

文章编号: 0253-2409(2015)05-0560-07

小龙潭褐煤加氢液化及其重质产物结构表征

王知彩, 水恒福, 潘春秀, 任世彪, 康士刚, 雷智平

(安徽工业大学 化学与化工学院 安徽省煤洁净转化与利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 研究了小龙潭(XLT)褐煤直接加氢液化性能, 并利用元素分析、红外光谱和荧光光谱法对液化重质产物沥青烯(AS)和前沥青烯(PA)结构进行了分析表征。结果表明, XLT褐煤液化活性高, FeS催化415℃时液化转化率最高达到89.6%, 其液化过程主要是煤大分子结构热解并脱氧。所得AS和PA的芳环结构单元类似于原煤, 氧主要以羟基和芳香酮羰基形式存在。PA具有“列岛”(archipelago)式大分子结构特征, 芳香结构含量明显大于AS。THF溶液中, PA缔合作用显著强于AS, 尤其在稀溶液中PA存在一定的分子内缔合。较高温度下所得PA和AS中芳香结构含量高, 缔合作用强。

关键词: 小龙潭褐煤; 加氢液化; 结构表征; 重质产物; 缔合作用

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A

Hydro-liquefaction of Xiaolongtan lignite and structural characterization of its heavy products

WANG Zhi-cai, SHUI Heng-fu, PAN Chun-xiu, REN Shi-biao, KANG Shi-gang, LEI Zhi-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Anhui University of Technology, Anhui Key Laboratory of Clean Coal Conversion & Utilization, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The hydro-liquefaction properties of Xiaolongtan (XLT) lignite were investigated, and structures of the heavy products, including asphaltene (AS) and preasphaltene (PA) were characterized by elemental analysis, FT-IR and fluorescence spectroscopy. The results indicate that XLT lignite shows high liquefaction reactivity, and its conversion catalyzed by FeS at 415 °C is 89.6%. During hydro-liquefaction, the macromolecule of coal are pyrolyzed and deoxygenized. The aromatic structure units in AS and PA are similar to those in the coal. Hydroxyl and carbonyl in the form of aromatic ketone are main oxygen containing groups in AS and PA. The relative content of aromatic structure of PA, dominant in the archipelago molecular architecture, is obviously higher than that of AS. In THF solvent, PA shows significantly stronger aggregation than AS, especially an intra-molecular aggregation observed in a dilute solution. The AS and PA produced at high liquefaction temperature contain more aromatic structure, and show stronger aggregation.

Key words: Xiaolongtan lignite; hydro-liquefaction; structure characterization; heavy product; aggregation

中国具有丰富的褐煤资源, 主要分布于内蒙古和云南等地, 其保有储量约占煤炭总储量的13%^[1]。由于褐煤含水量高、易自燃, 不适宜长期储存和远距离运输, 褐煤利用以坑口燃烧发电为主, 能源利用效率低、环境污染大。然而, 褐煤化学活性高, 反应性强, 适合于直接加氢液化^[2]。因此, 开展褐煤直接液化研究对于高效、清洁利用褐煤具有非常重要的意义。

高温、高压条件下, 煤直接加氢液化产物极其复杂。除液化油以外, 还存在大量沥青烯(AS)和前沥青烯(PA)等重质产物及液化残渣。AS和PA的相对分子质量大、分子间缔合作用强、溶解性差, 可能是导致油煤浆黏度增大、设备结焦和减压塔重质油

残留的主要原因之一。早期研究表明, 煤液化AS的数均相对分子质量为400~500, 主要由缩合芳环结构单元组成, 氧主要以羟基形式存在^[3]。一般AS和PA结构单元的缩合芳环数分别为2~3和3~4, 分子中平均结构单元数分别为1~3和3~5^[4,5]。近年来, 谷小会等研究了神华煤液化残渣中AS和重油组分, 通过VPO法测得AS的平均相对分子质量(1387)显著高于重油(339), 并且AS分子中含有一定的羟基和醚键, 其结构单元的芳环缩合数和甲基侧链数明显大于重油^[6,7]。由此, AS和PA分子间广泛存在氢键、电荷转移以及 $\pi-\pi$ 作用等非共价键作用, 这些非共价键作用容易引起重质产物分子间缔合和聚集, 从而增大体系黏度、降低其

收稿日期: 2014-10-31; 修回日期: 2014-12-24。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2011CB201300-G); 国家自然科学基金(51174254, U1261208, U1361125, 21176001, 21306001, 21476004); 中国矿业大学教育部重点实验室开发基金(CPEUKF1404); 安徽工业大学煤洁净转化及其催化技术创新团队项目。

