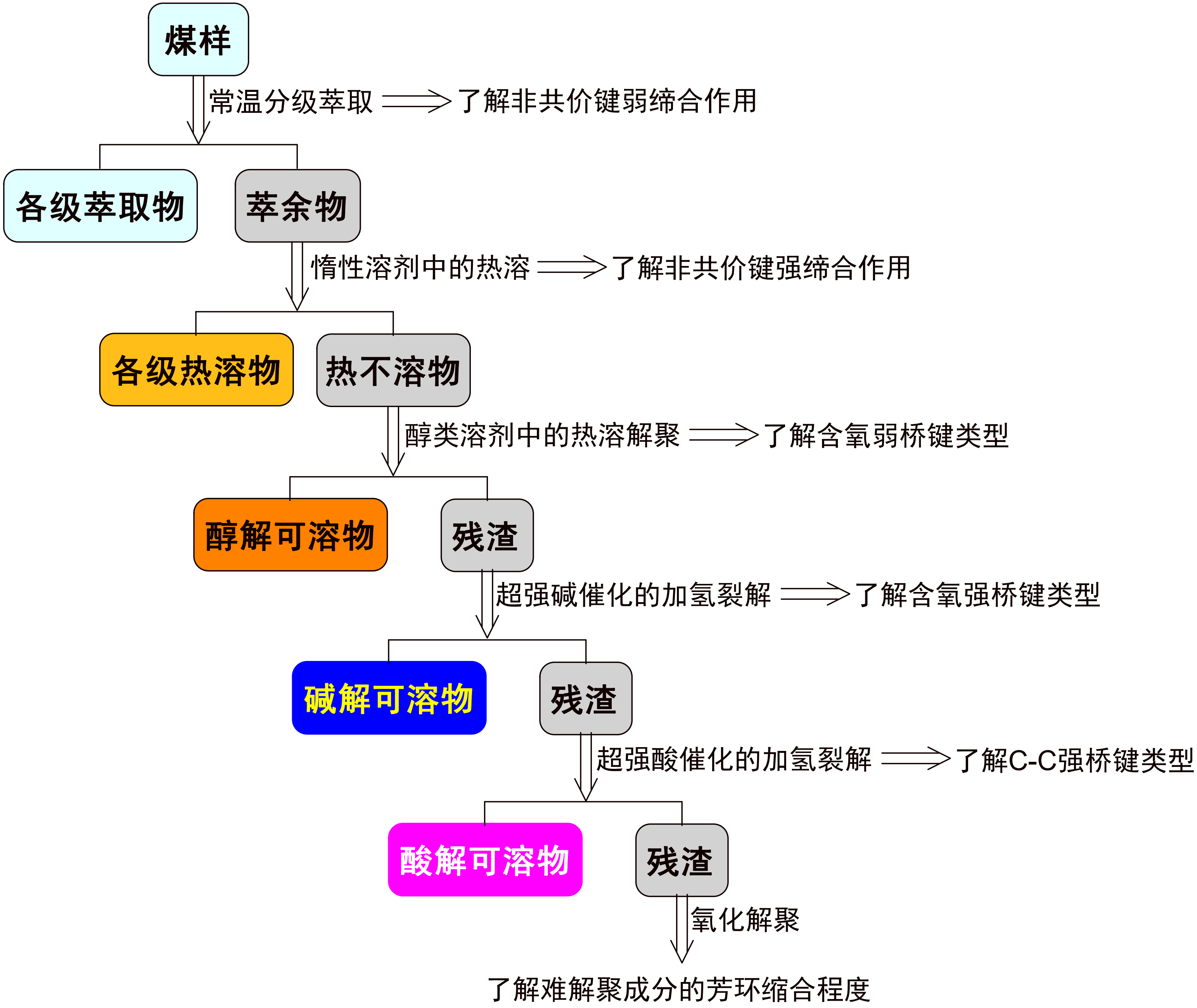
pure chemicals

liquid products

rectification

liquid fine chemicals

liquid fuels



煤样

常温分级萃取 ⟹ 了解非共价键弱缔合作用

各级萃取物

萃余物

惰性溶剂中的热溶 ⟹ 了解非共价键强缔合作用

各级热溶物

热不溶物

醇类溶剂中的热溶解聚 ⟹ 了解含氧弱桥键类型

醇解可溶物

残渣

超强碱催化的加氢裂解 ⟹ 了解含氧强桥键类型

碱解可溶物

残渣

超强酸催化的加氢裂解 ⟹ 了解C-C强桥键类型

酸解可溶物

残渣

氧化解聚

了解难解聚成分的芳环缩合程度

逐级解离/解聚煤中有机质的技术路线

煤有机质中的缔合/键合作用和解离/解聚方法

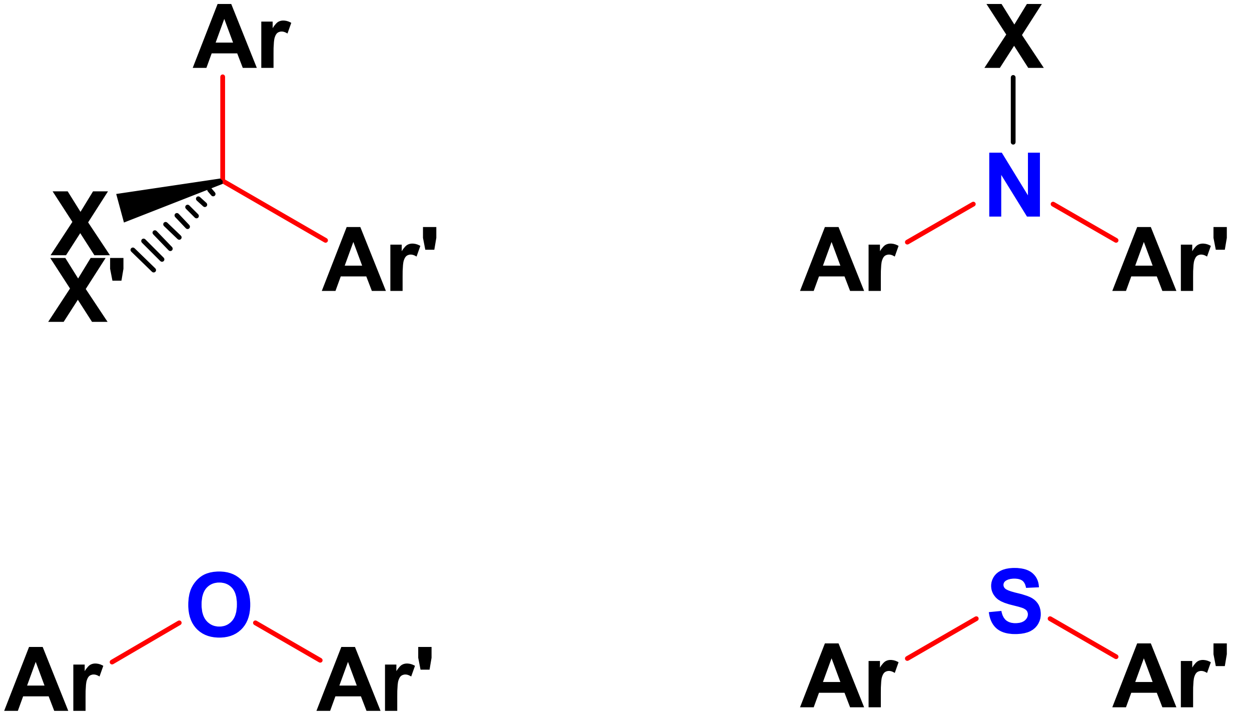
缔合/键合大类型	缔合/键合子类型	解离/解聚方法
非共价键弱缔合作用	分子间缠绕作用	用烷烃溶剂萃取
	分子间π–π作用	用二硫化碳萃取
	分子间弱氢键作用	用甲醇萃取
	分子间强氢键作用	用丙酮萃取
	分子间氢键/π–π复合作用	用丙酮/二硫化碳萃取
非共价键强缔合作用	分子间包合作用	在惰性溶剂中热溶
含氧桥键	含氧桥键	醇解或超强碱催化的加氢裂解
C-C桥键	$\mathrm{ArCH_2Ar'}$	超强酸催化的醇解和加氢裂解
	$\mathrm{ArCH_2CH_2Ar'}$	热解
高度缩合的芳环	分子内π–π作用	氧化解聚

