

煤直接液化溶剂研究述评

李海军¹, 张小彬², 王兴宝², 李文英²

(1. 中国神华煤制油化工有限公司 鄂尔多斯煤制油分公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017209; 2. 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:近 3 a 我国石油对外依存度达 70% 以上, 严重威胁到了国家能源安全, 稳步发展煤直接液化制油技术对于缓解我国油品短缺和促进煤的清洁高效利用具有重要的现实意义。为深入了解煤直接液化溶剂的重要性及溶剂中的氢传递机制, 较全面地总结对比了国内外煤直接液化工艺的发展历程, 重点介绍了神华集团开发的煤直接液化工艺在溶剂方面以及反应条件上的改进。首先, 阐述了煤直接液化溶剂在物理、化学方面的重要作用, 溶剂中极性化合物对反应的影响以及溶剂之间的相互作用对煤加氢液化反应的影响, 溶剂不仅具有溶胀、分散煤的作用, 还能溶解氢气、供氢和传递氢、稳定和保护煤热解生成的自由基, 促进煤大分子中键的断裂。其次, 依据全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器定性定量分析得到溶剂的组成和分子结构, 探讨了煤直接液化溶剂的评价方法, 如特性因子法、红外吸收光谱法和核磁共振法等。第 3, 深入分析了煤直接液化溶剂氢转移机制, 如氢穿梭机制、氢解机制、热解自由基机制和协同-双氢转移机制, 以及操作条件温度和压力对煤直接液化氢转移机制的影响。最后, 对于如何降低企业运行成本和提高液化反应的碳转化率和目标产物收率, 围绕液化溶剂应开展的工作提出了建议。

关键词:煤直接液化; 溶剂; 供氢能力; 氢转移机制

中图分类号: TQ529 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2022)10-3791-14

Research progress and prospects of coal direct liquefaction solvents

LI Haijun¹, ZHANG Xiaobin², WANG Xingbao², LI Wenying²

(1. Erdos Coal to Oil Branch, Shenhua Coal to Oil Chemical Company Limited, Erdos 017209, China; 2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In the past three years, China's external dependence on oil has reached over 70%, seriously threatening national energy security. The steady development of direct coal liquefaction technology for producing the oil could compensate for the shortage of oil resources, and promote the clean and efficient utilization of coal in China. To gain an in-depth understanding about the importance of solvent for direct coal liquefaction and the hydrogen transfer mechanism, the authors summarized and compared the development history of the direct coal liquefaction processes worldwide, with the special emphasis on the improvement of direct coal liquefaction process developed by Shenhua Group in terms of solvent. The important roles of solvent during direct coal liquefaction in both physical and chemical aspects, the effect of polar compounds on solvents, and the interaction between solvents on coal hydrogenation and liquefaction reactions were discussed. Solvents not only have the role of dissolving and dispersing coal, but also dis-

收稿日期: 2021-09-07 修回日期: 2021-12-03 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2021.1404
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21808153); 国家能源集团 2030 重大项目先导资助项目(GJNY2030XDXM-19-13, 2)

作者简介: 李海军(1981—), 男, 内蒙古锡林郭勒人, 高级工程师。E-mail: 10510327@chnenergy.com.cn

通讯作者: 王兴宝(1985—), 男, 山西应县人, 副教授。Tel: 0351-6018453, E-mail: wangxingbao@tyut.edu.cn

引用格式: 李海军, 张小彬, 王兴宝, 等. 煤直接液化溶剂研究述评[J]. 煤炭学报, 2022, 47(10): 3791-3804.

LI Haijun, ZHANG Xiaobin, WANG Xingbao, et al. Research progress and prospects of coal direct liquefaction solvents[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(10): 3791-3804.



移动阅读

solve hydrogen, supply and transfer hydrogen, and stabilize and protect free radicals generated by coal pyrolysis, and promote the cleavage of bonds in coal macromolecules. The composition and molecular structure of solvents were obtained by qualitative and quantitative analysis by using a full two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry/hydrogen flame ionization detector. Also, the evaluation methods of coal direct liquefaction solvents such as the characteristic factor method, infrared absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance method were discussed. The progress of research on the different hydrogen transfer mechanisms of coal direct liquefaction solvents, such as hydrogen shuttle mechanism, hydrogenolysis mechanism, pyrolysis radical mechanism and synergistic-bi-hydrogen transfer mechanism, was highlighted and the effect of temperature and pressure on the hydrogen transfer mechanism of coal direct liquefaction was discussed. At present, the research on liquefaction solvents is not sufficient enough, and the investigation should focus on the composition of solvent and hydrogen transfer mechanism in the future, which is important for reducing the production cost of enterprises and improving the oil yield and conversion of target products.

Key words: direct coal liquefaction; solvent; hydrogen supply capacity; hydrogen transfer mechanisms

近年来,我国石油对外依存度一直处于高位,最新数据显示,2020 年我国石油对外依存度达到 73.5%,这已经威胁到我国能源安全和国民经济的可持续发展^[1]。我国是一个富煤、贫油、少气的国家,截至 2019 年年底,我国探明石油储量为 36 亿 t,占全球储量的 1.5%,储采比为 18.7 a^[2]。据初步估计,2019 年我国探查到的煤炭资源储量增加至约 1.77 万亿 t,我国的煤炭资源分布范围广泛,并且价格低廉,清洁高效利用前景广阔^[3]。以上数据表明,“碳达峰”、“碳中和”目标的提出,为我国未来的绿色能源发展道路指明了方向,以消耗煤炭为主的能源结构将会转向更加清洁的能源消耗结构,转化率更高、产品附加值更大、污染物排放更少是煤炭清洁高效利用的必由之路。目前看来,煤直接液化制油工艺成本很高,朝着更加清洁高效低成本的方向发展煤直接液化对缓解我国石油资源短缺、平衡能源结构以及保障国家能源安全具有重要的意义^[4]。

煤制液体燃料主要包括煤直接液化和煤间接液化技术,其中,煤的直接液化技术^[5-6]是将原料煤磨成细煤粉,与液化溶剂、催化剂混合配成油煤浆,在高温高压条件下,先经过直接催化加氢,然后再对液化产物提质加工分离出合格的汽油、柴油、液化石油等油品的一种煤清洁高效利用技术。我国的煤炭资源主要包括低阶煤、中阶煤和高阶煤,并且 H/C 原子比随着煤阶的升高而降低^[7],因此煤液化主要用低阶煤作为原料,也有研究表明低阶煤中褐煤的 H/C 原子比高于 0.8^[8],所采用的煤种不同造成煤液化产物的分布也不同。在煤直接液化技术中,液化溶剂起着重要的作用,不仅有利于煤粉的传输、传热、煤大分子分解,还可以作为煤直接液化反应的活性氢来源,起到供氢作用。同时,溶剂也可作为储存氢的载体,传

递煤中富氢组分和氢气中的氢。在煤直接液化工艺中,由于氢耗也是生产中重要的成本,氢气操作压力不能太高,既要考虑经济因素,另一方面并不是压力越高反应转化率越高^[9]。

笔者通过对煤直接液化技术的发展历程做了论述,主要对煤直接液化反应过程中液化溶剂的重要性、组成、分子结构、评价方法、反应机制以及目前煤直接液化溶剂仍存在的问题和未来的发展方向进行论述,旨在为今后煤直接液化技术的更深入发展起到实质性的作用。

1 煤直接液化技术

20 世纪 30 年代煤直接加氢煤液化工艺已经在德国实现工业化,1973 年石油危机使得煤直接液化技术的发展得到重视,美国、日本相继开始发展煤直接液化技术,研究重点在缓和反应条件,且达到了不错的效果,我国煤直接液化的深入研究是在 20 世纪末期开始的^[10]。现阶段比较成熟的煤直接液化工艺主要有德国 IGOR⁺ 工艺、日本 NEDOL 工艺、美国 H. Coal 和 HTI 工艺、我国神华集团煤催化加氢直接液化工艺(表 1),随着工艺的进步,溶剂的循环利用也有了较大改进。

1.1 煤直接液化的基本原理

煤直接液化^[11]是将氢碳原子比约为 0.8 的煤转化为氢碳原子比约为 2.0 的液体燃料,这一过程中煤大分子在 450~460 ℃ 时发生热解生成煤自由基,氢气或者溶剂提供活性氢来结合自由基生成稳定的小分子产物。煤大分子中的化合键均裂后生成的自由基碎片若不能及时夺取氢原子稳定生成小分子量液体产物,则相互之间会缩聚生成更大分子量的产物^[12]。煤液化反应过程中,煤中有机质大

分子结构单元中较弱的桥键先发生断裂生成游离的自由基,溶剂提供的氢和催化剂活化氢气生成的氢来稳定游离的自由基,同时可以将煤中的 S, N, O 等杂原子通过深度加氢和加氢裂解反应脱除^[13]。