联系作者: 王知彩, 博士, 教授。Tel: 0555-2361152, E-mail: zhicaiw@ahut.edu.cn。

溶解性,最终产生沉淀和结焦^[8-13]。同时,类似于原油中的沥青质,重质产物通过非共价键缔合作用在液化油煤浆中形成类似的胶体结构,从而影响其减压蒸馏分离性能^[14]。近年来,作者分别研究了神华煤液化 AS 和 PA 结构及其缔合作用,结果发现,神府煤液化 AS 和 PA 在有机溶剂中具有较强的缔合能力,较低浓度时 PA 缔合显示逐步缔合特征^[15-18]。目前,有关小龙潭褐煤直接液化重质产物结构研究报道还极少,为此实验考察了小龙潭褐煤

直接液化性能,重点对其加氢液化重质产物结构及其缔合作用进行了表征。

1 实验部分

1.1 煤样及试剂

实验煤样为云南小龙潭褐煤(XLT),经研磨、筛分至 200 目,80 °C 真空干燥 24 h 后备用。元素分析及工业分析见表 1。直接加氢液化及产物分离所用试剂为化学纯,光谱表征所用试剂为分析纯,所有试剂都未经进一步提纯。

表 1 小龙潭褐煤的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal sample

Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Proximate analysis $w/\%$		
C	H	N	S	O*	A_{d}	V_{daf}	M_{ad}
66.45	5.52	1.88	3.21	22.94	13.74	46.91	14.60

*: by difference

1.2 加氢液化

加氢液化实验采用自制 35 mL 立管式高压反应器,其步骤如下:称取 2 g 左右的煤样与 5% 催化剂(FeS 或 FeS+S)混合,再加入 4.00 mL 四氢萘(THN)溶剂。将反应管以氢气置换 3 次后,通入氢气至 5 MPa。然后将反应管迅速置于一定温度的盐浴中,在设定温度下反应一定时间后取出,以冷水迅速冷却。待反应管冷却至室温后,卸压,并以四氢呋喃(THF)洗涤、转移管内的固液混合物。

将上述液化产物首先以 THF 溶剂抽提,得到 THF 抽余物(液化残渣,R)和 THF 抽提物。然后,在 THF 可溶物中加入一定量正己烷溶剂,加热回流 2 h 沉淀,并过滤分离出液化油(O)和溶剂。所得沉淀(AS 和 PA)经正己烷洗涤后,以甲苯溶剂抽提,分别得到甲苯抽提物(AS)和甲苯抽余物(PA)。

煤加氢液化转化率和产物收率分别按下式计算,其中,油气收率中包含少量加氢液化生成水。

转化率 =

$$\frac{\text{干燥基原煤质量} + \text{催化剂质量} - \text{残渣质量}}{\text{干燥无灰基原煤质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{前沥青烯收率} = \frac{\text{THF 可溶物甲苯不溶物质量}}{\text{干燥无灰基原煤质量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{沥青烯收率} = \frac{\text{甲苯可溶物正己烷不溶物质量}}{\text{干燥无灰基原煤质量}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{油气收率} = \text{液化转化率} - \text{前沥青烯收率} - \text{沥青烯收率} \quad (4)$$

1.3 液化产物表征

元素分析采用 Elementar Vario EL III 元素分析仪(德国 Elemental 公司)测定,CHNS 操作模式,O%用差量法得到。红外光谱利用 Nicolet 6700 红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司),在室温下通过 KBr 压片法测定。

AS 和 PA 溶液以分析纯 THF 溶剂配制。荧光光谱采用 F-4600 型荧光光度计(日本 Hitachi 公司)测定。使用 150 W 氙弧灯为激发光源,PMT 电压 700 V,扫描速率为 1 200 nm/min。

2 结果与讨论

2.1 小龙潭褐煤液化性能

表 2 为不同温度下 XLT 褐煤液化结果。由表 2 可知,在 370 ~ 415 °C,XLT 煤转化率随温度升高迅速增大,415 °C 时转化率达到 89.6%,但是进一步提高液化温度,转化率增加缓慢。同时,随温度升高,PA 收率在 400 °C 时达到最大,进一步提高温度 PA 收率逐渐降低;370 ~ 415 °C 时 AS 收率变化不大,但是 430 °C 时 AS 收率明显提高;G+O 收率类似于液化转化率,在 415 °C 时达到最大。由于小龙潭褐煤的最大热解失重温度在 410 °C 附近^[19],以 FeS 催化时小龙潭褐煤的加氢液化主要取决于煤大分子结构热解。其中,370 °C 条件下主要是煤的热萃取及部分弱共价键热解,液化转化率和 G+O 收率低;400 °C 时随着芳环间亚甲基桥键和醚键等共价键热解,煤大分子结构解离,并加氢稳定,从而导致液化转化率和 PA 收率显著提高;415 °C 时大量共价键断裂,促进了煤和 PA 加氢转化,不仅进一步提高液化

