

阳泉无烟煤两段氧化提高苯多羧酸产率研究

关 珺, 何德民, 李佩勇, 赵树昌, 张秋民*

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 对阳泉无烟煤采用两段氧化法, 研究其经过空气预氧化处理对碱-氧氧化产品中苯多羧酸(BPCA)产率的影响. 通过元素分析、红外光谱、官能团测定对预氧化煤进行分析, 阐明煤组成、性质的变化及其对苯多羧酸形成的有利影响. 结果表明, 阳泉无烟煤最佳预氧化条件为 300 ℃、3 h, 此条件下处理的煤样, 在碱溶液中最佳条件下氧化苯多羧酸对煤的产率为 28.95%(daf), 与原煤样相比相对提高 4.51%. 在两段氧化的碱-氧氧化阶段加入 12% 的乙酸促进剂, 苯多羧酸对煤的产率为 37.17%(daf), 比原煤样相对提高 34.19%.

关键词: 无烟煤; 两段氧化; 促进剂; 苯多羧酸

中图分类号: TQ531.6 **文献标志码:** A

0 引言

煤在碱性溶液中控制氧化, 可以直接得到以水溶芳香羧酸为主的混合物, 称为煤酸. 其中含有大量的苯多羧酸(BPCA)同系物异构体. 煤酸整体经选择性脱羧、歧化或异构化可转化成均苯四甲酸和对苯二甲酸等, 它们是化学工业中很有价值的原料, 应用广泛. 其制备一般是由相应芳烃控制氧化获得, 存在投资大、催化剂易失活且生产成本高等缺点. 如果能够通过煤氧化直接获取这些产品, 则可大大降低生产成本.

由于烟煤氧化后苯多羧酸收率高, 以往的煤氧化研究多着重于烟煤^[1~5], 本文选用无烟煤为原料研究其制备苯多羧酸的特性, 并采用空气预氧化和碱溶液中氧气氧化的两段氧化法, 通过考察预氧化温度和时间对碱-氧氧化产品——煤酸及其中苯多羧酸的组成和产率的影响, 探索预氧化煤性质的变化及与苯多羧酸形成的关系, 找出预氧化反应的最佳条件.

我国阳泉无烟煤资源储量大、质量好, 居全国首位^[6]. 因此, 本研究特选择阳泉无烟煤作为原料, 进行两段氧化研究.

1 实验部分

1.1 煤 样

实验选用的阳泉无烟煤样取自鞍山钢铁公司高炉喷吹用煤, 煤样的工业分析和元素分析结果见表 1, 属于比较年轻的 03[#] 无烟煤.

表 1 煤样的工业分析及元素分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of the coal sample

$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$w/\%$				
			C	H	N	S	O ¹⁾
2.71	12.63	9.50	92.36	3.53	1.59	0.90	1.62

注: 1) 差值

1.2 空气预氧化实验

预氧化实验在自制的流化床反应器中进行, 流程示意图如图 1 所示. 流化床反应器的反应管规格为 $\phi 42\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 长 1 m, 气体分布板由两块 60 目的金属烧结板叠加而成. 将煤样粉碎磨细、筛分, 粒度为 36~115 目, 每次实验用量 50 g, 空气流量 0.6 m³/h, 升温速率 3 ℃/min.

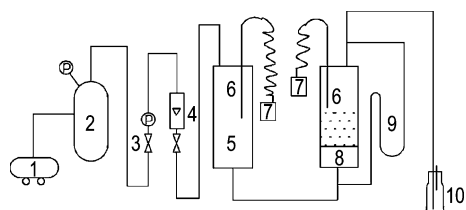
在预氧化过程中, 起关键作用的因素是时间和温度. 使用 GB/T 18511 的方法测得 03[#] 无烟

收稿日期: 2010-06-13; 修回日期: 2012-03-24.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29806003).

作者简介: 关 珺(1974-), 女, 讲师; 张秋民*(1963-), 男, 教授, E-mail: zhangqm@dlut.edu.cn.

