

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

煤炭资源高值化利用面临的挑战和发展前景

魏贤勇^{1,2}, 宗志敏², 董其龙³, 刘中秋⁴, 赵炜², 曹景沛², 刘滋武², 赵云鹏², 樊星^{1,5}, 亢玉红⁶, 丛兴顺⁷, 徐美玲⁸, 柳方景², 刘光辉⁶, 麻志浩⁷, 李莉⁷

(¹ 伊犁师范大学新疆重质碳资源高值化利用重点实验室, 新疆 伊宁 835000; ² 中国矿业大学化工学院, 江苏省碳资源精细化利用工程研究中心和碳中和研究院, 江苏 徐州 211116; ³ 新疆法康尼石油化工有限公司, 新疆 奎屯 834034; ⁴ 曲阜师范大学化学化工学院, 山东 曲阜 273165; ⁵ 山东科技大学化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590; ⁶ 榆林大学化学化工学院, 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室, 陕西 榆林 719000; ⁷ 枣庄学院化学化工与材料科学学院, 鲁南煤化工工程技术研究院, 山东 枣庄 277160; ⁸ 菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274500)

摘要: 与其他化石资源相比, 煤富含芳环, 特别是缩合芳环, 是获取诸多芳香族化合物纯品, 特别是诸多具有十分重要用途因而附加值极高的缩合芳香族化合物纯品的非常重要的原料。以所得纯品为原料可以合成一系列高端功能性大分子和聚合物, 形成强有力推进我国高质量发展的产业链。然而, 煤的组成结构的复杂性使以煤为原料高效获取芳香族化合物纯品面临巨大的挑战。面对此挑战, 关键步骤之一是应尽可能地分子水平上了解煤中有机质的组成结构特征, 在此基础上精准裁剪煤中有机质高收率地获得组成比较简单的富集缩合芳香族化合物的可溶有机混合物, 而精准裁剪煤中有机质的“利剪”是适宜的高活性催化剂与分子氢作用产生的高浓度活性氢; 另一关键步骤是精细分离所得可溶有机混合物尽可能高收率地获取有机化合物, 特别是缩合芳香族化合物纯品。基于作者的前期研究工作, 本文重点阐述如何应对煤炭资源高值化利用面临的挑战, 包括如何了解煤中有机质的组成结构特征、如何精准裁剪煤中有机质和如何精细分离所得可溶有机混合物。本文还从国家高质量发展的角度展望了煤炭资源高值化利用的发展前景。

关键词: 煤中有机质; 缩合芳环; 精准裁剪; 精细分离; 高值化利用

中图分类号: O; 643.; 3

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

收稿日期: 2026-04-13 修回日期: 2026-07-21

通信作者: 魏贤勇(1958—), 男, 博士, 教授, wei_xianyong@163.com

第一作者: 魏贤勇(1958—), 男, 博士, 教授, wei_xianyong@163.com

引用本文: 魏贤勇, 宗志敏, 董其龙, 刘中秋, 赵炜, 曹景沛, 刘滋武, 赵云鹏, 樊星, 亢玉红, 丛兴顺, 徐美玲, 柳方景, 刘光辉, 麻志浩, 李莉. 煤炭资源高值化利用面临的挑战和发展前景[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-12

Citation: WEI Xianyong, ZONG Zhimin, DONG Qilong, LIU Zhongqiu, ZHAO Wei, CAO Jingpei, LIU Ziwu, ZHAO Yunpeng, FAN Xing, KANG Yuhong, CONG Xingshun, XU Meiling, LIU Fangjing, LIU Guanghui, MA Zhihao, LI Li. Challenges and prospects for value-added utilization of coal resources[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

Challenges and prospects for value-added utilization of coal resources

WEI Xianyong^{1,2}, ZONG Zhimin², DONG Qilong³, LIU Zhongqiu⁴, ZHAO Wei², CAO Jingpei², LIU Ziwu²,
ZHAO Yunpeng², FAN Xing^{1,5}, KANG Yuhong⁶, CONG Xingshun⁷, XU Meiling⁸, LIU Fangjing², LIU
Guanghui⁶, MA Zhihao⁷, LI Li⁷