转化率,而且降低了液化产物中大分子 PA 收率,显著提高了小分子液化油收率。然而,430 °C 时虽然液化转化率较 415 °C 略有提高,但是 PA 和 AS 重质产物收率明显增大,尤其是 AS 收率增加尤为明显,

并导致 G+O 收率降低。即 430 °C 时小龙潭褐煤液化过程中存在明显的逆向缩合反应。因此,小龙潭褐煤液化活性高,液化以 FeS 催化时最佳液化温度在 415 °C 附近。

表 2 小龙潭褐煤直接加氢液化
Table 2 Results of hydro-liquefaction of Xiaolongtan lignite

Temperature <i>t</i> /°C	Time <i>t</i> /min	Catalyst	Atmosphere	Conversion <i>x</i> /%	Yield <i>w</i> /%		
					PA	AS	G+O
370	30	FeS	H ₂	49.8	13.6	6.4	29.8
400	30	FeS	H ₂	69.2	20.1	9.7	39.4
415	30	FeS	H ₂	89.6	18.1	8.5	63.0
430	30	FeS	H ₂	91.5	16.8	12.9	61.8
400	30	FeS+S	H ₂	75.5	20.1	9.8	45.6
415	30	FeS+S	H ₂	89.5	17.2	4.9	67.4
400	30	FeS	N ₂	68.2	13.6	5.8	48.8
415	30	FeS	N ₂	76.9	13.8	9.0	54.1
400	45	FeS	H ₂	82.8	19.8	10.8	52.2
400	60	FeS	H ₂	89.1	17.7	9.9	61.5

同时,由表 2 还可知,添加 S (FeS/S 物质的量比 1) 可以明显提高 400 °C 液化转化率,且转化率的提高主要是 O+G 收率增加所致,并未改变 AS 和 PA 重质产物收率。然而,415 °C 液化时添加 S 主要促进了 PA 和 AS 向 G+O 的转化,并未影响液化转化率。由此表明,添加 S 可以提高 FeS 的催化加氢活性,促进 G+O 等轻质产物的产生。在神华煤加氢液化研究中已经发现,FeS 中添加 S 主要促进 THN 溶剂等供氢体的氢转移能力,从而提高液化产物中的 G+O 收率^[15]。进一步比较不同气氛下小龙潭褐煤的液化性能可以发现,400 °C 时 N₂ 和 H₂ 两种气氛中液化转化率变化不明显,但是前者 AS 和 PA 收率明显低于后者,从而导致 N₂ 气氛中 G+O 收率显著高于 H₂ 气氛;415 °C 时 N₂ 气氛中液化转化率、PA 和 G+O 收率都显著低于 H₂。据此推测,400 °C 条件下小龙潭褐煤热解速率相对较低,热解自由基能够及时从供氢溶剂 THN 获得氢而稳定,但是 415 °C 时小龙潭褐煤热解自由基生成速率显著增大,供氢溶剂 THN 无法满足需要,从而导致 N₂ 气氛中热解自由基及 PA 间的缩合形成 THF 不溶物,PA 收率和液化转化率降低。此外,415 °C 时 THN 也开始发生脱氢反应,尤其是 N₂ 气氛中脱氢反应程度大于 H₂,从而进一步降低了体系供氢能力^[15]。此外,表 2 中不同时间液化结果显示,400 °C 条件下随液化反应时间的延长,转化率和 G+O 收率逐渐增大,PA 收率缓慢降低。由此表明,较低液化温度下

