

研究论文

硫对煤直接液化反应性影响及其迁移机制

李攀钰, 杨 赫, 李 扬, 靳立军, 胡浩权

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:为探究硫在煤直接液化反应中的作用,基于 $L_9(3^4)$ 正交试验设计,考察初压、温度、 H_2S 在 H_2S/H_2 混合气中体积分数、硫/铁 (S/Fe) 摩尔比等因素对上湾煤在铁基催化剂下直接液化的煤总转化率、油产率、油中硫质量分数、氢耗率等的影响。结果表明:温度对油产率的影响最显著,从 420~470 °C 油产率提升 19.0%; H_2S 的加入可使氢耗率略有降低,油和气的产率提高,但同时使油中硫质量分数增大;当 H_2S 从 0 提高到 1.0% 时,氢耗率降低 0.3%,油中硫质量分数从 0 提高至 0.9%;S/Fe 摩尔比在合适范围内可提升油产率,S/Fe 摩尔比为 0.8 时油产率比 S/Fe 为 1.6 时高 3.6%,比不加硫高 7.2%。煤液化过程加入的单质硫大多迁移至四氢呋喃不溶物(即液化残渣,THFI),S/Fe 摩尔比不为 0 时 THFI 中硫质量分数普遍高于 2%。在正交试验基础上,进一步研究了纯氢气氛下不同 S/Fe 摩尔比、恒定 S/Fe 摩尔比下不同 H_2S 体积分数的液化过程,从硫元素在油、沥青烯的分布,结合产物红外光谱表征、总自由基浓度测定,推测 H_2S 、单质硫的作用机制及液化反应中硫的迁移规律。发现 THFI 总自由基浓度与油产率、氢耗率存在一定程度的关联,S/Fe 摩尔比为 1.2 时油产率最高,与此相对应的 THFI 总自由基浓度存在极小值; H_2S 体积分数为 0.25% 时氢耗率明显增大,对应的 THFI、沥青烯总自由基浓度亦有明显变化。 H_2S 易作用于油与沥青烯的前驱体,并促进重质组分向轻质组分的转化,单质硫过量时也能与沥青烯前驱体作用。在煤直接液化过程中, H_2S 、单质硫的共同点是促进气相供氢,而对沥青烯官能团结构影响不明显。

关键词:煤直接液化;硫化氢;单质硫;硫迁移;正交试验

中图分类号: TQ53; TK114 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)03-0147-09

Effects of sulfur on direct coal liquefaction and sulfur migration mechanism

LI Panyu, YANG He, LI Yang, JIN Lijun, HU Haoquan

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

Abstract: Direct coal liquefaction reactivity under sulfur's effect was studied via $L_9(3^4)$ orthogonal experimental design. Pressure, temperature, H_2S volume content in H_2S/H_2 , and S/Fe mole ratio were considered as factors while total conversion, oil yield, sulfur content of oil, and hydrogen consumption ratio as the target indexes. The sulfur migration mechanism in the reaction was inferred according to the results. The following conclusions could be confirmed or inferred from this work: Temperature has a remarkable effect on oil yield. From 420 °C to 470 °C, there's an average increase of 19.0% in oil yield. H_2S plays three roles: hydrogen consumption ratio decrease, light product (including oil and gas) generation, yet more sulfur content of oil. There is a decrease of 0.3% hydrogen consumption ratio and an increase of 0.9% sulfur content of oil ranging from 0- 1% H_2S volume content. S/Fe mole ratio within the reasonable range can promote oil yield, as 0.8 S/Fe mole ratio achieves a better oil yield than both 0 (extra- 7.2%) and 1.6 (extra- 3.6%). During the processing of DCL, elemental sulfur migrates to THFI mostly, as there's an extra 2% sulfur content of THFI if only elemental sulfur is added in the reaction system. According to the results of the orthogonal experiment, the liquefaction experiments with different S/Fe molar ratios in a pure hydrogen atmosphere, and different H_2S volume content in H_2S/H_2 under a constant 0.4 S/Fe molar

收稿日期: 2023-06-27; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23062701

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101302); 中国神华煤制油化工有限公司揭榜挂帅资助项目(MZYHG-22-02)

作者简介: 李攀钰(1997—), 男, 甘肃兰州人, 硕士硕士生。E-mail: lipanyu@outlook.com

通讯作者: 胡浩权(1961—), 男, 浙江萧山人, 教授, 博士。E-mail: hhu@dlut.edu.cn

引用格式: 李攀钰, 杨赫, 李扬, 等. 硫对煤直接液化反应性影响及其迁移机制 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(3): 147-155.

LI Panyu, YANG He, LI Yang, et al. Effects of sulfur on direct coal liquefaction and sulfur migration mechanism [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(3): 147-155.



ratio were further studied. From the distribution of sulfur in oil and asphaltene, combined with the changes in functional group, and free radical concentration, the effect mechanism of H_2S and elemental sulfur and the migration rule of sulfur in coal liquefaction reaction were deduced. It was indicated that the free radical concentration of THFI is to some extent related to both oil yield and hydrogen consumption. Oil yield shows a peak value at 1.2 S/Fe atomic ratio while the free radical concentration of THFI gets its minimal value. At 0.25% H_2S content, the hydrogen consumption rises apparently while the free radical concentration of THFI reaches bottom peak. It seems to be easier for H_2S than elemental sulfur to react with the precursor of light products, and promote conversion of heavy fraction to the light products. Only in excessive amounts can elemental sulfur combine with asphaltenes slightly. The common point of H_2S and elemental sulfur is that they promote hydrogen supply in the gas phase, but have no obvious effect on the functional groups of asphaltene.

Key words: Direct coal liquefaction; hydrogen sulfide; elemental sulfur; element migration; orthogonal experiment.

