

煤炭氧解及其产品的利用

王 兆 熊

目前世界各国的煤炭化学产品，主要是通过高温炼焦、低温干馏等工艺过程而得到的。化学产品对于它们只是生产上的“副产品”，数量极为有限，而且化学产品质量组成也受到煤炭热加工工艺条件的不利的影响，分解得到的很多化合物，还来不及回收就发生了再次热裂解，生成气体，或形成高缩合度的富碳固体产物。看来十分明显，为了得到数量多、质量好的煤化学产品，以满足国民经济各部门的需要，必须发展煤炭化学处理的过程，改走从煤炭直接得到化学产品的道路。

在煤炭化学处理方面，近年来研究得比较成熟的，乃是煤炭氧解过程。所谓煤炭氧解，指的是煤炭有机质在氧气或各种氧化剂的作用下，分解生成分子量较低的产物的过程，也可称之为深度氧化。煤的最终氧化产品是二氧化碳和水，可是适当控制氧化深度，反应产物可以是高分子酸类、低分子酸类以及在性质上介于它们两者之间的其他酸类。在煤的氧化产物中被发现有苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、蜜石三酸、焦性蜜石酸、草酸、琥珀酸以及己二酸等，均是化学合成工业的宝贵原料，以邻苯二甲酸来说，就可以用来生产玻璃钢塑料和增塑剂，对苯二甲酸则是制取涤纶合成纤维的重要原料。煤炭氧解时所得到的化学产品，不仅在

数量上远远超过煤热解产品，而且品种质量较纯，反应条件易于变动调节，有些产品是煤热解时根本不能得到的。

研究煤炭氧解过程，不仅具有重大的实际应用价值，而且在理论上是认识煤有机质化学结构的有效工具。

一 煤炭氧解机理的探讨

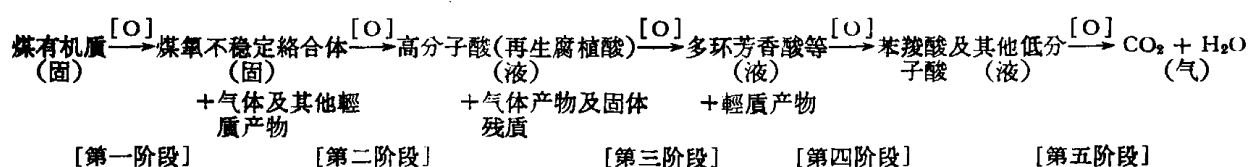
煤有机质是以缩合芳香核为主体的不匀的络合体系，从煤氧解得到单体化合物或完全氧化成为二氧化碳和水，是个极为复杂的过程，化学反应是逐步进行的，反应产物的性质也因而时时发生变化，数量变化（如缩合环数、官能团数量的变动）累积的结果，引起根本的性质变化。

关于煤的氧化机理，有很多不同的观点。比较普遍的看法是，煤炭在空气中氧化是从表面开始的，表面氧化是有孔煤体化学吸附和物理吸附氧元素同时并行的过程，煤质中的缩合芳香核基本结构单元能与氧形成不稳定的过氧化物，易于分解，在一定条件下能析出活性氧，对氧化化学反应起引发作用。活性氧先与煤质基本结构单元的支链发生化学作用，外来氧参与官能团的组成，轻度氧化的煤经过水解处理以后，能具有离子交换性质，这可能是由于分子链上羰基与酚羟基极性基团增多所致。外来氧也引起支链上各

种化学活性基团之間发生反应，生成气体产品及少部分輕質液体产物。随着氧化剂的进一步作用，并在湿式条件下，氧化分解反应深入到縮合核部分，芳香环鍵发生断裂，形成高分子量的氧化中間产物。煤的氧化过程带有放热性質，放出的热量又促进过氧化化合物的分解及氧化反应的活化。在外界条件沒有变化时，氧化反应是連鎖地进行的。中間产物繼續氧化，生成以苯羧酸为主的产物。反应进行到最后阶段，单体产物彻底分解，轉化生成 CO_2 和 H_2O ，在温度較高的情况下，

