

文章编号: 0253-2409(2012)10-1153-08

## 低阶煤温和液化特征分析

郝玉良<sup>1,2</sup>, 杨建丽<sup>1</sup>, 李允梅<sup>1</sup>, 刘沐鑫<sup>1,2</sup>, 杨勇<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 利用管弹反应器考察了霍林郭勒褐煤在温和条件下的液化特征,探讨了温度、溶剂、压力、气氛、催化剂对液化产物分布的影响;分别利用程序升温热解技术和红外光谱分析了液化产物中己烷不溶物的气态烃逸出规律和结构特征;利用凝胶渗透色谱、同步荧光光谱和红外光谱分析了不同反应条件下产物沥青烯和前沥青烯的结构特征。结果表明,实验条件下霍林郭勒煤的起始热解液化温度在 350 °C 左右;随温度的升高,液化转化率增大。较高温度时(450 °C)缩聚反应加剧,液化转化率开始减小;溶剂对沥青烯类产物的生成极为重要,提高反应压力和添加催化剂主要促进油气的生成;温和条件下(350、400 °C)对霍林郭勒煤的临氢处理,可获得热解反应性较原煤高的液化残渣(己烷不溶物);产物沥青烯和前沥青烯的分子量在液化温度为 300 和 350 °C 时为最大;随反应温度升高,沥青烯和前沥青烯的芳烃结构特征增强,烷烃结构特征减弱。

**关键词:** 温和液化;低阶煤;沥青烯;前沥青烯

**中图分类号:** TQ529 **文献标识码:** A

## Study on mild liquefaction of lower rank coal

HAO Yu-liang<sup>1,2</sup>, YANG Jian-li<sup>1</sup>, LI Yun-mei<sup>1</sup>, LIU Mu-xin<sup>1,2</sup>, YANG Yong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry  
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China )

**Abstract:** The behaviors of mild liquefaction of a lower rank coal (HL lignite) were investigated using a tube bomb reactor with respect to the influence of reaction temperature, solvent, initial pressure, atmosphere and catalyst. TPD-FID (temperature programmed decomposition-flame ionization detector) and FT-IR were used to study the properties of liquefaction residues (hexane insoluble part). The gel permeation chromatography, synchronous fluorescence and infrared spectroscopy were used to study the structure characteristics of asphaltenes (A) and preasphaltenes (PA) produced. The results show that the notable liquefaction of HL lignite starts at about 350 °C. The increase of liquefaction yield increases with the increase of the temperature. As the condensation reaction becomes significant at the higher temperature (450 °C), the liquefaction yield starts to decline. The solvent can significantly improve the yields of A+PA. The increase of reaction pressure and the addition of catalysts mainly lead to an increase of Oil+Gas (O+G) yield. The liquefaction residue (hexane insoluble) obtained under mild conditions has a higher pyrolysis reactivity than its parent coal. When the liquefaction temperature is higher than 300 °C (350 °C), the molecular weight and the paraffinic characteristics of asphaltene (preasphaltene) decrease with liquefaction temperature.

**Key words:** mild liquefaction; lower rank coal; asphaltene; preasphaltene

煤炭是中国主要的化石资源和能源,对中国国民经济的发展起着极其重要的作用。随着环保节能意识的提高,煤炭的洁净、高效利用成为中国煤化工发展的必然要求。煤的分级转化、多元利用是实现煤洁净、高效转化的有效途径<sup>[1~4]</sup>。中科合成油技术有限公司提出的煤分级液化技术路线是煤分级转化的主要技术路线之一,首先在较温和的条件下对煤加氢液化,以直接液化的方式对煤“拔头”,提取出煤中易液化的富氢部分作为粗油,将热值更高的富碳残渣气化生产合成气,经费托合成生产液体燃

料和化学品。这样既可以避免煤直接液化采用苛刻的反应条件,同时,也可以将热值较低的褐煤转化为热值较高的气化燃料,从而提高煤气化生产合成气的效率,使低热值的褐煤得以充分利用。这样的组合方式,基于煤的结构特征,结合了直接液化及间接液化的特点,有望同时提高现有煤液化过程的能源和资源的利用率。

近年来,煤直接液化技术在中国有了长足的发展<sup>[5~7]</sup>,在基础研究方面,人们对液化煤种、反应条件、催化剂等都有了比较深入的认识。在工程方面,

收稿日期: 2012-01-15; 修回日期: 2012-04-30。

基金项目: 中科合成油技术有限公司基金。

联系作者: 杨建丽, 研究员。E-mail: jyang@sxicc.ac.cn, Tel: 0351-4048571。

2008年神华集团建成了世界上首套煤直接液化的商业化示范装置。但传统的煤直接液化是在单一的过程中使煤得到最大程度的转化<sup>[3]</sup>,要使煤中反应活性较低的富碳组分得到转化,必须采用苛刻的反应条件(约450℃,14~30 MPa)。为降低直接液化的苛刻度,前人通过对煤的预处理和使用高活性催化剂等方法研究了煤的温和液化特性<sup>[8~11]</sup>,但由于成本过高或设备腐蚀等问题,使得以往的煤温和液化研究仅停留在实验室阶段,难以工业化。目前,具有经济优势并适合于分级液化的煤的温和加氢液化还有待于深入研究,对煤的温和液化特性及液化产物分布形成规律有待深入认识。本研究基于煤分级液化的要求,考察了温和液化条件下霍林郭勒褐煤