煤的燃点为 360 °C, 预氧化温度应与煤的燃点有一定温差, 为此, 选择预氧化温度 260 °C 和 300 °C、不同时间(2 h、3 h、4 h)考察其对煤氧化制得的煤酸及苯多羧酸组成和产率的影响。



1 空气压缩机; 2 缓冲罐; 3 针形阀; 4 转子流量计;
5 空气预热炉; 6 热电偶; 7 温控仪; 8 流化床反应器;
9 U 形管压差计; 10 除尘瓶

图 1 预氧化实验装置流程图

Fig. 1 Flow sheet of preoxidation experimental sets

1.3 碱-氧氧化实验

向 2 L 带搅拌的高压釜中加入 30 g 煤样, 按选定的条件加入 84 g KOH 及 150 g 水, 检查装置气密性, 并用氧气置换后充氧气至 5.5 MPa。在搅拌混合下以 4 °C/min 左右的升温速率升至 270 °C, 搅拌速率 80 r/min, 恒温氧化 2 h 后, 停止加热。冷却 4~5 h 后从高压釜中取出氧化产物, 过滤掉不溶残渣(煤渣+矿物质)。滤液用硫酸酸化至 pH=3.0, 过滤掉不溶物(腐植酸), 滤液再用浓硫酸酸化到 pH=1.5, 以便让煤酸(芳香羧酸+脂肪酸)以游离酸的形式存在。然后用丁酮将滤液萃取 5 次, 每次丁酮用量是原溶液体积的一半, 如此可以萃取 90% 以上的煤酸。萃取液经真空回转蒸发浓缩并回收丁酮, 得到的浓缩物再经真空干燥(95 °C 下)便为浅褐至黄褐色的固态煤酸(CA)或称水溶酸(WSA)^[7,8]。

1.4 产品分析

(1) 预氧化煤样分析和测定

① 元素分析

采用美国 PE2400 II 型元素分析仪测定了预氧化煤样的氧含量, 以与原煤比较。

② 红外分析

采用美国 Nicolet 5DX 型 FTIR 光谱仪对原煤及预氧化煤样进行了红外光谱分析。

③ 含氧官能团分析

通过测定煤中含氧官能团的含量变化以便分析预氧化对下一步煤碱-氧氧化过程中产品形成

的影响。实验中, 采用化学分析法直接测定了总酸性基和羧基含量, 并通过总酸性基和羧基含量之差确定酚羟基含量。

(2) 碱-氧氧化产品分析

将氧化产物(煤酸)经重氮甲烷酯化后, 用 GC-112A 气相色谱仪进行定性和定量分析^[9]。

2 结果与讨论

2.1 预氧化反应对煤酸产率的影响

在 KOH 溶液和固定的氧化条件下, 以煤酸产率为衡量指标对预氧化温度和时间的影响进行了评价实验。参照以前的研究, 选定最佳碱-氧氧化条件如下: 反应温度 270 °C, 反应时间 2 h, 碱煤比 2.8 : 1, O₂ 初压 5.5 MPa, 水煤比 5 : 1, 搅拌速率 80 r/min。

在上述条件下, 改变预氧化时间和温度, 得出了煤酸产率, 结果见图 2。由图 2 可以看出, 煤经适当的轻度预氧化的确可以提高煤酸的产率, 其原因是由于预氧化煤产生了较多的自由基和活泼的含氧基团, 提高了煤的活性。

在 260~300 °C, 随着预氧化时间延长, 煤酸产率 Y 逐渐增大, 达到最大值后迅速降低, 煤酸产率随预氧化温度升高而增大。可见, 预氧化时间和温度对煤碱-氧氧化过程的速度和煤酸产率的影响比较大。得出阳泉无烟煤预氧化最佳条件是 300 °C, 3 h。

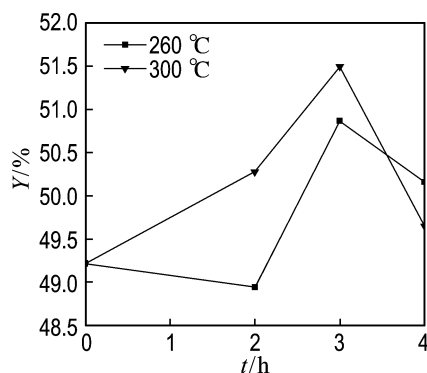


图 2 预氧化温度及时间对煤酸产率的影响

Fig. 2 Influence of preoxidation temperature and time on yield of water-soluble acids

2.2 预氧化煤性质分析

(1) 元素分析

进行了样品在 300 °C 预氧化 2 h 时的元素分

析.由表2可以看出,阳泉无烟煤经预氧化处理后,C、H含量明显降低,而O含量显著提高,由1.62%提高到3.35%.O含量的大幅度增加,正是羧酸形成的根本原因.

