

DOI: 10.11949/0438-1157.20210237

Mo 修饰的钼铁复合催化剂及其煤直接液化催化性能

谢晶^{1,2,3}, 舒歌平^{2,3}, 杨葛灵^{2,3}, 高山松^{2,3}, 王洪学^{2,3}, 卢晗锋¹, 陈银飞¹

(¹ 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014; ² 中国神华煤制油化工有限公司上海研究院, 上海 201108; ³ 煤直接液化国家工程实验室, 上海 201108)

摘要: 分别在 Fe 催化剂制备的沉淀、氧化和干燥阶段引入 Mo 合成了五种 Mo 修饰的钼铁复合催化剂, 调控了 Mo 和 Fe 的结合形式。利用 XRD、SEM、TEM、BET、XRF、XPS 和 H₂-TPR 对催化剂进行表征, 在 500 ml 高压釜内进行神华上湾煤的直接液化实验。结果表明, 钼铁协同催化作用促进了氢的活化和煤的分解, Mo 修饰的复合催化剂的煤直接液化活性明显提高。Mo 在催化剂表层分布有利于活性氢在工业循环溶剂和沥青类物质中的传递, 促进沥青转化为油。Mo 与 Fe 共沉淀会影响铁氧化物晶体形成和生长, 使晶粒尺寸下降, 比表面积和可还原度升高。Mo 从氨水中引入形成均匀分散的小晶粒 Mo-Fe 复合化合物, 液化油产率提高 4.4%。浸渍引入 Mo 不改变铁氧化物结构, 但 Mo 富集于催化剂表面提高了与反应物的碰撞概率, 液化油产率提高 5.0%。

关键词: 煤直接液化; 钼铁复合催化剂; 协同催化; 表层分布; 活性氢; 油产率

中图分类号: TQ 529.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2021) 09-4675-10

Mo modified Mo-Fe composite catalysts and their catalytic performance in direct coal liquefaction

XIE Jing^{1,2,3}, SHU Geping^{2,3}, YANG Geling^{2,3}, GAO Shansong^{2,3}, WANG Hongxue^{2,3}, LU Hanfeng¹, CHEN Yinfei¹

(¹ College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; ² China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute, Shanghai 201108, China; ³ National Engineering Laboratory for Direct Coal Liquefaction, Shanghai 201108, China)

Abstract: Five kinds of Mo modified Mo-Fe composite catalysts were synthesized by introducing Mo into the precipitation, oxidation and drying stages of Fe catalyst preparation, by which the binding forms of Mo and Fe could be regulated. The catalysts were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, XRF, XPS and H₂-TPR. The Shenhua Shangwan coal hydroliquefaction experiment was carried out in a 500 ml autoclave. The results show that the synergistic effect of Mo and Fe promoted the activation of hydrogen and the decomposition of coal, and the activities of Mo modified composite catalysts for direct coal liquefaction were significantly improved. The high distribution of Mo on the surface is beneficial to the transfer of active hydrogen from solvents to asphaltenes, and promotes the conversion of asphalt into oil. Mo co-precipitation with Fe affected the crystal growth of iron-oxygen compounds,

收稿日期: 2021-02-07 修回日期: 2021-03-30

通信作者: 卢晗锋(1978—),男,博士,教授,luhf@zjut.edu.cn

第一作者: 谢晶(1981—),男,博士研究生,高级工程师,jing.xie.c@chnenergy.com.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0600303); 国家能源集团科技创新项目(GJNY-19-21)

引用本文: 谢晶, 舒歌平, 杨葛灵, 高山松, 王洪学, 卢晗锋, 陈银飞. Mo 修饰的钼铁复合催化剂及其煤直接液化催化性能[J]. 化工学报, 2021, 72(9): 4675-4684

Citation: XIE Jing, SHU Geping, YANG Geling, GAO Shansong, WANG Hongxue, LU Hanfeng, CHEN Yinfei. Mo modified Mo-Fe composite catalysts and their catalytic performance in direct coal liquefaction[J]. CIESC Journal, 2021, 72(9): 4675-4684

with the decrease of the grain size, and the increase of the specific surface area and reducibility. Mo-Fe compound synthesis by introducing Mo into ammonia solution, with uniform distribution of Mo, showed high catalytic activity and the yield of liquefaction oil increased by 4.4%. The impregnation of Mo into Fe-based catalyst did not change the structure of iron-oxygen compound, but the enrichment of Mo on the catalyst surface increased the collision probability with reactants, and the yield of liquefaction oil increased by 5.0%.

Key words: direct coal liquefaction; Mo-Fe composite catalyst; synergetic catalysis; surface distribution; active hydrogen; oil yield

引 言

以煤为原料生产液体燃料是煤炭清洁高效利用的有效手段和弥补石油资源不足的有效途径^[1-4]。煤直接液化是煤在高温与催化剂作用下直接加氢生成液体燃料的技术,油品保留了煤分子特有结构特点,富含环烷烃,热值高,凝点低,可满足车用燃料和航空航天等特种燃料的需求^[5-7]。催化剂是影响煤直接液化油产率的关键因素,大量科研工作者致力于高活性催化剂的开发,但目前只有性价比最高的铁基催化剂实现了规模化工业应用^[8-10]。

铁基催化剂是煤直接液化工业中的一次消耗品,参与煤直接液化反应后随固体油灰渣排出而损耗,且一份催化剂会带走一份油。在百万吨级煤直接液化生产线中,油产率提高1%,可以新增上亿元人民币的利润,因此提高铁基催化剂性能,降低使用量对提高煤直接液化技术经济性和节能降耗意义重大。

在现有铁基催化剂基础上,研究人员实施了很多优化方案,如将特殊的纳米颗粒制备技术应用到铁基催化剂合成上用以提高分散性,降低催化剂用量^[11-13];合成可在较低温度下转化为小晶粒高活性 $Fe_{1-x}S$ 的水合氧化铁($FeOOH$),提高铁催化剂的本征活性^[14-15],日本NEDOL、美国HTI和我国已工业化的神华工艺均使用了 $FeOOH$ 催化剂^[16-18]。此外,引入其他异质组分改善铁氧化物微观结构和调变电子性能也是提高催化剂性能的有效手段,本课题组^[19-20]经过多年基础研究和工业实验实践,发现电子型助剂如Ni、Co、Zr等是一种更为有效的技术方案。Mo对氢活化能力强,可被用作煤直接液化催化剂,同时Mo也是一种电子型助剂,与铁掺杂制备出复合催化剂可以产生协同催化作用,大幅提高油产率^[21-23]。

