

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

煤直接液化过程结焦机理及影响因素研究进展

刘萌萌^{1,2}, 白宗庆¹, 李旺¹, 白进¹, 郭振兴¹, 李文¹(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所煤炭高效低碳利用重点实验室, 山西 太原 030001; ² 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 煤直接液化技术是煤制液体燃料的重要技术路径, 而液化过程中的结焦问题制约了反应装置的稳定运行与经济性。围绕煤直接液化过程中的结焦行为, 系统梳理原料煤结构特征、重质中间体演化规律、自由基反应与氢供给之间的竞争关系以及焦炭的生成与沉积机理。在此基础上, 总结煤种性质、溶剂性能、催化剂体系及工艺条件对结焦行为的影响规律, 并归纳典型表征方法与评价手段。研究发现煤直接液化结焦是自由基反应失衡、重质中间体持续缩聚和芳构化并逐步沉积的结果, 通过优化供氢体系、强化催化剂 H₂ 活化和活性氢转移能力、促进重质中间体及时加氢转化, 并优化温度、氢压、停留时间等工艺参数, 实现对结焦行为的有效抑制。未来应加强自由基生成与氢转移过程的定量解析, 明确重质中间体向焦炭沉积演化的关键步骤, 并发展面向过程调控的跨尺度抑焦方法。

关键词: 液化; 加氢; 自由基; 溶剂; 结焦; 过程调控

中图分类号: TQ 529.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-15

Research progress in coking mechanisms and influencing factors during direct coal liquefaction

LIU Mengmeng^{1,2}, BAI Zongqing¹, LI Wang¹, BAI Jin¹, GUO Zhenxing¹, LI Wen¹

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Direct coal liquefaction (DCL) is an important route for converting coal into liquid fuels, whereas coking remains one of the main challenges for the stable and economic operation of reaction units. Existing studies indicate that coking is essentially governed by the imbalance between free radical formation and effective hydrogen stabilization. This imbalance leads to the accumulation of heavy intermediates, aromatization, and eventually resulting in coke deposition. Therefore, this review examines the coking phenomenon in DCL by linking raw coal structure, heavy-intermediate evolution, the competition between free radical reactions and hydrogen supply, and coke formation and deposition. In addition, the roles of coal properties, solvent performance, catalyst systems, and operating conditions are discussed, with typical characterization and evaluation methods summarized. Effective suppression of coking can be achieved by optimizing the hydrogen supply system, enhancing H₂ activation and active hydrogen transfer over the catalyst, promoting the timely upgrading of heavy intermediates, and matching process parameters such as temperature, hydrogen pressure and residence time. Future work should strengthen the

收稿日期: 2026-04-15 修回日期: 2026-05-21

通信作者: 白宗庆(1979—), 男, 博士, 研究员, baizq@sxicc.ac.cn; 白进(1981—), 男, 博士, 研究员, stone@sxicc.ac.cn

第一作者: 刘萌萌(2000—), 女, 硕士研究生, liumengmeng24@mails.ucas.ac.cn.

基金项目: 中国科学院基础与交叉前沿科研先导专项(XDB1190201, XDB1190202)

引用本文: 刘萌萌, 白宗庆, 李旺, 白进, 郭振兴, 李文. 煤直接液化过程结焦机理及影响因素研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–15

Citation: LIU Mengmeng, BAI Zongqing, LI Wang, BAI Jin, GUO Zhenxing, LI Wen. Research progress in coking mechanisms and influencing factors during direct coal liquefaction[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–15

quantitative analysis of free radical formation and hydrogen transfer, clarify the key control steps of the evolution of heavy intermediates into coke deposits, and develop cross-scale coking suppression methods for process regulation.

Keywords: liquefaction; hydrogenation; free radicals; solvents; coking; process control

引 言

我国煤炭资源丰富,煤炭在一次能源结构中长期占主导地位,而石油对外依存度较高,对国家能源安全构成严重威胁^[1]。在此背景下,将丰富的煤炭资源转化为清洁、高品质的液体燃料,对保障国家能源安全、推动能源结构多元化具有重要战略意义。煤直接液化(Direct Coal Liquefaction, DCL)是将煤在高温、高压及供氢的条件下转化为液体燃料

的技术,是实现煤炭清洁高效利用、保障能源安全的重要途径^[2-5]。

经过近百年的发展,DCL技术经历了从德国Bergius到我国神华百万吨级示范装置的跨越式发展,工艺技术逐步成熟^[6,7]。煤直接液化发展脉络见图1。从反应本质来看,煤直接液化并非单一步骤,而是煤热解断键、自由基生成、氢转移、加氢稳定及缩聚反应等多过程并行耦合的复杂体系^[4,8]。

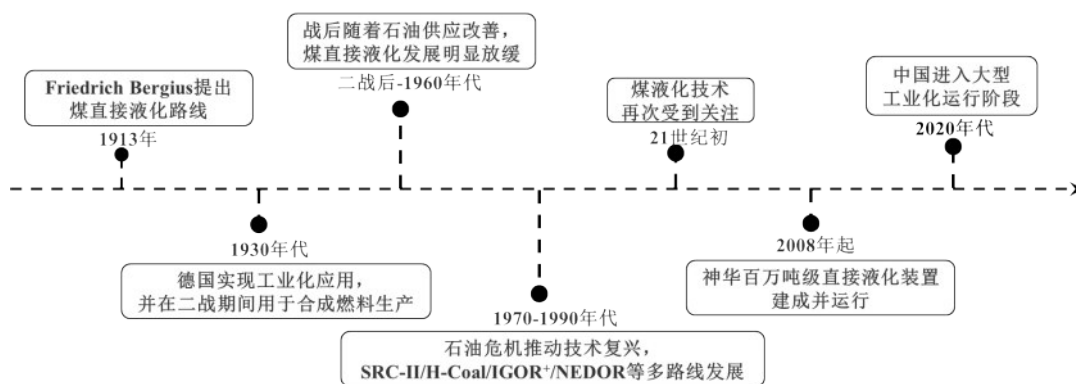


Fig.1 Development history of direct coal liquefaction

然而,在这一过程中,结焦问题始终是制约煤直接液化技术稳定运行的关键瓶颈之一。主要表现为重质中间产物及不稳定有机组分发生缩聚并沉积于设备内壁、催化剂表面及管线中,这不仅导致传热效率下降、流动恶化和压降升高,还会引发催化剂失活、管线堵塞及非计划停车,严重影响装置的安全性、稳定性及经济性^[9-14]。

近年来,关于煤直接液化结焦的研究已从工程现象分析逐步深入到自由基化学、重质中间体结构演化及供氢调控机制等层面^[5,8,11]。然而,从机理层面看,自由基生成与氢供给之间的动态平衡关系尚缺乏系统阐释,重质中间体由生成、聚集到最终成焦的结构演化路径仍不清晰。同时,现有研究多基于单尺度实验或局部过程分析,对于分子反应、相态行为与设备内沉积过程之间的跨尺度耦合缺乏统一认识,限制了结焦调控策略的进一步发展。基于此,本文以煤直接液化结焦为核心,围绕活性自由基稳定与前沥青烯、沥青烯等重质中间体缩聚成

焦之间的竞争关系展开讨论,系统综述了结焦形成的物质基础、形成机理、影响因素与表征评价方法,并讨论供氢调控、催化转化和跨尺度过程优化等抑焦方法,以期煤直接液化过程中的抑焦和工艺优化提供参考。

1 煤直接液化结焦问题概述

1.1 煤直接液化工艺与反应特征

煤直接液化工艺通常包括原料煤预处理、煤浆制备、液化反应、气液固分离、馏分切割以及循环溶剂回用等基本单元^[4,8]。经破碎、干燥后的煤与循环溶剂和催化剂形成煤浆,在高压反应系统中经历热解断键、自由基生成、氢转移和加氢稳定等过程,最终得到气体、轻质油、中重质油和固体残渣等产物。

煤直接液化反应机理如图2所示。从反应网络看,煤直接液化同时存在向轻质产物转化和向重质沉积演化两类竞争路径。前者依赖于煤结构中弱键断裂后活性片段被及时加氢稳定;后者则发生在

供氢不足、局部过热或重质中间体溶解分散能力下降的条件下,自由基碎片和高活性中间体易发生再结合、脱氢缩聚和芳构化,促使前沥青烯、沥青烯等重质组分积累,并最终聚合为固态焦炭^[15-17]。

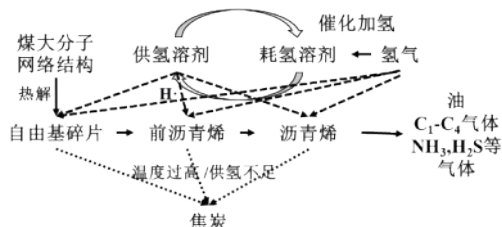


图2 煤直接液化反应机理图

Fig.2 Schematic diagram of the reaction pathways in direct coal liquefaction

1.2 结焦现象及其危害

煤直接液化过程中的结焦,是指活性裂解碎片、重质中间体及不稳定有机组分在高温和局部缺氧条件下发生脱氢、缩聚和碳化,逐渐形成难溶、高碳化固相的过程^[11, 18, 19]。其中,焦炭指结焦反应形成的高碳化有机固体;沉积指焦炭、未转化煤、矿物灰分和催化剂颗粒等固相或高黏重质组分在设备内壁、管线、催化剂表面等区域的附着;液化残渣是固液分离后得到的总固相,未转化煤主要为有机质解聚不充分的煤。本文所讨论的结焦,更侧重于重质有机组分由可溶、可分散状态向难溶性和高碳化沉积物转化的过程。

在实际工况中,液化体系呈气、液、固三相共存状态,当物料在管道或设备内流速偏低、存在死区或经历压力和温度剧烈波动时,重质高黏组分易发生沉积并长期受热,而轻质组分瞬间挥发会带走液体,使得局部发生干烧结焦^[9, 12],主要发生在加热炉^[9, 10, 20, 21](如煤浆加热炉、减压塔进料加热炉)、悬浮床反应器内部^[12, 13, 22](特别是扇形杯/循环杯区域)和高压分离器与分馏塔底^[12],在实际运行中,加热炉管内的焦层厚度可达30-40 mm^[21, 22]。