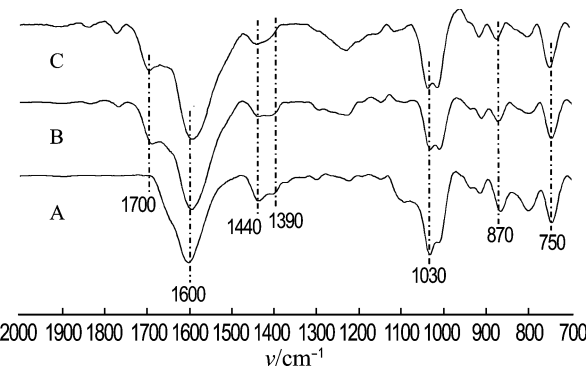
表2 样品预氧化后的元素组成变化
Tab.2 Difference of ultimate analysis of the sample after preoxidation

样品	氧化 时间/h	w/%				
		C	H	N	S	O ¹⁾
原煤样	—	92.36	3.53	1.59	0.90	1.62
300℃预氧化	2	90.82	3.35	1.56	0.92	3.35

注:1)差值

(2)红外光谱分析

图3为原煤以及预氧化煤样在不同温度下预氧化一定时间后的红外光谱,显示了有关结构基团吸收峰的变化.



A 阳泉无烟煤; B 阳泉无烟煤, 260℃预氧化, 2 h;
C 阳泉无烟煤, 300℃预氧化, 2 h

图3 不同温度下煤样的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectra of the coal sample under different temperatures

由图3可见,氧化煤在1700 cm⁻¹附近出现了明显的尖峰,并随着氧化温度提高而增强.此峰归属于羧基和羰基的C=O振动.因此认为,预氧化明显增加了羧基和羰基含量.

1600 cm⁻¹特征吸收峰是芳环骨架C=C伸缩振动峰,在预氧化温度提高时,未见峰强度的明显变化.说明由于无烟煤的芳香缩合度相当高,芳香缩合结构稳定,预氧化尚未明显破坏缩合芳环基本结构.

1440和1390 cm⁻¹附近CH₂、CH₃基团吸收峰有减弱趋势,表明这些基团发生了氧化作用.

1100~1300 cm⁻¹属于氧醚键C—O及C—OH的吸收峰,无烟煤中此范围的峰很弱,随着预氧化温度的提高可看出其强度明显增强,表明有醚基和酚羟基形成.

由此可见,预氧化使煤的结构基团发生了较为明显的变化,形成较多的含氧基团,而且羧基、羰基、酚羟基、醚基等含量都随着温度的提高而增加.这些变化与下述含氧官能团的定量分析结果是一致的.正是这些变化使煤的氧化活性提高,给下一步煤的碱-氧化带来了有利的影响.

(3)含氧官能团分析

通过含氧官能团的化学分析法得到图4~6所示的曲线.

从图4~6可以看出,在260~300℃预氧化,样品的总酸性基、羧基、酚羟基含量随着预氧化时间的增加而迅速提高,而且含氧基团绝大部分是

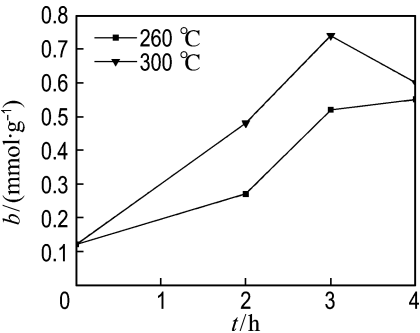


图4 预氧化温度和时间对阳泉无烟煤总酸性基的影响

Fig. 4 Influences of preoxidation temperature and time of Yangquan anthracite on total acidity groups

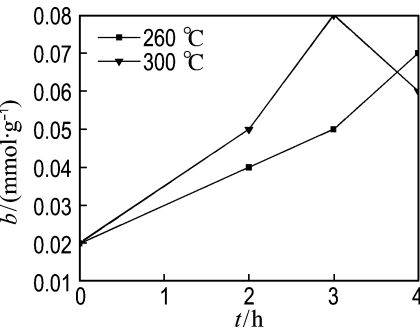


图5 预氧化温度和时间对阳泉无烟煤羧基含量的影响

Fig. 5 Influences of preoxidation temperature and time of Yangquan anthracite on carboxylic groups

