

硫化氢代替氢源进行煤液化的实验研究

李建伟,周鸿宇,白秋秋,柳康

(西安科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710054)

摘要:以神府煤为原料,研究了用硫化氢作氢源在间歇式高压反应釜中进行煤液化过程的可能性.重点考察了气体中 H_2S (硫化氢)的含量、催化剂种类对煤转化率的影响,并对 S 在液化油及残渣中的分布以及油品的组成进行了分析.实验结果表明:在氢源中加入 H_2S 或全部以 H_2S 取代时,煤液化条件在趋于温和化的同时转化率均有不同程度的提高,其中 H_2S 加入量在 20% ~ 50% 时,转化率可由原来的 62% 提高到 70% 左右.实验中还对单独以 H_2S 作为氢源进行液化的催化剂效果进行了比较,发现 FeS 催化效果高于氧化物催化剂.

关键词:煤;直接液化;硫化氢;催化剂

中图分类号: TQ016.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-9102(2013)04-0097-04

针对中国“富煤、缺油、少气”的资源结构特点,以煤代油已成为我国补偿石油资源短缺、缓解石油对外依赖度过高危机的重要战略决策^[1-4].经过近几年的发展,煤直接液化和间接液化均已实现了商业化运行^[5].目前煤直接加氢液化工艺存在着反应条件苛刻,设备投资费用高,氢气单程利用率低,氢耗大的问题,尤其是为了获得氢源必须设置单独的制氢单元,大约 40% 左右的原料煤进行造气制氢,这部分费用无论是在投资方面还是在运行成本中均占到整个工艺过程的 40% 左右,从而成为影响煤制油效益的重要环节.

H_2S 作为广泛存在于煤化工企业的一种酸性废气,与氢气相比更容易溶解于溶剂中.再加上 H-S 键的键能比 H-H 键的键能小,更易断裂,形成活性氢^[6],因而在高温下更容易和煤裂解后的自由基发生反应,提高转化效率.高晋生^[7]研究发现: H_2S 的存在还可能提高催化加氢液化性能,提高加氢热解的速度与液化的转化效率.虽然 H_2S 在水存在时对设备有强烈的腐蚀作用,但现有制造设备材料的技

术可以解决腐蚀问题.

综上所述,以 H_2S 代替高纯氢气作为氢源,可降低成本,提高效益.此外,硫化氢来源广泛,成本低廉.本文通过实验研究对 H_2S 代替氢源进行煤液化过程的可行性加以探讨.

1 实验部分

1.1 实验原料

煤样:本实验采用神府煤(张家峁 31[#]矿)作为实验用煤,其主要分析数据如下:

表 1 煤样的工业分析和元素分析 单位:%

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of the coal sample

工业分析				元素分析				
Mad	Vdaf	Ad	CF *	C	H	O	N	S
7.45	36.78	4.67	63.22	74.88	4.86	14.23	1.31	0.22

1.2 实验方法

煤液化实验采用间歇式高压反应釜(烟台建邦 KCFD 系列,有效容积 1 L).具体的操作步骤如下:

收稿日期:2013-04-15

基金项目:国家自然科学基金项目(40472082)

通信作者:李建伟(1971-),男,河南灵宝人,博士,副教授,主要从事煤化工及化工过程模拟优化方面的研究. E-mail: jansweili@xust.edu.cn

1) 检查设备气密性. 将 4 MPa 的氮气通入设备中, 若 60 min 后反应釜压力表的读数不变, 表明反应釜的气密性良好, 可进行实验; 2) 称好的煤样 ($<75 \mu\text{m}$)、催化剂、溶剂混合均匀置于反应釜中, 装好釜盖, 均匀拧紧螺丝; 3) 当加热至设定温度时, 恒温反应 60 min 后停止加热并冷却.

1.3 液化产物的分离

液化产物分离采用索氏萃取器进行. 所得的液、固反应产物经抽滤后, 全部转移到索氏萃取器中的自制滤纸筒内, 用四氢呋喃 (THN) 回流萃取 48 h, 直至滤液清亮. 溶剂萃取后取出滤纸筒, 在真空

105 °C 下干燥至恒重, 计算液化总转化率.