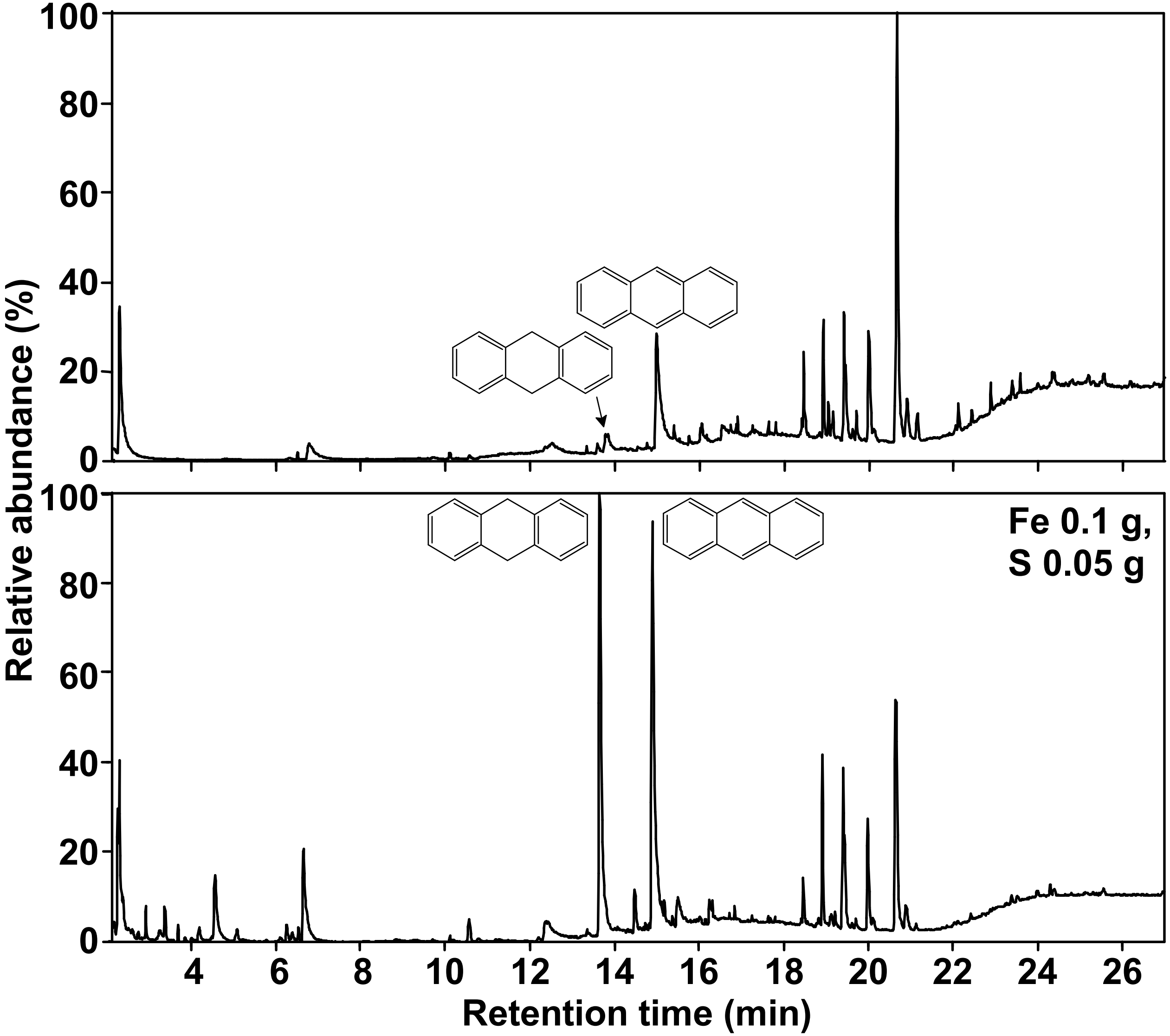
催化剂和活性氢对煤中有机质转化的作用

催化剂	活性氢	形成机理	对煤中有机质转化的作用
金属硫化物和碳质材料	$H\cdot$	均裂H_2	裂解桥键，选择性地氢化芳环
金属	$H\cdots H$	活化H_2	深度氢化芳环
负载型超强酸	H^+	异裂H_2，缚H^-释H^+	裂解桥键和芳环侧链
负载型超强碱	H^-	异裂H_2，缚H^+释H^-	裂解C-O键，选择性地氢化芳环

较低温度下在金属/硫/氢气、活性炭/氢气和负载型超强酸存在下易断裂的共价键

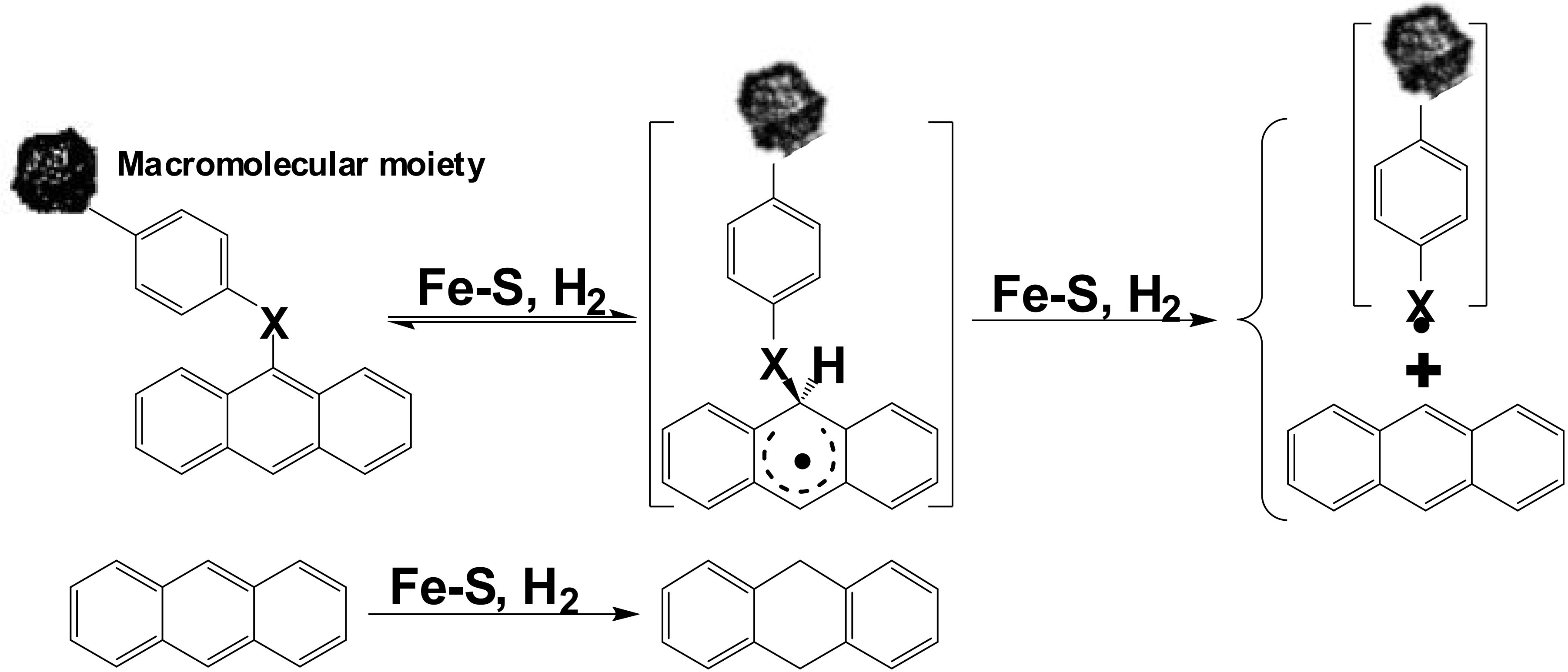
（Ar和Ar’表示芳基，X和X’表示芳基、烷基或H。当X和/或X’为芳基时，C-X、C-X’或N-X也能断裂）

