

铁基准均相催化剂的制备及其在煤直接液化中的应用

闫召文*, 刘月娥*, 马凤云, 葛 鹏

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 煤炭洁净转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:以四氢萘为油相, Span80 和 Tween80 为表面活性剂, 正丁醇为助表面活性剂, 分别制备出 FeSO_4 W/O 型微乳液和 Na_2S W/O 型微乳液。将 2 种微乳液按 $n(\text{Fe}):n(\text{S})=1:1.2$ 混合, 一定条件下制备出铁基准均相催化剂。XRD 表征结果: 液化反应前催化剂粒子为 FeS , 液化反应后催化剂粒子为 Fe_{1-x}S 。TEM 表征结果: 催化剂粒子为类球形颗粒, 平均粒径小于 100 nm。以新疆西沟煤为对象进行直接液化实验, 在该催化体系下油产率达 71.75%, 高于相同液化条件下商用 Fe_2O_3 催化剂油产率的 4.42%。

关键词: 准均相催化剂; 微乳液; 煤直接液化

中图分类号: TQ529.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0119-04

Preparation of pseudohomogeneous catalyst and its application in coal direct liquefaction

YAN Zhao-wen, LIU Yue-e*, MA Feng-yun, GE Peng

(Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumq 830046, China)

Abstract: The FeSO_4 W/O microemulsion and Na_2S W/O microemulsion are prepared separately by using tetrahydronaphthalene as oil phase, Span80 and Tween80 as surfactant, *n*-butyl alcohol as co-surfactant. Two microemulsion are mixed with a molar ratio of $n(\text{Fe}):n(\text{S})=1:1.2$ to prepare iron base pseudohomogeneous catalysts under certain conditions. XRD result indicates that the compositions of catalyst particles are FeS and Fe_{1-x}S before and after liquefaction, respectively. TEM results exhibits that the morphology of catalyst particles is similar to spherical particles, and the average particle size is less than 100 nm. When Xinjiang XIGOU coal is applied as objects to direct coal liquefaction experiments, in the pseudohomogeneous catalytic system, the oil yield is 71.75%, which is 4.42% higher than the oil catalyzed by commercial Fe_2O_3 catalyst under the same conditions.

Key words: pseudohomogeneous catalyst; microemulsion; coal direct liquefaction

准均相催化是指纳米粒子均匀分散在溶剂中形成准均相体系用于催化各种化学反应^[1]。微乳液技术是最有效的制备所需尺寸和形状的准均相催化剂颗粒的过程。煤炭液化是实现煤的洁净利用的有效途径之一。对煤直接液化影响较大的因素有催化剂、供氢溶剂、氢初压、反应温度等, 其中催化剂更是煤液化的核心技术。目前, 世界上煤直接液化催化剂正向着高活性、高分散性、低加入量与复合型的方向发展。提高煤直接液化催化剂的分散性、活性对提高煤向轻质油的转化有不可替代的作用和意义^[2]。

笔者利用微乳液合成法制备一种铁基准均相催化剂^[3]。将催化剂前体 FeSO_4 溶液和 Na_2S 溶液分别分散于供氢溶剂四氢萘中, Span80 和 Tween80 为表面活性剂, 正丁醇为助表面活性剂, 制备出 FeSO_4

四氢萘微乳液和 Na_2S 四氢萘微乳液。将 FeSO_4 四氢萘微乳液与 Na_2S 四氢萘微乳液混合, 形成均匀分散在供氢溶剂四氢萘中的纳米级 FeS 催化粒子。优化准均相体系形成条件, 考察其对新疆西沟煤直接液化效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要药品和仪器

药品: Span80、Tween80、正丁醇、四氢萘、正己烷、甲苯、四氢呋喃、硫酸亚铁、硫化钠、单质 S, 均为分析纯; 氢气, 纯度(体积分数)为 99.999%。

仪器: 85-2B 恒温磁力搅拌器, 金坛市医疗仪器厂生产; BME-100L 高剪切乳化机, 上海威宇机电制造有限公司生产; CJF-1L 磁力搅拌高压反应釜, 大