⁽¹⁾ Xinjiang Key Laboratory for Value-added Utilization of Heavy Carbon Resources, School of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yining 835000, Xinjiang, China; ⁽²⁾ Jiangsu Province Engineering Research Center of Fine Utilization of Carbon Resources and Carbon Neutrality Research Institute, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; ⁽³⁾ Xinjiang Fakanqi Petroleum Chemical Industry Company Limited, Kuitun 834034, Xinjiang, China; ⁽⁴⁾ School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China; ⁽⁵⁾ College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China; ⁽⁶⁾ Shaanxi Key Laboratory of Low Metamorphic Coal Clean Utilization, School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, Shaanxi, China; ⁽⁷⁾ Lunan Coal Chemical Engineering Technology Research Institute, College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science, Zaozhuang 277160, Shandong, China; ⁽⁸⁾ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274500, Shandong, China)

Abstract: Compared to other fossil resources, coals are more rich in aromatic rings, especially condensed aromatic rings, and are thereby very important raw materials for obtaining many pure aromatics, especially pure condensed aromatics, which have many very important applications and are hence highly value-added. A series of advanced functional macromolecular species and polymers can be synthesized to form an industrial chain for strongly promoting the high-quality development of our country. However, using coals as raw materials to efficiently obtain the pure aromatics faces huge challenges due to the complex compositional structures of coals. Facing the challenges, one of the crucial steps is to understand the compositional and structural features of organic matter in coals at the molecular level, and based on the understanding, soluble organic mixtures which are rich in condensed aromatics with relatively simpler composition could be obtained in high yields by precisely cutting the organic matter in coals, while the "sharp scissors" to precisely cut the organic matter in coals are high concentration of active hydrogen species formed by the interaction of molecular hydrogen with highly active catalysts. Another crucial step is to elaboratively separate the resulting soluble organic mixtures to obtain pure organic compounds, especially pure condensed aromatics in high yields. Based on our previous work, this paper focuses on how to meet the challenges faced on the value-added utilizations of coal resources, including how to understand the compositional and structural features of organic matter in coals, how to precisely cut the organic matter and how to elaboratively separate the resulting soluble organic mixtures. In this paper, the development prospects for the value-added utilizations of coal resources are also outlooked in terms of the high-quality development of our country.

Keywords: organic matter in coals; condensed aromatic rings; precise cutting; elaborative separation; value-added utilization

引 言

煤中有机质富含碳原子及氧、氮和硫等杂原子,因而作为洁净能源利用先天不足,但作为获取高值化学品,特别是缩合芳香族化合物纯品的原料利用得天独厚^[1-5]。作为我国长期以来的主要能源,煤炭在为国民经济的发展提供动力的同时也造成极其严重的环境污染,是我国二氧化碳、硫氧化物

和氮氧化物排放的主要来源。现有的诸多煤化工过程还伴随着大量废水和废渣的排放。随着我国新能源产业的发展和完成碳达峰与碳中和目标的迫近,大幅度减少采煤和用煤量势在必行。作为乌金,煤炭资源的宝贵性和不可再生性也决定现有的高投入、重污染和低产出的用煤模式不可持续^[6]。

现有用煤模式的低效益和重污染使煤炭资源的高值化利用逐渐成为相关产业界的共识,但如何

定义煤炭资源的高值化利用和如何实现煤炭资源的高值化利用尚待明确。从国家高质量发展的角度考虑,应该少用、精用和巧用煤创造巨大的社会财富,即在低投入和低污染乃至无污染的前提下实现高产出,在温和的条件(尽可能接近常温 and 常压)下转化乌金为远胜真金的高值产品^[1-5]。

煤中有机质富含碳原子和杂原子的特性提供了煤作为获取缩合芳香族化合物,包括缩合杂环芳香族化合物纯品的原料的可能性,但煤中有机质组成结构的复杂性使在温和条件下以煤为原料高效获取系列缩合芳香族化合物纯品仍然是面临巨大挑战的世界难题。基于作者的前期工作,本文提出应对该挑战和解决该难题的思路。

1 煤中有机质的组成结构特征

从分子水平上了解煤中有机质的组成结构特征必须对煤进行合理的拆解。如图1所示,煤由有机质和无机质组成,有机质包括可溶有机小分子和难溶有机大分子。用现有的浮选和电选等方法无法直接将煤中的有机质与无机质清晰地分离。煤中难溶有机大分子与无机质的共同点是在有机溶剂中难溶。煤中可溶有机小分子的含量一般不高,但组成相当复杂。合理选择不同的有机溶剂,依次增加溶剂对有机小分子的溶解性萃取这些有机小分子,即通过逐级萃取可以在一定程度上化繁为

