

含铁废渣对煤油共炼催化作用的考察

李慧慧*, 蒋中山, 黄传峰, 王明峰, 王永娟, 李大鹏

(陕西延长石油(集团)有限责任公司 碳氢高效利用技术研究中心, 陕西 西安 710075)

摘要:赤泥、炼铁高炉飞灰、硫铁矿烧渣和硫铁矿含有 Fe_2O_3 及 FeS_2 等有效的铁基催化剂前驱体, 均能提高煤油共炼转化率; 粒径对催化剂活性的影响显著超过活性组分质量分数和比表面积; 赤泥催化作用最显著, 对煤的转化率、沥青质转化率、汽柴油收率分别达到 76.23%、48.71% 和 30.56%; 赤泥中少量 FeOOH 的存在可起到促进催化的作用, 而除去 CaO 及 Na_2O 或者掺杂 TiO_2 对煤油共炼反应没有促进作用。

关键词:煤直接液化; 煤油共炼; 铁基催化剂; 赤泥; 粒径

中图分类号: TQ529.1; TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0083-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.020

Effect of iron-containing waste on the catalysis of coal/oil co-processing

LI Hui-hui*, JIANG Zhong-shan, HUANG Chuan-feng, WANG Ming-feng,
WANG Yong-juan, LI Da-peng

(Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center, Shaanxi Yanchang
Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: The red mud, the flash ash from blast furnace iron-making process, the pyrite cinder and iron pyrite are able to enhance the conversion rate of coal/oil co-process, because they all contain the effective catalyst precursor such as Fe_2O_3 , FeS_2 , and so on. The particle size controls the catalyst activity, whereas the amount of Fe_2O_3 and the surface area have negligible influence. The red mud shows the best catalyst activity. The conversion rate of coal and asphaltene are 76.23%, 48.71%, respectively. The yield of gasoline can reach 30.56%. The existence of slight amount of FeOOH probably increases the catalyst activity of red mud, while the removal of the CaO and Na_2O , or addition of TiO_2 have no observable promotion in the coal/oil co-processing.

Key words: direct coal liquefaction; coal/oil co-processing; iron-based catalyst; red mud; particle size

煤油共炼技术是介于煤直接液化和重劣质油及沥青类物质加氢裂化之间的一种工艺, 能使煤液化的同时对重质油起到轻质化作用^[1-2]。2014年, 陕西延长石油建成榆林 45 万 t/a 煤油共炼工业示范装置, 但仍需工艺和技术创新实现收益最大化, 其中催化剂的开发是关键技术之一。

煤油共炼和煤直接液化所用催化剂功能相似, 主要起到促使氢分子分解成带未配对电子的活性氢原子并与溶剂结合生成供氢溶剂, 保障煤粉热裂解产生的自由基碎片能及时获取活性氢原子, 减少结焦的作用, 具备裂解和加氢双功能^[3]。

鉴于廉价性的要求, 工业中普遍采用铁系催化剂, 如炼氧化铝废渣赤泥(含 Fe_2O_3 ^[3])、黄铁矿(含 FeS_2 ^[4])、合成型 Fe_2S_3 ^[5] 和 FeOOH ^[6] 等。1927年, 德国第 1 套煤直接液化生产装置(IG 工艺)及后续改进的 IGOR 工艺都使用赤泥作催化剂。日本的 NEDOL 工艺中则采用黄铁矿。神华百万吨级鄂尔

多斯煤直接液化项目使用的“863”煤粉负载型纳米级 $\gamma\text{-FeOOH}$ 催化剂。

从经济性考虑, 廉价的含铁废渣和矿物催化剂依然有广阔的应用前景, 但是仅在 20 世纪初德国和日本对该类催化剂做了少量文献报道, 近年来的研究很少, 不能满足国内日渐兴起的煤化工的需求, 亟需系统和更深入的认识。

1 实验部分

1.1 催化剂及原料准备

硫铁矿从佛山市派瑞特矿物原料有限公司采购, 主要含 FeS_2 , 含硫质量分数为 40%~48%; 硫铁矿烧渣源自陕西延长石油集团氟硅化工有限公司生产硫酸的残渣; 赤泥源自广西平果冶铝开发有限公司炼氧化铝后的残渣; 高炉飞灰来自国内某炼铁厂; 原料煤为陕西凉水井煤(物性分析如表 1 所示), 干燥研磨至 75 μm 以下; 溶剂油为陕西延长石油集团

