

煤直接液化油催化加氢脱硫脱氮的研究

李伟林, 朱晓苏, 钟金龙, 李军芳

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘要: S、N 的脱除是煤直接液化油加工的重要方面,为了更好的对煤液化油进行加工利用,系统分析了目前煤液化油加氢脱硫脱氮的研究。主要从油品组分、实验室反应条件和工艺以及动力学 4 个方面进行了介绍。结果发现:石油行业中关于含硫氮化合物的分析手段(如 GC-AED、GC-PFPD)可以进一步与煤液化油的脱硫脱氮实验研究结合起来,这有利于液化油中 S、N 的脱除;目前关于液化油加氢工艺条件的研究数据公开不多,反应动力学方面的研究缺乏充足的数据支持,由于催化剂对工艺的影响研究较少,但催化剂技术已有了很大发展,可以考虑将新型催化剂引入反应中。

关键词: 煤直接液化油; 催化剂; 加氢; 脱硫; 脱氮; 动力学

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)01-0053-05

Study on catalytic HDS and HDN of coal direct liquefaction oil

LI Wei-lin, ZHU Xiao-su, ZHONG Jin-long, LI Jun-fang

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Beijing 100013, China)

Abstract: HDS(desulfuration) and HDN(denitrification) are the most important process of coal direct liquification oil treatment. In order to better process and utilize the coal direct liquification oil, introduce the former relevant studies from the aspects of oil quality analysis, reaction conditions and technological process in laboratory, dynamics. The analysis show that the analysis methods of sulphur and nitrogen(such as GC-AED, GC-PFPD) applied to oil industry can be further combined with experimental study, which is more favorable for HDS and HDN. The research about catalytic HDS and HDN of coal direct liquefaction oil are so inadequate that the reaction dynamics lacks adequate data. The catalyst technology has made great progress, but its application in HDS and HDN is less. So further study on this field with the new catalysts would has broad prospect.

Key words: coal direct liquefaction oil; catalyst; hydrogenation; HDS; HDN; dynamics

随着石油资源的日渐减少,其开采成本逐渐提高,石油价格总体呈上升态势。因此,替代液体燃料及其加工技术受到了越来越多的关注,煤及煤直接液化技术便是其中之一。

煤直接液化生产油品主要有 2 条路线:一条是燃料油路线,另一条是燃料油和化工产品相结合的路线。第 1 条路线需要通过加氢精制脱硫脱氮,加氢裂化获得符合规格的燃料油。第 2 条路线获得化学品如 BTX(苯-甲苯-二甲苯的混合物)的过程中,需要催化重整。由于催化重整催化剂对 S、N 特别敏感,非常容易中毒失活,因此需要先对油品进行

加氢精制脱硫脱氮。因此煤液化油加工过程中加氢脱硫脱氮流程不可避免且十分重要。

目前对液化油品加工的研究主要还是借鉴石油油品加工的催化剂和工艺方法。针对不同煤种液化油的加氢条件实验,前人已经做了很多工作,并有简单的动力学研究。也有人专门合成了煤直接液化油提质加工的催化剂,并进行了研究。本文将对目前液化油加工方面的研究进行介绍和总结。因为大多数研究都集中在 20 世纪 80 年代左右,并且系统性都不强,相互之间可借鉴性不强,本文的目的主要是通过系统地介绍比较具有代表性的研究,从中归纳

收稿日期:2011-10-09 责任编辑:宫在芹

基金项目:国家国际科技合作项目(2010DFB63090);煤炭科学研究总院重点技术创新基金(2009ZD02)

作者简介:李伟林(1985—),男,山东潍坊人,在读研究生,主要从事煤炭直接液化方向的研究工作。

总结出可行性的经验,以便为今后的研究提供参考。

1 液化油中硫氮化合物的鉴定研究

煤直接液化油来自煤,由于形成过程的不同,煤和油的结构差别很大,这也使得煤直接液化油和石油的结构组成有很大差别,特别是H含量低,杂原子含量高,S、N含量差别大。总体而言,煤直接液化油中S含量远低于石油,N含量远高于石油。这些差别直接导致了2种油品加工性质的不同。