简,既有助于较清晰地了解煤中可溶有机小分子的组成结构,也有利于通过后续的精细分离获取有机化合物纯品并避免这些小分子对难溶有机大分子后续的催化加氢裂解所得可溶有机小分子分析和分离的干扰。



图1 煤中有机质和无机质分布示意图

Fig. 1 Sketch of the distribution of organic and inorganic matters in coals

1.1 研究煤中可溶有机小分子组成的策略

基本上达成共识的理论认为,煤中可溶有机小分子镶嵌在煤中难溶有机大分子网络的缝隙中,至少部分无机质也混杂其中。这些可溶有机小分子彼此之间及其与难溶有机大分子之间都存在复杂的非共价键作用,即分子间作用。基于大量的前期工作^[6-16],我们采用图2所示的流程在常温和常压下逐级萃取原煤粉末,目标是得到组成迥异的五级萃取物和最终萃余物并以四氯化碳作为介质借助密度差将最终萃余物分离为富集煤中难溶有机大分子的轻质萃余物和富集煤中无机质的重质萃余物。

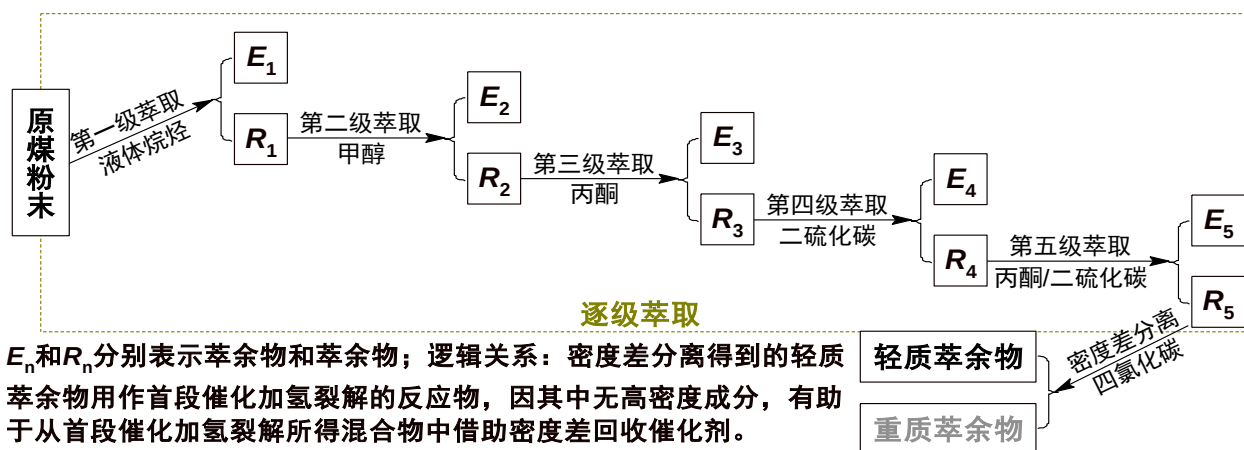


图2 原煤粉末的逐级萃取和密度差分离流程

Fig. 2 Flowchart of fractional extraction and separation according to density difference

液固萃取分离包括溶剂经固体颗粒表面向内部的渗透、界面相互作用、溶质的逸出和向溶液中的扩散,已经扩散到溶液中的溶质也会吸附到固体颗粒中从而形成吸附与溶出(脱附)的平衡。索氏

萃取的长处是可以实现萃取过程中溶剂的连续循环,使吸附与溶出的平衡不断向溶出的方向移动,但存在的问题是固体颗粒被固定在萃取筒中,导致溶剂向固体颗粒的渗透和溶质从固体颗粒逸出十

