

煤油共处理中原料油结构对供氢性能影响研究

王光耀^{1,2}, 张晓静^{1,2}, 陈贵锋^{1,2}, 李培霖^{1,2}, 颜丙峰^{1,2}

(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)

摘要:为考察煤焦油作为煤油共处理溶剂的反应效果,以高温煤焦油为对象,利用¹H核磁共振光谱、红外光谱等分析方法表征高温煤焦油加氢前后结构变化,计算高温煤焦油加氢前后的平均分子式和平均结构参数。通过高温煤焦油加氢前后与煤的共处理试验,研究高温煤焦油加氢后结构变化对供氢性能的影响。结果表明,高温煤焦油加氢前后平均结构变化明显,加氢使部分芳环被取代,侧链发生断裂,芳烃加氢饱和形成氢化芳烃或发生开环反应形成其他脂肪结构,芳香氢 H_A 含量由0.743下降到0.605, H_α 、 H_β 和 H_γ 分别提高0.109、0.022和0.705,加氢后高温煤焦油PDQI指数提高0.68,供氢效果明显改善,原料转化率、油收率分别提高1.24%和3.92%,沥青烯、前沥青烯产率下降2.25%,产物组成一环至四环化合物分别增加0.79%、0.53%、2.97%和0.83%,H/C原子比由0.99提高至1.03。说明加氢后焦油用于煤油共处理反应,促进了共处理反应重质产物向轻质产物的转移。

关键词:煤炭直接液化;煤油共处理;溶剂结构;供氢溶剂;溶剂加氢

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)03-0083-05

Influence of raw oil structure on hydrogen donation capacity during coal oil co-processing

WANG Guangyao^{1,2}, ZHANG Xiaojing^{1,2}, CHEN Guifeng^{1,2}, LI Peilin^{1,2}, YAN Bingfeng^{1,2}

(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)

Abstract: In order to investigate the effects of coal tar as co-processing reaction solvent, the structure changes of high-temperature coal tar before and after hydrogenation was characterized using analysis means such as ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy. The average molecular formula and structure parameters of high-temperature coal tar before and after hydrogenation were calculated according to elemental analysis and average molecular weight data. Furthermore, high-temperature coal tar before and after hydrogenation were used respectively to conduct experiments with coal, the effects of high-temperature coal tar structure changes after hydrogenation on hydrogen donation capacity was studied by analyzing the product composition. The results showed that the average structure of high-temperature coal tar changed obviously after hydrogenation. Hydrogenation made part of the aromatic ring be replaced and side chains break, aromatic hydrogen saturation formed hydrogenated aromatic hydrocarbons or other aliphatic structure by ring opening reaction. The aromatic hydrogen (H_A) content decreased from 0.743 to 0.605, the H_α , H_β and H_γ increased by 0.109, 0.022 and 0.007. The PDQI index of high-temperature coal tar increased by 0.68 after hydrogenation which indicated better hydrogen donation performance. The conversion ratio of raw material and oil yield raised by 1.24% and 3.92%. Preasphaltene and asphaltene yield decreased by 2.25%. The product composition of one ring to tetracyclic compounds increased by 0.79%, 0.53%, 2.97% and 0.83%. The H/C atomic ratio was enhanced from 0.99 to 1.33. The hydrogenation of coal tar for co-processing reaction promoted the transfer of heavy products to light products in co-processing reaction.

Key words: direct coal liquefaction; coal oil co-processing; solvent structure; hydrogen-donor solvent; solvent hydrogenation

收稿日期:2014-12-08;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.022

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA05A203-4);国家国际科技合作专项资助项目(2013DFA61660)

作者简介:王光耀(1990—),男,河北保定人,硕士研究生,从事煤直接液化、煤油共炼和煤基油品加氢方面工作。E-mail:wgyao@163.com

引用格式:王光耀,张晓静,陈贵锋,等.煤油共处理中原料油结构对供氢性能影响研究[J].洁净煤技术,2015,21(3):83-87,92.

WANG Guangyao, ZHANG Xiaojing, CHEN Guifeng, et al. Influence of raw oil structure on hydrogen donation capacity during coal oil co-processing[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 83-87, 92.