控制煤热解速率可以有效满足体系氢需求,促进煤液化,抑制逆向缩合反应和重质产物生成,提高 G+O 收率。

2.2 小龙潭褐煤液化重质产物结构表征

2.2.1 元素组成分析

表 3 和表 4 为不同条件下 XLT 褐煤液化 AS 和 PA 元素分析。由表 3 和表 4 可知,随液化温度升高,AS 和 PA 的碳、氮含量增大,氢、氧、硫含量降低,从而 O/C 物质的量比和 H/C 物质的量比逐渐减小。其中,400 °C 以下 AS 元素组成随温度变化尤为明显。FeS 中添加 S 提高了 AS 的 H/C 物质的量比和 O/C 物质的量比,但是降低了 PA 的 H/C 物质的量比和 O/C 物质的量比;N₂ 气氛中 AS 的 O/C 物质的量比与 H₂ 相同,H/C 物质的量比略高于 H₂,但是 PA 的 O/C 物质的量比和 H/C 物质的量比都明显低于 H₂;随液化时间延长,AS 和 PA 的碳含量增大,O/C 物质的量比减小,但是 AS 的 H/C 物质的量比略有增加,PA 的 H/C 物质的量比呈明显降低趋势。结合 XLT 原煤的元素组成可以发现,液化重质产物 AS 和 PA 中氧含量显著低于原煤,碳含量明显高于原煤;AS 的氢含量高于原煤,但是 PA 的氢含量接近于原煤;所有重质产物中氮含量都高于原煤,硫含量低于原煤;AS 的 H/C 物质的量比与原煤(H/C 物质的量比 1.00) 较接近,O/C 物质的量比显著低于原煤(O/C 物质的量比 0.26);相对于 AS,PA 的 O/C 物质的量比略高于对应的 AS,H/C

物质的量比却明显低于AS。由此表明,XLT褐煤液化主要是煤大分子结构热解并脱氧,FeS及FeS+S主要催化THN等供氢体向热解自由基的氢转移作用,促进热解自由基加氢稳定和羟基等含氧官能团的加氢脱氧,由H₂的直接加氢作用不明显。提高液化温度、延长液化时间主要促进脂肪结构裂解和脱氧。XLT煤液化重质产物AS和PA的H/C物质

的量比高,尤其是AS的H/C物质的量比类似于原煤,据此推测芳环结构单元类似于原煤,PA分子中侧链和桥键脂肪结构含量低于AS和/或芳环结构单元缩合程度高于AS。此外,XLT褐煤加氢液化过程中,硫较容易脱除,推测以脂肪硫为主;氮主要以含氮芳香杂环形式存在,相对较稳定,从而在芳香度高的重质产物氮的含量较高。

表3 小龙潭褐煤液化产物沥青烯的元素分析

Table 3 Element analysis of AS from the liquefaction of XLT coal

Sample	Ultimate analysis w / %					Mol ratio	
	N	C	S	H	O*	O/C	H/C
AS-370-H-30	2.48	76.20	2.05	6.88	12.39	0.12	1.08
AS-400-H-30	2.74	78.47	1.78	6.34	10.67	0.10	0.97
AS-415-H-30	3.38	79.09	1.50	6.28	9.75	0.09	0.95
AS-430-H-30	3.16	79.40	1.31	6.23	9.90	0.09	0.94
AS-400(S)-H-30	2.96	77.27	1.92	6.45	11.4	0.11	1.00
AS-400-N-30	2.23	78.55	1.62	7.47	10.13	0.10	1.14
AS-415-N-30	3.60	78.51	1.47	6.61	9.81	0.09	1.01
AS-400-H-45	3.18	80.06	1.34	6.89	8.53	0.08	1.03
AS-415-H-60	3.59	80.46	1.32	6.87	7.77	0.07	1.02

* : by difference

表4 小龙潭褐煤液化产物前沥青烯的元素分析

Table 3 Element analysis of PA from the liquefaction of XLT coal

Sample	Ultimate analysis w / %					Mol ratio	
	N	C	S	H	O*	O/C	H/C
PA-370-H-30	2.93	74.51	2.06	5.71	14.79	0.15	0.92
PA-400-H-30	3.57	76.31	1.57	5.65	12.90	0.13	0.89
PA-415-H-30	3.67	77.69	1.40	5.54	11.70	0.11	0.86
PA-430-H-30	3.20	79.26	1.45	5.35	10.74	0.10	0.81
PA-400(S)-H-30	2.86	77.74	2.07	5.61	11.72	0.11	0.87
PA-400-N-30	3.59	76.66	1.91	5.52	12.32	0.12	0.86
PA-415-N-30	3.66	78.78	1.61	5.51	10.44	0.10	0.84
PA-400-H-45	3.88	78.94	1.33	5.72	10.13	0.10	0.87
PA-415-H-60	3.95	79.40	1.36	5.66	9.63	0.09	0.85