分缓慢。现有的磁力搅拌或超声辐射萃取部分解决了索氏萃取存在的问题,但未能实现萃取过程中溶剂的连续循环且萃取后的过滤分离容易导致滤布或滤膜的堵塞和溶剂的大量损失。

针对上述问题,中国矿业大学和伊犁师范大学的重质碳资源高效利用研究团队与新疆法康尼石油化工有限公司合作开发了一整套多功能的分离设备和技术,包括逐级萃取、加压梯度柱层析和分步结晶。其中,萃取技术借助磁力搅拌(整体混合)与超声辐射(通过空化等作用破碎颗粒)的协同强化作用迅速达到溶出与吸附的平衡;立体和无水平面过滤及萃取过滤一体化和连续化既确保过滤面积大也在很大程度上避免了水平面过滤因颗粒的重力作用堵孔,与常规过滤相比显著加快过滤速度;磁力搅拌与超声辐射协同萃取进一步有效避免堵孔的问题,进一步加速过滤;溶剂连续循环,连续使溶出与吸附的平衡向溶出的方向移动,大幅加快萃取速度;采用纳孔(0.1至0.2 μm)过滤既可以确保可溶物与不溶物(无机物和难溶有机物)的有效分离,又可以避免不溶物进入孔中而堵孔;所用溶剂沸点低且价廉,易于回收和循环使用;利用丙酮与二硫化碳的协同作用可以确保固体颗粒中尽可能多的有机物可溶。此外,通过超声辐射萃取可以将固体颗粒的尺寸减小到原尺寸的10%以下^[6]。该技术不仅可以将原煤粉末高效分离为组成迥异的不同萃取物和最终萃余物,也适用于煤焦油及其沥青、煤直接液化残渣、重油、油页岩和页岩油及费托合成所得渣蜡等诸多有机固体废物及诸多药用植物的高效分离且易于实现工业化放大^[17-18]。

液体烷烃与煤中有机质存在色散力和缠绕作用,选择性地从煤中有机质萃取出烷烃、烯烃和低级数芳烃(E_1)。甲醇既是氢键供体,也是氢键受体。选用甲醇萃取煤中有机质的液体烷烃不溶物(R_1)的目的是从 R_1 中选择性地萃取出含杂原子(特别是氧原子)的有机小分子(E_2)。甲醇中的羟基与芳香族化合物中的芳环之间具有较弱的氢键作用(非典型氢键^[9-10,19]),也可以从 R_1 中萃取某些芳香族化合物,特别是可以从煤中富集出烷酰胺和烯酰胺^[11]。丙酮含有羰基,既是氢键受体,也易与煤中有机质的甲醇不溶物(R_2)中的部分含不饱和基团成分(特别是含氧芳香族化合物)发生 $\pi-\pi$ 相互作用从而从 R_2 中选择性地萃取出这些成分(E_3)。需要注意的是,萃取过程中部分丙酮因 R_2 中的某些碱性成分的催化

作用可能缩聚成双丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮)。二硫化碳中含有两个硫羰基,与含不饱和基团成分的 $\pi-\pi$ 相互作用更强,可以从煤有机质的丙酮不溶物(R_3)中萃取出缩合程度较高的芳香族化合物(E_4)。

等体积的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)与二硫化碳的混合溶剂的溶煤能力极强,甚至可以使某些烟煤中的大部分有机质可溶^[20],归结于NMP中的羰基与二硫化碳中的硫羰基之间形成的大 p 体系^[21]。实际上,与NMP中的羰基相连的 $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\text{N-}$ 基团向羰基供电子的作用进一步增加了该大 p 体系的电子云密度,使等体积的NMP与二硫化碳的混合溶剂与煤有机质中的不饱和基团发生强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用,形成难以被分析表征的有机强缔合体系^[22]。相应地,从该混合溶剂的萃取液中有效分离NMP和二硫化碳难度很大。此外,NMP在进样室和色谱柱固定相中的滞留作用极强,对后续样品分析干扰作用很大。因此,NMP与二硫化碳的混合溶剂不宜被用作萃取煤的溶剂。

与上述混合溶剂类似,丙酮中的羰基与二硫化碳中的硫羰基之间也可以通过 $\pi-\pi$ 相互作用形成大 π 体系,可以从煤有机质的二硫化碳不溶物(R_4)中萃取出缩合程度更高的芳香族化合物(E_5)。有别于NMP,丙酮的沸点低得多且丙酮中与羰基相连的甲基的供电子能力也比NMP中与羰基相连的 $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)\text{N-}$ 基团的供电子能力弱得多,不致于与二硫化碳形成稳定的强缔合体系,也不存在NMP与二硫化碳的混合溶剂与煤中可溶有机小分子之间形成的稳定的强缔合体系,即 E_5 萃取液中的混合溶剂易于通过蒸馏回收和循环使用,也较易于通过色谱/质谱联用等分析了解 E_5 的组成。

