

煤氢解反应中催化剂和溶剂对产物的影响综述

杨 晴,王兴宝,李文英

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西 太原 030024)

摘要:煤直接液化是煤加氢转化、定向生产高品质燃料和高附加值化学品的有效途径之一。煤直接液化过程是由煤、氢气、溶剂和催化剂组成的复杂反应体系,涉及气相、液相、固相 3 相间的物料传递和反应。其中溶剂具有传递氢和提供氢的作用,催化剂可促进煤裂解反应和加氢稳定煤裂解的大分子碎片反应,如何有效协调并发挥催化剂和溶剂在煤氢解反应中的作用,将决定煤氢解反应液体产物的结构组成和收率。为此,首先概括煤中典型模型化合物如芳烃、芳基烷烃、含硫/氧/氮/卤素等杂原子芳香族化合物热解研究动态,简述含不同官能团的芳香族化合物在常用溶剂、重质油溶剂和有机废液溶剂中发生的物理化学结构变化及其对后续煤加氢反应效果的影响,具体分析了溶剂对煤的溶胀作用、传递氢和提供氢作用机制;其次,介绍了煤直接液化的自由基反应机理,分析了当前用于煤直接液化研究较多的金属、金属氧化物、金属硫化物和酸性催化剂(金属卤化物)特点及其催化作用;探讨了煤直接液化工艺氢传递过程中可能存在的溶剂与催化剂的协同作用,该作用不仅可促进煤氢解反应,提高煤直接液化油收率,而且可以调变液体产物结构组成。最后,为进一步提高煤液化收率,在强化溶剂和催化剂协同作用方面提出了具体研究内容和方法。

关键词:煤直接液化反应;氢传递;芳香族化合物;作用机制

中图分类号:TQ413.2;TQ032.4 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2022)07-0134-07

Effect of catalysts and solvents on production in coal hydrolyzing reaction

YANG Qing, WANG Xingbao, LI Wenying

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Direct coal liquefaction (DCL) is one of the effective ways for coal-hydro conversion and directional production of high-quality fuels and high value-added chemicals. The direct coal liquefaction process is a complex reaction system composed of coal, hydrogen, solvent and catalyst, involving the material transfer and reaction of gas phase, liquid phase and solid phase. While the solvent acts as hydrogen source during DCL, the catalyst promotes the hydrogenation of macromolecules and thermal cracked fragments of coal. How to effectively coordinate and play the role of catalyst and solvent in coal hydrogenolysis reaction will determine the structure composition and yield of liquid products of coal hydrogenolysis reaction. The pyrolysis of typical model compounds in coal, such as aromatics, alkylaromatics, and hydrocarbons having sulfur/oxygen/nitrogen/halogen, etc. was summarized, and the changes observed on the physicochemical properties of these compounds in common solvents, heavy oil solvents and organic waste solvents were discussed, which might affect the subsequent hydrogen-assisted liquefaction. The mechanism of solvent swelling, hydrogen transfer and hydrogen supply to coal was analyzed. A brief introduction was given on the free radical reaction and catalytic liquefaction mechanism occurring during the DCL. The role and status of various DCL catalysts such as metals, metal oxides, metal sulfides, and solid acids (e. g. metal halides and others) were described with a special emphasis on iron-based catalysts. Then, the possible synergistic effect of solvent and catalyst in the hydrogen transfer process of direct coal liquefaction process was discussed. This effect can not only promote the coal hydrogenolysis reaction, improve the yield of direct coal liquefaction oil, but also adjust the structure of liquid products. Finally, in order to further improve the yield of coal liquefaction, the specific research contents and methods in strengthening the synergistic effect of solvent and catalyst were put forward.

收稿日期:2021-07-23;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.21072316

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21808153);国家能源集团 2030-“煤炭清洁高效利用”重大项目先导资助项目(GJNY2030XDXM19-13.2)

作者简介:杨 晴(1997—),女,山西太原人,硕士研究生。E-mail:1059743863@qq.com

通讯作者:李文英(1968—),女,山西太原人,教授,博士生导师,博士。E-mail:ying@tyut.edu.cn

引用格式:杨晴,王兴宝,李文英.煤氢解反应中催化剂和溶剂对产物的影响综述[J].洁净煤技术,2022,28(7):134-140.

YANG Qing, WANG Xingbao, LI Wenying. Effect of catalysts and solvents on production in coal hydrolyzing reaction [J].

Clean Coal Technology, 2022, 28(7): 134-140.