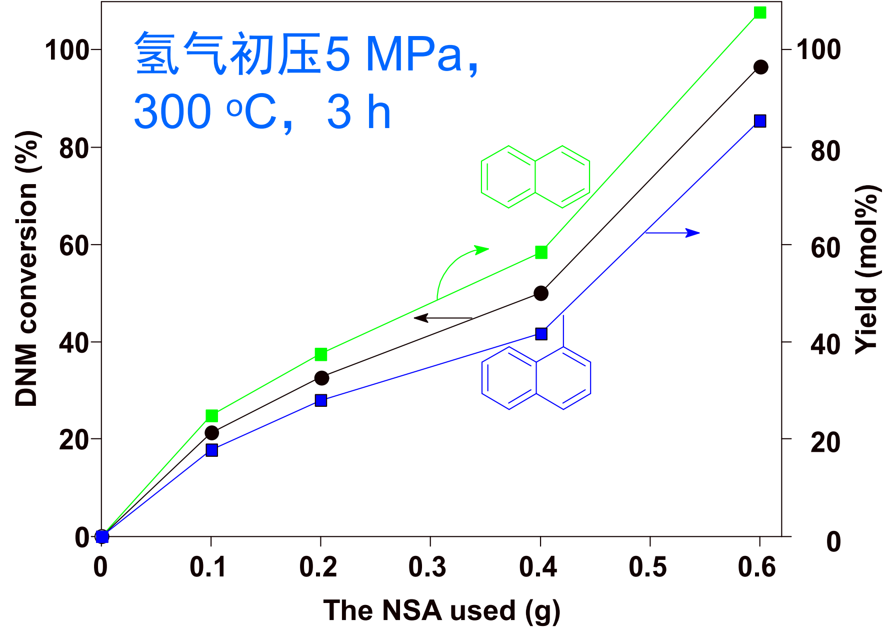

Ar
X
X'
Ar'
X
N
Ar
Ar'
O
Ar
Ar'
S
Ar
Ar'



