

述 评

# 煤液化残渣中硫的迁移和转化研究现状及展望

常卫科<sup>1</sup>,徐洁<sup>1</sup>,孙伟<sup>1</sup>,陈胜利<sup>1</sup>,张胜振<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249;2. 北京低碳清洁能源研究所,北京 102211)

**摘要:**为了解煤液化残渣利用过程中,硫化物迁移和转化规律,介绍了煤液化残渣中硫的来源及分布,总结了煤液化残渣在加氢液化、气化制氢、热解、燃烧等过程中硫化物的迁移和转化过程及影响因素,并对煤液化残渣中硫的迁移和转化的研究前景进行展望。结果表明,无机硫逐渐向有机硫转化, $H_2S$ 是转化过程中的重要介质; $H_2S$ 、 $CS_2$ 、 $SO_2$ 等气态硫化物是煤液化残渣利用过程中的主要气态副产物;部分硫化物转化为大分子有机硫进入二次产品,影响产品质量和使用效果。为了合理有效地利用煤液化残渣,需寻找残渣中无机硫转化为单质硫或大分子有机硫的新方法,循环利用气体硫化物,开发新型煤液化催化剂,减少单质硫助剂使用量。

**关键词:**煤液化残渣;硫;转化;硫化物

中图分类号:TQ529

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0001-06

## Research progress and prospect of sulfur migration and transformation in coal liquefaction residue

Chang Weike<sup>1</sup>, Xu Jie<sup>1</sup>, Sun Wei<sup>1</sup>, Chen Shengli<sup>1</sup>, Zhang Shengzhen<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China;

2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract:** Based on the research status of sulfide migration and transformation in coal liquefaction residue, the origin and distribution of sulfur in coal liquefaction residue were introduced. The migration and transformation process of sulfide in coal liquefaction residue during hydrogenation, gasification, pyrolysis and combustion were summarized. The influencing factors of sulfur conversion were described, and the development prospect of sulfur migration and transformation in coal liquefaction residue was forecasted. The results show that sulfur in inorganic minerals is gradually converted to organic sulfur, and  $H_2S$  is the important medium in the conversion process. The gaseous sulfides, such as  $H_2S$ ,  $CS_2$  and  $SO_2$ , are the main gaseous by-products during the conversion of coal liquefaction residue. Part of the sulfide is converted to macromolecular organic sulfur as the secondary product, affecting the quality and use of products. In order to rationally and effectively utilize the coal liquefaction residue, it is necessary to develop new approaches for converting inorganic sulfur into elemental sulfur or macromolecule organic sulfur. The recycling of gas sulfide and development of new coal liquefaction catalyst with less elemental sulfur additive are feasible.

**Key words:** coal liquefaction residue; sulfur; conversion; sulfide

## 0 引 言

随着经济的快速发展,我国对石油资源的需求量日益增加,2016年我国石油表观消费量为5.56

亿t,同比增长2.8%。然而,我国的能源格局是“多煤、少油、少气”,原油长期依赖进口,2016年原油对外依赖度超过了65%,严重影响国家能源战略安全。为了应对“多煤、少油、少气”的能源格局,保障

收稿日期:2017-02-17;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.001

基金项目:国家自然科学基金资助项目(91534120);北京低碳清洁能源研究所资助项目(ST930015SH09)

作者简介:常卫科(1990—),男,山东东明人,硕士研究生,从事石油化工和煤化工相关研究工作。E-mail: cwk4131@163.com

引用格式:常卫科,徐洁,孙伟,等.煤液化残渣中硫的迁移和转化研究现状及展望[J].洁净煤技术,2017,23(3):1-6,15.

Chang Weike, Xu Jie, Sun Wei, et al. Research progress and prospect of sulfur migration and transformation in coal liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 1-6, 15.

能源战略安全,我国在20世纪70年代末开始发展煤制油技术。21世纪初,我国根据自身以煤炭为主的能源结构特点,支持神华集团开展煤直接液化技术开发和产业化示范工作。2008年神华集团建成了6000 t/d煤直接液化工业示范装置,并于年底第1次投入工业运行。神华煤直接液化工艺生产的产品主要由汽油、柴油构成,加氢提质后,可生产出十六烷值超过45的低硫、低芳烃、低凝点的高品质柴油产品,煤油馏分的无烟火焰高度可超20 mm,密度高达0.83 g/cm<sup>3</sup>以上,是生产大相对密度燃料的理想原料。神华煤直接液化制油技术的发展为我国解决石油资源匮乏提供了新思路,同时为我国长期的能源安全建立了新的屏障。但是,煤液化制油工艺产生的大量煤液化残渣严重影响了煤加氢液化工艺整体的经济性。煤液化残渣是煤在高温、高压条件下直接催化加氢的液化产物经常减压蒸馏后的固体副产物,产量高达原煤使用量的30%。液化残渣主要由高沸点有机物、未转化煤粉、煤中无机矿物和催化剂组成,具有高硫、高灰和高碳的特性,其中高硫特性严重制约了煤液化残渣的有效利用。研究液化残渣中的硫是寻找合理利用煤液化残渣途径的必要步骤。本文介绍了煤液化残渣中硫的来源及分布,总结了煤液化残渣在加氢液化、气化制氢、热解、燃烧等过程中硫化物的迁移和转化,阐述了热转化过程中硫化物迁移和转化的影响因素,对煤液化残渣中硫迁移和转化行为进行展望,以期对煤液化残渣的利用提供参考。