结焦现象会严重影响工艺的运行和液化效率。运行过程中生成的焦炭沉积在传热表面,将会降低煤油浆在预热器和反应器中的传热效率,同时缩小流体有效流通截面,导致压降上升、流动恶化和局部过热。对于以高温、高压和高黏度煤浆为特征的直接液化体系而言,这类沉积问题会进一步放大设备运行波动,增加非计划停车风险,并直接威胁装置的安全、稳定和长周期运行。此外,结焦会导致催化剂失活。重油加氢研究结果表明,焦沉积会覆

盖催化剂活性位点并堵塞孔道,这一认识对理解煤直接液化催化剂失活具有重要的借鉴意义^[23]。在液化产物分布和过程经济性上,结焦会致使部分碳资源没有进入可蒸馏油品中,而是转化为难溶沉积物和固体残渣,降低煤转化率和油收率^[24],增加重质残渣及后续固液分离负担。重要的是,结焦越严重,装置越需要通过提高运行强度、缩短检修周期或更换失活催化剂来维持性能,这会极大程度增加能耗、材料消耗和运行成本^[10, 12]。因此,结焦并非煤直接液化中可以忽略的副反应,而是造成装置安全性、稳定性、产品收率和经济性的关键瓶颈问题。

2 结焦形成的物质基础

2.1 原料煤结构特征

原料煤是焦前驱体生成的源头,其分子结构、官能团组成和显微组分差异决定了液化反应初始阶段的断键行为和自由基生成特征^[25-27]。固体核磁(¹³C-NMR)^[28-31]、拉曼光谱(Raman)^[32-34]、红外光谱(FT-IR)^[31, 35, 36]、X射线衍射(XRD)^[35, 37]、X射线光电子能谱(XPS)^[36, 37]、电子顺磁共振(EPR)^[38]、高分辨透射电镜(HRTEM)^[37, 39]等表征技术已被用于煤结构解析的研究中。煤的显微岩相组分的反应性差异对液化和结焦行为有直接决定作用。有研究表明上湾煤惰质组高,这类组分芳香化程度高且极难热解转化,本身就容易作为未转化的固体残渣遗留在体系中;而淖毛湖煤的镜质组含量高达88.8%,惰质组极低(0.4%),整体反应活性极高^[17]。

煤中脂肪碳-碳键(Cal-Cal)和脂肪碳-氧键(Cal-O)等相对弱键的丰度,决定了升温初期自由基的生成速率^[11, 17, 40]。以高氢碳比、脂肪结构较丰富的低阶煤为例,其在加热阶段可快速生成大量活性碎片;若体系内活性氢供给不足,这些自由基便会通过偶合和交联生成更大分子量的中间体或焦炭^[41-43]。同时,自由基碎片的尺度与结焦倾向密切相关^[44]。研究表明,若煤结构中含有较多低取代度的多环芳香结构,热解时会产生大分子量、大尺寸的自由基碎片^[35, 45],当挥发物中大分子组分占比较高时,体系更易发生深度缩聚并生成焦^[46, 47]。此外,褐煤和次烟煤结构中富含羧基、酚羟基和醚键等含氧官能团极易发生热分解和脱氧反应,这类反应会诱发煤大分子片段或自由基之间发生强烈的交联反应^[18],不仅促进三维网状难溶结构形成,还会额外

消耗体系中的有效氢。

2.2 重质中间体及焦前驱体的生成与性质

煤直接液化产物通常采用溶剂分级方法表征其组成差异。在正己烷、甲苯和四氢呋喃逐级分离体系中,油主要指正己烷可溶组分,沥青烯(asphaltene)通常指正己烷不溶而甲苯可溶组分,前沥青烯(preasphaltene)通常指甲苯不溶而四氢呋喃可溶组分,残渣则主要包括四氢呋喃不溶有机质及矿物灰分、催化剂颗粒等固相组分。重质中间体主要指液化过程中形成的沥青烯、前沥青烯等高分子量、高极性组分。随着液化反应推进,不同分级组分之间仍可能发生裂化、加氢、缩聚和溶解性转变。煤直接液化产物分级示意图如图3所示。其中前沥青烯和沥青烯既是煤大分子逐步解聚后的重要中间体,也是进一步转化为轻质油品或继续缩聚形成焦炭的关键前驱物^[48, 49]。

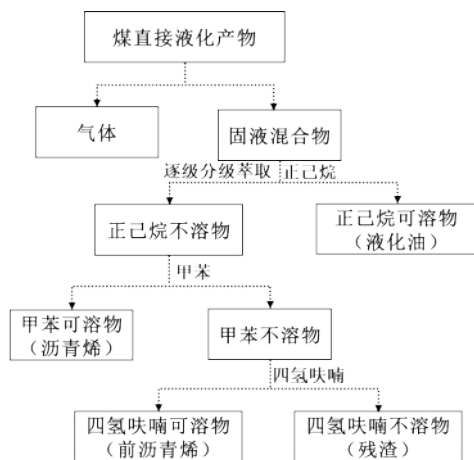


图3 煤直接液化产物分级示意图

Fig.3 Solvent fractionation scheme of direct coal liquefaction products

已有研究表明沥青烯普遍具有高芳香度、强极性和聚集性,分子中富含稠合芳香核、长链烷基及N、O、S等杂原子官能团,易于发生 π - π 堆积和氢键作用形成聚集体结构^[50-52]。前沥青烯通常具有较高分子量、较强极性和明显的缔合倾向,对前沥青烯亚组分的结构表征表明,其分子通常含有两个或更多芳香核,不同亚组分之间的聚集能力存在明显差异,且整体聚集趋势随组分变重而增强^[53]。这说明前沥青烯并不是简单的重组分,而是兼具继续加氢裂化与进一步失稳成焦双重可能的关键前驱体^[53, 54]。随着液化温度升高,前沥青烯和沥青烯中的脂肪侧链逐步脱除、缩合芳环含量增加,表明它

们既可继续裂化成油,也可能沿脱氢缩聚路径向焦炭演化^[55, 56]。此外,液化残渣本身也是重要的焦前驱体。Liang等^[57]对淖毛湖煤温和直接液化残渣的研究表明,随着液化进行,煤骨架中的大部分脂肪结构及部分小分子芳香结构逐步分离,残渣中芳香簇的缩合程度持续升高,且THF不溶残渣的芳香缩合程度高于正己烷不溶残渣,同时其石墨化趋势更明显、热解速率更低。这说明液化残渣并非单纯未反应煤,而是在不断失去活泼结构、持续富集高缩合芳香核心的过程中,逐步演化为更稳定、更难转化、也更易成焦的重质物相。

因此,沥青烯、前沥青烯及液化残渣的成焦倾向与其芳香缩合程度、极性官能团含量、分子间缔合能力及加氢转化难易程度密切相关,是煤直接液化结焦的重要前驱体。对结焦研究而言,更重要的是识别这些组分在反应过程中的转化方向,当供氢、溶剂分散和催化加氢条件能够维持其转化时,部分重质中间体仍可继续向轻质组分转化;当芳香缩合程度提高、加氢转化变慢且溶解分散稳定性下降时,它们则更容易成为后续缩聚和焦炭形成的前驱体。

3 结焦形成机理

3.1 自由基生成及其稳定化竞争

煤直接液化开始于煤大分子中弱桥键、脂肪侧链及部分含氧结构在高温下发生断裂,形成大量活性自由基和可溶性片段^[58-60]。这一阶段并非单纯的热解过程,而是伴随溶剂参与的氢转移与自由基稳定化过程。已有研究表明,在升温阶段,溶剂不仅承担传热和分散作用,还直接参与活性氢的传递和供给;同时,溶解于液相中的氢也是关键氢源,其在催化条件下可以直接参与自由基稳定化,而并不完全依赖供氢溶剂的间接传递^[61-63]。从反应工程角度看,液化溶剂或油相中溶解氢的存在,为自由基快速终止提供了液相传递基础,因此氢在液相中的溶解度和可利用性会直接影响初始自由基的命运^[62]。

然而,若自由基生成后不能在足够短的时间内被及时稳定,则容易引发其缩聚结焦^[2, 8, 63]。这些自由基主要通过从供氢溶剂、溶解氢或催化剂活化氢中及时获得活性氢,来转化为较稳定的可溶中间体或液体产物^[4, 5, 14, 64-69];若活性氢供给不足,则会通过偶合、歧化和再结合生成更大分子量产物^[64, 70-73]。对

于富氧煤种而言,这种竞争关系更为敏感。裂解过程中形成的苯氧自由基和含氧片段在供氢充分条件下可转化为相对稳定的酚类或脱氧中间体;若缺少足够氢源,则极易继续缩合生成更稳定的大分子结构^[7]。ZHOU等^[61]借助氙同位素示踪法将DCL中的氢来源划分为溶剂氢、直接参与反应的溶解氢以及经溶剂间接参与反应的溶解氢,并指出直接参与反应的溶解氢占总氢消耗的主要部分,而经溶剂间接参与反应的比例很低。Zhang等^[74]进一步研究表明,具有较高H₂活化能力的催化剂更有利于氢直接转移到煤上,同时沥青烯加氢裂化可能涉及速率控制步骤。这些结果说明,自由基能否被有效稳定,关键并不只是体系中有无氢,而是氢是否以有效形式被活化,并能否在合适时间到达自由基位点。

不同氢供给方式还会改变自由基后续的键裂解路径。Zhen等^[75]研究表明,在淖毛湖煤直接液化过程中,在气相H₂主导与供氢溶剂主导条件下,沥青烯和残渣中的共价键断裂路径并不相同;其中,气相H₂主导条件更有利于沥青烯和残渣中某些脂肪链键及芳氧桥键断裂,而供氢溶剂主导条件下,