移动阅读

Key words: direct coal liquefaction; hydrogen transfer; aromatic compounds; mechanism

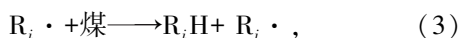
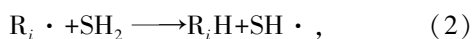
0 引 言

煤直接液化工艺是重要的洁净煤转化技术之一,可通过化工单元过程完成对化石燃料中元素的提取。如通过溶剂溶胀煤颗粒、强化催化剂与煤接触、传递氢及供氢,铁基催化剂有效促进煤裂解和加氢等系列反应过程。在此过程中,溶剂和煤裂解后的有机物间存在复杂的氢传递关系,试验表明, H_2S 和 FeS_2 存在时,二苯甲烷(DPM)在十氢萘(DHN)中易加氢裂解;在DHN和9,10-二氢蒽(DHA)中,只有当催化剂存在的情况下,才会诱发二(1-萘)甲烷(DNM)的裂解。同时发现DHA、蒽等芳烃会抢夺氢自由基,对煤裂解产生抑制作用^[1]。因此,揭示煤直接液化过程中溶剂与催化剂之间的协同作用、促进供氢、提高液体收率等研究结果,对提高煤直接液化工程效益意义重大。笔者通过煤的模型化合物热解、煤直接液化所用溶剂和催化剂以及煤直接液化过程中溶剂和催化剂在氢传递中的协同作用3方面展开论述,以期了解影响煤直接液化产物收率的根本因素。

1 煤直接液化反应机理

1.1 自由基机理

在煤炭直接液化工艺中,煤通过热解生成苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物或大分子碎片(自由基),这些自由基非常不稳定^[2-3]。在高压氢气环境和溶剂分子存在条件下, H_2 可与S生成 SH_2 或通过溶剂的氢穿梭作用将大分子碎片自由基加氢生成稳定的低分子产物,生成油品;在没有高压氢气环境和供氢溶剂的条件下,自由基又会相互结合而生成较大的分子,产生沥青质等不溶物。如式(1)~(5)所示,煤受热生成自由基 $R_i \cdot$, $R_i \cdot$ 再夺取供氢溶剂, SH_2 或煤中其他自由基,发生一系列反应后终止反应的进行^[4]。



式中, $R_i \cdot$ 、 $R_j \cdot$ 为煤自由基碎片; SH_2 为溶于液相中的硫化氢; R_iH 为加氢稳定后的产物; $SH \cdot$ 为硫氢自由基; R_iR_j 为煤中大分子碎片再次缩合的产物。

自由基机制导致煤部分转化为相对较小的芳香

族化合物团簇,并附着在自由基链上;一些碎片保留了从原始煤中衍生的官能团。在一定反应条件下,这些自由基/碎片不稳定且具有反应性。在供氢溶剂和 H_2 存在下,这些碎片被稳定,得到液化产物^[5-6]。

1.2 氢解机理

氢从供体溶剂转移到煤,使煤结构发生破碎称为溶剂氢解。氢原子从溶剂衍生的基团直接转移到芳香环的取代位置是发生解聚的第一步。MCMILLEN等^[7-9]发现四氢萘可以将氢原子转移到DPM(二苯甲烷)的 $ipso$ (本位)碳原子上。WANG等^[10]计算了氢从四氢萘转移到苯基和苄基的能垒,结果表明,一个氢原子接近 $ipso$ 碳可以引发 $C_{aryl}-C_{alkyl}$ 键断裂并伴随着苯和苄基的形成。当氢原子从四氢萘转移到 $ipso$ 碳原子时,DPM的本位碳可通过六元环过渡态与四氢萘的本位碳偶联。该研究还考虑了双氢转移机理。在这种情况下,四氢萘的2个氢原子分别同时转移到DPM本位和间位碳原子上。与单一氢转移相比,一个 α -氢原子和一个 β -氢原子的同时转移在动力学和热力学上都有利。

1.3 碳正离子加氢机理

在新型固体酸催化剂(NSA)存在下,DNM被用作模型化合物,以研究 $C_{alkyl}-C_{aromatic}$ 键的裂解。 $C_{alkyl}-C_{aromatic}$ 键的断裂通过碳阳离子形成^[11]。NSA催化剂将氢电离(分裂)为 H^+ 和 H^- 。然后, H^+ 通过质子化在煤的芳环基团生成芳烃离子或苯并环。苯鎓离子或芳烃离子极不稳定,产生碳正离子。同时,形成的碳正离子转化为相应产物。因此,通过这一机理,1-甲基萘可以转化为萘^[12]。在碳正离子加氢机理中,催化剂对于氢电离成质子(H^+)和氢负离子(H^-)起着至关重要作用。

