

提高煤直接液化催化剂活性的研究进展及展望

刘 华^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘 要:为制备高效的煤直接液化催化剂, 综述了提高煤直接液化催化剂活性的方法, 分析了各方法对煤直接液化催化剂性能影响的作用原理, 指出了煤直接液化催化剂研究中各方法的关键点和难点, 各方法之间并非相互孤立, 应有机组合以提高催化剂的活性。针对目前煤直接液化催化剂存在的问题提出了发展展望。煤直接液化催化剂活性提升的方法主要有提高催化剂前驱体的分散度, 提高活性相的抗聚结性能和利用多元金属/非金属的复合/协同效应, 后续研究应加强煤中灰组成对催化剂性能的影响, 深入研究非金属元素对催化剂加氢和抑焦性能的影响, 探索多种协同复合的催化剂制备系统, 针对特定煤种研制专用高效直接液化催化剂。

关键词:煤直接液化; 催化剂; 催化活性; 分散度

中图分类号: TQ529

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2016)04-0105-07

Improvement of catalysts activity for direct coal liquefaction

LIU Hua^{1,2,3}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China;
3. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to prepare efficient direct coal liquefaction (DCL) catalyst, methods of enhancing the activity of DCL catalyst were summarized, which mainly included enhancement of the catalyst precursor dispersion, inhibition of active phase agglomeration and synergistic effect of multi-metallic/non-metallic catalysts. The impact mechanisms on performance of DCL catalyst was discussed followed by analyzing the key and difficulty of these methods. Instead of isolating these methods, one should integrate these methods to improve the activity of DCL catalyst. In view of the existing problems in the DCL catalyst research filed, some suggestions had been proposed regarding the future research orientation. Much emphasis should be put on investigating the effect of ash component of coal varieties on the performance of DCL catalyst, the effect of non-metallic element on hydrogenation and coke inhibition performance of the catalyst, and exploring various collaborative composite catalyst preparation system. The ultimate goal was to develop highly efficient specific DCL catalyst in terms of different coal varieties.

Key words: direct coal liquefaction; catalyst; catalytic activity; dispersion

0 引 言

100年前 Bergius 开发煤高压加氢工艺时由于未使用催化剂, 循环油中沥青烯含量很高, 黏度很大, 操作困难。研究发现在煤直接液化反应器中添加一种物质就可以大大提高煤炭的液体油收率, 后

来逐步采用钨酸铵和氧化铁作为催化剂才使这一工艺得以实施^[1]。煤直接液化催化剂在反应过程中具有重要作用, 提高煤直接液化催化剂的活性有助于提高转化率, 减少液化油中的沥青烯含量, 进而减少液化残渣带出的液化油量, 有利于液化粗油的后续加工。据估算, 催化剂费用在煤直接液化过程中

收稿日期: 2016-03-24; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.022

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B04)

作者简介: 刘 华(1987—), 男, 宁夏青铜峡人, 博士, 从事多相催化方面的科研工作。E-mail: llhh_87@163.com

引用格式: 刘 华. 提高煤直接液化催化剂活性的研究进展及展望[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4): 105-111.

LIU Hua. Improvement of catalysts activity for direct coal liquefaction[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 105-111.

所占比例高达14.8%,所以提高煤直接液化催化剂活性,减少加入量,提高油收率是提高煤直接液化竞争力的有效途径^[2]。煤直接液化催化剂的研究和应用主要集中在3种类型。第一类是含铁的矿物、废弃物、合成物质为代表的廉价可弃型铁基催化剂;第二类是加氢活性高的Ni、Mo、Co、W等有色金属催化剂;第三类是以 SnCl_2 、 ZnCl_2 为代表的强酸性催化剂^[3-4]。与固定床负载型催化剂不同的是,由于原料的劣质性,煤直接液化催化剂没有丰富的孔结构和比表面积,在煤直接液化过程中多以分散型或均相状态加入反应体系中,因此,提高煤直接液化催化剂活性的方法与负载型催化剂不同。目前存在的问题是煤直接液化催化剂的活性太低,油收率仅为50%左右,液化油中沥青烯和前沥青烯含量过高,液化残渣量过高,导致返回的循环溶剂量不足以配制煤浆,提高催化剂的活性可以显著改善以上问题。笔者综述了提高煤直接液化催化剂活性的3种方法,分别为提高催化剂前驱体分散度,提高活性相抗聚结性能,利用多元金属/非金属的复合/协同效应提高催化剂活性,分析了各种方法对煤直接液化催化剂性能影响的作用原理,并针对目前煤直接液化催化剂研究存在的问题提出了一些建议,以期为进一步提高催化剂活性的研究开发提供借鉴。

