

研究论文

助剂改性 FeOOH 及其煤直接液化催化活性

谢晶^{1,2}, 卢晗锋¹, 陈银飞¹, 高山松², 王洪学²

(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, 煤直接液化国家重点工程实验室, 上海 201108)

摘要: 采用共沉淀法分别引入 Si、Al、La、Ca、Mg、Zr、Cu、Ni 和 Co 9 种助剂元素对 FeOOH 催化剂改性, 借助 BET、XRD、SEM 手段表征各助剂对催化剂微观结构、晶相和形貌的影响, 在 0.5 L 高压釜内测试各催化剂对神东煤的直接液化催化活性。结果表明, 引入 Si、Al、Ca、Zr、Ni、Co 能改善催化剂比表面积和分散度, 分别提高煤液化油收率 0.7~2.7 个百分点; Ni 和 Co 为最优助剂, Mg 没有促进作用, Cu、La 降低了油收率。研究表明, Al、Ca、Zr 是通过结构支撑改善催化剂的织构性质, 促进生成易于转化为活性相的小晶粒 γ -FeOOH, Ni、Co 主要起到电子型助剂作用, 通过强化对氢气的活化, 促进煤的转化, 提高油收率。

关键词: 煤直接液化; FeOOH 催化剂; 改性; 助剂; 共沉淀; 油收率

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151604

中图分类号: TQ 529.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 05—1892—08

Promoters modified FeOOH and their catalytic performances for direct coal liquefaction

XIE Jing^{1,2}, LU Hanfeng¹, CHEN Yinfei¹, GAO Shansong², WANG Hongxue²

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

Abstract: Modified FeOOH catalysts were prepared by a co-precipitation method using Si, Al, La, Ca, Mg, Zr, Cu, Ni and Co as promoters, respectively. The effects on microstructures, crystalline phase and morphology of the catalysts were characterized by BET, XRD and SEM. Their catalytic performances for the direct liquefaction of Shendong coal were evaluated in a 0.5 L stirring autoclave. The results showed that these promoters (Si, Al, Ca, Zr, Ni and Co) could improve the dispersion of the catalysts and surface area, and then improve the catalytic performances for direct coal liquefaction. Increasing by 0.7%—2.7% oil yield over the unmodified the catalyst could be obtained. However, Mg showed no effect on catalytic ability, while Cu and La reduced the Oil yield. The result indicated that Si, Al, Ca and Zr as the structure promoters could significantly improve the texture properties of catalysts, resulting in an increase of γ -FeOOH crystalline phase with small size which was beneficial to form active phase (Fe_{1-x}S). Co and Ni as the electronic promoters could activate H₂ preferentially to promote liquefaction, leading to the rising in oil yield.

Key words: direct coal liquefaction; FeOOH catalyst; modify; promoter; co-precipitation; oil yield

2015-10-22 收到初稿, 2016-01-19 收到修改稿。

联系人: 卢晗锋。第一作者: 谢晶 (1981—), 男, 博士研究生, 工程师。

基金项目: 神华集团科技创新项目 (MZY-13-12)。

Received date: 2015-10-22.

Corresponding author: Prof. LU Hanfeng, luhf@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by Science and Technology Development Department of China Shenhua Group (MZY-13-12).

引 言

煤直接液化生产液体燃料是煤炭清洁转化和高效利用的一种重要途径,目前神华集团已成功运营百万吨级的煤直接液化示范装置^[1-3]。煤直接液化催化剂是煤直接液化的核心技术之一,其能够加速煤的热解,增强氢的活化和转移,促进前沥青烯和沥青烯向油转化,从而降低煤直接液化苛刻度和提高液化油的收率。铁系催化剂廉价可弃,活性较好,在煤直接液化反应中得到了广泛使用^[4-7]。大部分研究认为铁系催化剂的活性物种是磁黄铁矿相(Fe_{1-x}S),加入到煤直接液化中的铁系催化剂与 S 反应转化成 Fe_{1-x}S 才起到催化作用^[8-9]。相比合成型的硫化铁和天然铁矿石催化剂,合成型 FeOOH 催化剂在煤液化条件下更容易转化为粒度小、活性高、稳定性好的 Fe_{1-x}S^[9-10],而且纳米 FeOOH 催化剂的优异性能已经煤直接液化百万吨级示范装置证实^[11]。铁系催化剂的粒度、分散性和晶相等性质会影响铁物种向活性相转化,进而影响煤直接液化催化性能^[12-14]。研究者采用新颖的制备方法在降低催化剂粒度或提高分散性上取得了很好的效果,同时发现引入第二组分对铁系催化剂进行改性,也是降低催化剂粒度和改善分散性的一种行之有效的方法。如 Tanabe 等^[15]和 Wender 等^[16]引入 SO₄²⁻对 Fe₂O₃ 进行改性,发现催化剂表面形成的 S—O—Fe 层可以阻碍 Fe₂O₃ 粒子团聚,并使生成的活性相保持较高的稳定性和分散性,从而提高了煤直接液化催化性能;Zhao 等^[17]发现 Si 或 Al 都能降低 FeOOH 催化剂粒度,但未深入探讨催化剂的物理化学性质与煤直接液化催化性能之间的关联。