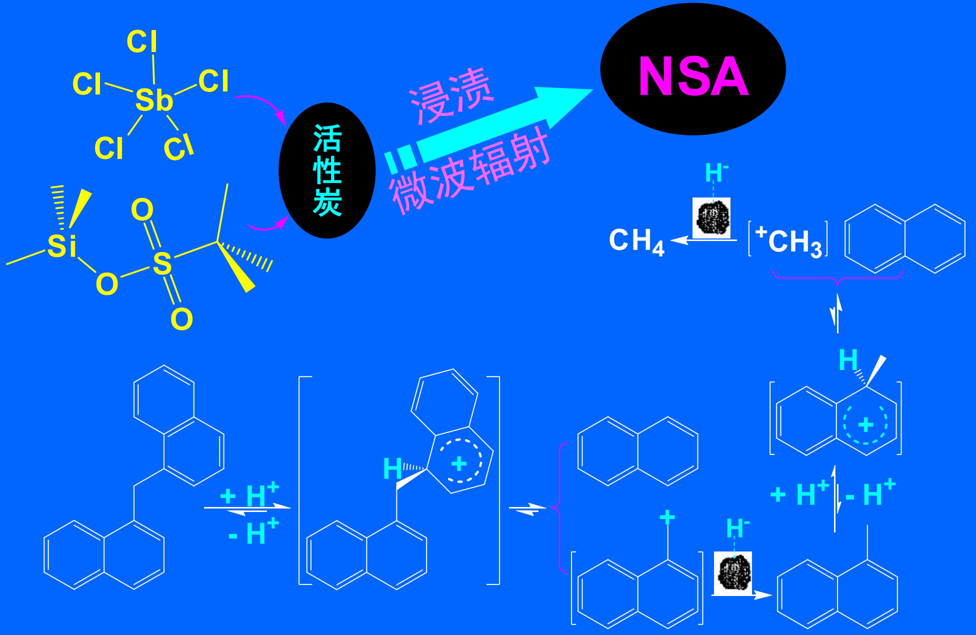
300 °C下平朔萃余煤的非催化（上）和催化加氢裂解（下）产物的总离子流色谱图

平朔萃余煤加氢转化过程中蒽和二氢蒽生成的可能机理

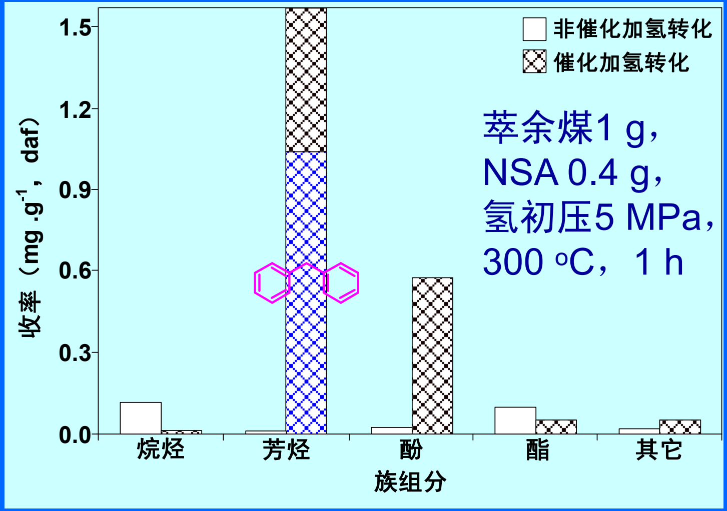

Macromolecular moiety
X
Fe-S, H_2
X
H
Fe-S, H_2
X
+
Fe-S, H_2

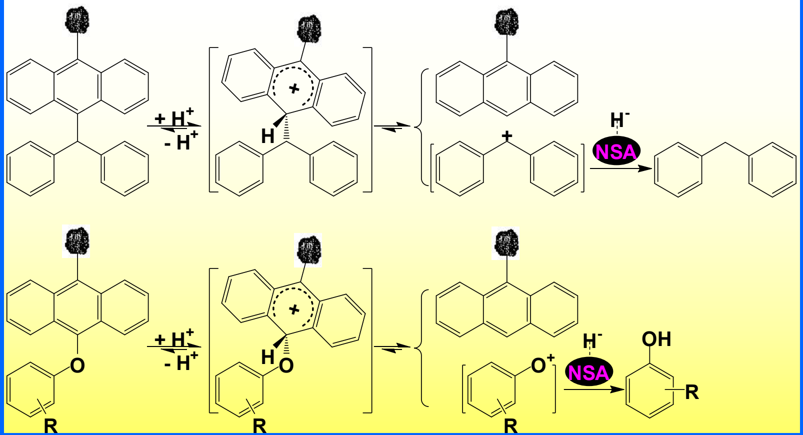


新型固体酸（NSA）的用量对二（1-萘）甲烷（DNM）的转化率和产物收率的影响


Cl
Sb
Si
O
S
活性炭
浸渍
微波辐射
NSA
H⁻
CH4
⁺CH3
H
+ H⁺
- H⁺
+

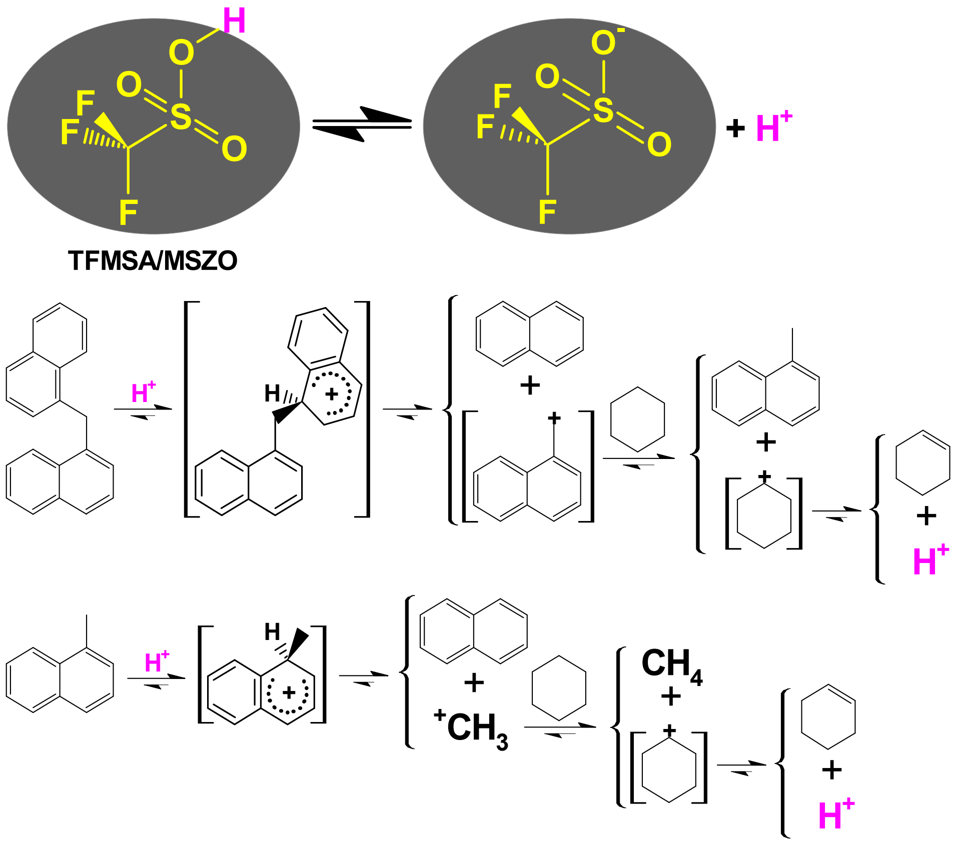
NSA的制备及其催化的DNM的加氢裂解




+ H⁺
- H⁺
H
+
H⁻
NSA
O
O⁺
OH
R

NSA催化的灵武萃余煤的加氢裂解

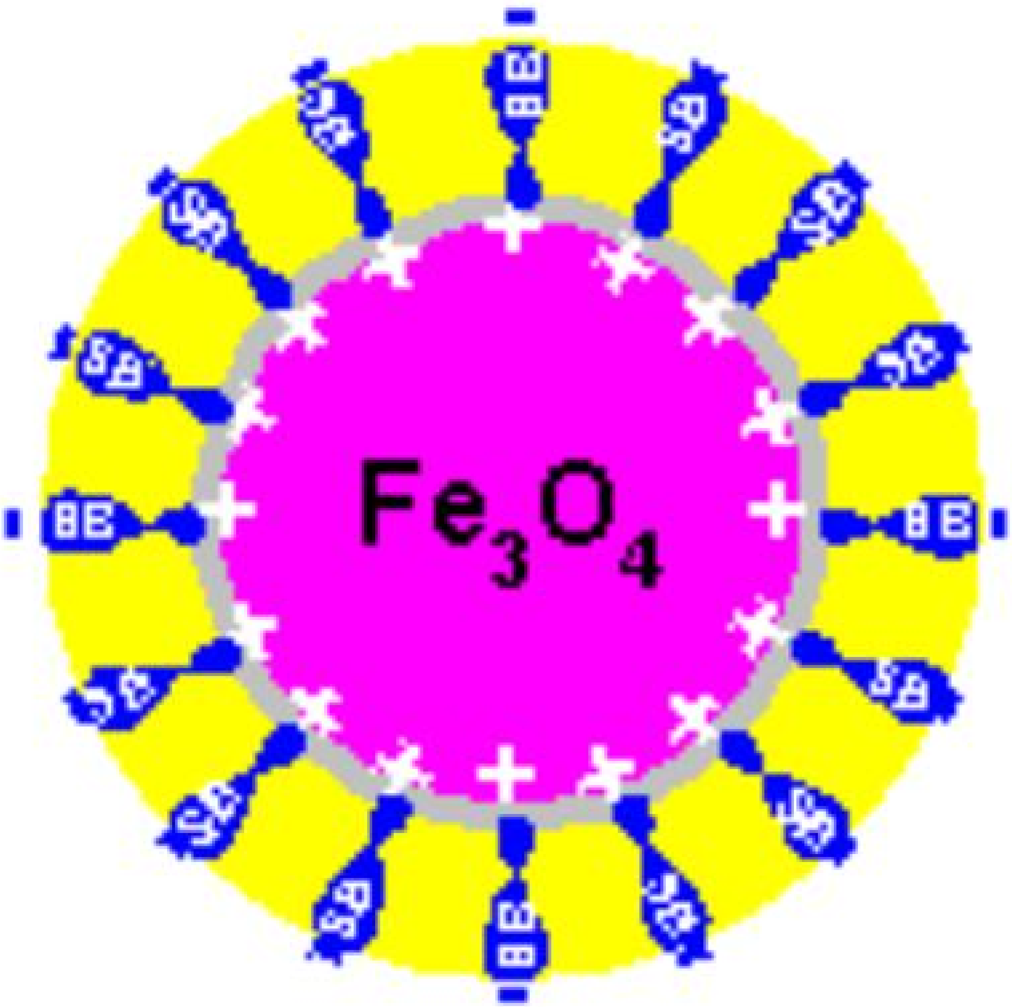
***Applied Catalysis A: General*, 2012, 425-426: 79-84**



Proton transfer from TFMSA/MSZO to DNM as an initial step for DNM hydrocracking and subsequent hydrodemethylation of the resulting 1-MN in cyclohexane.

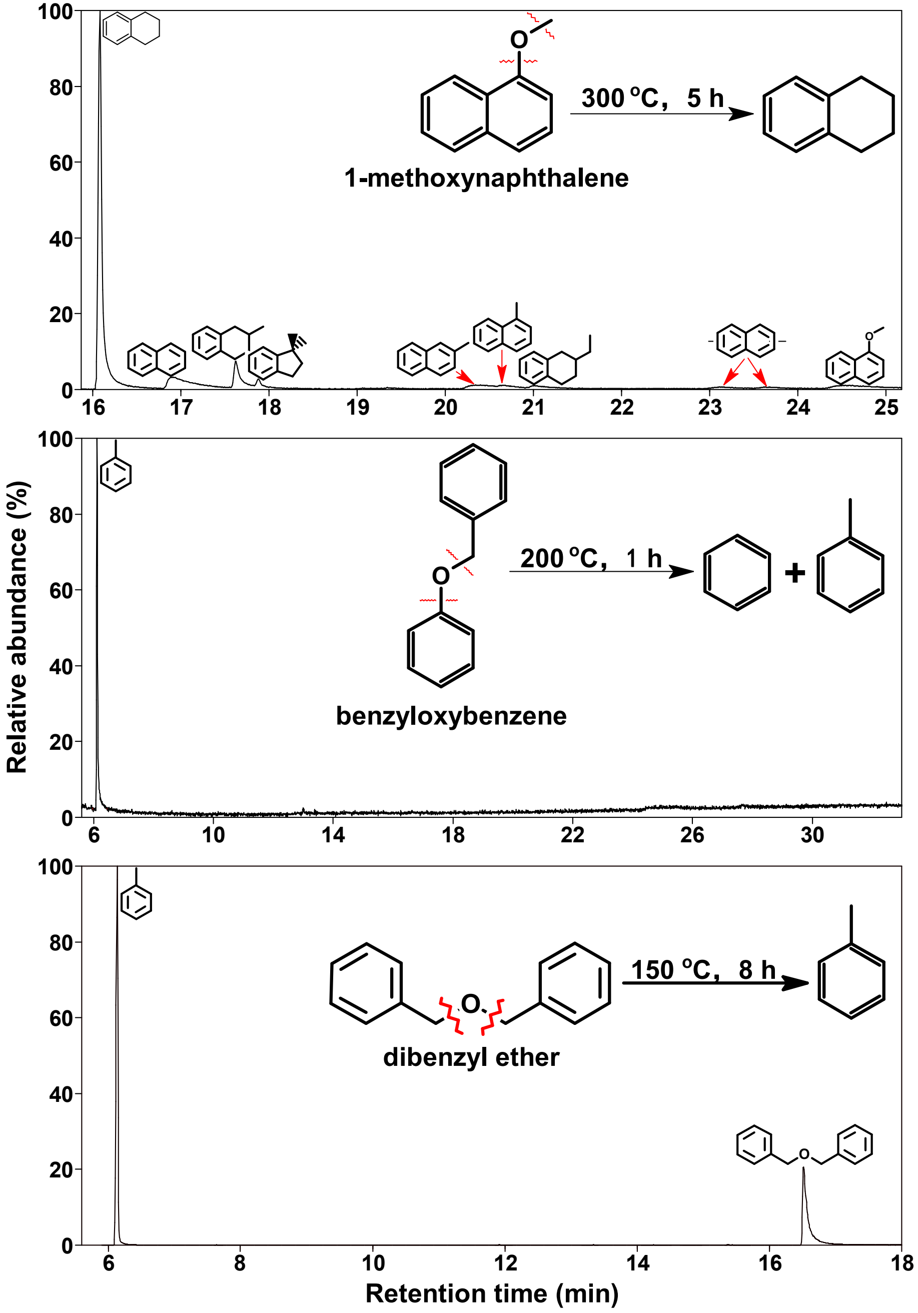
Another superacid was prepared by impregnating trifluoromethanesulfonic acid (TFMSA) onto mesostructured zirconium oxide (MSZO). It shows high activity for DNM hydrocracking at 300 °C by catalyzing proton transfer without H_2.