初始形成的芳香组分则相对不易进一步氢解为烷烃。Wang等^[76]研究指出,两步升温策略可以有效缓解自由基与前沥青烯和沥青烯的缩聚,而沥青烯和前沥青烯的平均加氢速率仅约0.30–0.39 %/min,明显慢于自由基的瞬时生成过程;而在Fe基催化体系下,自由基加氢对油收率的贡献可达到80%–90%。因此,煤直接液化初始阶段的关键在于自由基生成、有效氢供给和重质中间体加氢裂化之间的速率协调。自由基生成过快、有效氢供给不足或沥青烯、前沥青烯加氢裂化滞后,都会促使活性片段和重质中间体向偶合、缩聚和芳构化方向累积,使体系由解聚产油路径转向成焦路径。Xu等^[77]研究发现,淖毛湖煤和上湾煤在不同温度下表现出差异化的断键方式和自由基演化规律,见图4。这说明自由基生成具有明显的煤种依赖性,并进一步影响后续的加氢稳定与缩聚成焦过程。自由基能否转化为油,取决于其生成速率是否与活性氢供给及中间体加氢速率相匹配;若前者显著快于后者,体系将由解聚主导转向缩聚主导。

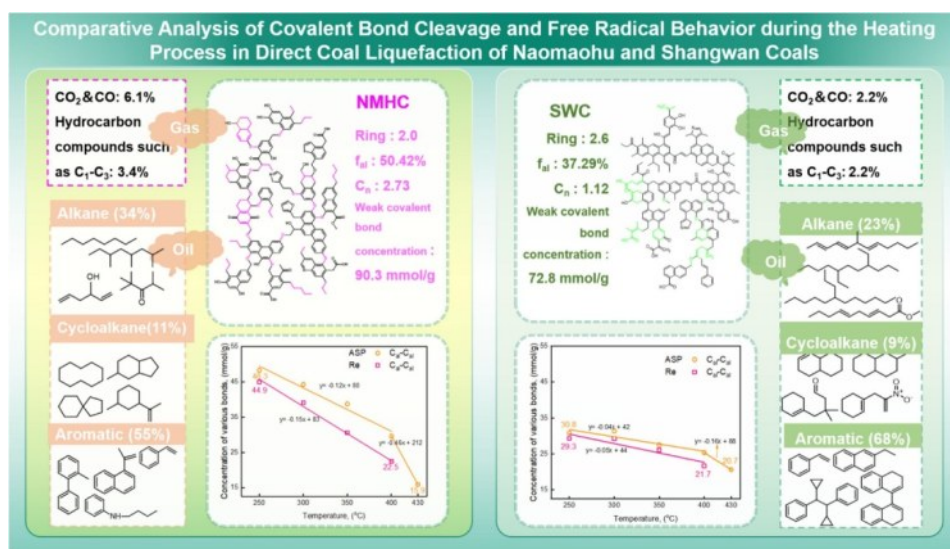


图4 NMHC和SWC在不同温度下直接液化过程中的共价键断裂模式和自由基生成机制^[77]

Fig.4 Patterns of covalent bond cleavage and the mechanism of radical generation during the direct liquefaction of NMHC and SWC at different temperatures^[77]

3.2 重质中间体的缩聚与芳构化演化

当自由基稳定不足时,体系并不会直接形成最终焦炭,而通常先经历前沥青烯和沥青烯等重质中间体的积累阶段,它们将不再以裂化升级为主,而逐步转向脱氢缩聚和芳构化演化^[78]。这一阶段,重质中间体结构中的脂肪族侧链和弱桥键不断断裂脱落,导致剩余骨架的芳香碳比例急剧升高,分子

平面性增强,分子间 π - π 作用和缔合作用也随之增强^[57, 79]。随着反应的进行,这些芳香环不断发生缩聚反应,其内部的芳环缩合度增加,饱和链间距和芳香片层间距逐渐减小,芳香片层的堆砌高度及片层数逐渐增大^[80]。这种深度的芳构化与缩聚演化,使得原本游离的重质中间体逐步转变为结构更加规整、石墨化程度更高、极难溶或不溶的聚合物,即

在微观层面形成了焦炭的雏形。Liang等^[57]对残渣结构演化研究表明,随着温和直接液化过程推进,煤骨架中的大部分脂肪结构和部分小分子芳香结构逐步分离,残渣中芳香簇的缩合程度持续升高;其中THF不溶残渣的芳香缩合与石墨化趋势更明显。这类结果说明,重质中间体由可分散、可继续转化的液相中间产物向难溶和难再加氢的焦前驱体转变,本质上是一个由失氢、芳构化、聚集增强和溶解稳定性下降共同驱动的过程^[53, 57]。

近年的沥青烯加氢研究进一步强化了这一认识。Zhang等^[15]研究指出,煤基沥青烯是DCL工业中结焦的主要来源之一;在缺氢体系中,温度显著影响沥青烯转化与焦产率,在470℃条件下沥青烯转化率可达82.91%,同时焦产率达到6.31%。这一结果表明,沥青烯在高温和氢供给不足条件下可以继续经历裂化、脱氢与缩聚,其后续反应方向决定了体系是向油品升级还是向焦炭沉积演化。Wang等^[76]进一步研究表明,PA和AS的后续加氢速度本身偏慢。因此,从动力学角度看,前沥青烯和沥青烯的积累并不只是重质中间体的累积,还意味着体系中出现了一个比自由基稳定化更慢、又直接决定成焦风险的关键环节。

对DCL过程而言,芳构化和聚集过程决定了这些中间体是否最终向焦炭演化,但具体阶段边界和主控反应仍受煤种、氢源、催化剂和工艺条件共同影响^[2, 16, 57]。

3.3 焦炭的生成与沉积

当重质中间体持续芳构化并跨越体系的溶解稳定边界后,结焦过程便由分子层面的缩聚演化为工程尺度上的析出和沉积。煤油浆预热/液化结焦研究表明^[81],温度、H₂压力和溶剂品质对结焦严重程度具有显著影响,其中温度是最敏感因素;在450℃以下,预热/液化早期一般不明显结焦,而在450℃以上,整个预热/液化过程中结焦倾向明显增强。此外,沥青烯加氢研究也表明^[15],在相对缺氢的高温体系中,温度升高会明显推动沥青烯向焦炭方向演化。这些结果共同说明,焦炭形成是反应失衡和局部环境恶化共同放大的结果。

然而,分子尺度生成的缩聚大分子并不会自动转化为工程尺度的结焦,二者之间还受到相态变化、流场分布和传热条件的强烈调控^[12, 13]。具体而言,轻质组分闪蒸或局部过热会削弱沥青烯、前沥青烯及高芳构化残渣的溶解分散作用,并伴随煤浆

黏度升高、流动滞缓,使重质组分更容易在内构件和流动滞缓区域富集。初始沉积层形成后,随着局部停留时间延长,沉积物继续经历脱氢缩聚和碳化,从而推动焦层进一步增长。与此同时,未转化煤、矿物灰分和催化剂颗粒可能与有机焦炭共同参与沉积,使工业装置中的堵塞物往往表现为有机焦炭与无机固体共存的复合沉积物。煤直接液化装置沉积结焦规律分析及预防如图5所示。

焦炭一旦生成并沉积,便会进一步诱发传质和反应失衡,形成自增强式恶化过程。关于煤直接液化催化剂失活的经典综述已明确指出,结焦、烧结和灰分沉积共同构成液化催化剂失活的主要来源,其中焦沉积直接限制反应物接近活性位,是导致催化活性衰减和长期运行不稳定的重要原因^[82]。因此,在实际运行中需强化传热传质、优化流场分布及提高供氢效率来降低结焦风险。

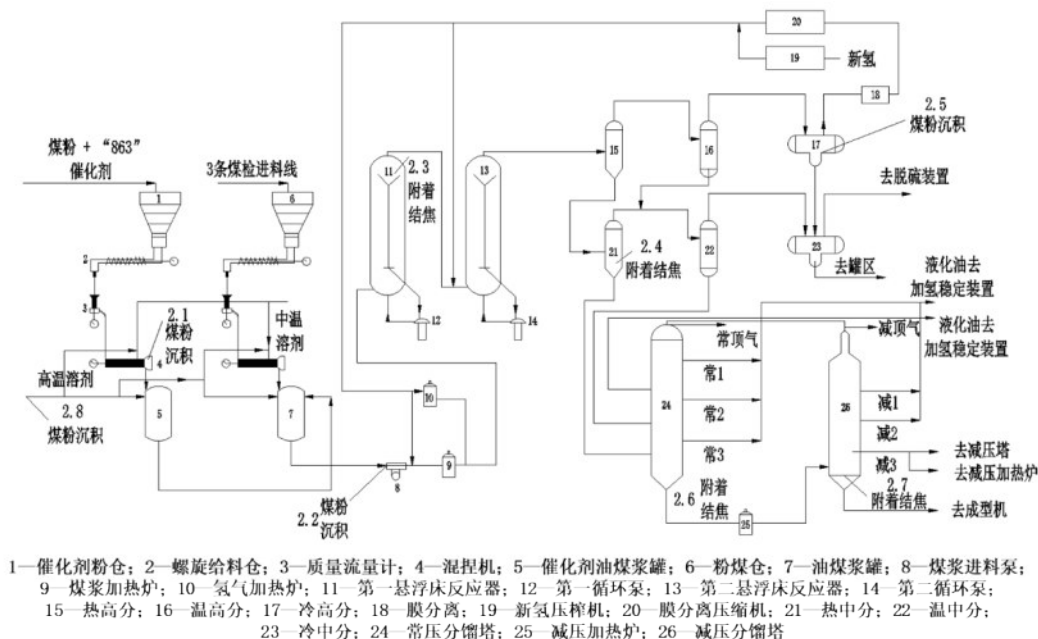
由此可见,焦炭生成与沉积是自由基稳定不足、重质中间体芳构化和局部传热、传质失衡共同作用的结果。这一过程将分子尺度的缩聚反应与设备尺度的析出、附着和沉积联系起来,是煤直接液化结焦由化学反应问题转为工程运行问题的关键环节。