通过引入少量助剂增强合成型 FeOOH 的催化效率,是提高煤直接液化油收率的一种经济高效方法,尤其对百万吨级产能装置而言,提高一个百分点油收率即意味着新增万吨左右的油品,具有极大的经济效益。本文通过引入少量 Si、Al、La、Ca、Mg、Zr、Cu、Ni 和 Co 对合成型的纳米 FeOOH 进行改性,考察了不同助剂对催化剂物理化学特性和煤直接液化催化活性的影响,为开发更高效的煤直接液化催化剂提供借鉴。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用沉淀-空气氧化法制备 FeOOH 催化剂,具

体步骤如下:配制 0.3 mol·L⁻¹ 的 FeSO₄ 溶液(FeSO₄·7H₂O,分析纯,江苏强盛化学试剂有限公司),在剧烈搅拌下缓慢滴入 1.5 mol·L⁻¹ 的 NH₃ 水溶液(25%~28% NH₃,江苏强盛化学试剂有限公司)进行沉淀,同时通入空气对沉淀物进行氧化,控制终点 pH 为 7.5±0.1;将所得浆液离心分离,滤饼置于 120℃干燥箱内干燥 24 h,研磨过筛,收集小于 150 μm 的催化剂,命名为 FeOOH。

分别选取 Si、Al、La、Ca、Mg、Zr、Cu、Ni、Co 等 9 种元素与 Fe 进行共沉淀,制备 9 种助剂改性的 FeOOH 催化剂。其中 Si、Al、La、Ca、Mg、Zr、Cu 按 n(X)/n(Fe)=5%加入,Ni、Co 是传统的加氢催化剂,价格相对较高,按 n(X)/n(Fe)=2%加入。Si 是将化学纯 K₂SiO₃ 溶解到上述 NH₃ 水溶液中,随 NH₃ 水进料发生沉淀引入;其他助剂是将相应分析纯硝酸盐化合物(国药集团化学试剂有限公司)溶解到上述 FeSO₄ 溶液中,随 FeSO₄ 溶液进料发生共沉淀引入;改性催化剂的制备过程及条件与制备 FeOOH 催化剂相同。助剂改性催化剂命名为 X/FeOOH,X 分别代表不同的助剂元素,详见表 1。

表 1 助剂改性原料

Table 1 Raw material of promoters for modification

Element	Raw material	Ratio(X/Fe)	Catalyst
Si	K ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O	5%	Si/FeOOH
Al	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	5%	Al/FeOOH
La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	5%	La/FeOOH
Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	5%	Ca/FeOOH
Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5%	Mg/FeOOH
Zr	Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	5%	Zr/FeOOH
Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	5%	Cu/FeOOH
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2%	Ni/FeOOH
Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2%	Co/FeOOH

1.2 催化剂表征

催化剂的 BET 测试是在美国 Tristar II 3020 型物理吸附仪上进行。催化剂预先在 100℃下脱气 6 h,然后在液氮浴下进行 N₂ 的吸附-脱附测定,分别采用 BET 公式和 BJH 模型计算催化剂的比表面积和平均孔径。催化剂的 XRD 表征在日本 Rigaku 公司 D/max-RB 型 X 射线粉末衍射仪上进行,采用 CuK_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°,温度为室温。催化剂的微观结构和形貌采用日本 Hitachi 公司 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察,加速电压为 3 kV。

催化剂的 H₂-TPR 测试在配备热导池检测器 (TCD) 的美国康塔 Chembet PULSAR 型化学吸附仪中进行, 催化剂的装填量为 15 mg, 反应气体为 10H₂/Ar, 流速为 30 ml · min⁻¹, 样品预先吹扫 60 min, 然后再以 10℃ · min⁻¹ 升温至 800℃。

1.3 煤直接液化催化活性评价

催化剂的煤直接液化催化性能评价在 0.5 L 高压搅拌釜 (美国 Parr4575) 中进行。原料煤采自神华神东矿区, 其工业分析和元素分析见表 2。煤样预先磨至 147 μm 以下, 真空干燥, 取 28.0 g 加入反应釜, 42.0 g 四氢萘 (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司) 作为溶剂, 0.32 g 硫 (升华硫, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司) 作为硫化剂; 各催化剂用量按催化剂中 Fe 与所用干粉质量比的 1% 添加, 催化剂的 Fe 含量按 800℃ 焙烧 2 h 形成氧化物的残重减扣助剂氧化物质量换算获得。对比剂为粉末 Fe₂O₃ (分析纯, 上海强顺化学试剂有限公司)。

表 2 神东煤的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analyses of Shendong coal

Proximate analysis/(% (mass))			Ultimate analysis/(% (mass, daf))				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	O ^①	N	S
4.46	5.86	34.89	79.16	4.38	15.21	0.98	0.27

① by difference.

高压釜试验冷氢初压为 10.0 MPa, 釜内快速升温至 455℃ 后恒温反应 1 h, 反应完毕对高压釜快速冷却至室温, 记录温度和压力, 气样采用 Agilent 7890A 气相色谱仪进行全组分分析, 其中烃类采用 FID 检测, 色谱柱为 Al₂O₃ 毛细管柱, N₂、CO、CO₂、H₂、H₂S 采用 TCD 检测, 色谱柱为 13X 分子筛填充柱; 固液产物全部取出进行索式抽提, 依次采用正己烷和四氢呋喃抽提 48 h, 定义正己烷可溶物为油, 四氢呋喃可溶物为沥青烯和前沥青烯; 四氢呋喃不溶物经干燥后在马弗炉内 815℃ 焙烧 6 h 的剩余物为残灰 (RA), 煤转化率 (X)、气产率 (G)、氢耗 (H)、油收率 (O) 及沥青烯 (包括前沥青烯和沥青烯) 产率 (A) 按如下公式计算; 煤直接液化性能数据采用 3 次重复实验平均值, 转化率和油收率相对偏差分别控制在 0.5% 和 1% 以内。