1.2 研究煤中难溶有机大分子的组成结构特征的策略

R_5 由煤中难溶有机大分子和无机质组成。经过五级萃取,原煤粉末中大部分乃至绝大部分难溶有机大分子和无机质以彼此解离的微细颗粒的形态存在,较易于借助密度差分离。由于煤中绝大部分难溶有机大分子的密度远低于四氯化碳的密度,而煤中绝大部分无机物的密度明显高于四氯化碳的密度且四氯化碳的溶煤能力远弱于丙酮与二硫化碳混合溶剂的溶煤能力,四氯化碳成为对 R_5 进行密度差分离的优选介质。在四氯化碳中经超声辐射后静置可以将 R_5 分离为漂浮或悬浮在四氯化碳上

层的轻质萃取物和沉积在四氯化碳底层的重质萃取物,二者分别富集了煤中难溶有机大分子和无机质。经过五级萃取和密度差分离,所得轻质萃取物的空隙率远高于原煤粉末的空隙率,有利于轻质萃取物与溶剂、催化剂、分子氢(H_2)及其与催化剂作用形成的活性氢的充分作用进而显著促进轻质萃取物的加氢转化。

煤中难溶有机大分子的组成结构特征的内涵是构成煤有机质大分子骨架的芳环的类型、桥链的类型、桥头在芳环上的位置、侧链的类型和侧链在芳环上的位置。了解这些信息必须合理地拆解煤中难溶有机大分子,而定向催化加氢裂解是合理拆解煤中难溶有机大分子的有效方法。

在尽可能温和的条件下借助适宜的高活性催化剂与 H_2 作用产生的活性氢裂解所得轻质萃取物,尽可能高收率地获得组成比较简单的可溶有机小分子,继而通过后续的分析、模型化合物反应的机理和动力学考察及基于密度函数理论等计算的结果,尽可能合理地拼接从煤中难溶有机质大分子中拆解出的各片段,即轻质萃取物的催化加氢裂解所得可溶有机小分子,进而据此反演煤中难溶有机大分子的组成结构特征。

2 精准裁剪煤中难溶有机大分子的策略

精准裁剪煤中难溶有机大分子既是了解煤中难溶有机大分子组成结构特征的关键反应,也是以煤为原料获取缩合芳香族化合物纯品的重要环节。精准裁剪旨在尽可能保留煤中难溶有机大分子中固有的芳环的前提下彻底切除连接芳环的桥链和芳环上的侧链,将含芳环成分转化为非取代芳香族化合物。诸多含取代基的芳香族化合物比对应的非取代芳香族化合物的附加值高得多。例如,邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲苯和均四甲苯的价格远高于苯的价格,2,6-二甲基萘的价格远高于萘的价格。但是,往往芳环上含取代基的化合物种类繁多,给后续的分选造成极大的困难。例如,仅萘环上含有1至10个甲基的化合物就多达65种,其中诸多成分的物理化学性质十分接近。因此,从芳环的取代位彻底切除连接芳环的桥链和侧链十分必要。

2.1 精准裁剪煤中难溶有机大分子用的活性氢和催化剂

与煤中有机质热转化和催化加氢转化相关的活性氢包括煤有机质中的苊位氢、溶剂中的苊位氢、氢自由基($\text{H}\cdot$)、双原子活性氢($\text{H}-\text{H}$)、质子(H^+)和氢阴离子(H^-)^[23-28]。在热转化过程中,苊位氢离开供氢体形成 H 向受氢体供氢。

在热转化温度和受氢体都确定的条件下,供氢体(作为供氢溶剂使用的情况下被称作供氢溶剂)的供氢能力取决于供氢体失去苊位氢后形成的自由基的稳定性,该稳定性可由对应的供氢体失去苊位氢后形成的自由基的共振稳定能定量地比较。例如,作为常用的供氢体,9,10-二氢蒽的供氢能力远强于9,10-二氢菲的供氢能力,而9,10-二氢菲明显强于四氢萘的供氢能力,因为对应的失去苊位氢后形成的三种自由基9-氢蒽自由基最稳定(类似的自由基二苯甲基自由基的共振稳定能是 $228.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),9-氢菲自由基次之(类似的自由基邻苯苊基自由基的共振稳定能是 $207.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),1,2,3-三氢萘自由基(类似的自由基苊基自由基的共振稳定能是 $128.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的稳定性最差^[29]。