的液化规律,通过红外分析和热解实验考察了正己烷不溶残渣的性质,并利用凝胶渗透色谱、同步荧光光谱以及红外光谱等分析手段研究了沥青烯和前沥青烯的结构随反应条件的变化规律。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样及液化循环油

实验选用霍林郭勒(HL)褐煤为原料,将煤样粉碎至149 μm以下,并在110℃下真空干燥24 h备用。Fe-基和Mo-基催化剂前驱体采用溶液浸渍法直接负载于煤样上,详细负载步骤见参考文献<sup>[12]</sup>。

煤样的工业分析和元素分析结果见表1。溶剂为煤直接液化连续实验装置所得液化循环油。

表1 霍林郭勒煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of HL coal

Sample	Proximate analysis <i>w</i> /%			Ultimate analysis <i>w</i> <sub>daf</sub> /%				
	<i>A</i> <sub>d</sub>	<i>V</i> <sub>daf</sub>	<i>FC</i> <sub>daf</sub>	C	H	O*	N	S
HL	12.20	47.78	52.22	77.59	5.12	15.33	1.09	0.87

\* by difference

### 1.2 液化反应及产物分离

液化实验采用25 mL不锈钢管弹反应器,装样量为1 g煤和1 g溶剂(如果使用溶剂)。采用美国TECHNE公司SBL-2D沙浴加热,预置温度高于反应温度13~14℃,以保证反应器沉入沙浴后,在1 min左右达到反应温度。反应器带摇摆装置,以实现反应物的充分混合。反应结束时,反应器被立即移出沙浴,并冷水淬冷,以终止反应。

用索氏萃取的方法,将液、固体产物分为油品(正己烷可溶,标记为O)、沥青烯(正己烷不溶,甲苯可溶,标记为A)、前沥青烯(甲苯不溶,四氢呋喃可溶,标记为PA)和残渣(四氢呋喃不溶物,标记为THFIS)四部分。总转化率为所得四氢呋喃可溶物质量占进料煤样质量(干燥无灰基)的百分数,各产物的产率为所得各产物质量占煤样质量(干燥无灰基)的百分数。与煤液化实验相同条件下的煤直接液化循环油的液化实验结果表明,当采用上述方法计算产物收率时,循环油组成对计算结果无明显影响。

### 1.3 产物分析

TPD-FID用于检测过程中产生的气态烃<sup>[13]</sup>。FID燃烧气的配比为60 mL/min H<sub>2</sub>+50 mL/min Air,载气为高纯氦气,载气流量为120 mL/min,检测器温度为150℃,升温速率为5℃/min。热解反应器出口与检测器进口之间设有冷阱(0℃),以免热解

液态产物进入检测器。

FT-IR测定采用美国Digilab的FTS3000MX红外光谱仪,采用溴化钾压片,样品与溴化钾的质量比为1:200,扫描次数为64,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

HITACHI F-7000荧光光谱仪用于样品的恒波长同步荧光光谱分析(constant-wavelength synchronous fluorescence spectrometry, CWSFS)。激发电压400 V;激发光与发射光波长差14 nm;扫描速率240 nm/min。样品用四氢呋喃溶解稀释,浓度为5 mg/L。

样品的分子量分析,采用凝胶渗透色谱分析(GPC),使用安捷伦1260高效液相色谱仪。检测器为二极管阵列检测器(检测波长为254 nm,带宽4 nm)。色谱柱选用固定相为聚苯乙烯-二乙烯基苯的Waters Syrage系列产品,三根凝胶色谱柱串联连接,分子量测量100~600 000 amu,柱温25℃,四氢呋喃为流动相,流量1.0 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 霍林郭勒褐煤液化产物分布规律

本节将煤液化反应后产物分为油气(O+G)、沥青(A+PA)及四氢呋喃不溶物(THFIS)三个部分讨论,将前两者称为“液化煤”。图1对比了霍林郭勒煤在1 MPa初始氢压、无催化剂、反应30 min条件下,溶剂(有溶剂时,溶剂:煤=1:1)和反应温度对液

化煤产率及组成分布(柱上数)的影响。

采用与液化产物分离相同的溶剂抽提方法,霍林郭勒原煤的四氢呋喃可溶物产率为4.3%,其中,O+G和A+PA产率分别为2.9%和1.4%。对比液化反应后的产物产率和组成分布,其原煤的相应组分含量与无溶剂、250℃液化反应后的产物组分含量一致,但与有溶剂、250℃液化反应后的产物组分含量有一定差异。有溶剂时,A+PA产率在某种程度上大于无溶剂时原煤的值,但其O+G产率相对较低。这可能是溶剂的溶解和稳定作用所致,但由于绝对数值较小,也不能排除误差的影响。

无溶剂条件下,在250~450℃,O+G产率随反应温度升高而增加,从3%升高到26%,A+PA产率则保持基本不变。但在有溶剂条件下,在250~400℃,O+G产率和A+PA产率均随反应温度的升高而增加,且均大于无溶剂条件下的对应值(除两个低温条件下的O+G产率),表现出溶剂对煤液化的促进作用。通常认为溶剂与自由基的稳定作用有关。但温度从400℃增加到450℃时,A+PA的产率明显减少。