石油行业中已经有多种方法测定油品中类型硫氮化合物的分布。其中主要是气相色谱仪与各种硫选择性检测器的结合,这是分析形态硫的有效方法。这些检测器有火焰光度检测器(FPD),原子发射检测器(AED),硫化学发光检测器(SCD),脉冲火焰光度检测器(PFPD),电化学硫检测器和荧光定硫色谱检测器等。关于煤液化油中类型硫氮化合物分布特征的研究只有日本的S D Sumbogo Murti等,主要是应用GC-AED(气相色谱-原子发射光谱)对液化油及其加氢产物中硫氮化合物进行类型分布的分析,对其定量分析的研究目前还没有。相比以前基于S、N总含量的研究,通过将S、N的分析深入到分子水平,实现了对油品加氢精制更深入的研究,能够得到更多反应活性和反应机理的信息。

S D Sumbogo Murti等^[1]将Tanito Harum煤液化油瓦斯油组分分离成芳香组分和非芳香组分,碱性组分和非碱性组分。采用GC-AED方法对分离得到的组分进行了鉴定,并粗略得到了各个化合物的相对含量及煤直接液化油瓦斯油中S的分布特征。由鉴定结果可知:S主要以噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类形态存在,类型较少;N主要以胺类、吡啶类、喹啉类、吡咯类和咪唑类等形态存在,形态分布比较复杂,含氮化合物全部分布在芳香组分中,非芳香组分中没有分布。另外在煤的结构中很难找到苯胺,因此认为它是煤高温高压下加氢液化的中间产物。

另外S D Sumbogo Murti等^[2]还对South Banko煤液化油低于300℃的馏分进行了杂原子的分析。仍然是采用GC-AED方法,得到的主要结论与文献[1]相同。需要说明的是比较难以脱除的含硫化物,如二苯并噻吩,并没有在液化油中检测到。这些研究证明了GC-AED是一种很好的液化油品中硫氮化合物类型的鉴定方法。

谷小会等^[3]研究了液化油中含氮化合物的质

谱分析。通过分析基本可以确定组分中化合物的种类和可能的数量,是目前常用且有效的分析手段之一。需要注意的是由于质谱的分辨率限制,在质谱分析之前,含氮化合物需要富集,会造成分析误差。

2 催化剂的选择

煤直接液化油品加工使用的催化剂主要有镍、钼、钨、钴的氧化物或硫化物以及其氮化物。Ajoy Rajee等^[4]研究了硫化钼、氮化钼催化剂上液化石脑油加氢的情况。液化油采用煤两段加氢制得,初馏点-23℃,终馏点280℃。结果发现:对于加氢脱硫(HDS),在所有实验温度下,硫化态催化剂效率都比氮化态高。对于加氢脱氮(HDN),硫化态催化剂效率只有在高温下才比氮化态高。低温下,氮化态催化剂对于HDN表现出更高的催化活性。这个结论与石油行业的实验结论不相符,需要进一步的实验检验。

煤直接液化使用的载体包括Al₂O₃载体、分子筛载体、活性炭载体和膨润土载体。但是不同载体作用的横向比较实验较少。雷智平等^[5]利用实验室高压釜制备煤液化油,分别采用NiMo/Al₂O₃、NiMo/MCM-48和NiMo/Betonite催化剂进行了加氢实验,其中MCM-48载体为实验室制备。加氢实验在自制50 mL高压釜中进行。每次装入反应器内1.0 g液化油中油和0.1 g催化剂。得到脱氮活性关系为NiMo/Al₂O₃ > NiMo/MCM-48 > NiMo/Betonite,而脱硫活性关系为NiMo/Al₂O₃ = NiMo/MCM-48 < NiMo/Betonite,这表明催化剂的载体性质对脱硫和脱氮活性有显著影响。

S D Sumbogo Murti等^[2]通过对比实验发现:载体酸性较高会提高HDN和HDS反应活性。因为较高的酸性位点会加快芳香环的加氢和C-N键的断裂。但是酸性催化剂的使用也会引起催化剂的结焦,因此需要找到一个酸性的平衡点。