榆林炼油厂的催化裂化油浆(物性如表 1 所示)。

表 1 煤和油浆的物性分析

成分	煤工业分析		煤和油浆元素分析		油浆色谱馏程分析	
	w(煤)/%	元素	w(煤)/%	w(油浆)/%	馏分段	收率/%
灰分	5.89	碳	77.99	89.73	汽油	0
水分	3.81	氢	3.95	9.71	柴油	1.77
挥发分	35.86	硫	0.23	0.35	煤油	0
固定碳	54.44	氮	1.22	0.42	馏分油	59.01
—	—	氧	6.90	0.23	重油	38.52

注:色谱馏分段温度划分为汽油 IBP~180℃,柴油 180~350℃,煤油 140~240℃,馏分油 350~500℃,重油>500℃。

1.2 催化剂评价体系

煤油共炼催化剂评价实验使用美国 Parr -4578 间歇式反应釜装置,有效容积 1.8 L,加入煤粉 60 g、油浆 240 g、催化剂 3.67 g、硫磺 1.424 g,氢初压为 9.0 MPa,反应温度为 455℃,反应时间为 60 min。反应后产物的处理流程如图 1 所示。液态油和甲苯可溶物中汽柴油的收率 y_{LP}^{GD} 和 y_{TS}^{GD} 分别由高温模拟蒸馏色谱分析测定;最后计算煤的转化率、沥青质转化率、汽柴油收率及液体收率。

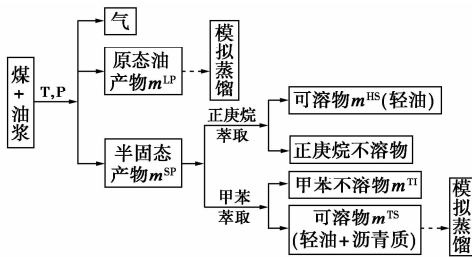


图 1 煤油共炼产物处理流程示意图

煤的转化率:

$$x_{Coal} = \{m^{Coal} - [m^{TI} - (m_{Coal}^{Ash} + m_{SO}^{Ash} + m^{Cat})]\} / m^{Coal} \times 100\% \quad (1)$$

沥青质转化率:

$$x_{Asp} = \{[(m_{SO}^{Asp} + m^{Coal} \times x_{Coal}) - (m^{TS} - m^{HS})] / (m_{SO}^{Asp} + m^{Coal} \times x_{Coal})\} \times 100\% \quad (2)$$

汽柴油收率:

$$y_{GD} = \{(m^{LP} \times y_{LP}^{GD} + m^{TS} \times y_{TS}^{GD}) / [m^{Coal} + (m^{SO} - m_{SO}^{Ash})]\} \times 100\% \quad (3)$$

液体收率:

$$y_{Liq} = \{(m^{LP} + m^{TS}) / [m^{Coal} + (m^{SO} - m_{SO}^{Ash})]\} \times 100\% \quad (4)$$

式中,煤的灰分质量分数(m_{Coal}^{Ash})为 5.89%;水分质量分数为 3.81%; m^{Coal} 是无水无灰煤的质量;油浆中沥青质质量分数(m_{SO}^{Ash})为 0.173%,灰分质量分数(m_{SO}^{Ash})为 0.20%,催化剂的质量为 m^{Cat} 。

2 结果及讨论

2.1 催化剂的种类

添加赤泥、硫铁矿、高炉飞灰、硫铁矿烧渣作催化剂及不添加催化剂时,小试反应釜评价所得直接分离的液态油产物质量和煤油共炼转化率的对比结果如表 2 所示。结果表明,无催化剂时,煤热解和油浆中胶质缩合生成的前沥青烯和沥青烯等大分子未能进一步加氢转化成小分子油,因此沥青质转化率为负值。相比之下,添加各种废渣和矿物,均能不同程度地催化煤油共炼反应,催化活性高低依次为赤泥 I > 硫铁矿烧渣 > 硫铁矿 > 高炉飞灰。赤泥和硫铁矿烧渣含有 Fe_2O_3 ^[7-8],在 300℃左右能与硫单质生成 $Fe_{1-x}S$,起到促进 H_2 解离成活性氢的作用^[9]。硫铁矿中含有的 FeS_2 也是有效的催化剂前驱体,但是其硬度大,密度在 $5.0 g/cm^3$ 左右^[10],而煤的密度为 $1.2 \sim 1.4 g/cm^3$,高密度的催化剂在煤油共炼体系分散性较差易沉降,抑制了催化作用;同时, FeS_2 的活性形态转化初始温度为 350℃^[9],比 Fe_2O_3 的高,也是其催化活性不及赤泥的原因。炼铁高炉飞灰效果最差是因为其所含主要成分是单质铁,不能与 S 单质转化成活性形态 $Fe_{1-x}S$ 。由此可见,废渣型催化剂的优选要综合考虑前驱体化合物种类、硫化温度及硬度等。