反应生成的煤基粗油经过进一步减压蒸馏即可得到轻质油、中质油和重质油,将这些馏分油经过气相催化加氢裂解,可得到精制的汽油、柴油、航空煤油等油品^[14]。

表 1 国内外煤直接液化工艺对比

Table 1 Comparison of domestic and foreign direct coal liquefaction processes

| 工艺类别 | 反应条件 | 溶剂来源 |
|-----------------------------|-------------------|-------------------------------------------|
| 德国 IGOR ⁺ 液化精制工艺 | 450~480 ℃, 30 MPa | 加氢液化反应分离出的轻质油继续加氢,反应后分离的重质组分 |
| 日本 NEDOL 工艺 | 450 ℃, 17~19 MPa | 经过常压和减压蒸馏后的重质组分和中质组分继续加氢反应分离出的重组分 |
| 美国 HTI 工艺 | 440~450 ℃, 17 MPa | 经过两段反应器的产物分离得到的重组分经常压和减压蒸馏后的塔底组分通过超临界萃取得到 |
| 神华煤直接液化工艺 | 455 ℃, 18.6 MPa | 经过预加氢的供氢溶剂作为循环溶剂,提出将加氢稳定的中温溶剂与高温溶剂混合使用 |

1.2 国外煤直接液化工艺

1981 年,德国将最初的工艺改进后开发了 IGOR⁺ 液化精制工艺^[15]。IGOR⁺ 工艺是在原有工艺基础上将反应压力降至 30 MPa,反应条件仍较为苛刻,并将反应后分离得到的轻质油再进行加氢反应,反应后分离出的重质组分作为液化反应的溶剂循环使用。相比之前,该工艺中溶剂的供氢能力有所提高,这种技术在煤直接液化发展史上起到了至关重要的作用。

1983 年,日本新能源产业技术综合开发机构开发出了 NEDOL 工艺^[16]。NEDOL 工艺反应条件比 IGOR⁺ 工艺较为缓和,反应压力降至 17~19 MPa,将液化反应后的产物通过高温和低温分离器分离后的重质组分送入到常压蒸馏塔,蒸馏后的塔底重质组分进入减压蒸馏塔分离。将分离后的部分中质油和全部重质油送到溶剂加氢反应器中加氢,将反应后分离出的重质组分作为溶剂循环使用。该工艺中配煤浆用的溶剂是减压蒸馏后的中质组分和重质组分混合后单独加氢反应后分离得到的,提高了溶剂的供氢能力。

美国 HTI 工艺是在 2 段催化液化法和 H-Coal 工艺基础上发展来的 2 段煤催化液化工艺^[15],相对于 NEDOL 工艺其反应条件有所缓和,反应压力降至 17 MPa,将悬浮床反应器中的产物经过闪蒸分离,分

离后的重质组分再进入沸腾床反应器,产物通过高温分离器分离后的轻质组分送入固定床加氢反应器,将反应产物再经闪蒸分离器分离,闪蒸分离后的重质组分与高温分离器分离的重质组分混合后送入常压蒸馏塔,蒸馏后的塔顶产物为产品油,塔底的重质组分进入减压蒸馏塔,蒸馏后的塔底组分经超临界溶剂萃取后作为溶剂循环使用。该工艺采用了强制的悬浮床液化反应器,提高了液化反应的油收率。

1.3 神华煤直接液化工艺

神华煤直接液化工艺是在美国 HTI 工艺和日本 NEDOL 工艺的基础上开发的,工艺流程如图 1 所示,该工艺采用经过预加氢的溶剂油作为反应的溶剂循环使用,这种溶剂性质稳定,煤浆性质好,工艺稳定性好^[16]。该工艺采用超大型 2 段强制循环悬浮床液化反应器和先进成熟的单元工艺技术的优化结合,原煤处理量从国外工艺的 2 500~3 000 t/d 增加到现在的 6 000 t/d,同时采用 T-Star 加氢稳定单元对溶剂加氢,使得操作性更加稳定、操作周期更长、原料适应性更广,提高了神华煤直接液化工艺的整体稳定性^[17],并首次提出将加氢稳定后的中温溶剂油与高温溶剂油混合作为溶剂油来配煤浆,一定程度上提高了液化反应的效率并且降低了企业的生产成本^[18-19]。

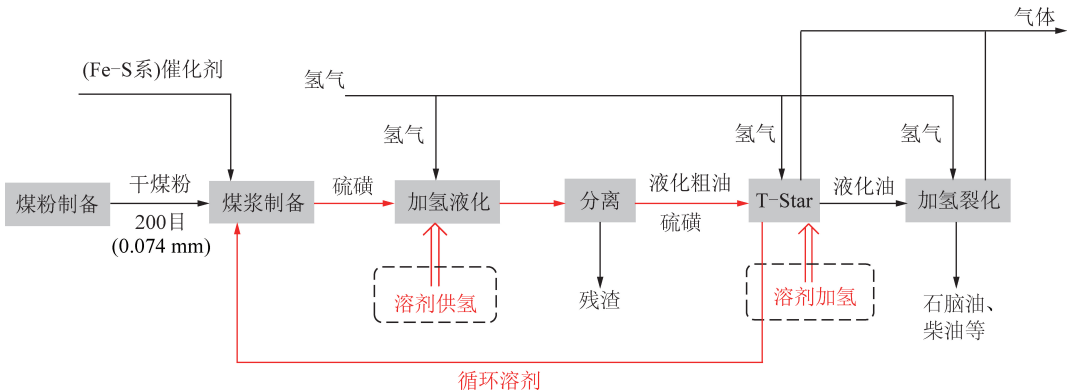


图 1 神华煤直接液化工艺流程示意

Fig.1 Shenhua direct coal liquefaction process flow diagram

煤直接液化工艺中溶剂的供氢机制以及氢气在溶剂中的氢传递作用还有待深入研究,并且在煤直接液化反应过程中需要对溶剂预加氢,因此氢气也会依靠溶解在油中或溶剂中来参与原料的加氢反应,氢气在溶剂中的物理溶解还需要进一步研究。目前看来,关于氢气在溶剂中的溶解度由于苛刻的实验条件和复杂的组成使得结果很少且精确度不高,下一步还需将高温高压平衡实验结合气液平衡热力学计算对其进行研究,从而明确溶剂组成以及溶剂间可能的相互作用对溶解度的影响。

2 煤直接液化溶剂的重要性

纵观煤直接液化技术的发展历程,可以发现煤直接液化技术发展的一个主要特征是液化溶剂的进步,由于煤直接液化反应条件苛刻,对供氢性要求高,因此溶剂在反应中起着重要的作用。提升煤直接液化溶剂的性能对于缓和装置的操作条件、减小投资成本、降低设备损耗、提升油收率、丰富产品组成具有重要的作用^[20]。

2.1 溶剂的物理作用

液化溶剂是煤液化反应过程中煤粉传输和传热的媒介,油煤浆经过加压和预热后进入反应器,其中溶剂能防止局部温度过高而产生结焦,也有利于整个反应过程中氢的转移。在运输煤浆的过程中黏度决定了煤浆的浓度(质量分数),黏度过低引起的沉降和黏度过高引起的结焦会降低反应效率^[11]。GUIN 等^[21]研究表明四氢萘能很好溶解分散煤,十氢萘可溶解和分散一部分煤,烷烃油几乎不能溶解和分散煤。由于煤的基本结构单元是由不同环数的稠环芳烃组成,根据相似相溶原理,与煤结构类似的芳烃溶剂可以更好地溶解和分散煤,并且溶解在溶剂中的氢气可以增加煤、催化剂、氢气之间的接触面积,有利于煤液化反应的进行,低压情况下压力越大溶剂中溶解的氢气越多。有研究表明,氢气在相同液相有机溶剂和油品中的溶解性能均随温度和压力的升高而增加^[22]。罗化峰^[23]采用平衡取样法研究氢气在煤液化油模型组分纯溶剂中的溶解度,结果表明氢气在烷烃中的溶解度大于在芳香烃中的溶解度,氢气在芳香烃中的溶解度随缩合芳香环数的增多而降低,氢气在含杂原子化合物中的溶解度明显低于不含杂原子的烃类中的溶解度。朱天星等^[24]利用平衡液相取样法测定了氢气在煤液化低温分离器油中 298.15 ~ 623.15 K, 2~10 MPa 内的平衡溶解度,结果表明,氢气在低温分离器油中的溶解度分别随温度和氢气压力的升高几乎呈线性增大。

2.2 溶剂的化学作用

煤直接液化反应中,溶剂也起着一定的化学作用^[25-27],主要体现在:① 溶剂作为液化反应的供氢来源之一,可以为反应提供活性氢^[28];② 溶剂作为一种储存氢的场所,传递煤中富氢组分和氢气中的氢^[16];③ 溶剂也可促进煤大分子中的 C_{aryl}—C_{alkyl} 键断裂^[29]。

2.2.1 溶剂的氢传递作用

溶剂的供氢活性与其饱和度和芳香环数有关,现阶段供氢能力较好的溶剂是 4,5-二氢萘。氢气在 4,5-二氢萘中的传递作用如图 2 所示,4,5-二氢萘在反应中被煤自由基连续夺去氢原子后生成萘,然后萘在液化反应过程中很容易加氢形成 4,5-二氢萘,然后再继续供氢,使得溶剂萘就成为了氢气与煤自由基之间传递氢的载体,促进氢气在溶剂中的溶解有利于加快溶剂中的氢传递过程。

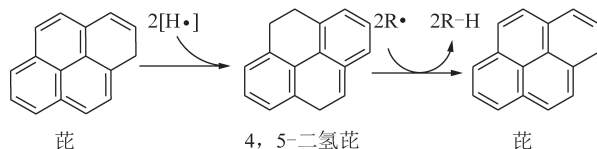


图 2 溶剂的氢穿梭作用^[16]

Fig.2 Hydrogen shuttling of solvent^[16]