煤在高温条件下比低温条件下会产生更多的自由基。高温下A+PA产率的减少,可归结于体系自由基浓度升高而使缩聚反应加剧。但如果A+PA自由基在较高温度下产生二次裂解或煤在较高温度下产生较少的A+PA自由基,也可造成A+PA产率随

温度继续升高而降低的结果。如果总转化率同时降低,可推断缩聚反应是导致A+PA降低的主要原因。

朱继升等<sup>[14]</sup>考察了较高氢气压力(7 MPa初始氢压)、无溶剂条件下,温度对煤液化反应产物分布的影响。固定反应时间30 min,含Fe-基催化剂。在400~450℃,先锋、神木和依兰煤的O+G产率均随反应温度的升高而增加。与煤在低压下加氢液化的O+G产率变化规律一致。朱继升等<sup>[14]</sup>的研究发现,对应于温度的变化,A+PA产率有极大值。先锋和神木煤的A+PA产率在425℃达到最大,依兰煤的A+PA产率在400℃达到最大。与本研究有溶剂条件下的变化规律一致,可见高压氢气和催化剂与供氢溶剂有一定的等效性。

煤加氢液化过程的本质是自由基的生成和稳定,随温度的升高,自由基生成量增大,如能得到有效的分散和稳定,相应分子量的产物也会同步增加。无溶剂时,O+G在液化产物中的分布随温度升高而增大,A+PA在液化产物中的分布随温度升高而减小,两者分布的差距随温度升高而增大。有溶剂时,O+G和A+PA的分布随温度变化的规律不明显;在400℃左右,A+PA占液化产物的比重达最大值;随温度的继续升高呈减小趋势。溶剂对A+PA自由基的稳定有利,但温度过高时,由于自由基的生成和运动速率的增加,溶剂的作用也不能很好地控制A+PA自由基的二次反应了。

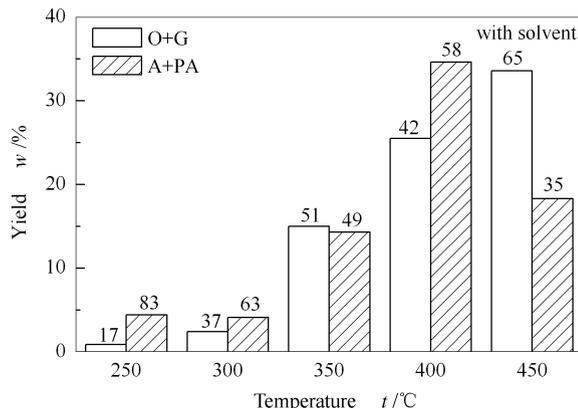
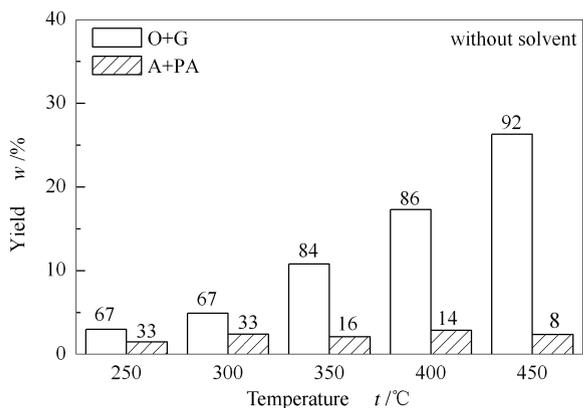


图1 温度对霍林郭勒煤液化产物产率及组成分布(柱上数)的影响

Figure 1 Yields and distributions(number on bar) of liquefied products of HL coal at different temperatures  
initial H<sub>2</sub> pressure: 1 MPa; reaction time: 30 min

图2对比了霍林郭勒煤在有溶剂、无催化剂、350℃、反应30 min、不同反应初压(1、3和5 MPa)以及不同反应气氛(氢气和氮气)下的液化产物产率及分布。

由图2可知,霍林郭勒煤在氢气气氛下的液化

转化率比在氮气气氛下的高7%~10%。两种气氛条件下,初压从1增至3 MPa,液化产物产率的变化均不大。升高初始压力至5 MPa,O+G产率有明显增加,特别是在氢气条件下。初压5 MPa氮气气氛下的液化产率和产物分布与初压1或3 MPa氢气气

氛下的接近。高压惰性气体,可限制液相产物蒸发至气相,有利于供氢溶剂与煤的接触,发挥其供氢作用。

图3对比了霍林郭勒煤在不同初始氢气压力、

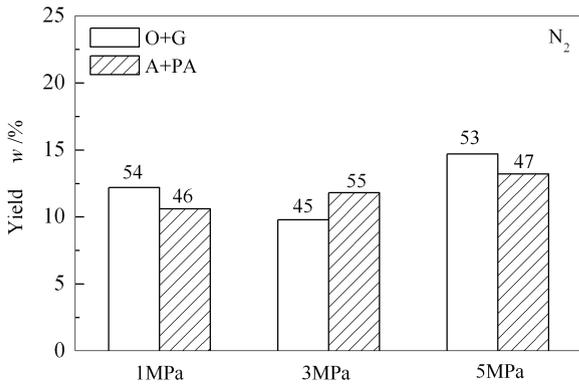


图2 霍林郭勒煤在不同压力和不同气氛下的液化产物产率和液化产物分布(柱上数)