0 引言

煤油共处理技术是在煤直接液化基础上发展而来,以低品质重油部分或全部替代溶剂油,解决了煤直接液化中溶剂油短缺的问题^[1]。在实现煤直接液化的同时完成了低品质重油的加工利用,是一种综合利用煤炭和低品质重油的有效途径,发展前景广阔^[2]。在煤油共处理中重油作为溶剂油在反应中起到至关重要的作用,溶剂油能溶解一部分煤,并对煤进行溶胀分散,对液化裂解成的自由基具有稳定和保护作用。液化反应中溶剂油能对活性氢进行传递和转移,并稀释产物^[3-5]。其中溶剂对活性氢的传递和转移作用是实现固体煤转化为液体油的关键因素,好的溶剂除了充当溶解和传热介质外,更重要的是可以提供和传递氢,使煤大分子中键裂解生成的自由基通过结合活性氢而稳定下来,减少自由基相互碰撞发生聚合^[6-8]。然而并不是所有低品质重油都能成为优良溶剂,这与原料油的组成和结构有关。商思玉等^[9]研究表明胜利减压渣油供氢性能较差,闫瑞萍等^[10]研究表明多环芳烃在煤的转化过程中起传递活性氢的作用。McMillen等^[11-12]、Malhotra等^[13]最早提出供氢溶剂在促进煤结构中诸如C—C键等热力学稳定的强键的断裂过程起着至关重要的作用。Zhang等^[14]研究了二氢菲和二氢蒽混合物的催化脱氢反应,结果表明液化条件下9,10-二氢菲可得到更高的煤转化率和油产率。Paul等^[15]研究表明预加氢将雪铁戈

减压渣油的四氢呋喃可溶物增加了30%左右。Inukai^[16]也证实了对渣油加氢后,提高了供氢性。可见控制原料油中部分氢化芳烃含量,对其适当深度加氢,提高供氢性能,对提高煤炭液化转化率和油收率具有重要意义^[17]。煤焦油因其为煤系衍生油对煤溶解性能较好,同时芳烃含量丰富,其葱油馏分常被用作煤直接液化起始溶剂油。高温煤焦油主要来源于高温炼焦过程,饱和烃和链烃含量很少,胶质和沥青质含量一般超过50%,加氢难度大,加工利用困难,而与煤进行加氢共处理可解决这一问题,实现对高温煤焦油重质组分的转化利用。鉴于此,笔者以高温煤焦油为研究对象,对高温煤焦油加氢前后的平均结构进行分析,通过研究共处理试验产物组成变化考察了加氢前后高温煤焦油结构变化对供氢性能的影响,以期促进共处理过程中加氢反应,提高原料转化率和产物油收率。

1 试验条件

1.1 试验原料

高温煤焦油族组成分析和元素分析见表1,族组成分析按照RIPP 10—1990《测胶质、沥青质的具体方法》进行。

试验用煤为长焰煤,按照GB 474—2008《煤样的制备方法》制得粒径小于150 mm煤样,常温、避光保存于干燥器中,其工业分析和元素分析见表2。

表1 高温煤焦油性质

族组成质量分数/%				元素分析/%					H/C 原子比
饱和分	芳香分	胶质	沥青质	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(O_d)$	$w(N_d)$	$w(S_d)$	
0	21.18	43.04	32.29	90.98	5.71	1.83	1.16	0.29	0.75

表2 煤样工业分析和元素分析

工业分析/%				元素分析/%					H/C 原子比
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(O_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(S_{daf})$	
10.34	6.05	49.55	50.45	76.71	5.44	15.81	1.64	0.4	0.85

1.2 试验仪器

HR-KCFD05-22型高压釜,6890气相色谱仪,AVANCE300核磁共振波谱仪,Nicolet Nexus470红外光谱仪,vario MICRO元素分析仪,WATERS液相色谱仪,索氏抽提装置。

1.3 试验装置和方法

试验在HR-KCFD05-22型高压釜中进行,高压釜装置示意如图1所示。在高压釜中加入油样和煤样45 g,油煤比为2:1,加入原料质量1%的铁系催化剂(以Fe质量计算),并加入助催化剂S,Fe/S质