1 提高煤直接液化催化剂的分散度

提高煤直接液化催化剂活性的第一类方法是提高催化剂的分散度。粒径是催化剂分散度的重要指标,对于同一种催化剂在规定试验条件下,其活性降低的原因可归因于反应活性相颗粒生长聚结而导致分散度的降低。高分散的煤直接液化催化剂在液化反应条件下具有较强的吸氢能力,氢分子较快分解为活性氢自由基,从而与溶剂分子结合使溶剂氢化,及时稳定煤炭分子裂解生成的大量自由基碎片,防止发生热缩聚反应聚结生焦。因此,提高煤直接液化催化剂的分散度有助于提高煤直接液化反应的活性和转化效率。

提高催化剂分散度的方法有自上而下和自下而上2种^[5]。自上而下的方法是用物理分散的方法将块体材料离散为颗粒较小的分散颗粒,常用的方法有机械研磨、激光裂解等^[6];自下而上的方法是指以均相分子形态的组分作为前驱物,通过化学反应使分子组分相互聚集从而形成高分散的纳米颗粒,常采用油溶性前驱体原位分解为纳米颗粒、化学合

成法及其他非常规方法^[7-9]。

1.1 物理研磨

物理研磨法是最直接的自上而下的提高催化剂分散度的方法,研究发现如果将煤直接液化催化剂磨得更细,不但可以改善液化效率,减少催化剂用量,而且液化残渣以及残渣中夹带的油分也会下降,可以达到改善工艺条件、减少设备磨损、降低产品成本和减少环境污染的多重目的^[10-12]。Hirano等^[13]系统研究了黄铁矿粒径对煤直接液化反应的影响,在 N_2 气氛下用辊磨机研磨天然黄铁矿石,催化剂粒径由 $3.9\text{ }\mu\text{m}$ 降至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 时,液化油收率由51.7%提高至60.2%,气产率由16.8%降至15.9%,残渣量也逐步由26.9%降为20.7%,对催化剂进行研磨可以大大提高催化剂活性中心数量,从而提高煤直接液化的反应效果。Sato等^[14]对试剂级氧化铁催化剂进行研磨,催化剂平均粒径从 $4.3\text{ }\mu\text{m}$ 降至 $0.8\text{ }\mu\text{m}$,以 0.15 mm 长焰煤为原料进行煤直接液化反应,发现其正己烷可溶物产率由38%提高至46%,四氢呋喃不溶物产率由6%降至4%,同样说明降低催化剂粒径有助于煤直接液化反应的进行。Kaneko等^[15]以此为基础研究褐铁矿性质与研磨介质损耗的相互关系,发现研磨介质的损耗率随着褐铁矿 $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ 质量比的降低而增大。煤直接液化试验也表明,油收率随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ 质量比的提高而升高,这是由于高 $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ 质量比的褐铁矿易于研磨,进一步说明降低催化剂粒径有助于提高催化剂的活性。

催化剂采用机械研磨的方式降至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下,传统研磨设备存在动力和材料大量消耗,催化剂研磨成本高等问题。随着现代化研磨设备的升级,由球磨机发展到搅拌磨再到砂磨机,物料的研磨效率逐步提高,尤其是砂磨机中的卧式砂磨机和棒销式砂磨机研磨粒度最小可达几十到 100 nm ,且湿法机械纳米研磨技术在染料工业上的可行性已得到印证。煤直接液化催化剂研磨技术的研究还有进一步开拓空间,配套合适的研磨工艺,降低研磨过程中的动力和物料的损耗,开发新的催化剂制备工艺将对煤直接液化技术工艺的升级改造具有重要作用。

1.2 采用油溶性催化剂前驱体

提高煤直接液化催化剂分散度的另一种方式是降低催化剂前驱体溶液和原料液的界面张力,最有效的方法是以油溶性的前驱体为催化剂。油溶性前驱体溶解在反应体系中,随着温度的升高,催化剂前