Figure 2 Yields and distributions (number on bar) of liquefied products of HL coal under different atmospheres and different initial pressures  
reaction temperature: 350 °C; reaction time: 30 min; solvent:coal=1:1

不同催化状态、不同溶剂状态组合条件下,400 °C、反应 30 min 所得液化产物产率和分布。Fe-基催化剂价廉、环境友好,Mo-基催化剂是公认的高活性煤加氢液化催化剂。

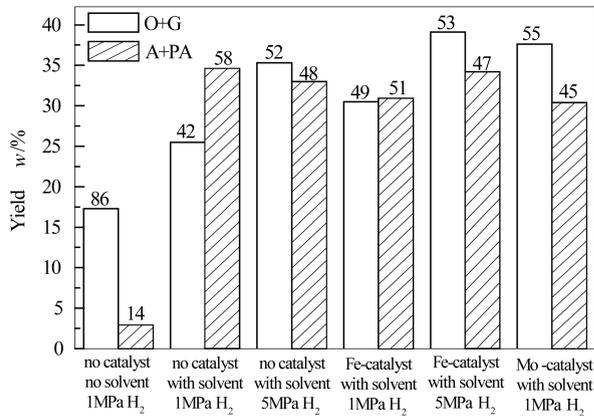
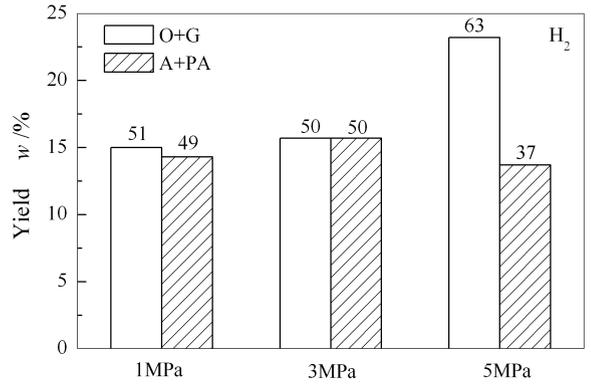


图3 不同组合条件霍林郭勒煤液化产物产率和分布(柱上数)

Figure 3 Yields and distributions (number on bar) of liquefied products of HL coal under different combination conditions: initial H<sub>2</sub> pressure, catalyst, solvent  
reaction temperature: 400 °C;  
reaction time: 30 min; solvent:coal=1:1

由图3可知,1 MPa 氢气初压条件下,无溶剂无催化剂时(第一组数据)液化转化率明显偏低,O+G产率和A+PA产率分别为17%和3%。加入溶剂后(第二组数据),液化转化率明显提高,O+G产率增至26%,A+PA产率增至35%。添加Fe-基催化剂后(第四组数据),O+G产率进一步增加至31%,A+PA产率变化不大(31%)。添加Mo-基催化剂后(第六组数据),O+G产率进一步增加至38%,A+PA产率变化不大(30%)。提高氢气初压,无论系统有无外加催化剂,均可提高液化转化率(第三、五组数

据)。5 MPa初始氢气压力、Fe-基催化剂的结果近似或略优于1 MPa初始氢气压力、Mo-基催化剂的结果。

朱继升等<sup>[14]</sup>考察了7MPa初始氢气压力,无溶剂条件下,Fe-基催化剂(催化剂担载量为0%~2%)对先锋、神木和依兰煤液化产物产率的影响。研究表明,Fe-基催化剂对液化反应的促进作用主要是促进了A+PA的生成。这是由于液化是在无溶剂条件下进行的,尽管氢气压力较高,仍不及供氢溶剂的作用。催化剂的引入明显提高了系统的供氢能力,使得A+PA产率明显提高。与本研究结果显示的供氢溶剂对A+PA生成的特殊作用一致。可见良好的供氢条件对重质液化产物的生成是极为重要的。当然,良好的供氢条件对轻质液化产物的生成也有促进作用,只是在促进程度上不如对重质液化产物那么明显。

## 2.2 霍林郭勒煤液化产物性质分析

煤的分级液化方式之一,是以煤直接液化的方式将煤“拔头”,液化残渣用于气化制合成气。将液化残渣定义为正己烷不溶物,本节讨论霍林郭勒煤液化残渣的热稳定性及结构特征,包括液化残渣中所含沥青烯和前沥青烯的结构特征。

### 2.2.1 霍林郭勒煤液化残渣的红外光谱分析

图4是霍林郭勒煤在特定液化条件下(无催化剂、有溶剂,1 MPa初始氢压、反应30 min、不同反应温度)所得液化残渣的红外光谱谱图。同时也给出了原煤的红外光谱谱图,以便对照。从图4中可以

看出,350 ℃以下所得残渣的谱图与原煤谱图相差不大,芳香烃 C-H 结构特征极弱。这主要是由于反应温度小于 350 ℃时,O+G 产率较低(小于 11%)所致。反应温度大于 350 ℃时,随着反应温度升高以及 O+G 产率增加,残渣的芳烃结构特征逐渐明显(3 030  $\text{cm}^{-1}$ 左右的芳烃 C-H 伸缩振动峰与 3 000 ~ 2 800  $\text{cm}^{-1}$ 饱和烃 C-H 伸缩振动峰的面积比增大)。这是由于随着温度的升高使煤中越来越多的富氢组分转化为 O+G 所致。