某些催化剂与分子氢作用也产生氢自由基。例如,金属硫化物本身受热分解形成的中间体与 H_2 反应生成 $\text{H}\cdot$ ^[30-32],炭黑^[33-34]和活性炭^[35-39]催化 H_2 的热均裂也生成 $\text{H}\cdot$ 。值得注意的是,模型化合物的反应^[32,40-42]和煤加氢转化反应^[43]都表明源于供氢溶剂的苊位氢与催化与 H_2 作用产生的 H 起到完全相反的作用,即供氢溶剂的供氢能力越强对这些反应的抑制作用越大^[32,40-42]。例如,对于二硫化铁催化的二苯甲烷的加氢裂解而言,二硫化铁与 H_2 作用产生的 H 对该反应至关重要,但在供氢溶剂存在下,催化作用产生的 H 更倾向于夺取供氢溶剂中的苊位氢而转化为 H_2 ,即供氢溶剂起着消耗而不是提供 H 的作用^[40]。

在较低温度下,高度分散在适宜的载体表面呈还原态的金属可以有效活化 H_2 为 $\text{H}-\text{H}$,即适当拉开 H_2 中的 $\text{H}-\text{H}$ 键^[32,44-49]。在高活性载镍催化剂存在下, $\text{H}-\text{H}$ 对诸如 $\text{C}=\text{C}$ 键、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键^[49]和芳环^[45-49]等不饱和体系的饱和加氢十分有效,但升高温度导致 $\text{H}-\text{H}$ 均裂为 $\text{H}\cdot$,而 $\text{H}\cdot$ 只对某些桥键(特别是二芳基甲烷中芳环与苊位碳原子之间单原子桥键)的裂解和芳环的部分加氢有效^[30-39,44-45]。例如, H 只能使蒽部分转化生成9,10-二氢蒽,形成蒽加氢成9,10-二氢蒽

和9,10-二氢蒽脱氢为蒽的平衡,因为蒽的9和10位的受氢能力最强,而9,10-二氢蒽中的两个苊位氢容易失去^[48]。此外,增加H⁻的浓度十分困难,因为高浓度的H⁻之间更趋向于彼此碰撞生成稳定的H₂。

催化剂与H₂作用生成的H对二芳基甲烷的加氢裂解比较有效^[30-34,40,44-45]。二芳基甲烷的加氢裂解反应性与芳环的缩合程度、取代基的位置和离去基团苊基自由基或苊基阳离子的稳定性密切相关。具体而言,在可溶的前提下,二芳基甲烷中芳环的缩合程度越高,取代基越接近芳环对称性高的位置,离去基团的稳定性越强,加氢裂解的反应性就越大^[37,50-52],意味着煤有机质中具有二芳基甲烷结构的部分若芳环缩合程度高则优先发生H或H⁺诱导的加氢裂解反应。需要注意的是,致使二芳基甲烷发生加氢裂解的关键步骤是H或H⁺向受氢能力强的芳环取代位碳原子的进攻,但同时H⁻也会夺取二芳基甲烷中的苊位氢,生成H₂和二芳基甲基自由基,而二芳基甲基自由基易与H⁺反应生成二芳基甲烷,即对于H⁺诱导的二芳基甲烷加氢裂解,二芳基甲烷中的苊位氢也起着无效消耗H⁺的负面作用。有别于H⁻,H⁺既不夺取苊位氢,也不会导致芳环的加氢(因为两个或两个以上的H⁺不可能进攻同一个芳环);并且,由于二芳基甲烷取代位的碳原子带有最多的负电荷,更有利于H⁺的进攻^[23-27]。H⁻和H⁺都可以进攻AROCH₂AR'(AR和AR'表示相同或不同的芳环)中的氧原子而诱发ARO-CH₂AR'桥链的断裂,但由于氧原子的电负性很强,H⁺进攻AROCH₂AR'中的氧原子的能力比H⁻进攻AROCH₂AR'中的氧原子的能力强得多。例如,NROCH₂BR(NR和BR分别表示萘环和苯环)与NR(BRCH₂)O⁻之间的能垒(238.18 kJ·mol⁻¹)远大于NROCH₂BR与NR(BRCH₂)O⁺之间的能垒(142.74 kJ·mol⁻¹)^[53],表明H⁺对-O-CH₂-桥链的断裂更有效。