表 2 不同催化剂对应的液态油产物质量(g)和煤油共炼转化率(%)

转化率及收率	无催化剂	高炉飞灰	硫铁矿	氟化工废渣	赤泥 I
m^{LP}	82.98	100.94	102.61	119.91	158.55
x_{Coal}	24.84	45.46	54.83	61.50	76.23
x_{Asp}	-159.31	-50.47	-2.12	8.38	48.17
y_{GD}	23.50	27.40	27.23	27.37	30.56
y_{Liq}	71.61	76.86	77.87	80.86	84.33

注:沥青质转化率为负表示反应后生成了沥青质。

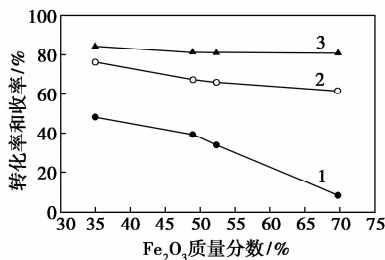
2.2 催化剂 Fe_2O_3 质量分数的影响

为了研究催化剂所含 Fe_2O_3 质量分数对煤油共炼转化率的影响,实验中引入 Fe_2O_3 更高的赤泥 II,同时按照文献[11]中所述的方法活化赤泥 II。催化剂所含 Fe_2O_3 和表面 Fe 元素质量分数分别由 X 射线荧光分析(XRF)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)测定(如表 3 所示)。催化剂本体相及表面所含活性 Fe 元素质量分数由高到低依次是硫铁矿烧渣 > 活化赤泥 II > 赤泥 II > 赤泥 I,但是对应煤油共炼的转化率反而依次降低(如图 2 所示)。该

现象起因于废渣类催化剂化合物成分复杂, Fe 元素的存在形态不仅是 Fe_2O_3 , 还可能是 FeOOH 及多种混合金属盐^[12], 不同铁基前驱体化合物对应不同的硫化过程, 而且大量杂质组分的存在也导致部分铁元素未能转化成活性形态 Fe_{1-x}S , 因此不能仅从 Fe 元素或 Fe_2O_3 质量分数的高低判断催化剂的活性。Takao 等^[13] 的研究表明, $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ 比值越高的褐铁矿对煤直接液化催化活性更高; Katsumi 等^[4] 对黄铁矿煤直接液化催化剂的研究也表明, 在优选催化剂时要综合考虑 Fe 元素质量分数、S 元素质量分数及硬度等因素。

表 3 催化剂的组成及表面铁质量分数 %

组成	赤泥 I	赤泥 II	活化赤泥 II	硫铁矿烧渣
表面 Fe	10.72	10.90	17.82	16.30
Fe_2O_3	34.96	48.95	52.32	69.74
Al_2O_3	17.6	26.94	28.22	4.48
SiO_2	12.52	4.12	5.58	17.10
CaO	14.97	17.39	0.91	1.59
Na_2O	8.38	1.73	0.27	—
TiO_2	6.71	2.92	2.94	0.32
SO_3	—	0.201	—	8.24



1—沥青质转化率; 2—煤的转化率; 3—液体收率

图 2 不同 Fe_2O_3 质量分数的催化剂对应煤油共炼转化率

2.3 比表面积的影响

比表面积增大有利于提高催化剂活性金属在表面的分布量, 也能提高催化剂对氢气和硫化氢气体的吸附能力, 是判断催化剂活性的重要因素。由赤泥和硫铁矿烧渣的扫描电镜 SEM 图(如图 3 所示)可观察到, 催化剂颗粒均是不规则形状, 活化赤泥 II 表面颗粒更细小。物理吸附仪 BET 测定结果表明, 赤泥 I、赤泥 II、活化赤泥 II 和硫铁矿烧渣的比表面积分别为 9.25、4.05、91.6、2.45 m^2/g 。虽然活化后的赤泥 II 的比表面积大幅度提高, 但是并没有显著地提高煤油共炼反应的转化率(如图 2 所示)。原