4 结焦的主要影响因素

4.1 煤种性质

煤种的差异直接影响煤直接液化产品的分布^[83],决定了液化体系的先天成焦基础。已有综述表明,煤阶、煤型、矿物质含量、结构组成以及孔隙特征均会影响煤在液化中的行为,其中煤阶和有机结构最具决定性^[25]。已有研究利用机器学习方法建立了煤直接液化性能预测模型,发现煤质信息与反应条件是影响DCL性能的两大主导因素,它们在更深层次上决定自由基生成特征、初始耗氢强度以及重质中间体形成倾向^[84]。

一般而言,高挥发分、高氢碳比、低灰分且含氧官能团适中的煤,更有利于提高煤转化率和油收率^[85, 86]。淖毛湖煤的结构研究表明,其较高H/C、较多醚键和酯键、较丰富的桥碳键以及较长烷基侧链,有利于在温和条件下实现较高液化效率^[44]。较高H/C意味着煤中脂肪结构较丰富,自身供氢潜力较强,可降低外部氢耗^[87];而过高的氧含量则会增强脱氧耗氢和交联倾向,不利于抑焦^[7]。另一方面,惰

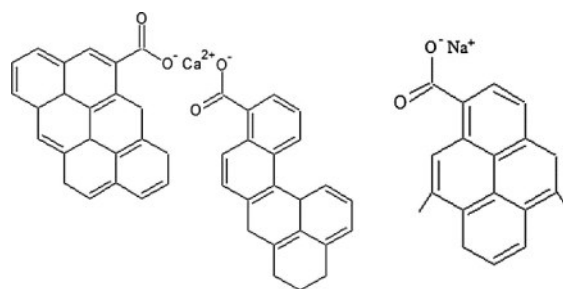
图5 煤直接液化装置沉积结焦规律分析及预防^[12]Fig.5 Analysis and prevention of deposition and coking behavior in a direct coal liquefaction unit^[12]

质组含量高的煤液化反应性通常较差,更易生成难转化残渣;镜质组富集的煤则更易形成可溶性产物^[83, 85]。

对比研究还表明,H/C更高的淖毛湖煤在380–455 °C条件下的油收率明显高于H/C较低的上湾煤^[85]。与此同时,低阶煤分子结构研究指出,芳醚桥键较多的煤在断键后更容易产生较大尺寸自由基片段;这类片段如果不能被及时稳定,更容易向前沥青烯和沥青烯方向演化^[45]。因此,煤种对结焦的影响,本质上是通过调控自由基的数量、尺寸分布和初始耗氢需求来决定体系的成焦倾向。

煤中无机矿物也不可忽视,灰分过高不仅会堵塞催化剂的孔道从而降低催化效率,还会严重增加煤直接液化设备的磨损以及后续固液分离的工艺负担^[86]。煤中矿物质含量和性质会显著影响DCL过程中的热行为,其中受关注最多的无机组分主要包括黄铁矿等硫化物、黏土矿物等硅铝酸盐、水溶性盐以及交换态金属离子^[88]。图6展示了煤结构中金属物种的一种可能的取向。黄铁矿通常可作为DCL中的优良内源催化组分,提高总转化率并改善油产率^[89, 90];而部分矿物质还可表现出内部稀释剂作用,减轻煤粒聚并并改善氢向断键位点的扩散^[91]。这说明矿物质并非一概属于惰性灰分,其中一部分实际上会直接参与液化与结焦竞争关系的调节。然而液化过程中形成的固体沉积还可能降低传热

效率并加剧堵塞风险^[92]。在各种无机组分中,值得注意的是交换态碱/碱土金属,尤其是 Ca^{2+} 。研究人员针对富钙褐煤的研究发现交换态 Ca^{2+} 会促进 CO_2 和自由基生成,并通过增强自由基间的再结合抑制油生成;相比之下,离散钙盐对直接液化的影响较弱^[93, 94]。

图6 煤结构中可交换金属物质的可能方向^[92]Fig.6 Possible orientations of exchangeable metallic species in coal structure^[92]

综合来看,煤种对结焦的影响来源于有机结构与无机组分的共同作用,其中前者决定自由基生成与耗氢需求,后者调控催化及沉积风险。因此,对于煤种的选择和精细表征尤为重要。

4.2 溶剂性能及供氢机制

在煤直接液化过程中,溶剂不仅承担煤浆输送和传热介质的作用,还通过供氢、传氢、溶解与分散重质中间体等多种途径参与反应网络,因而是影响结焦行为的关键因素之一^[62, 64, 95]。实验研究表明,供

氢溶剂较单纯气态氢更有利于降低自由基交联和重质中间体累积^[75, 96]。图7展示了不同供氢途径对芳香族化合物形成机理的影响,表明气相氢与供氢溶剂并非简单替代关系,而是在不同阶段对芳香结构生成与稳定化发挥差异化作用。同位素示踪结

果进一步说明,在特定液化条件下,活性氢主要通过溶剂相传递进入反应网络,气相氢的作用更多体现为维持整体氢势并参与后续加氢过程^[61]。因此,循环溶剂品质直接关系到液化与成焦之间的竞争平衡^[72, 97]。

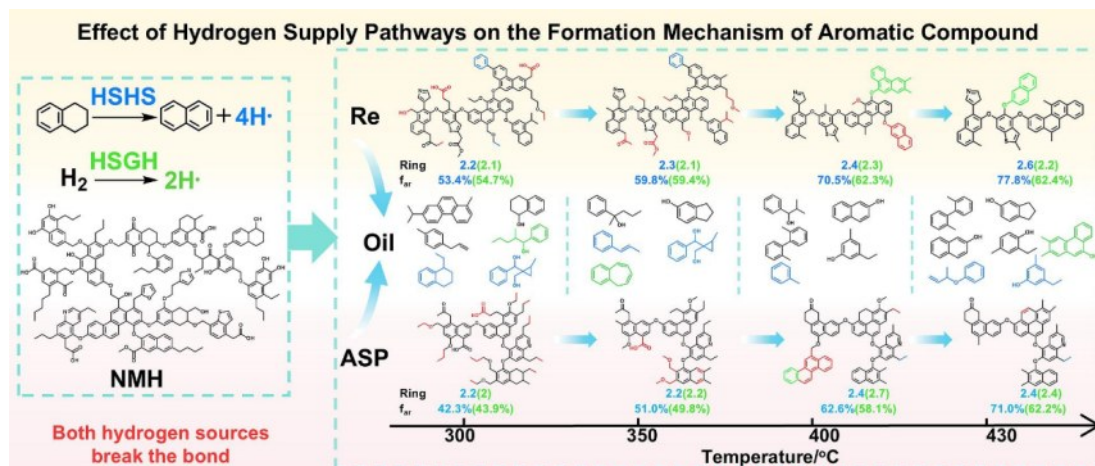


图7 供氢途径对芳香族化合物形成机理的影响^[75]

Fig.7 Effect of hydrogen supply pathways on the formation mechanism of aromatic compound^[75]

除供氢能力外,溶剂组成还会影响重质中间体的热力学稳定性。工业循环溶剂中270℃–350℃馏分常富含双环和三环芳烃,这部分组分与煤中的芳香结构单元相似,具有优异的溶解和分散作用^[81, 98]。溶剂影响结焦的首要机制,是调控自由基的稳定化竞争。值得注意的是,非供氢芳香组分并非总是负面因素。体系内某些多环芳烃如菲、芘和蒽蒽能够从供氢溶剂中获取氢,生成更活泼的氢供体中间体,从而改善煤转化率和油收率^[5, 95, 99, 100];但像1-甲基萘这类烷基芳烃则可能因脱甲基等副反应消耗活性氢,降低有效供氢效率,进而不利于抑制缩聚^[101, 102]。从反应过程来看,只有当活性氢供给、重质组分分散稳定和体系流动特性同时得到保障时,才能从根本上削弱重质中间体向不溶沉积物的演化。因此,在DCL工艺中合理选择供氢溶剂并优化供氢方式对于降低结焦至关重要。

4.3 催化剂体系

催化剂通过影响氢的活化效率和向煤及重质中间体的传递方式来影响煤直接液化过程^[5, 8, 95, 103]。常用催化剂包括硫化铁系、硫化钨或钨系以及复合金属催化剂。研究表明,Ni-Co-Mo等多金属复合催化剂表现出极强的沥青烯加氢裂化能力,能够有效催化断裂结构中的C=O键等含氧结构,降低沥青烯芳香度并提高H/C比,从而显著抑制其进一步缩聚

成焦^[55]。此外,Zhang等研究发现不同催化剂会导致H₂向煤的传递路径发生变化,且Na和Fe之间存在协同效应^[104];进一步研究还发现具有较高H₂活化能力的催化剂更有利于氢直接转移到煤上,同时沥青烯加氢裂化可能涉及速率控制步骤^[74]。研究发现油溶性Fe基催化剂配体碳数增加会降低活性相Fe_{1-x}S晶粒尺寸,并促进气相氢和溶剂氢活化;同时,配体热解自由基还能参与煤热解自由基的湮灭过程^[105]。Hao等^[106]进一步研究发现,油溶性Fe基催化剂在较低温度下更容易形成活性Fe_{0.875}S,相比Fe₂O₃和FeOOH更稳定,并显著提高油收率,最高可达66.36 wt%。

值得注意的是,在反应器死区或气液分离导致的局部缺氢环境下,部分高活性催化体系可能优先促进供氢溶剂脱氢或煤结构过度活化,使体系在缺少有效氢源时生成更多自由基,反而放大缩聚风险^[100]。因此,催化剂要发挥抑制结焦的作用,必须与充足的供氢溶剂和气相氢分压紧密配合。一旦脱离了充足的氢环境,高活性的催化剂反而会加速体系内现有氢源脱氢促进结焦。从结焦控制角度看,不同催化剂体系的影响有所不同^[55, 74, 104–106]。Fe基催化剂及其硫化铁活性相主要与H₂活化、活性氢转移和自由基稳定有关;Mo基及Ni-Co-Mo等复合金属催化剂侧重于促进沥青烯/前沥青烯等重质中