2 煤氢解反应中溶剂作用及种类

2.1 溶胀作用

煤具有丰富的孔道结构。变质程度越高,煤中致密微孔越多,增加溶剂进入微孔的难度,进而影响溶剂溶胀作用。为提高煤的液化收率,需促进溶剂与煤之间的接触。通常通过适度的溶胀使煤以较低的自由能构象(可能在不同的分子结构中)解离、重排和重新结合,溶胀作用破坏了较弱的键,在煤结构中形成大孔,从而增加了溶剂与煤之间的接触面积。

已有学者^[13-15]研究发现,煤的溶胀速率随温度升高而加快;煤的溶胀度与煤种和溶剂有关,煤结构

中交联键少,利于溶剂分子的渗透,溶胀效果好;在极性溶剂中煤的溶胀度大于在非极性溶剂中。煤在极性溶剂中溶胀度的大小取决于煤与溶剂间形成的新的分子间作用力,以及溶剂对煤分子间作用力的破坏程度。而煤在非极性溶剂中的溶胀仅靠煤大分子之间的非共价作用力的削弱或断裂。总体来说,极性溶剂对煤大分子交联结构的破坏程度大于非极性溶剂,使煤在极性溶剂中溶胀度大。PINTO 等^[16]研究发现,当使用乙醇时,溶胀率最低,但煤的转化率最高;使用四丁基氢氧化铵(TBAH)的溶胀率最大,但煤总转化率较低,而油的产率较高。使用扫描电镜观察溶剂浸渍前后煤的变化,使用乙醇溶胀煤后,结构更疏松,孔变大且量多;当使用溶胀性溶剂TBAH时,煤的表面非常平整光滑。乙醇作用导致煤结构疏松,液化反应更容易进行,转化率高;而TBAH作用使煤表面非常光滑,催化剂倾向于以薄层形式沉积在煤表面上,有利于发挥催化剂作用,因此油产率高。综上可知,不同溶剂使煤结构发生不同变化,从而影响煤液化反应效果。

2.2 供氢与传递氢作用

如果溶剂中的氢能稳定煤热解产生的大分子自由基碎片,就可以提高油收率。煤热解时,碳碳键、碳氢键等断裂生成自由基,由于煤的空间位阻,形成的自由基不是游离的自由基,溶剂可将溶解于其中的活化氢传递到自由基上得以稳定。

供氢溶剂如四氢萘和邻环己基苯酚,以及部分氢化的多环芳烃,如二氢菲、二氢蒽、四氢蒽等具有很强的供氢能力,提供的氢自由基迅速与煤自由基碎片结合,生成小分子液体产物,可抑制其缩聚生成焦炭反应^[17-19]。HAO 等^[20]使用供氢溶剂四氢萘(THN)和非供氢溶剂1-甲基萘(1-MN)或萘(Nap)的二元混合物研究了溶剂/煤质量比为2时,溶剂组成对产物分布和氢消耗的影响。结果表明,当THN和1-MN或Nap比例一致时,1-MN的存在会降低煤液化产率。这可能是由于1-MN在热处理下会转化为萘和其他产物,1-MN转化为萘的脱甲基过程由活性氢和煤自由基诱导,在煤氢解反应期间可能会消耗大量氢。这表明应限制混合溶剂中烷基芳烃含量,或需足够(过量)的供氢溶剂才能实现高的碳(煤)转化率,获得高的煤液化收率。

2.3 溶剂种类

2.3.1 普通溶剂

普通溶剂是指在研究过程中常用、对于煤液化过程有重要作用、易于获得的溶剂,如THN、蒽、菲、1-MN、DHA等。图1为1-MN为主与不同溶剂混

合体系中液化的碳转化率,反应条件为:1-MN 40 mL、添加剂 20 mL、煤 20 g、425 °C、30 min、 5.05×10^6 Pa 情况下的 Akabira 煤液化反应转化率^[21]。

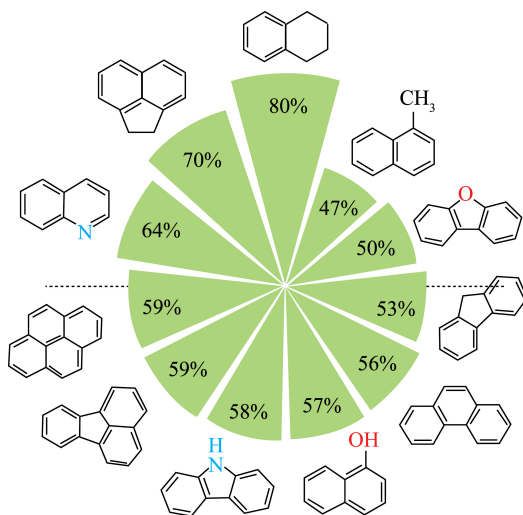


图1 1-MN为主的混合溶剂体系中的液化 Akabira 煤的碳转化率^[21]