2.2.2 溶剂的氢解作用

MCMILLEN 等^[30]通过建立液化溶剂和煤大分子的模型来研究煤大分子中的强键断裂,研究表明溶剂可以不同程度地促进煤大分子的裂解,溶剂的供氢能力大小决定化学键的断裂速率,氢转移诱导的键断裂过程决定了煤直接液化中间体的形成。通过对模型的研究,发现不同的氢转移路径中溶剂对煤中大分子结构键的断裂影响不同。

2.2.3 溶剂中极性物质的作用

煤直接液化溶剂中,也可能存在一些酚类、喹啉类等极性物质,这些化合物能促进煤液化反应的进行^[11]。KAMIYA 等^[31]在甲基萘和四氢萘组成的混合溶剂中加入少量甲酚或苯酚,选用 2 种不同的煤做实验,结果表明加入酚类物质以后,煤的转化率有了大幅度的提高。LEVENT 等^[32]使用环己烷基酚、1,2,3,4-四氢-5 羟基萘、杂酚油、联环己烷、萘作为溶剂进行煤直接液化反应,结果表明环己烷基酚和 1,2,3,4-四氢-5 羟基萘作为溶剂时的油收率和转化率比其他溶剂好,说明酚羟基在溶剂中对煤液化有一定的促进作用。

KING 等^[33]通过苯酚、1-萘酚、苯醚和二苯醚等模型化合物的实验证明了酚类物质能促进醚键型桥

键的断裂,可能是由于酚羟基中的氢与醚键的氧形成了氢键,从而降低了 C—O 醚键的解离键能。吡啶和四氢喹啉分子中与 N 原子相连接的氢同样能与煤大分子中醚键中的 O 形成氢键,也具有促进煤中醚键断裂的作用。这些结果表明,酚类化合物通过影响 C—O 键的断裂速率加快煤大分子的断裂。

2.2.4 溶剂之间的相互作用

工业上经过加氢获得的溶剂组分较为复杂,其中包括一些供氢的氢化芳烃、非供氢的多环芳烃、杂原子化合物和烷烃类化合物,一定条件下这些化合物之间可能会发生相互作用影响煤液化反应,因此还需要进一步研究溶剂之间的相互作用对溶剂供氢性能的影响^[34],以期找到对液化反应最有利的溶剂组分。CHIBA 等^[35]研究了二元混合溶剂作为液化溶剂时的液化性能,发现在茚和十氢萘按 1:1 混合作为液化溶剂时的转化率比纯四氢萘时的低 9%。DERBY-SHIRE 等^[36]将非供氢溶剂茈与供氢溶剂四氢萘混合作为液化溶剂,发现煤直接液化转化率比只有四氢萘时高,说明在氢气气氛下,茈-四氢萘混合溶剂在煤液化反应中表现出协同作用。这些研究表明溶剂组分之间的相互作用对煤液化反应的转化率有一定影响。SAKATA 等^[37]将没有供氢能力的溶剂加入到有供氢能力的溶剂中,研究混合溶剂对煤直接液化转化率的影响,发现分别将没有供氢能力的溶剂茈、蒽和蒹添加到有供氢能力的溶剂四氢蒽中作为混合溶剂时,转化率比只有四氢蒽时高。这些研究表明,不具供氢能力的多环芳香化合物添加到有供氢能力的部分氢化的芳香化合物中后可促进煤液化反应的进行。基于以上研究,应根据供氢性溶剂和非供氢性溶剂的作用和反应性来选择和设计溶剂,以达到较高转化率和油收率,并且降低氢耗。

TAGAYA 等^[38]将供氢性溶剂茚和无供氢能力的十氢萘、癸烷、二十四烷按 1:1 比例混合作为液化溶剂,通过比较这几种二元混合溶剂参与煤直接液化反应时的转化率,发现茚-十氢萘混合溶剂具有一定的协同效应使得煤液化转化率更高。同时,研究也表明饱和链烷烃化合物与茚的混合会抑制氢转移而不利于煤液化反应的进行。NIU 等^[39]将十氢萘、菲、茈或蒽与四氢萘混合后作为混合溶剂来研究供氢性溶剂和非供氢性溶剂之间的相互作用对补连塔煤液化反应的影响,结果表明,在不加催化剂的情况下,无论氢气和氮气气氛下有混合溶剂参与的煤直接液化反应的转化率和产物收率要高于纯溶剂四氢萘的。非供氢性溶剂与四氢萘的反应表明,菲、茈、和蒽可以从供氢性溶剂中结合氢原子分别生成比四氢萘更具

供氢活性的 9,10-二氢菲、4,5-二氢茈和 1,2,3,10b-四氢蒽。将反应产物通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析,结果表明,分别在菲/四氢萘、茈/四氢萘和蒽/四氢萘的混合溶剂中没有检测到菲、茈和蒽的衍生物,也表明溶剂的供氢作用是通过供氢性溶剂的先脱氢再加氢循环传递氢气中氢原子来实现的。FINE 等^[40]研究发现在二元混合溶剂中,9,10-二氢蒽是比四氢萘更有效的氢供体,在三元混合溶剂中,茈、茈以及 1-萘酚和 2-萘酚有协同效应,茈使煤的转化率有所提高是由于氢化茈的存在,溶剂中的氢化芳烃提供的活性氢使自由基碎片稳定形成小分子油类产品,减少自由基碎片之间的缩合。

3 煤直接液化溶剂的组成和分子结构

煤直接液化溶剂是由多种化合物组成的,溶剂的组成从根本上决定着其化学和物理性质,也决定煤直接液化工艺的反应性能,神华煤直接液化循环溶剂中包含供氢性溶剂和非供氢性多环芳烃^[41]。为了找出最合适的溶剂需要进一步研究溶剂的组成和溶剂的分子结构^[42],无论是对供氢机理还是溶剂加氢的研究,都应基于溶剂的组成分析^[43],但是目前对于溶剂的分子组成以及杂原子化合物的存在形式认识较少。

3.1 煤直接液化溶剂中的饱和烃分子组成

高山松等^[44]使用全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器(GC×GC-TOF MS/FID)对溶剂分析表征,结果表明,溶剂中检测出的链烷烃包括正戊烷到正三十一烷,检测出的环烷烃类化合物包括 1~5 环烷烃,随着碳数的增加,环烷烃的同分异构体也逐渐增加。分析检测出的质谱图,发现 1 环烷烃化合物碳数范围在 C₅~C₁₉,其中大部分为带侧链的环己烷;2 环烷烃化合物碳数范围在 C₉~C₁₈,C₉H₁₆ 化合物为八氢茚,随着碳数的增加,化合物中出现了烷基八氢茚、十氢萘及其带侧链的化合物;3 环烷烃碳数范围在 C₁₂~C₁₈,主要检测到的是金刚烷类、十二氢茈、十二氢茈和全氢菲及其带侧链的化合物;同时还有少量的 4 环化合物碳数范围在 C₁₆~C₂₀,主要检测出十六氢茈、十六氢蒽、十六氢苯并蒽和十八氢蒽类化合物;5 环烷烃检测出一种化合物是十八氢苯并茈,化学式为 C₁₉H₃₀。对 FID 检测器采集的数据进行面积归一化法定量分析结果显示,溶剂的链烷烃中主要为正构烷烃,一环烷烃中正构烷基环己烷的含量比异构烷基高。

李群花等^[45]使用全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器对溶剂分析,根据 Z 值分类

法将检测出的全二维谱图依次划分为 C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} 等 10 种系列的化合物,溶剂样品的全二维气质联用仪分析如图 3 所示。分析分类后的化合物表明,同系列化合物中随着碳数的增加,同分异构体数目不断增加。 C_nH_{2n-6} 系列中化合物主要是烷基苯, C_nH_{2n-8} 系列化合物中主要是茚满、四氢萘及其烷基取代物, C_nH_{2n-10} 系列化合物中主要是六氢茚烯、六氢茚、八氢萘、八氢菲及其烷基取代物, C_nH_{2n-12} 系列化合物中包括萘、烷基取代萘,还有部分氢化芳烃, C_nH_{2n-14} 系列化合物中主要包括联苯、茈、四氢萘、二苯基甲烷及其取代物, C_nH_{2n-16} 系列化合物中主要是茚、二氢萘、六氢茚及其烷基取代物。

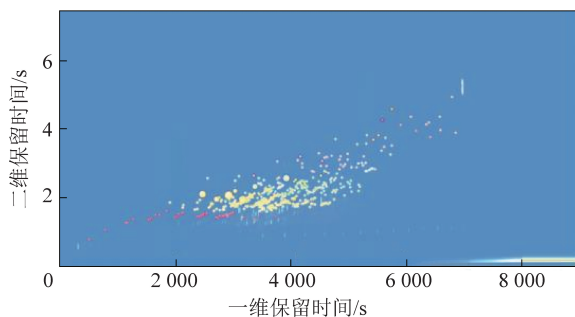


图 3 溶剂样品中芳烃组分的全二维点阵^[45]

Fig.3 Full two-dimensional point diagram of aromatic components in solvent samples^[45]

3.2 煤直接液化溶剂的氢化芳烃分子组成

煤直接液化反应中,芳烃是溶剂中的主要化合物,其中的氢化芳烃对于溶剂的供氢能力具有重要的作用。王薇等^[43]采用气相色谱质谱联用仪和傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR-MS)分析神华煤直接液化溶剂组成。分析结果表明,液化溶剂主要由正构烷烃和芳香烃组成,其中芳香化合物主要以氢化芳烃为主,并且四氢萘含量最高,溶剂中的氢化芳烃含量相对较高主要是由于液化反应的加氢过程造成的。检测结果表明,溶剂的相对分子质量小于 550,说明溶剂主要由复杂的小分子化合物组成。蔺华林等^[46]使用柱色谱法分析循环溶剂,结果表明循环溶剂的芳香化合物主要以氢化芳烃的形式存在,主要包括二环、三环、四环氢化芳烃,其中二环氢化芳烃种类和含量最多。