## 1 煤液化残渣的组成

根据煤液化残渣在正己烷、甲苯和四氢呋喃中的溶解能力将其分为重油、沥青烯、前沥青烯和四氢呋喃不溶物4种组分。其中,重油组分约占煤液化残渣的30%,四氢呋喃不溶物约占50%,剩余部分为沥青烯和前沥青烯。谷小会等<sup>[1-3]</sup>对神华煤直接液化残渣中重油、沥青烯和前沥青烯的分子结构进行研究,结果表明,重油、沥青烯和前沥青烯的平均相对分子质量分别为339、1387和2443,重油和沥青烯组分的平均分子式分别为C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>0.2</sub>N<sub>0.26</sub>和C<sub>101</sub>H<sub>90.7</sub>O<sub>3.6</sub>N<sub>2</sub>。

Rathbone等<sup>[4]</sup>对煤液化残渣中重油性质进行研究,结果表明,液化残渣中重油组分与煤中有机质性质相近,芳香度为0.25~0.33。Masuda<sup>[5]</sup>对煤液化残渣中沥青烯进行分析,发现沥青烯主要分子为

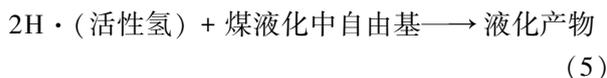
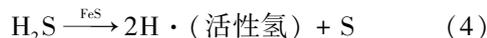
2~3个以交联键相连的芳香环组成的芳香结构,环间无缩合,但支链较多。

杨辉等<sup>[6]</sup>对神华煤直接液化残渣依次用正庚烷、甲苯和吡啶进行逐级萃取,得到正庚烷可溶物、甲苯可溶-正庚烷不溶物和吡啶可溶-甲苯不溶物,依次测定其平均相对分子质量分别为198、488和722,平均分子式分别为C<sub>14.41</sub>H<sub>15.80</sub>N<sub>0.08</sub>O<sub>0.47</sub>S<sub>0.012</sub>、C<sub>33.49</sub>H<sub>25.90</sub>N<sub>0.25</sub>O<sub>1.07</sub>S<sub>0.015</sub>、C<sub>53.03</sub>H<sub>58.03</sub>N<sub>0.98</sub>O<sub>0.21</sub>S<sub>0.014</sub>。

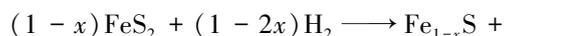
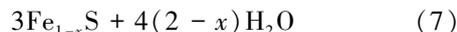
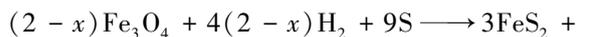
## 2 煤液化残渣中硫的来源及分布

煤液化残渣中的硫一部分来源于原煤,另一部分来源于煤液化过程中使用的催化剂及助剂。煤液化残渣是煤加氢液化过程中的固体产物,在此过程中煤中部分硫元素与氢气反应生成H<sub>2</sub>S等气相含硫化物脱离反应系统,大部分硫元素被转移到煤液化残渣中<sup>[7-8]</sup>。煤液化过程中,煤的转化率小于100%,未转化的煤成为煤液化残渣的重要组成部分,其中的硫元素在煤液化残渣中沉积。

催化剂是煤加氢液化的关键,不同催化剂具有不同的催化机理和催化选择性<sup>[9]</sup>。煤液化中应用最广的是铁基催化剂,包括一些天然的含铁矿石、含铁工业废渣以及纯态的含铁化合物(如铁的硫化物、氧化物等)<sup>[9-13]</sup>。铁基催化剂使用过程中需加入单质硫以提高催化剂活性<sup>[9,12,14-15]</sup>,反应<sup>[15]</sup>如下:



煤液化反应时,催化剂中含铁化合物在氢气和单质硫助剂作用下,经过反应,直接或间接转化为磁黄铁矿(Fe<sub>1-x</sub>S)。磁黄铁矿具有大量金属空位,可与H<sub>2</sub>S产生协同催化效应,促进煤活化氢的传递,加速煤液化反应。催化剂的转化过程<sup>[16-17]</sup>为