Fig.1 Carbon conversion of liquefied Akabira coal in the mixed system of 1-MN and different solvents^[21]

因供氢能力强,溶剂THN和萘参与氢解反应,碳转化率达70%以上;添加酚类化合物可促使煤中醚键断裂,RO⁻自由基会提取1-萘酚中的氢,导致1-萘酚有较高的煤液化收率;添加蒽和蒹因发生芳基取代反应而表现较高的碳转化率。

2.3.2 煤焦油和石油重质油等

煤焦油、石油催化裂化装置产出的重质油分子量较大,结构复杂,属于混合溶剂。这些重质油含有大量的多环芳烃,氢化处理后的溶剂具有供氢能力,在反应过程中提供活性氢,成为良好的供氢溶剂。在煤液化反应温度下,这种溶剂可使煤粒较好分散,促进煤的热溶解和加氢反应,并提高煤液化收率^[22-24]。

2.3.3 废塑料、废橡胶和废油脂

废塑料、废橡胶、废油脂等有机含碳废弃物可加热处理成液体,然后与煤混合进行加氢共处理,一方面使这些有机废弃物降解成低黏度的小分子量的液体,在煤直接液化反应中发挥“溶剂作用”实现再利用^[25],另一方面减少了环境污染^[26],同时降低煤直接液化工工艺生产成本。

3 煤氢解反应催化剂

在煤液化反应过程中,自由基碎片的迅速加氢稳定是获取煤液化高收率的关键。这一过程主要包括H₂的吸附和解离、游离的氢自由基向溶剂转移、

随后从供氢溶剂到自由基碎片转移过程,或氢自由基在高压氢气下直接向活性碎片转移。上述过程中,氢分子接近铁、镍、铜、钴等过渡金属表面时,会与金属形成化学吸附,使氢分子的电子或几何结构发生变化从而活化氢分子,解离为氢自由基,稳定煤大分子自由基碎片^[27]。通常在选用煤直接液化催化剂时,除了要求催化剂具有较高的活性和良好的选择性外,还要求催化剂具有较大的比表面积和较高的分散性^[28],表 1 列出了金属、金属氧化物、金属硫化物、酸性催化剂(金属卤化物)等 4 类催化剂特点与作用。催化作用过程分 3 步:① 优先裂解煤骨架中的亚甲基、苄基醚和一些活化的芳基醚从而使煤解聚;② 通过二芳基醚基、二苯并咪唑基和其他桥连基团的碱催化水解或醇解将解聚产物进一步降解;③ 通过催化加氢反应,包括杂原子去除,部分氢化和 C—C 氢解反应,最终生成低分子量碳氢化合物(油)^[29]。

表 1 用于煤直接液化的催化剂

Table 1 Catalysts for direct coal liquefaction

类型	催化剂	特点与作用
金属	Ni、Co、Fe、 Mo、Pd	含有未成对的 d 电子或空穴轨道,适用于加氢反应;载体影响产物分布
金属氧化物	Fe ₂ O ₃ 、ZnO、 CoO	加氢能力强弱影响醚类加氢裂解程度;酸性位会促进缩合和重排反应
金属硫化物	FeS ₂ 、MoS ₂ 、 CoS	在 H ₂ S 和 S 存在下有助于氢转移反应,并防止催化剂氧化失活
酸性催化剂	ZnCl ₂ 、AlCl ₃ 、 硫酸盐、HBF ₄	促进 C—C 断裂;可有效裂解煤制醚、脂肪链烃和芳香族化合物;但易腐蚀设备

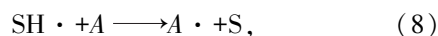
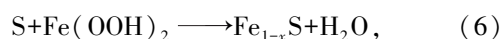
4 催化剂和溶剂在氢传递中的作用

煤直接液化主要是自由基反应,催化剂可促进氢自由基的生成,促进煤加氢和加氢裂解反应;供氢溶剂可传递氢,同时可溶解氢气和供氢,由于催化剂和供氢溶剂共处一个反应体系,极有可能在煤氢解反应中存在协同作用。

在煤直接液化反应初期,煤通过热裂解或溶剂间接的氢解作用生成大分子自由基碎片,被活性氢稳定,此时对于不溶的固体煤来说,催化剂的作用有限。只有煤自由基碎片充分分散到溶剂中,催化剂才能发挥作用使其进一步转化为液体^[30]。庸治北冈等^[31]试验结果表明,在预热期间,溶剂作用较大,

主要体现在溶剂的溶解能力。牛犇^[32]研究发现在升温阶段,添加菲、芘或蒽蒹到四氢萘中,可提高煤的液化性能,其主要原因是菲、芘和蒽蒹提高了溶剂的溶煤能力。因此在升温阶段催化剂的作用并不明显。