间体的加氢裂化和芳香结构转化;油溶性催化剂则主要通过改善活性相在煤浆液相中的分散程度,改善活性氢与煤裂解片段、重质中间体的加氢转化行为。因此,后续催化剂研究也应关注油收率、沥青烯/前沥青烯转化率、H/C与芳香度变化、残渣或焦炭生成量以及自由基浓度的变化等指标进行综合判断。

4.4 工艺条件

煤直接液化结焦并不是由某个单一操作参数触发的孤立现象,而是温度、氢压、停留时间、溶剂/煤比(质量比)和煤浆浓度等工艺条件共同作用的结果^[5, 8, 95]。

在各类工艺参数中,温度通常被认为是影响结焦的最主要参数。适度升温有利于煤结构解聚并促进液化产油,但温度过高自由基浓度和重质组分缩聚速率也会显著提升,易引发结焦^[81, 107~109]。因此,温度的作用关键在于在促进煤结构解聚的同时,也要避免自由基在短时间内过度积累。进一步而言,自由基生成还受煤结构制约,不同煤种在弱键分布、芳香结构比例及含氧官能团组成上的差异会导致其在相同温度条件下表现出不同的共价键路径和自由基生成方式。工业上常采用分段加氢或多级反应的工艺,将液化过程控制在几个阶段内完成,每一阶段都有相对独立的温度和氢压条件,以兼顾裂解深度和抑制结焦。由此可见,温度控制的

关键不仅是确定最高反应温度,还包括优化升温速率和分段反应策略^[76, 110]。

氢压对结焦的影响主要体现在维持体系供氢水平和提高自由基稳定化效率两个方面。较高氢压通常有助于减弱局部缺氢状态,降低前沥青烯和沥青烯向焦炭转化的可能性^[81]。然而,高压氢抑制结焦还需要依靠溶剂的传氢能力和催化剂活化氢效率才能发挥作用^[111]。换言之,氢压的提高只是改善了体系的外部供氢条件,而氢能否有效参与反应,还取决于溶剂传氢和催化剂活化过程。停留时间也是抑制结焦的关键因素,其决定了重质中间体在高温区的暴露时间,影响这些重质中间体是否有足够机会完成升级转化。对于已经生成的前沥青烯和沥青烯而言,若在高温条件停留太长时间,而体系内有效氢不足,则推动体系向深度缩聚方向发展,不利于抑制结焦^[81]。

溶剂/煤比和煤浆浓度主要通过影响液相黏度、传热传质效率及自由基稀释程度发挥作用。较高溶剂/煤比有利于煤结构溶胀和自由基猝灭,但过高会增加循环负担^[17];而油煤浆中的固体浓度过大则会导致黏度的激增,恶化设备内流动和传热条件,进而增大结焦风险^[12]。研究发现,PA 和 AS 的反应行为由 H_2 压力、 FeS_2 负载量和温度决定^[76]。图 8 总结了供氢溶剂和高压 H_2 对成油及中间体的贡献。

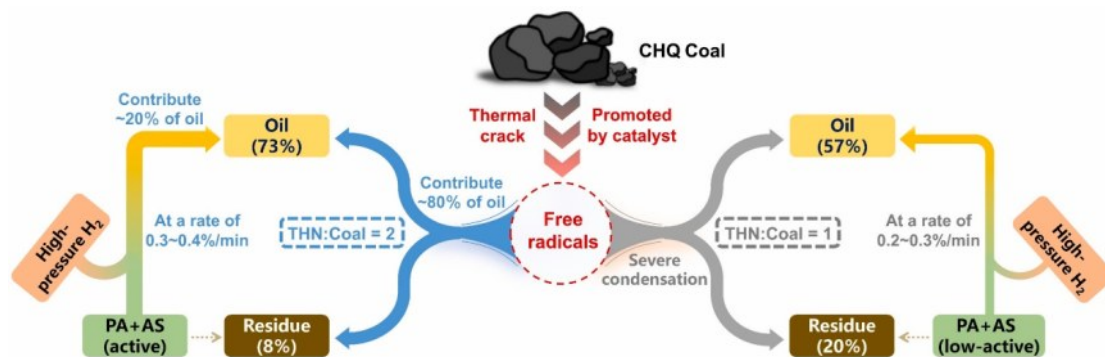


图8 CHQ煤的DCL反应路径示意图^[76]

Fig.8 Schematic diagram of DCL reaction pathways of CHQ coal^[76]

从工业运行角度看,煤直接液化结焦受煤种、溶剂、催化剂和工艺条件的共同影响。煤种结构决定自由基生成特征和初始耗氢需求,溶剂和催化剂影响活性氢供给及重质中间体转化,而工艺条件则关系到煤浆在加热炉、反应器及分离系统中的传热、传质和流动状态。表1归纳了煤直接液化结焦的主要影响因素及关注重点。

5 结焦表征与评价方法

5.1 焦前驱体组成与结构表征

结焦研究的对象并非只限于最终形成的焦炭,更重要的是揭示焦前驱体的组成、结构和聚集行为。针对前沥青烯、沥青烯和重质残渣,常用表征方法包括元素分析、溶剂分级、FT-IR、同步荧光、凝

表1 煤直接液化结焦主要影响因素及关注重点

Table 1 Main influencing factors and key concerns of coking during direct coal liquefaction

影响因素	主要影响	结焦风险	评价与调控重点
煤种性质	影响煤结构断键行为、自由基生成特征和初始耗氢需求	自由基生成与供氢稳定不匹配时,可能促进重质中间体累积;惰性组分较高时,难转化残渣比例可能增加	煤阶、H/C、含氧官能团、显微组分和矿物质组成
供氢溶剂	参与供氢/传氢过程,并影响重质中间体的溶解与分散	供氢能力或分散能力不足时,沥青烯、前沥青烯等重质组分更易发生聚集和缩聚	馏分组成、供氢能力、芳香性和循环稳定性
催化剤体系	影响H ₂ 活化、氢转移和重质中间体加氢转化	催化剂分散不良或局部有效氢不足时,活性片段可能不能及时稳定	活性相组成、分散状态、H ₂ 活化能力和重质中间体转化能力
工艺条件	影响反应强度、有效供氢、停留时间和煤浆传热传质	温度过高、停留时间过长、局部过热或流动滞缓时,可能促进重质组分缩聚和沉积	温度、氢压、停留时间、溶剂/煤比、煤浆浓度和流动状态

胶渗透色谱(GPC)、核磁共振以及X射线光电子能谱(XPS)等^[2, 52, 53, 55, 57, 75, 77, 79, 80, 112-116]。其中,元素分析和H/C、O/C等原子比可用于判断焦前驱体的芳香化程度与缩聚趋势;FT-IR主要识别脂肪侧链、含氧官能团和芳香C=C等特征基团;同步荧光分析芳香核分布、芳香核大小及分子缔合行为;而¹³C-NMR能够进一步提供芳香碳、脂肪碳及桥键类型等骨架信息。凝胶渗透色谱(GPC)可用于测定产物相对分子质量分布,从而判断出缩聚程度,当液化产物中高分子量组分或平均分子量明显增大时,说明聚合趋势增强,结焦倾向升高。XPS可用于分析表面杂原子O、N、S的化学赋存形态。

除分子层面结构外,焦前驱体的聚集状态同样是重要评价维度。对褐煤液化沥青烯的研究表明^[52],随液化温度升高,其脂肪结构不断裂解、芳香性持续增强,分子间缔合主要来源于芳香核之间的 $\pi-\pi$ 相互作用。这表明对焦前驱体的评价不能只停留在官能团组成上,还应进一步关注其在溶液或浆态体系中的自缔合趋势,因为一旦重质中间体在高温区发生局部富集和缔合增强,就更容易演变为不溶沉积物。

5.2 结焦过程的动态表征与热行为评价

结焦过程的动态表征指从时间维度追踪重质中间体如何逐步演化为焦炭。TG/DTG、原位FT-IR、TG-FTIR以及必要时的EPR等方法,可分别从质量损失、官能团变化、挥发分逸出和自由基行为等角度揭示成焦过程^[116, 57, 77, 86]。

原位表征对阐明结焦机理也尤其重要。已有研究在低阶煤与直接煤液化残渣共热解研究中,利用原位FT-IR和热重分析揭示了结焦过程在低温阶段主要表现为吸附水和小分子释放,中间阶段含氧官能团快速消耗并伴随自由基重排,高温阶段则以深度芳构化和固体焦炭形成占主导。这一结果说

明,结焦过程并不是简单的连续碳化,而是伴随着去侧链、脱氧、自由基再结合和芳香核规整化等多个子过程的耦合推进。因此,起始失重温度、最大失重速率温度、残炭率和高温残留比例等参数,可作为不同焦前驱体或不同工艺条件下成焦敏感性的对比指标。对直接煤液化残渣而言,较高残炭率、更迟缓的热解速率以及更明显的高温残留,通常意味着更强的高缩合芳香网络和更高的成焦潜力^[57]。

5.3 焦炭及沉积物的结构与形貌表征

焦炭及沉积物的表征重点在于揭示最终固相结构的有序化程度。常用方法主要包括Raman、XRD、SEM/EDS、TEM、元素分析、XPS等^[57, 117]。Raman和XRD主要用于评价碳结构有序化、芳香层片发育及石墨化趋势;SEM/TEM用于观察颗粒表面、孔隙形貌和沉积层结构;EDS和XPS则有助于识别焦沉积中无机元素与表面官能团的分布特征,从而区分有机结焦与灰分/矿物共沉积现象。