这步反应有加剧的趋势。

这样，如果以几个根本化学变化为界，整个过程可以分做五个阶段：（一）輕度氧化阶段；（二）高分子酸（再生腐植酸）生成阶段；（三）多环芳香酸生成阶段；（四）苯羧酸及其他低分子酸生成阶段；（五）完全氧化阶段。再生腐植酸、多环芳香酸以及苯羧酸的生成既是共生的过程（单芳香环酸可以直接从縮合芳香环分裂而得），又是逐次陸續降解的結果。



在各个阶段，中間产物一方面在形成，另方面又連續地在分解，只是在生成速度大于分解速度时，才能得到所形成的产物。与分解裂化反应的同时，还进行着脫氢、縮聚性質的反应。这是氧解过程的两个矛盾方面，它們相互关系的发展和調整，决定着氧解反应的速度，而在各个阶段反应速度之間，不仅前后有影响，并且总的影響氧解过程的深度。

綜上所述，可以认为煤炭氧解既是連鎖性的，又是分段的降解性質的反应。

在各种牌号的煤种中，年青烟煤和鏡煤化煤易于氧解，产物收率高，这是因为年青煤芳香环縮合度低，带极性官能团的支鏈发达，氧桥較多，易于形成在氧解过程中起引发作用的过氧化化合物。

二 煤炭氧解的方法

煤炭氧解处理的方法很多，茲将主要的几种方法簡述于下：

（一）用硝酸氧化 用硝酸与煤共同加热，或者同时再通入氧气以促进煤有机質的分解，可得到相当数量的可溶酸。

硝酸湿式氧化煤时，与酸类同时生成一定数量的硝化副反应产物，增加了分离氧化产物的困难。

（二）在碱性介質中用高錳酸鉀氧化 用高錳酸鉀来氧化煤，通常在碱性介質中进行，如果用中性高錳酸鉀来氧化煤，則不易发生反应，而在酸性介質中又将生成过多的气体产物。J. Entel 等^[1] 对此认为，这是由于氧化过程中生成內酯型中間产物，它們在碱性溶液中易于裂开，而在酸性介質中，則形成稳定的含氧环型化合物，不易被破坏。

（三）用过氧化氢氧化 过氧化氢氧化煤的过程具有典型的分段性質，随氧化剂体积及其浓度的增加、反应温度的升高，氧化深度有明显的变化。用过氧化氢处理煤时，芳香酸在产率中的含量較低。过氧化氢反应的机理类似氧气在碱液中的作用。

(四) 在碱液介质中用氧气或空气氧化 利用氧气(空气)在碱液介质中直接氧化煤比较普遍。碱液介质用 KOH 及 K_2CO_3 较 NaOH 及 Na_2CO_3 的效果为好, 反应速度较快, 这是因为反应初始产物——有机酸的钾盐与钠盐的溶解度不同所致。如果初始产物易于溶解, 煤的反应表面就会不断地更新, 从而促进反应的进行。

从碳化程度不同的煤所得到的低分子酸收率有很大的差别, 在相等的条件下, 烟煤深度氧化后, 有机质几乎全部分解生成可溶产物, 其中芳香酸占颇为可观的数量, 而焦炭、瀝青氧解时, 可溶酸产率较低, 芳香酸的含量甚少。

(五) 用臭氧氧化 臭氧是氧解煤的良好氧化剂, 但反应过程较难控制。C. R. Kinney 等^[2]认为, 臭氧与其他氧化剂作用不同, 臭氧湿式反应能使煤有机质直接转化为可溶产物, 而不经过再生腐植酸阶段。

(六) 复合氧化 采用硝酸——高锰酸钾复合氧化方法, 可以得到高产率蜜蜡石酸。用硝酸单独氧化煤时, 蜜蜡石酸收率较低, 但所得氧化中间产物能被碱性高锰酸钾继续氧化至蜜蜡石酸, 即使通常难于氧化的石墨, 通过这种复合氧化的方法, 也可以得到较高的蜜蜡石酸收率。复合氧化处理各种煤时, 发现蜜蜡石酸收率随煤变质程度之加深而增加。