驱体发生分解或与体系中的 H_2S 反应生成高度分散的活性相,从而具有高效的催化性能^[16-18]。

Suzuki 等^[19]研究了 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-S}$ 体系的催化性能,采用菲做模型化合物在 375 °C、5 MPa 的 H_2 压力下发现 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$ 催化体系对菲的加氢转化率为 25.4%,远高于 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-S}$ 催化体系 17.8% 的转化率。 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$ 催化体系高活性的原因在于多环芳烃加氢的过程中, $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$ 催化体系相比 Fe_2O_3 来说更易于转化为分散度更高的活性相。Lastra 等^[18]制备了一系列 Mo 基有机化合物催化剂 OM1、OM2、OM3 和 OM4 催化剂,在相同反应条件下与四硫代钼酸铵(TTM)的反应效果进行对比,发现 OM 系列油溶性催化剂的转化率分别为 92.8%、84.4%、66.2% 和 90.8%,远高于 TTM 67.8% 的转化率。钼的金属有机物作为催化剂在反应体系中可以形成高分散的活性相,因此比无机化合物 TTM 具有更高的催化活性。

油溶性催化剂相对于水溶性催化剂和固体前驱物催化剂而言,在煤直接液化循环溶剂中更容易分散,经过硫化后具有更高的加氢活性,可以有效抑制反应过程中热缩聚反应的发生,是比较理想的催化剂,但由于油溶性催化剂的制备过程复杂,制备成本高,影响了煤直接液化过程的经济性,是制约该催化剂发展的重要原因。当油溶性催化剂添加量超过 500×10^{-6} 时就必须对催化剂进行回收以提高工艺的经济性。

1.3 合成纳米催化剂

合成纳米催化剂是一种不同于机械研磨的自下而上的提高催化剂分散度的方法,微乳液法是合成纳米催化剂的一种常用方法,自 Khadzhiev 等^[20]、Boutonnet 等^[21]首次用微乳液法(反胶束法)制备出单分散金属纳米颗粒后,微乳液法已引起广泛重视。选择适当的油相、表面活性剂和助表面活性剂制成油包水的微乳液体系,可通过调控微乳液的乳化状态来调节微反应器的尺寸,从而制备出粒径均匀可控的超细粒径。Chadha 等^[22]在实验室利用微乳液法合成纳米 FeS_2 ,粒径为 40 ~ 70 nm,在制备过程中纳米 FeS_2 原位负载至煤颗粒表面,催化剂的负载量为 1.67% (按 Fe 的质量计)。将该催化剂用于煤直接液化反应中,并与相应的浸渍催化剂进行对比,在同样的反应条件下发现微乳液法制备的纳米 FeS_2 催化剂具有更高的油收率。前苏联在 20 世纪七八十年代开发出低温低压煤液化技术,催化剂的制备

工艺采用乳化钼催化剂,提高了钼催化剂的分散度,进而提高了催化剂的反应活性,在相应的工艺配合下反应温度可降至 425 ~ 435 °C,反应压力低至 6 ~ 10 MPa^[23]。

Li 等^[24]利用化学方法以油酸钠和 FeCl_3 为反应物在甲苯和乙醇体系中合成出纳米氧化铁,后经高温晶化得到氧化铁纳米晶,颗粒粒径为 15 nm 左右,将其作为煤直接液化催化剂表现出很好的催化效果,煤的转化率和油收率分别达到 97.2% 和 86.5%。在上述方法基础之上,Li 等^[25]将油酸钠更换为油酸和 NaOH,取消后续的高温晶化步骤,利用一锅法一次性制备出 875 g 纳米氧化铁,平均粒径为 5 nm,将其应用于煤炭直接液化反应中煤的转化率为 89.6%,油收率为 65.1%。

过去几十年纳米材料的制备技术水平得到了空前提升,开发了多种纳米材料的合成技术并制备出各种纳米材料,许多纳米材料如 Co_3O_4 纳米线、 FeS_2 纳米颗粒、 MoS_2 纳米片等具有优异的催化性能。但这些纳米材料在煤直接液化过程中的应用还较少,利用目前取得的纳米合成技术成果进一步提高催化剂活性值得深入研究。

1.4 非常规方法

其他降低催化剂粒径的方法有火焰燃烧法、气溶胶法、激光分解、等离子体溅射等方法^[26-27]。Stencel 等^[28]用激光裂解法制备 Fe_3C 纳米粒子,在液化试验中转化为磁黄铁矿相,其液化活性超过 FeS_2 。火焰燃烧法利用挥发化合物在氢氧焰中分解形成纳米氧化铝、氧化硅和氧化态纳米颗粒的方法被应用于纳米氧化铁的大量生产,这种方法可通过气流量的控制来调节火焰制备不同大小的纳米颗粒^[29]。Vergnon 等^[30]利用该方法以 FeCl_3 为挥发前驱体制备出均匀的球状纳米颗粒,颗粒平均粒径可达到 10 nm,比表面积可达 $160 \text{ m}^2/\text{g}$,在煤液化试验中,加入纳米氧化铁催化剂后煤液化油收率从 40% 提高至 50%。