钼价格昂贵,大量掺杂势必会造成催化剂经济性下降。因此如何通过少量Mo掺杂提升铁基催化剂性能具有较高的研究价值,同时Mo在铁基催化

剂中最优掺杂形态也是一个重要的科学问题。本文为进一步改善工业 $FeOOH$ 催化剂的结构,充分发挥Mo的加氢能力,以沉淀、浸渍为主要制备手段,分别在铁催化剂制备的沉淀、氧化和干燥阶段引入Mo,合成了五种不同Mo修饰形态的钼铁复合催化剂,表征催化剂结构,深入研究Mo与Fe之间的协同催化作用,以期Mo-Fe高性能复合煤直接液化催化剂开发奠定一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Fe催化剂制备采用沉淀-氧化法,该催化剂是一种包含水合氧化铁($FeOOH$)的铁氧化物催化剂,编号为Fe-0,其制备方法如图1所示,包括沉淀、氧

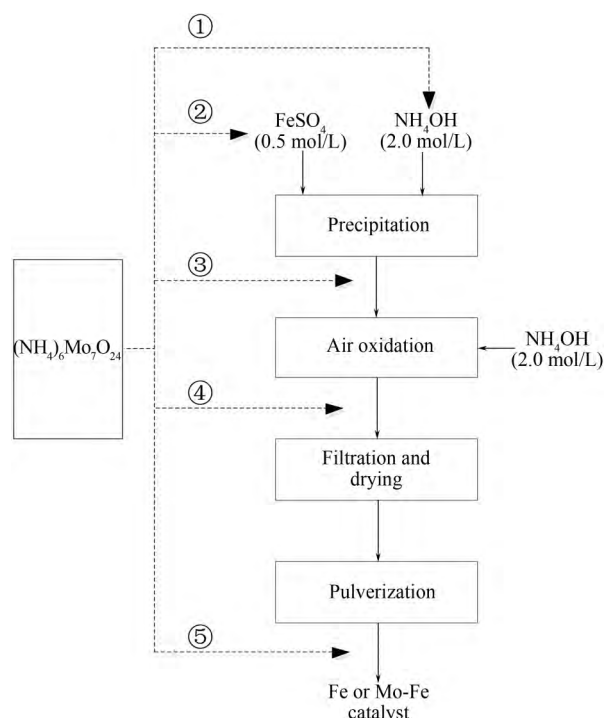


图1 Fe催化剂及Mo-Fe复合催化剂的制备流程
Fig.1 Synthesis process of Fe-based catalysts and Mo-Fe composite catalysts

化、洗涤过滤和干燥研磨四个步骤,即在硫酸亚铁溶液中缓慢滴入氨水溶液使二价铁沉淀,再通入压缩空气使其氧化并转变为FeOOH,氧化时滴入氨水保持pH=7.5±0.1;离心分离后滤饼经50℃真空干燥,研磨成粒度小于74 μm的催化剂粉末。

在上述Fe催化剂合成过程中,分别在氨水溶液中、硫酸亚铁溶液中,沉淀、氧化和干燥后加入七钼酸铵溶液制备得到五种Mo-Fe复合催化剂。钼铁复合催化剂使用的钼原料是四水合七钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司],投料量按Mo:Fe质量比5:100控制。如图1所示:①七钼酸铵溶液加入氨水溶液中,催化剂编号为Mo-Fe-1;②七钼酸铵溶液加入硫酸亚铁溶液中,催化剂编号为Mo-Fe-2;③沉淀反应后加入七钼酸铵溶液,催化剂编号为Mo-Fe-3;④氧化反应后加入七钼酸铵溶液,催化剂编号为Mo-Fe-4;⑤七钼酸铵溶液饱和浸渍到制备好的Fe-0催化剂上,催化剂编号为Mo-Fe-5。

1.2 催化剂评价

催化剂的煤直接液化性能评价在500 ml的高压釜(美国Parr4575)中进行。实验用煤为2018年神华上湾煤。预先将煤研磨至150 μm以下,经100℃下真空干燥6 h后密闭保存。煤粉的元素分析、工业分析和岩相分析结果列于表1。实验用的溶剂来自神华百万吨级煤直接液化示范装置生产的工业循环溶剂,其性质列于表2。干燥粉、工业循环溶剂和硫助剂的用量分别为28.0、42.0和0.32 g。催化剂按Fe与干燥煤质量比为1:100加入。

高压釜依次用氮气和氢气置换后充入氢气至10 MPa(常温),然后以20℃/min升温至455℃恒温反应1 h,快速降温后取气相产物进行色谱分析(Agilent 7890A,其中烃类采用FID检测,Al₂O₃毛细

管柱,N₂、CO、CO₂、H₂、H₂S采用TCD检测,13X分子筛填充柱),取全部的液固相产物依次用正己烷和四氢呋喃进行索氏抽提,进而计算获得煤转化率、氢耗、气产率(gas)、水产率(H₂O)、油产率(oil)和沥青产率(前沥青烯和沥青烯,PAA),产物分析和计算方法见文献^[9]。煤直接液化性能数据采用三次重复实验的平均值,转化率和油产率相对偏差分别控制在0.5%和1%以内。

1.3 催化剂表征

催化剂形貌和粒度采用日立S-4800型扫描电镜(SEM)观察,加速电压为15 kV。催化剂透射电镜(TEM)及能谱元素分布(EDX)采用FEI公司的Tecnai G2 F30S-Twin,样品预先用乙醇超声分散1 h,测试电压200 kV,对所选区域进行面扫获得表面元素分布。在日本Rigaku公司D/max-RB型X射线粉末衍射仪上进行XRD表征,Cu K_α射线源(λ=0.154 nm),Ni滤波,管电流200 mA,管电压40 kV,扫描范围10°~80°,采用Scherrer公式以(200)晶面的半峰宽计算催化剂的平均晶粒尺寸。采用美国Tristar II 3020型物理吸附仪测试催化剂的比表面积和孔容,样品预先在100℃下脱气6 h,在液氮浴温度下进行N₂吸附-脱附测定。催化剂体相组成采用荷兰帕纳科Axios型X射线荧光光谱仪(XRF)进行分析。采用日本岛津的Kratos AXIS ULtra DLD X射线光电子能谱(XPS)分析样品的表面电子状态,样品在超高真空脱气后通过单色Al K_α X射线源进行XPS实验,结合能参考在284.8 eV的C 1s峰。在美国康塔Chembet PULSAR型化学吸附仪中测试催化剂H₂-TPR性能,样品装填量为15 mg,反应气体为10% H₂/90% Ar,流速为30 ml/min,样品预先吹扫60 min,然后再以10℃/min升温至950℃。