在 450 °C 和约 20 MPa 的反应条件下,催化剂相比溶剂更利于促进煤液化。供氢能力强的溶剂能增加油产率,催化剂能大幅提高反应效果^[31]。因此,在煤直接液化工工艺研究开发中,溶剂的选择与催化剂的选择同样重要。加入催化剂后,分子氢在催化剂表面吸附解离生成氢原子,催化剂活化氢向溶剂供氢,继而溶剂向煤转移氢、稳定煤自由基碎片^[33]。催化剂活化产生的氢将增加煤或煤-溶剂体系中的活性氢数量,有助于芳烃加氢、稳定因断键反应产生的自由基^[34]。在此过程中供氢溶剂“传递或转移氢”后,失去氢自由基会变为非供氢溶剂,而氢气在催化剂作用下可以将氢自由基传递给溶剂,从而使不可供氢的溶剂再次转变为供氢溶剂。上述过程可由式(6)~(8)表示:



式中,A 为萘、蒽、菲等非供氢溶剂。

DERBYSHIRE 等^[35]先把芘在 5.8 MPa, 418 °C 下加氢,测定二氢芘的生成速率,再加入煤,温度升至 429 °C、加压至 9.2 MPa,发现二氢芘突然减少,随后二氢芘逐渐增加且生成速率大于加煤前的生成速率,表明芘在煤直接液化条件下可以生成二氢芘,二氢芘也能供氢,证明芘具有氢穿梭的能力。PETRAKIS^[36]研究发现多环芳香族化合物的溶剂作为氢的接受体,可形成环己二烯类自由基,可作为传递氢的中间体。此过程有助于充分利用溶剂中氢气,提高溶剂供氢性能。催化剂的存在可以使氢气中的氢补充给溶剂,使没有供氢性能的溶剂拥有供氢能力。溶剂的供氢性能会直接影响煤直接液化油收率。催化剂在活化气相氢、提高溶剂的供氢性能方面具有重要作用。LI 等^[37]使用洗油、循环溶剂和四氢萘以及不使用溶剂研究了纳米铁催化剂存在时的氢传递机理,证明其促进了气相氢到溶剂的传递。赵鹏等^[23]研究发现添加催化剂后,气相氢中转移至供氢溶剂中的氢量增加近 1 倍,催化剂活化了气相氢。WEI 等^[38-41]研究发现,认为供氢溶剂会与模型化合物在催化剂表面产生竞争吸附,夺取催化剂表面解离的氢原子。综上可知,催化剂在液化过程中促进气相氢分解,从而使溶剂再加氢,增加溶剂供氢

能力。

硫在催化剂促进氢传递的过程中起重要作用。研究表明,系统添加硫后催化剂的催化效果显著增加,使煤的转化率和油收率显著提高^[42]。一般认为,硫促进催化剂的催化作用机理是硫在 H₂ 环境下生成 H₂S^[43]。马凤云等^[44]将 Fe₂O₃ 和 FeSO₄ 硫化后进行催化加氢反应,发现硫化后催化剂活性明显提高,其活性排序为 FeSO₄>Fe₂O₃>FeS₂。说明硫化后催化剂生成有空位的 Fe_{1-x}S 活性大于无空位的 FeS₂。KOTANIGAWA 等^[45]认为在高压氢的作用下,铁的硫化物催化剂会发生氧化反应生成硫酸盐,硫酸盐能活化体系中的氢分子。冯伟等^[46]发现硫以单质形式添加到催化反应体系中会导致催化性能下降。硫以及铁空位会影响催化剂催化氢的传递,但作用机理尚不明确。

催化剂的组成结构不同对氢传递效果也不同。CHADHA 等^[47]研究了 FeS₂(PY)/FeS_x(PH) 比值不同的 5 种催化剂,结果发现 PH/PY 不同的催化剂,即 Fe/S 不同对氢传递的能力也不同。PINTO 等^[16]研究发现,使用乙醇时,ZnCl₂ 催化剂呈针状小晶体,而使用四氢呋喃(THF)导致较大的沉积物形成。由于乙醇可溶解 ZnCl₂ 形成非常小的针状晶体,这些晶体将增加表面接触面积,因此催化剂效率高。当使用 THF 作为溶胀溶剂时形成了较大的催化剂沉积物,降低其效率。综上可知,催化剂的组成和结构会影响氢传递。ADES 等^[48]计算表明硫化亚铁催化剂的(10 $\bar{1}$ 0)的硫表面有助于氢分子分解成原子,氢自由基是由 H₂ 在某些 FeS 催化剂表面发生化学吸附形成的。但由于研究过程中催化剂位点的选取,其对吸附造成的影响并不明确,尚需进一步研究。