反应体系中的含铁化合物经过上述转化过程基

本转化为具有催化活性的磁黄铁矿( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )促进煤液化反应的进行。煤液化过程中加入的铁基催化剂和单质硫助剂最后都以磁黄铁矿的形式稳定存在于煤液化残渣中,这是煤液化残渣硫含量远高于原煤硫含量的主要原因。

与煤中硫类似,煤液化残渣中的硫可分为无机硫和有机硫。无机硫包括黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )、磁黄铁矿( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫酸盐等<sup>[18]</sup>。无机硫主要来源于煤中固有的硫和煤液化过程中加入的含有单质硫助剂的铁基催化剂。煤加氢液化过程中部分有机硫被除去,但一些分子结构相对稳定的含硫有机物(如噻吩硫、硫醚等)在液化过程中不能除去,沉积在煤液化残渣中<sup>[19]</sup>。此外,煤液化过程中未及时逸出的硫也会被带到煤液化残渣中。

杨辉等<sup>[6]</sup>对神华煤直接液化残渣依次用正庚烷、甲苯和吡啶进行逐级萃取,分别得到正庚烷可溶物、甲苯可溶-正庚烷不溶物和吡啶可溶-甲苯不溶物,其硫含量分别为0.19%、0.11%和0.06%。周强<sup>[18]</sup>分析了煤液化残渣中各形态硫的分布,结果发现,煤液化残渣中有机硫、硫酸盐硫和磁黄铁矿硫含量分别为0.03%、0.05%和2.46%。对神华煤直接液化残渣各形态硫分布的研究结果<sup>[19]</sup>表明,煤直接液化残渣中98%以上的硫以无机硫的形式存在于四氢呋喃不溶物中,其中磁黄铁矿硫、黄铁矿硫、硫酸盐硫和有机硫含量分别为2.472%、0.271%、0.230%和0.036%。

综上所述,煤液化残渣中的硫主要来源于原煤中的矿物硫和煤液化过程中加入的铁基催化剂及单质硫助剂。煤液化过程中,硫化物经过一系列的物理变化和化学变化,最终大部分在残渣中沉积,并主要以无机硫(磁黄铁矿、硫酸盐等)的形式存在。为了保证煤液化技术的经济性和环保性,实现硫的循环利用,应着重研究煤液化残渣中的无机硫。

### 3 煤液化残渣利用过程中硫的迁移和转化

目前,煤液化残渣的主要利用途径有加氢液化、干馏(热解、焦化)、气化制氢、直接燃烧等<sup>[20-23]</sup>,其中,最简便易行的方式为燃烧、气化和热解。由于煤液化残渣硫含量很高,残渣利用过程中,其中的硫化物会发生一系列的迁移和转化,严重影响煤液化残渣的利用效果,处理不当会造成严重的环境污染。

#### 3.1 加氢过程中硫的迁移和转化

有学者认为,煤液化残渣中含有大量的重油和

沥青质,如果对煤液化残渣进一步加氢,可增加油的产率,同时提高了煤液化工艺的经济性<sup>[24-26]</sup>。Soodhoo等<sup>[27]</sup>发现煤液化残渣在有无催化剂参与下可发生加氢反应,无催化剂时部分硫化物在氢气的作用下生成 $\text{H}_2\text{S}$ 气体,无机含硫矿物质则在焦炭中沉积。煤液化残渣在无催化剂作用时仍可发生加氢反应的原因是残渣中含有大量的具有加氢催化活性的硫化物矿物质(黄铁矿、磁黄铁矿等)。

Sugawara等<sup>[28]</sup>研究发现在还原性气氛条件下,结构复杂的硫化物可以发生开环反应,产生 $\text{H}_2\text{S}$ 气体。Soneda等<sup>[29]</sup>研究发现,煤中有机硫结构复杂,不同硫化物的转化过程不同,脂肪硫醇、脂肪硫醚、二硫化物等硫化物在热转化过程中都会不同程度地产生 $\text{H}_2\text{S}$ 气体。

#### 3.2 气化过程中硫的迁移和转化

煤液化残渣可以气化,即煤液化残渣与特定的气化剂(如水蒸气、 $\text{CO}_2$ )在一定温度和压力下反应,生成合成气和燃料气<sup>[30-32]</sup>。在煤液化残渣气化过程中,硫元素转化为不同的含硫化合物,转化过程与气化剂密切相关。 $\text{CO}_2$ 作为气化剂时,剧烈的气化反应发生在高温阶段,产生大量的 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 等含硫气体,而 $\text{H}_2\text{S}$ 生成量相对较少。水蒸气作为气化剂时,煤液化残渣中的硫元素更容易生成 $\text{H}_2\text{S}$ 气体, $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 等含硫气体生成量相对较少。