2 抑制活性相的聚结

第二类提高煤液化催化剂活性的方法是抑制煤直接液化过程中活性相的聚结,即提高催化剂的抗聚结性能。由于煤直接液化反应前加入的是催化剂的前驱体,实际起催化作用的是液化过程中所生成的活性相。通过提高反应过程中生成活性相的分散度,抑制催化剂前驱体在反应过程中的聚结趋势就

可以间接地提高煤直接液化催化剂的活性,主要的方法有利用负载效应、离子修饰和过程条件优化等手段来提高煤直接液化催化剂的抗聚结性能。

2.1 负载效应

负载效应是指在制备煤直接液化催化剂的过程中,由于活性中心负载至特定载体表面(如煤粉、纳米碳载体、纳米 SiO_2 载体等),从而提高了催化剂在煤直接液化过程中的活性。Cugini 等^[31] 研究发现 FeOOH 催化活性的有效发挥取决于催化剂的制备方式,在相同的试验条件下,煤粉负载型 FeOOH 催化活性的转化率为 85%,远高于粉末 FeOOH 的 66%。进一步深入研究发现负载型 FeOOH 催化剂在低于 300 °C 的反应过程中生成一种白铁矿(FeS_2)的中间相,而粉末 FeOOH 催化剂则无此转变过程。正是由于这种白铁矿的中间相转变过程,使得活性相的晶体聚结受到了抑制。已工业化的例子是神华煤直接液化工艺所采用的“863”纳米催化剂,主要活性组分 $\gamma\text{-FeOOH}$ 分散在液化原料煤的表面呈长条状,由于催化剂粒度为纳米级,因而有很高的催化活性^[32],同时催化剂在反应过程中由于载体的负载作用对活性相的迁移起到锚定作用,有抑制活性相聚集的作用。采用金属盐的水溶液处理原料煤粉,使催化剂与煤更好地接触也会起到一定的作用。Okamoto 等^[33] 将 FeCl_2 和煤粉混合制成煤浆,用 KBH_4 在水溶液中还原 Fe ,使生成的 Fe 纳米颗粒分散地负载至煤粉表面从而制备出纳米 Fe 负载型催化剂。同时采用不加煤粉的方式制备出 Fe 催化剂,在相同的试验条件下纳米 Fe 负载型催化剂的转化率和油收率分别为 92.0% 和 43.9%,而 Fe 催化剂的转化率和油收率仅为 88.3% 和 42.7%。造成这种差别的原因是煤粉颗粒对催化剂起到了载体的作用,使催化剂的活性中心分布更均匀且粒径更小。

另一种利用负载效应的方法是将催化剂前驱体负载至高分散的纳米载体表面。这种具有高分散结构的催化剂可有效促进反应物分子与活性相接触以提高沥青质和前沥青烯的加氢转化。Sakanishi 等^[34-35] 将 NiMo 双金属前驱体负载至粒径 30 nm、表面积 $1\,270\text{ m}^2/\text{g}$ 的纳米碳载体 KB 之上,制备出 NiMo/KB 催化剂,将该催化剂用于煤直接液化反应试验中(反应温度为 450 °C,压力为 15 MPa,反应时间为 90 min,催化剂添加量为 $\text{Ni } 667 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Mo } 333 \times 10^{-6}$),发现油收率达到 74.4%。 NiMo/KB 负载型

催化剂能够达到如此高的催化活性是由于以下原因:① 催化剂全部负载到 30 nm 颗粒载体表面;② KB 载体由于具有疏水表面易于在有机介质中分散;③ 负载型催化剂可以抑制活性相的聚结长大。随后为了降低昂贵的 Mo 用量,将部分 Mo 用廉价的 Fe 替换制备出三元金属的 FeMoNi/KB 催化剂,在上述反应条件下进行煤直接液化试验,油收率达到了 77%。