神华集团对煤直接液化油的加工工艺是目前国内外唯一用于工业生产的煤直接液化生成油加工方案。其中油品加工采用的是RCHU(煤直接液化加氢改质技术)及专用催化剂,这是神华集团委托北京石油化工科学研究院专门研制的针对神华煤制油的油品提质加工工艺。工艺于2008年12月在神华集团建设的世界首套大型化煤直接液化示范工程中成功进行了试运行,达到预期效果。工艺路线是采用全馏分加氢,馏分切割,最终生产石脑油和柴油。

其中液化油的加氢稳定实验采用的是 RGC - 10A , RGC - 10B 和 RTC - 1 催化剂;精制段催化剂采用的是 RCC - 1 ,RGC - 1 和 RNC - 1 催化剂。其中 RGC 催化剂的主要组分是 NiO - MoO₃ ,RNC 催化剂的主要组分是 WO₃ - NiO - MoO₃ [6]。研究发现,主要的催化剂都是石油行业的催化剂,专门针对煤直接液化油品提质加工的催化剂研究较少。

3 条件实验研究

目前关于煤直接液化油提质加工的研究主要集中在实验室。研究涉及杂原子化合物的反应性及反应机理、催化剂结焦的研究、反应条件和工艺的研究等方面。

3.1 杂原子化合物反应性及反应机理

在结合 GC - AED 对杂原子化合物类型分析的基础上 S D Sumbogo Murti 等 [1-2] 通过实验得到了煤直接液化油中不同杂原子化合物的反应性。研究表明:含硫化合物反应活性较强,没有较难脱除的组分,较低温度下就可以实现较大的脱除。其中烷基噻吩表现的反应活性最低。N 的脱除与 S 的脱除明显不一致,含氮化合物脱除不完全,其脱除明显难于 S 的脱除。加氢后剩余含量最多的含氮化合物是苯胺类化合物。根据已有的研究推测苯胺类化合物可能是反应性较差的含氮化合物的加氢中间产物。在关于 Tanito Harum 煤液化油瓦斯油的加氢实验中,加氢后的油品通过 GC - AED 分析得到图谱,液化油 N 的形态分布较复杂,S 的分布简单,两者加氢前后主要峰基本没有变化。只是含氮化合物出现了 2 种新的峰,它们是原来油品中不存在的物质,并且峰高度较高。通过原子分析估计分子式分别为 C₁₁H₁₉N 和 C₁₄H₂₃N。通过核磁分析、红外分析和气质联用分析得到了其分子结构,其中 N 原子都是分布在 3 个环结构的中心,N 周边环上的加氢对 C-N 键的帮助不大,使得氮脱除困难。

分析认为 HDS 反应中,由于主要硫化物的反应活性很高,因此芳香结构的主体空间位阻效应表现并不明显。相比之下,C-N 键的断裂要难的多。另外,N 原子一般不存在基本的芳香环中,而是存在于和苯环相近的稳定结构中。这些含氮杂原子环更难加氢饱和和断键,这也就解释了为什么 N 比较难脱除。因此含氮化合物的加氢脱除需要芳环完全加氢,其反应活性低很多。

因此可以推测煤直接液化油中主要的情性含氮

化合物是含复杂环状结构的物质。它们情性的主要原因是空间位阻效应,需要结合更深入的分析方法去验证。

3.2 催化剂积炭影响因素

煤直接液化油加氢催化剂积炭受很多因素影响,包括催化剂性质、反应温度、反应压力、反应时间、H₂S 作用等。

J E DOOLEY 等 [7] 通过将煤直接液化油按照芳香环的个数分离成几个组分后,进行加氢处理。研究发现:真正限制煤液化油加氢精制的因素是其相对于油页岩的较高的芳香性,特别是较高含量的稠环芳烃。这直接导致氢耗增加,并且使加氢反应的苛刻度增加。其中像芘这样的高稠环芳烃,加氢转化难度很大,容易使催化剂积炭。