李群花等^[47]采用固相萃取-全二维气相色谱-飞行时间质谱(SPE-GC×GC-TOF MS)分析表征煤直接液化溶剂中的氢化芳烃,固相萃取柱将循环溶剂分离为饱和烃和芳烃部分,芳烃部分用全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器分析,结果

表明,共分离鉴定出 417 种氢化芳烃,表达式为 (C_nH_{2n+Z}) ,不同类型烃类化合物的 Z 不同,可分为 7 类,分别为 $Z=-8$, $Z=-10$, $Z=-12$, $Z=-14$, $Z=-16$, $Z=-20$ 和 $Z=-22$ 。 Z 值分类法是以烃类化合物为基础,烃类化合物中只含有 C, H 两种元素,分子式可用 C_nH_{2n+Z} 表示,不同烃类化合物 Z 值不同, n 为碳原子数。循环溶剂中 $Z=-8$ 的氢化芳烃主要是二氢茚、四氢萘及其烷基取代物,且在循环溶剂总的氢化芳烃含量中占比最多; $Z=-10$ 的氢化芳烃主要是六氢茚烯、六氢茚、八氢萘、八氢菲及其烷基取代物,且在循环溶剂总的氢化芳烃含量中占比较多; $Z=-16$ 的氢化芳烃主要是茚、二氢萘、二氢菲、六氢茚及其烷基取代物,且在循环溶剂总的氢化芳烃含量中占比较少。

3.3 煤直接液化溶剂的分子结构

煤直接液化反应中的溶剂由于其氢含量较低,芳碳率高,供氢性较差,因此实际工业中需要掺兑煤焦油,萘油来提高溶剂的供氢性^[48]。并且通常将液化生成的重质油进行适当深度的加氢处理^[49]。因此,深入研究煤直接液化过程中溶剂油的结构,对于提高煤直接液化的转化率和研究煤液化机理具有十分重要的意义。提供活性氢是煤直接液化过程中溶剂的重要作用之一,当溶剂的供氢能力较差时,煤裂解的自由基会相互结合生成更稳定的大分子化合物^[50]。将煤的结构、煤直接液化工艺、相似相溶原理^[51]等结合起来对溶剂结构研究,结果表明,煤直接液化反应中所用到的液化溶剂要富含与煤分子结构相似的多环芳烃,尤其是具有较强供氢性能的氢化芳烃^[52](如四氢萘、二氢萘、二氢菲、四氢萘等),同时要减少直链烷烃和环烷烃的含量。LI 等^[53-54]通过对煤基液体油的轻质组分进行定性定量分析,建立了以物料衡算为约束的响应因子预测方法,结果表明,溶剂油轻质组分中烃类主要由脂肪烃和芳香烃组成,脂肪烃中环烷烃含量最多,环烷烃主要以全氢化芳烃为主;芳香烃中单核芳烃主要是烷基四氢萘类,双核主要是烷基萘类,三核主要是烷基萘、菲类,多核主要是烷基茚类。非烃类主要是氮杂环化合物和少量杂原子化合物。

张晓静等^[55]对煤直接液化溶剂加氢前后的分子结构进行了分析,结果表明经过加氢处理后的煤直接液化溶剂分子结构发生了较大变化,芳碳率明显降低,并且溶剂中的 N, O, S 杂原子含量也相对降低,溶剂供氢能力显著提高。王薇等^[43]将煤直接液化溶剂通过傅里叶变换离子回旋共振质谱仪进行分析,结果表明,溶剂主要包括 $C_7 \sim C_{26}$ 的正构烷烃、多环芳烃及

其加氢产物,根据溶剂中所包含的杂原子种类和数量进行划分,溶剂中共包含有 CH,N1,N1O1,O1 和 O2 等多种分析类型,由图 4 可知,CH 类化合物相对丰度最高,其次是 N1 类化合物,说明溶剂中 CH 类化合物量占优势,碱性氮化物是以一个 N 原子的化合物为主,含氧化合物主要以 O1 类化合物为主,并且主要以酚的形式存在,且三、四环的酚类化合物响应最强。若根据化合物中含有氮原子数目来进行划分,溶剂中主要包含 N1 类碱性氮化物(吡咯类)和非碱性氮化物(呋唑类),且以三、四环氮化物的相对丰度最高。研究表明,在适当的加氢范围内,随着加氢深度的提高,溶剂的结构和组成有着明显的变化,溶剂中稠环芳烃的含量明显增加、芳香度下降且氢化芳烃浓度增加,相应的转化率和油收率均显著提高。

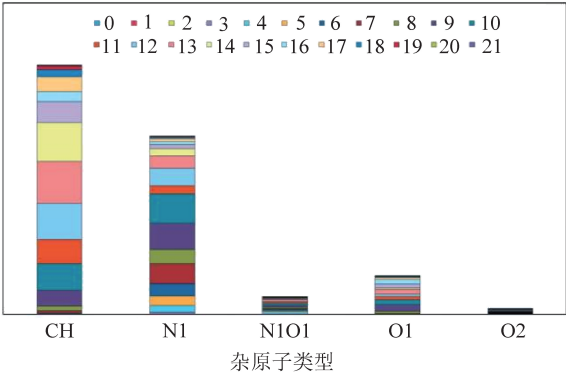


图 4 供氢性溶剂正离子 ESI FT-IRC-MS 下化合物类型的相对丰度^[43]

Fig.4 Heteroatom class and type distribution of hydrogen donor solvent from positive ion ESI FT-ICR-MS spectrum^[43]

4 煤直接液化溶剂的评价方法

评价煤直接液化溶剂优劣主要由溶剂供氢能力决定。现阶段对煤直接液化溶剂的评价主要是看溶剂中氢化芳烃含量,增加氢化芳烃含量可以提高溶剂的供氢能力,为煤液化反应过程提供大量活性氢^[11]。但是只通过测定可供氢的多少来判断溶剂的好坏,还存在一定的局限性。由于煤直接液化溶剂还没有特定的评价指标,我们用的是评价原油的方法。评价方法包括特性因子法、红外吸收光谱法、核磁共振法和 GC-MS 法等。

4.1 特性因子法

在石油行业中,特性因子是用来评价原油性质及组成的重要指标,特性因子基于对原油密度和平均沸点进行测量来计算得到,特性因子 K 计算公式为

$$K = \frac{1.216T^{1/3}}{d} \tag{1}$$

式中, T 为油品平均沸点的绝对温度; d 为原油密度。

原油的特性因子一般在 10 以上,并且链烷烃的特性因子最大,芳烃的最小,环烷烃的介于 2 者之间。煤直接液化溶剂主要以芳烃和氢化芳烃为主,特性因子在 10 以下。在煤直接液化反应过程中,部分芳烃加氢反应生成环烷烃均能使特性因子发生改变,加入一定的链烷烃也可以改变特性因子,这 2 种改变特性因子的方式使得溶剂的供氢能力也有所不同。SILVER 等^[56] 对不同特性因子的溶剂用高压釜做了液化实验,结果表明,煤液化的转化率与特性因子的关系呈开口向下的抛物线形状,并且在特性因子为 7.8 时煤的转化率最高。

4.2 红外吸收光谱法

将溶剂滴在 KBr 压片上做出红外光谱,分析红外光谱图结果表明,溶剂在 3 280 nm 波长位置上的吸收强度作为芳香 C—H 键的振动特征峰,在 3 410 nm 波长位置上的吸收强度作为脂肪 C—H 键的振动特征峰,将 2 个特征峰的吸收强度比值作为评价供氢溶剂优良性的指标。比值越小,说明溶剂的供氢能力越强,当溶剂加氢过度时,比值会很小,此时煤直接液化溶剂中的稠环芳烃已完全饱和,供氢性溶剂会丧失供氢能力。

4.3 核磁共振法

研究者们将煤直接液化溶剂的芳碳率作为评价溶剂优劣的一个指标,芳碳率指的是溶剂中的芳香碳原子数占溶剂中总碳原子数的分数。溶剂预加氢处理后,溶剂中的部分芳香环饱和,芳香碳减少,溶剂供氢能力提高。加氢过度后,稠环芳香烃全部饱和,会失去供氢能力,因此应该控制加氢前后的芳碳率变化幅度不能太大。目前,通过核磁共振的¹H 谱图能够反映出与不同的碳原子键合的氢原子的信息,采用核磁共振¹H 谱来计算芳碳率一般使用 Brown-Lander 方法^[57],并且此方法在计算芳碳率时进行简化,都按纯的碳氢结构处理,未将 S,N,O 等杂原子计入。计算芳碳率 f_a 的公式为

$$f_a = \frac{\nu(C/H) - (H_\alpha/2 + H_\beta/2 + H_\gamma/3)/H_T}{\nu(C/H)} \tag{2}$$

式中, $\nu(C/H)$ 为碳与氢的原子比; H_α/H_T 为芳环上 α 碳键合的氢原子占总氢原子的相对分率; H_β/H_T 为芳环上 β 碳键合或更远位置亚甲基碳或次甲基碳键合的氢原子占总氢原子的相对分率; H_γ/H_T 为烷基 γ 位或离芳环 γ 位更远的甲基碳键合的氢原子占总氢原子的相对分率; H_T 为总的氢原子数。