不同溶剂传递氢的能力也不同。DE MARCO 等^[49]研究了在赤泥催化剂(含铁)下几种溶剂的供氢能力。结果发现在赤泥催化作用下,苯并蒽作溶剂的油产率比蒽高,蒽又高于萘。这说明三环比两环溶剂的氢穿梭能力强。ADES 等^[48]研究发现多环芳烃与单环芳烃相比在硫铁催化剂表面具有更强的化学吸附能力,更有利于加氢。

也有研究指出,煤直接液化中的氢传递一方面来自氢供体,分子氢或供氢溶剂;另一方面来自稠环芳香族化合物从氢供体捕获 H 后形成的更活泼的新氢供体,特别是在纳米铁催化剂、N₂ 气氛下,后者作用更明显。CROUNAUER^[50]认为,分子氢在催化剂表面解离生成活性氢,其进攻煤从而促进了键的断裂及煤加氢。ISHIHARA 等^[51]对煤、水混合物和

氢气的交换规律及机理进行研究,发现氢气产生的氢自由基未经过溶剂的传递,直接与煤热解自由基碎片发生了反应。NIU 等^[52]研究了氢供体溶剂 THN 和萘烷、1-MN、Nap、苈、蒽、菲、芘、荧蒽这 8 种类型溶剂参与的煤液化反应。结果表明,在纳米铁催化剂存在的条件下,添加菲、芘或荧蒽可合成 THN,改善 N₂ 气氛下的液化性能,而在 H₂ 气氛中,对于所有类型的混合溶剂,其转化率和产油率几乎相同。这表明在 N₂ 和 H₂ 气氛下,氢的传递机理不同。即 H₂ 气氛下主要的氢转移机制可能是直接从 H₂ 到煤,而非通过供氢溶剂。

5 结语与展望

已有研究对催化剂与溶剂在氢传递、氢转移中的协同作用有了一定认识,如催化剂先将氢分子活化,溶剂再将活性氢传递、转移给煤,以促进煤的裂解反应和加氢反应,但仍缺乏对溶剂和催化剂在“氢传递”中的协同机制定量化阐释,这包括诸如硫和铁空位影响催化剂传递氢的方式,催化剂的组成结构以及催化剂与溶剂之间存在的吸附状态对煤氢解反应效果的影响途径等。为进一步提高煤直接液化反应的油收率,非常有必要注重煤催化氢解反应机理研究,建议重点开展以下研究:

- 1) 采用量子化学计算方法,评估不同溶剂的供氢、氢传递过程,提高供氢效率。
- 2) 剖析氢气在催化剂上解离机制,定量溶剂载氢、供氢能力,发现供氢程度最大的溶剂。
- 3) 分析不同溶剂、H₂ 在硫铁催化剂上的吸附解离过程;强化溶剂与催化剂的协同作用,提高煤液化收率。

参考文献(References):

- [1] 魏贤勇,宗志敏,秦志宏,等. 煤液化化学[M]. 北京:科学出版社;2002:94-104.
- [2] 叶翠平,冯杰,李文英. 同步荧光和 X 射线衍射法分析中国动力煤大分子芳香层片结构[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(7):1979-1983.
YE Cuiping, FENG Jie, LI Wenying. Macromolecular aromatic network characteristics of Chinese power coal analyzed by Synchronous Fluorescence and X-ray Diffraction[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7): 1979-1983.
- [3] KAMIYA Y, OGATA E, GOTO K, et al. Thermal cracking of coal model diaryl ethers in aromatic solvent[J]. Fuel, 1986, 65(4): 586-590.
- [4] CURRAN G P, STRUCK R T, GORIN E. Mechanism of hydrogen-transfer process to coal and coal extract[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1967, 6(2):