在对焦炭及沉积物表征结果进行分析时,不能仅停留于单一结构参数的描述,还应结合其沉积来源、附着特征及危害差异进行综合判断。对于液化残渣和工程沉积焦,应结合其沉积位置、致密程度、连续性及与基底的附着状态,判断其属于热缩聚形成的有机焦炭,还是灰分富集或矿物共沉积形成的复合沉积^[57, 117]。不同类型沉积物在形成环境和危害程度也存在明显差异,疏松颗粒状沉积多与重质组分局部析出和团聚有关,而致密附着型沉积则更容易导致传热恶化、孔道堵塞及催化剂活性衰减^[123, 82]。因此,对焦炭及沉积物的研究不仅应揭示其碳结构演化和组成特征,还应建立沉积类型、形成条件与运行后果之间的联系。未来多尺度、多手段联合表征是揭示结焦机制及评价结焦倾向的关键途径。

6 结论与展望

煤直接液化结焦主要由热解自由基稳定、重质中间体转化和局部沉积条件之间的不匹配造成。当自由基不能及时获得有效氢稳定,则促使沥青烯、前沥青烯等重质中间体累积;重质中间体若不能继续加氢裂化,则会进一步向高芳构化、难溶和易缩聚组分演化。因此,沥青烯、前沥青烯及高度芳构化液化残渣是结焦研究中需要重点关注的对象,但其成焦风险不能仅由溶剂分级结果判断。更关键的是这些组分的加氢转化能力、溶解分散稳定性、分子聚集行为和热稳定性。即重质组分并不必然成焦,其后续演化方向取决于供氢、催化、溶剂分散和高温停留条件的共同作用。而工业装置中的结焦还受煤浆流动和传热条件影响。轻质组分汽化、局部过热、流动滞缓、煤浆黏度升高和催化剂分散不均等因素可能放大重质组分的局部富集和沉积倾向。因此,结焦研究需要同时关注分子反应、重质组分稳定性和设备内局部环境,而不能仅停留在产物分布或单一结构参数分析上。

未来研究可从焦前驱体识别、反应过程定量、沉积行为表征和跨尺度关联进一步展开。首先,应建立更明确的焦前驱体评价依据。现有研究常以油、沥青烯、前沥青烯和残渣收率评价液化效果,但这些指标并不能直接反映成焦倾向。后续可结合H/C、芳香度、含氧结构、分子量分布、EPR自由基信号强度、热稳定性及溶解分散稳定性等指标,分析焦前驱体结构参数、聚集行为与成焦倾向之间的关系,并借助ReaxFF反应力场模拟^[51,118]、机器学习与分子模拟^[119]等方法辅助识别关键结构特征。其次,应加强自由基生成、有效氢供给和重质中间体加氢转化之间的动力学定量。煤直接液化结焦并非只取决于自由基是否生成,更取决于自由基生成速率、活性氢供给速率、沥青烯/前沥青烯加氢裂化速率和缩聚芳构化速率之间是否匹配。后续可在升温阶段和恒温阶段分别建立相关动力学模型^[120],明确不同煤种、供氢溶剂、催化剂和温度程序下液化路径与成焦路径发生分化的条件。此外,应发展更接近煤浆反应环境的结焦过程表征方法。现有离线结构分析能够揭示官能团、芳香度和热稳定性变化,但对高温、高压、气-液-固三相体系中重质组分的聚集、析出和沉积行为认识仍不足。后续可结合原位FT-IR、TG-FTIR、EPR、同步荧光、流变测试和

沉积评价实验,分析沥青烯、前沥青烯及高芳构化残渣由可溶/可分散状态向沉积焦炭转化的过程。最后,应加强分子反应、相态行为与设备局部环境之间的关联研究。工业装置中结焦不仅受焦前驱体结构控制,还与轻质组分汽化、局部壁温、停留时间分布、流动滞缓和传热传质非均匀性有关。后续可结合反应动力学、分子模拟、数据分析和反应器尺度传热传质模拟,建立从焦前驱体结构到沉积风险的分析框架,为煤浆加热炉、悬浮床反应器和分离系统中的结焦规律认识提供参考。

参考文献

- [1] 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 H J, Zhang X B, Wang X B, et al. Research progress and prospects of coal direct liquefaction solvents[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(10): 3791-3804.
- [2] Mochida I, Okuma O, Yoon S H. Chemicals from direct coal liquefaction[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(3): 1637-1672.
- [3] 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 H G. Technology progress and prospect analysis of direct coal liquefaction process[J]. Coal Chemical Industry, 2002, 30(3): 8-12.
- [4] Liu Z Y, Shi S D, Li Y W. Coal liquefaction technologies: Development in China and challenges in chemical reaction engineering[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 12-17.
- [5] 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.
- [6] Comolli A G, Lee T L K, Popper G A, et al. The Shenhua coal direct liquefaction plant[J]. Fuel Processing Technology, 1999, 59(2/3): 207-215.
- [7] 李文英, 李旺, 冯杰. 褐煤直接液化过程中存在的问题与思考[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 414-423.
Li W Y, Li W, Feng J. An overview on issues for lignite direct liquefaction[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 414-423.
- [8] Shui H F, Cai Z Y, Xu C B. Recent advances in direct coal liquefaction[J]. Energies, 2010, 3(2): 155-170.
- [9] 王云. 神华煤直接液化项目减压炉结焦分析[J]. 石油和化工设备, 2013, 16(7): 58-60.
Wang Y. Coking analysis of vacuum furnace in Shenhua coal direct liquefaction project[J]. Petro & Chemical Equipment, 2013, 16(7): 58-60.
- [10] 温俊刚. 煤直接液化项目煤浆加热炉结焦原因分析及对策[J]. 当代化工, 2016, 45(11): 2710-2713.
Wen J G. Causes analysis and countermeasures of coking in coal slurry heating furnace of direct coal liquefaction project[J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(11): 2710-2713.
- [11] 王元哲, 刘振宇, 闫玉新, 等. 煤直接液化技术换代的化学反应

- 问题[J]. 化工学报, 2025, **76**(10): 5522–5532.
- Wang Y Z, Liu Z Y, Yan Y X, et al. Chemical reaction issues in the technological upgrading of direct coal liquefaction[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(10): 5522–5532.
- [12] 王建立, 王喜武. 煤直接液化装置沉积结焦规律分析及预防[J]. 洁净煤技术, 2018, **24**(6): 122–127.
- Wang J L, Wang X W. Analysis and precautionary on deposition and coking characteristics in coal direct liquefaction plant[J]. Clean Coal Technology, 2018, **24**(6): 122–127.
- [13] 马翔. 神华煤直接液化反应器运行状态监控方式探讨[J]. 山东化工, 2013, **42**(7): 96–99.
- Ma X. Discussion on monitoring mode of operation state of Shenhua coal direct liquefaction reactor[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, **42**(7): 96–99.
- [14] Robinson K K. Reaction engineering of direct coal liquefaction[J]. Energies, 2009, **2**(4): 976–1006.
- [15] Zhang Y L, Sun S, Huang S, et al. Exploratory investigation on conversion behaviors and coking tendency during coal-based asphaltene hydrogenation processes[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2024, **46**(1): 12163–12174.
- [16] Song Y H, Lei S M, Li J C, et al. *In situ* FT-IR analysis of coke formation mechanism during co-pyrolysis of low-rank coal and direct coal liquefaction residue[J]. Renewable Energy, 2021, **179**: 2048–2062.
- [17] 沈涛. 煤直接液化过程中煤自由基形成速率与加氢偶合速率匹配的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- Shen T. Study on matching of coal radical formation rate and hydrogenation coupling rate in direct coal liquefaction[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [18] Wang Z Q, Bai Z Q, Li W, et al. Quantitative study on cross-linking reactions of oxygen groups during liquefaction of lignite by a new model system[J]. Fuel Processing Technology, 2010, **91**(4): 410–413.
- [19] Huang L L, Schobert H H. Comparison of temperature conditions in direct liquefaction of selected low-rank coals[J]. Energy & Fuels, 2005, **19**(1): 200–207.
- [20] 乔元. 煤直接液化加热炉管结焦分析及清焦优化[J]. 炼油技术与工程, 2013, **43**(10): 26–29.
- Qiao Y. Analysis of coking in furnace for coal liquefaction and coke cleaning optimization[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2013, **43**(10): 26–29.
- [21] 周锋. 煤直接液化装置长周期运行影响因素分析[J]. 山东化工, 2014, **43**(8): 100–102.
- Zhou F. Analysis of influencing factors on long-term operation of direct coal liquefaction plant[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, **43**(8): 100–102.
- [22] 李强. 确保煤直接液化装置长周期运转的主要措施[J]. 辽宁化工, 2016, **45**(3): 307–309.
- Li Q. Main measures for ensuring long-term operation of direct coal liquefaction plant[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, **45**(3): 307–309.
- [23] Pham P T H, Pham C Q, Dam T T, et al. A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydroprocessing[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **267**: 108170.
- [24] Yu J C, Shi L, Liu Z Y, et al. Behaviors of coking and kinetics of volatiles' reaction during coal pyrolysis in a two-stage reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, **173**: 106050.
- [25] Keboletse K P, Ntuli F, Oladijo O P. Influence of coal properties on coal conversion processes—coal carbonization, carbon fiber production, gasification and liquefaction technologies: a review[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2021, **8**(5): 817–843.
- [26] Yu J L, Tahmasebi A, Han Y N, et al. A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization[J]. Fuel Processing Technology, 2013, **106**: 9–20.
- [27] Li H, Peng W C, Zhu D, et al. A review of low-rank coals liquefaction processes containing water and syngas (or CO)[J]. Fuel, 2023, **332**: 126260.
- [28] Ding D S, Liu G J, Fu B. Influence of carbon type on carbon isotopic composition of coal from the perspective of solid-state ^{13}C NMR[J]. Fuel, 2019, **245**: 174–180.
- [29] Guo X J, Shi L, Liu Z Y, et al. The Boltzmann–Monte–Carlo–Percolation (BMCP) model on pyrolysis of coal: The quantitative correction on CP/MAS ^{13}C solid-state NMR spectra and insight on structural evolution during coalification[J]. Fuel, 2021, **304**: 121488.
- [30] Liu P, Zhang Y Y, Pan T Y, et al. Accurately quantifying carbon structural types and predicting pyrolysis behavior of coal using solid ^{13}C NMR Cp/MAS spectra[J]. Fuel, 2022, **327**: 125092.
- [31] Zha W, Lin B Q, Liu T. Construction of Pingdingshan coal molecular model based on FT-IR and ^{13}C -NMR[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, **1262**: 132992.
- [32] Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy[J]. Energy, 2010, **35**(12): 5347–5353.
- [33] Xu J, Liu J W, Zhang X, et al. Chemical imaging of coal in micro-scale with Raman mapping technology[J]. Fuel, 2020, **264**: 116826.
- [34] Guo X J, Xu X, Xue X Y, et al. Insights into the structures of coals and chars from a bond and radical perspective using Raman spectroscopy[J]. Fuel, 2022, **312**: 122980.
- [35] Yan J C, Lei Z P, Li Z K, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals *via* XRD, solid state ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy[J]. Fuel, 2020, **268**: 117038.
- [36] Ping A, Xia W C, Peng Y L, et al. Construction of bituminous coal vitrinite and inertinite molecular assisted by ^{13}C NMR, FTIR and XPS[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, **1222**: 128959.
- [37] Wang J, He Y Q, Li H, et al. The molecular structure of Inner Mongolia lignite utilizing XRD, solid state ^{13}C NMR, HRTEM and XPS techniques[J]. Fuel, 2017, **203**: 764–773.
- [38] Chen Y X, Lee S, Tahmasebi A, et al. Mechanism of carbon structure transformation in plastic layer and semi-coke during coking of Australian metallurgical coals[J]. Fuel, 2022, **315**: 123205.
- [39] Okolo G N, Neomagus H W J P, Everson R C, et al. Chemical – structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD – carbon fraction analysis, ATR – FTIR, solid state ^{13}C NMR, and HRTEM techniques[J]. Fuel, 2015, **158**: 779–792.
- [40] Shen T, Liu Q Y, Liu Z Y. Comparison of two-stage and single-stage liquefaction schemes for their effect on conversion and