在实际生产当中需要随时监控循环溶剂的加氢深度,以保证在生产过程中加氢后的溶剂有好

的供氢能力,所以需要一种快速简单可行的分析法来测定溶剂的芳碳率。张晓静等^[58]用关联折射率、密度、分子量的 $n-d-M$ 法计算溶剂的芳碳率时,加氢前循环溶剂的计算结果与核磁共振法分析的结果有较大误差,须进行修正,但加氢后循环溶剂的计算结果与核磁共振的结果较相近。 $n-d-M$ 法的计算公式为

$$f_a = 4.10x + 36.60/M \quad (3)$$

式中, $x = 2.42(n - 1.460\ 0) - (d_{70} - 0.828\ 0)$, n 为循环溶剂在 70 °C 时的折射率, d_{70} 为循环溶剂在 70 °C 时的密度; M 为分子量。

因此,对煤直接液化溶剂来说,经适当加氢处理后,溶剂分子的芳碳率下降,溶剂的供氢性能变得更好,且煤液化反应的转化率和油收率提高。史士东等^[11]也有研究表明通过 GC-MS 直接测定煤直接液化溶剂中的氢化芳烃含量,这种方法可以更直观地表示溶剂的供氢能力,可得到溶剂中可供氢量占总氢含量的百分数。

这几种方法都是只测出了溶剂的可供氢量,没有检测到溶剂的其他作用,所以只用这几种方法来评价溶剂的好坏还有一定缺陷,最直接的办法是通过高压反应釜实验来比较溶剂的优劣。

5 煤直接液化溶剂反应机制

煤直接液化反应中,加氢是必不可少的,如何降低氢耗也是煤直接液化中的一大研究重点,深入研究煤直接液化反应中的氢传递机制有重要的意义。氢传递过程主要是夺氢反应,影响氢传递过程的因素主要有自由基稳定性、溶剂的供氢能力等。氢气在反应中的传递路径主要有 3 种:① 氢气中的氢直接传递到煤^[59];② 溶剂中的氢直接传递到煤^[60];③ 氢气通过溶剂的氢穿梭作用间接传递到煤^[31,61]。溶剂的供氢机制又包括自由基机制、氢穿梭机制、氢解机制和协同-双氢转移机制。

5.1 煤直接液化反应中氢传递机理

煤直接液化反应是一个自由基反应的过程,煤热解生成自由基碎片不稳定,易与溶剂或氢气提供的活性氢反应生成小分子产物或其他自由基,其中主要是夺氢反应,供氢体不同时自由基反应的氢传递路径也不同。

SONG 等^[62]通过次烟煤和褐煤的两段反应来进一步研究煤液化反应的氢传递机理,认为煤液化过程可分为 2 个阶段:第 1 阶段,煤的热解过程,主要生成沥青烯、前沥青烯,并且有气体及油大分子缩聚物生成;第 2 阶段,在有活性氢供给的同时,部分的沥青烯和前沥青烯加氢会生成油,还有一些缩聚产生的大分

子物质也会进一步加氢裂化生成小分子的油。CUR-RAN 等^[63]提出煤液化反应的自由基机制,基于 C—C 键的均裂提出了自由基的 5 步反应过程,如图 5 所示。认为煤裂解生成的自由基碎片会与溶剂提供的氢结合,煤中的富氢组分也能为自由基提供氢,煤自由基碎片会与所提供的氢结合使得溶剂本身失去供氢能力,煤自由基碎片之间也会发生相互作用。CRONAUER 等^[64]认为,大部分稳定自由基的氢来自于溶剂或分子内重排。四氢萘作为良好的供氢溶剂,主要是因为四氢萘分子含 4 个活性氢,四氢萘先失去 α -H,形成的 α -四氢萘自由基是溶剂发生氢转移的重要媒介。液化反应中溶剂主要起供氢作用,供氢机制为稠环芳烃分子的某个芳环被加氢饱和后,其 α 位的 C—H 键解离能比直链烷烃的 C—H 键解离能低^[59],优先断裂生成氢自由基。

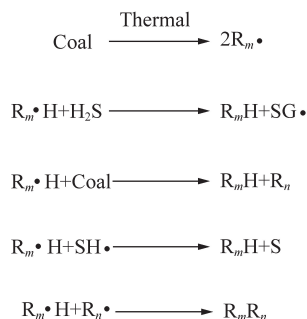


图 5 煤直接液化的自由基反应过程^[12]

Fig.5 Free radical transfer reaction in DCL^[12]

牛犇等^[16,65]通过对有无添加催化剂时结合同位素示踪技术对液化升温阶段氢传递机理进一步研究,结果表明,不添加催化剂时,氢传递路径主要是以溶剂氢传递到煤为主导,氢耗约 80% 来自于溶剂;添加催化剂后,氢耗约 50% 来自于溶剂,催化剂的主要作用是促进氢气的活化生成活性氢,此过程中来自氢气和溶剂的氢耗基本相等。

5.2 氢穿梭机制

溶剂的氢穿梭作用是指溶剂将氢气的氢或煤中的活泼氢传递到煤自由基上,这个过程中氢气分子先传递到溶剂,然后再向煤传递,即溶剂作为氢转移的介质。OUCHI 与其合作者利用二环和三环的芳香化合物研究了氢传递机理,表明芳香环数愈多,通过溶剂间接加氢的作用越大^[66-69]。DERBYSHIRE 等^[70]研究了在压力 5.8 MPa 和温度 418 °C 下蒈加氢反应,测定 4,5-二氢蒈的生成速率,然后加入煤,将温度和压力分别提高至 429 °C 和 9.2 MPa,发现 4,5-二氢蒈突然减少,反应一段时间后 4,5-二氢蒈逐渐增加且生成速率大于加煤前,表明了蒈在煤液化条件下可以生成 4,5-二

氢苊,同时也可以提供活性氢,证明了苊具有氢穿梭的能力。同时生成的苊在煤液化过程中很容易被加氢生成 4,5-二氢苊,继续供氢来稳定煤自由基。

5.3 氢解机制

有学者研究表明,液化溶剂提供的活性氢可以促进煤大分子中共价键的断裂^[71],所提供的活性氢可

以裂解煤大分子中部分强 C—C 键,氢解机制是由 MCMILLEN 等^[30]提出的(图 6),认为溶剂可以促进煤大分子中共价键的断裂,由于断裂化学键所需的能量低于热裂解所需的能量,因此煤中所存在的较弱共价键也会发生断裂,溶剂提供活性氢的同时也促进了煤大分子中的强键断裂。

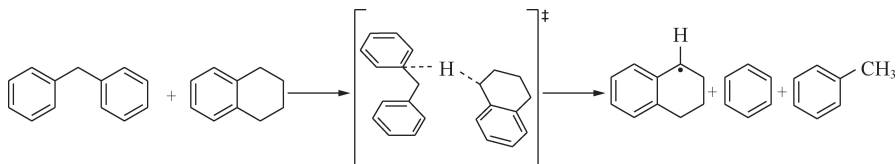


图 6 供氢溶剂的氢解机制

Fig.6 Hydrogenolysis mechanism of hydrogen-donor solvent

MCMILLEN 等^[72]用二萘甲烷作为模型化合物进行液化反应,在氢转移过程中不同的氢传递路径之间是存在竞争的,主要是溶剂所提供的活性氢和活化氢气分子形成的活性氢都可以引起强键的断裂。在多环芳烃溶剂体系中,溶剂中芳烃含量较高且温度较低时,更有利于氢自由基转移。结果表明,煤大分子中容易发生加氢裂化的键在煤液化条件下是不稳定的,

加速键的断裂很可能是由于溶剂或煤自由基的双分子氢转移引起的。

5.4 热解自由基机制

HOU 等^[73]和 HAO 等^[74]分别利用密度泛函理论计算研究了煤直接液化中溶剂的供氢机理,结果表明氢从溶剂向煤自由基的传递更有可能是通过煤自由基辅助的协同机制进行的。

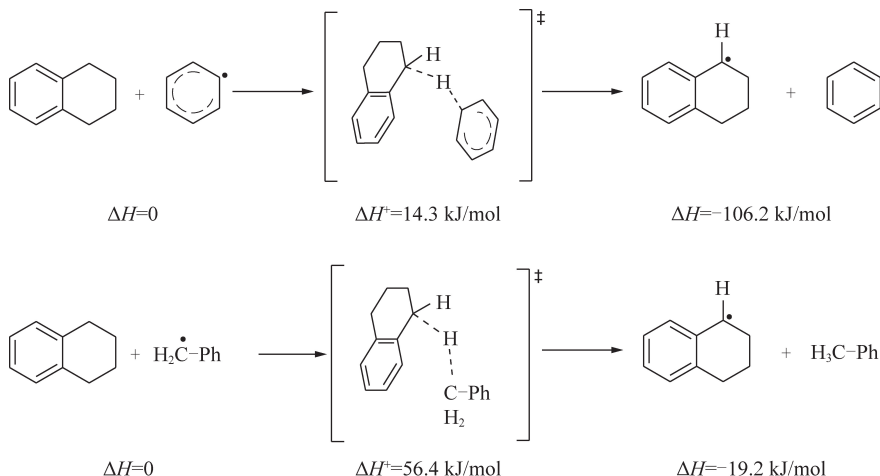


图 7 氢从四氢化萘转移到苯基和苄基自由基

Fig.7 Hydrogen transfer from tetralin to phenyl and benzyl radicals

WANG 等^[75]通过密度泛函理论计算研究了煤热解自由基机制,使用模型化合物四氢萘和二苯基甲烷建立反应体系,比较二苯基甲烷不同分解途径的键解离能大小,结果表明二苯基甲烷最可能的分解路径是 $C_{aryl}-C_{alkyl}$ 键的裂解。通过对四氢萘向苯基和苄基传递氢的反应能垒计算(图 7),结果表明,2 个氢转移过程中所需的反应能垒远低于二苯基甲烷 $C_{aryl}-C_{alkyl}$ 的键解离能,说明氢转移是优先通过协同机制进行的。

