

利用合成气的煤炭直接液化研究*

鹿跃丽

(郑州工学院机械系 450002)

摘 要: 本文通过利用合成气和水代替氢气,对煤的模型化合物的加氢裂解和加氢脱硫反应进行了研究。结果表明:在石油系溶剂中,在 $NiMo/Al_2O_3$ 催化下,用合成气可以在明显降低氢气消耗的同时,得到较好的效果。

关键词: 煤炭液化 合成气 模型化合物 加氢裂解 加氢脱硫

中图分类号: TQ53

1 引言

煤炭直接液化是在一定条件下,将煤炭转化为液体燃料和化工原料的一种工艺技术。它既可以高效、洁净地利用煤炭,又可以生产出石油的代替产品,缓和石油产品的供需矛盾,对于煤炭资源丰富而石油储量不足的我国来说,无疑是一项重要的先进技术。

多年来,许多发达国家都非常重视煤炭液化技术的研究,开发出各种液化工艺,并逐步加以改善。目前,煤油共处理工艺是最先进的煤炭液化工艺技术之一。它是煤炭催化液化和石油渣油加氢裂解两种工艺技术的结合和发展。由此工艺获得的液化油收率与上述两工艺分别进行的液化油收率相比,具有按乘积增加的效果^[1]。但是,由于煤炭是以多核芳香环为主体结构的高分子混合体,其 H/C 原子比与石油相比要小得多,另外还存在一些用物理方法难以去除的含硫、含氮的杂环化合物。为了得到类似石油的富氢、洁净的液体燃料,必须进行深度加氢处理。因此,在液化过程中消耗大量昂贵的氢是不可避免的。这导致了液化成本居高难下,成为影响液化技术经济性的主要原因之一。如果在液化过程中,用廉价的合成气和水代替氢气,可以利用水煤气变换所生成的氢气,而且可以省去氢气精制过程,简化液化工艺,对于提高液化技术经济性是一条可行途径。^[2]

本文通过利用合成气和水代替氢气,在石油系溶剂中,在若干种催化剂的催化作用下,对煤的模型化合物蒽和苯并噻吩的加氢裂解和加氢脱硫反应进行了研究,考察了各种催化剂的催化性能和各种溶剂的作用以及利用合成气时对氢耗的抑制效果。

2 实验部分

1 实验样品

煤的模型化合物:

50wt%蒽和 50wt%苯并噻吩的混合物

* 收稿日期: 1996-01-08

溶剂: 烷烃类: 癸烷(D) 十二烷(DO)

脂环烃类: 乙基环己烷(E)

氢化芳烃类: 十氢化萘(DL) 四氢化萘(T)

2. 催化剂: 合成硫化铁 FeS_x

担持硫酸根氧化铁 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$

镍钼催化剂 $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 预硫化后使用(用合成气时, 为了促进水煤气变换, 在以上催化剂中添加 10wt% 的 K_2CO_3 作为助催化剂。)

3 反应装置:

容积为 25ml 的振动式微型高压反应器。

4. 反应条件:

气体: H_2 或 H_2 / CO 摩尔比为 1 的合成气(用合成气时的添加水量为反应物质 10wt%)

气体初压: 6.86MPa

反应温度: 400℃

反应时间: 45min

5 分析和计算

生成气体和生成物质分别用气相色谱仪进行定性和定量分析。

模型化合物的转化率 = $\frac{\text{反应前的重量}(g) - \text{反应后的重量}(g)}{\text{反应前的重量}(g)} \times 100\%$

氢耗 = $\frac{\text{反应前}\text{H}_2\text{的摩尔数}(\text{mol}) - \text{反应后}\text{H}_2\text{的摩尔数}(\text{mol})}{\text{反应前模型化合物的重量}(g)} \times 2(g/\text{mol}) \times 100\%$

CO 转换率 = $\frac{\text{反应后}\text{CO}_2\text{的摩尔数}(\text{mol})}{\text{反应前}\text{CO}\text{的摩尔数}(\text{mol})} \times 100\%$

3 结果和讨论

1. 不同催化剂的催化作用

煤炭液化用催化剂应具备以下功能。第一, 为了切断煤中的 C-C、C-O、C-S 等键, 使煤低分子化, 必须具备一定的酸性。第二, 为了稳定生成的自由基, 要具备加氢功能。第三, 由于煤中的硫和灰分含量多, 还应不易出现硫中毒和因灰分而失活⁽³⁾。

本研究采用了廉价的 FeS_x 、强酸性的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和具有高活性元素的 $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 三种有代表性的催化剂。在氢气或合成气加压下, 在 D/E/T 混合溶剂中, 进行了蒽的加氢裂解和苯并噻吩的加氢脱硫实验, 其结果在表 1 中表示。

使用氢气时, 蒽的转化率分别为 81.76%、68.4%、93.5%, 苯并噻吩的转化率分别为 26.0%、80.8%、96.1%。在 FeS_x 催化作用下, 与加氢脱硫相比, 加氢裂解反应容易进行。 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的加氢裂解催化活性不太高, 加氢脱硫活性比 FeS_x 要高得多。说明催化剂酸性的增加有利于促进 C-S 结合开裂。用 $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化时, 蒽及苯并噻吩的转化率都很高。在用氢气的实验中, 氢气消耗为 4.2% 以上。

使用合成气时, 蒽的转化率分别为 70.9%、50.2%、92.1%, 苯并噻吩的转化率分别为 11.7%、48.3%、90.5%, 与用氢气时相比都有所降低。氢压不足不能提供足够的氢是一个主要原因。另外, 使用合成气时要添加一定量的水, 水会覆盖催化剂表面而引起催