有学者对煤气化过程中硫的迁移和转化进行研究,发现煤气化过程中产生的硫化物主要分两类:无机硫化物(主要是 $\text{H}_2\text{S}$ )和有机硫化物(主要是 $\text{COS}$ )。有机硫化物在高温下基本转化为 $\text{H}_2\text{S}$ ,剩余的硫以 $\text{FeS}$ 、 $\text{CaS}$ 等形式在灰渣中积累<sup>[33-36]</sup>。而煤气化过程中产生的活性氢与黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )反应生成 $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{S}$ 进一步与煤中有机质反应生成有机硫,煤中无机硫有向有机硫转化的趋势。

#### 3.3 热解过程中硫的迁移和转化

煤液化残渣中含有的沥青质和高沸点油类物质还可以通过热解的方法进一步转化成焦炭、可蒸馏油品和气体<sup>[37-38]</sup>。热解过程中含硫化合物发生的反应比气化过程复杂得多,热解过程中硫化物不同程度进入气、固、液三相中,且硫化物的分配受多方面因素影响。煤热解过程中,大部分有机硫会被脱除,相当一部分硫化物生成 $\text{H}_2\text{S}$ 气体,并且伴随生成 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、硫醇等含硫气体,一部分S转化为噻吩等稳定形式转移到煤焦油中,剩余的硫(如硫酸盐)进入半焦中。

Calkins<sup>[39]</sup>研究发现,煤在热解过程中产生的H<sub>2</sub>S气体如果不能及时逸出,将会与煤中不饱和烃类反应生成稳定的噻吩硫,使气态硫化物转化为固态硫化物,具有固硫作用,H<sub>2</sub>S气体大多来自无机矿物硫的分解。该研究也证明了无机硫向有机硫转化的趋势。

煤液化残渣在不同气氛下热解,硫化物的赋存形态和逸出温度具有明显差异。刘亚楠<sup>[40]</sup>采用固定床—程序升温—质谱检测方法对煤液化残渣在不同气氛下热解进行研究,发现在N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>气氛下,煤液化残渣热解产生的各种硫化物逸出温度范围较广,其中不稳定的硫化物(如脂肪硫、硫醚等)最先在低温段逸出并转化;随着温度的升高,煤液化残渣中的黄铁矿和磁黄铁矿分解生成S单质并转化为各种复杂的硫化物逸出;高温阶段,稳定的大分子有机硫开始分解并逸出;煤液化残渣在空气气氛下热解主要发生燃烧反应,且硫化物逸出温度相对集中,以SO<sub>2</sub>为主伴随其他形式硫化物逸出。

张文凯<sup>[41]</sup>对煤液化残渣4组分(重油、沥青烯、前沥青烯和四氢呋喃不溶物)进行不同气氛下的热解试验,并检测热解气体中硫化物组成。发现在N<sub>2</sub>气氛下,煤液化残渣4种组分热解,H<sub>2</sub>S逸出峰都是单峰,重油、沥青烯和前沥青烯中的硫主要是有机硫,H<sub>2</sub>S主要由有机硫的分解产生;四氢呋喃不溶物中的硫主要为无机硫(磁黄铁矿、硫酸盐等),无机硫在高温下分解产生硫化物,与四氢呋喃不溶物中的活性氢结合产生H<sub>2</sub>S气体并逸出;重油和前沥青烯在N<sub>2</sub>气氛下热解产生SO<sub>2</sub>,其逸出呈现多峰状态,分别出现在低温段和高温段。在低温段,不稳定的硫化物(脂肪硫、硫醚、硫醇等)分解,并与氧结合生成SO<sub>2</sub>逸出;在高温段,噻吩等稳定的含硫有机物分解产生SO<sub>2</sub>逸出。CO<sub>2</sub>气氛下的含硫化合物逸出情况与N<sub>2</sub>气氛下类似。

### 3.4 燃烧过程中硫的迁移和转化

煤液化残渣碳氢含量高,燃烧时具有较高发热量,火焰稳定性高,可直接用作燃料使用<sup>[42]</sup>。煤液化残渣燃烧时,其中的硫元素基本被氧化,反应方程式如下:



在富氧的条件下还会产生SO<sub>3</sub>,如果燃烧时产生的烟气直接排放到大气中会造成严重的大气污染,甚至产生酸雨,危害更大。周俊虎等<sup>[43]</sup>对煤液化残渣燃烧过程中硫动态析出特性进行研究,结果

表明,煤液化残渣燃烧过程中硫析出有2个明显的峰值,硫析出过程与煤中硫赋存形态有关,同时温度对硫析出影响很大。随着温度的升高,硫析出量增加,析出速率峰值提高,析出峰值时间提前。

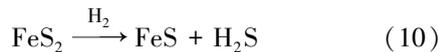
煤液化残渣直接作为燃料使用是最简便易得的途径。由于煤液化残渣硫含量高,燃烧排放的含硫尾气处理不当会造成严重的环境污染。目前,关于煤液化残渣燃烧过程硫排放的研究报道并不多见,因此,在今后的研究工作中应加大煤液化残渣燃烧过程中硫化物的转化、迁移、循环利用等方面的研究力度。