$$X=1-(TI-RA)/F_{daf}$$

$$A=(HI-TI)/F_{daf}$$

$$H=(H_0-H_1)/F_{daf}$$

$$G=(G_1-H_1)/F_{daf}$$

$$O=X+H-G-W-A$$

式中, F_{daf} 为无水无灰基煤质量, g; H₀ 为反应前充入反应釜内氢气质量, g; H₁ 为反应后反应釜内剩余氢气质量, g; G₁ 为反应后反应釜内气体质量, g; HI 为正己烷不溶物质量, g; TI 为四氢呋喃不溶物质量, g; RA 为四氢呋喃不溶物焙烧后剩余物质量, g; H 为氢耗; G 为气产率; W 为水产率, 煤中氧元素减去气体产物 CO、CO₂ 以及油、沥青和残渣中所含氧元素, 再换算为水的质量/F_{daf}; 油、沥青和残渣中氧元素近似按煤中氧的 10.73% 计算^[18]; A 为沥青产率, 正己烷不溶物质量与四氢呋喃不溶物质量的差值/F_{daf}; O 为油收率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的煤直接液化催化活性比较

催化剂的催化液化结果列于表 3。由表 3 可知, 不加催化剂时神东煤的直接液化转化率和油收率分别为 81.5% 和 49.6%; 使用分析纯 Fe₂O₃ 催化剂时, 转化率和油收率均出现增加, 分别为 87.8% 和 60.1%, 说明催化剂对煤液化起到了显著促进作用。实验制备的纳米 FeOOH 催化剂的煤转化率和油收率分别为 89.5% 和 63.4%, 相比分析纯 Fe₂O₃ 表现出更好的催化性能, 但仍与原位负载型 FeOOH 催化剂有一定差距^[19]。引入助剂对 FeOOH 催化剂改性, 发现不同助剂对油收率的影响表现不一: 引入 Si、Al、Ca、Zr、Ni 和 Co 6 种元素能提高煤液化油收率 0.7~2.7 个百分点; 添加 2% 的 Ni 或 Co 提高油收率 2.7 个百分点; 添加 5% 的 Si、Zr 分别提高油收率 1.5 和 1.7 个百分点; Mg 改性对油收率促进作用微弱, Cu、La 降低了油收率, 尤其 Cu 的负效应明显, 使油收率下降 2.3 个百分点。

表 3 催化剂煤直接液化催化活性比较

Table 3 Results of direct coal liquefaction

Catalyst	Conversion /%	H ₂ consumption /%	Gas yield /%	H ₂ O yield /%	Asphalt yield /%	Oil yield /%
—	81.5	2.2	11.7	12.6	9.8	49.6
Fe ₂ O ₃	87.8	3.0	12.4	12.5	5.8	60.1
FeOOH	89.5	4.2	12.3	12.5	5.6	63.4
Si/ FeOOH	89.4	3.8	11.9	12.5	3.8	64.9
Al/ FeOOH	89.5	4.0	12.0	12.4	4.9	64.1
La/ FeOOH	88.7	3.6	12.2	12.2	4.7	63.2
Ca/ FeOOH	89.4	4.0	12.3	12.4	4.6	64.1
Mg/ FeOOH	89.8	4.0	11.9	12.4	5.0	63.6
Zr/ FeOOH	89.5	4.0	12.0	12.4	3.9	65.1
Cu/ FeOOH	88.1	3.7	11.7	12.4	6.5	61.1
Ni/ FeOOH	89.3	4.0	12.1	12.32	2.8	66.1
Co/ FeOOH	89.9	4.0	11.8	12.41	3.5	66.1

从表 3 中还可看出, 助剂对神东煤的转化率影响不大, 转化率最高也未能超过 89.9%。气产率和水产率差别很小, 在煤转化率相差不大的情况下, 说明助剂改性可促进沥青质向油转化, 使煤液化油收率有所提高。

2.2 催化剂的织构性质分析

表 4 列出了催化剂的织构性质数据。由表 4 可知, FeOOH 催化剂的比表面积、孔容及平均孔径分别为 $29.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.12 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 27.83 nm ; 引入 Si、Zr、Co、Ni、Cu、Al 可以改善催化剂的比表面积, La、Ca、Mg 没有明显促进作用。引入 Si 使催化剂的比表面积提高了 3.6 倍, 达到最高的 $123.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径下降一半以上, 其次为 Zr, 比表面积提高到 $91.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 Si、Zr 作为传统结构型助剂对 FeOOH 同样能起到较好的结构改善作用。研究表明^[14], 部分 Si 会在 FeOOH 晶体表面占据—OH 与 Fe 的配位而形成 Si—O—Fe 键, 而 Al 可以部分取代 Fe 形成 $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{OOH}$ 形式的物种, 由此推测助剂对 FeOOH 织构性质的改善, 可能是通过与 Fe 形成上述类似结构产生阻隔, 抑制了 FeOOH 晶粒长大。此外, Ni、Co 加入量仅为 2%, 但比表面积提升却超过 1.4 倍, 说明 Ni、Co 作为电子型活性助剂对 FeOOH 结构改性能力并不亚于结构型助剂。