在文献上报导过的还有硫酸磺化等方法。这些煤炭氧解方法^[3-6]大多是实验室方法或小型的工业试验, 距离大规模生产尚有一段距离。如何提高煤在氧解过程中的化学反应活性、控制氧解反应的动向及其深度、避免各种副反应的产生、减少二氧化碳气体的生成数量, 都是迫切需要解决的技术问题。

三 煤炭氧解过程的主要影响因素

煤炭氧解是极为复杂的降解反应, 影响因素很多, 但是系统研究得不多, 尤其是在反应动力学方面, 更缺乏必要的探讨。现列举主要的影响因素如下:

(一) 反应温度和反应时间 随氧化时间之增加, 各氧化产物收率均有变化, 可溶酸量趋于增加, 但是在较高反应温度与较大氧化剂浓度时, 反应进行到后阶段, 可溶酸量反而有所减少, 产生大量 CO_2 气体。在氧化剂浓度、反应时间一定时, 氧化反应温度有个最合适的范围, 此时可以得到最好的可溶酸收率, 超过这一温度时, 部分可溶酸将继续氧化为碳酸。

(二) 氧化剂浓度或氧气分压 随氧化剂浓度之增加, 可溶芳香酸收率也增加, 但是有最高值。在碱水介质中用氧气氧化时, 必须有足量的碱以固定氧化生成的 CO_2 , 保证反应动力——氧气分压的稳定, 使反应能保持所需的速度进行。氧化分压过高时, 则促使生成过多的 CO_2 气体。

(三) 反应面积 由于氧化反应是在气、液、固不均相表面进行, 氧气的溶解度又低, 反应面积便是反应进行速度的重要因素。为了增加接触表面, 可以加细煤的粉碎度以及在反应物料中添加填料, 或者, 通常采用搅拌的方法。搅拌频率的影响很大, 频率愈高, 水不溶酸收率愈低, 但芳香酸产率具有最高值。

(四) 催化剂 添加硫酸铜等催化剂, 能降低可溶酸继续氧化为 CO_2 与 H_2O 的转化率。关于利用催化剂以提高煤氧解反应速度及增加苯羧酸产率方面, 还缺少研究。

四 煤炭氧解产品——煤酸的 性质及其酯化

煤炭氧解所得到的产品是复杂的多相混合物，包括水溶酸类、非水溶液体产物及固体残余物（没有反应的碳素物质及矿物杂质），用过滤及加酸分离（碱液中和）的方法，可以把后两者除去，利用甲乙基酮等溶剂，可以抽提出羧酸，加以蒸发和真空干燥处理以后即得到约呈黄色、具高度吸水性的产品，能溶于水及其他含氧的有机溶剂（醇、酯、酮、醚等），但不溶于低沸点的脂肪烃及芳香烃。

通常研究氧解产物混合酸的性质，采用一系列反应和分析方法，例如（1）酯化，（2）酯化产物水解，（3）水解产物精细分馏，（4）利用选择性吸收剂提取各个馏份，（5）抽提产物精细分馏，（6）馏份脱羧基，（7）各种馏份或相应的化合物用化学、物理、光谱以及色谱等方法进行鉴定。在混合芳香酸中，有单环的及多环的（分子量以百计）^[7]，为了便于化学利用，应该把苯羧酸部分分离出来，而其他分子量较高的芳香化合物再次进行氧化。苯羧酸中苯三甲酸和苯四甲酸占较多的数量。在苯二甲酸中，主要成分为邻二甲酸，苯三甲酸中为（1，2，4）三甲酸，苯四甲酸中为（1，2，4，5）四甲酸。在表1中列入各种不同氧解方法所得苯羧酸的组成^[5]。

苯羧酸易为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、正戊醇以及2乙基正己醇等所酯化，提高酯化温度可以加速酯化反应的速度，采用适当的脱水剂及添加催化剂也能加速酯化过程。对于高沸点醇类，不用催化剂，酯化速度已能满足要求。由于煤酸酯类沸点较相应的酸类为低，并且由于氢键的减少，分子间