- liquid yield of two low rank coals[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, **172**: 106018.
- [41] 崔贝贝, 王美君, 常丽萍, 等. 炼焦煤成焦机理再认识: "衍构成焦机理"的提出[J]. 煤炭学报, 2024, **49**(6): 2826–2839.
- Cui B B, Wang M J, Chang L P, et al. A renew cognition of coking mechanism: Proposing the "Structure Derivation Coking Mechanism"[J]. Journal of China Coal Society, 2024, **49**(6): 2826–2839.
- [42] Zheng M, Li X X, Bai J, et al. Chemical structure effects on coal pyrolyzates and reactions by using large-scale reactive molecular dynamics[J]. Fuel, 2022, **327**: 125089.
- [43] 韩永滨, 刘桂菊, 赵慧斌. 低阶煤的结构特点与热解技术发展概述[J]. 中国科学院院刊, 2013, **28**(6): 772–780.
- Han Y B, Liu G J, Zhao H B. Structural characteristics of low-rank coal and its pyrolysis technology development[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2013, **28**(6): 772–780.
- [44] Li H, Liang S S, Hou Y C, et al. A study on the structure of Naomaohu coal and its suitability for direct coal liquefaction[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **227**: 107135.
- [45] Qin X Z, Yang T, Liu Z Y, et al. Molecular structure, bond cleavage and their relation of four low rank coals[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **236**: 107391.
- [46] Wu J F, Liu Q Y, Wang R X, et al. Coke formation during thermal reaction of tar from pyrolysis of a subbituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **155**: 68–73.
- [47] He W J, Liu Z Y, Liu Q Y, et al. Behaviors of radical fragments in tar generated from pyrolysis of 4 coals[J]. Fuel, 2014, **134**: 375–380.
- [48] Alshareef A H. Asphaltenes: definition, properties, and reactions of model compounds[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(1): 16–30.
- [49] Cui H, Yang J L, Liu Z Y, et al. Characteristics of residues from thermal and catalytic coal hydrol liquefaction[J]. Fuel, 2003, **82**(12): 1549–1556.
- [50] 蔺华林, 李克健, 章序文, 等. 煤液化沥青分析表征及结构模型[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(7): 779–784.
- Lin H L, Li K J, Zhang X W, et al. Analysis and structural model of coal liquefaction asphaltene[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, **42**(7): 779–784.
- [51] Yang T, Deng W A, Zhu Y H, et al. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during slurry-bed hydrocracking[J]. Fuel, 2022, **325**: 124839.
- [52] Wang Z C, Hu J C, Shui H F, et al. Study on the structure and association of asphaltene derived from liquefaction of lignite by fluorescence spectroscopy[J]. Fuel, 2013, **109**: 94–100.
- [53] Wang Z C, Zhao Z J, Shui H F, et al. Structural characterization and aggregation of the subfractions of preasphaltene from direct coal liquefaction[J]. Energy & Fuels, 2014, **28**(12): 7359–7367.
- [54] Bockrath B C, LaCount R B, Noceti R P. Coal-derived asphaltenes: effect of phenol content and molecular weight on viscosity of solutions[J]. Fuel, 1980, **59**(9): 621–626.
- [55] Sun S, Zhang Y L, Gu J L, et al. Liquefaction of Hongliulin coal asphaltenes and conversion of oxygenic structure[J]. Fuel, 2024, **358**: 130072.
- [56] Wang Z C, Shui H F, Lei Z P, et al. Study of the preasphaltenes of coal liquefaction and its hydro-conversion kinetics catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [J]. Fuel Processing Technology, 2011, **92**(10): 1830–1835.
- [57] Liang S S, Hou Y C, Wu W Z, et al. Residues characteristics and structural evolution of Naomaohu coal during a mild direct liquefaction process[J]. Fuel Processing Technology, 2021, **215**: 106753.
- [58] 刘振宇. 煤直接液化技术发展的化学脉络及化学工程挑战[J]. 化工进展, 2010, **29**(2): 193–197.
- Liu Z Y. Principal chemistry and chemical engineering challenges in direct coal liquefaction technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, **29**(2): 193–197.
- [59] 周艳, 水恒福, 雷智平, 等. 神府煤 Ni–Mo–S/ Al_2O_3 催化液化动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(7): 785–791.
- Zhou Y, Shui H F, Lei Z P, et al. A kinetic study on the liquefaction of Shenfu coal catalyzed by Ni–Mo–S/ Al_2O_3 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, **42**(7): 785–791.
- [60] Angelova G, Kamenski D, Dimova N. Kinetics of donor-solvent liquefaction of Bulgarian brown coal[J]. Fuel, 1989, **68**(11): 1434–1438.
- [61] Zhou X D, Yin X L, Liu L, et al. Using isotope-tracer method with deuterium for quantitative study of hydrogen activation mechanism in direct coal liquefaction[J]. Fuel, 2025, **382**: 133646.
- [62] Zhang X B, Wang A Q, Wang X B, et al. Theoretical analysis of hydrogen solubility in direct coal liquefaction solvents[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2024, **11**(1): 28.
- [63] Niu B, Jin L J, 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.
- [64] Zhang Y L, Sun S, Huang S, et al. Product distribution and free radical reaction behavior during coal liquefaction in solvents with different hydrogen donor indexes[J]. Journal of the Energy Institute, 2025, **120**: 102030.
- [65] Chen L S, Li H, Zhang Y Y, et al. Deduction of lignite liquefaction mechanism based on carbon structure analysis and free radical determination[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, **114**: 101619.
- [66] 任相坤, 房鼎业, 金嘉璐, 等. 煤直接液化技术开发新进展[J]. 化工进展, 2010, **29**(2): 198–204.
- Ren X K, Fang D Y, Jin J L, et al. New proceed achieved in the direct coal liquefaction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, **29**(2): 198–204.
- [67] 刘振宇. 煤化学的前沿与挑战: 结构与反应[J]. 中国科学(化学), 2014, **44**(9): 1431–1438.
- Liu Z Y. Advancement in coal chemistry: structure and reactivity[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2014, **44**(9): 1431–1438.
- [68] Poutsma M L. Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, **54**(1/2): 5–35.
- [69] He W J, Xu S Y, Liu M X, et al. Interactions between coal and solvent during the solvent extraction of coal in view of free radicals[J]. ACS Omega, 2021, **6**(46): 31058–31065.
- [70] Petrakis L, Grandy D W. Free radicals in coals and coal conversion. 2. Effect of liquefaction processing conditions on the formation and quenching of coal free radicals[J]. Fuel, 1980, **59**(4): 227–232.
- [71] Suzuki T, Ando T, Watanabe Y. Kinetic studies on the hydrol liquefaction of coals using organometallic complexes[J].