量比为1:2。

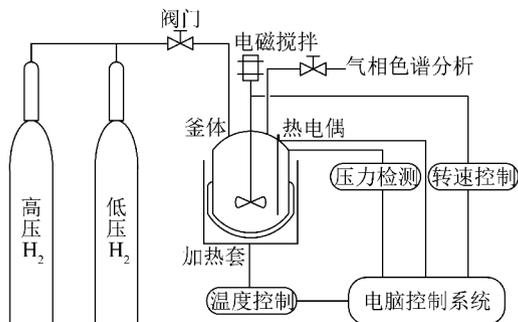


图1 高压釜装置示意

密封,室温下充低压 H_2 3 次置换釜内空气,然后充高压 H_2 至所需氢初压 10.0 MPa,电脑控制加热套升温速率和搅拌转速,升温至反应温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 120 min,待恒温结束后降温,收集气体产物和液固相产物,电脑自动记录釜内温度、压力变化。

按照 GB/T 29747—2013《煤炭直接液化生成气的组成分析 气相色谱法》在气相色谱仪上进行气体组分分析。反应产物依次用正己烷、四氢呋喃进行索氏萃取。定义正己烷可溶物为油,溶于四氢呋喃而不溶于正己烷的为沥青烯和前沥青烯,四氢呋喃不溶物为残渣。

1.4 原料油平均结构表征

^1H 核磁共振光谱 ($^1\text{H-NMR}$) 能详细给出煤焦油中氢分布信息,不仅能有效区分脂肪氢和芳香氢,而且对芳香环侧链 α 位碳原子相连的氢原子 H_α 和 β 位的氢原子 H_β 以及侧链上更远的氢原子都能较好分开。核磁共振氢谱各类氢的化学位移及归属区间见表 3。

表3 核磁共振氢谱各类氢的化学位移及归属

符号	类型	化学位移/ 10^{-6}
H_A	与芳碳键合的氢原子分数	6.5~9.5
H_α	与芳环上 α 碳键合的氢原子分数	2.1~4.5
H_β	与芳环上 β 碳键合或更远位置亚甲基碳或次甲基碳键合的氢原子分数	1.1~2.1
H_γ	烷基 γ 位或离芳环 γ 位更远的甲基碳键合的氢原子分数	0.5~1.1

对核磁共振氢谱图各积分区间进行归一化处理得到加氢前后煤焦油氢分布。再结合元素分析,用布朗-兰特纳法^[18-19]计算煤焦油的主要平均结构参数芳碳率 f_a 、芳香取代度 σ 及芳环缩合度 $H_{\text{aru}}/C_{\text{ar}}$ 等,计算公式如下

$$f_a = \frac{C/H - H_\alpha/2 - H_\beta/2 - H_\gamma/3}{C/H}$$

$$\sigma = \frac{H_\alpha/2}{H_\alpha/2 + H_a}$$

$$H_{\text{aru}}/C_{\text{ar}} = \frac{H_\alpha/2 + H_a}{C/H - H_\alpha/2 - H_\beta/2 - H_\gamma/3}$$

$$C_a = C_t \times f_a$$

$$R_a = (C_a - 2)/4$$

$$R_t = C_t + 1 - \frac{H_t}{2} - \frac{C_a}{2}$$

$$R_n = R_t - R_a$$

$$C_n = 4R_n$$

$$C_s = C_t - C_a$$

$$C_p = C_s - C_n$$

$$f_n = C_n/C_t$$

$$f_p = C_p/C_t$$

式中, C/H 为碳氢原子比; C_a 为芳香碳原子数; C_t 为总碳原子数; R_a 为芳环数; R_t 为总环数; H_t 为总氢原子数; R_n 为环烷环数; C_n 为环烷碳原子数; C_s 为脂肪碳原子数; C_p 为烷基碳原子数; f_n 为环烷碳分率; f_p 为烷基碳分率。

2 结果与讨论

2.1 煤焦油加氢前后红外分析

利用红外光谱仪分析煤焦油加氢前后官能团变化,具体如图 2 所示。其中 H-1 为未加氢处理焦油,Y-1 为预加氢后焦油。

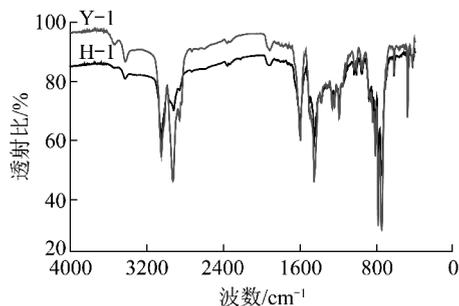


图2 煤焦油加氢前后红外分析

由图 2 可知,H-1 和 Y-1 出峰位置大致相同,但峰强差距较大。在表征芳环结构因取代而产生的吸收峰 $650\sim 910\text{ cm}^{-1}$ 处,Y-1 峰强明显高于 H-1; $1400\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 处,Y-1 也有较强吸收峰,说明煤焦油加氢后取代芳烃含量提高,部分碳被加氢饱和,含有更多的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团。 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环上 C—H 伸缩振动吸