Zhao M X *et al*. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 258-263



● 磁芯 ● 包覆体 ● 载体 SB：超强碱

拟构筑的磁性负载型超强碱的结构模型

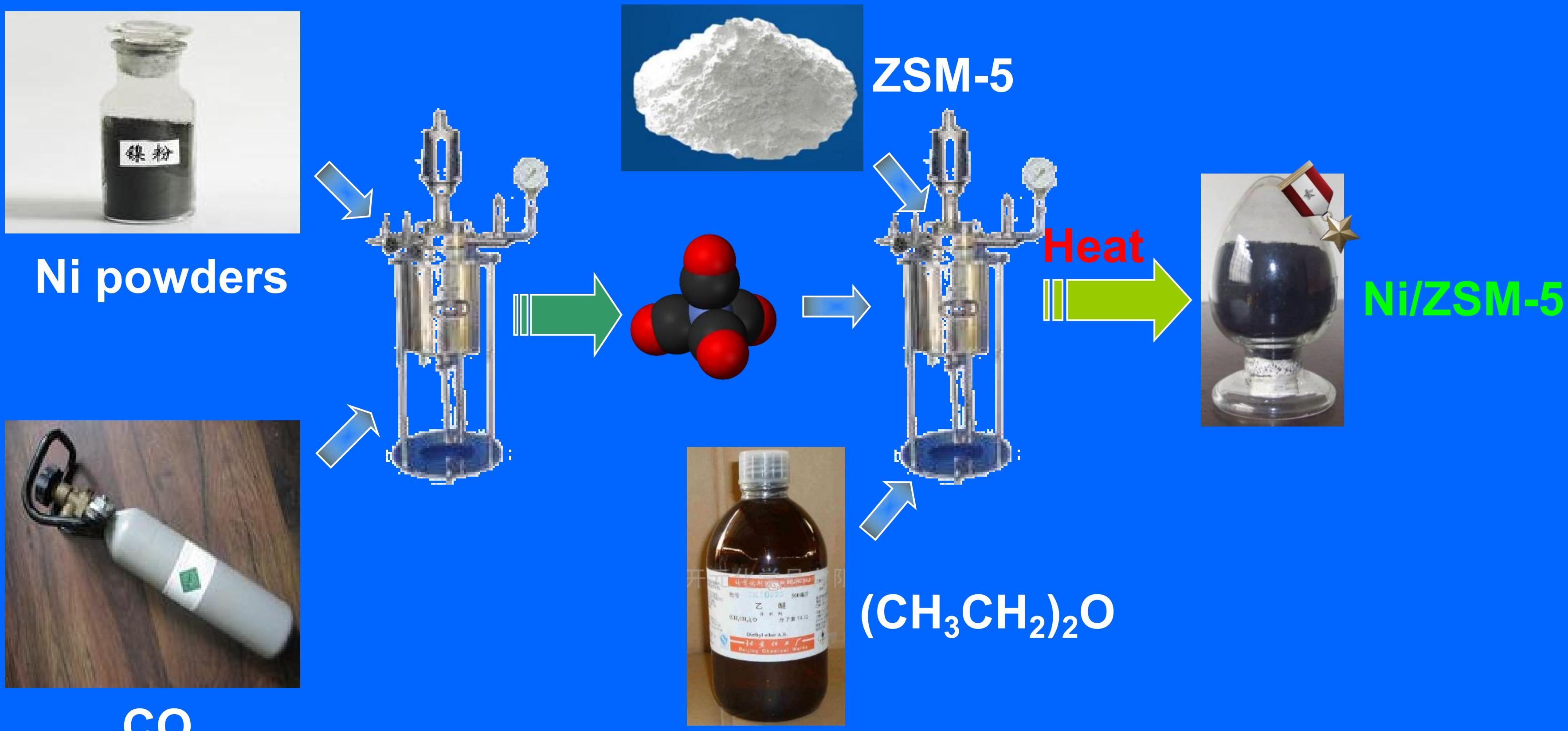


including hydrocracking, hydrodeoxygenation and hydrogenation

Benzene should be produced but did not detected due to the use of cyclohexane as the solvent, which was drawn out along with benzene before they enter the mass spectrometer by solvent delay operation.

MSSB effectively catalyzes the cleavege of C-O bridged bonds in the 3 coal-related model compounds under mild conditions