收稿日期: 2014-11-05

基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研项目(XJEDU2013108); 新疆维吾尔自治区先进功能材料自治区重点实验室开放课题项目(XJDX0902-2012-03)

作者简介: 闫召文(1991-), 男, 硕士, 研究方向为煤化工工艺研究, 645563256@qq.com; 刘月娥(1963-), 女, 硕士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为化学工艺, 通讯联系人, 397460229@qq.com。

连通达反应釜厂生产;DFC480 显微镜(莱卡);DDSJ-308A 电导率仪,上海雷磁生产;GC-2014C,日本岛津生产;ND7-2L 球磨机,南京莱步科技实业有限公司生产。

1.2 煤质分析

煤样取自新疆阜康西沟煤矿,磨至 200 目。西沟煤煤质分析数据由新疆煤炭科学研究所测试,如表 1 所示。

表 1 西沟煤煤质分析

工业分析/%				元素分析/%					H/C
M	A _d	V _{daf}	FC ^a	C	H	O ^a	N	S _t	
2.2	3.6	43.9	54.1	78.6	5.3	14.4	1.2	0.4	0.8
岩相分析/%									
镜质组		壳质组		惰质组		(反射率)R ₀			
83.2		1.5		13.3		0.502			

由表 1 可知,煤样特征为“三高”,即高挥发分、高氢碳比和高镜质组,“三低”,即低水分、低灰分和低硫。挥发分较高、镜质组的质量分数越高,越适宜煤直接液化。

煤液化所用煤样用行星式球磨机研磨至 ≥ 200 目。

1.3 实验方案

以四氢萘为油相加入一定量的表面活性剂分别制备 FeSO₄ 溶液和 Na₂S 溶液的微乳液,一定条件下将 2 种微乳液混合形成准均相催化体系。加入一定量煤粉和单质硫进行煤直接液化实验。实验流程如图 1 所示。

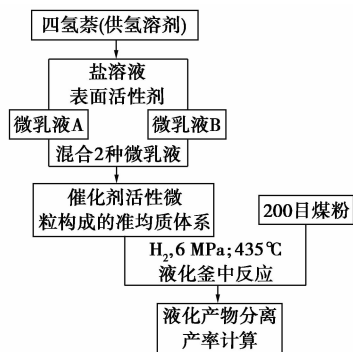


图 1 实验流程

1.4 实验方法

1.4.1 催化剂前驱体微乳液的制备

(1) 表面活性剂最优复配比确定

初步试验并查阅文献表明^[4],以最大增溶水量可确定表面活性剂最优复配比。固定表面活性剂质

量为四氢萘质量的 15%,正丁醇质量为表面活性剂的 20%,改变 Span80 占总表面活性剂质量比为 40% ~ 100%。25℃ 磁力搅拌下进行增溶水的实验。

(2) 助表面活性剂最佳添加量确定

在确定表面活性剂 Span80 和 Tween80 复配比的基础上。改变助表面活性剂正丁醇占表面活性剂的质量比分别为 0 ~ 100%。25℃ 磁力搅拌下进行增溶水实验,以最大增溶水量确定助表面活性剂的最佳添加量。

(3) 表面活性剂/四氢萘/水三元相图绘制

以四氢萘为油相,按最佳配比加入表面活性剂和助表面活性剂,固定四氢萘和表面活性剂的总量为 20 g。改变四氢萘质量占总质量的比分别为 50%、60%、70%、80%、90% 进行增溶水量的测定。水量达到一定值,电导发生突变,体系由浑浊变为完全透明时形成微乳液称为第一相变点;继续滴加水至电导下降到特定值不再变,体系由透明变为浑浊称为第二相变点。绘制表面活性剂/四氢萘/水三元相图,确定微乳体系形成的范围^[5-6]。

1.4.2 准均相催化剂的制备

根据三元体系相图中微乳体系形成的范围,制备出四氢萘为油相的 FeSO₄ (0.1 mol/L) 微乳液和四氢萘为油相 Na₂S (0.1 mol/L) 微乳液,为保证 FeSO₄ 微乳液中 Fe 反应完全,将 2 种微乳液按 $n(\text{Fe}):n(\text{S})=1:1.2$ 混合,一定转速下搅拌 5 min,得到均匀分散、含 FeS 微粒的准均相催化剂。