收峰,随着芳环缩合程度加深,芳香性的 C—H 结构变少,从而导致吸收峰变弱。3050 cm^{-1} 处, Y-1 比 H-1 有更强的吸收峰,在代表环烷烃及—CH₃ 的 2927 cm^{-1} 处 Y-1 比 H-1 的吸收峰强度显著增强,说明在加氢过程中煤焦油中芳环结构被加氢,达到饱和或部分饱和,形成了环烷烃结构或其他脂肪结构。综上所述,煤焦油在加氢处理过程中芳环饱和和生成氢化芳烃、环烷烃或开环形成烷基侧链,芳香碳含量降低,芳环缩合程度降低,分子间结构更加松散,分子流动性增强。

2.2 煤焦油加氢前后平均结构参数

煤焦油加氢前后的¹H-NMR 谱图如图 3 所示。

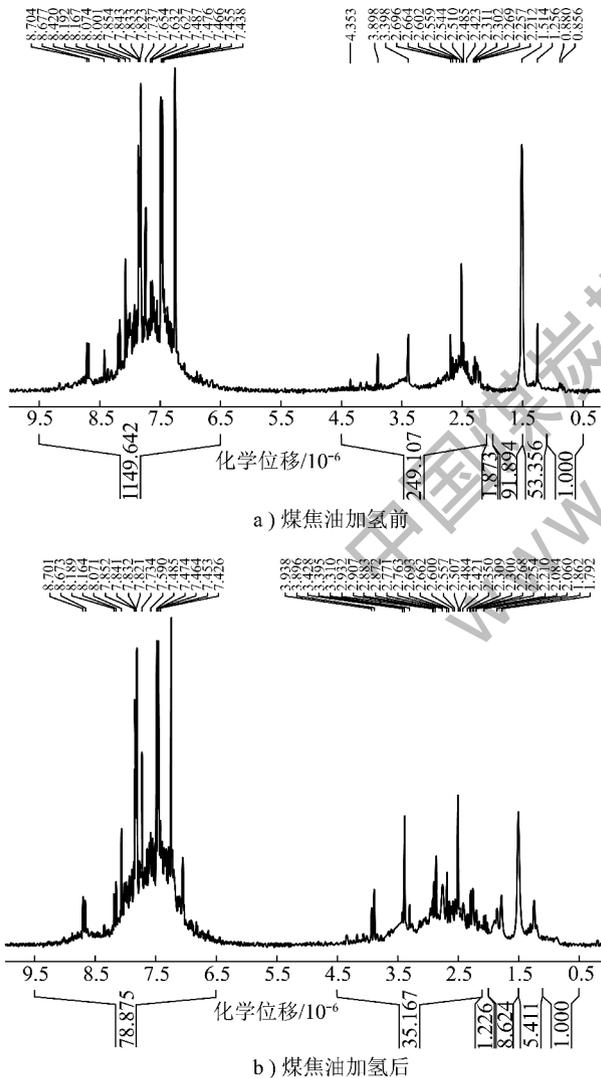


图3 煤焦油加氢前后煤焦油¹H-NMR 谱图

根据表 3 所示各类氢的化学位移计归属区间进行归一化处理,得到高温煤焦油加氢前后的氢分布,具体见表 4。

表4 煤焦油加氢前后¹H-NMR 分析

项目	H_A	H_α	H_β	H_γ
加氢前	0.743	0.161	0.095	0.00065
加氢后	0.605	0.270	0.117	0.00770

结合元素分析和平均分子质量,推算出煤焦油加氢前后的平均分子式,在根据 1.4 中计算公式对煤焦油进行平均结构参数计算,结果见表 5。

表5 煤焦油加氢前后平均结构参数

项目	加氢前	加氢后
平均分子式	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_{0.03}\text{N}_{0.26}\text{O}_{0.36}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{S}_{0.01}\text{N}_{0.20}\text{O}_{0.26}$
f_a	0.90	0.84
f_n	0.04	0.11
f_p	0.06	0.06
R_a	4.88	4.28
R_n	0.22	0.60
R_t	5.10	4.88
C_t	23.80	22.79
C_p	1.40	1.27
C_s	2.30	3.67
C_n	0.90	2.40
C_a	21.50	19.13
σ	0.10	0.18
$H_{\text{ar}}/C_{\text{ar}}$	0.69	0.73