## 4 硫化物热转化中迁移变化的影响因素

影响硫化物热转化中迁移和变化的因素很多,概括来讲可分为内部因素和外部因素。内部因素包括原煤的煤化程度、煤中所含矿物质以及煤和残渣在热转化时的颗粒大小。

Grażyna<sup>[44]</sup>研究发现煤化程度对硫的迁移和转化影响很大,煤阶越低,噻吩硫等较稳定含硫化合物含量越低,煤中硫越容易脱除。Maa等<sup>[45]</sup>研究发现煤中所含矿物质可分为3种:惰性矿物质、有催化活性的矿物质和可以固硫的矿物质。惰性矿物质对硫化物的转化和脱除没有影响,有催化活性的矿物质有利于硫的脱除,可以固硫的矿物质可与硫化物发生反应以达到脱硫的效果。外部因素主要是指气化、热解等过程中的条件,如反应气氛、反应温度、反应时间、升温速率等。

Attar<sup>[46]</sup>研究发现黄铁矿在惰性气氛条件下会发生歧化反应,与纯净的FeS<sub>2</sub>有相似的分解规律。N<sub>2</sub>气氛下,随着温度的升高,黄铁矿会逐渐转化成磁黄铁矿,并有单质硫产生。Maa等<sup>[45]</sup>对黄铁矿在加氢条件下的转化规律进行研究,发现黄铁矿在H<sub>2</sub>条件下的反应可表示如下:



进一步研究发现,温度越高越有利于上述反应的发生,当温度大于500℃时,反应速度大幅提升,但FeS与H<sub>2</sub>的反应较缓慢,且对温度要求很高。

李文等<sup>[47]</sup>研究发现,当反应温度大于1000℃时,黄铁矿还可以与碳发生反应生成CS<sub>2</sub>和铁单质。Calkins<sup>[39]</sup>研究发现黄铁矿可与CO发生反应生成COS和单质硫,单质硫作为中间产物可以与CO继

续反应生成 COS,反应过程表示如下:



有学者研究了硫化物在氧气和空气中的转化反应。蔡美芳等<sup>[48]</sup>研究了磁黄铁矿在实验室条件下的氧化机理,发现磁黄铁矿在空气中能够快速氧化,尤其在潮湿的空气条件下氧化速率更快,氧化产物为  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{FeO}(\text{OH})$ 。王增辉等<sup>[49]</sup>研究发现,在同等条件下,空气中的水影响黄铁矿和磁黄铁矿的氧化历程,从而加速磁黄铁矿和黄铁矿的氧化,且水的参与使反应更多的生成硫酸盐。卢龙等<sup>[50]</sup>对黄铁矿的表面氧化反应进行系统研究,发现黄铁矿表面氧化反应的活化能为  $64.54 \text{ kJ/mol}$ ,通过反应活化能推知黄铁矿的氧化是表面反应控制,而不是扩散控制。

## 5 结语与展望

铁基催化剂和单质硫助剂在煤液化工艺中大量使用导致煤液化残渣硫含量高于原煤硫含量,高硫含量严重制约了煤液化残渣的有效利用。目前,煤液化残渣再次利用过程中,硫化物主要做以下迁移和转化:① 无机矿物硫 ( $\text{FeS}$ ) 逐渐向有机硫转化,  $\text{H}_2\text{S}$  是转化过程中的重要介质;② 与残渣中的有机组分反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$  等含硫气体,处理不当极易造成环境污染;③ 反应生成大分子有机硫进入二次产品,影响产品质量和使用效果;④ 继续以大分子有机硫和无机硫化矿物质的形式在固体产物(如焦炭)中沉积,影响固体产物的利用。为了合理有效利用煤液化残渣以保证煤液化制油工艺的经济性和环保性,还需做以下探索:

1) 寻找煤液化残渣中无机硫转化为单质硫或大分子有机硫的新方法。硫具有很好的交联作用,寻找有效方法促使煤液化残渣中的无机硫转化为单质硫或大分子有机硫,使煤液化残渣作为石油沥青添加剂使用过程中不会腐蚀沥青集料。