目前利用负载效应将活性中心担载至煤粉表面以提高催化剂的抗聚结性能虽然已有较多研究报道,但仍处在初步研究阶段,煤粒表面性质对催化剂前驱体赋存形态的影响并没有得到系统研究。实际上,担载组分的赋存形态(粒径大小、活性中心-载体的作用方式、活性中心的相转变等)受煤粉表面性质的影响较大,煤粉表面性质取决于煤种类、煤粉的预处理方式、煤粉的矿物质组成和表面官能团等,不同煤种、不同前处理方式都会对负载组分的催化活性产生影响。

2.2 离子改性

研究发现在煤直接液化催化剂的制备过程中加入特定的离子(如 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等)对催化剂进行改性处理可明显改善催化剂的性能^[36-39]。这一方面的研究报道较多的是 SO_4^{2-} 的改性作用,研究发现 SO_4^{2-} 对铁系催化剂的修饰可以提高铁系催化剂的反应活性。Zmierczak 等^[39] 研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 固体酸催化剂中 SO_4^{2-} 在煤直接液化反应中所起到的作用,发现在反应低温阶段体系中的水分足以使 Lewis 酸转化为 Bronsted 酸,有效促进低温下煤炭分子的裂解,提高煤炭的转化率。在高温阶段催化剂表面所吸附的 SO_4^{2-} 可有效抑制活性相晶粒的生长,提高活性相的分散度,增加催化剂的加氢性能。Tanabe 等^[38] 将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 与尿素反应制备出含有 2% SO_4^{2-} 负载的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂,将此催化剂用于煤直接液化反应发现,相比于未经 SO_4^{2-} 改性的 Fe_2O_3 催化剂, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂反应后苯可溶物收率由 51.2% 提高至 69.4%,气产率由 1.7% 提高至 2.4%。造成这种现象的原因是由于 SO_4^{2-} 的修饰提高了催化剂的酸性,从而提高了催化剂的裂解性能。Kotanigawa 等^[36,40] 研究发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂即使在没有硫单质助剂的前提下对煤直接液化也具有较好的催化效果,指出 SO_4^{2-} 修饰可显著减少助剂硫的用量并提高催化

剂的活性。Zhao 等^[41]发现外来离子的引入可有效抑制反应过程中催化剂活性相晶粒的生长,并利用穆斯堡尔谱证明了杂质阴离子(如 SiO_3^{2-} 离子)化学吸附于催化剂前驱体表面在反应体系中对水铁矿催化剂晶粒的生长具有抑制作用,从而有利于活性相的分散。

通过引入特定的离子,一方面可以改变催化剂的表面性质,这种改性作用可以有效改善催化剂在煤直接液化反应过程中的分散度;另一方面使得催化剂在反应中活性相的转变历程发生改变,从而有效发挥煤直接液化催化剂的作用。但由于系统的复杂性以及表征手段的欠缺,其作用本质的研究还不够深入。离子改性对煤直接液化催化剂的作用本质还有待进一步研究。

2.3 优化工艺条件

煤炭直接液化催化剂的活性相是在反应过程中形成的,通过控制反应条件(如反应温度、升温速率、停留时间、气体组成、溶剂性质等)可以间接调控催化剂活性相的分散度。Derbyshire^[42]指出增加 H_2S 的分压可以促进催化剂前驱体在反应过程中活性相的生成,从而可提高催化剂的活性。Sweeny 等^[43]指出在磁黄铁矿催化剂存在的条件下,提高 H_2S 气体的分压有助于二苯基乙醚和二苯甲烷的裂解。很多研究也发现通过提高 H_2S 分压可以提高催化剂的加氢脱氮性能,可能是由于 H_2S 不仅起到维持催化剂的硫化态的作用,同时也促进了加氢反应和裂解反应^[44-46]。

工艺条件的优化类似于固定床加氢催化剂的预硫化条件的优化,预硫化工工艺过程对固定床催化剂活性的发挥有重要影响。煤直接液化反应过程中,加热速率、停留时间、气体组成等与催化剂活性相的形成有关,但这方面系统性的研究并不多见,原因可能是大部分研究仅处于实验室开发阶段,并没有在连续运行装置上考察工艺条件对催化剂活性性能的影响,另一方面是提高煤的转化率试验中,很难界定优化工艺条件对催化剂的贡献。

3 多元金属/非金属元素的复合/协同效应

提高煤液化催化剂活性的第三类方法是采用双金属或多金属复合催化剂,通过添加外来组分利用多元金属/非金属催化剂的复合/协同效应来提高煤直接液化催化剂的活性。Fe 和 Al 的复合具有一定的协同作用,有助于提高直接液化催化剂的活