舒歌平等 [8] 对反应温度、反应压力和反应时间对催化剂积炭量的影响进行了研究。研究表明:随着这三者的增加,积炭量都会有不同程度的增加,直接缩短催化剂的寿命。反应时间的初始值对积炭量就有较大影响,当反应时间为 1 h 时,积炭量就达到 4% 以上。积炭量随反应时间和反应压力的增加,开始会有较快的增加,之后增加较为缓慢。根据这个趋势,积炭量可能会有这 2 个因素作用下的极限值。而随温度的变化则相反,积炭量开始时随温度变化缓慢,而后增加变快。

3.3 反应条件和工艺

为了最大限度地降低煤直接液化油中杂原子的含量,降低其芳烃值,很多研究者做了煤直接液化油两段加氢或者多段加氢的研究。

I Mochida 等 [9] 和 Dennis J 等 [10] 都对煤液化油的两段加氢处理进行了研究,并做了几组不同温度、氢分压、总压和液时空速下的实验。结果表明:两段加氢更加容易且最大限度地脱除油品中的 N 和 S,同时芳烃含量大大减少。但是对不同条件下的实验研究较少。对此的合理解释为:通过实验结果分析认为:第 1 段加氢主要是对芳香环和杂原子环进行大量加氢,低温有利于加氢,并且在四环加氢溶剂的帮助下,有效抑制了催化剂的大量结焦,保持了催化剂的活性。二段加氢反应器中,加氢之后的芳香环和杂原子环很容易加氢断键。原因是如果只有一段加氢,芳香环或极性组分比石蜡组分更容易吸附在催化剂的酸性活性位上,阻碍了加氢中间产物的进一步加氢断键。增加二段加氢之后,给石蜡组分的加氢提供了更多的机会,使 S 的脱除效率提高 [11]。

因此可以设想三段和更多段的加氢会对杂原子的脱除更有帮助,合理的布置可能会增加煤直接液化油加氢处理的合理性。

煤炭科学研究总院在煤直接液化油的多段加氢处理上进行了较多的实验研究,多采用加氢精制和加氢裂化相结合的工艺,并做了很多条件实验。其中液化油都来自煤炭科学研究总院实验室小型煤直接液化装置,因此油品具有很好的代表性。余定基、马筱良、马治邦等^[11-15]都做了很多的研究。研究表明:对于煤直接液化中油馏分的加氢精制,采用 Mo-Ni 催化剂,最合适的反应条件为温度 390 °C,压力 15 MPa, H₂ 流速 56.25 h⁻¹,气液体积比 1500:1,液时空速差别较大。

神华集团的煤直接液化项目加工工艺采用全馏分加氢,馏分切割,最终生产不同组成方案的产品。根据这个工艺的技术指标,吴秀章等^[6]对神华上湾煤直接液化油品进行了加氢稳定和加氢改质的实验研究。加氢稳定实验在 250 mL 双管中型加氢实验装置上进行,实验时投用 2 个反应器,分别用作保护反应器和主反应器, H₂ 一次通过。加氢稳定实验条件是 320 °C,氢分压 10.0 MPa,体积空速 2.50 h⁻¹,氢油体积比 500:1。加氢改质的实验条件是 365 °C,氢分压 12.5 MPa,体积空速 0.8 h⁻¹,氢油体积比 800:1。加氢稳定实验表明小于 350 °C 的液化油的硫质量浓度由 650 × 10⁻⁶ mg/L 降到 18 × 10⁻⁶ mg/L, N 质量浓度由 2246 × 10⁻⁶ mg/L 降到 648 × 10⁻⁶ mg/L。煤直接液化轻油加氢稳定后的产物再通过加氢改质后, S、N 质量浓度都减少到小于 10⁻⁶ mg/L 的水平。

对于煤直接液化油的提质加工工艺研究工作,除日本和中国神华外,目前大部分停留在实验室研究阶段。日本和煤炭科学研究总院的煤直接液化油加氢提质工艺均采用 4 段操作流程,温度 300 ~ 340 °C,压力 5 ~ 12 MPa,液时空速 0.4 ~ 1.0 h⁻¹^[16]。