表1 各种氧解方法所得苯羧酸收率及其组成

氧解方法	碱性高 锰酸钾	碱性(NaOH) O ₂ 氧化	碱性(Na ₂ CO ₃) O ₂ 氧化	HNO ₃
羧酸收率 (对原料煤%)	63*	60	60*	60—75
苯羧酸含量 (对可溶酸%)				
苯二甲酸	2.1	10	7.1	3.5
苯三甲酸	7.3	15	16.2	8.0
苯四甲酸	9.1	10	17.3	7.0
苯五甲酸	17.2	—	1.9	6.5
苯六甲酸	5.6	—	0.3	0.5— 2.0
共 计	41.3	35	42.8	25

* 不包含草酸

联结力有所减弱，使得混合酯易于精馏分离。

煤酸混合酯按其沸点的不同，馏出的先后顺序为（一）（1，2）（1，3）（1—4）苯二甲酸酯；（二）（1，2，4）（1，2，3）苯三甲酸酯；（三）（1，3，5）苯三甲酸酯，（1，2，4，5）苯四甲酸酯及少量（1，2，3，4）苯四甲酸酯；（四）（1，2，3，4）苯四甲酸酯，（1，2，3，4，5）苯五甲酸酯及少量的（1，2，4，5）苯四甲酸酯。

由于各个苯羧酸酯化的难易程度有显著的差异，可以利用分段酯化的方法以达到初步分离混合酸的目的。在常压酯化时，得到苯二甲酸、苯三甲酸（1，2，4）（1，3，5）（1，2，3）以及苯四甲酸（1，2，3，4）等的酯类。在加压酯化时，得到苯四甲酸（1，2，4，5）及苯五甲酸酯类。最后留下来的最难酯化的部分中聚集了大量的苯六甲酸。这些馏份按照各种酸（酯）类的特性，可以用热溶解——冷却——重结晶、真空精馏、皂化成游离酸后再沉淀等方法精细分出单个的化合物。例如苯六甲酸通入氨，即可生成不溶性铵盐，从混合酸中分离出来。

五 煤酸的直接分离方法

从煤酸直接分离化学产品的方法可以分为两类，第一类为物理化学方法，包括溶剂抽提、pH 抽提、减压升华、分子精馏以及色谱分离法等；第二类为化学方法，包括酯化、部分脱羧基等。下面介绍较成熟的几种：

(一) 溶剂抽提法 用甲乙基酮及非溶剂(CCl_4 、石油醚等)的混合物抽提煤酸时，因混合物组成比例之不同，各个苯羧酸的溶解度也不同。通过调节甲乙基酮在溶剂混合物中的组成，可以得到不同平均分子量和不同官能度的组分。随着甲乙基酮在混合物中配量比的增加，抽出组分的平均分子量与其官能度也有所增加，而其当量则减少。同样地可以应用其他亲水溶剂与憎水溶剂的混合物抽提分离苯羧酸。

(二) pH 抽提法 因溶液酸度的不同，各种酸在溶剂(如甲乙基酮)中的溶解度有差别。如果逐渐提高煤酸溶液的酸度，通过控制 pH 值的变动，可以抽提分离不同平均分子量、当量、官能度和碳氢比的组分。pH 抽提法的优点是：能够从煤酸分离得到官能度分别为 1、2、3、4 的苯羧酸。

(三) 减压升华法 某些苯羧酸在一定条件下能升华。在减压加热到温度 100—150℃时，从煤酸升华出来的邻苯二甲酸酐、甲基邻苯二甲酸酐、苯甲酸与甲基苯甲酸，其中四分之三是邻苯二甲酸酐。升华时间越长及升华温度越高，升华酸收率也就越大。这种情况的出现，可能是由于在较高升华温度与较长升华时间的条件下，煤酸发生轻度热解所致。

升华法可以与其他分离方法结合，互相

补充，例如可与 pH 抽提法结合。从 pH 值接近中性的条件下所抽提的馏份中，在升华时得到的主要是苯甲酸；而 $\text{pH} = 6.3-5.5$ 时，则得到 50% 苯甲酸与 50% 苯二甲酸的混合物^[8]。

(四) 部分脱羧基法 煤酸在硫酸铜、氮苯铜等试剂作用下能发生脱羧基反应。通过部分脱羧基(控制加热温度与反应时间)，则可以得到以苯二甲酸为主的产品^[9]。苯二甲酸的异构体少，易于进一步分离。当脱羧基反应加深时，一方面生成大量的苯甲酸；另一方面则形成相当数量的中性油。