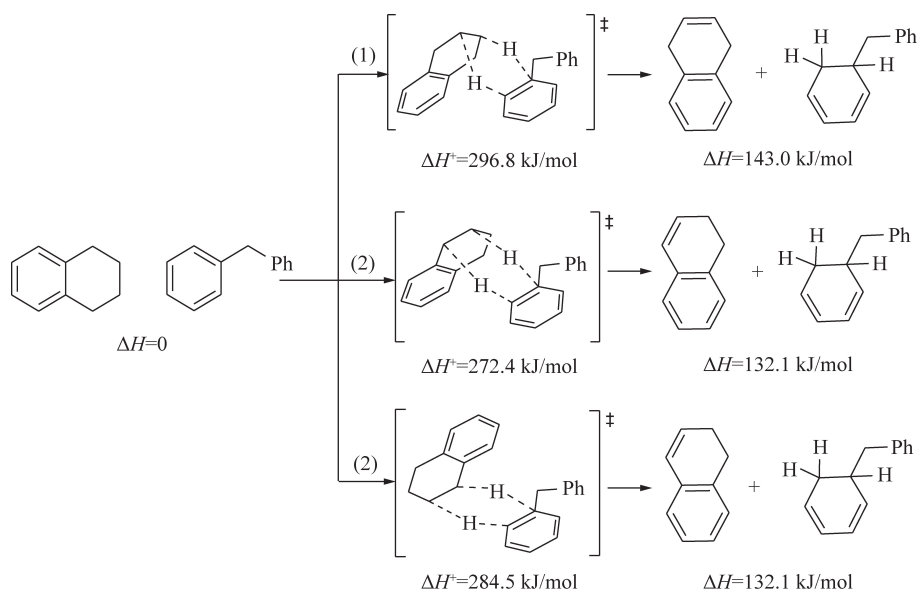
5.5 协同-双氢转移机制

WANG 等^[75]研究了液化溶剂和煤大分子的双氢

转移的协同机制。该反应过程中,四氢萘的 2 个氢原子同时分别转移到 *ipso*-C 和 *meta*-C 上。用到 3 种协同的双氢转移途径:① 将 2 个 β -H 同时转移到图 8 中给出的 *ipso*-C 和 *meta*-C 上;② 将 1 个 β -H 和 1 个 α -H 同时分别转移到图 8 中给出的 *ipso*-C 和 *meta*-C 上;③ 将 1 个 α -H 和 1 个 β -H 同时分别转移到图 8 中给出的 *meta*-C 和 *ipso*-C 上。并且计算结果表明,同时将 1 个 α -H 和 1 个 β -H 向 *ipso*-C 和 *meta*-C 的转移是最有利的途径。

5.6 反应条件对煤直接液化溶剂供氢性能的影响

煤直接液化溶剂中存在多环芳烃和氢化芳烃结

图 8 四氢萘与 DPM 的 *ipso*-C 和 *meta*-C 的协同双氢转移Fig.8 Synergistic double-hydrogen-transfer from tetralin to *ipso*-and *meta*-carbon atoms of DPM

构,并且有着很好的供氢性能,通常认为的理想液化溶剂是经过一系列反应后溶剂的供氢能力不会减弱的,但是在实际反应过程中,溶剂作为一种提供活性氢的来源,随着反应条件的变化,所提供的活性氢的质量和数量都在不断减少,在稳定煤裂解生成的自由基过程中还会发生一系列的副反应,导致溶剂性质会发生变化,降低了溶剂的供氢能力^[76]。

王建立等^[77]通过试验研究发现,在液化混合重油加工成溶剂过程中,调整反应压力、反应温度、反应空速和催化剂活性等参数对溶剂供氢性能均有较大影响,其中反应压力和反应空速影响最大。张传江等^[78]通过对不同加氢程度的溶剂研究,结果表明,随着溶剂加氢反应压力的提高,循环溶剂密度、黏度以及氮含量都逐渐减少,H/C 及供氢指数逐渐增加,溶剂的供氢性能得到提高。煤液化反应实验结果表明,随着加氢反应压力从 12.5 MPa 升高到 19.3 MPa,转化率和油收率均有所提高,说明提高溶剂的加氢反应压力,有利于增强溶剂的供氢性能。高山松等^[79]使用连续进料加氢装置对煤直接液化溶剂加氢,考察了加氢反应温度对溶剂的性质及供氢能力的影响,结果表明,随着反应温度的升高,液化溶剂的硫含量、氮含量、密度以及黏度逐渐降低,H/C 增加,同时三环以上芳烃转化为双环芳烃,双环芳烃进一步转化为单环芳烃。因此,链烷烃、环烷烃和单环芳烃含量逐渐增加,三环以上芳烃含量逐渐减少。当加氢反应温度由 340 ℃ 升至 380 ℃ 时,溶剂的芳碳率逐渐减小,供氢指数逐渐增大,供氢能力逐渐增强;当反应温度达到 390 ℃ 时,溶剂的芳碳率继续增加,但供氢指数降低,

供氢能力逐渐减弱。

晏博^[80]研究表明,在氢气-萘-四氢萘反应体系中,氢气依靠物理作用和化学作用溶解在溶剂中。物理溶解氢的含量取决于气液相平衡,化学作用溶解氢含量取决于化学平衡。通过物理作用溶解的氢含量随着温度的升高而增大,化学作用溶解氢的含量随温度的升高而减小,低压条件下经过物理、化学作用的氢气溶解量均随压力的升高而增大。

5.7 煤直接液化溶剂结构对液化反应的影响

在煤直接液化反应中由于溶剂的复杂性,煤在液化升温阶段的转化和产物分布受溶剂的供氢能力影响较为明显^[81]。

孙家忠等^[82]采用杂酚油中的四氢萘和酚类物质邻苯二酚作为模型化合物,研究其对先锋褐煤催化液化的影响,结果表明,供氢组分四氢萘对液化转化率和油收率有重要作用,酚类物质对液化转化率影响较小,但能改变液化产物之间的分布。

PAN 等^[60]以供氢性溶剂四氢萘和非供氢性溶剂 1-甲基萘作为二元混合溶剂研究其对哈密烟煤直接液化反应的影响,结果表明,在煤液化反应过程中 1-甲基萘与四氢萘的比例降低时,反应转化率和油收率均有所提高,主要原因在于 1-甲基萘的反应过程中脱甲基会消耗大量的活性氢,因此液化反应过程中的烷基芳烃含量对液化反应有一定影响。

马博文^[83]配制不同比例的四氢萘、十氢萘混合溶剂作为液化溶剂进行煤直接液化对比实验,以考察对酚类产物分布的影响。研究结果表明,相比纯四氢萘溶剂条件下混合溶剂时粗酚产量明显提高,不同种

类低级酚产量略有差别,十氢萘的加入虽减弱溶剂的供氢性,但未对低级酚产量产生明显影响。由于液化溶剂的组成和结构较为复杂,许多学者已经研究表明多环芳香化合物对液化有促进作用,但是关于促进作用产生的机制尚不明确,因此不同的多环芳香化合物的促进作用仍需进一步研究。

6 煤直接液化溶剂存在的问题

液化溶剂在煤直接液化反应中发挥着重要的作用,尽管一些专家学者对溶剂的研究已经有了新的认识,但仍存在一些问题。

(1)如何在温和的反应条件下使得氢气在液化溶剂中的溶解度达到最大受到越来越广泛的关注,溶解氢能力越强的溶剂可以为煤液化反应提供越多的活性氢,但是由于苛刻的实验条件和复杂的溶剂组成和结构使得这方面的研究数据比较匮乏,还有待进一步深入研究。

(2)煤裂解的自由基有一部分是由溶剂提供的活性氢来稳定的,溶剂供氢性能的强弱对煤液化反应有重要影响,其中液化溶剂的组成和结构对供氢能力的影响较大仍需进一步研究。提高循环溶剂的供氢能力对于改善油品、缓和操作条件、降低成本都有实质性的意义。

7 结语和展望

基于我国富煤、贫油、少气的能源结构特点以及“双碳”目标的提出,我国未来几十年内煤的清洁高效利用形势更加严峻,稳步发展煤制油以及提升煤化工产品的高附加值对于优化终端能源结构和缓解我国的石油短缺问题具有重要的战略意义和现实意义。

(1)煤液化过程中溶剂发挥着重要的作用,深入研究煤直接液化循环溶剂对提高溶剂的供氢能力有实质性意义,未来还需对溶剂在煤液化氢传递过程中的作用机理进行深入研究,这有助于优化溶剂组成提高溶剂的性能,从而打破液化工艺的限制瓶颈,促进煤直接液化工艺的发展,有利于提高液化反应的碳转化率和产品油收率。