表1 神华上湾煤的煤质和岩相分析

Table 1 Proximate, ultimate and petrographical analyses of Shenhua Shangwan coal

工业分析(质量分数)/%			岩相分析φ/%			元素分析(质量分数)/%				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	Vitrinite	Inertinite	Exinite	C	H	O	N	S
3.89	5.76	36.30	48.8	49.2	0.0	80.70	4.78	13.19	0.95	0.38

注:1. M_{ad}—空气干燥基水分;A_d—空气干燥基灰分;V_{daf}—无水无灰基挥发分。2. 元素分析基于无水无灰基煤;氧含量为减差结果。

表2 工业循环溶剂的性质

Table 2 The properties and ultimate analysis of the recycle solvent

密度/(g/cm ³)	芳碳率	供氢指数/(mg/g)	元素分析(质量分数)/%				
			C	H	S	N	O
0.9905	0.49	18.88	89.490	9.718	0.003	0.021	0.768

2 结果与讨论

2.1 Mo引入方式对催化剂物理结构特性的影响

铁氧化物催化剂合成主要包括沉淀与氧化反应,沉淀时部分二价铁离子与氢氧根结合形成沉淀晶核,氧化时剩余二价铁离子及二价铁沉淀晶核被氧化成三价铁沉淀晶核,继续生长转化为铁氧化物

晶体。在铁基催化剂沉淀与氧化阶段引入Mo,Mo与Fe共沉淀形成的钼铁化合物会影响铁氧化物的形成和生长,使铁沉淀物和钼铁复合沉淀物之间形成不同的包覆状态,进而合成不同Mo分散和暴露程度的钼铁复合催化剂。