表 4 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 4 Texture property of catalysts

Catalyst	Surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore size/ nm
FeOOH	29.0	0.12	27.83
Si/ FeOOH	123.2	0.41	13.12
Al/ FeOOH	59.3	0.32	24.66
La/ FeOOH	29.2	0.10	17.14
Ca/ FeOOH	31.9	0.14	24.36
Mg/ FeOOH	32.1	0.16	25.28
Zr/ FeOOH	91.6	0.44	21.49
Cu/ FeOOH	65.4	0.24	15.67
Ni/ FeOOH	71.7	0.29	17.70
Co/ FeOOH	77.2	0.33	18.33

研究发现^[20], FeOOH 催化剂比表面积越高越容易与 S 结合转变成活性相, 从而产生更高的煤液化催化活性。Si、Zr 改性 FeOOH 催化剂比表面积最大, 两催化剂对应的煤液化油收率较高可能正是源于上述原因。以催化剂比表面积为横坐标, 对应的煤液化油收率为纵坐标进行关联 (见图 1), 发现 La、Ca、Mg、Al、Zr 结构型助剂改性催化剂的液

化油收率的二次多项式拟合曲线近似为直线, 即结构改性催化剂比表面积小于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比表面积与油收率呈近似线性递增关系; Si 改性催化剂的活性没有随比表面积线性增加, 这可能是因为 Si 与 Fe 形成的 Si—O—Fe 键作用力较强, 束缚了 Fe 的活化^[10]; 同时可以看到, Cu、Ni、Co 改性催化剂游离于这条拟合线较远, 说明电子型助剂与结构型助剂对 FeOOH 的作用机制不同。Cu、Ni、Co 改性催化剂的比表面积相近, 但 Cu 改性催化剂的活性远不如 Ni 和 Co, 这可能是由于 Cu 外层 3d 轨道是满电子的, 而 Co、Ni 分别有 3 个和 2 个空位, 为氢活化电子的转移提供了很好的传输位, 从而强化了 Fe 对氢的活化能力, 促进了煤液化沥青向油转化。

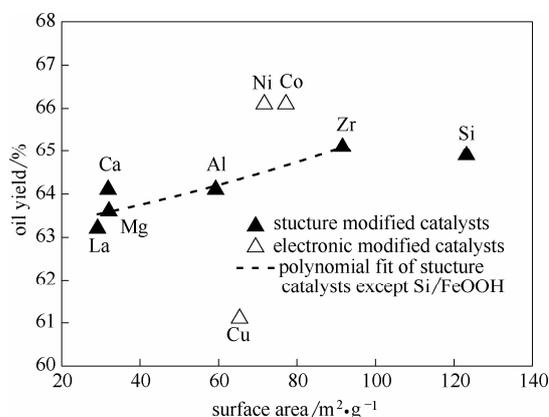


图 1 催化剂的比表面积与油收率关系

Fig. 1 Oil yield relation with BET surface area

2.3 催化剂的 XRD 表征

采用沉淀-氧化法制备的 FeOOH 催化剂中常同时含有 α -FeOOH 和 γ -FeOOH 晶相, 反应中铁离子更倾向于生成 α -FeOOH 晶相物种^[21]; 文献^[22]报道 γ -FeOOH 比 α -FeOOH 在煤液化反应中易于转化为 Fe_{1-x}S , 并且形成的 Fe_{1-x}S 粒径更小, 活性更高, 然而制备纯相的 γ -FeOOH 催化剂较为困难。图 2 是 FeOOH 催化剂及 Cu、Ni、Co 电子助剂改性催化剂的 XRD 谱, 制备的 FeOOH 显现出典型的 α -FeOOH 特征峰 (PDF#29-0713), 峰型尖锐, 结晶度较好; Cu、Ni、Co 改性催化剂衍射峰相似度高, 除了 α -FeOOH 特征峰外, 还出现了强度相当的 γ -FeOOH 特征峰 (PDF#08-0098), 说明电子型助剂有利于促进生成 γ -FeOOH 晶相物种。图 3 是结构助剂改性催化剂的 XRD 谱。

将催化剂按油收率排序, 并将其晶相差异列于表 5。可以看出, γ -FeOOH 衍射峰较强的催化剂的

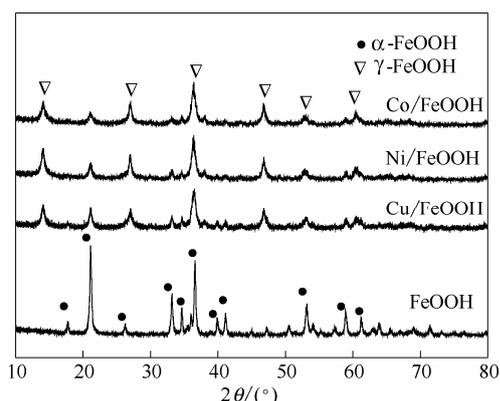


图 2 FeOOH 及电子助剂 (Cu,Co,Ni)改性催化剂的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of FeOOH and catalysts modified by electronic promoters