0 引言

中国的能源禀赋为“富煤、贫油、少气”，煤炭在一次能源消费占比大，油气资源对外依存度高。煤炭直接液化制油技术对煤炭清洁高效利用及保障我国能源安全具有重要意义。

煤炭直接液化是指煤炭在高压、高温与临氢的条件下，经催化剂的作用，进行加氢反应，直接转化为液态产物的工艺技术^[1]。已有许多文献报道硫元素可有效改善煤液化反应性，并以单质硫与 H_2S 效果最为显著^[2-3]。SHINICHI 等^[4] 基于试验结果，认为 S/Fe 比越高， $Fe_{1-x}S$ 催化效果越佳。 H_2S 的解离能比 H_2 更低，更易被活化，提供活性自由基 H^* 或者 HS^* ，被视作可以部分取代 H_2 的富氢气氛^[5-7]。液化反应机理可基于试验结果推测，并利用同位素示踪法佐证，已报道的方法有利用氘^[8-9]、氚^[10]、 ^{35}S ^[11] 等稳定同位素或放射性同位素示踪，分析活性氢在气相氢、供氢溶剂与煤裂解自由基间的穿梭机制，同时发现 H_2S 可显著促进活性氢转移速率与供氢溶剂转化率。

在工业生产过程中，研究人员^[12] 通过现场取样，对煤直接液化过程实施全流程硫元素衡算，得到硫元素迁移规律，结合操作条件，确定额外补充硫的

时机。利用气相色谱-脉冲火焰光度法 (GC/PFPD) 与气相色谱-氮化学发光法 (GC/NCD)，对煤液化油组成进行分析表征，确定硫、氮等杂原子的赋存形态与质量分数，为油品的进一步加工或利用提供理论依据^[13]。

目前，硫元素对煤直接液化反应的积极作用得到普遍认同，但对单质硫、 H_2S 的定量分析或协同作用机制以及有效和系统的数据支持仍然欠缺。因此，本研究考察 H_2S 在 H_2S/H_2 混合气氛中体积分数、S/Fe 摩尔比等因素对煤液化反应性的影响，基于对试验结果的综合分析，并结合多种表征手段，探究最佳操作条件以及硫元素在液化产物中的迁移规律，进一步认识 H_2S 、单质硫在煤直接液化中的作用。

1 试验

1.1 煤样与催化剂

试验用的煤样和催化剂由中国神华煤制油公司上海研究院提供。煤样为内蒙古鄂尔多斯的神东上湾煤，催化剂为负载于上湾煤样的纳米级铁基催化剂（即神华 863 催化剂），二者均参考国家标准 GB 474—2008^[14] 破碎、筛分至 160 目以下，75 °C 真空干燥，塑封后真空、避光保存。上湾煤的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 上湾煤工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of Shangwan coal

工业分析/%				元素分析/%				
水分 M_{ad}	灰分 A_d	挥发分 V_{daf}	固定碳 FC_{daf}	C_d	H_d	N_d	$S_{t,d}$	O_d^*
0.60	6.08	38.36	61.64	71.91	4.95	0.99	0.36	15.71

注：*表示采用差减法。

上湾煤灰分较低，挥发分较高，H/C 原子比为 0.82，是煤直接液化的理想原料^[15]；催化剂总硫质量分数测定为 1.25%，高于煤中硫质量分数，是催化剂制备过程中额外添加单质硫以及无机离子 SO_4^{2-} 残留^[2,16] 的结果。催化剂铁含量采用德国 BRUKER AXS 公司 S8 TICER 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF)

分析，结果为 6.22%。

1.2 试剂

研究使用的化学试剂、药品以及气体主要有：作为供氢溶剂的四氢萘 (THN) (化学纯，国药集团)、用于液固产物分离的萃取溶剂正己烷、甲苯、四氢呋喃 (THF) (分析纯，津东天正试剂

厂)、单质硫、 N_2 (99.999%)、 H_2 (99.999%)、 H_2S/H_2 混合气 (1.000 603% H_2S , H_2 平衡), 均由中科院大连化学物理研究所提供。

1.3 煤液化试验与产物分离

煤直接液化反应与产物分离过程如图 1 所示。液化试验在 35 mL 管弹式反应釜中进行, 采用恒定温度的沙浴炉加热, 反应釜从室温加热至设定反应温度的时间约为 10 min, 具体操作方式参见文献 [8, 17]。每次试验的入釜煤质量 1.5 g, 供氢溶剂 THN 与煤的质量比 2 : 1, 催化剂按 Fe 为煤质量的 1% 添加, 充入反应气体前分别用 N_2 、 H_2 向反应釜内充放气 3 次以置换釜内空气, 反应时间 60 min, 为反

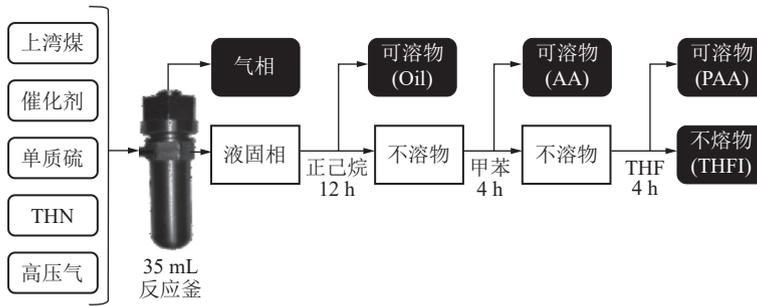


图 1 煤直接液化反应与产物分离过程

Fig. 1 Procedure of DCL reaction and product separation

1.4 产物分析与表征

产物气体的组成与含量分析参照国家标准 GB/T 29747—2013^[18], 气相色谱双通道 TCD 检测器分析 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等; FPD 检测器分析 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 COS 等; 正己烷可溶物的组成分析采用日本岛津 SHIMADZU GC-2014 气相色谱仪, 用于确定正己烷、THN、萘及其衍生物的含量, 从而获得煤液化油在液相产物中的比例, 用于校正油中硫质量分数、确定供氢溶剂转化率等; 液固产物中总硫质量分数采用湖南三德公司 SDSM-IV 型定硫仪测定; 分别采用德国 BRUKER 公司 EMX nano 型电子顺磁共振仪 (EPR) 和 ThermoFisher6700 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 分析固体样品的稳定自由基浓度和官能团。