图2及图3的SEM和TEM显示,Fe-0催化剂是不规则长片形态,其长边由多个细长条的长边拼接

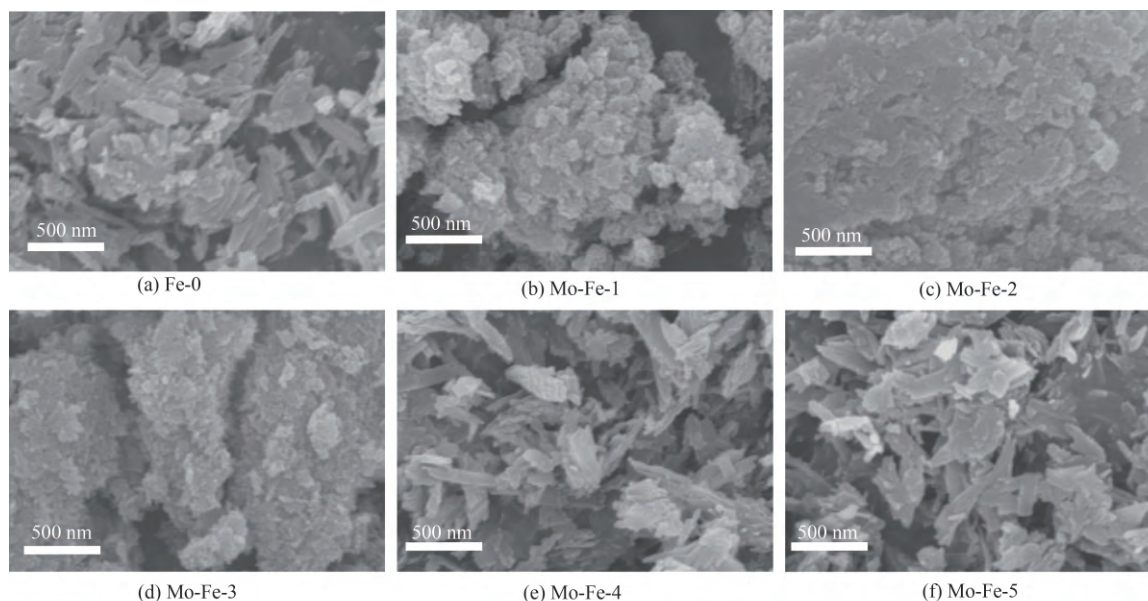


图2 催化剂的SEM形貌

Fig.2 SEM images of Fe catalyst and Mo-Fe composite catalysts

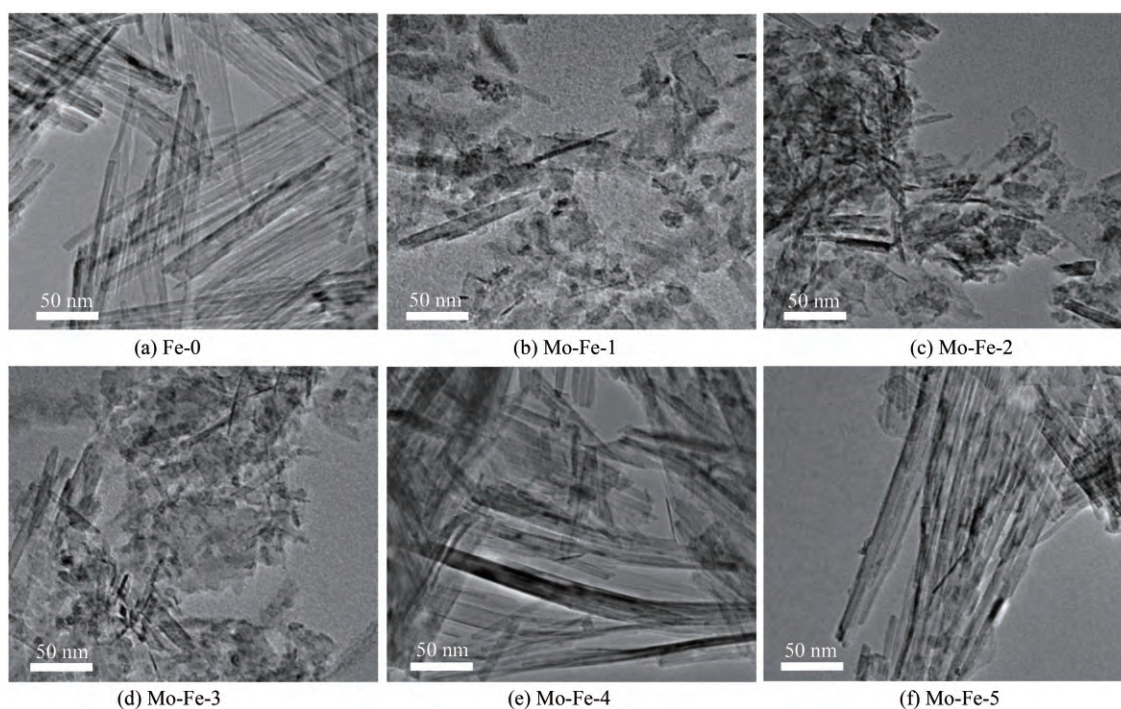


图3 催化剂的TEM形貌

Fig.3 TEM images of Fe catalyst and Mo-Fe composite catalysts

或堆砌而成,短边宽30~100 nm;Mo-Fe-1、Mo-Fe-2和Mo-Fe-3分别是在二价铁离子沉淀阶段前、后引入的Mo,催化剂粒度大幅下降,形态转变为针状与纺锤形态交杂的颗粒。氧化反应后引入Mo的Mo-Fe-4以及在Fe-0上浸渍Mo的Mo-Fe-5催化剂形貌与Fe-0相似,粒度没有明显变化。

图4的XRD衍射谱图显示,催化剂中出现的是 γ -FeOOH和 α -FeOOH衍射峰,没有钼化合物衍射峰,这可能与Mo含量偏低或在催化剂中处于高度分散有关。Fe-0催化剂中 γ -FeOOH衍射峰突出, α -FeOOH衍射峰微弱;Mo-Fe-1、Mo-Fe-2和Mo-Fe-3中的 α -FeOOH衍射峰强度增大, γ -FeOOH衍射峰强度减弱,表明沉淀与氧化过程中二价铁离子与Mo发生了强相互作用,生成更多 α -FeOOH,并使结晶度下降。Mo-Fe-4中 γ -FeOOH衍射峰强度几乎不变,说明Mo对已完成生长的铁氧化物影响小,Mo仅能与少量存在的游离铁结合或只能影响非稳态的铁氧化物。Mo-Fe-5与Fe-0催化剂的衍射峰无明显差别,表明浸渍引入的Mo不影响稳态铁氧化物结构。

表3催化剂的织构性质显示,Fe-0催化剂比表

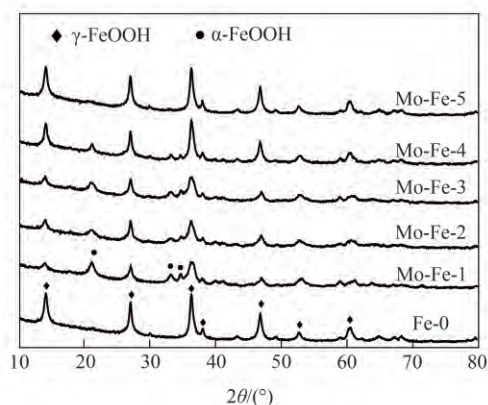


图4 催化剂的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of Fe catalyst and Mo-Fe composite catalysts

面积、孔容和平均孔径分别为76.0 m²/g、0.29 cm³/g和15.2 nm,平均晶粒尺寸为14.9 nm。Mo-Fe-1、Mo-Fe-2和Mo-Fe-3比表面积大幅上升,达到133.4~150.6 m²/g,孔容升高至0.43~0.48 cm³/g,平均孔径下降,平均晶粒尺寸下降至11.3~12.3 nm;沉淀前引入的Mo影响了铁氧化物形成和生长,使晶粒尺寸变小,织构性质得到改善。由图5孔结构分布可以看出,它们2~4 nm小孔和5~40 nm中孔明显增加。Mo-Fe-1、Mo-Fe-2和Mo-Fe-3催化剂体相Mo/Fe接近于投料比,Mo没有流失或流失率很低。Mo-Fe-1中Mo在表层中分布接近体相含Mo量,说明Mo从氨水溶液中引入时Mo-Fe复合沉淀晶核与Fe沉淀晶核是均匀形成和生长的。Mo-Fe-2和Mo-Fe-3中Mo在表层中分布偏低,尤其Mo-Fe-2表层Mo仅为体相的1/3,Mo更多被包覆于晶体内部。Mo-Fe-4比表面积、孔容以及铁氧化物晶粒尺寸与Fe-0相差不大,但平均孔径下降至13.0 nm,且5~40 nm中孔轻微下降,2~4 nm小孔轻微上升,可能Mo与游离铁结合形成的Mo-Fe复合沉淀微晶生长于铁氧化物晶体中孔内形成了新的小孔。Mo-Fe-4中体相Mo含量为1.51%,表层为0.88%,钼流失严重,进一步表明氧化反应后溶液中的Fe离子不足,Mo不能与Fe离子结合形成沉淀。Mo-Fe-5催化剂平均孔径下降至12.6 nm,2~4 nm小孔少量增加,这是吸附到铁氧化物大孔内的七钼酸铵分子形成了新的小孔。Mo-Fe-5中表层Mo含量达到10.94%,远高于体相,说明浸渍引入的Mo主要富集于催化剂表面。

沉淀和氧化阶段引入Mo会对铁氧化物晶粒的形成和生长产生影响,使铁氧化物晶相由 γ -FeOOH向 α -FeOOH转变,平均晶粒尺寸下降,改善比表面积等织构性质,并使Mo产生不同的赋存形式和状态。图6是铁催化剂和钼铁复合催化剂的结构。Mo-Fe-1中Mo从氨水溶液中引入,Mo、Fe共沉淀可实现Mo-Fe