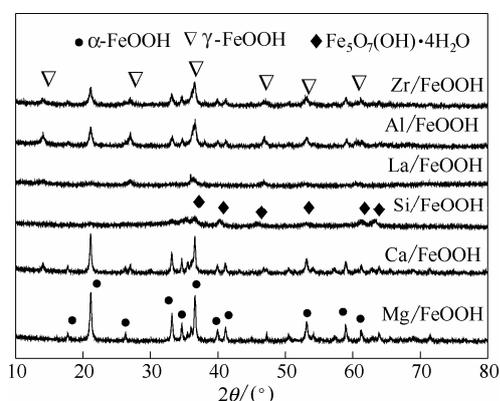


图 3 结构助剂 (Mg, Ca, Si, La, Al, Ca)改性催化剂的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of catalysts modified by structural promoters

油收率排序总体靠前, 暗示包含 γ -FeOOH 晶相的催化剂具有更好的煤直接液化催化活性。但是, 从表 5 也可看出, Si 改性催化剂没有出现 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 衍射峰, 但结果证实使其 FeOOH 粒度下降同样可以提高催化活性。Cu 改性催化剂 γ -FeOOH 衍射峰很强, 但其活性远不如同类型的 Ni、Co 改性催化剂, 甚至弱于 FeOOH, 说明晶相结构并非催化剂活性的唯一决定性因素, 电子助剂对其化学特性产生的影响不容忽视。

2.4 催化剂的 SEM 表征

图 4 是催化剂的扫描电镜图。从图 4(a)发现, FeOOH 催化剂呈长 300~500 nm, 直径 30~100 nm 的短棒状形态, 这是 α -FeOOH 晶相物质的一种典型形态, 催化剂形态相对规整, 表面光滑, 但该催化剂具有较好的分散性, 这是保证较好催化性能的重要原因。

由图 4 可看出, 不同助剂对催化剂微观形态的

表 5 助剂对催化剂晶相和油收率的影响

Table 5 Promoters' effects on crystalline phase and oil yield of resulting catalysts

Rank of oil yield	Catalyst	Oil yield/%	Intensity of XRD patterns	
			γ -FeOOH	α -FeOOH
1	Ni/ FeOOH	66.1	III	II
2	Co/ FeOOH	66.1	III	II
3	Zr/ FeOOH	65.1	II	III
4	Si/ FeOOH	64.9	—	—
5	Al/ FeOOH	64.1	II	III
6	Ca/ FeOOH	64.1		III
7	Mg/ FeOOH	63.6	I	III
8	FeOOH	63.4	—	III
9	La/ FeOOH	63.2	I	—
10	Cu/ FeOOH	61.1	III	III

Note: I, II, III: intensity of crystalline phase peaks (I —weak, II —medium, III—strong).

影响存在差别。引入 Si 后催化剂转变为 25 nm 左右的颗粒形态, 结合 BET 和 XRD 分析, 该催化剂是具有高比表面积的多线水合氧化铁, 有研究表明^[22], 小粒度多线水合氧化铁在煤液化高温高压环境下容易团聚成大颗粒, 导致活性下降。Al 改性催化剂微观下仍为短棒状形态, 但棒状变短变细, 长度和直径分别下降至 150~200 nm 和 30~50 nm。Zr 改性催化剂与 Al 改性催化剂类似, 不同之处是 Zr/FeOOH 还出现了板条状形态的 γ -FeOOH 晶相物种。Mg 改性催化剂的形态和粒度与 FeOOH 类似, XRD 和 BET 中也发现 Mg 对 FeOOH 的晶相和织构性质几乎没有影响, 这是 Mg 改性催化剂煤液化性能没有明显改善的主要原因。Ca 改性后的催化剂粒度略有下降, 棒状变短变粗。La 改性催化剂呈小颗粒形态, 但团聚严重, 分散性极差。Ni 和 Co 改性催化剂微观下都以板条状形态 γ -FeOOH 晶相物质为主。Cu 改性催化剂同样是 γ -FeOOH 晶相的板条状物质, 但粒度偏大, 略有板结, 分散性较差, 这可能是 Cu 改性催化剂有高比表面积和高活性晶相, 油收率却下降的原因之一。