4 动力学方面的研究

利用条件实验得到的数据,研究者做了煤直接液化油加氢脱硫脱氮的动力学研究。但是大都停留在一级拟一级或者二级反应的拟合上,大都采用几个数据点,有的甚至只有 2 个点就确定一条直线,其实并不能说明就是直线关系,理论说服力不强。本征动力学实验研究较少,因此这方面的动力学研究还是不够深入。

Ajoy Rajee 等^[4]研究了硫化钼、氯化钼催化剂上液化石脑油加氢的比较。研究发现:石脑油的 HDN 和 HDS 都可以分成活性部分和弱活性部分,两者都符合一级反应动力学。研究计算出了反应活化能和反应速率常数,但实验点太少。

William S 等^[17]对煤液化油加氢脱硫进行了本征动力学的研究。加氢反应在一个有内搅拌的连续返混的实验室高压反应器内进行,内部完全混合均匀,没有浓度梯度。催化剂采用 Co-Mo 催化剂,颗粒直径约为 0.4166 ~ 0.7010 mm。通过实验验证选择少量的不影响反应速率的小颗粒催化剂。为了消除传质的影响,单独研究加氢反应的特性。加氢反应压力为 3.4 ~ 12.2 MPa,温度 540 ~ 695 °C,催化剂 2 g。研究中还设计了验证催化剂效率改变的实验,以保证催化剂的高活性。通过计算,得到了实验条件下,液化油加氢脱硫反应的一级反应速率常数表达式和本征动力学反应速率表达式及其活化能 (31.7 kJ/(g·mol)),与之前这方面的研究进行比较,发现结论基本相同。即在 3.4 ~ 10.3 MPa 压力范围内,煤直接液化油的加氢脱硫反应对氢分压基本上是一级反应^[16]。当氢分压高于 10.3 MPa 时,实验条件未涉及,据 Crynes 和 Qader 等在煤焦油加氢的研究中,发现当氢分压高于 10.3 MPa 时,其对加氢速率的影响相对增大。

余定基等^[13]采用镍钼催化剂和固定床反应器,对煤液化中油进行了加氢反应的研究。催化剂装填量为 20 mL,温度范围为 310 ~ 390 °C,压力 10.0 MPa,体积空速 1.0 h⁻¹,气液体积比 1000:1。假设按照一级反应对加氢脱氮反应,以 $\ln \ln(1/1-x)$ 对 $1/T$ 作图,发现后者有非常好的线性关系。在其之后对煤液化轻油馏份的研究中^[18],采用固定床加氢反应器,使用了 3 种商用催化剂,3665、3701 催化剂和钼-镍-磷催化剂,主要组成是钼、镍、磷和氧化铁或者是铂、氟化氢、铁、氯和氧化铝。对脱氮按照二级反应速率方程进行作图拟合,发现有很好的线性关系,但数据点太少,作图时只有 4 个数据点,可信度低。

5 结 语

(1) 目前许多研究采用的是高压釜制液化油。因为液化油的性质指标和实际工业液化油的性质是有差别的,因此很多研究结果代表性不是十分充分。可以采用实际工艺的煤直接液化油进行对应的补充

实验。

(2) 由于煤液化油、催化剂种类,反应器设计及加氢条件的差异性,使得研究结果不能直接比较。因为不同煤直接液化油的 S、N 杂原子化合物的种类是可以归类的,种类上的差别并不大,在同样的加氢条件下的反应特性是不变的。因此结合目前较好的硫氮化合物类型的分析方法,更加深入地分析煤液化油品每种杂原子化合物在加氢条件下的独特反应性可以解决实验结果无法比较的问题。

(3) 目前的研究多集中在 20 世纪七八十年代,由于催化剂技术迅速发展,实验所用催化剂的结构和效果必然与现今工业催化剂有很大差距。所以新催化剂应用于煤直接液化油的研究很迫切。对催化剂载体酸性和加氢阻碍剂在加氢过程中的作用也有待于进行进一步的实验研究。