1.4.3 煤液化实验

用商用 Fe₂O₃ 催化剂进行西沟煤煤液化实验,确定出液化条件为 $S:C[m(\text{溶剂}):m(\text{煤})]=2:1$, $T=435^\circ\text{C}$, $t=60\text{ min}$, $p_0=6\text{ MPa}$,单质 S 质量为煤质量的 2%。同样条件将煤粉加入准均相催化体系中进行煤加氢液化实验,准均相催化体系中 Fe 与商用 Fe₂O₃ 的加入量均为煤总质量的 0.07%。液化产物分离计算过程同文献[7]。

同时,进行准均相催化体系空白实验,即将制备的准均相催化体系不加入煤粉在相同液化条件下反应,反应后收集釜内气体,经气相色谱检测,计算出空白催化体系的气产率。

2 结果与讨论

2.1 前驱体微乳液的制备与表征

2.1.1 表面活性剂最优复配比

表面活性剂对比对溶水量的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 Span80 质量分数为 50% 时,微乳体

系的溶水量最大。故确定 Span80 质量分数为 50%, 即 2 种表面活性剂的最佳复配比为 $m(\text{Span80}):m(\text{Tween80})=1:1$ 。与文献[8]的报道相同, 表面活性剂在正癸烷中形成微乳液的配比一致^[8]。

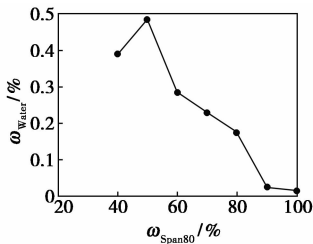


图2 微乳体系溶水量随 Span80 质量分数的变化

该结论也可通过 HLB 值从理论上说明。2 种表面活性剂复配的 HLB 值的计算式为

$$HLB = \omega_{\text{Surfactant A}} \times HLB_{\text{Surfactant A}} + \omega_{\text{Surfactant B}} \times HLB_{\text{Surfactant B}} \quad (1)$$

Span80 的 HLB 值为 4.3, 即为亲油性表面活性剂, Tween80 的 HLB 值为 15, 即为亲水性表面活性剂。根据式(1), $m(\text{Span80}):m(\text{Tween80})=1:1$ 时, 混合表面活性剂的 HLB 值为 9.65。文献[8]中也给出了 Span 和 Tween 系列表面活性剂在 HLB 值为 9 ~ 12 时为 2 种表面活性剂复配的最优 HLB 值。

2.1.2 助表面活性剂最佳添加量的确定

确定表面活性剂的复配比为 $m(\text{Span80}):m(\text{Tween80})=1:1$, 添加量为四氢萘质量的 15%。正丁醇的添加量对微乳液的溶水量的影响如图 3 所示。

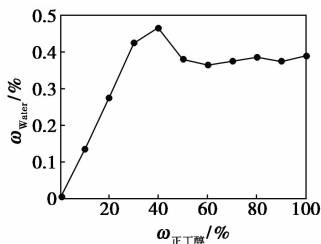


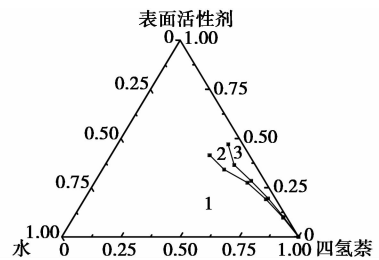
图3 微乳体系溶水量随正丁醇添加量的变化

由图 3 可以看出, 体系溶水量先随正丁醇质量分数的增加而增加, 在 0 ~ 10% 有一跃迁, 说明正丁醇的添加对微乳液的溶水量有很大的影响; 10% ~ 30% 逐步平稳上升; 40% 时溶水量达到最大; 60% ~ 100% 时基本无变化。故选择正丁醇的添加量占表面活性剂质量 40% 为助表面活性剂正丁醇最佳添加量^[9]。