(2)现阶段,煤直接液化技术已发展成熟,但还有一些缺陷和不足,如煤液化油的高氢耗使得生产成本较高、液化溶剂的成本高等问题,因此,选择和使用溶解性好、供氢能力强且热稳定性高的溶剂是影响煤制油工艺经济运行的关键。

(3)由于循环溶剂的组成较为复杂,复杂的组成使得溶剂的供氢性能对煤液化转化率和油收率也有着一定的影响,并且煤液化反应过程中所选用的富含

芳香族混合物的馏分作为溶剂,由于这些组分比较容易吸附在催化剂表面从而降低催化剂活性。同时工业生产中溶剂需求量大,煤液化生产的溶剂不能满足自身需求导致溶剂的成本很高。目前关于溶剂的组成和作用机制还需要进一步研究,探究液化溶剂的组成和液化反应效率之间的关系具有重要的意义。对于煤直接液化的反应条件今后还需从降低反应温度、压力以及降低氢耗方面多加关注。

今后仍需从分子水平上对溶剂的组成、结构以及反应机理进行深入研究,揭示其与液化反应效率之间的关系,基于此优化煤直接液化工艺、改进设备构造,不断提高煤液化技术水平,从而为我国社会经济的健康发展提供强有力的保障。

参考文献 (References):

- [1] 徐倩. 进口原油运输损耗成因分析[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(2): 82-87.
XU Qian. Analysis on the causes of transportation loss of imported crude oil [J]. Chemical Engineering and Technology, 2021, 11(2): 82-87.
- [2] BP 石油公司. 2020 年世界能源统计报告[R]. 2020.
- [3] 自然资源部. 中国矿产自然报告(2019)[R]. 2020.
- [4] 李好管. 煤直接液化技术进展及前景分析[J]. 煤化工, 2002, 30(3): 8-12.
LI Haoguan. Technology progress and prospect analysis of direct coal liquefaction process [J]. Coal Chemical Industry, 2002, 30(3): 8-12.
- [5] 舒歌平. 煤炭直接液化技术[J]. 中国煤炭, 1997, 23(10): 21-23, 59.
SHU Geping. Direct coal liquefaction technology [J]. China Coal, 1997, 23(10): 21-23, 59.
- [6] 任润厚, 四季春. 煤炭液化技术及其发展现状[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(12): 67-69.
REN Runhou, SI Jichun. Coal liquefaction and development status [J]. Coal Science and Technology, 2005, 33(12): 67-69.
- [7] RINALDI R, SCHÜTH F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass [J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(6): 610-626.
- [8] 谢崇禹. 煤液化用煤种的选择研究[J]. 当代化工, 2007, 36(2): 65-66.
XIE Chongyu. The select of coal for hydrogenation fluidital coal [J]. Contemporary Chemical Industry, 2007, 36(2): 65-66.
- [9] MOCHIDA I, TAKAYAMA A, SAKATA R, et al. Hydrogen-transferring liquefaction of an Australian brown coal with polyhydrogenated condensed aromatics: Roles of donor in the liquefaction [J]. Energy & Fuels, 1990, 4(1): 81-84.
- [10] 薛贤贞, 高仲峰. 煤直接液化的技术及经济性评述[J]. 上海化工, 2001(15): 32-35.
XUE Xianzhen, GAO Zhongfeng. Commentary on technology and economics of direct coal liquefaction process [J]. Shanghai Chemical Industry, 2001(15): 32-35.

- [11] 史士东. 煤加氢液化工程学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:44-56.
- [12] MOCHIDA I, SAKANISHI K. Catalysis in coal liquefaction[J]. *Advances in Catalysis*, 1994, 40(1): 39-85.
- [13] GAINES A F. Fundamentals of coal pyrolysis and liquefaction[J]. *Clean Utilization of Coal*, 1992(2): 15-31.
- [14] 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.
- [15] 吴春来. 煤炭直接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 14-18.
- [16] 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.
NIU Ben. Role of solvents and hydrogen transfer mechanism in direct coal liquefaction[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [17] 张玉卓. 中国神华煤直接液化技术新进展[J]. *中国科技产业*, 2006(2): 32-35.
ZHANG Yuzhuo. New progress of China Shenhua coal direct liquefaction technology[J]. *China Energy Science & Technology*, 2006(2): 32-35.
- [18] 李克健, 吴秀章, 舒歌平. 煤直接液化技术在中国的发展[J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(2): 39-43.
LI Kejian, WU Xiuzhang, SHU Geping. Development of direct coal liquefaction technologies in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2014, 20(2): 39-43.
- [19] 舒歌平. 神华煤直接液化工艺开发历程及其意义[J]. *神华科技*, 2009, 7(1): 78-82.
SHU Geping. Development history and its significance of Shenhua coal direct liquefaction[J]. *Shen Hua Science and Technology*, 2009, 7(1): 78-82.
- [20] 滕磊. 煤直接液化溶剂研究进展[J]. *山东化工*, 2012(6): 41-42.
TENG Lei. Progress of coal direct liquefaction solvent research[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2012(6): 41-42.
- [21] GUIN J, TARRER A, TAYLOR L, et al. Mechanisms of coal particle dissolution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*, 1976, 15(4): 490-494.
- [22] 王永恒, 翁惠新. 柴油烃类组成对氢气在柴油中平衡溶解度的关联计算[J]. *石油化工*, 2015, 44(11): 1344-1350.
WANG Yongheng, WENG Huixin. Correlation of hydrogen equilibrium solubility in direct oil with hydrocarbon composition of diesel oil[J]. *Petrochemical Technology*, 2015, 44(11): 1344-1350.
- [23] 罗化峰. 氢气在煤液化油中的溶解规律及其在煤高温快速液化中作用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
LUO Huafeng. The regular pattern of hydrogen dissolved in coal liquid and role of hydrogen for quick coal liquefaction at high temperature[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2011.
- [24] 朱天星, 凌开成, 申峻, 等. 氢气在煤液化油中溶解度的测定[J]. *煤炭转化*, 2006, 29(3): 32-36.
ZHU Tianxing, LING Kaicheng, SHEN Jun, et al. Solubilities of hydrogen in coal liquefied oil[J]. *Coal Conversion*, 2006, 29(3): 32-36.
- [25] MCPHERSON W P, FOSTER N R, HASTINGS D W, et al. Initial solvation of coal with tetralin under liquefaction conditions[J]. *Fuel*, 1985, 64(4): 454-456.
- [26] KABE T, NITOH O, MARUMOTO M, et al. Liquefaction mechanism of Wandoan coal using tritium and ^{14}C tracer methods: 1. Liquefaction in ^3H and ^{14}C labelled solvent[J]. *Fuel*, 1987, 66(10): 1321-1325.
- [27] KABE T, NITOH O, FUNATSU E, et al. Liquefaction mechanism of Wandoan coal using tritium and ^{14}C tracer methods: 2. Liquefaction using ^3H labelled gaseous hydrogen[J]. *Fuel*, 1987, 66(10): 1326-1329.
- [28] KAWAI T, ESUMI K, MEGURO K, et al. Short contact time liquefaction of coal using hydrogen donor solvent[J]. *Fuel*, 1984, 63(11): 1615-1618.
- [29] MALHOTRA R, MCMILLEN D F. A mechanistic numerical model for coal liquefaction involving hydrogenolysis of strong bonds. Rationalization of interactive effects of solvent aromaticity and hydrogen pressure[J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(2): 184-193.
- [30] 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.
- [31] KAMIYA Y, SATO H, YAO T. Effect of phenolic compounds on liquefaction of coal in the presence of hydrogen-donor solvent[J]. *Fuel*, 1978, 57(11): 681-685.
- [32] LEVENT A, OKTAY E, HAROLD H Schobert. Reaction of dinaphthyl and diphenyl ethers at liquefaction conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 1996, 47(2): 153-176.
- [33] KING H H, STOCK L M. Aspects of the chemistry of donor solvent coal dissolution. The role of phenol in the reaction[J]. *Fuel*, 1982, 61(11): 1172-1174.
- [34] CHIBA K, TAGAYA H, SAITO N. Liquefaction of Yallourn coal by binary system solvent[J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(4): 338-343.
- [35] CHIBA K, TAGAYA H, SATO S, et al. Coal liquefaction using indene-tetralin and indene-decalin mixtures as solvent[J]. *Fuel*, 1985, 64(1): 68-70.
- [36] DERBYSHIRE F J, VARGHESE P, WHITEHURST D D. Synergistic effects between light and heavy solvent components during coal liquefaction[J]. *Fuel*, 1982, 61(9): 859-864.
- [37] SAKATA R, TAKAYAMA A, SAKANISHI K, et al. Roles of nondonor solvent in the hydrogen-transferring liquefaction of Australian brown coal[J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(5): 585-588.
- [38] TAGAYA H, KATSUMA K, SHIBAZAKI Y, et al. Coal liquefaction using an indene-nondonor mixture as solvent[J]. *Fuel*, 1988, 67(6): 786-791.
- [39] NIU B, JIN L, LI Y, et al. Interaction between hydrogen-donor and nondonor solvents in direct liquefaction of Bulianta coal[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 10260-10267.
- [40] FINE B W, 李平定. 煤液化过程中供体溶剂的相互作用[J]. *煤炭转化*, 1990, 13(3): 36-40.
FINE B W, LI Pingding. Interaction of donor solvents in coal liquefaction[J]. *Coal Conversion*, 1990, 13(3): 36-40.
- [41] LIU Z, SHI S, LI Y. Coal liquefaction technologies-Development in