(4) 采用两段反应后,杂原子脱除效率明显提高,原因是 H_2 将 H_2S 和 NH_3 置换出来,使其对反应的阻碍作用被消除之后,纯氢的加氢脱氮效率有很大提高。液化油加氢过程中硫化氢的作用机理,还有待于进一步研究。

(5) 目前的动力学多为简单的一级或二级拟合研究,关于本征动力学研究太少。加上以前的动力学研究数据点较少,致使拟合的可信度较低。今后更多条件下数据的验证和本征动力学的研究是很有必要的。并且之前研究都是针对某一馏分段,没有煤直接液化油全馏程的研究,今后对每一个馏分段做一套完整动力学数据将会加深这方面的认识。

参考文献:

- [1] S D Sumbogo Murtia, Kinya Sakanishib, Osamu Okumac, et al. Detailed characterization of heteroatom-containing molecules in light distillates derived from Tanito Harum coal and its hydrotreated oil [J]. *Fuel*, 2002, 81(17): 2241 - 2248.
- [2] S D Sumbogo Murti, KH Choi, K Sakanishi, et al. Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts [J]. *Fuel*, 2005, 84(2-3): 135 - 142.
- [3] 谷小会, 黄澎, 李文博, 等. 液化油中含氮化合物的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2011, 17(4): 38 - 40.
- [4] Ajoy Raje, Shuh-Jeng Liaw, Komandur V R, et al. Catalytic hydrotreatment of Illinois No. 6 Coal-derived naphtha: Comparison of molybdenum nitride and molybdenum sulfide for heteroatom removal [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 123(2): 229 - 250.
- [5] 雷智平, 刘沐鑫, 任世彪, 等. 胜利煤液化中油在 Ni-Mo/ Al_2O_3 、NiMo/MCM-48 和 NiMo/Bentonite 上加氢性能研究 [J]. *现代化工*, 2009, 9(29): 73 - 75.
- [6] 吴秀章, 石玉林, 马辉. 煤炭直接液化油品加氢稳定和加氢改质的试验研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2009, 5(5): 1 - 5.
- [7] J E Dooley, W C Lanning, C J Thompson. Refining of synthetic crudes [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1979: 1 - 12.
- [8] 舒歌平, 王兆熊. 煤液化油催化加氢精制的研究 [J]. *燃料化学学报*, 1988, 16(3): 279 - 283.
- [9] I Mochida, K Sakanishi, T Oishi. Two-stage catalytic upgrading of coal liquids [C]. Sydney: International Conference on Coal Science Processings [C], 1985: 63 - 66.
- [10] Dennis J O'Rear, Richard F Sullivan, Bruce E. Stangeland. Catalytic upgrading of H-coal syncrudes [C]. Washington, DC: American Chemical Society, 1981: 115 - 144.
- [11] 余定基, 薛宗佑, 马筱良, 等. 用加氢精制和裂化的方法从煤液化中油馏份制取柴油 [J]. *燃料化学学报*, 1985, 16(4): 365 - 375.
- [12] 马筱良, 薛宗佑, 余定基. 煤液化中油馏分加氢裂化制取汽油和重整原料 [J]. *燃料化学学报*, 1989, 17(2): 162 - 167.
- [13] 余定基, 史士东, 钱丽英. 反应温度对煤液化中油镍钼催化剂加氢产物组成和性质的影响 [J]. *燃料化学学报*, 1987, 15(1): 9 - 16.
- [14] 马筱良, 史士东. 煤液化中油馏分加工制取不同产品的比较 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1989, 5(4): 91 - 94.
- [15] 马治邦, 薛宗佑, 舒歌平. 煤液化中油馏分加氢精制和加氢裂解的研究 [J]. *煤化工*, 1990(1): 19 - 25.
- [16] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤直接液化技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 10.
- [17] William S. O'Brien, Juh Wah Chen, Ramkrishna V. Nayak, et al. Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a coal-derived liquid [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1986, 25(1): 221 - 229.
- [18] 余定基, 史士东, 金嘉璐, 等. 煤液化轻油馏份的两段加氢精制和重整 [J]. *燃料化学学报*, 1987, 15(2): 97 - 106.