由表 4 可知,经过加氢后的高温煤焦油,不同化学位移区间内的氢分布发生较大变化, $2.1 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6}$ 区间内 H_α 、 $1.1 \times 10^{-6} \sim 2.1 \times 10^{-6}$ 区间内 H_β 和 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-6}$ 区间内 H_γ 含量明显提高, $6.5 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 区间内 H_A 含量降低。

由表 5 可知,加氢后芳碳率 f_a 由 0.90 下降到 0.84,芳香碳原子数 C_a 和烷基碳原子数 C_p 含量降低,脂肪碳原子数 C_s 和环烷碳原子数 C_n 含量上升,芳环取代度 σ 却由加氢前的 0.10 提高至 0.18,这说明加氢使部分芳环被取代,侧链发生断裂,芳烃加氢饱和和形成氢化芳烃或发生开环反应形成其他脂肪结构。

2.3 煤焦油加氢对共处理产物收率的影响

利用¹H-NMR 谱图直接计算 H-1 和 Y-1 的可供氢数量 PDQI^[20],计算公式如下

$$PDQI = w(\text{H}) \cdot 10 \cdot \frac{H_{n\beta}}{H_T}$$

式中, $w(\text{H})$ 为 H 元素含量, %; $H_{n\beta}$ 为¹H-NMR 谱图中化学位移在 1.5 ~ 2.0 区间的积分值; H_T 为¹H-NMR 谱图所有 H 的积分值; α 位和 β 位 C 原子均有 2 个 H 原子,但每个 C 原子只能供出 1 个 H 原

子,氢化芳烃上与芳环相连的环烷烃 α 位和 β 位C原子数一致,所以式中用 β 位所有H原子积分值代表环烷烃上所有可供氢。

通过高压釜试验数据对比高温煤焦油加氢前后供氢指数变化及煤焦油加氢前后与煤进行共处理反应产物收率变化,可直观评价高温煤焦油结构变化对煤油共处理反应性能的影响,具体见表6。

表6 供氢性能对产物收率的影响

项目	PDQI	转化率/%	油收率/%	气产率/%	沥青烯、前沥青烯产率/%
加氢前	3.39	97.50	80.18	10.16	5.07
加氢后	4.07	98.74	84.10	9.23	2.82

由表6可知,加氢前后的PDQI指数分别为3.39和4.07,原料转化率由97.50%提高至98.74%,油收率提高3.92%,气产率由10.16%降至9.23%,沥青烯和前沥青烯产率由原先的5.07%降至2.82%,说明煤焦油加氢后与煤进行共处理反应,转化率和油收率明显改善。同时气产率,沥青烯、前沥青烯产率下降说明焦油预加氢对小分子加氢转化影响不明显,主要促进了共处理反应的加氢裂化深度,体系内活性氢数量的提高使键能较高难裂解的键开裂,重质组分向轻质组分转移,原料转化率上升,沥青烯和前沥青烯产率下降,产物油收率提高。

2.4 煤焦油加氢对共处理产物组成的影响

煤焦油加氢后产物结构复杂,组分极其丰富,通过元素分析可直观表征产物加氢效果。同时利用液相色谱法分析产物正己烷可溶物中组成,可确定产物组分中饱和烃、一环至四环芳烃的含量。元素分析和液相色谱分析分别在元素分析仪和液相色谱仪上进行,具体见表7、表8。

表7 高压釜产物元素分析

项目	w(N)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(S)/%	w(O)/%	H/C原子比
加氢前	0.98	82.79	6.89	0.86	4.89	0.99
加氢后	0.92	83.16	7.19	0.76	4.49	1.03