2.1.3 表面活性剂/四氢萘/水三元相图绘制结果

表面活性剂 (Span80 + Tween80 + 正丁醇)/四

氢萘/水的拟三元相图如图 4 所示。四氢萘不仅作为形成微乳液的油相且后期作为煤液化的供氢溶剂, 在制备微乳液的过程中四氢萘应占较大比重。因此选择表面活性剂 (Span80 + Tween80 + 正丁醇) 占表面活性剂和四氢萘总量的 0 ~ 50% 进行实验, 并绘制微乳液的拟三元相图。



1—两相区; 2—W/O 微乳液;

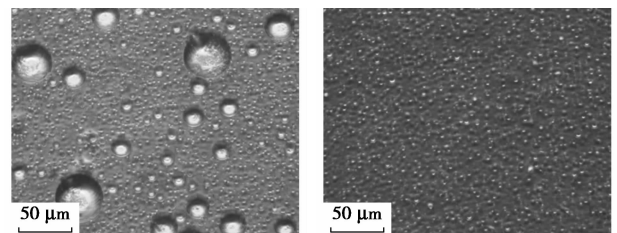
3—乳液和过量的表面活性剂 (Span80 + Tween80)

图4 表面活性剂/四氢萘/水拟三元相图

图 4 中, 2 条曲线之间的区域 2 为 W/O 型微乳区, 区域 1 为油水两相区, 区域 3 为乳液区。在微乳区内, 四氢萘的质量分数为 42% ~ 100%, 表面活性剂质量分数为 0 ~ 42%, 水含量变化范围为 0 ~ 16%。表面活性剂质量分数为 30% 时, 形成微乳所溶的水在 8% ~ 12% 之间。实验使用 0.1 mol/L FeSO_4 溶液, 计算的铁加入量占煤基的 0.07% ~ 0.1%, 符合文献[3]中催化剂在 0.05% ~ 0.12% 时的最优加入量。故确定表面活性剂的质量分数为 30%, 以制备后续准均相催化体系的微乳液。

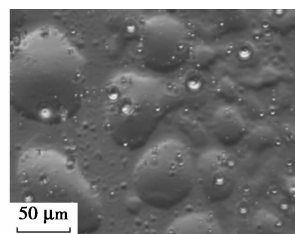
2.1.4 微乳液形成过程形貌表征

制备过程得到的微乳液及形成微乳液前、后拍摄的高倍显微照片如图 5 所示。



(a) 形成微乳液前的半透明乳液

(b) 均一透明的微乳液



(c) 形成微乳液后加入过量溶液的乳液

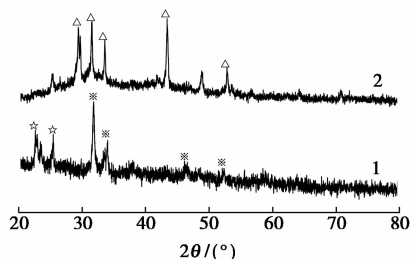
图5 微乳液显微照片

由图 5(a)可以看出,乳液液滴很大且粒径分布不均匀,乳液中很多大液滴没有分散开。由图 5(b)可以看出,乳液液滴分布十分均匀,看不到明显的液滴存在。由图 5(c)可以看出,有十分不均匀的水珠及大片的水未被分散,形状各异,液滴分布不均匀。通过比较微乳形成过程可以明显的区别出微乳液和其他 2 种乳液的显著差异。

2.2 准均相催化剂表征

2.2.1 XRD 表征

反应前后所制催化剂的 XRD 谱图如图 6 所示。在衍射角 2θ 为 31.440、34.714、45.813、52.100 分别对应了 JCPDS23-1120 标准卡片 FeS 的特征峰(※标注)^[10],可知催化剂微粒为 FeS 晶体。在衍射角 $2\theta < 30^\circ$ 出现的 2 个峰(☆标注)为过量的 Na_2S 产生的峰。



1—反应前催化剂的 XRD 谱图;2—反应后催化剂 XRD 谱图

图 6 催化剂粒子 XRD 谱图

图 6 中谱线 2 为反应后准均相催化体系的 XRD 谱图,图中 \triangle 标注的峰分别对应 Fe_{1-x}S 在 JCPDS20-0534 标准卡片中的 202、204、207、2014、221 晶面^[10],可知反应后生成了 Fe_{1-x}S 。由此可见,FeS 在反应过程中与煤中的硫或助催化剂单质硫反应生成 Fe_{1-x}S 。 Fe_{1-x}S 在煤液化过程中具有更高的催化活性^[11]。