表3 催化剂的织构性质和Mo含量

Table 3 Texture properties, Mo content of catalysts

催化剂	平均晶粒/nm	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm	(Mo/Fe)(XRF)/%	(Mo/Fe)(EDX)/%
Fe-0	14.9	76.0	0.29	15.2	—	—
Mo-Fe-1	12.3	141.6	0.48	13.4	4.94	5.05
Mo-Fe-2	12.1	150.6	0.46	12.1	5.11	1.70
Mo-Fe-3	11.3	133.4	0.43	13.0	5.02	3.86
Mo-Fe-4	15.3	79.5	0.26	12.9	1.51	0.88
Mo-Fe-5	14.9	81.6	0.26	12.6	4.88	10.94

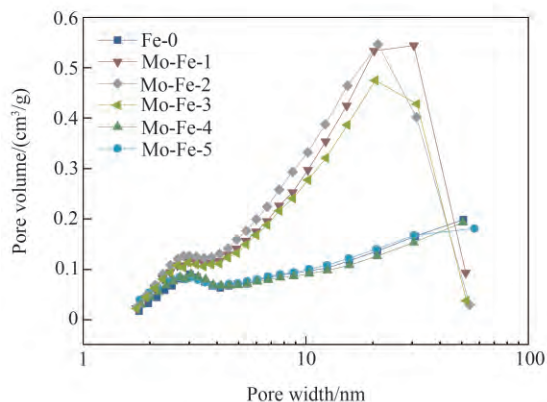


图5 催化剂孔结构分布

Fig.5 Pore distribution of Fe catalyst and Mo-Fe composite catalysts

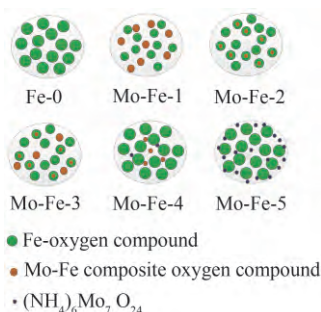


图6 催化剂的结构

Fig.6 Structure diagram of Fe catalyst and Mo-Fe composite catalysts

复合沉淀晶核和Fe沉淀晶核均匀生长,两者均匀分布并相互抑制晶粒过度长大。Mo-Fe-2中Mo从硫酸亚铁溶液中引入,钼酸根被Fe²⁺与SO₄²⁻包覆形成络合物,Mo-Fe复合沉淀晶核被Fe沉淀晶核包裹,使Mo表层分布低。Mo-Fe-3与Mo-Fe-2结构类似,前者在沉淀反应后引入Mo,部分二价铁已沉淀,Mo被Fe包覆程度下降。Mo-Fe-4中Mo在氧化后引入,溶液

中二价铁离子不足导致Mo大量流失,但铁氧化物孔道内形成了高分散的微晶Mo-Fe复合氧化物。Mo-Fe-5催化剂中Mo以七钼酸铵分子形式吸附于铁氧化物表面,Mo在催化剂表面高度富集分布。

2.2 Mo引入方式对催化剂化学特性影响

图7的XPS结果显示,催化剂Fe 2p的X射线光电子能谱没有明显差别,表明催化剂中的铁均被氧化为三价铁,Mo 3d的X射线光电子能谱显示钼铁复合催化剂分别在结合能232.5 eV(Mo⁶⁺ 3d_{3/2})和235.8 eV(Mo⁶⁺ 3d_{5/2})附近有光电子发射峰,表明Mo的价态主要为正六价^[24]。Fe-Mo-4中Mo 3d光电子发射峰向低电子结合能方向偏移约0.2 eV,可能Mo与溶液中微量存在的Fe²⁺结合形成了微晶Mo-Fe复合物种,部分六价Mo被诱导还原为五价Mo。Fe-Mo-5中的Mo 3d光电子发射强度明显增大,进一步证实表面Mo在该催化剂表相的富集程度高。

铁氧化物在煤直接液化体系内被还原和硫化为活性相Fe_{1-x}S进而起催化作用,因此铁氧化物氧化还原特性与活性关联密切^[14,25]。图8的H₂-TPR谱图显示,催化剂分别在低温区(250~380℃)和高温区(440~880℃)出现耗氢峰,低温区为Fe₂O₃还原为Fe₃O₄和部分高价钼还原为低价钼,高温区为Fe₃O₄向Fe还原和钼的进一步还原^[26]。FeOOH在250℃时开始向活性相Fe_{1-x}S转化,煤直接液化反应温度为455℃,因此催化剂在低温区还原特性与活性相的关联度更大^[14-15]。Fe-0催化剂低温区还原峰相对较宽但强度较低,说明催化剂中水合氧化铁晶粒尺寸分布较宽。Mo-Fe-1、Mo-Fe-2和Mo-Fe-3在低温区还原峰强度增大,表明Mo改善了催化剂织构性质,提高了铁氧化物被还原能力。Mo-Fe-4还原峰与Fe-0类似,但低温区还原峰终点温度低约10℃,可

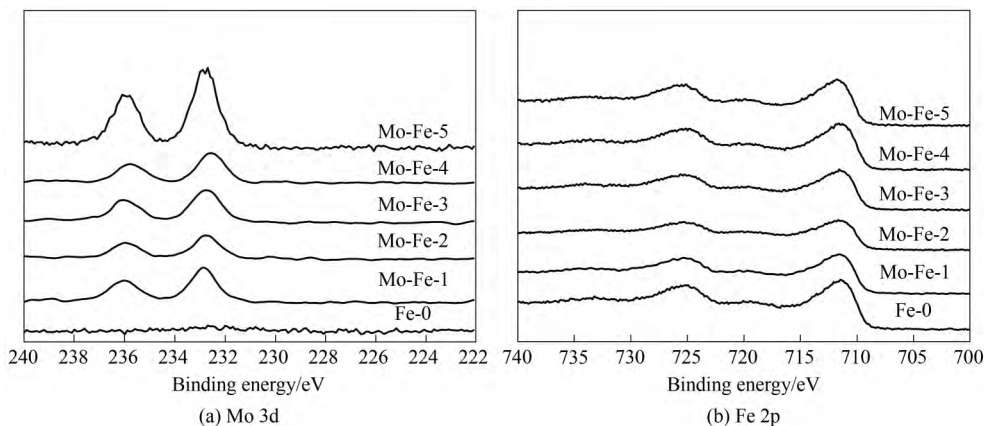
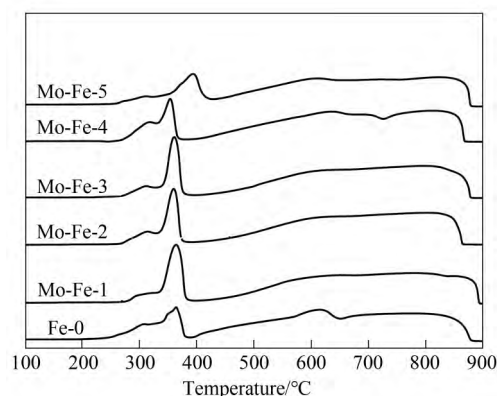