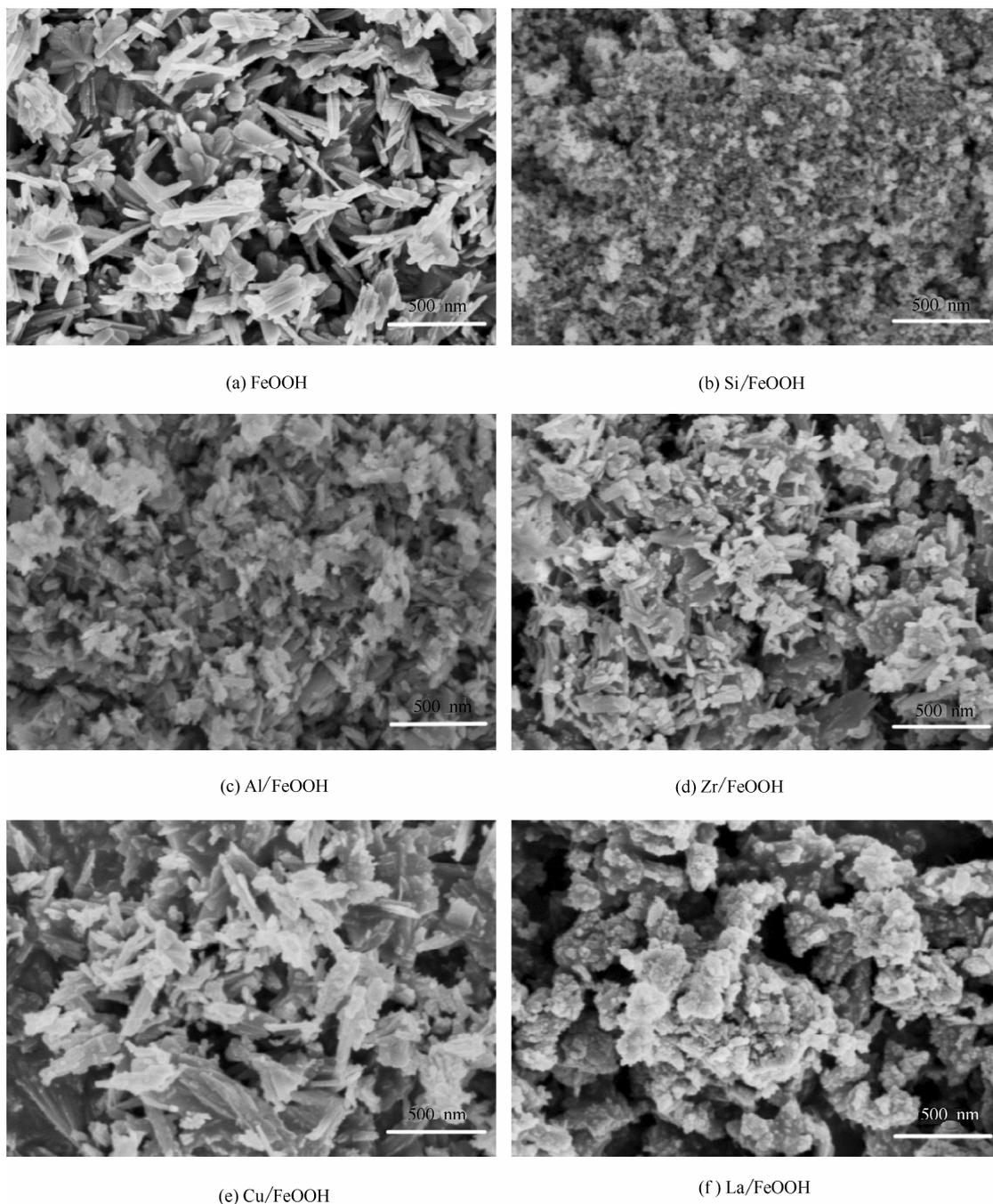
2.5 催化剂 H₂-TPR 表征

FeOOH 及 Cu、Ni、Co 电子型助剂改性催化剂的 H₂-TPR 表征结果见图 5。由图 5 可见, 250~400℃ 低温区耗氢峰对应 FeOOH 向 Fe₂O₃ 的晶相转变, 继而还原为 Fe₃O₄, 400~700℃ 高温区的耗氢峰对应 Fe₃O₄ 还原为 FeO 以及 FeO 还原为 Fe^[23-24]。由图 5 发现, Cu 的加入完全改变了 FeOOH 原来的氧化-还原特性, 低温还原温度大幅下降 (约 90℃), 暗示 Cu 离子与 Fe 产生了强烈的相互作用, 致使三价

铁不稳定，进而可能导致在煤液化催化反应中与 S 作用能力减弱，活性相 Fe_{1-x}S 难以形成。Co、Ni 改性后 FeOOH 的低温区还原温度降低约 30°C ，这是由于 Co、Ni 提高了比表面积，使 FeOOH 粒子更加分散，有更多暴露的表面原子，易于还原，并且 Co、Ni 本身就是优异的加氢催化剂，其和 Fe 的协同作用强化了 Fe 对氢的活化能力。

图 6 是结构型助剂改性催化剂的 H_2 -TPR 图。Ca 和 Zr 改性后催化剂的低温区还原峰向低温移动，显示出类似电子助剂的效果，改善了 Fe 的氧化-还

原性，这可能是 Ca 虽然没有明显提高催化剂比表面积，但却能提高油产率的原因；而 Zr 显示出与 Co、Ni 改性类似的作用效果， ZrO_2 的促进机制有待进一步研究。La 和 Al 改性后催化剂的低温区还原峰向高温偏移，尤其是 La 的偏移程度更大，说明 La、Al 与 Fe 离子的作用很强，尤其是 La 与 Fe 可能形成的 La—O—Fe 结构使 FeOOH 惰性化，导致其氧化-还原性减弱。Mg 和 Si 几乎不改变 Fe 的氧化-还原性，Si 对油产率的提高可能仅源于对催化剂的比表面积和粒度等的改善。