2 试验结果与讨论

2.1 正交试验分析影响液化反应的主要因素

液化试验考察反应初压、温度、 H_2S 在 H_2S/H_2 中体积分数、S/Fe 摩尔比 4 个因素对液化过程总转化率、油产率、氢耗率、油中硫质量分数等指标的影响, 每个因素设置 3 水平, 根据已有文献报道^[9, 21] 以及现有工业生产中采用的操作条件选取各因素水

平, 见表 2。S/Fe 摩尔比中的硫是依据催化剂中 Fe 的质量分数额外添加的单质硫, 没有包含催化剂和煤中的硫, 特别地, S/Fe 摩尔比为 0 表示反应体系未额外添加单质硫, 但催化剂和煤中硫亦可能对煤液化有一定作用。

应釜放入恒温砂浴后达到设定温度至取出的时间。试验结束后反应釜经空冷、水冷至室温, 气体产物由集气袋收集, 用于气体组成分析; 液固产物用无灰脱脂棉从反应釜转移至滤纸筒, 先后经正己烷、甲苯、THF 萃取得到油 (oil)、沥青烯 (AA)、前沥青烯 (PAA) 和液化残渣 (THFI), 产率计算时将沥青烯与前沥青烯合并归为沥青质。油产率、氢耗率等指标的计算参照国家标准 GB/T 33690—2017^[1]。

采用正交试验方法考察温度、反应初压、S/Fe 摩尔比以及 H_2S 体积分数等对液化结果的影响。

平, 见表 2。S/Fe 摩尔比中的硫是依据催化剂中 Fe 的质量分数额外添加的单质硫, 没有包含催化剂和煤中的硫, 特别地, S/Fe 摩尔比为 0 表示反应体系未额外添加单质硫, 但催化剂和煤中硫亦可能对煤液化有一定作用。

表 2 正交试验因素水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素			
	A 初压(MPa)	B 温度(°C)	C H_2S 体积分数/%	D S/Fe摩尔比 (mol · mol ⁻¹)
1	6	420	0.0	0.0
2	7	445	0.5	0.8
3	8	470	1.0	1.6

依据正交试验方法, 按正交表 $L_9(3^4)$ 进行试验, 分析结果, 并通过 F-检验法对各因素进行显著性检验^[19]。试验方案与结果汇总于表 3; 因素主次、优方案、方差分析结果见表 4; 直观分析获得的因素-指标趋势如图 2 所示。

从正交试验结果分析, 可得出以下结论:

1) 随着初压的增大, 油产率增加, 但涨幅在

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验方案与结果Table 3 $L_9(3^4)$ orthogonal test scheme and results

试验号	试验方案	油产率/%	总转化率/%	总硫质量分数/%			氢耗率/%	H_2S 产率/%
				油	沥青质	THFI		
1	$A_1B_1C_1D_1$	50.92	79.10	ND	ND	1.12	0.62	0.01
2	$A_1B_2C_2D_2$	65.95	88.40	1.31	0.16	2.51	1.16	-
3	$A_1B_3C_3D_3$	73.70	88.86	1.45	0.13	1.57	0.62	-
4	$A_2B_1C_2D_3$	56.11	84.76	0.05	0.09	2.28	1.42	-
5	$A_2B_2C_3D_1$	66.35	89.57	0.78	0.10	2.35	1.24	-
6	$A_2B_3C_1D_2$	81.61	96.62	ND	ND	2.23	1.37	0.03
7	$A_3B_1C_3D_2$	63.97	86.97	0.55	0.11	2.99	1.00	-
8	$A_3B_2C_1D_3$	70.93	89.50	ND	0.01	2.76	1.69	0.44
9	$A_3B_3C_2D_1$	72.71	87.81	0.25	0.02	2.56	1.84	-
对照	$A_2B_3C_1D_3$	75.24	89.82	ND	ND	2.98	1.74	0.37

注: ND表明低于定硫仪检测限; H_2S 产率仅计算 C_1 水平, 即纯氢气氛下试验组。

表 4 各指标因素主次、优方案、方差分析

Table 4 Order of factors, optimal conditions and variance analysis (all target index)

指标(优方案)	油产率($B_3D_2A_3C_3$)			总转化率($B_3D_2A_2C_3$)			氢耗率($A_1C_3B_1D_2$)			油中硫质量分数($C_1A_3B_1D_1$)		
	因素	R	F值	显著性	R	F值	显著性	R	F值	显著性	R	F值
A	5.68	3.01	×	4.86	8.51	×	0.71	103.02	***	0.65	7.23	×
B	19.01	30.38	**	7.49	21.65	**	0.35	24.66	**	0.50	3.49	×
C	3.09	1.00	e	1.47	1.00	e	0.52	50.78	**	0.93	11.30	*
D	7.18	4.31	×	5.17	9.66	*	0.07	1.00	e	0.28	1.00	e

注: R为极差; F值为反映显著性程度的数值: F值低于 $F_{0.10}(2,2)=9$ 为显著性一般, 标记×; F值高于 $F_{0.10}(2,2)=9$ 为较显著, 标记*; F值高于 $F_{0.05}(2,2)=19$ 为显著, 标记**; F值高于 $F_{0.01}(2,2)=99$ 为极显著, 标记***。e为误差列。