因是与赤泥本身杂质质量分数高, 表面的活性铁元素位点少, 加之在煤油共炼体系中催化剂失活快有关。

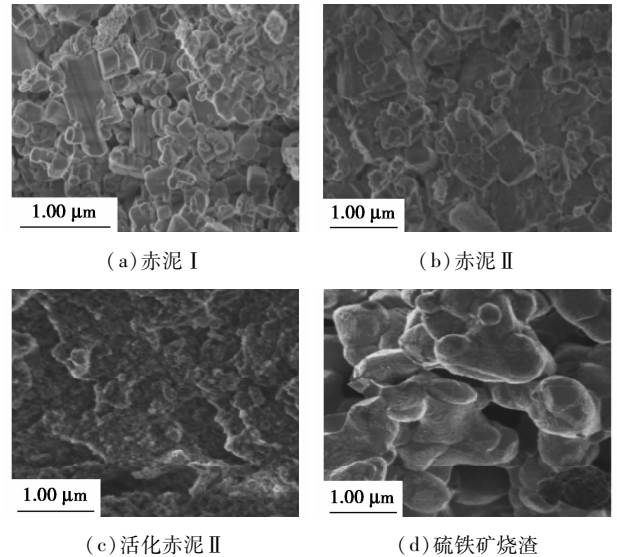


图 3 赤泥 I、赤泥 II、活化赤泥 II 和硫铁矿烧渣的 SEM 图

2.4 催化剂粒径的影响

粒径是影响固体催化剂外比表面积及在液相反反应体系中分散性的主要因素, 废渣矿物类催化剂需研磨到亚微米级才有较好的催化剂作用^[2]。为了考察粒径的影响, 将 2 种赤泥制备成 $d < 45 \mu\text{m}$ 和 $45 < d < 75 \mu\text{m}$ 不同表观粒径的催化剂。不同粒径的赤泥对应的煤油共炼液态产物质量如表 4 所示。

表 4 不同粒径的赤泥对应的煤油共炼液态产物质量 g

	赤泥 I		赤泥 II	
	$45 < d < 75 \mu\text{m}$	$d < 45 \mu\text{m}$	$45 < d < 75 \mu\text{m}$	$d < 45 \mu\text{m}$
m^{LP}	140.27	107.07	158.55	151.52

由表 4 可以看出, 随着粒径的减小, 赤泥 I 和赤泥 II 对应的液态产物的质量都大幅度增加, 并且在相同粒径下, 赤泥 I 的活性高于赤泥 II。由于筛分后的催化剂粉末部分处于物理吸附聚集而成的大颗粒状态, 在高温高压高速搅拌固液气三相反应条件下, 催化剂颗粒被再次分散或破碎, 因此实际参与反应时的真实粒径和表现粒径稍有不同。为了深入考察粒径的影响, 在水相超声波分散条件下, 利用激光粒度分布仪对 2 种赤泥的体积平均粒径进行测定, 如表 5 所示。结果表明, 赤泥 I 的体积平均粒径远小于赤泥 II, 说明赤泥 I 在研磨及实际的反应过程中更易分散和破碎成细小的粉末, 因此表现出更强的催化作用。从工业应用来讲, 硬度低的原料, 更易

粉碎,研磨能耗低,对研磨机损伤更小;然而,在煤油共炼悬浮床加氢裂化反应器中,过于微小的固体催化剂粉末,也会掺杂于油品中难以分离,给后期固定床加氢精制带来困难,因此催化剂的粒径大小和硬度要适中。

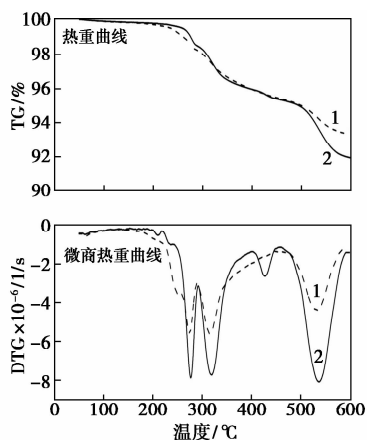
表 5 水相超分散条件下测定催化剂的体积平均粒径

催化剂	体积平均粒径 $a/\mu\text{m}$	体积平均粒径 $b/\mu\text{m}$
赤泥 I	5.44	9.26
赤泥 II	10.24	46.10