图7 催化剂的XPS谱图

Fig.7 XPS patterns of Fe and Mo-Fe composite catalysts

图8 催化剂H₂-TPR特性Fig.8 H₂-TPR patterns of Fe catalyst and Mo-Fe composite catalysts

能存在的微晶 Mo 诱导了铁氧化物还原。Mo-Fe-5 中的七钼酸铵相比 Mo 的氢氧化物更难被还原^[27], 富集于表层的七钼酸铵可能阻碍了氢气向铁氧化物晶体内层扩散, 其低温区还原峰终点温度向高温方向偏移了约 40°C。

2.3 Mo 引入方式对催化剂的煤直接液化催化活性影响

FeOOH 以收缩和断裂形式生成小晶粒活性相 Fe_{1-x}S, 具有较强的活化氢和催化煤大分子热解的能力^[15,28], 在煤直接液化中可以持续稳定地发挥催化活性, 我国百万吨级煤直接液化装置使用的是 FeOOH 负载于煤粉表面的催化剂^[8]。实验用神华上湾煤惰质组含量达到 49.2%, 表 4 煤直接液化结果显示, 在温度 455°C、冷氢初压 10.0 MPa 相对温和的反应条件下^[17,29], Fe-0 催化剂的煤转化率和液化油产率分别为 86.7% 和 55.3%, 与使用量为 0.1% 的市售纳米级 MoO₃ 油产率相当, 且转化率更高, 表现出很好的催化效果。

Mo 修饰后的钼铁复合催化剂活性均优于 Fe-0 催化剂和近 2 倍 Mo 用量的市售纳米级 MoO₃ 催化剂。相比 Fe-0 催化剂, 煤转化率和油产率分别提高 1.2%~1.5% 和 2.0%~5.0%, 氢耗提高 0.3%~0.4%, 气体产率下降 0.7%~1.1%, 水产率上升 0.4%~0.7%, 说明 Mo 掺杂后提高了催化剂活化氢的能力。体系中活性氢增多促进了煤的转化和中间产物沥青类物质进一步加氢裂解为油, 并在一定程度上抑制了轻组分二次裂解, 使更多氧加氢生成水^[30]。钼铁复合催化剂主要性能差异为沥青产率和液化油产率, 其中 Mo-Fe-5 和 Mo-Fe-1 油产率最高, 分别为 60.3% 和 59.7%, 沥青产率最低为 5.3%, 促进沥青转化为油能力最强; 其次为 Mo-Fe-3, 油产率为 58.4%; Mo-Fe-2 和 Mo-Fe-4 对油产率的提升幅度最小, 分别为 57.5% 和 57.3%。

2.4 钼铁复合催化剂构效关系讨论

如图 9 所示, 煤直接液化反应中催化剂对煤的热解, 与对氢的活化、活性氢转移和加氢反应起重要作用。钼铁复合催化剂中 Mo 调变了铁氧化物及其活性相 Fe_{1-x}S 的结构和电子性能, 提高了 Fe_{1-x}S 催化煤热解能力和催化加氢活性; 同时 Mo 作为一种高活性元素, 利用铁氧化物载体作用实现了自身分散, 更好发挥了对氢的活化和催化加氢能力, Mo 和 Fe 两者协同促进了煤热解和产物加氢, 使煤转化率和液化油产率提高。

中间产物前沥青烯和沥青稀加氢裂解生成油气小分子产物的反应速率较慢, 是煤直接液化反应速控步骤, 循环溶剂为煤热解自由基碎片供氢后转变为贫氢溶剂, 催化剂在这一步中对氢及中间产物的活化起关键作用^[31-32]。溶解在循环溶剂中的氢分子被催化剂活化后可以直接对前沥青烯和沥青烯加氢, 也可以通过对贫氢溶剂加氢后再转移至中间

表 4 催化剂的煤直接液化结果

Table 4 Results of direct coal liquefaction on catalysts

催化剂	转化率(质量分数)/%	氢耗(质量分数)/%	产率(质量分数)/%			
			气体	水	沥青	油
Fe-0	86.7	4.1	14.9	12.7	7.9	55.3
MoO ₃	85.1	3.9	14.4	12.8	6.4	55.4
Mo-Fe-1	87.9	4.5	14.0	13.4	5.3	59.7
Mo-Fe-2	88.0	4.4	13.8	13.1	8.0	57.5
Mo-Fe-3	88.2	4.5	13.9	13.2	7.2	58.4
Mo-Fe-4	87.9	4.4	14.2	13.1	7.7	57.3
Mo-Fe-5	88.2	4.5	13.8	13.3	5.3	60.3