7~8 MPa 区间放缓; 初压对氢耗率的影响趋势与之类似; 从图 2d 可知, 初压高于 7 MPa 时, 油中硫质量分数显著降低, 归因于 H_2S 、 H_2 解离活性基团的竞争机制, 即高压下, 由 H_2 解离的活性氢更多地与包括煤自由基、活化 THN 分子在内的反应中间物结合, H_2S 解离的 HS^* 基团结合能力相对受到抑制, 这是由于 H^* 比 HS^* 基团分子量更低, 更容易与煤自由基碎片结合, 高压条件加剧了这一作用。故从经济性、安全性考虑, 可以适度降低液化反应压力。

2) 温度对油产率、总转化率影响显著。从图 2a 和图 2b 可知, 油产率在 420~470 °C 增长幅度较大且稳定, 而总转化率在 420~445 °C 增幅较大, 445~470 °C 增长有所放缓, 这与 BAI 等^[20] 的模拟计算结果一致。从图 2c 和图 2d 可知, 温度升高增加氢气的消耗以及油中的质量分数。445 °C 下

氢耗率、油中硫质量分数均比 420 °C 下的提高明显, 但在 470 °C 均略有降低。

3) H_2S 的作用体现在对氢耗率和油中硫质量分数的影响。由图 2c 可知, 在 0~0.5% H_2S 范围氢耗率有所提升, 表明了 H_2S 对 H_2 解离的诱导作用; 在 0.5%~1.0% H_2S 范围氢耗率降低明显, 意味着高浓度 H_2S 将优先于 H_2 解离。由图 2d 与表 3 中各产物总硫质量分数的测定结果可知, 油中硫质量分数随液化气氛中 H_2S 体积分数增加而持续增加, 表明 H_2S 参与煤的液化反应, 且更多促进油的生成, 但也明显增加了油中硫质量分数。由图 2a 和图 2b, H_2S 对液化产物收率影响不显著, 这与文献报道^[6,21] 不一致, 需进一步验证。

4) S/Fe 摩尔比在合适范围内可以促进产物收率提高, 对氢耗率、油中硫质量分数影响不明显。由图 2a 和图 2b, 油产率、总转化率随 S/Fe 摩尔比增

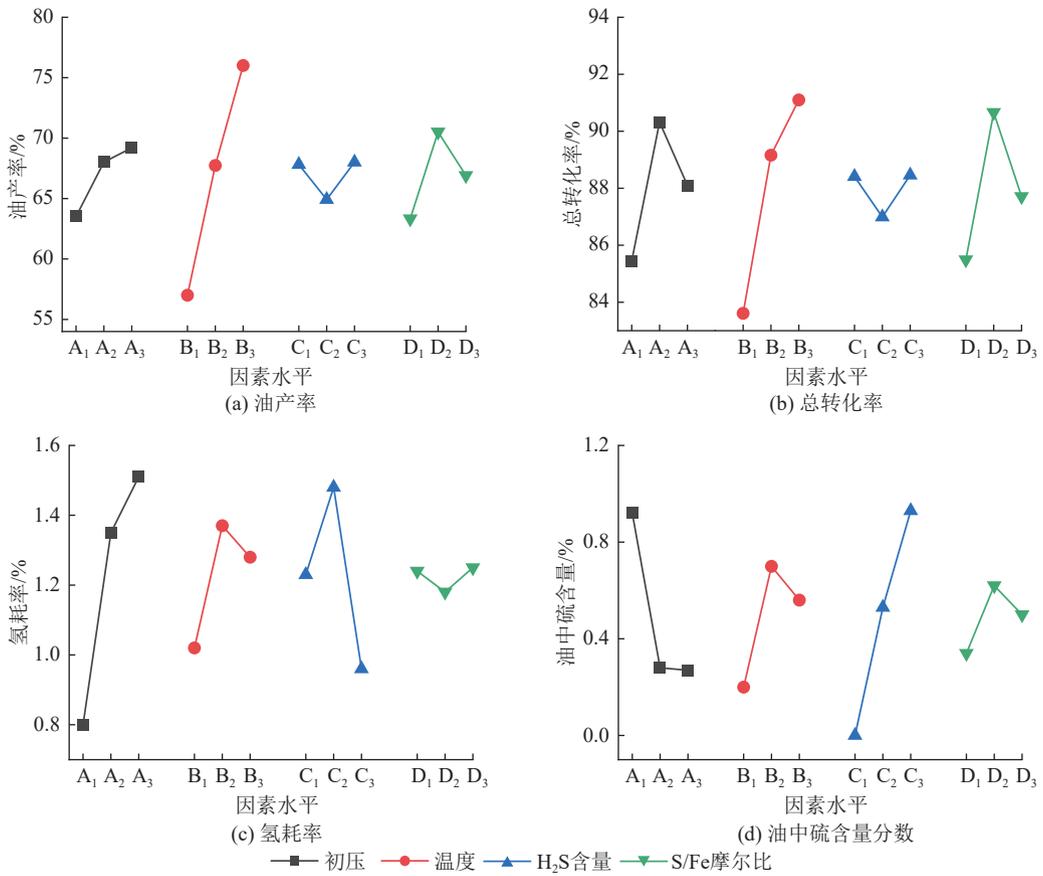


图2 因素-指标关系趋势

Fig. 2 Factor-level trend curves

大是先增大后减小,表明过高或过低对煤液化产率的提高均不利。

2.2 S/Fe 摩尔比对液化反应的影响

由正交试验结果中的图 2a 可知,适当的 S/Fe 摩尔比可以提高油产率,而过高的 S/Fe 摩尔比对液化不利,并伴随 H₂S 产率显著增大。为进一步

探究单质硫的作用机制,在固定初压 7 MPa,反应温度 445 °C, H₂S 在 H₂S/H₂ 中体积分数为 0 (即纯 H₂ 气氛)的条件下,考察 S/Fe 摩尔比在 0~1.6 的油产率、氢耗率、H₂S 产率等变化规律,结果如图 3 所示。液相产物中部分化合物的峰面积汇总于表 5。