注:平均粒径 a 和 b 分别对应表观粒径为 $d < 45 \mu\text{m}$ 和 $45 < d < 75 \mu\text{m}$ 。

2.5 杂质组分对赤泥催化剂活性的影响

赤泥中含有 Fe_2O_3 、 FeOOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 AlSiO_3OH 、 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 等多种复合金属物质;赤泥的热重分析如图 4 所示。表征结果中,250 ~ 350℃ 和 500 ~ 600℃ 的失重峰分别归属于 FeOOH 及 CaCO_3 的分解^[7,13]。



1—赤泥 I; 2—赤泥 II

图 4 赤泥的热重分析

FeOOH 的存在有利于提高赤泥的催化性能,因为 FeOOH 开始转化为活性形态 Fe_{1-x}S 的温度是 250℃,比 Fe_2O_3 (300℃) 更低,且硫化态晶体颗粒分散性更好^[9]。X 射线衍射仪 (XRD) 测定显示有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 存在,Takao 等^[13] 对不同种类的褐铁矿进行煤直接液化实验表明, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能与 Fe 元素形成 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Al}$ 键,能抑制硫化过程中 Fe_{1-x}S 晶体的聚集,促进煤加氢液化反应。此外, TiO_2 可起到增强多环芳烃加氢的功能,Kerry 等^[11] 以萘为模型化合物,四氢萘为溶剂研究赤泥的催化作用,在人工配制的和赤泥相同组成的催化剂中加入 20% 的 TiO_2 时,观察到萘的转化率有明显的上升。为了更准确

地考察 TiO_2 对煤油共炼反应是否有促进作用,笔者向赤泥中添加质量分数为 5% 和 10% 的 TiO_2 ,评价掺杂赤泥的催化活性,结果如表 6 所示。但是,相比未添加 TiO_2 的赤泥 I 和赤泥 II (数据分别见表 2、和图 2),煤油共炼转化率均下降,未观察到掺杂 TiO_2 有明显的促进作用。有两方面原因:一是 TiO_2 的加氢裂解性能不及 Fe_2O_3 ;二是文献[11-12]中提及的 Ti 元素的促进作用,源于对模型化合物萘的加氢研究,在复杂的煤油共炼体系中这种促进作用难以体现。

表 6 掺杂 TiO_2 后赤泥催化剂液态油产物质量 (g) 和煤油共炼转化率 (%)

评价 指标	赤泥 I + 5% TiO_2	赤泥 II + 5% TiO_2	赤泥 II + 15% TiO_2
m^{LP}	141.36	140.37	119.66
x_{Coal}	74.43	69.65	50.96
x_{Asp}	43.14	39.87	-3.88
y_{Liq}	79.70	82.72	78.77

碱性氧化物 CaO 和 NaO 的存在会加重煤加氢液化反应结焦^[14]。XRD 和 TG 分析结果表明,赤泥中 Ca 元素主要以 CaCO_3 形式存在,分解成 CaO 的温度超过 500℃,而煤油共炼反应的温度在 450℃,因此赤泥中 Ca 元素对结焦的影响不大;进而,通过活化处理降低赤泥 II 中 Ca 和 Na 元素的质量分数,XRF 测定数据显示, CaO 及 Na_2O 质量分数分别由 17.39% 和 1.73% 降低到 0.93% 和 0.27% (如表 3 所示),但是活化前后赤泥 II 对应的煤油共炼转化率没有明显变化。综上所述, Al 可促进赤泥催化作用,而 Ti 、 Ca 、 Na 及 Si 等元素的影响很小,产生的主要负面影响是增大了液化残渣的总量。

3 总结

从工业应用角度出发,阐明优选含铁废渣煤油催化剂的考虑因素。赤泥是最优的废渣类催化剂原料;赤泥中的活性组分 Fe_2O_3 质量分数的高低和比表面积对催化剂活性影响较小,而粒径的影响最显著,赤泥中除铁以外的其他元素化合物对其催化的促进作用不明显。在工业优选废渣类催化时,不仅要考虑前驱体化合物种类及质量分数,还要考虑催化剂的硬度等因素;提高该类催化剂最经济的途径是研磨及与煤共研磨,通过降低催化剂的粒径,提高催化剂在反应体系中的分散性,从而起到提高油品收率的目的。

(下转第 88 页)

正庚烷、甲醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;60% TPOAC 甲醇溶液,百灵威科技有限公司生产;去离子水,华东理工大学自制。

1.2 多级孔道分子筛的合成

多级孔道 5A 分子筛的主要合成步骤为:原料制备,成胶与陈化,晶化,洗涤,脱模板剂并活化,离子交换,活化。

按 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TPOAC}) = 100 : 333 : 67 : 20\ 000 : n$ 的原料摩尔配比合成出不同模板剂用量的分子筛样品。具体合成步骤如下:

原料制备:根据配比称取一定量的 60% TPOAC 甲醇溶液,溶解于 100 mL 水中,再加入 11.85 g 硅酸钠和 4.86 g 氢氧化钠并搅拌溶解,作为硅源。将 5.40 g 偏铝酸钠溶解于 50 mL 水中,作为铝源。

成胶与陈化:在 40℃ 下将铝源溶液滴加到硅源溶液中,剧烈搅拌 10 min 后静置陈化 2 h。

晶化:移入晶化釜中于 105℃ 晶化 6 h,自然冷却。

洗涤:抽滤获得分子筛晶体,用甲醇洗涤 3 次并用去离子水洗至 pH = 8.5。

脱模板剂并活化:在 100℃ 下干燥 6 h,以 2℃/min 的速率升温到 550℃ 焙烧 4 h,冷却。

离子交换:在 55℃ 下,将分子筛晶体按固液比 1:20 在 0.5 mol/L CaCl_2 溶液中进行离子交换 1 h,抽滤洗涤至中性,干燥。

活化:450℃ 活化 3 h,得到多级孔道 5A 分子筛。

1.3 分析方法

1.3.1 分子筛结构分析表征

XRD 分析:Rigaku D/max 2550VB/PC 型 X 射线衍射仪,日本理光机电公司生产。

SEM 分析:JSM-6360LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司(JEOL)生产。

微结构分析:采用北京贝士德仪器公司生产的 3H-2000PM2 型微结构分析仪。

1.3.2 分子筛液相吸附速率的测定

不同时间分子筛对正己烷的吸附量为:

$$Q = [100 \times m_2(x_1 - x_2)] / m_3 \quad (1)$$

式中, Q 为分子筛对正己烷的吸附量, $g/(100\text{ g 分子筛})$; m_2 、 m_3 分别为模拟溶液和分子筛样品的质量, g ; x_1 、 x_2 分别为吸附前后溶液中正己烷的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 模板剂用量对 5A 分子筛介孔结构的影响

按照 1.2 所述的制备方法合成出一系列不同模板剂用量的 5A 分子筛样品,分别记为 T- n (n 为 TPOAC 摩尔配比)。其中, T-0 分子筛为无模板剂的常规微孔 5A 分子筛。合成的不同模板剂用量的 5A 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出,不同 TPOAC 用量合成的 5A 分子筛样品衍射峰

(上接第 86 页)

参考文献

- [1] Cugini A V, Rothenberger K S, Krastman D, *et al.* The use of coal liquefaction catalysts for coal/oil coprocessing and heavy oil upgrading[J]. *Catalysis Today*, 1998, 43(5): 291-303.
- [2] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 76-132.
- [3] Snigdha S, Vidya S B. Catalytic application of red mud, an aluminum industry waste: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 21(1): 64-77.
- [4] Katsumi H, Yoshiteru K. Study on industrial catalyst for bituminous coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 71(1): 35-45.
- [5] Ajay C, Ramesh, K S, Charter D S, *et al.* Iron sulfide catalysts for coal liquefaction prepared using a micellar technique[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(9): 2916-2919.
- [6] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 55-74.
- [7] 饶正勇. 赤泥中金属元素分析和 CTAB/STAB 改性赤泥吸附 Cr(VI) 的研究[D]. 河南: 河南大学, 2012: 32-35.
- [8] 张仲伟. 用硫铁矿烧渣制备高纯氧化铁红新工艺的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 1-7.
- [9] Takao K, Kazuharu T, Toru K, *et al.* Transformation of Iron catalyst to the active phase in coal liquefaction[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 897-904.
- [10] 陈志国, 华永明, 盛昌栋, 等. 硫铁矿颗粒在炉内运动数值模拟及对结渣的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(2): 132-134.
- [11] Kerry C P, Victor C. Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst[J]. *Fuel*, 1981, 61(5): 460-462.
- [12] Jorge A, Roberto R, Herminio S, *et al.* Characterization and deactivation studies of an activated sulfide red mud used a hydrogenation catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 167(2): 215-223.
- [13] Takao K, Satoru S, Masaki T, *et al.* Highly active limonite catalysts for direct coal liquefaction[J]. *Fuel*, 2002, 819(11/12): 1541-1549.
- [14] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 40-52. ■