* : by difference

2.2.2 红外光谱表征

图1为不同条件下XLT煤液化重质产物AS和PA红外光谱图。由图1可知,所有AS和PA红外光谱特征区主要包括3400 cm⁻¹附近羟基伸缩振动峰、3050 cm⁻¹附近芳香C-H伸缩振动峰、2965~2840 cm⁻¹脂肪C-H伸缩振动峰、1660 cm⁻¹附近芳香酮羰基伸缩振动峰、1605~1620 cm⁻¹芳环骨架振动峰等,1500 cm⁻¹以下光谱非常相似。此外,部分产物在2350 cm⁻¹附近的吸收峰应属于CO₂伸缩振动峰。通过对比可以发现,不同条件下液化所得AS和PA的红外特征基本一致,其差异主要体现在

羟基、羰基和脂肪C-H特征峰相对强度略有不同。总体而言,AS的脂肪C-H特征峰强于PA,羟基和羰基峰强度相当,AS和PA中芳香C-H伸缩振动峰不明显。液化条件对AS中脂肪C-H特征峰强度影响较PA大,如:液化时间45 min和400℃ N₂气氛中所得AS的脂肪C-H特征峰强度明显大于其他AS。由此表明,重质产物的红外光谱表征结果与O/C物质的量比和H/C物质的量比基本一致,烷基侧链等脂肪结构含量是AS和PA的主要结构差异之一,AS和PA中的氧主要以羟基和芳香酮羰基形式存在。

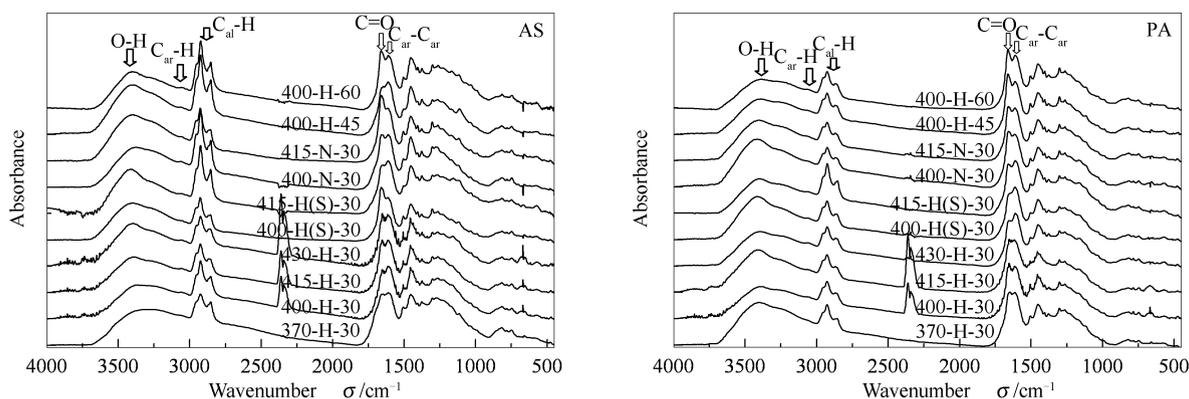
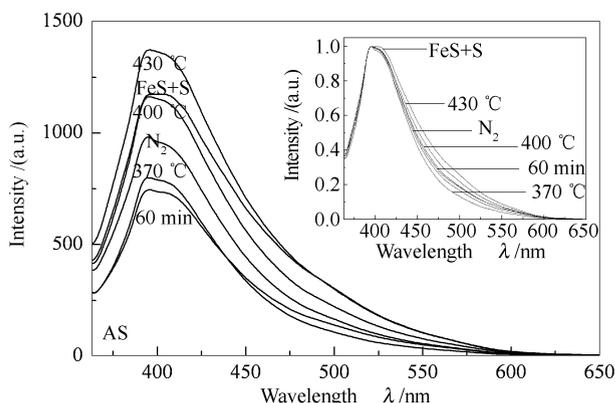


图1 小龙潭褐煤液化重质产物 AS 和 PA 的红外光谱谱图

Figure 1 FT-IR spectra of AS and PA from the liquefaction of XLT coal

2.2.3 荧光光谱表征

分子荧光光谱是含芳环发色体的有机大分子重要表征方法,不仅可以分析发色体结构组成,而且可以研究发色体间的缩合作用。



为了降低发色体间缩合作用对荧光光谱的影响,考察不同条件下液化 AS 和 PA 中荧光体分布。图2 分别比较了 0.5 mg/L 不同温度液化 AS 和 PA 的 THF 溶液荧光光谱谱图。