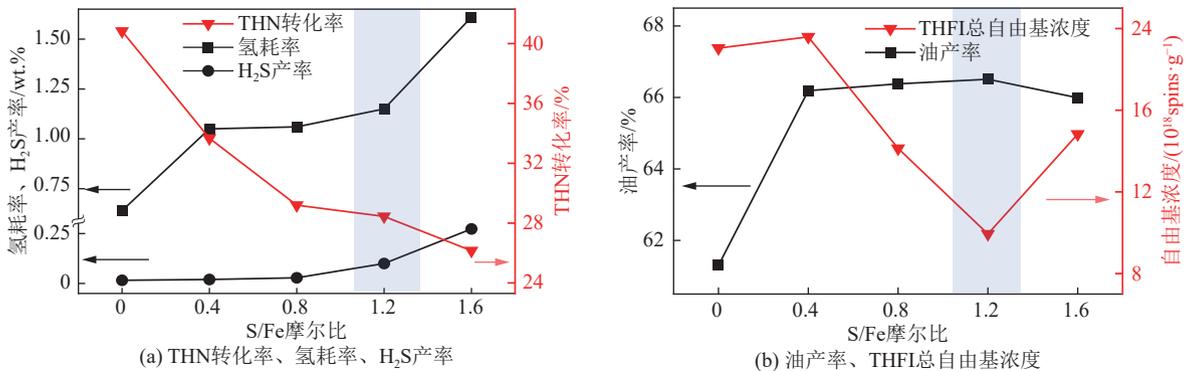


图3 S/Fe 摩尔比对液化结果影响

Fig. 3 Effect of S/Fe mole ratio on DCL results

由表 5 可知,随着 S/Fe 摩尔比的增大,正己烷可溶物中萘及其衍生物的相对含量(峰面积)逐渐降低,表明供氢溶剂 THN 的转化率降低,结果如

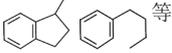
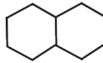
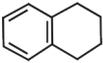
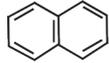
图 3a 所示,其中 THN 转化率定义如下:

$$\text{THN转化率} = \frac{\text{萘及其衍生物含量}}{\text{THN含量} + \text{萘及其衍生物含量}} \times 100\%$$

由图 3a 可知,当 S/Fe 摩尔比为 0 时,产物气

表5 不同 S/Fe 摩尔比下煤液化正己烷可溶物中部分化合物的峰面积

Table 5 Peak area of some compounds in n-hexane soluble from DCL with different S/Fe ratio

S/Fe摩尔比	非供氢产物 	十氢萘 	四氢萘 	萘 
0	2.88	1.55	55.77	34.05
0.4	1.98	2.12	62.06	27.40
0.8	2.54	2.69	65.70	21.86
1.2	2.44	1.96	67.71	22.52
1.6	2.24	2.30	69.32	20.01

体中有微量 H_2S ，并随 S/Fe 摩尔比增加， H_2S 产率缓慢增加；同时可以发现外加 S 后的油产率明显提高（图 3b），表明外加单质硫作为铁催化剂的助剂，对油产率提升效果显著，但也有少部分 S 与 H_2 作用生成 H_2S ；在 S/Fe 摩尔比为 1.6 时，油产率有所降低， H_2S 产率明显增大。

图 3a 还反映了气相氢与溶剂的供氢能力随 S/Fe 摩尔比的变化趋势。随着 S/Fe 摩尔比增大，氢耗率增加（其中在 0.4~1.2 内增长缓慢），THN 转化率降低。S/Fe 摩尔比从 0 增大到 1.6，THN 转化率降低约 14%，其中在 0.8~1.6 间，THN 转化率的降低相对平缓。该结果说明单质硫促进气相氢与反应中间物的作用，同时使溶剂供氢相对减少。

对不同 S/Fe 摩尔比下得到的油、沥青烯的硫质量分数进行分析，发现在不同 S/Fe 摩尔比下得到的油中均未检测到硫，表明单质硫很难与油的前驱物直接作用；在 S/Fe 摩尔比 0~0.8 内得到的沥青烯中亦不含硫，但在 S/Fe 摩尔比为 1.2、1.6 时得到的沥青烯中硫质量分数分别为 70 ppm 和 340 ppm，表明若体系中单质硫足量，部分硫会参与沥青烯的生成。

单质硫在反应结束后大多残留在 THFI。稳定自由基浓度可判断反应是否进行充分。对不同 S/Fe

摩尔比下得到的 THFI 的自由基浓度进行测定，结果如图 3b 所示。各 S/Fe 摩尔比下的 THFI 自由基浓度明显低于原煤（为 36.23×10^{18} spins/g），表明液化反应促进煤中自由基的稳定，使体系自由基浓度降低。当 S/Fe 摩尔比为 0，即不添加单质硫时，THFI 总自由基浓度处于较高水平，表明参与反应的自由基量不足；当 S/Fe 摩尔比达 0.4，THFI 的自由基浓度略微提高，可见单质硫不足时，也不能有效促进 THFI 中自由基的猝灭；随着 S/Fe 摩尔比进一步增加，THFI 中自由基浓度显著降低，在 S/Fe 摩尔比为 1.2 时达到最低，表明此时单质硫对铁催化剂活化作用明显，与反应中间物及其自由基碰撞频率增加，使 THFI 中原本存在的自由基发生猝灭。与之相对应的油产率在此时出现极大值，表明该工况可能是最佳操作条件，与液化反应铁催化剂的最佳活性形态—— Fe_7S_8 相对应^[2]；S/Fe 摩尔比继续增大，单质硫对催化剂的活化作用已经饱和，THFI 中没有更多的自由基与反应过渡态作用，过量的单质硫被活化，并与体系活性氢作用生成 H_2S ，此时 THFI 的自由基浓度反而增加。