- 166-173.
- [5] HOU P, ZHOU Y, GUO W, et al. Rational design of hydrogen-donor solvents for direct coal liquefaction[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4715-4723.
- [6] HAO H, CHANG T, CUI L, et al. Theoretical study on the mechanism of hydrogen donation and transfer for hydrogen-donor solvents during direct coal liquefaction[J]. *Catalysts*, 2018, 8(12): 648.
- [7] 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.
- [8] MALHOTRA R, MCMILLEN D F. Relevance of cleavage of strong bonds in coal liquefaction[J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(2): 227-233.
- [9] MCMILLEN D F, MALHOTRA R, HUM G P, et al. Hydrogen-transfer-promoted bond scission initiated by coal fragments[J]. *Fuel*, 1987, 1(2): 193-198.
- [10] WANG X B, FAN H H, XIE Z Z, et al. Further discussion on the mechanism of hydrogen transfer in direct coal liquefaction[J]. *Catalysis Today*, 2021, 374(15): 185-191.
- [11] YUE X M, WEI X Y, SUN B, et al. A new solid acid for specifically cleaving the CarCalk bond in di(1-naphthyl) methane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 425(28): 79-84.
- [12] HU Z P, YANG D, WANG Z, et al. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1233-1254.
- [13] 常鸿雁, 张德祥, 韩文煜, 等. 不同温度下煤在溶剂中的溶胀行为[J]. *华东理工大学学报*, 2004(4): 406-409.
CHANG Hongyan, ZHANG Dexiang, HAN Wenyu, et al. Coal swelling behavior in solvents at different temperatures[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2004(4): 406-409.
- [14] 倪献智, 王力, 陈丽慧, 等. 年轻煤溶剂溶胀后加氢液化性能的研究[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2003, 22(3): 97-100.
NI Xianzhi, WANG Li, CHEN Lihui, et al. The basic study on liquefaction property of lower rank coal swelled with solvent[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2003, 22(3): 97-100.
- [15] 侯丽红. 三种低阶烟煤的溶胀特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [16] PINTO F, GULYURTLU I, LOBOB L S, et al. Effect of coal pre-treatment with swelling solvents on coal liquefaction[J]. *Fuel*, 1999, 78(6): 629-634.
- [17] MCMILLEN D F, MALHOTRA R, HUM G P, et al. Hydrogen-transfer-promoted bond scission initiated by coal fragments[J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(2): 193-198.
- [18] 朱之培, 高晋生. *煤化学*[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 113.
- [19] 申峻, 凌开成, 邹纲明, 等. 杨村煤与石油渣油共处理高温缩聚反应特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 1998(6): 501-505.
SHEN Jun, LING Kaicheng, ZOU Gangming, et al. Study on polycondensation of coprocessing process of Yangcun coal with petroleum residue at high temperature[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998(6): 501-505.
- [20] HAO P, BAI Z Q, ZHAO Z T, et al. Role of hydrogen donor and non-donor binary solvents in product distribution and hydrogen consumption during direct coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 173: 75-80.
- [21] KAMIYA Y, YAO T, NAGAE S. The effect of solvent on the liquefaction of coal as a function of coal rank[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1982, 55(12): 3873-3877.
- [22] 吴秀章, 舒歌平. 煤炭直接液化起始溶剂油的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2007, 38(8): 19-22.
WU Xiuzhang, SHU Geping. Study on the starting solvent of direct coal liquefaction process[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2007, 38(8): 19-22.
- [23] 赵鹏, 朱肖曼, 张晓静, 等. 石油催化裂化重质产物部分替代煤液化循环溶剂的研究[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(11): 1522-1526.
ZHAO Peng, ZHU Xiaoman, ZHANG Xiaojing, et al. Processing of coal liquefaction recycling solvent substituted partially by petroleum FCC heavy products[J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(11): 1522-1526.
- [24] 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.
ZOU Gangming, LING Kaicheng, LI Xianglan. Study on reaction and mechanism co-processing of yangzhou coal and tar[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1996, 24(5): 447-451.
- [25] SHARMA R K, ZONDLO J W, DADYBURJOR D B. Akinetic scheme for catalytic coliquefaction of coal and waste tire[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(3): 589-597.
- [26] 赵鸣, 郭春华, 吕永平. 高挥发烟煤和富氢固态废弃物共液化的研究[J]. *煤炭转化*, 2001, 24(3): 62-64.
- [27] 王村彦, 黄慕杰, 吴春来. 煤直接液化催化剂的研究与开发动向[J]. *煤炭科学技术*, 1998, 26(4): 24-25.
WANG Cunyan, HUANG Mujie, WU Chunlai. Research and development trend of coal direct liquefaction catalyst[J]. *Coal Science and Technology*, 1998, 26(4): 24-25.
- [28] 周涛, 张昕阳, 方亮, 等. 两类新型煤直接液化催化剂的合成研究进展[J]. *现代化工*, 2017, 37(7): 63-67, 69.
ZHOU Tao, ZHANG Xinyang, FANG Liang, et al. Preparation of two novel catalysts for direct coal liquefaction[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(7): 63-67, 69.
- [29] ANDERSON L. *Catalysis in direct coal liquefaction*[M]. Dordrecht: Springer, 1992: 49-64.
- [30] WHITEHURST D D. Modeling two-step coal liquefaction processes[J]. *Fuel Processing Technology*, 1986, 12: 299-321.
- [31] 庸治北冈, 田熙贵. 催化剂和溶剂在煤液化中的作用[J]. *煤炭转化*, 1984, 2(3): 38-44.
YOJI Kita, TIAN Xigui. The role of catalyst and solvent in coal liquefaction[J]. *Coal conversion*, 1984, 2(3): 38-44.
- [32] 牛犇. 煤直接液化中溶剂的作用及氢传递机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [33] 赵鹏, 毛学锋, 张晓静, 等. 加氢液化复杂多相体系氢传递催化机理[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(S1): 305-309.