注: MoO₃ 为市售的粉体纳米级三氧化钼(杭州吉康新材料有限公司), 平均粒度小于 100 nm, 使用量按 Mo/干煤为 0.1% 加入。

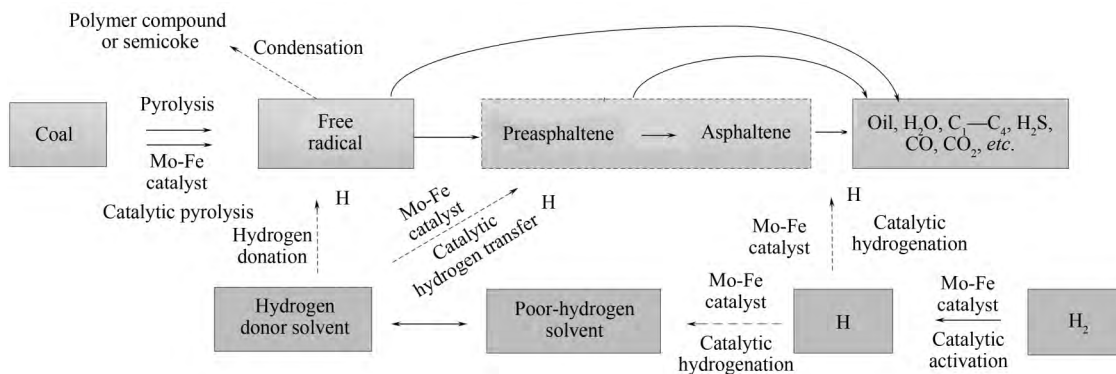


图 9 煤直接液化反应途径

Fig.9 The reaction pathway of direct coal liquefaction

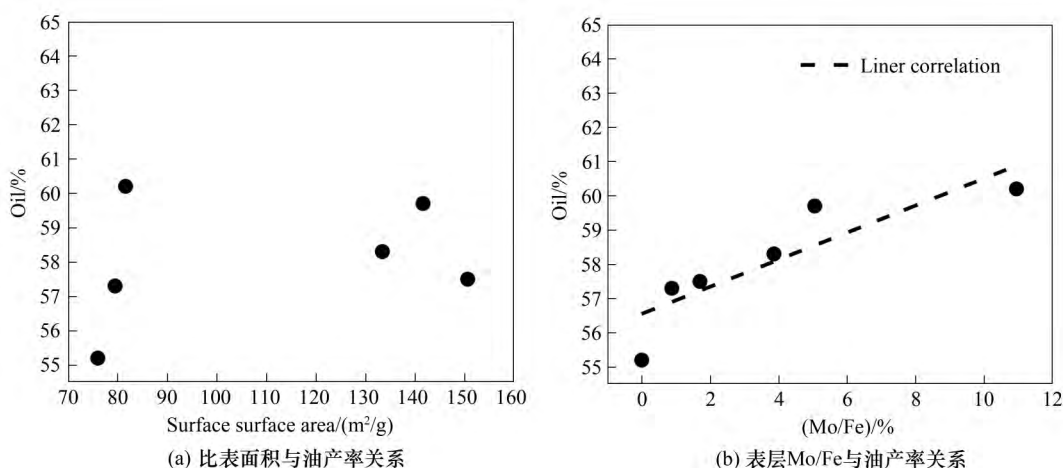


图 10 催化剂比表面积、Mo 表面含量与油产率的关系

Fig.10 The relationship between oil yield and surface area and surface Mo/Fe ratio of Mo-Fe composite catalysts

产物。钼铁复合催化剂都促进了氢气的活化和加氢反应,使氢耗提高了 0.3%~0.4%,但它们催化沥青类物质加氢裂解能力不同。研究发现,催化剂可为氢原子在芳环结构中转移提供活性中心^[2],通过循环溶剂转移的氢有利于强 C—C 键裂解^[33-34],Mo-Fe-1 和 Mo-Fe-5 催化剂可能在促进活性氢经循环溶剂传递至中间产物过程发挥了突出的催化作用,加速了前沥青烯和沥青烯加氢裂解转化为油。如图 10 所示,液化油产率与铁氧化物比表面积没有明显关系,而 Mo 在催化剂表面分布越高时液化油产率越高,说明进入液化油高选择性区,Fe_{1-x}S 的催化促进作用不再明显,更多依托分布于表层高活性 Mo 对沥青类物质和氢的活化,以及活性氢原子在循环溶剂与沥青类物质中传递时的催化作用。

3 结 论

Mo 可以调变铁氧化物及其活性相 Fe_{1-x}S 的结构

和电子性能,提高 Fe_{1-x}S 催化煤大分子热解能力和催化加氢活性,同时 Mo 通过铁氧化物载体作用实现了分散,钼和铁协同提高了催化煤热解和加氢能力,使煤转化率和液化油产率提高。

Mo 从氨水中引入时形成均匀分散的小晶粒 Mo-Fe 复合化合物,浸渍引入的 Mo 以七钼酸铵分子形态富集于催化剂表面;催化剂表层分布的 Mo 有利于促进活性氢在循环溶剂和沥青类物质中传递,加速前沥青烯和沥青烯加氢裂解,Mo-Fe-1 和 Mo-Fe-5 催化剂油产率相比铁催化剂分别提高 4.4% 和 5.0%。Mo 从硫酸亚铁溶液中或在 Fe 沉淀后引入会使 Mo-Fe 沉淀晶核被 Fe 沉淀晶核包覆,Mo 难以暴露,活性被抑制;氧化后引入 Mo,由于溶液中二价铁离子不足会导致 Mo 流失。