沥青烯、THFI 红外光谱如图 4 所示。对比沥青烯的硫质量分数及其红外谱图，少量硫的存在对其

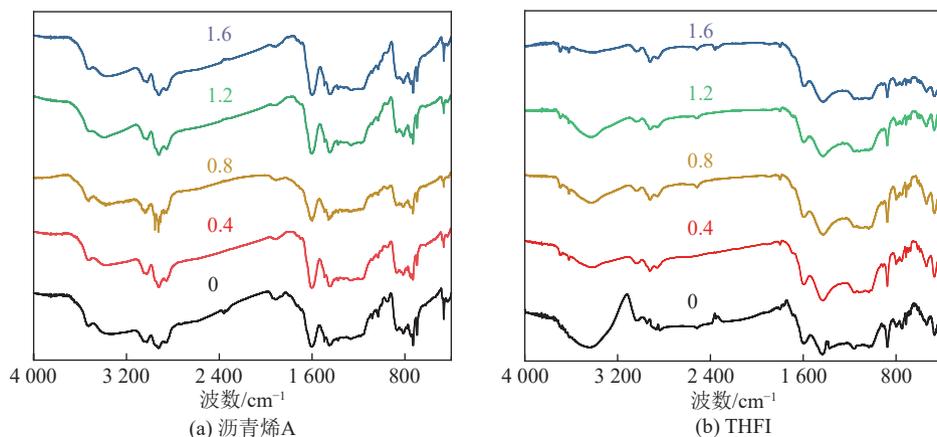
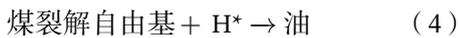
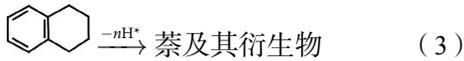
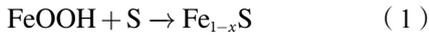


图4 不同 S/Fe 摩尔比下产物红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of DCL product from different S/Fe mole ratio

整体官能团分布影响不明显。由图 4b 可知, S/Fe 为 0 时的 THFI 谱图与其余 4 组差异明显, 表明单质硫的加入对 THFI 官能团改变显著。

由试验结果可推测单质硫对液化反应的作用机制。当铁负载量一定时, 适量的助剂单质硫既可活化铁基催化剂促进油产率提高, 也可与 H₂ 作用生成少量 H₂S, 增大氢耗率。体系主要存在以下反应:



气相供氢与溶剂供氢存在竞争机制, 适量单质硫还能有效诱导氢气活化, 加快气相氢解离为活性氢, 使溶剂供氢量相对减少, 但 2 种不同来源的活性氢对油产率影响不显著。

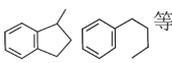
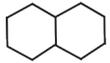
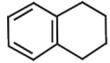
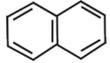
当单质硫过量, 铁基催化剂的硫化、中间物向油的转化趋势达到限度, 同时式 (2) 与式 (4) 构成竞争关系, 过量的单质硫比煤裂解自由基更容易争夺活性氢, 导致反应中间物活性氢减少, 使氢耗率和 H₂S 产率均显著增大, 而煤裂解自由基向油的转化反应受到影响, 使油产率略微降低。因此合理的 S/Fe 摩尔比, 可确保助剂单质硫能有效活化铁基催化剂, 提高油产率, 同时不会过量消耗反应体系的活性氢。

2.3 H₂S 体积分数对液化反应的影响

为进一步认识 H₂S 对各产物收率、硫元素分布规律的影响, 在固定初压 8 MPa, 反应温度 445 °C, S/Fe 摩尔比 0.4 的条件下, 研究 H₂ 中含 0 ~ 1.00% H₂S 对煤液化过程的影响, 结果如表 6 和图 5 所示。

表 6 不同 H₂S 体积分数下煤液化正己烷可溶物中部分化合物的峰面积

Table 6 Peak area of some compounds in n-hexane soluble from DCL with different H₂S content

H ₂ S 体积分数 / %	非供氢产物 	十氢萘 	四氢萘 	萘 
0	3.49	2.73	60.54	28.62
0.25	4.62	3.95	65.89	19.32
0.50	4.54	5.00	65.04	20.36
0.75	4.69	5.90	64.91	19.28
1.00	4.79	5.78	64.35	16.57

由图 5a 可知, 油产率随着 H₂S 体积分数的增加而增加, 1.00% H₂S 下的油产率比纯氢气氛高约 6%, 但气产率也提高约 2%, 沥青质和 THFI 共降低约 9%, 这与正交试验趋势 (图 2a) - 因素 C 的结果不一致, 主要是两者部分条件不同所致, 正交试验主要关注因素的影响程度。

对比图 5b 与图 2d-因素 C, 油中硫质量分数的试验结果与正交试验趋势图基本对应, 而且油品和沥青烯的增长趋势类似, 表明 H₂S 也可作用于沥青烯; 油中硫质量分数高于沥青烯, 说明 H₂S 优先作用于更轻质的组分。但在 H₂S 体积分数为 0.75% 处, 油品和沥青烯的硫质量分数均出现峰值, 在 1.00% 处尽管出现回落, 仍高于 0 ~ 0.50% 下对应产物的硫质量分数; 对比图 5b 与图 5c, 沥青烯、THFI 的自由基浓度也在 0.75% 处有较明显的峰值。

由图 5d, 在 H₂S 体积分数为 0.25% 时有最高的氢耗率, 而后逐渐降低, 在 H₂S 体积分数为 1.00% 处的氢耗率低于未加 H₂S 时的氢耗率, 与图 2c-因