2) 循环利用气体硫化物。气体硫化物是煤液化残渣再次利用过程中的主要副产物,循环利用气体硫化物既解决了残渣的利用问题,又能防止造成环境污染。

3) 开发新型煤液化催化剂,减少单质硫助剂使用量。残渣中的硫主要来源于煤液化过程中铁基催化剂和单质硫助剂的使用,寻找新的煤液化催化剂

可以从源头上解决煤液化残渣的利用问题。

## 参考文献 (References):

- [1] 谷小会,周铭,史士东. 神华煤直接液化残渣中重质油组分的分子结构[J]. 煤炭学报,2006,31(1):76-80.  
Gu Xiaohui, Zhou Ming, Shi Shidong. The molecular structure of heavy oil fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(1):76-80.
- [2] 谷小会,史士东,周铭. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构研究[J]. 煤炭学报,2006,31(6):785-789.  
Gu Xiaohui, Shi Shidong, Zhou Ming. Study on the molecular structure of asphaltene fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(6):785-789.
- [3] 谷小会. 神华煤直接液化残渣结构特性的探讨[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2005.
- [4] Rathbone R F, Hower J C, Derbyshire F J. The application of fluorescence microscopy to coal-derived resid characterization [J]. Fuel, 1991, 72(8):1177-1185.
- [5] Masuda K. 96/02625-high-temperature n. m. r. analysis of aromatic units in asphaltenes and preasphaltenes derived from Victorian brown coal [J]. Fuel, 1996, 37(3):295-299.
- [6] 杨辉,宋怀河,陈晓红,等. 煤加氢液化残渣平均分子结构研究[J]. 煤炭学报,2014,39(S1):225-230.  
Yang Hui, Song Huaihe, Chen Xiaohong, et al. Average molecular structure of coal hydro-liquefaction residue [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S1):225-230.
- [7] Wu Z G, Rodgers R P, Marshall A G. ESI FT-ICR mass spectral analysis of coal liquefaction products [J]. Fuel, 2005, 84(14/15):1790-1797.
- [8] 吴琼,高宇龙,刘柯澜. 神华煤直接液化工艺中硫元素的转化 [J]. 洁净煤技术,2016,22(6):40-45,51.  
Wu Qiong, Gao Yulong, Liu Kelan. Conversion of sulfur of direct Shenhua coal liquefaction process [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6):40-45,51.
- [9] 郭树才,胡浩权. 煤化工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2006:266-269.
- [10] 赵美霞. 煤液化中催化剂的研究进展 [J]. 化工管理,2016(6):112,114.  
Zhao Meixia. Research progress of catalysts in coal liquefaction [J]. Chemical Enterprise Management, 2016(6):112,114.
- [11] Wang Z, Shui H, Zhu Y, et al. Catalysis of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid for the liquefaction of coal [J]. Fuel, 2009, 88(5):885-889.
- [12] 李永伦,刘旗,谢晶,等.  $\text{Fe-CN}_x$  复合材料用于煤直接液化催化的试验研究 [J]. 洁净煤技术,2016,22(2):42-46.  
Li Yonglun, Liu Qi, Xie Jing, et al. Application of  $\text{Fe-CN}_x$  composite in direct coal liquefaction [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2):42-46.
- [13] Wei X, Ogata E, Zong Z, et al. Advances in the study of hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction [J]. Fuel Pro-