六 煤酸的直接利用途径

从煤酸分离得到的产品都是合成高聚物的重要原料，由于现有的分离方法都不够完善，需要考虑直接利用煤酸作为合成原料的问题。

煤酸聚酯类具有良好的可塑性与拉伸性，抗裂性高，能拉丝，最近已在塑料、合成纤维工业上找到很多的用途。煤酸可以与醇胺、氧化烯烃、多羟基化合物反应，得到耐热树脂^[10]。按其热稳定性次序加以排列则是：

煤酸——乙烯乙二醇(330℃) < 煤
酸——二乙烯三胺(370℃) < 煤
酸——二乙醇胺(375℃)

煤酸能与酚醛树脂作用，由于甲乙阶树脂的甲醇基含量不同，煤酸与甲阶树脂化合量达 43% (煤酸重量)，而与乙阶树脂反应，仅化合 7%。

除去合成耐热树脂以外，煤酸在制造增塑剂及翻砂铸造上都有重要应用。用煤酸作为原料，可能得到纤维。

煤酸酯类可用作润滑油添加剂、脱乳胶

剂以及粘合剂，用于制药、化妆品及其他轻工业，以代替农副产品原料^[11,12]。煤酸经脱羧基处理后，则能得到化学合成及国防工业十分需要的芳香烃类。

七 結 語

过去研究煤的氧化多是从探讨煤的结构及化学性质出发，工作局限于理论范围。近年来，苏联、日本、美国等国很重视煤炭氧解过程的实际应用，并加强了这方面的科学研究。煤酸确实是一种宝贵而便宜的化工原料，在这个科学领域内继续深入研究下去，会给煤炭资源合理利用开辟一条全新的道路。煤炭氧解是个颇有前途的煤炭化学工艺，对于我国有机化学工业的发展，同样具有重要的现实意义。

研究煤炭氧解过程的主要问题是：（一）选择确定合适的氧解方法；（二）掌握氧解深度的控制办法及摸索反应动力学的规律；（三）解决氧解产品的合理分离及其直接利用。

在现有的氧解方法中，以在碱性介质中用氧气氧化和用过氧化氢氧化最为合适，可以避免其他副反应的产生。电解氧化煤的方法同样值得注意，而且通过这一方法还可以实现利用煤炭作为化学电源的理想。为了加

速煤的氧解过程，可以考虑采用适当的催化剂，以及利用超声波、高能辐射等。

煤的氧解过程是事物内部矛盾演变发展的过程，一方面是反应产物的不断生成，另一方面又是中间产物的不断分解，控制反应进行的深度，就是如何解决矛盾的对立和统一的问题。还有必要对于煤炭氧解机理进行科学探讨，作出全面的结论。

关于氧解产品的分离，只要结合各种方法的优点，是可以找到一种较合理又简便的方案。同时必须大力加强煤酸直接加工利用的研究，根据合成材料的不同“粗细”纯度要求，分别对待。

- [1] J. Entel et. al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3038 (1953).
- [2] C. R. Kinney et. al., J. Am. Chem. Soc., **74**, 57 (1952).
- [3] T. R. Savich et. al., Ind. Eng. Chem., **44**, 1409 (1952).
- [4] Y. Kamiya, Fuel, **40**, 149 (1961); **40**, 457 (1961).
- [5] 安东新午等, 燃料协会志, **38**, 638 (1959).
- [6] B. Juettner, Brennstoff-Chemie, **37**, 70 (1956).
- [7] A. N. Roy, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3239 (1952).
- [8] 加藤常太郎等, 燃料协会志, **37**, 423 (1958).
- [9] 神谷佳男等, 工业化学杂志, **62**, 1563 (1959).
- [10] W. L. Archer et. al., Ind. Eng. Chem., **52**, 849 (1960).
- [11] Ю. М. Волков, Химия и технология топлив и масел, № 8, 37 (1960).
- [12] Chem. Eng. News, Sep. 28, 96 (1959).