素 C 基本一致。结合图 5c, 在 0.25% H₂S 处有低的 THFI 自由基浓度, 表明高的氢耗率部分归于 H₂ 参与 THFI 中自由基的稳定。

由图 5d, 少量 H₂S 添加可显著降低 THN 转化率, H₂S 体积分数由 0 至 0.25%, THN 转化率降低约 6%, 但在 0.25% ~ 1.00% 变化不大, THN 转化率基本稳定于 30%。

综合分析图 5 可得, H₂S 的存在使转化率和油产率明显提高, 沥青质产率以及 THN 转化率降低, 表明 H₂S 的作用是自身解离参与反应, 减缓了反应中间物中大分子自由基的偶联、缩合、结焦作用, 使油产率提高、重质产物产率降低, 但 H₂S 也使油中的硫质量分数提高, 增加后续的加工困难。

2.4 液化过程硫迁移路径与反应机理分析

反应体系的硫元素主要来自煤中有机硫、催化剂表面残余的硫酸根离子、外加单质硫、H₂S 等。从不同条件下得到的产物中硫的分析结果, 发现在液化反应中, 煤中硫部分以 H₂S 形态从气相逸出;

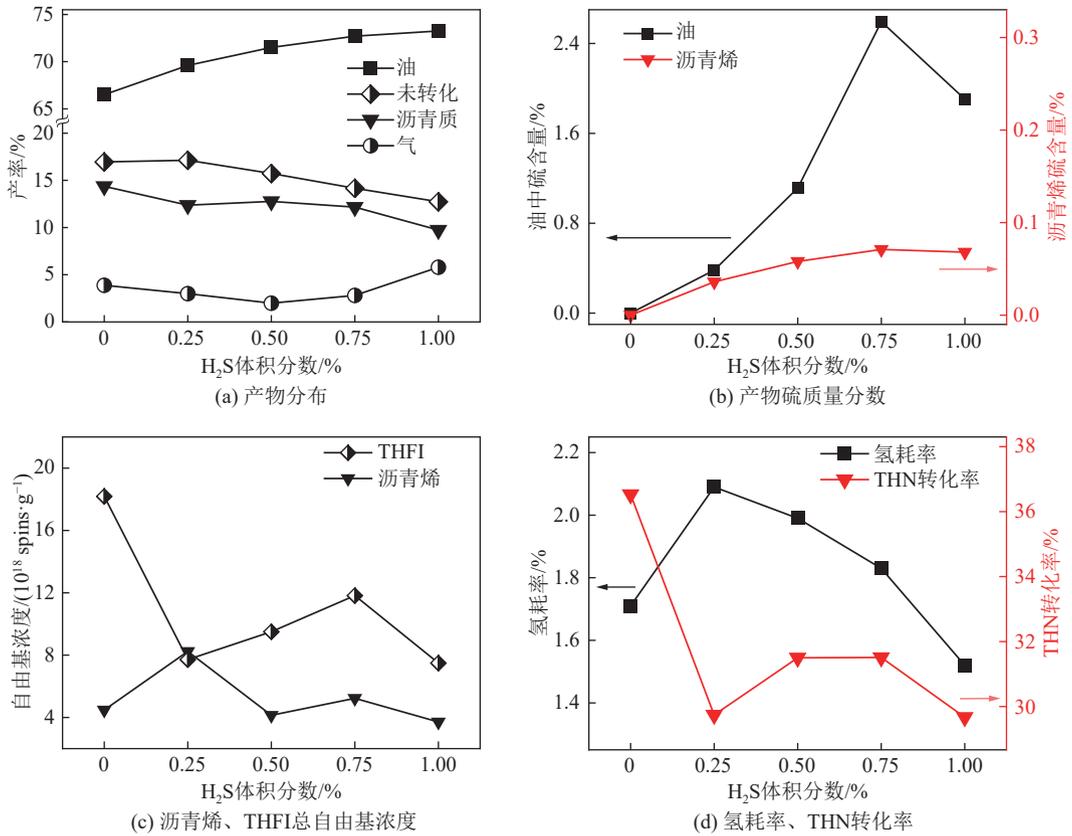


图5 H₂S 体积分数对液化结果影响

Fig. 5 Effect of H₂S volume content on DCL results

无机离子 SO₄²⁻、单质硫大多迁移至 THFI; 若单质硫过量, 部分可与 H₂ 作用生成 H₂S, 或者与中、重质组分结合转移至沥青质, 难作用于轻质组分 (油); H₂S 的加入, 其自身解离的 HS* 基团可参与到各类产物的生成中, 但在轻质组分的赋存量更大。H₂S 对液固产物硫质量分数的贡献顺序为: 油 >> 沥青质 > THFI; 单质硫反之。图 6 为煤液化反应过程中各种硫的迁移路径。

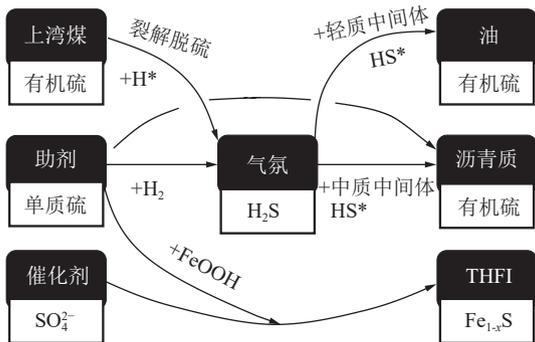


图6 煤液化反应过程中硫的迁移路径

Fig. 6 Migration paths of sulfur during DCL process

温度对液化反应影响最显著, 主要是温度提高使煤的裂解反应增强, 形成更多的自由基碎片, 同时, 温度提高促使铁基催化剂对氢的活化和 H₂S 的

解离, 增加与煤裂解自由基的结合。

单质硫主要作用于铁基催化剂, 适量的 S/Fe 摩尔比可使 FeOOH 形成具有催化活性的磁黄铁矿 Fe_{1-x}S, 增强对煤中化学键的断裂作用以及气相氢的活化, 使煤自由基更有效地与来自气相的活性氢结合, 间接地增大氢耗率, 促进油产率。但过量单质硫会消耗氢气并生成 H₂S, 降低油产率。