- China and challenges in chemical reaction engineering [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 12-17.
- [42] 吴秀章, 舒歌平. 煤直接液化装置开车过程中循环溶剂性质变化规律及其影响[J]. 煤炭学报, 2009, 34(11): 89-92.
- WU Xiuzhang, SHU Geping. Properties and effects of process solvent of direct coal liquefaction in PDU test runs [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(11): 89-92.
- [43] 王薇, 舒歌平, 章序文, 等. 煤直接液化过程中供氢溶剂的组成分析[J]. 煤炭转化, 2018, 41(4): 48-55.
- WANG Wei, SHU Geping, ZHANG Xuwen, et al. Composition of hydrogen donor solvent in the coal direct liquefaction process [J]. Coal Conversion, 2018, 41(4): 48-55.
- [44] 高山松, 李群花, 舒歌平, 等. 煤直接液化循环溶剂中饱和烃的分子组成及分布特点[J]. 煤炭转化, 2020, 43(2): 17-25.
- GAO Shansong, LI Qunhua, SHU Geping, et al. Molecular composition and distribution characteristics of saturated hydrocarbons in direct coal liquefaction circulating solvent [J]. Coal Conversion, 2020, 43(2): 17-25.
- [45] 李群花, 高山松, 舒歌平. 煤直接液化循环溶剂中芳烃的分子组成及分布特点[J]. 煤炭转化, 2021, 44(1): 18-25.
- LI Qunhua, GAO Shansong, SHU Geping. Molecular composition and distribution characteristics of aromatic hydrocarbons in coal direct liquefaction circulating solvent [J]. Coal Conversion, 2021, 44(1): 18-25.
- [46] 蔺华林, 张德祥, 彭俊, 等. 神华煤直接液化循环油的分析表征[J]. 燃料化学学报, 2007, 35: 104-108.
- LIN Hualin, ZHANG Dexiang, PENG Jun, et al. Analytical characterization of Shenhua coal direct liquefaction cycle oil [J]. Journal of Fuel Chemistry, 2007, 35: 104-108.
- [47] 李群花, 高山松, 叶萌, 等. 固相萃取-全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析表征煤直接液化循环溶剂中的氢化芳烃[J]. 分析实验室, 2019(8): 975-981.
- LI Qunhua, GAO Shansong, YE Meng, et al. Analytical characterization of hydrogenated aromatics in coal direct liquefaction cycle solvents by solid-phase extraction with full two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytical Laboratory, 2019(8): 975-981.
- [48] 白雪梅, 李克健, 章序文, 等. 掺兑蒽油加氢制备煤直接液化循环溶剂[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(2): 369-374.
- BAI Xuemei, LI Kejian, ZHANG Xuwen, et al. Hydrotreatment of recycle solvent blending with anthracene oil for direct coal liquefaction [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2016, 32(2): 369-374.
- [49] 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.
- ZHANG Xiaojing, WU Yan, DU Shufeng. Average structure of coal direct liquefaction solvent oil [J]. Clean Coal Technology, 2009, 15(1): 35-38.
- [50] MOCHIDA I, SAKANISHI K. Catalysis in coal liquefaction [J]. Advances in Catalysis, 1994, 40(1): 39-85.
- [51] 舒歌平. 煤炭液化技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 50-55.
- [52] LIU M, YANG J, YANG Y, et al. The radical and bond cleavage behaviors of 14 coals during pyrolysis with 9, 10-dihydrophenanthrene [J]. Fuel, 2016, 182: 480-486.
- [53] LI Wenying, WANG Wei, MU Hai, et al. Analysis of light weight fractions of coal-based crude oil by gas chromatography combined with mass spectroscopy and flame ionization detection [J]. Fuel, 2019, 241: 392-401.
- [54] 李文英, 慕海, 王伟, 等. 煤基粗油轻质组分定性定量分析现状与展望[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 217-228.
- LI Wenying, MU Hai, WANG Wei, et al. Status quo and outlook of qualitative and quantitative analysis of light weight fractions of coal-based crude oil [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 217-228.
- [55] 张晓静. 煤炭直接液化溶剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 26-29.
- ZHANG Xiaojing. Study on solvents for direct coal liquefaction [J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(4): 26-29.
- [56] MILLER R L, SILVER H F. Solvent effects on the hydro-liquefaction of Wyodak coal [J]. Energy Sources, 1980, 5(3): 211-222.
- [57] BROWN J K. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy I-The measurement and interpretation of the spectra [J]. Fuel, 1960: 39.
- [58] 张晓静, 吴艳, 陈颖, 等. 用 $n-d-M$ 法计算煤直接液化溶剂油芳碳率的方法探讨[J]. 煤炭学报, 2009, 34(8): 1129-1132.
- ZHANG Xiaojing, WU Yan, CHEN Yin, et al. Discussion of $n-d-M$ method for calculating aromatic carbon ratio of direct coal liquefaction solvent oil [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(8): 1129-1132.
- [59] SUTRISNA I P, ISHIHARA A, QIAN Weihua, et al. Elucidation of hydrogen transfer behavior of coal with tritiated gaseous hydrogen in the absence and the presence of a catalyst using a fixed-bed reactor [J]. Fuel, 2003, 82(9): 1103-1112.
- [60] PAN H, 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.
- [61] 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.
- [62] SONG C, HANAOKA K, NOMURA M. Short contact-time pyrolytic liquefaction of Wandoan subbituminous coal and catalytic upgrading of the SCT-SRC [J]. Fuel, 1989, 68(3): 287-292.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] NIU B, JIN L, LI Y, et al. Mechanism of hydrogen transfer and role of solvent during heating-up stage of direct coal liquefaction [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 160: 130-135.

- [66] OHE S, ITOH H, MAKABE M, et al. Reaction mechanism of coal hydrogenation: 1. two-ring solvent system[J]. Fuel, 1985, 64(7): 902–905.
- [67] OUCHI K, OHE S, MAKABE M, et al. Reaction mechanism of coal hydrogenation. 3. effect of coal type [J]. Fuel, 1985, 64(10): 1391–1393.
- [68] OHE S, ITOH H, MAKABE M, et al. Reaction mechanism of coal hydrogenation: 2. three rings solvent system [J]. Fuel, 1985, 64(8): 1108–1111.
- [69] MAKABE M, OHE S, ITOH H, et al. Reaction mechanism of coal hydrogenation 4. effect of catalyst type [J]. Fuel, 1986, 65(2): 296–298.
- [70] DERBYSHIRE F J, DUAYNE W D. Study of coal conversion in polycondensed aromatic compounds [J]. Fuel, 1981, 60(8): 655–662.
- [71] KUHLMANN E J, JUNG D Y, GUPTILL R P, et al. Coal liquefaction using a hydrogenated creosote oil solvent; H-atom transfer from hydrogen donor components in the solvent [J]. Fuel, 1985, 64(11): 1552–1557.
- [72] 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.
- [73] HOU Peidong, ZHOU Yuwei, GUO Wenping, et al. Rational design of hydrogen-donor solvents for direct coal liquefaction [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 4715–4723.
- [74] 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): 64–76.
- [75] 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, 2020, 374: 185–191.
- [76] 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.
- [77] 王建立, 康开通, 高山松, 等. 煤直接液化循环溶剂供氢性影响因素研究 [J]. 中国煤炭, 2020, 46(5): 68–73.
- WANG Jianli, KANG Kaitong, GAO Shansong, et al. Study on influencing factors of hydrogen supply of circulating solvent in direct coal liquefaction [J]. China Coal, 2020, 46(5): 68–73.
- [78] 张传江, 白雪梅, 韩来喜, 等. 煤直接液化循环溶剂加氢稳定试验研究 [J]. 煤化工, 2017, 45(2): 37, 42–45.
- ZHANG Chuanjiang, BAI Xuemei, HAN Laixi, et al. Study on the hydro-treatment of recycle solvent for direct coal liquefaction [J]. Coal Chemical Industry, 2017, 45(2): 37, 42–45.
- [79] 高山松, 张德祥, 李克健, 等. 神华煤直接液化循环溶剂的催化加氢 [J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(4): 644–649.
- GAO Shansong, ZHANG Dexiang, LI Kejian, et al. Catalytic hydro-treating of recycle solvent for Shenhua coal liquefaction [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2014, 30(4): 644–649.
- [80] 晏博. 氢气在煤温和加氢液化循环溶剂中的溶解行为 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- YAN Bo. Dissolution behavior of hydrogen in the recycle solvent of mild coal direct liquefaction [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [81] YÜRÜM Y. Clean utilization of coal: Coal structure and reactivity, cleaning and environmental aspects [M]. Boston: Kluwer Academic, 1992.
- [82] 孙家忠, 崔之栋. 溶剂组成对褐煤催化液化的影响 [J]. 煤化工, 1989(2): 28–32.
- SUN Jiazhong, CUI Zhidong. Effect of solvent composition on catalytic liquefaction of lignite [J]. Coal Chemical Industry, 1989(2): 28–32.
- [83] 马博文. 溶剂供氢性对艾丁低阶煤直接液化低级酚生成的影响研究 [J]. 煤质技术, 2020, 35(4): 48–51.
- MA Bowen. Study on the effect of solvent hydrogen supply on the lower phenol formation from the Aiding low rank coal direct liquefaction [J]. Coal Quality Technology, 2020, 35(4): 48–51.