沉淀过程引入 Mo 和浸渍引入 Mo 合成的铁钼复合催化剂催化活性最高,前者过程简单,不产生额外的单元操作,运行成本低,工业应用便利。

参考文献

- [1] Ali A, Zhao C. Direct liquefaction techniques on lignite coal: a review[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, **41**(3): 375-389.
- [2] Vasireddy S, Morreale B, Cugini A, et al. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges[J]. Energy Environ. Sci., 2011, **4**(2): 311-345.
- [3] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Wu C L. Direct Coal Liquefaction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [4] 刘振宇. 煤直接液化技术发展的化学脉络及化学工程挑战[J]. 化工进展, 2010, **29**(2): 193-197.
Liu Z Y. Principal chemistry and chemical engineering challenges in direct coal liquefaction technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, **29**(2): 193-197.
- [5] Mochida I, Okuma O, Yoon S H. Chemicals from direct coal liquefaction[J]. Chemical Reviews, 2014, **114**(3): 1637-1672.
- [6] Yang Z Y, Zeng P, Wang B Y, et al. Ignition characteristics of an alternative kerosene from direct coal liquefaction and its blends with conventional RP-3 jet fuel[J]. Fuel, 2021, **291**: 120258.
- [7] 曹宏伟, 李月婷, 王腾达, 等. 煤直接液化油制备航空航天燃料的工艺研究[J]. 含能材料, 2020, **28**(5): 376-381.
Cao H W, Li Y T, Wang T D, et al. Process of upgrading direct coal liquefaction oil to aerospace fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, **28**(5): 376-381.
- [8] 舒歌平. 神华煤直接液化工艺开发历程及其意义[J]. 神华科技, 2009, **7**(1): 78-82.
Shu G P. Development history and its significance of Shenhua coal direct liquefaction[J]. Shenhua Science and Technology, 2009, **7**(1): 78-82.
- [9] Shui H F, Cai Z Y, Xu C B. Recent advances in direct coal liquefaction[J]. Energies, 2010, **3**(2): 155-170.
- [10] Bacaud R. Dispersed phase catalysis: past and future, celebrating one century of industrial development[J]. Fuel, 2014, **117**: 624-632.
- [11] Sheng J P, Baikenov M I, Liang X Y, et al. Rapid separation and large-scale synthesis of β -FeOOH nanospindles for direct coal liquefaction[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **165**: 80-86.
- [12] Liu B L, Li Y Z, Wu H, et al. Room-temperature solid-state preparation of CoFe_2O_4 @Coal composites and their catalytic performance in direct coal liquefaction[J]. Catalysts, 2020, **10**(5): 503.
- [13] Lokhat D, Carsky M. Direct coal liquefaction using iron carbonyl powder catalyst[J]. Chemical Engineering & Technology, 2019, **42**(4): 818-826.
- [14] Kaneko T, Tazawa K, Koyama T, et al. Transformation of iron catalyst to the active phase in coal liquefaction[J]. Energy & Fuels, 1998, **12**(5): 897-904.
- [15] Xie J, Lu H F, Shu G P, et al. The relationship between the microstructures and catalytic behaviors of iron-oxygen precursors during direct coal liquefaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, **39**(4): 857-866.
- [16] Mochida I, Sakanishi K, Suzuki N, et al. Progresses of coal liquefaction catalysts in Japan[J]. Catalysis Surveys from Asia, 1998, **2**(1): 17-30.
- [17] 李克健, 吴秀章, 舒歌平. 煤直接液化技术在中国的发展[J]. 洁净煤技术, 2014, **20**(2): 39-43.
Li K J, Wu X Z, Shu G P. Development of direct coal liquefaction technologies in China[J]. Clean Coal Technology, 2014, **20**(2): 39-43.
- [18] Kaneko T, Derbyshire F, Makino E. Coal Liquefaction[M] // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Germany: Wiley-VCH, 2012.
- [19] 谢晶, 卢哈锋, 陈银飞, 等. 助剂改性 FeOOH 及其煤直接液化催化活性[J]. 化工学报, 2016, **67**(5): 1892-1899.
Xie J, Lu H F, Chen Y F, et al. Promoters modified FeOOH and their catalytic performances for direct coal liquefaction[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(5): 1892-1899.
- [20] 谢晶, 舒歌平, 李克健, 等. 硅/铝改性 FeOOH 及其煤直接液化催化性能[J]. 煤炭转化, 2015, **38**(4): 48-53, 57.
Xie J, Shu G P, Li K J, et al. Study on Si/Al modified FeOOH and its catalytic performance of coal direct liquefaction[J]. Coal Conversion, 2015, **38**(4): 48-53, 57.
- [21] Hu H Q, Bai J F, Guo S C, et al. Coal liquefaction with *in situ* impregnated $\text{Fe}_2(\text{MoS}_4)_3$ bimetallic catalyst[J]. Fuel, 2002, **81**(11/12): 1521-1524.
- [22] 谢晶, 舒歌平, 高山松, 等. 高分散 Mo 基催化剂煤直接液化催化性能[J]. 高校化学工程学报, 2020, **34**(5): 1182-1188.
Xie J, Shu G P, Gao S S, et al. Catalytic performance of Mo based catalysts for direct coal liquefaction[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, **34**(5): 1182-1188.
- [23] Wu C L, Luo Y, Zhao K, et al. Recycling molybdenum from direct coal liquefaction residue: a new approach to enhance recycling efficiency[J]. Catalysts, 2020, **10**(3): 306.
- [24] 任锐, 王宗贤, 管翠诗, 等. 渣油悬浮床加氢水性催化剂预硫化研究(II): 钼酸盐硫化产物的 XPS 分析[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(3): 299-303.
Ren R, Wang Z X, Guan C S, et al. Study on the sulfurization of water-soluble catalysts for slurry-bed hydroprocessing of residue (II): XPS analysis of sulfurized product of molybdate[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(3): 299-303.
- [25] 吴艳, 赵鹏, 毛学锋. 煤液化条件下铁系催化剂的相变[J]. 煤炭学报, 2018, **43**(5): 1448-1454.
Wu Y, Zhao P, Mao X F. Phase transformation of iron-based catalyst at coal liquefaction[J]. Journal of China Coal Society, 2018, **43**(5): 1448-1454.
- [26] Zieliński J, Zglinicka I, Znak L, et al. Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, **381**(1/2): 191-196.
- [27] 尹周澜, 周桂芝, 赵秦生, 等. 钼酸铵在氢气气氛中的还原行为[J]. 中国有色金属学报, 1995, **5**(1): 42-44.
Yin Z L, Zhou G Z, Zhao Q S, et al. Reduction behavior of ammonium molybdate in hydrogen atmosphere[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1995, **5**(1): 42-44.
- [28] Ades H F, Companion A L, Subbaswamy K R. Molecular orbital calculations for iron catalysts[J]. Energy & Fuels, 1994, **8**(1): 71-76.
- [29] 单贤根, 李克健, 章序文, 等. 神华上湾煤恒温阶段直接液化反应动力学[J]. 化工学报, 2017, **68**(4): 1398-1406.
Shan X G, Li K J, Zhang X W, et al. Isothermal kinetics of direct coal liquefaction for Shenhua Shangwan coal[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(4): 1398-1406.
- [30] Li X, Hu S X, Jin L J, et al. Role of iron-based catalyst and

- hydrogen transfer in direct coal liquefaction[J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**(2): 1126–1129.
- [31] 高山松. 显微组分及溶剂加氢对神东煤直接液化过程的影响[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
Gao S S. Study on macerals and recycle solvent hydrotreatment in the Shendong coal liquefaction process[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [32] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- Shi S D. *Engineering Fundamentals of Direct Coal Liquefaction*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [33] 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.
- [34] McMillen D F, Malhotra R, Chang S J, et al. Mechanisms of hydrogen transfer and bond scission of strongly bonded coal structures in donor-solvent systems[J]. *Fuel*, 1987, **66**(12): 1611–1620.