H₂S 在自身解离后可诱导 H₂ 解离, 2 种气体与煤裂解自由基的反应一定程度上存在着竞争关系。H₂S 的存在有利于提高油和气体产率。

单质硫和 H₂S 对煤液化反应作用的共同点是促进气相氢供氢, 减少溶剂供氢; 但单质硫不影响液化油中硫质量分数, 而 H₂S 会增加液化油的硫质量分数。

3 结 论

1) 温度对煤液化油产率影响最为显著, 对在 445 ~ 470 °C 内的煤转化率影响不明显。

2) 单质硫的加入可以促进油产率提高, 当 S/Fe 摩尔比为 1.2 时油产率最大, THFI 的自由基浓度最低; 过量单质硫会消耗氢气并生成 H₂S, 降低油产率。

3) H₂S 可有效改变产物分布, 增大油、气产

率,降低沥青质产率。

4) 单质硫、 H_2S 均能促进气相氢供氢,相对地抑制溶剂供氢;单质硫不影响液化油中硫质量分数,而 H_2S 会增加液化油的硫质量分数。

5) THFI 自由基浓度与油产率、氢耗率、THN 转化率等存在某种关联,当上述指标达到极值或突变点,THFI 自由基浓度亦在相同位置存在极值。

参考文献 (References):

- [1] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 煤炭液化反应性的高压釜试验方法: GB/T 33690—2017[S]. 北京: 中国标准出版社.
- [2] 史士东. 煤加氢液化工程学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [3] HAO P, BAI Z Q, ZHAO Z T, et al. Role of hydrogen donor and non-donor binary solvents in product distribution and hydrogen consumption during direct coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 173: 75–80.
- [4] YOKOYAMA S, YOSHIDA R, NARITA H, et al. Catalytic activity of various iron sulphides in coal liquefaction[J]. *Fuel*, 1986, 65(2): 164–170.
- [5] 赵鹏,胡发亭,毛学锋,等. 煤直接液化循环溶剂加氢体系中元素的转化与迁移 [J]. 煤炭转化, 2020, 43(5): 69–74.
ZHAO Peng, HU Fating, MAO Xuefeng, et al. Elemental conversion and transference during hydrogenation of recycle solvent for direct coal liquefaction[J]. *Coal Conversion*, 2020, 43(5): 69–74.
- [6] 李建伟,周鸿宇,白秋秋,等. 硫化氢代替氢源进行煤液化的实验研究 [J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2013, 28(4): 97–100.
LI Jianwei, ZHOU Hongyu, BAI Qiuqiu, et al. Experimental research of coal liquefaction behavior with H_2S as the hydrogen source[J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 28(4): 97–100.
- [7] SONDRÉAL E A, WILSON W G, STENBERG V I. Mechanisms leading to process improvements in lignite liquefaction using CO and H_2S [J]. *Fuel*, 1982, 61(10): 925–938.
- [8] 牛犇. 煤直接液化中溶剂的作用及氢传递机理 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [9] NIU B, JIN L J, LI Y, et al. Mechanism of hydrogen transfer and role of solvent during heating-up stage of direct coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 160: 130–135.
- [10] GODO M, SAITO M, ISHIHARA A, et al. Elucidation of coal liquefaction mechanisms using a tritium tracer method; Hydrogen exchange reaction of solvents with tritiated molecular hydrogen in the presence and absence of H_2S [J]. *Fuel*, 1998, 77(9-10): 947–952.
- [11] GODO M, ISHIHARA A, KABE T. Elucidation of mechanism of coal liquefaction using tritium and ^{35}S tracer methods[J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(3): 724–729.
- [12] 吴秀章. 煤炭直接液化过程的元素平衡分析 [J]. 洁净煤技术, 2011, 17(3): 33–36.
WU Xiuzhang. Element balance analysis on direct coal liquefaction process[J]. *Clean Coal Technology*, 2011, 17(3): 33–36.
- [13] 李伟林,朱晓芬,李培霖,等. 煤直接液化低分油加氢脱硫脱氮反应动力学研究 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 60–64.
LI Weilin, ZHU Xiaosu, LI Peilin, et al. Kinetics of desulphurization and hydrodenitritification reaction of coal direct liquefaction low temperature separator oil[J]. *Clean Coal Technology*, 2012, 18(2): 60–64.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 煤样的制备方法: GB/T 474—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] 凌开成,盛清涛. 煤高温快速液化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [16] 舒歌平,李文博,史士东,等. 一种高分散铁基煤直接液化催化剂及其制备方法: CN1274415C[P]. 2006-09-13.
- [17] 王建友. 神华煤直接液化的催化加氢反应特性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 煤炭直接液化生成气的组成分析 气相色谱法: GB/T 29747—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [19] 邱轶兵. 试验设计与数据处理 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [20] BAI J K, ZHANG X B, LI W, et al. Rate constant of hydrogen transfer from H-donor solvents to coal radicals[J]. *Fuel*, 2022, 318: 123621.
- [21] 高晋生, H. H. Oelert. 硫化氢在煤加氢液化中的作用 [J]. 燃料化学学报, 1984, 12(1): 41–47.
GAO Jinsheng, H. H. OELERT. Effects of hydrogen sulfide on coal liquefaction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1984, 12(1): 41–47.