性。Sharma 等^[26]利用气溶胶法制备出一系列多金属催化剂,研究了各种金属化合物的复合对煤直接液化反应效果的影响。研究发现与单独的 Fe 催化剂相比,Fe 催化剂与 Al 复合制备的纳米 Fe-Al-S 催化剂在煤直接液化试验中的转化率提高了 8%。Weller 等^[4]研究了 Sn 的化合物在煤直接液化反应中的催化效果,当采用 1% 的 Sn 作为催化剂时,在规定的试验条件下只有 44% 的转化率,而加入很少量的 NH_4Cl (0.05%) 时,在同样的试验条件下转化率提高至 88.6%,认为 NH_4Cl 是 Sn 催化剂的促进剂,使催化剂的活性大大提升。如果将 Zn 和 Sn 复合并且复配少量的 NH_4Cl 形成 Sn-Zn- NH_4Cl 催化剂,在煤液化反应中相比二者独自形成的催化剂,其活性要高出很多。Kaneko 等^[15]研究以澳大利亚和印度尼西亚的褐铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的混合物)作为煤直接液化催化剂时,发现印度尼西亚的褐铁矿由于具有较高的 Al、Ni 和 Cr 等元素,在煤直接液化反应中表现出的催化活性高于其他种类的褐铁矿催化剂。

4 展 望

提高煤直接液化催化剂活性是煤直接液化催化剂研究领域的重要研究方向,目前,煤直接液化催化剂的研究取得了一定进展,但仍有诸多问题需要解决。

1) 煤直接液化过程中煤的灰组成对催化剂的活性相有一定影响,如 V、Ca、Na、K 等元素,考察各元素对反应的影响规律,为煤直接液化工艺煤种的选择提供更加有力的依据。

2) 大量研究表明 Mo 催化剂对煤直接液化具有较好的反应效果,但这类高活性催化剂成本较高,添加量高于 500×10^{-6} 就必须对液化残渣中的金属 Mo 进行回收,金属 Mo 的回收必须结合液化残渣的利用方式进行研究。

3) 在石油重质原料加氢处理过程中,非金属元素 B 和 P 等对传统负载型催化剂活性和稳定性的提升作用早有报道,但是 B 和 P 等助剂在煤液化催化剂中对煤液化反应的影响却鲜有研究,有必要深入研究其对催化剂抗聚结性、加氢性能和抑焦性能的贡献。

4) 煤直接液化是一个非常复杂的催化反应体系,实际的催化剂(活性相)是在反应过程中逐步形成的,与前驱体性质、溶剂组成、过程控制等因素相

关,对于不同的原料煤,煤直接液化催化剂在体系中的作用将大不相同。因此,有必要对催化剂的作用机理进行深入研究,有针对性地从事工艺过程调控、制备条件控制、组分的配伍等方面综合考虑研究适应特定煤种的专用直接液化催化剂。

参考文献(References):