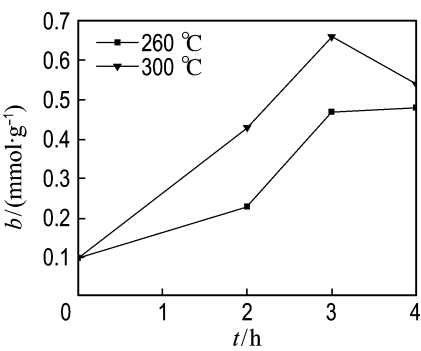


图 6 预氧化温度和时间对阳泉无烟煤酚羟基的影响

Fig. 6 Influences of preoxidation temperature and time of Yangquan anthracite on phenolic hydroxyl groups

酚羟基,它比羧基含量大几倍.因此有理由认为酚羟基是决定煤碱-氧氧化过程中羧酸形成的关键基团.在 300 ℃、3 h 时酚羟基含量最高,而此时的碱-氧氧化产品煤酸的产率也最高.

2.3 氧化产品——煤酸组成的定量分析

在上述条件下,采用几种方法对阳泉无烟煤及预氧化煤进行了碱-氧氧化研究,并对氧化产品——煤酸进行了气相色谱分析,结果见表 3.

由表 3 可知,阳泉无烟煤一段氧化条件下煤酸产率为 49.21%(daf),两段氧化煤酸产率为

51.50%(daf),相对提高 4.65%;苯多羧酸对煤的产率由 27.70%(daf)提高到 28.95%(daf),相对提高 4.51%.可见,只通过空气预氧化无烟煤,煤酸和苯多羧酸产率提高的效果不明显.为了进一步提高苯多羧酸产率,本文根据以前的研究,在一段氧化即原无烟煤碱-氧氧化过程中加入 12%乙酸促进剂(乙酸占干燥无灰基煤的质量百分含量,下同)^[4],煤酸产率提高到 51.85%(daf),相对提高 5.36%,效果一般;而苯多羧酸对煤的产率提高到 31.94%(daf),相对提高 15.31%,效果比较明显.而在预氧化煤氧化过程中加入 12%乙酸促进剂,煤酸产率为 54.96%(daf),与一段氧化相比提高了 11.68%,更重要的是煤酸中的苯多羧酸含量显著提高,由 56.30%提高到 67.64%,综合结果使苯多羧酸对煤的产率由 27.70%(daf)提高到 37.17%(daf),相对提高 34.19%,效果相当显著,比一段氧化加促进剂的效果提高一倍多.因此可以认为,无烟煤两段氧化结合促进剂作用,才能有效提高苯多羧酸产率.

本文结果证明,乙酸促进剂对无烟煤,特别是预氧化无烟煤的碱-氧氧化反应历程产生有利的控制作用,得以提高苯多羧酸产率而减少芳香原料转化成 CO₂,促进剂的作用机理有待进一步深入研究.

表 3 阳泉无烟煤在 KOH 溶液中氧化产品煤酸组成及苯多羧酸产率

Tab. 3 Analysis of WSA components and benzene polycarboxylic acid yield from Yangquan anthracite in KOH solution

样品	乙酸 用量/%	煤酸 产率/ %(daf)	煤酸中苯多羧酸含量/%													苯多羧 酸产率/ %(daf)
			苯甲 酸	邻苯 二甲 酸	对苯 二甲 酸	间苯 二甲 酸	连苯 三甲 酸	偏苯 三甲 酸	均苯 三甲 酸	连苯 四甲 酸	均苯 四甲 酸	偏苯 四甲 酸	苯五 甲酸	苯六 甲酸	合计	
原煤样	0	49.21	0.42	6.32	1.40	3.50	6.71	13.95	1.36	5.43	5.73	4.81	5.69	0.98	56.30	27.70
300 ℃, 3 h 预氧化煤样	0	51.50	0.97	7.49	1.72	3.61	6.10	13.60	1.33	5.74	4.78	4.05	6.22	0.61	56.22	28.95
原煤样	12	51.85	0.86	7.61	1.65	3.56	6.80	15.50	1.44	6.39	6.18	4.77	5.98	0.86	61.60	31.94
300 ℃, 3 h 预氧化煤样	12	54.96	1.14	9.55	2.32	4.11	7.70	16.71	1.53	6.84	6.01	4.90	6.10	0.73	67.64	37.17

3 结 论

(1)阳泉无烟煤经空气预氧化处理对碱-氧氧化产品产率产生了有利的影响.以煤酸产率来评价,阳泉无烟煤最佳预氧化条件为 300 ℃、3 h.