MSSB-catalyzed hydroconversion of 3 model compounds



Ni powders

CO

ZSM-5

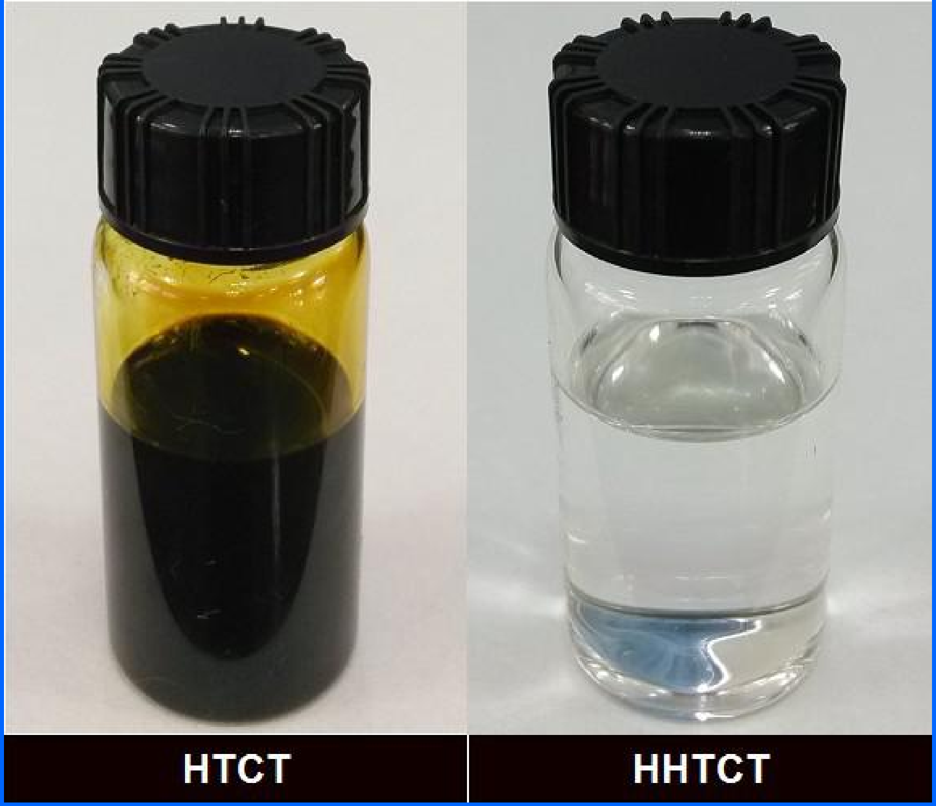
$(CH_3CH_2)_2O$

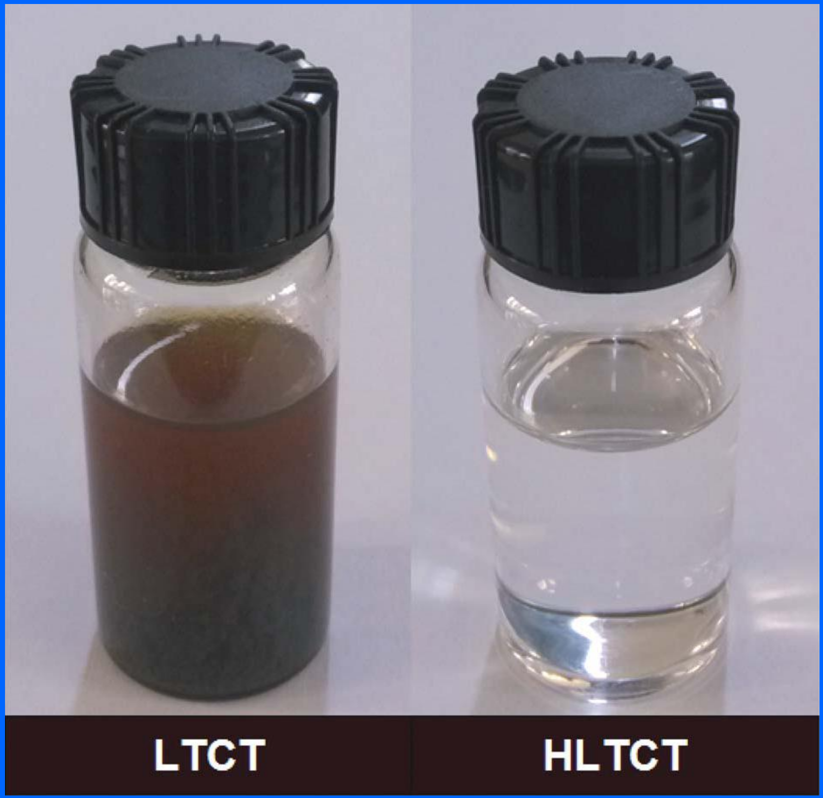
Heat

Ni/ZSM-5

Preparation of Ni/ZSM-5 by heating nickel pentacarbonyl on ZSM-5 in diethyl ether

Ni/ZSM-5催化的煤焦油的加氢转化



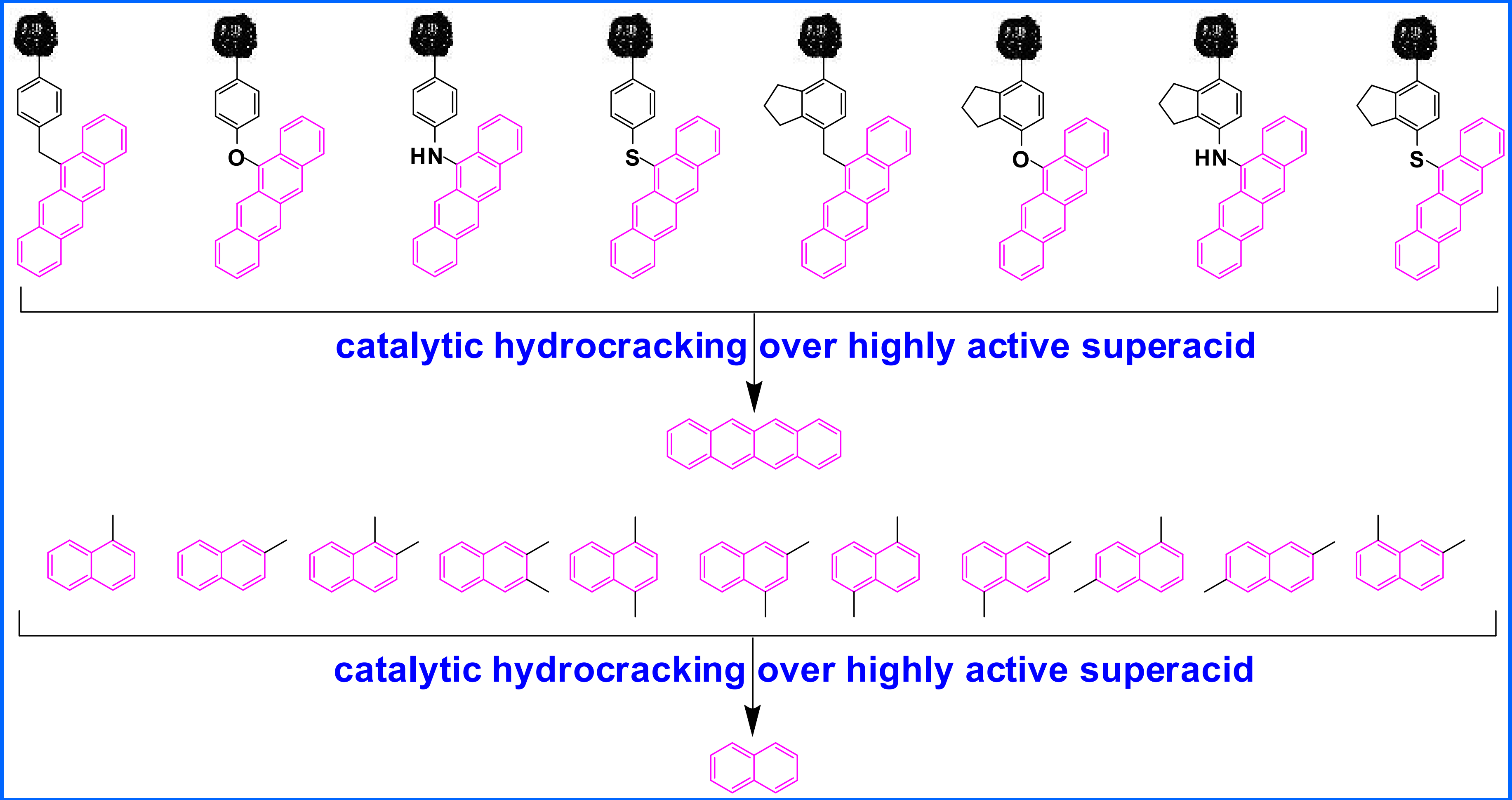


Over Ni/ZSM-5, light portions from both high-temperature coal tar (HTCT) and low-temperature coal tar (LTCT) can be hydrogenated to colorless and transparent liquids.

***RSC advances*, 2014, 4 (33): 17105-17109**

精细煤化工的发展前景

通过煤的加氢裂解富集缩合芳香族化合物的可能性

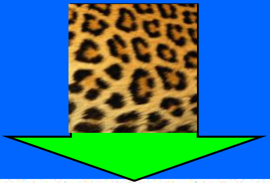


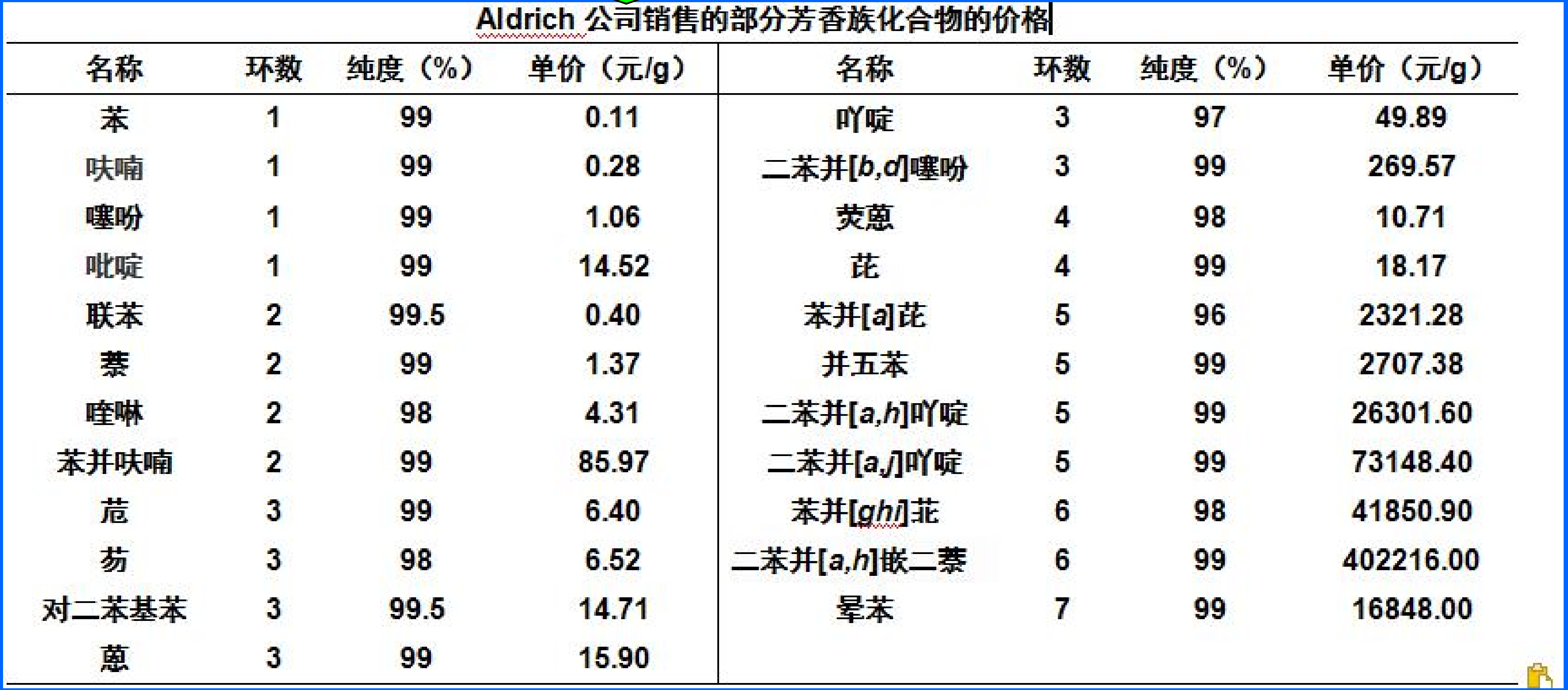
catalytic hydrocracking over highly active superacid