2.2.2 TEM 表征

制得的准均相催化剂反应前的 TEM 照片如图 7 所示。

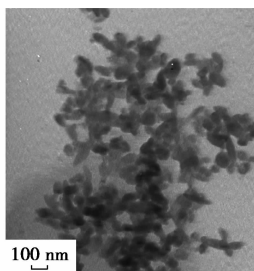


图 7 催化剂 TEM 图

由图 7 可以看出,该催化剂颗粒为不规则类球

状纳米微粒,平均粒径小于 100 nm,无团聚现象,具有较好的分散性能。

2.2.3 煤直接液化反应结果

由于液化条件下表面活性剂会相应发生分解产生一定的气体,故准均相催化体系煤液化结果已通过空白实验扣除其气产率。如表 2 所示。

表 2 煤直接液化结果

	油产率/%	沥青质产率/%	气产率/%	转化率/%
准均相催化体系	71.75	15.50	9.78	92.15
商用 Fe_2O_3	67.33	15.37	10.77	93.47
无催化剂	50.27	11.43	13.83	75.53

由表 2 可看出,相同液化条件下,西沟煤在准均相催化剂下油产率高于催化性能较好的商用 Fe_2O_3 油产率 4.42%,比不加催化剂的油产率高出 21.28%。说明催化剂粒子粒径减小,体系均匀,分散性增加提高了催化活性,促进了油产率增大。

3 结论

(1) 确定了制备微乳体系的适宜条件:以四氢萘为油相,表面活性剂 m (Span80) : m (Tween80) = 1:1,正丁醇为助表面活性剂,加入量为表面活性剂质量的 40%。绘制了微乳液的拟三元相图,并根据相图确定了制备微乳液表面活性剂的适宜添加量为表面活性剂和四氢萘总质量的 30%。

(2) 将 FeSO_4 和 Na_2S 2 种微乳液混合,其中 $n(\text{Fe}) : n(\text{S}) = 1:1.2$,可制得分散有催化剂微粒的准均相体系。经 XRD 表征,催化剂微粒为 FeS,平均粒径小于 100 nm。在液化过程中 FeS 反应形成 Fe_{1-x}S 。

(3) 相同的液化条件下准均相催化体系与商用 Fe_2O_3 催化剂液化实验结果对比,油产率高出 4.42%;比不加催化剂的油产率高出 21.28%。

参考文献

- [1] 肖朝贤,颜宁,寇元.准均相催化:走向绿色和高效[J].催化学报,2009,30(8):753-764.
- [2] 马凤云,郭靖,玛·伊·拜克诺夫,等.高惰质组分五彩湾煤直接液化性能的研究[J].煤炭转化,2010,33(2):22-26.
- [3] Zokel' L A, Maloletnev A S, Ozerenko A A, et al. Basics of synthesis and application of pseudohomogeneous coal and petroleum feedstock hydrogenation catalysts[J]. Solid Fuel Chemistry, 2007, 1: 31-37.

(下转第 124 页)

实验仪器:高效液相色谱仪、气相色谱仪、恒流泵、分析天平、pH 计、超声波清洗器等。

1.2 实验步骤与检测方法

根据 6-APA 母液中的成份,利用实验室现有药品对母液进行模拟(各组分质量分数如表 1 所示),先使用模拟母液进行实验(后续使用真实母液进行重复实验),实验流程如图 2 所示。

表 1 母液组成

组成	正丁醇	苯乙酸	乙酸乙酯	6-APA	NH ₄ Cl	KCl
质量分数/%	3	0.25	0.25	0.4	3	3

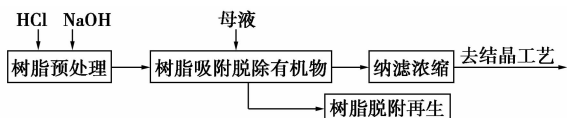


图 2 6-APA 母液浓缩工艺流程

树脂预处理工艺:用 5% 的 NaOH 溶液浸泡树脂 2~4 h,用量约为树脂体积的 2 倍。浸泡完成后用清水冲洗树脂至排出水呈近中性,这样可以去除有机物和硅等;之后用 5% HCl 浸泡 2~4 h,用量约为树脂体积的 2 倍,浸泡完成后用清水冲洗树脂至排出水呈近中性。这样就可去除铁、铝、钙、镁的盐类等无机物质,树脂经过以上的预处理后稳定性会显著提高,预处理后的树脂便可以直接应用于实验。