- cessing Technology, 2000, 62(2/3):103-107.
- [14] 郭万喜, 刘兵元, 李苹. 不同煤种配煤直接液化试验研究[J]. 煤化工, 2004, 32(2):10-15.  
Guo Wanxi, Liu Bingyuan, Li Ping. Tests and studies on direct liquefaction of blended coals[J]. Coal Chemical Industry, 2004, 32(2):10-15.
- [15] 张建军. 煤直接液化催化剂研究与发展[J]. 山西煤炭, 2010, 30(11):63-65.  
Zhang Jianjun. Research on catalyst of coal direct liquefaction[J]. Shanxi Coal, 2010, 30(11):63-65.
- [16] 王丽洁, 崔之栋. 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(3):269-272.  
Wang Lijie, Cui Zhidong. The application of mossbauer spectroscopy to the study of coal catalytic liquefaction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1990, 18(3):269-272.
- [17] 翁斯灏, 吴幼青, 高晋生, 等. 煤加氢液化铁催化剂的穆斯堡尔谱研究 I: 铁硫化物在加氢反应中的转化及活性机理[J]. 燃料化学学报, 1990, 18(2):97-102.  
Weng Sihao, Wu Youqing, Gao Jingsheng, et al. Mossbauer spectroscopic study of iron catalyst in coal hydroliquefaction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1990, 18(2):97-102.
- [18] 周强. 煤的热解行为及硫的脱除[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- [19] 吴琼, 高宇龙, 刘柯澜. 神华煤直接液化工艺中硫元素的回收利用[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5):95-99.  
Wu Qiong, Gao Yulong, Liu Kelan. Recycle of sulfur element in Shenhua direct coal liquefaction technology[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5):95-99.
- [20] 苗强. 煤直接液化残渣萃取技术现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(1):56-60.  
Miao Qiang. Status and development progress of direct coal liquefaction residue extraction technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1):56-60.
- [21] Li J, Yang J, Liu Z. Hydro-treatment of a direct coal liquefaction residue and its components[J]. Catalysis Today, 2008, 130(2):389-394.
- [22] 高鹏, 孙任晖, 刘爱国, 等. 神东煤与煤液化残渣共热解研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4):121-125.  
Gao Peng, Sun Renhui, Liu Aiguo, et al. Co-pyrolysis of Shendong coal and direct coal liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4):121-125.
- [23] Cui H, Yang J, Liu Z, et al. Effects of remained catalysts and enriched coal minerals on devolatilization of residual chars from coal liquefaction[J]. Fuel, 2002, 81(11/12):1525-1531.
- [24] 王国龙, 徐蓉, 张德祥, 等. 煤液化残渣加氢性能[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(5):747-751.  
Wang Guolong, Xu Rong, Zhang Dexiang, et al. The hydrogenation of coal liquefaction residue[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009, 25(5):747-751.
- [25] Li J, Yang J, Liu Z. Hydro-treatment of a direct coal liquefaction residue and its components[J]. Catalysis Today, 2008, 130(2/3/4):389-394.
- [26] Sugano M, Tamaru T, Hirano K, et al. Additive effect of tyre constituents on the hydrogenolyses of coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2005, 84(17):2248-2255.
- [27] Soodhoo K, Phillips C R. Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes. 2: Reaction kinetics[J]. Fuel, 1988, 67(4):521-529.
- [28] Sugawara K, Abe K, Sugawara T, et al. Dynamic behavior of sulfur forms in rapid pyrolysis of coals with alkali treatment[J]. Fuel, 1995, 74(12):1823-1829.
- [29] Soneda Y, Makino M, Yasuda H, et al. The effect of acid treatment of coal on H<sub>2</sub>S evolution during pyrolysis[J]. Chemical Fuel, 1998, 77(9):907-911.
- [30] Chu X, Li W, Li B, et al. Gasification property of direct coal liquefaction residue with steam[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2006, 84(6):440-445.
- [31] 黄雍, 黄胜, 吴诗勇, 等. 煤液化残渣的理化性质及低温热解行为研究[J]. 煤炭转化, 2015, 38(4):43-47.  
Huang Yong, Huang Sheng, Wu Shiyong, et al. Physico-chemical properties and low temperature pyrolysis behaviors of coal direct liquefaction residue[J]. Coal Conversion, 2015, 38(4):43-47.
- [32] 楚希杰, 李文, 白宗庆, 等. 神华煤直接液化残渣水蒸气和 CO 气化反应性研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1):1-5.  
Chu Xijie, Li Wen, Bai Zongqing, et al. Gasification reactivity of Shenhua direct liquefaction residue with steam and CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(1):1-5.
- [33] Jia X, Wang Q, Cen K, et al. An experimental study of CaSO<sub>4</sub> decomposition during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2016, 163(1):157-165.
- [34] Wang X, Guo H, Liu F, et al. Effects of CO<sub>2</sub> on sulfur removal and its release behavior during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2015, 165:484-489.
- [35] 郭龙. 煤与橡胶共热解产品分布和硫的迁移规律[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [36] Grazyna G, Stefan J. The behaviour of sulphur forms during pyrolysis of low-rank coal[J]. Fuel, 1992, 71(11):1225-1229.
- [37] Xu L, Tang M, Duan L, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of residue from China Shenhua industrial direct coal liquefaction plant[J]. Thermochimica Acta, 2014, 589(10):1-10.
- [38] Li X, Xue Y, Feng J, et al. Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue[J]. Fuel, 2015, 144:342-348.
- [39] Calkins W H. Investigation of organic sulfur-containing structures in coal by flash pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuels, 1987, 1(1):59-64.
- [40] 刘亚楠. 煤液化残渣及含硫模型物中硫热转化迁移特征研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.
- [41] 张文凯. 液化残渣及四组分中硫热迁移特征研究[D]. 西安: 西北大学, 2015.
- [42] 舒歌平. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003:179-185.