- [1] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 55-64.
- [2] 王村彦, 朱晓苏, 吴春来. 煤直接液化催化剂及其高分散化[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 14-16.
Wang Cunyan, Zhu Xiaosu, Wu Chunlai. Catalyst for direct coal liquefaction and its high dispersing[J]. Coal Conversion, 1998, 21(2): 14-16.
- [3] Mecandless F P, Waterman J J, Sire D L. Coal hydrogenation and hydrocracking using a metal chloride-gaseous hydrochloric acid catalyst system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1981, 20(1): 91-94.
- [4] Weller S, Pelipetz M G, Friedman S, et al. Coal hydrogenation catalysts batch autoclave tests[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1950, 42(2): 330-334.
- [5] Hashemi R, Nassar N N, Almas P P. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: opportunities and challenges[J]. Applied Energy, 2014, 133(15): 374-387.
- [6] Niemeyer C M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(22): 4128-4158.
- [7] Gobe M, Konno K, Kandori K, et al. Preparation and characterization of monodisperse magnetite sols in WO microemulsion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, 93(1): 293-295.
- [8] Murray C, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [9] Shen S, Hidajat K, Yu L E, et al. Simple hydrothermal synthesis of nanostructured and nanorod Zn-Al complex oxides as novel nanocatalysts[J]. Advanced Materials, 2004, 16(6): 541-545.
- [10] Weller S W. Catalysis and catalyst dispersion in coal liquefaction[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(2): 415-420.
- [11] Patzer J F, Montagna A A. Coal liquefaction catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1980, 19(3): 382-386.
- [12] Kanda Y, Murata H, Honma T. Grinding of mixtures of coal and iron ore in order to prepare material for coal liquefaction[J]. Powder Technology, 1989, 58(3): 175-180.
- [13] Hirano K, Kouzu M, Okada T, et al. Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction[J]. Fuel, 1999, 78(15): 1867-1873.
- [14] Sato Y, Kamo T, Shiraishi M. Effect on liquefaction of pulverizing coal and catalyst to fine particles[J]. Energy & Fuels, 2002, 16(2): 388-396.
- [15] Kaneko T, Sugita S, Tamura M, et al. Highly active limonite catalysts for direct coal liquefaction[J]. Fuel, 2002, 81(11/12): 1541-1549.
- [16] Zhang S, Liu D, Deng W, et al. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3057-3062.
- [17] Galarraga C E, Almas P P. Hydrocracking of sthabsca nitumen using submicronic multimetallic catalysts at near in-reservoir conditions[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(4): 2383-2389.
- [18] Lastra B, Garcia R, Moineiro S R. Novel Mo-containing organometallic compounds as dispersed catalysts for liquefaction and hydrolysis of coals[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(2): 411-415.
- [19] Suzuki T, Yamada H, Sears P L, et al. Hydrogenation and hydrolysis of coal model compounds by using finely dispersed catalysts[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(6): 707-713.
- [20] Khadzhiev S N, Kadiev K M, Yampolskaya G P, et al. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 197/198: 132-145.
- [21] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, et al. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions[J]. Colloids and Surfaces, 1982, 5(3): 209-225.
- [22] Chadha A, Sharma R K, Stinespring C D, et al. Iron sulfide catalysts for coal liquefaction prepared using a micellar technique[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(9): 2916-2919.
- [23] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 102-105.
- [24] Li Y, Ma F, Su X, et al. Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction[J]. Catalysis Communications, 2012, 26(5): 231-234.
- [25] 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.
- [26] Sharma R K, Mac Fadden J S, Stiller A H, et al. Direct liquefaction of coal using aerosol-generated ferric sulfide based mixed-metal catalysts[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(2): 312-319.
- [27] Bacaud R. Dispersed phase catalysis: past and future. celebrating one century of industrial development[J]. Fuel, 2014, 117(1): 624-632.
- [28] Stencil J M, Eklund P C, Bi X X, et al. Iron ultrafine particle catalysts formed by laser pyrolysis: synthesis, characterization and coal liquefaction activity[J]. Catalysis Today, 1992, 15(2): 285-306.
- [29] Ulrich G D. Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames[J]. Combustion Science and Technology, 1971, 4(1): 47-57.