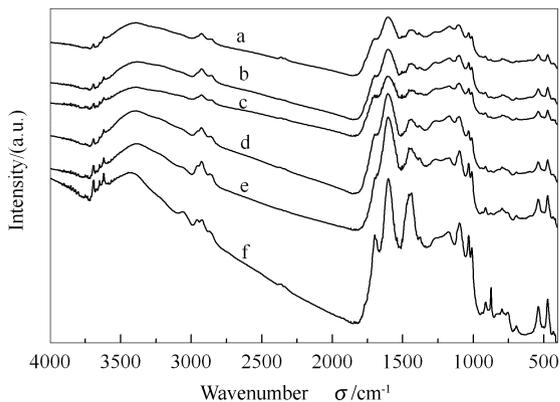
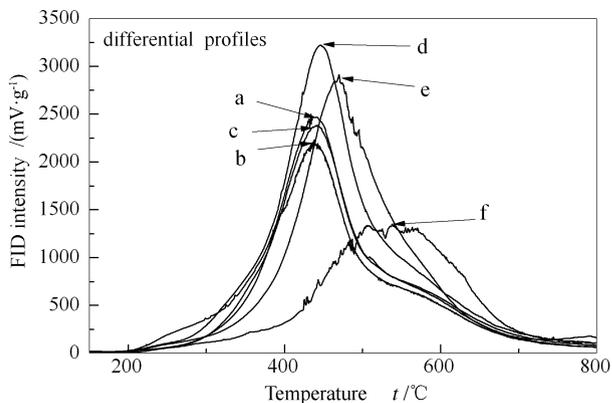


图4 霍林郭勒煤及其不同温度下液化残渣的红外光谱图

Figure 4 FT-IR spectra of HL coal and its liquefaction residues at different temperatures

a: coal; b: 250 ℃; c: 300 ℃; d: 350 ℃; e: 400 ℃; f: 450 ℃



## 2.2.2 霍林郭勒煤液化残渣热解过程中气态烃的逸出规律

图5是对应于图4所示残渣,在程序升温热解过程中气态烃的逸出微分和积分曲线。由图5可知,300 ℃以下所得残渣的热解性质与原煤相似。300 ℃以上时,随温度升高,残渣的热解峰温位置向高温区偏移(微分曲线)。与芳香烃结构特征变化一致。350和400 ℃残渣气态烃的逸出量明显高于原煤(积分曲线),350 ℃残渣气态烃逸出量最大,450 ℃时残渣气态烃的逸出量明显少于原煤。由此可见,在温和条件下对霍林郭勒煤的临氢处理(350 ℃时 O+G 产率为 15%,400 ℃时 O+G 产率为 26%),可以提高煤的热解反应性,温和条件下的煤直接液化“拔头”与间接液化耦合的分级液化在资源和能源利用方面有一定的优势。

## 2.2.3 霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的凝胶渗透色谱(GPC)分析

图6给出了霍林郭勒煤在特定液化条件下(无催化剂、有溶剂、1 MPa 初始氢压、反应 30 min、不同反应温度)所得沥青烯和前沥青烯的分子量分布随温度的变化规律。各条件下的数据均按探测器响应信号的最大值做了归一化处理,易于比较。

表2为沥青烯和前沥青烯的数均分子量(Mn)。

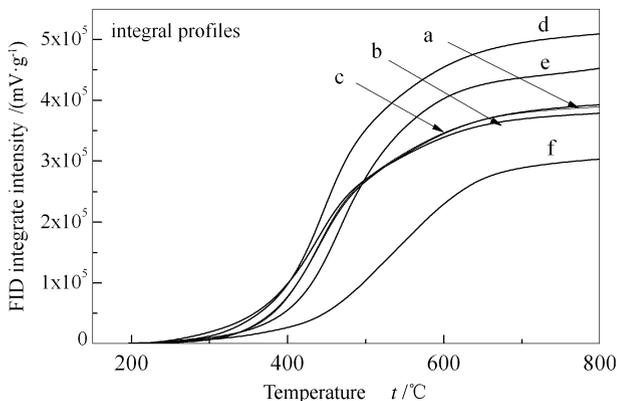


图5 霍林郭勒煤及其不同液化温度下残渣热解过程中气态烃的逸出曲线

Figure 5 TPD-FID profiles from pyrolysis of HL coal and its liquefaction residues

a: coal; b: 250 ℃; c: 300 ℃; d: 350 ℃; e: 400 ℃; f: 450 ℃

由图6和表2可知,对于沥青烯,当反应温度从 250 ℃增至 300 ℃时,分子量分布曲线向高分子量区域偏移。反应温度继续升高,曲线则逐渐转向低分子量区域。这表明反应温度小于 300 ℃时,煤在溶剂中以热溶解为主,较高的温度溶解较多的较大分子量物质。反应温度大于 300 ℃时,裂解反应逐渐增强,沥青烯产物的分子量随温度的升高而减小。对于前沥青烯也有类似规律,但转折点增至 350 ℃。