- [36] 黄金保,刘朝,任丽蓉,等. 木质素模化物紫丁香酚热解机理的量子化学研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(6):657-666.  
Huang Jinbao, Liu Chao, Ren Lirong, et al. Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,41(6):657-666.
- [37] 陆强,廖航涛,张阳,等. 果糖低温快速热解制备5-羟甲基糠醛的机理研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(9):1070-1076.  
Lu Qiang, Liao Hangtao, Zhang Yang, et al. Reaction mechanism of low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce 5-hydroxymethyl furfural[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,41(9):1070-1076.
- [38] Wang Shurong, Guo Xiujuan, Liang Tao, et al. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies[J]. Bioresource Technology, 2012,104(1):722-728.
- [39] Huang Jinbao, Liu Chao, Zeng Guisheng, et al. A density functional theory study on the mechanism of levoglucosan pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012,40(7):807-815.
- [40] Zhang Xiaolei, Yang Weihong, Dong Changqing. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013,104(11):19-27.
- [41] 刘天霞,胡恩柱,宋汝鸿,等. 生物质燃油碳烟颗粒的分散特性[J]. 化工学报,2015,66(4):1506-1513.  
Liu Tianxia, Hu Enzhu, Song Ruhong, et al. Dispersion characteristics of biofuel soot particles[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2015,66(4):1506-1513.
- [42] 刘天霞,胡恩柱,金涛,等. 生物质燃油碳烟的组成和结构以及摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报,2014,34(4):379-386.  
Liu Tianxia, Hu Enzhu, Jin Tao, et al. Composition and structure as well as tribological performance of bio-fuel soot[J]. Tribology, 2014,34(4):379-386.
- [43] 刘宇. 生物柴油燃料喷雾、燃烧及碳烟生成过程可视化研究[D]. 长春:吉林大学,2011.
- [44] 赵霏阳,于文斌,裴毅强,等. 基于碳烟表面活性的多步碳烟生成机理研究柴油机碳烟生成的主要影响因素[J]. 科学通报,2014,59(14):1348-1357.  
Zhao Feiyang, Yu Wenbin, Pei Yiqiang, et al. Influence factor of diesel soot formation in diesel engine combustion predicted by multistep soot model with highlight in soot surface activity[J]. China Science Bull, 2014,59(14):1348-1357.
- [45] 刘近平,魏明锐,肖合林. 基于矩方法的碳烟颗粒动力学演化过程[J]. 内燃机学报,2014,32(2):160-165.  
Liu Jinpin, Wei Mingrui, Xiao Helin. Soot dynamical evolution process based on method of moments[J]. Transactions of CSICE, 2014,32(2):160-165.
- [46] 陶雨洁,卓建坤,袁野,等. 煤粉燃烧过程碳烟生成的激光测量研究[J]. 工程热物理学报,2013,34(1):185-188.  
Tao Yujie, Zhuo Jiankun, Yuan Ye, et al. Study of measurement system for soot formed in pulverized coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013,34(1):185-188.
- [47] 熊刚,姚强,宋蕾,等. 挥发分喷射对碳烟生成和火焰辐射的影响[J]. 燃烧科学与技术,2012,18(2):104-110.  
Xiong Gang, Yao Qiang, Song Qiang, et al. Effects of ejection on soot formation and flame radiation[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012,18(2):104-110.
- [48] 毕小杰,刘海峰,李佳峰,等. 现象学碳烟模型的发展及应用[J]. 工程热物理学报,2013,34(7):1393-1397.  
Bi Xiaojie, Liu Haifeng, Lee Chiafon, et al. Study of measurement system for soot formed in pulverized coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013,34(7):1393-1397.
- [49] 周俊虎,方磊,程军,等. 煤液化残渣硫析出动态特性的研究[J]. 动力工程学报,2005,25(3):412-415.  
Zhou Junhu, Fang Lei, Chen Jun, et al. Study on sulfur release in combustion of coal liquefaction residuals[J]. Power Engineering, 2005,25(3):412-415.
- [50] 蔡美芳,党志. 实验室条件下磁黄铁矿的氧化机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2005,33(11):10-14.  
Cai Meifang, Dang Zhi. Oxidation mechanism of pyrrhotite in laboratory conditions[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2005,33(11):10-14.
- [51] 王增辉,栾和林,轩小朋,等. 硫化铁化合物氧化历程中还原硫物质的表征和研究[J]. 矿冶,2009,18(1):96-99,105.  
Wang Zenghui, Luan Helin, Xuan Xiaopeng, et al. Study and characterization of reduced sulfur in oxidation process of ferro sulfide compounds[J]. Mining and Metallurgy, 2009,18(1):96-99,105.
- [52] 卢龙,王汝成,薛纪越,等. 黄铁矿氧化速率的实验研究[J]. 中国科学D辑:地球科学,2005,35(5):434-440.  
Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, et al. Experimental study on oxidation rate of pyrite[J]. Science in China Ser. D: Earth Sciences, 2005,35(5):434-440.
- [53] Grazyna G. Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulfur removal from coal[J]. Fuel Processing Technology, 1996,46(3):217-226.
- [54] Maa P S, Lewis C R, Hamrin C E, et al. Sulphur transformation and removal for western Kentucky coals[J]. Fuel, 1975,54(1):62-69.
- [55] Attar A. Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review[J]. Fuel, 1978,57(4):201-212.
- [56] 李文,于惠梅,陈皓侃,等. 程序升温还原法研究氧化对煤中硫形态及结构的影响[J]. 燃料化学学报,2003,31(4):289-294.  
Li Wen, Yu Huimei, Chen Haokan, et al. Tpr study on the varia-

(上接第6页)