总转化率 =

$$\frac{\text{干燥基煤重} + \text{催化剂重} - \text{四氢呋喃萃取后残渣重}}{\text{干燥无灰基煤重}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 H₂S 部分取代氢源对煤转化率的影响

当温度、压力、催化剂等实验条件相同时, 考察 H₂S 部分取代 H₂ 对煤液化转化率的影响. 反应时间 60 min. 硫化氢在氢气中所占比例均为 20%. 实验结果见表 2.

表 2 纯氢气氛下和加入 20% 硫化氢时煤液化转化率的比较

Tab. 2 Effect of adding hydrogen sulfide in hydrogen source on coal liquefaction conversion

实验序号	温度/°C	压力/MPa	催化剂	THN/g	转化率/%	
					100% H ₂	20% H ₂ S
1	420	2	Fe ₂ O ₃	80.01	57.50	61.15
2	425	3	Fe ₂ O ₃	100.06	66.05	70.30
3	420	2	FeS	80.03	61.10	65.75
4	425	3	FeS	100.00	66.92	68.90
5	420	2	ZnCl	100.02	63.75	68.67
6	425	2	ZnO	80.00	66.42	69.91

由表 2 可知, 对比实验条件相同的情况下, 在氢源中加入 20% 的 H₂S 可以使转化率提高 2% ~ 5% 左右. 由此可见, 加入 H₂S 对煤液化反应起到了促进作用, 与高晋生^[9] 的报道相符. 而且, 同种催化剂在提高温度和增加压力条件下, 煤转化率提高了 5% ~ 9% 左右. 此外, 经过对比, 4 种催化剂煤转化率的影响也可从表 2 得出: FeS 作为催化剂时无论是使用 H₂ 作为氢源, 还是 H₂S 部分取代氢源时, 转化率均比其他 3 种催化剂要高.

2.2 硫化氢加入量对煤转化率的影响

在氢源中将 H₂S 比例由 0 逐渐提高到 100%, 考察 H₂S 比例的影响. 反应条件: 温度 420 °C, 初始压力 1.7 MPa, 反应时间 60 min, 催化剂 FeS (加入量 3%). 其中, H₂ 为 100% 时, 初始压力 3.0 MPa, 其他条件不变. 实验结果变化趋势如图 1 所示:

由图 1 可知, 硫化氢加入量在 20% ~ 50% 时, 转化率比较高, 尤其是在加入 30% 硫化氢时, 转化率达到 70.81%. 进一步说明硫化氢对液化反应有明显的催化促进作用. 与单独用氢气为氢源时的转化率 (61.10%) 相比较, 可得出: 加入适当的硫化氢可以在温和反应条件下得到较高的转化率.

2.3 单独以 H₂S 为氢源时催化剂种类对煤转化率的影响

为了进行进一步明确不同催化剂对 H₂S 加氢液

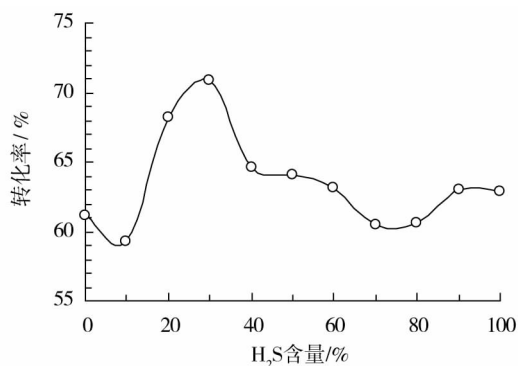


图 1 硫化氢加入量的影响

Fig. 1 Effects of hydrogen sulfide addition

化效率的影响, 安排实验如下: 单独以 H₂S 为氢源, 考察 Fe₂O₃, FeS, ZnO, ZnCl₂ 4 种催化剂^[8-10], 添加量为 3%. 反应条件: 温度 420 °C, 初始压力 1.7 MPa, 反应时间 60 min. 实验结果见表 3.