表8 高压釜产物组成分析 %

项目	饱和烃	一环	二环	三环	四环
加氢前	1.76	23.95	19.36	5.62	2.51
加氢后	1.58	24.74	19.89	8.59	3.34

由表7可知,加氢后产物的H/C原子比有所上升,O原子含量下降明显,说明加氢过程中,O原子较易脱除。N原子含量小幅下降,这主要是因为N原子主要存在于煤中稳定的芳环结构中,加氢不易脱除。S原子含量下降,这是由于反应中添加硫磺作为催化剂助剂,说明S原子参与到反应过程中。说明加氢处理使煤焦油平均结构发生变化,提高了煤焦油可供氢数量,煤焦油氢含量的提高使煤焦油黏度降低,分子间流动性增强,在与煤共处理过程中更易渗透到煤粒中,活性氢浓度上升,与煤分子接触范围变大,促进煤中键的断裂,煤分子结构中的O、N、S等杂原子与H原子结合生成 H_2O 、 NH_3 、 H_2S 小分子气体。

由表8可知,煤焦油与煤加氢共处理产物中饱和烃含量较低,一环和二环化合物含量较高,这是由煤和煤焦油的结构所决定,煤和煤焦油的芳构化程度均较高,芳环加氢饱和与开环所需键能均较高,因此反应产物中饱和烃含量较少。加氢后的煤焦油与煤共处理反应后产物中饱和烃含量减少0.18%,而一环至四环化合物含量分别增加了0.79%、0.53%、2.97%和0.83%,其中三环化合物增加明显。结合高压釜产物收率说明煤焦油加氢对芳环饱和和作用较小,主要作用在于促进多元环大分子化合物开环变为较低环数化合物。

3 结论

1) 高温煤焦油加氢前后平均结构变化明显,平均分子式分别为 $C_{24}H_{18}S_{0.03}N_{0.26}O_{0.36}$ 和 $C_{23}H_{19}S_{0.01}N_{0.20}O_{0.26}$,芳环取代度提高,芳环数下降,环烷环数增加,芳环缩合程度降低,分子间结构更加松散,分子流动性增强。

2) 加氢后高温煤焦油可供氢数量PDQI由3.39提高到4.07,供氢效果明显提高。原料转化率上升,沥青烯、前沥青烯产率下降,油收率提高3.92%,产物H/C原子比上升,一环至四环化合物含量分别增加了0.79%、0.53%、2.97%和0.83%,煤焦油加氢促进了共处理反应重质产物向轻质产物的转移。

参考文献:

- [1] 朱豫飞. 煤油共炼技术的现状与发展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(4): 68-72.

(下转第92页)

- 京:化学工业出版社,2012:291-294.
- [2] Sokolichin A, Eigenberger G, Lapin A. Simulation of buoyancy driven bubbly flow: established simplifications and open questions [J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2004, 50 (1): 24-45.
- [3] Talvy S, Cockx A, Liné A. Modeling hydrodynamics of gas-liquid airlift reactor [J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2007, 53 (2): 335-353.
- [4] Felice R D. The voidage function for fluid-particle interaction systems [J]. International Journal of Multiphase Flow, 1994, 20 (1): 153-161.
- [5] Huang Q S, Yang C. Sensitivity study on modeling an internal airlift loop reactor using a steady 2D two-fluid model [J]. Chemical Engineering and Technology, 2008, 31 (12): 1790-1798.
- [6] 黄社华, 李 炜. 粘性流中刚性颗粒非恒定运动的附加质量力 [J]. 武汉大学学报:工学版, 2002, 35 (4): 13-17.
- [7] Drew D A, Lahey R T. The virtual mass and lift force on a sphere in rotating and straining inviscid flow [J]. International Journal of Multiphase Flow, 1987, 13 (1): 113-121.
- [8] Lahey R T, Lopez De Bertodano M, Jones O C. Phase distribution in complex geometry conduits [J]. Nuclear Engineering and Design, 1993, 141 (1/2): 177-201.
- [9] Tomiyama A. Struggle with computational bubble dynamics [J]. Multiphase Science Technology, 1998, 10 (4): 369-405.
- [10] Antal S P, Lahey R T, Flaherty J E. Analysis of phase distribution in fully developed laminar bubbly two-phase flow [J]. Internal Journal of Multiphase Flow, 1991, 17 (5): 635-652.
- [11] Reeks M W, McKee S. The dispersive effects of Basset history forces on particle motion in a turbulent flow [J]. Phys of Fluids, 1984, 27 (7): 1573-1582.
- [12] Dodemand E, Prud homme R, Kuentzmann P. Influence of unsteady forces acting on a particle in a suspension application to the sound propagation [J]. Internal Journal of Multiphase Flow, 1995, 21 (1): 27-51.
- [13] 刘梦溪, 卢春喜, 储 凌, 等. 中心气升式三相强化环流反应器内气含率分部的理论分析 [J]. 高校化学工程学报, 2005, 3 (19): 332-337.
- [14] 林文才, 毛在砂, 陈家镛. 气升式环流反应器中的流体动力学研究 (II): 一维两流体模型 [J]. 化工学报, 1995, 46 (3): 282-289.
- [15] 刘 敏, 郭 志, 史士东, 等. 加压气升式环流反应器流动特性 [J]. 化工学报, 2010, 61 (6): 1437-1442.
- [16] 张立英, 黄青山. 气升式环流反应器的理论研究进展 [J]. 过程工程学报, 2011, 11 (1): 162-172.
- [17] 马秀清, 刘永民, 李 祺. 多室环流反应器气含率的三维数值模拟与分析 [J]. 化学工业与工程技术, 2012, 33 (1): 1-3.
- [18] 沈荣春, 束忠明, 黄发瑞. 气体分布器结构对气升式环流反应器内气液两相流动的影响 [J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23 (5): 422-429.
- [19] 练以诚, 靳海波. 气升式环流反应器的数值模拟和结构参数 [J]. 过程工程学报, 2012, 12 (4): 541-548.