树脂吸附条件:将母液过树脂柱,吸附对纳滤膜有害的有机物(主要是醋酸丁酯和正丁醇)。实验在常温、pH=7 左右、恒流泵流速设为 5 mL/min 的条件下进行,对比 5 种树脂对 6-APA、醋酸丁酯、正丁醇的吸附能力。

树脂脱附再生工艺:完成离子交换后,将树脂吸附的物质释放出来重新转入溶液中,此过程叫做树

脂的洗脱。洗脱前,一般先用软水、无盐水、稀酸或盐溶液作为洗涤剂洗涤树脂,去除大量色素和杂质。洗脱剂可选用酸、碱、盐、溶剂等,这样可以实现离子树脂的重复利用。先后分别用水和丙酮作洗脱剂对其进行脱附再生。

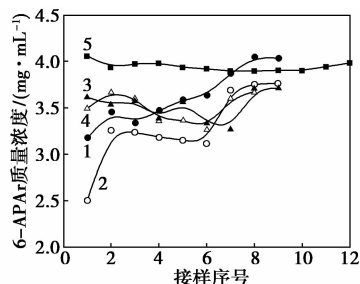
检测方法:6-APA 含量检测:高效液相色谱,内标法;醋酸丁酯、正丁醇含量检测:气象色谱,内标法。

2 实验结果与讨论

2.1 树脂的选取

常温下,pH 控制在 7 左右,用恒流泵将流速控制在 5 mL/min,将模拟母液流过树脂柱,每隔 100 mL 接 1 次样品,用高效液相色谱测定样品中 6-APA 质量浓度,用气象色谱测其中醋酸丁酯及正丁醇的质量分数。

根据所测得样品中 6-APA 质量浓度绘制出 5 种树脂对 6-APA 的吸附性能,如图 3 所示。



1—D—I;2—D—II;3—D—III;4—D—IV;5—D—V

图 3 5 种树脂对 6-APA 的吸附性能

由图 3 可以看出,过完 D-V 树脂(由南开大学研制)后的母液中 6-APA 质量浓度最高,且效果最为稳定,经计算 D-V 吸附后母液中 6-APA 的质量浓度约为吸附前的 98.58%,损失很小,说明该树脂几乎不吸附 6-APA,符合实验所要求。

(上接第 122 页)

- [4] 孔冰,马栋,王世朝.柴油/Span80/Tween80/聚丙烯酰胺微球体系的制备[J].精细石油化工进展,2010,11(9):1-4.
- [5] 崔正刚,殷福山.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999:117-274.
- [6] 黄德胜,金慧芬,肖繁衍.微乳液的制备及其过热极限的测定[J].化学工业与工程,2006,23(6):516-519.
- [7] 游静,刘月娥,马风云,等.胶体磨制备煤浆及粒径对煤直接液化性能的影响[J].煤炭转化,2014,37(2):28-31.
- [8] Porras M, Solans C, Gonzalez C, et al. Properties of water-in-oil (W/O) nano-emulsions prepared by a low-energy emulsification method

[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 324:181-188.

- [9] 刘海水,李铁龙,金朝晖,等.Span/Tween 为混合表面活性剂的微乳体系研究及纳米铁制备[J].过程工程学报,2007,7(1):67-70.
- [10] Dorottya Csákerényi-Malasics, Juan Diego Rodriguez-Blanco, Viktória Kovács Kis, et al. Structural properties and transformations of precipitated FeS [J]. Chemical Geology, 2012, (294/295): 249-258.
- [11] 杨建良.超细 FeS 对五彩湾煤直接液化性能的影响[J].辽宁化工,2014,43(7):837-841. ■