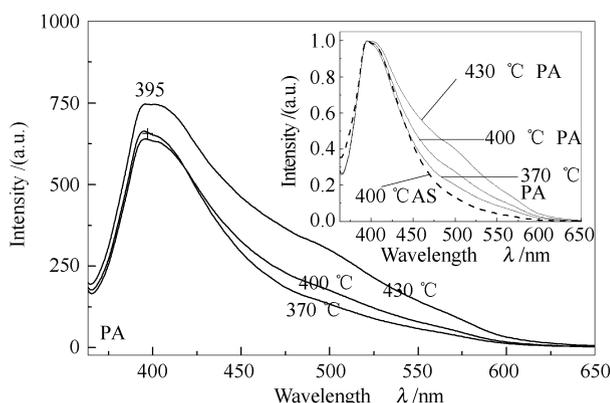


图2 小龙潭褐煤不同条件下液化重质产物 AS 和 PA 荧光光谱谱图

Figure 2 Fluorescence spectra of AS and PA from the liquefaction of XLT coal under different conditions (1 mg/L THF solution, EX=350 nm)

由图2AS 荧光光谱显示,不同液化条件下所得 AS 荧光强度不同,液化温度越高荧光强度越强,FeS 中添加 S 基本不影响所得 AS 的荧光强度, N_2 气氛和 60 min 液化所得 AS 荧光强度分别较 H_2 和 30 min 所得 AS 低。进一步,由内插归一化光谱可知,不同液化条件下所得 AS 荧光光谱差异不大,主要在 365 ~ 600 nm 呈现较宽的荧光带,最大荧光强度位于 395 nm。由于 AS 和 PA 中荧光体主要为缩合芳环结构,根据荧光峰位置推测 AS 中主要荧光体的缩合环数小于等于 3^[16-18]。随液化温度升高,谱带长波侧荧光强度增大;FeS 中添加 S 所得 AS 的长波侧荧光强度最大;其次,由 PA 的荧光光谱和归一化光谱可以发现,尽管 370 °C 和 400 °C 液化所得 PA 的荧光强度非常接近,明显低于 430 °C 液化 PA,但是不同液化温度下所得 PA 荧光光谱形状相

似。类似于 AS,随液化温度升高,长波侧荧光强度明显增强。此外,相同浓度 400 °C 液化 PA 荧光强度明显低于 AS,但是光谱形状仅体现在长波侧拖尾峰强度略有不同,PA 明显强于 AS。由此表明,不同液化条件下所得 AS 和 PA 中荧光体基本一致,但是随液化温度升高,AS 和 PA 中荧光体含量增大;FeS 中添加硫基本不影响 AS 中荧光体相对含量; H_2 和 30 min 所得 AS 中总荧光体含量降低。

据报道^[20,21],荧光体间激基缩合可以产生荧光长波侧的拖尾峰,并且激基缩合引起的能量转移也导致荧光峰红移和荧光量子效率降低。同时,由于 AS 和 PA 都是非均质混合物,少量大尺寸多环缩合芳核也可能发射长波荧光。为了探究 AS 和 PA 中荧光光谱中长波拖尾峰产生原因,图3 对比考察了不同浓度 AS 和 PA 的荧光光谱。由图3 可知,随溶

液浓度增大, AS 和 PA 荧光光谱拖尾峰逐渐增强, 并伴随不同程度地荧光峰红移。其中, PA 荧光峰红移和长波范围荧光强度非常显著。由此表明, 尽管稀溶液中, AS 和 PA 的荧光光谱非常相似, 芳环荧光体及分布一致, 但是随浓度升高 PA 和 AS 呈现不同程度的缔合作用, 从而导致较高浓度下 AS 和 PA 荧光光谱差异趋于明显。其中, PA 缔合作用显著强于 AS, 甚至在较低浓度条件下也显示明显的缔合作用, 其长波拖尾峰主要由缔合作用所致。据此进一步推测, PA 具有多个缩合芳核经亚甲基、醚键等桥

键结构连接的“列岛”式大分子结构特征^[22~24], 稀溶液中主要是分子内的芳环间缔合作用; AS 主要为不同程度的烷基、羟基等取代的单个缩合芳环结构, 其激基缔合以分子间缔合为主, 稀溶液中缔合作用不明显。提高液化温度 PA 中的桥键断裂生成 AS, 同时 AS 中芳环取代基也发生裂解。由于取代基的脱除, 不仅提高了 AS 和 PA 中荧光体含量, 而且降低了芳环间缔合的空间位阻, 有利于芳环荧光体间的缔合。