(上接第87页)

- [2] 马治邦, 戴和武. 煤炭直接液化先进工艺的经济性 [J]. 煤化工, 1995, 73 (4): 13-18.
- [3] 沈 凯, 秦志宏, 王永志. 煤液化过程中溶剂的作用 [J]. 煤炭转化, 1997, 20 (3): 25-29.
- [4] 薛永兵, 凌开成, 邹纲明. 煤直接液化中溶剂的作用和种类 [J]. 煤炭转化, 1999, 22 (4): 62-66.
- [5] 舒歌平, 史士东, 李克建. 煤炭液化技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 105-107.
- [6] 邹纲明, 凌开成, 李香兰. 烟煤和低温煤焦油共处理反应及机理的研究 [J]. 燃料化学学报, 1996, 24 (5): 447-451.
- [7] 郭树才. 煤化工工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 287-288.
- [8] 王 雷, 李会鹏. 炼油工艺学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2011: 137-143.
- [9] 商思玉, 凌开成, 王建平, 等. 神府煤与胜利减压渣油共处理反应特性的研究 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33 (1): 47-52.
- [10] 闫瑞萍, 朱继升, 杨建丽, 等. 催化裂化油浆与兖州煤共处理的研究 I: 反应条件对煤转化及产物分布的影响 [J]. 石油学报: 石油加工, 2001, 17 (4): 1-2.
- [11] McMillen D F, Malhotra R, Hum G P, *et al.* Hydrogen-transfer-promoted bond scission initiated by coal fragments [J]. Energy and Fuels, 1987, 1 (2): 193-198.
- [12] McMillen D F, Malhotra R, Chang S J, *et al.* Mechanisms of hydrogen transfer and bond scission of strongly bonded coal structures in donor-solvent systems [J]. Fuel, 1987, 66 (12): 1611-1620.
- [13] Malhotra R, McMillen D F. Relevance of cleavage of strong bonds in coal liquefaction [J]. Energy and Fuels, 1993, 7 (2): 227-233.
- [14] Zhang Yan, Kidena K, Muratani T, *et al.* Solubilization of meso-carbon microbeads by potassium or dibutylzinc-promoted butylation and structural analysis of the butylated products [J]. Energy and Fuels, 1997, 11 (2): 433-438.
- [15] Paul E Hajdu, John W Tierney, Irving Wender. Effect of catalytic hydropretreatment of petroleum vacuum resid on coprocessing with coal [J]. Energy and Fuels, 1996, 10 (2): 493-503.
- [16] Inukai Y. Hydroliquefaction of Illinois No. 6 coal with petroleum atmospheric residue using oil-soluble molybdenum catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 43 (2): 157-167.
- [17] 张晓静, 吴 艳, 杜淑凤. 煤直接液化溶剂油的平均结构 [J]. 洁净煤技术, 2009, 15 (1): 35-38.
- [18] 谢克昌. 煤的结构与反应特性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 133-136.
- [19] 廖克俭, 戴跃玲, 丛玉凤. 石油化工分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 348-353.
- [20] 史士东. 煤加氢液化工程学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 49-53.