(2)预氧化产生了活泼的含氧基团,提高了煤

的氧化活性,特别是酚羟基含量大大增加,在最佳预氧化条件下酚羟基含量最高.预氧化煤中的酚羟基是决定第二段氧化羧酸形成强度和产率的关键性基团.

(3)阳泉无烟煤经两段氧化煤酸产率为 51.50%,与一段氧化的 49.21%相比,相对提高

了4.65%，苯多羧酸对煤的产率由27.70%提高到28.95%，相对提高了4.51%。

(4)在一段氧化中加入12%乙酸促进剂，煤酸产率为51.85%，与无促进剂氧化相比，相对提高5.36%，而苯多羧酸对煤的产率则由27.70%提高到31.94%，相对提高15.31%，效果比较显著。在两段氧化中加入最佳用量的乙酸促进剂(12%)，煤酸产率为54.96%，与一段氧化相比，相对提高11.68%，效果比较明显；苯多羧酸对煤的产率由27.70%提高到37.17%，相对提高34.19%，效果相当显著。因而无烟煤两段氧化结合促进剂作用，才能有效提高苯多羧酸产率。

参考文献：

- [1] 陈 鹏. 煤及煤液制取芳烃高聚物的发展与机遇[J]. 煤炭转化, 1995, **18**(1):1-9
- [2] 赵树昌, 邓贻钊. 煤氧化制均苯四甲酸[J]. 大连理工大学学报, 1994, **34**(6):682
(ZHAO Shu-chang, DENG Yi-zhao. Terephthalic acid from coal [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1994, **34**(6):682)
- [3] ZHANG Qiu-min, GUAN Jun, ZHAO Shu-chang. Preparation of terephthalic acid by coal acids isomerization [J]. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2003, **48**(1):76-77
- [4] ZHANG Qiu-min, GUAN Jun, ZHAO Shu-chang. Oxidation of two bituminous coals by oxygen in alkaline solution with addition of fatty acid promoter [J]. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2003, **48**(1):74-75
- [5] 张秋民, 潘琦琨, 关 珺, 等. 煤酸浆态床异构化制对苯二甲酸[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(2):139-143
- [6] 任玉明. 中国无烟煤资源与性质[J]. 洁净煤技术, 2004, **10**(3):8-10
- [7] 张秋民, 潘琦琨, 何德民, 等. 碱-氧氧化霍林河褐煤的研究[J]. 煤炭转化, 2007, **30**(3):5-7
- [8] 秦梦庚, 李福祥, 吕志平, 等. 无烟煤氧化制苯多羧酸[J]. 燃料化学学报, 1994, **22**(3):296-301
- [9] 李福祥, 吕志平, 薛建伟, 等. 煤及其干馏物氧化产品中苯羧酸的GC分析[J]. 燃料化学学报, 1998, **26**(1):93-96

Research on improving yield of benzene polycarboxylic acids from Yangquan anthracite by two-stage oxidation

GUAN Jun, HE De-min, LI Pei-yong, ZHAO Shu-chang, ZHANG Qiu-min*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Two-stage oxidation is adopted to improve the yield of benzene polycarboxylic acids (BPCA) from Yangquan anthracite. Preoxidation is added to alkali-oxygen oxidation. The samples of preoxidized coal are analyzed to investigate the relation between structure, nature and their influences on formation of BPCA by means of ultimate analysis, infrared spectra and analysis of groups. The optimum preoxidation conditions of Yangquan anthracite are obtained: 300 °C, 3 h. On the basis of optimum preoxidation conditions, the yield of BPCA to coal is 28.95%(daf), about more than 4.51% of that without preoxidation method. With addition of 12% acetic acid in the alkali-oxygen oxidation stage of two-stage oxidation, the yield of BPCA to coal is 37.17% (daf), about more than 34.19% of that without preoxidation method.

Key words: anthracite; two-stage oxidation; promoter; benzene polycarboxylic acids