- [30] Vergnon P G, Landouisi H B. Formation of ultrafine Fe_2O_3 aerosols from a flame supported reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1980, 19 (2): 147-151.
- [31] Cugini A V, Krastman D, Martello D V, *et al.* Effect of catalyst dispersion on coal liquefaction with iron catalysts[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(1): 83-87.
- [32] 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的制备方法: 03153377.9[P]. 2005-02-16.
- [33] Okamoto S, Kitajima A, Taniguchi H, *et al.* Coal hydrol liquefaction with iron-loaded coal as catalyst[J]. Energy & Fuels, 1994, 8 (5): 1077-1082.
- [34] Sakanishi K, Taniguchi H, Hasuo H, *et al.* Remarkable oil yield from an indonesian subbituminuous coal in liquefaction using NiMo supported on a carbon black under rapid stirring[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(1): 260-261.
- [35] Sakanishi K, Hasuo H, Mochida I, *et al.* Preparation of highly dispersed NiMo catalysts supported on hollow spherical carbon black particles[J]. Energy & Fuels, 1995, 9(6): 995-998.
- [36] Kotanigawa T, Yamamoto M, Sasaki M, *et al.* Active site of iron-based catalyst in coal liquefaction[J]. Energy & Fuels, 1997, 11 (1): 190-193.
- [37] Pradhan V R, Hu J, Tierney J W, *et al.* Activity and characterization of anion-modified iron(III) oxides as catalysts for direct liquefaction of low pyrite coals[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(4): 446-454.
- [38] Tanabe K, Hattori H, Yamaguchi T, *et al.* Effect of SO_4^{2-} on catalytic activity of Fe_2O_3 for hydrocracking of coal[J]. Fuel, 1982, 61(4): 389-390.
- [39] Zmierczak W, Xiao X, Shabtai J. Hydrogenolytic activity of soluble and solid iron-based catalysts as related to coal liquefaction efficiency[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(1): 113-116.
- [40] Kotanigawa T, Takahashi H, Yokoyama S, *et al.* Mechanism for formation of sulphate in S-promoted iron oxide catalysts for coal liquefaction[J]. Fuel, 1988, 67(7): 927-931.
- [41] 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.
- [42] Derbyshire F. Role of catalysis in coal liquefaction research and development[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(3): 273-277.
- [43] Sweeny P G, Stenberg V I, Hei R D, *et al.* Hydrocracking of diphenyl ether and diphenylmethane in the presence of iron sulphides and hydrogen sulphide[J]. Fuel, 1987, 66(4): 532-541.
- [44] Hirschon A S, Laine R M. Catalytic hydrodenitrogenation of an SRC-II coal liquid: Effect of hydrogen sulphide[J]. Fuel, 1985, 64(6): 868-870.
- [45] Yang S H, Satterfield C N. Some effects of sulfiding of a $\text{NiMoAl}_2\text{O}_3$ catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline[J]. Journal of Catalysis, 1983, 81(1): 168-178.
- [46] Satterfield C N, Gultekin S. Effect of hydrogen sulfide on the catalytic hydrodenitrogenation of quinoline[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1981, 20 (1): 62-68.
- (上接第 99 页)
- [5] 钟 梅, 高士秋, 张志凯, 等. 低阶碎煤有氧热解制备兰炭的工艺条件[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 231-238.
- Zhong Mei, Gao Shiqiu, Zhang Zhikai, *et al.* Preparation conditions of char via pyrolysis of low-rank particulate coal in oxygen-containing atmosphere [J]. Journal of Process Engineering, 2012, 12 (2): 231-238.
- [6] 陈国超, 高 筠. 捣固焦炉冶炼金焦配煤研究[J]. 煤炭转化, 2014, 37(1): 69-71.
- Chen Guochao, Gao Yun. Study on coking coal blending technology of stamp-charging coke oven[J]. Coal Conversion, 2014, 37(1): 69-71.
- [7] Anup K S, Parthapratim G, Ranajit K S. Modeling and experimental investigations on the pyrolysis of large coal particles[J]. Energy Fuels, 2011, 25(12): 5573-5583.
- [8] Liu H, Zhu H, Kaneko M, *et al.* High-temperature gasification reactivity with steam of coal chars derived under various pyrolysis conditions in a fluidized bed[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(1): 68-75.
- [9] 陈永利, 何 榕. 煤热解过程中二次反应作用建模[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2011(5): 1-5, 672-676.
- Chen Yongli, He Rong. Modeling of secondary reaction effects on coal pyrolysis[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2011(5): 1-5, 672-676.
- [10] Mamleev V, Bourbigot S, Yvon J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: the main step of mass loss[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1): 151-165.
- [11] Yao Boyuan, Li Deping. Features and correct application of coal vitrinite reflectance index[J]. Journal of Coal Science and Engineering (China), 2012, 18(4): 400-406.
- [12] 袁 帅, 陈雪莉, 李 军, 等. 煤快速热解固相和气相产物生成规律[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1382-1387.
- Yuan Shuai, Chen Xueli, Li Jun, *et al.* Formations of solid and gas phase products during rapid pyrolysis[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, 62(5): 1382-1387.
- [13] 深 田, 喜代志, 全 荣. 快速加热处理对煤软化熔融性的影响[J]. 燃料与化工, 2009, 40(3): 58-63.
- Shen Tian, Xi Daizhi, Quan Rong. Effect of rapid heating treatment on softening and melting properties of coal [J]. Fuel and Chemical Processes, 2009, 40(3): 58-63.
- [14] 李德平, 姚伯元, 张代林, 等. 不同变质程度煤镜质组活性质量研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(10): 1862-1867.
- Li Deping, Yao Boyuan, Zhang Dailin, *et al.* Study on the quality of the active quality of coal in different metamorphic degree[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(10): 1862-1867.
- [15] Hao L, He Z, Mashhiro K, *et al.* High-temperature gasification reactivity with steam of coal chars derived under various pyrolysis conditions in a fluidized bed[J]. Energy Fuels, 2009, 24(1): 68-75.