- Energy & Fuels, 1987, **1**(3): 294–300.
- [72] 刘沐鑫, 颜艳艳, 黄顺进, 等. 煤直接液化过程中循环溶剂自身反应对供氢的影响[J]. 煤炭转化, 2025, **48**(3): 12–20.
- Liu M X, Yan Y Y, Huang S J, et al. Effect of recycle solvent self-reaction on hydrogen donation in direct coal liquefaction[J]. Coal Conversion, 2025, **48**(3): 12–20.
- [73] 陈俊潜, 张园林, 黄胜, 等. 煤液化沥青转化过程中循环溶剂典型供氢组分的相互作用规律研究[J]. 煤炭转化, 2025, **48**(3): 3–11.
- Chen J Q, Zhang Y L, Huang S, et al. Study on interaction of typical hydrogen-donating components in recycling solvents during conversion process of coal liquefaction asphaltene[J]. Coal Conversion, 2025, **48**(3): 3–11.
- [74] Zhang R, Jin L J, Wang J L, et al. Insight into the mechanism of hydrogen transfer and exchange in direct liquefaction of Shangwan coal using isotope-tracer method[J]. Fuel, 2026, **416**: 138547.
- [75] Zhen N, Zhou X D, Yin X L, et al. Different effect of H₂ and H-donating solvent on aromatic formation during the direct coal liquefaction of Naomaohu coal[J]. Fuel, 2025, **397**: 135416.
- [76] Wang Y Z, Liu Z Y, Yan Y X, et al. Direct liquefaction strategy and oil formation routes of an exinite-rich coal[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, **202**: 152891.
- [77] Xu H N, Zhou X D, Zhen N, et al. Comparative analysis of covalent bond cleavage and free radical behavior during the heating process in direct coal liquefaction of Naomaohu and Shangwan coals[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **275**: 108255.
- [78] You Q, Wu S Y, Wu Y Q, et al. Product distributions and characterizations for integrated mild-liquefaction and carbonization of low rank coals[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **156**: 54–61.
- [79] 张宴龙, 白宗庆, 冯智皓, 等. 反应条件对哈密煤温和液化沥青质结构和热反应性的影响[J]. 燃料化学学报, 2022, **50**(9): 1105–1115.
- Zhang Y L, Bai Z Q, Feng Z H, et al. Effect of reaction conditions on structure and thermal reactivity of asphaltenes from mild liquefaction of Hami coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, **50**(9): 1105–1115.
- [80] 崔瀛丹, 钟梅, 哈丽丹·买买提, 等. 中温煤焦油沥青逐级萃取的产物组成与结构分析[J]. 煤炭学报, 2020, **45**(11): 3930–3939.
- Cui Y D, Zhong M, Maimaiti H, et al. Composition and structure analysis of products from the sequential extraction process of medium temperature coal tar pitch[J]. Journal of China Coal Society, 2020, **45**(11): 3930–3939.
- [81] Huang S, Zhang Y L, Xu C H, et al. Exploratory investigation on coking behaviors during preheating/liquefaction of coal-oil slurry[J]. Fuel, 2022, **309**: 122353.
- [82] Thakur D, Thomas M. Catalyst deactivation during direct coal liquefaction: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1984, **23**(3): 349–360.
- [83] 谢崇禹. 煤液化用煤种的选择研究[J]. 当代化工, 2007, **36**(2): 189–191.
- Xie C Y. The select of coal for hydrogenation fluidital coal[J]. Contemporary Chemical Industry, 2007, **36**(2): 189–191.
- [84] Li L S, Li H W, Shi G X, et al. A data-driven model for assessing the direct coal liquefaction performance and influencing factors[J]. Fuel, 2025, **385**: 134153.
- [85] Shen T, Wang Y J, Liu Q Y, et al. A comparative study on direct liquefaction of two coals and hydrogen efficiency to the main products[J]. Fuel Processing Technology, 2021, **217**: 106822.
- [86] 吴会会. 锡林郭勒褐煤催化热溶及其热溶物加氢液化研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020.
- Wu H H. Study on catalytic thermal dissolution of Xilinguole lignite and hydro-liquefaction of the thermal dissolution soluble fraction[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2020.
- [87] Van Heek K H, Strobel B O, Wanzl W. Coal utilization processes and their application to waste recycling and biomass conversion[J]. Fuel, 1994, **73**(7): 1135–1143.
- [88] Mukherjee D K, Chowdhury P B. Catalytic effect of mineral matter constituents in a North Assam coal on hydrogenation[J]. Fuel, 1976, **55**(1): 4–8.
- [89] Gözmen B, Artok L, Erbatur G, et al. Direct liquefaction of high-sulfur coals: effects of the catalyst, the solvent, and the mineral matter[J]. Energy & Fuels, 2002, **16**(5): 1040–1047.
- [90] Garg D, Givens E N. Pyrite catalysis in coal liquefaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1982, **21**(1): 113–117.
- [91] Gray D. Inherent mineral matter in coal and its effect upon hydrogenation[J]. Fuel, 1978, **57**(4): 213–216.
- [92] Li W, Bai Z Q, Bai J, et al. Transformation and roles of inherent mineral matter in direct coal liquefaction: a mini-review[J]. Fuel, 2017, **197**: 209–216.
- [93] Li X, Bai Z Q, Bai J, et al. Transformations and roles of sodium species with different occurrence modes in direct liquefaction of Zhundong coal from Xinjiang, northwestern China[J]. Energy & Fuels, 2015, **29**(9): 5633–5639.
- [94] Li X, Bai Z Q, Bai J, et al. Effect of Ca²⁺ species with different modes of occurrence on direct liquefaction of a calcium-rich lignite[J]. Fuel Processing Technology, 2015, **133**: 161–166.
- [95] Liu H Y, Zhang R, Zheng X, et al. Hydrogen-donating behavior and hydrogen-shuttling mechanism of liquefaction solvents under Fe- and Ni-based catalysts[J]. Fuel, 2024, **368**: 131586.
- [96] 田佳欣, 张园林, 陈海涛, 等. 不同氢源作用下煤直接液化过程的自由基反应行为研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2025, **53**(6): 819–826.
- Tian J X, Zhang Y L, Chen H T, et al. Investigation on free radicals reaction behaviors during direct coal liquefaction under different hydrogen donating conditions[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, **53**(6): 819–826.
- [97] Liu M X, Yang J L, Li Y M, et al. Radical reactions and two-step kinetics of sub-bituminous coal liquefaction in various solvents[J]. Energy & Fuels, 2019, **33**(3): 2090–2098.
- [98] 赵润泽, 谢晶, 蔺聪福, 等. 不同馏分段溶剂对神东补连塔煤直接液化性能的影响[J]. 煤炭转化, 2025, **48**(3): 30–37.
- Zhao R Z, Xie J, Lin C F, et al. Effect of different distillation fraction solvents on direct liquefaction performance of Shendong Bulianta coal[J]. Coal Conversion, 2025, **48**(3): 30–37.
- [99] Bate K, Harrison G. Fate of hydrogen-donor molecules in two-stage liquefaction using model solvents[J]. Fuel, 1992, **71**(3): 289–293.
- [100] 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 B. Role of solvents and hydrogen transfer mechanism in direct coal liquefaction[D]. Dalian: Dalian University of Technology,

- 2017.
- [101] 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.
- [102] Niu B, Jin L J, 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.
- [103] Song W, Liu P G, Chen X Y, et al. Research progress of catalysts for direct coal liquefaction[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, **100**: 481–497.
- [104] Zhang R, Tang B W, Liu H Y, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of a novel and efficient iron-based catalyst NaFeS₂ for direct coal liquefaction[J]. Fuel, 2025, **386**: 134288.
- [105] Li Z, Wen Y X, Zhang R, et al. Insight of oil-soluble Fe-based catalyst for direct liquefaction of Shangwan coal[J]. Fuel, 2025, **384**: 133951.
- [106] Hao H J, Zhu Y, Zhong M, et al. Evolution behavior of active phase of oil-soluble iron catalysts during direct liquefaction of Shangwan coal[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2026, **13**(1): 15.
- [107] Shui H F, Chen Z X, Wang Z C, et al. Kinetics of Shenhua coal liquefaction catalyzed by SO₄^{2−}/ZrO₂ solid acid[J]. Fuel, 2010, **89**(1): 67–72.
- [108] Flatman-Fairs D P, Harrison G. Suitability of UK bituminous and Spanish lignitous coals, and their blends for two stage liquefaction [J]. Fuel, 1999, **78**(14): 1711–1717.
- [109] De Marco Rodriguez I, Chomón M J, Caballero B, et al. Liquefaction behaviour of a Spanish subbituminous A coal under different conditions of hydrogen availability[J]. Fuel Processing Technology, 1998, **58**(1): 17–24.
- [110] Cai J Q, Wang Y P, Huang Q W. Rapid liquefaction of Longkou lignite coal by using a tubular reactor under methane atmosphere [J]. Fuel, 2008, **87**(15/16): 3388–3392.
- [111] Hao P, Bai Z Q, Hou R R, et al. Effect of solvent and atmosphere on product distribution, hydrogen consumption and coal structural change during preheating stage in direct coal liquefaction[J]. Fuel, 2018, **211**: 783–788.
- [112] Wang Z C, Ge Y, Shui H F, et al. Molecular structure and size of asphaltene and preasphaltene from direct coal liquefaction[J]. Fuel Processing Technology, 2015, **137**: 305–311.
- [113] Wang Z C, Wei C, Shui H F, et al. Synchronous fluorimetric characterization of heavy intermediates of coal direct liquefaction [J]. Fuel, 2012, **98**: 67–72.
- [114] Chen J, Bai Z Q, Zheng H Y, et al. Study on the characteristics and role of the soluble fractions during direct liquefaction for two low rank coals. Part I: Structural comparison between the soluble fractions obtained from soxhlet and thermal extraction[J]. Fuel, 2024, **371**: 131931.
- [115] Xia L, Su Q D, Liu J, et al. Preparation, properties, and interaction mechanism of high-ratio DCLR-modified asphalt[J]. Materials, 2025, **18**(8): 1798.
- [116] Zhang Y L, Huang S, Lu Z Y, et al. Investigations on the interaction mechanisms of hydrogen donor and non-hydrogen donor on hydrogenation behaviors of asphaltene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, **183**: 106715.
- [117] Dai W W, Pei X S, Chen H J, et al. Structural and property analysis of different components in coal liquefaction residue raffinate based on density separation[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2025, **214**: 144–153.
- [118] You Z H, Xiao J, Wang G, et al. Molecular representation and atomic-level coking evolution investigation of modified coal tar pitch *via* ¹³C NMR, MALDI-TOF-MS, SAXS, and ReaxFF MD[J]. Fuel, 2023, **348**: 128561.
- [119] Pétuya R, Punase A, Bosoni E, et al. Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation: machine-learning identification of representative molecules, molecular polydispersity, and inhibitor performance[J]. ACS Omega, 2023, **8**(5): 4862–4877.
- [120] Li L, Zhang Q, Huang S J, et al. A study on the hydro-liquefaction kinetics of Shengli lignite during the heating-up and isothermal stages under mild conditions[J]. Energies, 2024, **17**(9): 2174.