## 2.2.4 霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的同步荧光光谱(CWSFS)分析

同步荧光适用于检测样品中的多环芳烃组分。在同步荧光光谱中,随芳烃化合物的共轭  $\pi$  键体系越大,荧光光谱峰值向长波方向移动。为研究沥青烯和前沥青烯中的芳烃结构随液化条件的变化规律,本研究利用同步荧光光谱分析了不同反应条件下的沥青烯和前沥青烯。

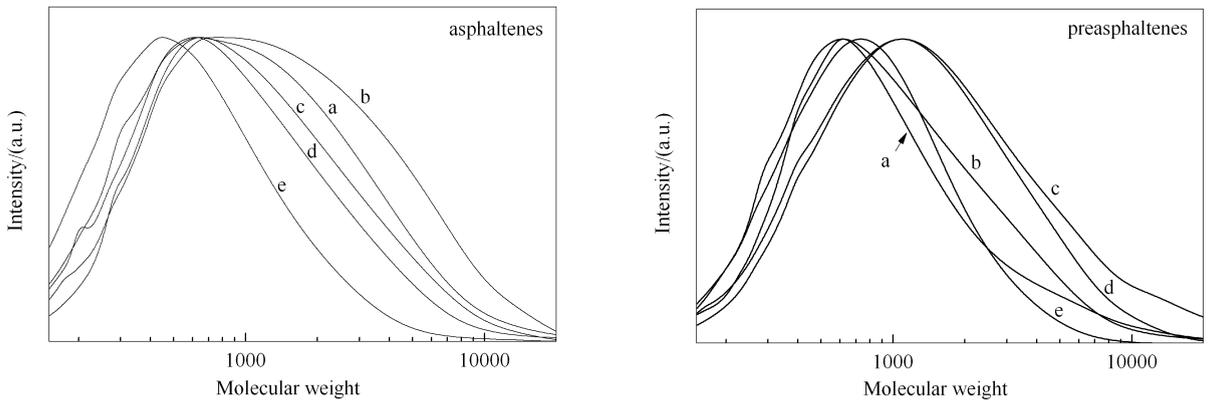


图6 不同温度下霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的分子量分布曲线

Figure 6 Molecular weight distributions of asphaltenes and preasphaltenes from liquefaction of HL coal at different temperatures (by GPC)

a: 250 °C; b: 300 °C; c: 350 °C; d: 400 °C; e: 450 °C

表2 不同温度下霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的数均分子量(Mn)

Table 2 Number-averaged molecular weight of asphaltenes and preasphaltenes

	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
A	612	713	646	512	375
PA	702	816	951	867	593

图7是霍林郭勒煤在特定液化条件下(无催化剂、有/无溶剂、1 MPa 初始氢压、反应 30 min、不同反应温度)液化沥青烯和前沥青烯的同步荧光光谱图。曲线按响应信号的最大值做归一化处理,易于比较。