- ZHAO Peng, MAO Xuefeng, ZHANG Xiaojing, et al. Study on hydrogen transfer and catalysis mechanism in complex multi-phase system during hydroliquefaction [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(S1): 305-309.
- [34] VASIREDDY S, MORREALE B, CUGINI A, et al. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: Chemistry, catalysis, technological status and challenges [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(2): 311-345.
- [35] DERBYSHIRE F J, DUAYNE W D. Study of coal conversion in polycondensed aromatic compounds [J]. Fuel, 1981, 60(8): 655-662.
- [36] PETRAKIS L, GRANDY D W. Free radicals in coals and coal conversion. 4. Investigation of the free radicals in selected macerals upon liquefaction [J]. Fuel, 1981, 60(2): 120-124.
- [37] LI X, HU S, JIN L, et al. Role of iron-based catalyst and hydrogen transfer in direct coal liquefaction [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(2): 1126-1129.
- [38] WEI X Y, OGATA E, FUTAMURA S, et al. Thermal decomposition and hydrocracking of hydrogenated di(1-naphthyl) methanes [J]. Fuel Processing Technology, 1990, 26(2): 135-148.
- [39] WEI X Y, OGATA E, ZONG Z M, et al. Effects of hydrogen pressure, sulfur, and iron sulfide (FeS_2) on diphenylmethane hydrocracking [J]. Energy & Fuels, 1992, 6(6): 868-869.
- [40] WEI Xianyong, ZONG Zhimin, et al. Solvent effect on diphenylmethane hydrocracking [J]. Energy & Fuels, 1992, 6(2): 236-237.
- [41] ZONG Z M, WEI X Y. Effects of molecular hydrogen and hydrogen donor additives on 1,2-di(1-naphthyl) ethane thermolysis [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 41(1): 79-85.
- [42] 马治邦, 史士东. 煤炭直接液化技术研究 [J]. 煤炭转化, 1992, 15(1): 68-78.
MA Zhibang, SHI Shidong. Study on direct coal liquefaction technologies [J]. Coal conversion, 1992, 15(1): 68-78.
- [43] 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.
- [44] 马风云, 周剑林, 周岐雄, 等. 铁基催化剂的硫化及其对煤直接液化的影响 [J]. 煤炭转化, 2010, 33(3): 49-51.
MA Fengyun, ZHOU Jianlin, ZHOU Qixiong, et al. Study on sulfuring iron-catalysts and affecting on coal liquefaction [J]. Coal conversion, 2010, 33(3): 49-51.
- [45] 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.
- [46] 冯伟, 凌开成, 罗化峰, 等. 铁系催化剂对煤高温快速液化的影响 [J]. 煤炭转化, 2012, 35(2): 36-39.
FENG Wei, LING Kaicheng, LUO Huafeng, et al. Effects of iron-based catalyst on quick coal liquefaction at high temperature [J]. Coal conversion, 2012, 35(2): 36-39.
- [47] CHADHA A, STINESPRING C D, STILLER A H, et al. Characterization and activity of ferric-sulfide-based catalyst in model reactions of direct coal liquefaction: Effect of preparation conditions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(2): 284-295.
- [48] ADES H F, COMPANION A L, SUBBASWAMY K R. Molecular orbital calculations for iron catalysts [J]. Energy & Fuels, 1994, 8(1): 71-76.
- [49] DE MARCO I, CHOM6N M J, TORRES A, et al. Iron compounds and Co-Mo/ Al_2O_3 catalysts: Activity in direct hydrogenation of a subbituminous a coal with an H-donor solvent [J]. Fuel Science & Technology International, 1993, 11(9): 1215-1229.
- [50] CRONAUER D C, JEWELL D M, SHAH Y T, et al. Mechanism and kinetics of selected hydrogen transfer reactions typical of coal liquefaction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1979, 18(2): 153-162.
- [51] ISHIHARA A, NISHIGORI D, SAITO M, et al. Elucidation of hydrogen mobility in functional groups of coals using tritium tracer methods [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(1): 32-39.
- [52] NIU B, JIN L, LI Y, et al. Interaction between hydrogen donor and non-donor solvents in direct liquefaction of bulianta coal [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(12): 10260-10267.