catalytic hydrocracking over highly active superacid

煤是高附加值精细化学品的宝库

窥一斑见全貌（豹）





Aldrich 公司销售的部分芳香族化合物的价格

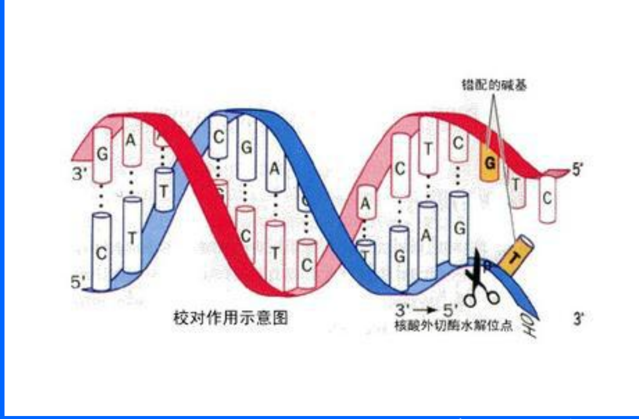
名称	环数	纯度（%）	单价（元/g）	名称	环数	纯度（%）	单价（元/g）
苯	1	99	0.11	吖啶	3	97	49.89
呋喃	1	99	0.28	二苯并[*b*,*d*]噻吩	3	99	269.57
噻吩	1	99	1.06	荧蒽	4	98	10.71
吡啶	1	99	14.52	芘	4	99	18.17
联苯	2	99.5	0.40	苯并[*a*]芘	5	96	2321.28
萘	2	99	1.37	并五苯	5	99	2707.38
喹啉	2	98	4.31	二苯并[*a*,*h*]吖啶	5	99	26301.60
苯并呋喃	2	99	85.97	二苯并[*a*,*j*]吖啶	5	99	73148.40
苊	3	99	6.40	苯并[*ghi*]苝	6	98	41850.90
芴	3	98	6.52	二苯并[*a*,*h*]嵌二萘	6	99	402216.00
对二苯基苯	3	99.5	14.71	晕苯	7	99	16848.00
蒽	3	99	15.90				

Wei X Y, Zong Z M, Fan X, Li Z K. Chapter 17. Coal-based products and uses. Nova Science Publishers, 2015

昵图网 nipic.com/ zoumaozeIGE

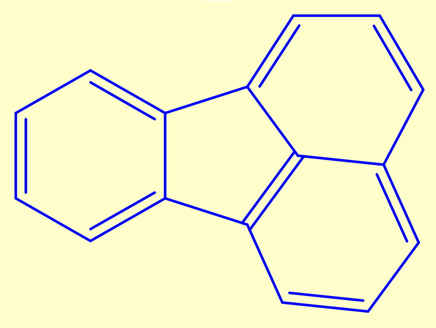
医药

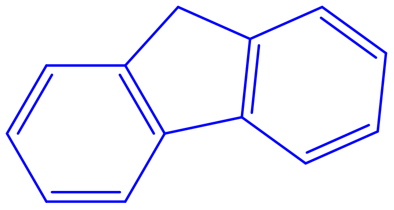
杀虫剂


错配的碱基
3'
5'
G A T C G A C T C G T C A G T C
校对作用示意图
3'→5'
核酸外切酶水解位点
HO
5'
3'

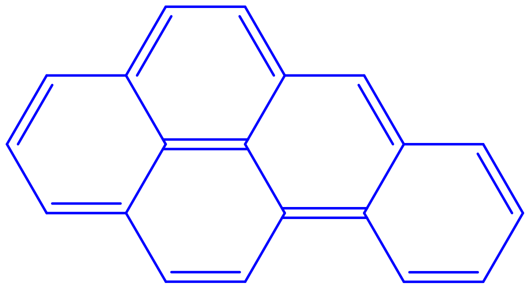
DNA链断裂诱导剂

荧蒽



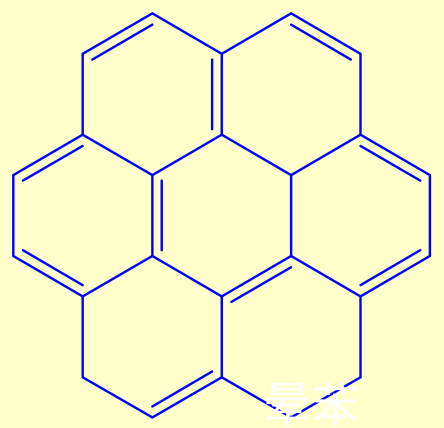


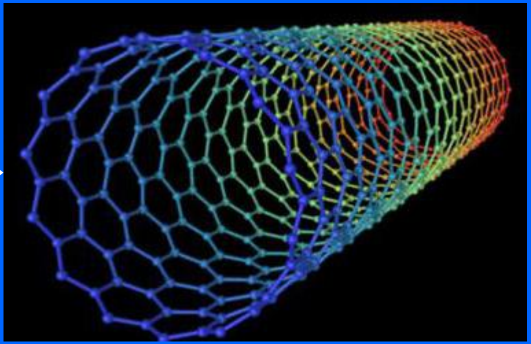
芴



染料

晕苯

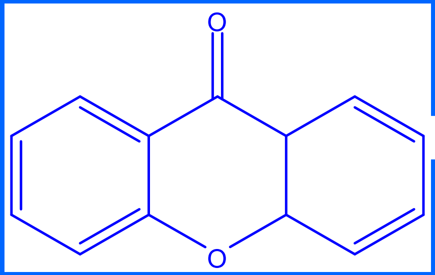




光电纳米材料添加剂

高温润滑剂
BH SPRAY
Jonye Tech

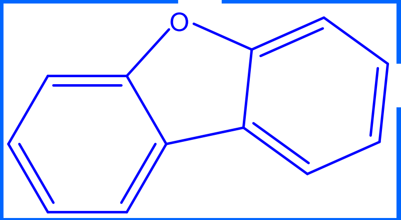
高温润滑剂



氧杂蒽酮

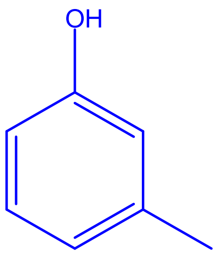
抗高血压、抗血栓药

维生素E



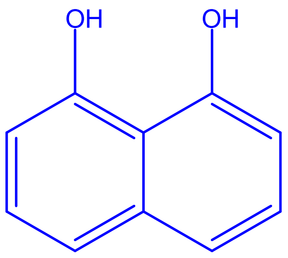
二苯并呋喃

防腐剂
BCT-2
含量≥10%
防腐剂
BCT-2
含量≥10%



间甲基苯酚

合成树脂

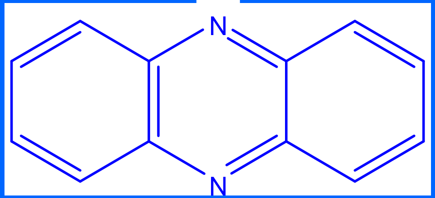


萘二酚

环氧树脂固化剂

橡胶塑料抗氧剂

抗肿瘤药

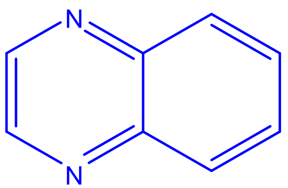


吩嗪

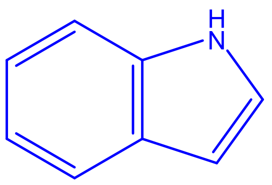
异烟肼片
Isoniazid Tablets
抗结核药
100片
广东华南药业集团有限公司