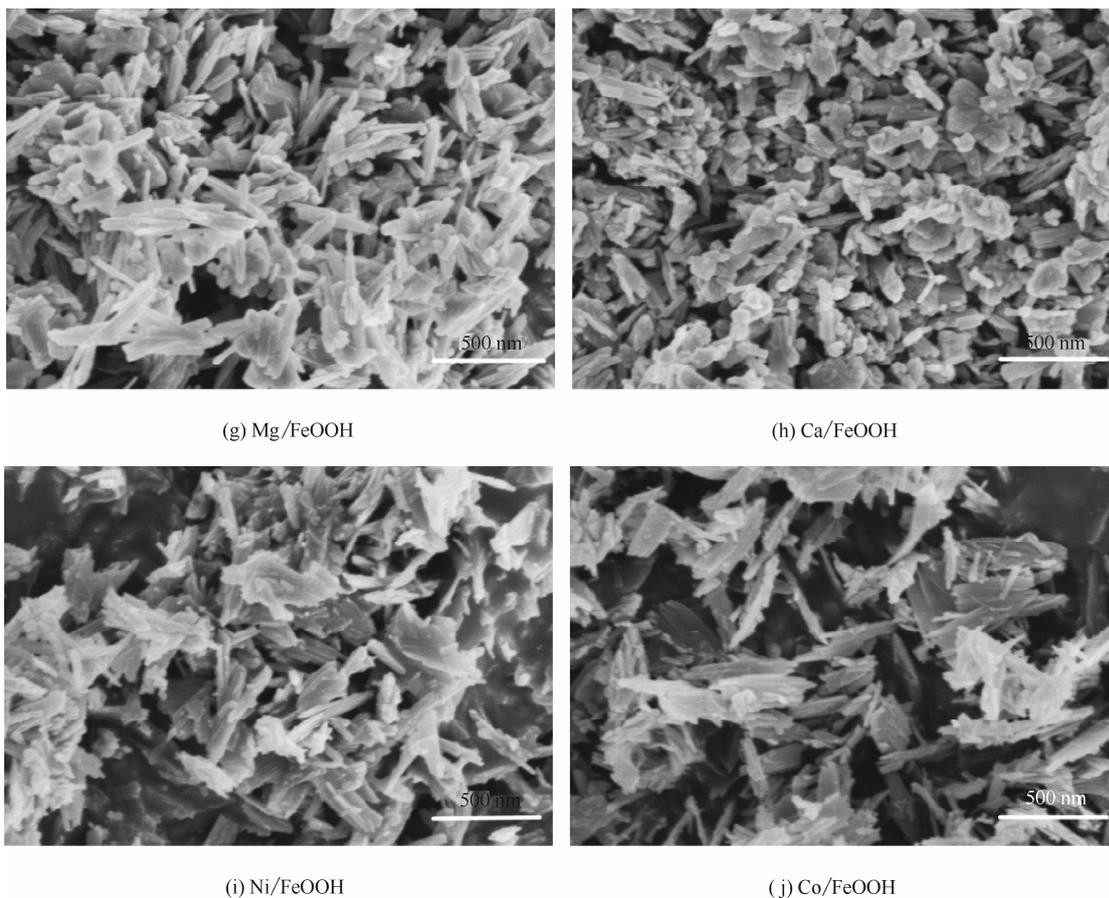


图 4 不同助剂改性 FeOOH 的扫描电镜图

Fig.4 SEM of catalysts modified by different promoters

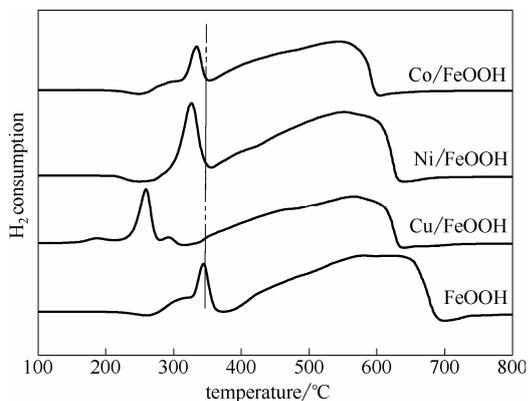


图 5 电子助剂 (Cu,Co,Ni)改性催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.5 H₂-TPR profiles for catalysts modified by electronic promoters

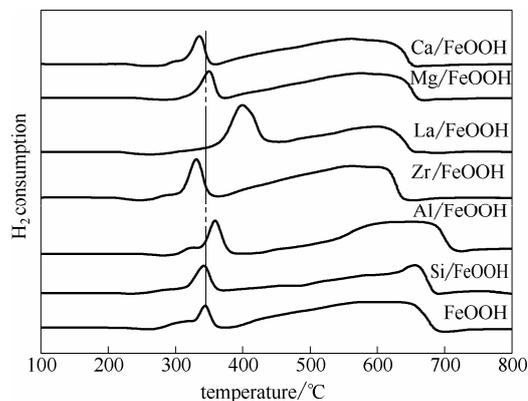


图 6 结构助剂改性催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.6 H₂-TPR profiles for catalysts modified by structural promoters

3 结 论

(1) 引入助剂会影响 FeOOH 催化剂的晶相、粒度和氧化还原性能，继而影响煤直接液化催化性能。其中，引入 Si、Al、Ca、Zr、Ni 和 Co 元素可以提高油收率 0.7~2.7 个百分点，Mg 的引入促进

作用不明显，而 Cu、La 的引入降低了油收率。

(2) Si、Zr、Co、Ni、Cu 和 Al 均较大幅度改善了催化剂的比表面积，提高 1~3.6 倍；结构改性催化剂比表面积小于 100 m²·g⁻¹ 时，比表面积与油收率呈近似线性递增关系。

(3) Co、Ni、Al、Zr、Ca 的引入促进催化剂

中生成 γ -FeOOH 晶相, 提高了催化剂比表面积, 降低了粒度, 这是油收率提高的主要原因; 此外, Ni、Co 改善了 FeOOH 的氧化还原性能, 与 Fe 协同强化了 Fe 对氢的活化能力; Si 改性使得催化剂成为小粒度的六线水合氧化铁; La 改性使催化剂分散性变差, La 与 Fe 形成强作用惰化了 FeOOH; Cu 与 Fe 产生强相互作用, 使 Fe 离子不稳定。