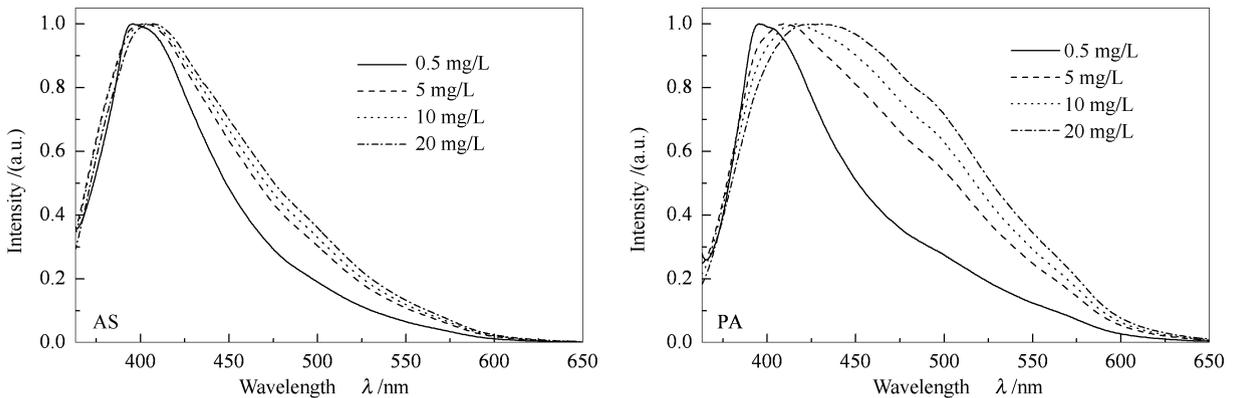


图3 不同浓度下重质产物 AS 和 PA(400 °C 液化)溶液的荧光光谱谱图

Figure 3 Fluorescence spectra of different concentration of AS and PA from the liquefaction of XLT coal at 400 °C (solvent THE EX=350 nm)

3 结论

XLT 煤液化活性高, 以 FeS 催化时 415 °C 液化转化率最高, 达到 89.6%。FeS 中添加硫可以提高催化加氢活性, 提高 G+O 收率。提高液化体系供氢能力, 能够抑制逆向缩合反应和重质产物生成。

XLT 煤液化主要是煤大分子结构热解并脱氧, FeS 及 FeS+S 主要催化 THN 等供氢体向热解自由基的氢转移作用, 由 H₂ 的直接加氢作用不明显。所得重质产物 AS 和 PA 的芳环结构单元相似, 并类似于原煤, 氧主要以羟基和芳香酮羰基形式存在, 烷基

侧链等脂肪结构含量是 AS 和 PA 的主要结构差异。

XLT 煤液化 PA 中芳香结构含量明显大于 AS, THF 溶液中 PA 和 AS 都呈现不同程度的缔合作用, 其中, PA 缔合作用显著强于 AS。

PA 具有“列岛”式大分子结构特征, 稀溶液中主要是分子内缔合; AS 主要为取代缩合芳环结构, 以分子间缔合为主, 稀溶液中缔合作用不明显。较高温度下所得 PA 和 AS 中不仅芳香结构含量高, 而且缔合作用强。

参考文献

- [1] 沈国娟, 张明旭, 王龙贵. 浅谈褐煤的利用途径[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005, (6): 25-27. (SHEN Guo-juan, ZHANG Ming-xu, WANG Long-gui. Utilization way of lignite[J]. Coal Process Compr Util, 2005, (6): 25-27.)
- [2] 朱晓苏. 中国煤炭直接液化优选煤种的研究[J]. 煤化工, 1997, 25(3): 32-39. (ZHU Xiao-su. Research on Chinese optimum coal types used in direct liquefaction[J]. Coal Chem Ind, 1997, 25(3): 32-39.)
- [3] SCHWAGER I, LEE W C, YEN T F. Separation and characterization of synthoil asphaltene by gel permeation chromatography and proton unclar magnetic resonance spectrometry[J]. Anal Chem, 1977, 49(14): 2363-2365.
- [4] KANDA N, ITOH H, YOKOYAMA S, OUCHI K. Mechanism of hydrogenation of coal-derived asphaltene[J]. Fuel, 1978, 57(11): 676-680.
- [5] OUCHI K, KATOH T, ITOH H. Reaction mechanism for the hydrogenolysis of coal-derived preasphaltene[J]. Fuel, 1981, 60(8): 689-693.
- [6] 谷小会, 周铭, 史士东. 神华煤直接液化残渣中重质油组分的分子结构[J]. 煤炭学报, 2006, 31(1): 76-80. (GU Xiao-hui, ZHOU Ming, SHI Shi-dong. The molecular structure of heavy oil fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue [J]. J China Coal Soc, 2006, 31(1): 76-80.)
- [7] 谷小会, 史士东, 周铭. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(6): 785-789.