表 3 催化剂种类对液化反应的影响

Tab. 3 Influence of catalyst on the liquefaction reaction

氢源	催化剂	转化率/%
H ₂ S	Fe ₂ O ₃	56.50
H ₂ S	FeS	62.81
H ₂ S	ZnO	58.40
H ₂ S	ZnCl ₂	61.42

由表3可知,其他实验条件相同,选用 FeS 比其他3种催化剂转化率高,为62.81%。原因是 FeS 比其他3种催化剂能更好的对 H₂S 起到协同作用以促进煤液化反应加氢,而且 Fe_{1-x}S 对 H₂S 的分解有诱导作用,可以弱化 H-S 键,促使 H₂S 更容易分解。

2.4 液化残渣的元素分析

H₂S 做为氢源时会不会造成油品中 S 含量的显著提升给后续油品精制带来麻烦也是我们要关心的问题,为此分别对残渣进行元素分析^[12]和油品的全硫测定。其中,1,3 为氢源分别为 H₂ 和 H₂S 时转化率最大的液化残渣,2 为 H₂S 占氢源 20% 的液化残渣,4 为原煤的元素分析,5,6 分别是以 H₂ 和 H₂S 为氢源时转化率最大的液化油品,以此来对比实验前后原煤和残渣元素分析的变化。

表4 液化残渣的元素分析 单位:%
Tab.4 Ultimate analysis and of residues

残渣	C	H	O	N	S
1	73.21	3.44	20.43	0.09	2.830
2	57.09	3.12	36.64	0.20	2.950
3	57.51	2.91	35.47	0.32	3.790
4	74.88	4.86	14.23	1.31	0.220
5	—	—	—	—	0.005
6	—	—	—	—	0.052

表4分析得出:残渣与原煤相比,残渣的 C, H 含量下降。说明原煤中的富氢结构有利于液化的进行。其中组别 2, 3 的 C, H 含量下降的最多,说明 H₂S 对反应的促进作用明显,液化效果好。残渣中 N 明显下降,可能是煤中的 N 在加氢反应过程中以 NH₃ 的形式大部分脱出。液化残渣中的 S 含量明显增加,组别 1 可能是催化剂 FeS 中的 S 进入了残渣中,组别 2 比 1 的 S 含量有所增加,应该是 H₂S 中的 S 有部分吸附在残渣内,而组别 3 硫含量最高,因为 3 的反应气氛是全 H₂S。此外,通过对比组别 5, 6 可知,虽然氢源为 H₂S 时所得油品中的硫比氢源为 H₂ 时多,但比国家规定的标准油品的含硫量要少,工业上可以通过后续的加氢精制工序改善油品质量。

2.5 液化重质油的 GC/MS 分析

液化重质油即液化反应的液固产物转移到布氏漏斗中进行减压抽滤所得的过滤液。图 2 为氢气为气氛时转化率最大的重质油 GC/MS 谱图;图 3 为气氛组成中加入硫化氢转化率最大的重质油 GC/MS 谱图。

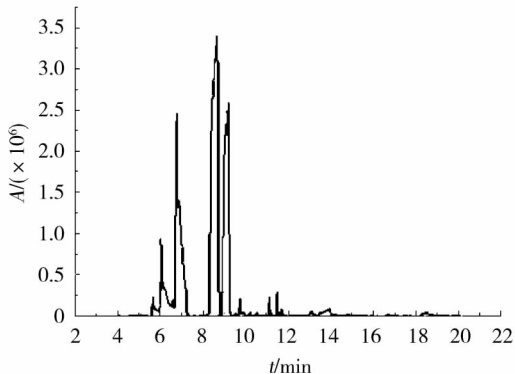


图2 重质油 a 的 GC/MS 谱图

Fig.2 GC/MS spectrum of heavy oil a

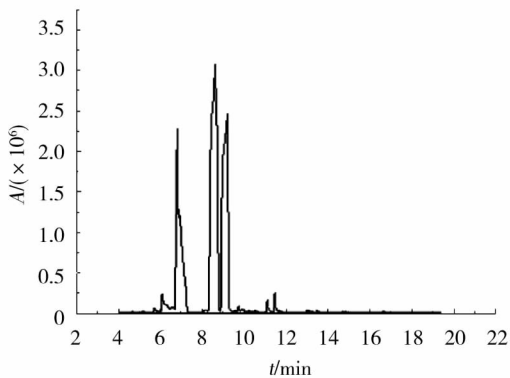


图3 重质油 b 的 GC/MS 谱图

Fig.3 GC/MS spectrum of heavy oil b

由图 2 分析可知:在氢气气氛下液化时转化率最大的重质油所含物质种类较多,多为芳香烃、萘及萘的取代物。图 3 表示气氛组成中加入硫化氢转化率最大的重质油,所含物质中多为苯及苯的取代物,另外还含有四氢萘、萘及其取代物。