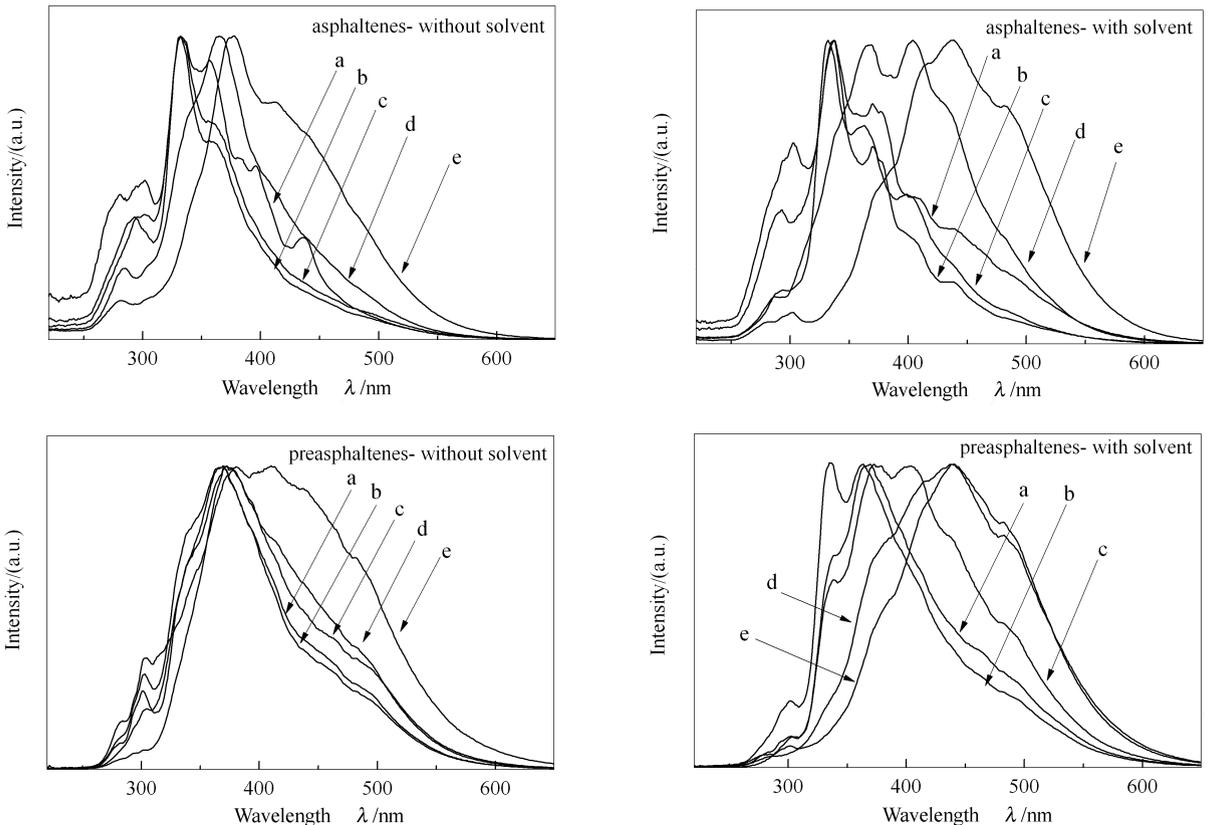


图7 不同反应条件下霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的同步荧光光谱图

Figure 7 CWSFS of asphaltenes and preasphaltenes from liquefaction of HL coal at different temperatures

a: 250 °C; b: 300 °C; c: 350 °C; d: 400 °C; e: 450 °C

由图 7 可知,不论是沥青烯还是前沥青烯在 270 ~ 600 nm 均有响应。但前沥青烯的同步荧光光谱峰值位置大于沥青烯的,表明前沥青烯中多环芳烃的聚合程度较沥青烯的高,前沥青烯中的多环芳烃分布也较沥青烯的宽。较高液化温度所得的沥青烯和前沥青烯的同步荧光光谱峰值位置明显移向高波长区域,有溶剂条件下更为明显。这表明较高温度更有利于生成/保存较大缩合芳环的芳香烃液化产物,溶剂的溶解、稀释和稳定作用,促进了含有较大缩合芳环的芳香烃液化产物的形成。

### 2.2.5 霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的红外光谱(FT-IR)分析

图 8 是霍林郭勒煤在特定液化条件下(无催化剂、有溶剂、1 MPa 初始氢压、反应 30 min、不同反应温度)所得沥青烯和前沥青烯的红外光谱谱图。由

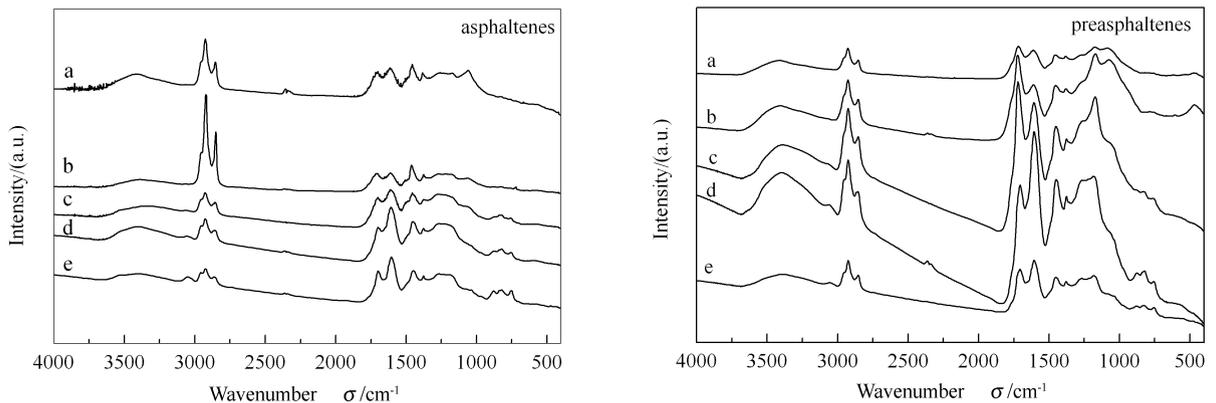


图 8 不同反应温度下霍林郭勒煤液化沥青烯和前沥青烯的红外光谱图

Figure 8 FT-IR spectra of asphaltenes and preasphaltenes from liquefaction of HL coal at different temperatures  
a: 250 °C; b: 300 °C; c: 350 °C; d: 400 °C; e: 450 °C

## 3 结论

实验条件下霍林郭勒煤的热解液化起始反应温度在 350 °C 左右,随温度的升高,液化转化率增大。较高温度时(450 °C)缩聚反应加剧,液化转化率开始减小;液化溶剂的溶解、稀释和稳定自由基的作用促进了油气 O+G 和沥青类产物 A+PA 的生成,对 A+PA 的生成尤为重要;升高反应压力可提高 O+G 的产率,在氢气条件下更为明显;催化剂的加入对 O+

图 8 可知,归属于芳烃结构的 C-H 伸缩振动峰(3 030  $\text{cm}^{-1}$ 左右)和 C-H 面外弯曲振动峰(700 ~ 900  $\text{cm}^{-1}$ )随反应温度的升高(大于 350 °C)逐渐增强。同时,芳烃 C-H 伸缩振动峰(3 030  $\text{cm}^{-1}$ 左右)与饱和烃 C-H 伸缩振动峰(3 000 ~ 2 800  $\text{cm}^{-1}$ )的面积比也逐渐增大。表明沥青烯和前沥青烯中芳烃结构特征随温度的变化趋势,与同步荧光分析结果一致。