- (GU Xiao-hui, SHI Shi-dong, ZHOU Ming. Study on the molecular structure of asphaltene fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue[J]. *J China Coal Soc*, 2006, **31**(6): 785-789.)
- [8] BOCKRATH B C, DONNE C L D, SCHWEIGHARDT F K. Coal-derived asphaltenes; Characterization by acid-base fractionation[J]. *Fuel*, 1978, **57**(1): 4-8.
- [9] STENBERG V I, BALTISBERGER R J, PATAL K M, RAMAN K, WOOLSEY N F. The role of noncovalent bonding in coal[C] // *Coal Science* (vol. 2). New York: Academic Press, 1993:125-171.
- [10] YOUNG L S, YAGGI N F, LI N C. Effect of various phenol additives on viscosity of SRC blends[J]. *Fuel*, 1984, **63**(5): 593-598.
- [11] WARGADALAM V J, NORINAGA K, IION M. Hydrodynamic properties of coal extracts in pyridine[J]. *Energ Fuels*, 2001, **15**(5): 1123-1128.
- [12] HORTAL A R, HURTADO P, MARTINEZ-HAYA B, MULLINS O C. Molecular-weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption/ionization experiments[J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(5): 2863-2869.
- [13] 水恒福, 周华. 煤的缔合结构研究. I 溶液缔合动力学[J]. *燃料化学学报*, 2004, **32**(6): 679-683.
(SHUI Heng-fu, ZHOU Hua. Study on the associative structure of coal. I Associative kinetics in solution[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2004, **32**(6): 679-683.)
- [14] 卫一龙, 曹祖宾, 赵德智. 石油胶体分散体系理论及其在工业中的应用[J]. *抚顺石油学院学报*, 2000, **20**(4): 31-35.
(WEI Yi-long, CAO Zu-bin, ZHAO De-zhi. The theory of petroleum disperse system and its application in the industry[J]. *J Fushun Petrol Inst*, 2000, **20**(4): 31-35.)
- [15] WANG Z, SHUI H, ZHANG D, GAO J. A comparison of FeS, FeS+S and solid superacid catalytic properties for coal hydro-liquefaction[J]. *Fuel*, 2007, **86**(5/6): 835-842.
- [16] 王知彩, 崔雪萍, 水恒福, 王祖山, 雷智平, 康士刚. 煤液化沥青烯的荧光光谱表征及缔合结构研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(6): 1530-1534.
(WANG Zhi-cai, CUI Xue-ping, SHUI Heng-fu, WANG Zu-shan, LEI Zhi-ping, KANG Shi-gang. Fluorescence spectroscopy characterization of asphaltene liquefied from coal and study of its association structure[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2010, **30**(6): 1530-1534.)
- [17] WANG Z, LI L, SHUI H, WANG Z, CUI X, REN S, LEI Z, KANG S. Study on the aggregation of coal liquefied preasphaltene in organic solvents by UV-vis and fluorescence spectrophotometry[J]. *Fuel*, 2011, **90**(1): 305-311.
- [18] WANG Z, WEI C, SHUI H, REN S, PAN C, WANG Z, LI H, LEI Z. Synchronous fluorimetric characterization of heavy intermediates of coal direct liquefaction[J]. *Fuel*, 2012, **98**(8): 67-72.
- [19] 水恒福, 刘健龙, 王知彩, 张德祥. 小龙潭褐煤不同气氛下液化性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, **37**(3): 257-261.
(SHUI Heng-fu, LIU Jian-long, WANG Zhi-cai, ZHANG De-xiang. Preliminary study on liquefaction properties of Xiaolongtan lignite under different atmospheres[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, **37**(3): 257-261.)
- [20] WINNIK F M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media[J]. *Chem Rev*, 1993, **93**(2): 587-614.
- [21] GONCALVES S, CASTILLOA J, FERNANDEZA A, HUNG J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions[J]. *Fuel*, 2004, **83**(13): 1823-1828.
- [22] WANG Z, HU J, SHUI H, REN S, WEI C, PAN C, LEI Z, CUI X. Study on the structure and association of asphaltene derived from liquefaction of lignite by fluorescence spectroscopy[J]. *Fuel*, 2013, **109**: 94-100.
- [23] SCHEREMATA J M, GRAY M R, DETTMAN H D, MCCAFFREY W C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes[J]. *Energy Fuels*, 2004, **18**(5): 1377-1384.
- [24] KARIMI A, QIAN K, OLMSTEAD W N, FREUND H, YUNG C, GRAY M R. Quantitative evidence for bridged structures in asphaltenes by thin film pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(8): 3581-3589.