化剂活性降低。三种催化剂中, $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的活性降低最明显, 而 $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性降低程度很小。在反应进行的同时, 水煤气变换也在进行, 作为其衡量指标的 CO 转换率分别为 12%、17%、28%, 用 $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 时的转换率最高。由此可知, 在用合成气的煤炭液化中, $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 具有良好的催化活性。用合成气时的氢耗为 0.3% 以下, 与用氢气时相比明显降低, 这是由于水煤气变换所生成的氢参与了反应, 从而降低了氢耗。

表 1 各种催化剂的效果

气体 溶剂 a 催化剂	氢气			合成气		
	D / E / T			D / E / T		
	FeSx	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$	FeSx ^b	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^b	$\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ^b
蒽的转化率(%)	81.7	68.4	93.5	70.9	50.2	92.1
苯并噻吩的转化率(%)	26.0	80.8	96.1	11.7	48.3	90.5
氢耗(%)	4.2	4.9	5.7	0.3	-0.2	0.1
CO 转换率(%)	-	-	-	12.1	17.3	28.0
T 的转化率(%)	16.8	15.5	28.5	7.0	5.6	13.3

a: 各溶剂重量相等
b: 添加 10wt% 的 K_2CO_3

2. 各种溶剂的效果

考虑到煤油共处理是最先进的液化工艺, 本研究使用了存在于石油中的烷烃、脂环烃类化合物作溶剂, 并添加氢化芳烃作为供氢溶剂, 在 $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化下, 进行了加氢裂解和加氢脱硫实验, 实验结果见表 2。

表 2 各种溶剂的效果

气体 催化剂 溶剂 a	氢气				合成气	
	$\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$				$\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ^a	
	D / E /	DO / DL	DO / DL / T	D / E / T	DO / DL	DO / DL / T
蒽的转化率(%)	93.5	89.4	97.2	92.1	89.0	96.1
苯并噻吩的转化率(%)	96.1	99.1	100	90.5	91.2	93.8
氢耗(%)	5.7	5.8	6.1	0.1	-0.1	0.2
CO 转换率(%)	-	-	-	28.0	35.5	37.1
T 的转化率(%)	28.5	-	20.7	13.3	-	12.2
反应后 DL 的 trans / cis 比	-	4.6	4.8	-	2.4	2.8

a: 各溶剂重量相等
b: 添加 10wt% rK_2CO_3

用氢气时, 在 D / E / T, D / DL 和 DO / DL / T 混合溶剂中, 蒽的转化率分别为 93.5%、89.4%、97.2%, 苯并噻吩的转化率为 96.1%、99.1%、100%。用合成气时, 在三种混合溶剂中, 蒽的转化率与用氢气时相比几乎保持不变, 而苯并噻吩的转化率都有所下降, 说明加氢裂解受氢压影响不大, 而加氢脱硫受到氢压降低的影响。溶剂 T 是

强供氢溶剂, 而 DL 是弱供氢溶剂^[4], 在 DO/ DL 中加添加 T 之后, 蒽的转化率有所提高, 说明加氢裂解受到溶剂供氢能力的影响。在有 T 的混合溶剂中, 反应后 T 脱氢转化为蒽, 用氢气时, T 的转化率较高。在有 DL 的混合溶剂中, 反应前 DL 的 $trans/cis$ 比为 1.6, 反应后增加到 2.4 以上, 这是由于在反应中, DL 脱氢后转化为 T , T 被加氢后又转化为 DL , 此时, 顺式结构的 DL 优先生成, 这个过程反复进行, 使得反应后 $trans/cis$ 比增加。 DL 就是通过这样的氢移动向反应物质提供氢的。用氢气时, $trans/cis$ 比的增加较显著。

4 结论

1. 在用合成气代替氢气进行加氢裂解和加氢脱硫的反应中, 与铁系催化剂相比, $NiMo/Al_2O_3$ 具有良好的催化活性。
2. $NiMo/Al_2O_3$ 催化下, 用合成气代替氢气, 可以在明显降低氢耗的同时, 得到与用氢气时相近的加氢裂解和加氢脱硫效果。
3. 在石油系溶剂和供氢溶剂的混合溶剂中, 在 $NiMo/Al_2O_3$ 的催化下, 用合成气时, 氢压的降低对加氢裂解几乎没有影响, 但影响加氢脱硫活性。
4. 用合成气时, 氢压的降低影响供氢溶剂的供氢效果。

参 考 文 献

- 1 马治邦, 戴和武. 煤化工, 73, 13 (1995)
- 2 B.F.Batchelder, Yuan.C.Fu, Ind-Eng.Chem.Process Des.Dev., Vol.18, No.4, 595(1979)
- 3 田部浩三, 服部英. 石油学会志(日), 29.(4), 280(1986)
- 4 小方英辅他. 燃料学会志(日), 62, 131(1983)

Studies on Coal Direct Liquefaction by Using Syngas

Lu Yaoli

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The hydrogenolysis and hydrodesulfurization of model compounds of coal are examined in this paper by using syngas and steam in place of hydrogen. It is observed that the using of syngas in the petroleum solvents in the presence of $NiMo/Al_2O_3$ catalyst can decrease hydrogen consumption substantially, and obtain the better results.

Keywords: coal Direct Liquefaction Syngas Model Compound Hydrogenolysis Hydrodesulfurization