较低温度时(<300 °C),煤液化过程以煤中游离分子或弱键连接基团在溶剂中热溶解为主,故所得沥青烯和前沥青烯均以饱和烃为主,且饱和烃含量随温度的升高而增大。较高温度时(>300 °C),煤液化过程以煤大分子结果裂解加氢为主,故所得沥青烯和前沥青烯中芳烃结构特征随温度升高而增强。

G 的生成有促进作用;霍林郭勒煤的 O+G 产率为 15% (350 °C) 和 26% (400 °C) 时,煤中未转化为 O+G 部分的热解反应性较原煤的有所提高;反应温度大于 300 °C 时,随反应温度升高裂解反应加剧,沥青烯的分子量和饱和烃特征呈减小的趋势,而芳烃特征呈增大的趋势;反应温度大于 350 °C 时,前沥青烯有类似的变化规律。

## 参考文献

- [1] 任相坤, 房鼎业, 金嘉璐, 高晋生. 煤直接液化技术开发新进展[J]. 化工进展, 2010, **29**(2): 198-203.  
(REN Xiang-kun, FANG Ding-ye, JIN Jia-lu, GAO Jin-sheng. New proceed achieved in the direct coal liquefaction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, **29**(2): 198-203.)
- [2] 岑建孟, 方梦祥, 王勤辉, 骆仲决, 岑可法. 煤分级利用多联产技术及其发展前景[J]. 化工进展, 2011, **30**(1): 88-94.  
(CEN Jian-meng, FANG Meng-xiang, WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. Development and prospect of coal staged conversion poly-generation technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, **30**(1): 88-94.)
- [3] 刘振宇. 煤炭能源中的化学问题[J]. 化学进展, 2000, **12**(4): 458-462.  
(LIU Zhen-yu. Chemistry in coal energy[J]. Progress in Chemistry, 2000, **12**(4): 458 - 462.)

- [4] 吴春来, 吴克, 方铿, 沙颖逊, 黄文益, 高晋生, 李宝恩. 煤分级高效集成利用体系简介[J]. 能源新技术, 2007, **29**(1): 33-34, 46. (WU Chun-lai, WU Ke, FANG Jian, SHA Ying-xun, HUANG Wen-yi, GAO Jin-sheng, LI Bao-en. The introduction of integrated utilized of coal[J]. New Energy Technology, 2007, **29**(1): 33-34, 46.)
- [5] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. (GAO Jin-sheng, ZHANG De-xiang. Coal liquefaction technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.)
- [6] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003. (SHU Ge-ping, SHI Shi-dong, LI Ke-jian. Coal liquefaction technology[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2003.)
- [7] LIU Z, SHI S, LI Y. Coal liquefaction technologies-Development in China and challenges in chemical reaction engineering[J]. Chem Eng Sci, 2010, **65**(1): 12-17.
- [8] SHUI H, LIU J, WANG Z, CAO M, WEI X. Effect of pre-swelling of coal at mild temperatures on its hydro-liquefaction properties[J]. Fuel Process Technol, 2009, **90**(7/8): 1047-1051.
- [9] 王知彩, 水恒福, 裴占宁, 高晋生.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  酸性及其催化液化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(1): 10-14. (WANG Zhi-cai, SHUI Heng-fu, PEI Zhan-ning, GAO Jin-sheng. Acidity and catalytic property of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  on the hydro-liquefaction of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(1): 10-14.)
- [10] OLAH G A, HUSAIN A. Superacid coal chemistry: 2 Model compound studies under conditions of  $\text{HF}:\text{BF}_3:\text{H}_2$  catalysed mild coal liquefaction[J]. Fuel, 1984, **61**(10): 1427-1431.
- [11] NOMURA M, KIMURA K, KIKKAWA S. Effectiveness of both  $\text{ZnCl}_2$ - and  $\text{SnCl}_2$ -containing molten salt catalysts for hydrogenation of Big Ben coal in the absence of a solvent[J]. Fuel, 1982, **61**(11): 1119-1123.
- [12] 张立安, 杨建丽, 刘振宇. 硫酸亚铁对两种烟煤直接液化的催化作用[J]. 催化学报, 1999, **20**(6): 654-658. (ZHANG Li-an, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Catalytic liquefaction two bituminous coal samples using ferrous sulfate[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999, **20**(6): 654-658.)
- [13] XU L, YANG J, LI Y, LIU Z. Dynamic and simultaneous analyses of gaseous sulfur and hydrocarbon compounds released during pyrolysis of coal[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2004, **71**(2): 591-600.
- [14] 朱继升, 杨建丽, 刘振宇, 钟炳. 工业硫酸亚铁用做先锋、神木、依兰煤直接液化催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 2000, **28**(6): 496-502. (ZHU Ji-sheng, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu, ZHONG Bing. Catalytic effect of an impregnated commercial ferrous sulfate in direct liquefaction of three Chinese coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, **28**(6): 496-502.)

## 《煤转化国家重点实验室开放课题申请指南》公告

中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 2013 ~ 2014 年度开放课题申请工作已经开始(申请截止日期:2012 年 12 月 10 日),欢迎国内外相关领域的高等院校、科研机构、产业部门的优秀科技人员积极申请。详情请登录网站查询:<http://www.sxicc.cas.cn/> or <http://sklcc.sxicc.ac.cn/>。