References

- [1] 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, **2**(2): 193-197.
LIU Z Y. Principal chemistry and chemical engineering challenges in direct coal liquefaction technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, **2**(2): 193-197.
- [2] 王村彦, 黄慕杰, 吴春来. 煤直接液化催化剂的研究与开发动向 [J]. *煤炭科学技术*, 1998, **26**(4): 24-26.
WANG C Y, HUANG M J, WU C L. Trends of research and development of direct coal liquefaction catalyst [J]. *Coal Science and Technology*, 1998, **26**(4): 24-26.
- [3] GAO S, ZHANG D, LI K. Effect of recycle solvent hydrotreatment on oil yield of direct coal liquefaction [J]. *Energies*, 2015, **8**(7): 6795-6805.
- [4] LI Y, MA F, SU X, *et al.* Ultra-large-scale synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their application for direct coal liquefaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(16): 6718-6722.
- [5] 谢晶, 舒歌平, 李克健, 等. pH 值对铁系催化剂结构的影响 [J]. *煤炭转化*, 2014, **37**(4): 69-73.
XIE J, SHU G P, LI K J, *et al.* Effect of pH on the structure of iron catalyst [J]. *Coal Conversion*, 2014, **37**(4): 69-73.
- [6] FENG Z, ZHAO J, HUGGINS F E, *et al.* Agglomeration and phase transition of a nanophase iron oxide catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, **143**(2): 510-519.
- [7] WANG Z C, SHUI H F, ZHANG D X, *et al.* A comparison of FeS+S and solid superacid catalytic properties for coal hydro-liquefaction [J]. *Fuel*, 2007, **86**(5/6): 835-842.
- [8] 翁斯灏, 吴幼青, 高晋生, 等. 将穆斯堡尔谱应用于煤炭催化液化研究(I) 铁化合物的变化 [J]. *燃料化学学报*, 1990, **18**(2): 97-102.
WENG S H, WU Y Q, GAO J S, *et al.* Mossbauer spectroscopic study of iron catalyst in coal hydroliquefaction(I): On the transformation and the action mechanism of iron sulphide in hydrogenation [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1990, **18**(2): 97-102.
- [9] MOCHIDA I, SAKANISHI K, SUZUKI N, *et al.* Progresses of coal liquefaction catalysts in Japan [J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 1998, **2**(1): 17-30.
- [10] KANEKO T, TAZAWA K, OKUYAMA N, *et al.* Effect of highly dispersed iron catalyst on direct liquefaction of coal [J]. *Fuel*, 2000, **79**(3/4): 263-271.
- [11] 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 technology in China [J]. *Clean Coal Technology*, 2014, **20**(2): 39-43.
- [12] BACAUD R. Dispersed phase catalysis: past and future. Celebrating one century of industrial development [J]. *Fuel*, 2014, **117**(1): 624-632.
- [13] LINEHAN J C, MATSON D W, DARAB J G. Effects of iron-oxygen precursor phase on carbon-carbon bond scission in naphthylbibenzylmethane [J]. *Energy & Fuels*, 1994, **8**(1): 56-62.
- [14] WELLER S W. Catalysis and catalyst dispersion in coal liquefaction [J]. *Energy & Fuels*, 1994, **8**(2): 415-420.
- [15] TANABE K, HATTORI H, YAMAGUCHI T, *et al.* Effect of SO₄²⁻ on catalytic activity of Fe₂O₃ for hydrocracking of coal [J]. *Fuel*, 1982, **61**(4): 389-390.
- [16] PRADHAN V R, TIERNEY J W, WENDER I. Catalysis in direct coal liquefaction by sulfated metal oxides [J]. *Energy & Fuels*, 2002, **5**(3): 497-507.
- [17] ZHAO J, FENG Z, HUGGINS F E, *et al.* Binary iron oxide catalysts for direct coal liquefaction [J]. *Energy & Fuels*, 1994, **8**(1): 38-43.
- [18] 吴秀章. 煤炭直接液化过程中的元素平衡分析 [J]. *洁净煤技术*, 2011, **17**(3): 33-36.
WU X Z. Element balance analysis on direct coal liquefaction process [J]. *Clean Coal Technology*, 2011, **17**(3): 33-36.
- [19] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 41.
WU C L, XIE K C. Direct Coal Liquefaction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 41.
- [20] CUGINI A V, KRASTMAN D, LETT R G, *et al.* Development of a dispersed iron catalyst for first stage coal liquefaction [J]. *Catalysis Today*, 1994, **19**(3): 395-407.
- [21] SCHWERTMANN U, CORNELL R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization[M]. 2nd, completely revised and extended edition. WILEY-VCH, 2000: 93-95.
- [22] 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.
- [23] 周小燕. β -FeOOH 纳米材料制备及其性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2010.
ZHOU X Y. Synthesis and character research of β -FeOOH nano-materials[D]. Hefei: Anhui University, 2010.
- [24] 郑柏存, 胡黎明, 杨纪民, 等. α -Fe₂O₃ 还原过程 TPR 研究 [J]. *信息记录材料*, 1993, (3): 4-6.
ZHENG B C, HU L M, YANG J M, *et al.* TPR study on α -Fe₂O₃ [J]. *Information Recording Materials*, 1993, (3): 4-6.