3 结论

1) 进行煤液化反应时,在氢气中加入 20% 的硫化氢,以使得煤液化转化率提高 2% ~ 5% 左右。由此可见,硫化氢对煤液化反应起到了促进作用。

2) 实验条件相同时,选 FeS 作催化剂比其他 3 种催化剂转化率高,转化率为 62.81%。

3) 硫化氢加入量在 20% ~ 50% 时,转化率比较高,尤其是在加入 30% 硫化氢时,转化率达到最高 (70.81%)。

4) 对液化产物中的液体进行 GC/MS 分析,煤液化所得液化油中鉴定出的化合物主要是各芳香族的化合物如苯、萘、茚满以及它们的取代物。液化残渣硫含量明显增加。而液化油品内硫含量增加不明显,说明 H₂S 中的硫部分残留在残渣内,大部分

以气体形式放出.

参考文献:

- [1] 杜海胜,安亮,韩来喜,等.影响神华煤直接液化性能的因素及分析[J].煤炭转化,2012,35(3):33-37,54.
Du H S, An L, Han L X, et al. Analysis of the factors in affecting the performance of shenhua direct coal liquefaction [J]. Coal Conversion, 2012, 35 (3) : 33 - 37, 54.
- [2] 倪中海,刘毅,周长春,等.煤液化基础研究进展[J].煤炭转化,2002,25(2):17-22.
Ni Z H, Liu Y, Zhou C H, et al. Advances in the basic study of coal liquefaction [J]. Coal Conversion, 2002, 25 (2) : 17 - 22.
- [3] 艾军.工艺因素对神东煤直接液化性能的影响[J].煤炭转化,2011,34(2):51-54.
Ai J. Effect of technology on the direct liquefaction performance of shendong coal [J] Coal Conversion, 2011, 34 (2) : 51 - 54.
- [4] 舒歌平.煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社,2003.
Shu G P. Coal liquefaction technology [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2003.
- [5] 刘俊宝.石油替代分析-煤液化[J].石油科技论坛,2007(3):24-26.
Liu J B. Analysis of replace oil - coal liquefaction [J]. Oil Forum, 2007 (3) : 24 - 26.
- [6] 谢克昌.煤炭直接液化[M].北京:化学工业出版社,2010.
Xie K C. The direct coal liquefaction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [7] 高晋生, Oelert H H. 硫化氢在煤加氢液化中的作用[J].燃料化学学报,1983,12(1):41-47.
Gao J S, Oelert H H. Effects of hydrogen sulfide on coal liquefaction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1983, 12 (1) : 41 - 47.
- [8] Wang Z C, Shui H F, Zhang D X, et al. A comparison of FeS, FeS + S and solid superacid catalytic properties for coal hydro - liquefaction [J]. Fuel, 2007 (86) : 835 - 842.
- [9] Wang L, Chen P. Mechanism study of iron - based catalysts in co - liquefaction of coal with waste plastics [J]. Fuel, 2002 (81) : 811 - 815.
- [10] 时亚民.不同催化剂对煤加氢液化产率对比研究[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2011,26(3):100-105.
Shi Y M. Comparison on yield of liquid component in coal hydro - liquefaction under different catalysts [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2011, 26 (3) : 100 - 105.
- [11] 贾延,王广育. GB/T 476-2001.煤的元素分析方法[S].北京:中国标准出版社,2004.
Jia T, Wang G Y. GB/T 476 - 2001. Ultimate analysis of coal [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.

Experimental research of coal liquefaction behavior with H₂S as the hydrogen source

LI Jian - wei , ZHOU Hong - yu , BAI Qiu - qiu , LIU Kang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The liquefaction possibility of Shenfu coal with H₂S as the hydrogen source was studied in a high pressure batch autoclave. The factors, were investigated, that influenced on the conversion of coal liquefaction, included the proportion of H₂S in hydrogen source and kind of catalysts, then both the distribution of S, in the liquefaction oil and residual, and the composition of the oil, were analyzed. Results showed that the liquefaction condition is getting mild and the conversion increased in various degrees when H₂S as the whole or part of hydrogen source, and when the proportion of H₂S in hydrogen source is in the range of 20% ~ 50%, the conversion is increased from 62% to about 70%; Besides, FeS showed a higher catalytic activity than the other metallic oxide with the hydrogen source of H₂S.

Key words: coal; direct liquefaction; H₂S; catalyst