抗结核药

喹喔啉

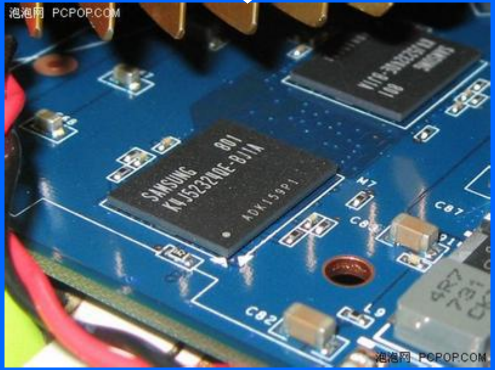


香料



吲哚

染料


泡泡网 PCPOP.COM
SAMSUNG

有机半导体

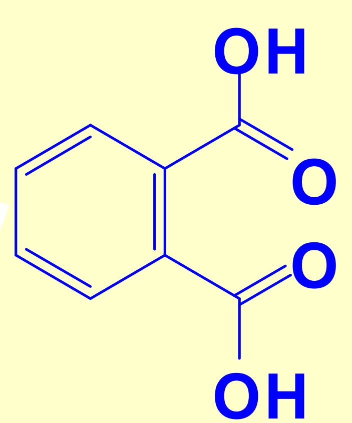
农药

聚酯纤维

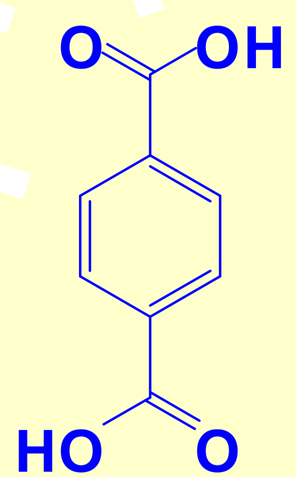
耐高温聚酯膜

热塑性聚酯

增塑剂



邻苯二甲酸



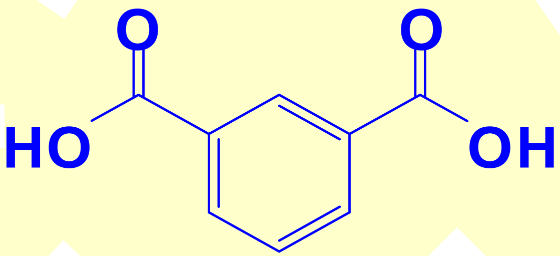
对苯二甲酸

聚酯

树脂增塑剂

涂料

热熔粘合剂



间苯二甲酸

特种纤维

印刷油墨

纤维染色改性剂

交聯劑 SaC-100
Crosslinkers

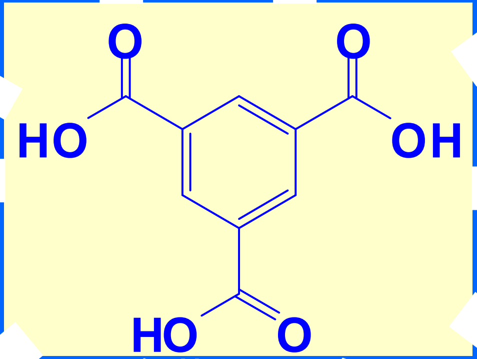
交联剂

反渗透膜材料

杀菌剂

醇醛树脂

树形大分子



均苯三甲酸

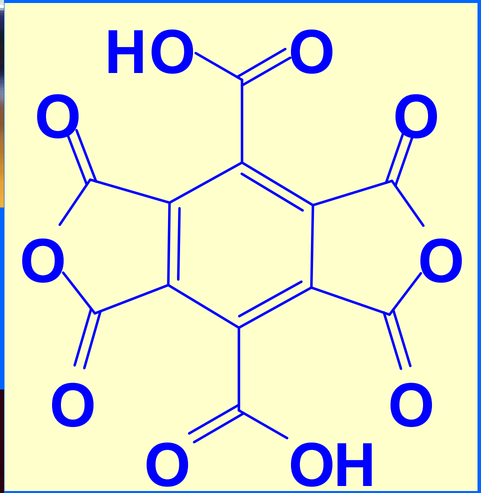
色谱柱固定相

水溶性烘漆

植物生长调节剂

增塑剂

聚酰亚胺



苯四甲酸二酐

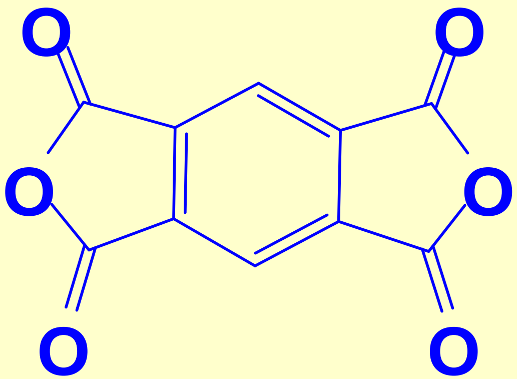
固化剂

增塑剂

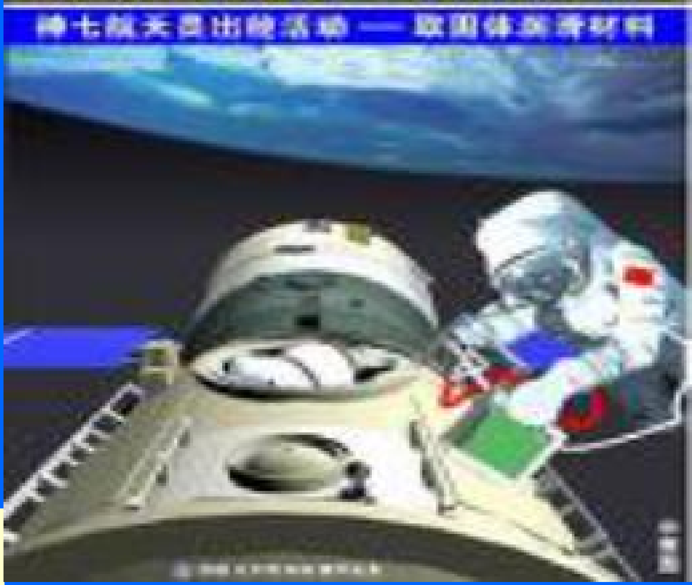
消光剂

常州市广成新　塑料有　公司

链型聚酰亚胺



苯六甲酸二酐


神七航天员出舱活动 — 取回固体润滑材料

航天材料

煤衍生物催化加氢转化所得多环烷烃的重要用途

- 粘合剂、气雾杀虫剂、高档衣服干洗剂、液体电热杀虫剂、硅粘合剂、油墨和农药用溶剂
- PVC溶胶降粘剂、乳化液载剂、化妆品、香料、化工聚合、医药以及IC电子部件清洗等用的溶剂，高速导弹和战机的燃料

- jet fuels for high-speed missile and fighter aircraft
- solvents for adhesives, pesticides, dry cleaners, print inks, drugs and cosmetics
- lubricants, cleaners for electronic devices, viscosity depressants for PVC collosol and emulsion carriers

结言

- 分子煤化学旨在从分子水平上了解煤及其衍生物中有机质的组成结构，为开发精细煤化工技术提供理论依据，应被列入“大科学工程”
- 开发精细煤化工技术可以在大幅度地减少煤的用量及投资和运行成本的前提下创造巨大的经济效益，形成煤炭资源高附加值利用的产业链，所得产品在民用领域和国防工业都具有诸多重要用途，对增强国家的整体实力具有十分重要的意义，是煤转化的科学发展方向

谢谢！