对于二芳基甲烷以外的 α,ω -二芳基烷烃,H⁻只对1,3-二芳基丙烷的加氢裂解有效,因为H⁻夺取1,3-二芳基丙烷中的苊位氢生成1,3-二芳基丙烷失去苊位氢的自由基中间体,该中间体很容易发生b位C-C键断裂的反应生成稳定的芳乙烯和较稳定的芳甲基自由基^[54]。

H⁺选择性地进攻带负电荷的原子,对切断连接缩合芳环的C-C桥链与侧链^[52,55-59]和芳环外的C-X(X表示以氧、氮和硫为主的杂原子)桥链与侧链^[9-10,16,60-69]十分有效,而H⁻选择性地进攻带正电荷

的原子,对切断连接芳环和芳环外的C-X桥链与侧链都具有选择性。有别于H⁻,H⁺之间和H⁻之间都不能碰撞生成分子氢,因而增加H⁺和H⁻的浓度有很大的潜力。例如,由等体积的五氟化锑和氟磺酸构成的“魔酸”中的H⁺浓度是浓硫酸中的H⁺浓度的十亿倍,堪称所向披靡^[70]。五氟化锑和氟磺酸分别是酸性极强的路易斯酸和布朗酸。五氟化锑中五个氟原子的强拉电子作用是锑原子携带较多的正电荷,而氟磺酸中的氟磺酸基团的强拉电子作用使氟磺酸中的H⁺较容易析出成为游离态的H⁺。氟磺酸中携带较多正电荷的锑原子协助氟磺酸中的氟磺酸基团拉电子,加剧氟磺酸中H⁺的析出和游离。“魔酸”之“魔”正在于“魔酸”中五氟化锑与氟磺酸的这种加剧释放和游离H⁺的协同作用。但是,“魔酸”极强的腐蚀性根本性地制约了其实际应用。Reed等^[71]合成的碳硼烷酸是全球已知最强但腐蚀性很弱的有机布朗酸,可释放的H⁺的浓度高达浓硫酸中H⁺浓度的一百万倍。遗憾的是,合成碳硼烷酸用的试剂十分昂贵,合成过程十分复杂且所得碳硼烷酸的收率不高,至今也未得到实际应用。

用单一的催化剂很难实现将煤中难溶有机大分子有效加氢裂解选择性得到非取代芳香族混合物。作为多相催化剂,固体超强碱和超强酸异裂H₂释放的可诱导芳环间的桥链和芳环上的侧链断裂的活性氢分别是H⁻^[11-14,16,67,72]和H⁺^[9-10,16,52,55-69]。载镍超强碱和载镍超强酸与H₂作用的共同之处是其中的高分散金属镍活化H₂为H⁻H,不同之处是载镍超强碱中的碱性载体成分异裂H₂或H⁻H为较游离的H⁻和吸附在载体表面的H⁺,而载镍超强酸中的酸性载体成分异裂H₂或H⁻H为较游离的H⁺和吸附在载体表面的H⁻。其中,在温和条件下异裂H⁻H远比异裂H₂容易,因为H⁻H键能远低于H-H键能。

制备用于催化煤中难溶有机大分子加氢裂解的载镍超强碱和载镍超强酸的基本原则是:(1)催化剂中的镍和碱性或酸性成分高度分散并牢固固定在载体中,其中在满足成本较低的前提下所选择的碱性或酸性成分的碱性或酸性尽可能强;(2)催化剂中绝大部分乃至全部的镍以单质镍的形态存在。

2.2 载镍超强碱和载镍超强酸使用顺序的选择

以模型化合物苊氧基苊为例,其中连接BR的桥链包括BR-CH₂-键、-CH₂-O-键和-O-BR键。如果首段加氢裂解以载镍超强酸作为催化剂,则生成

的 H^+ 进攻苄氧基苯中的氧原子导致 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 键而非 $-\text{O}-\text{BR}$ 键断裂,原因是因 H^+ 进攻 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 中的氧原子而导致 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 键断裂产生稳定的苯酚和较稳定的苄基阳离子,苄基阳离子从 $\text{H}-\text{H}$ 中夺取氢阴离子生成甲苯并使 H^+ 再生,而 H^+ 进攻 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 中的氧原子导致 $-\text{O}-\text{BR}$ 键断裂生成较稳定的苄醇的同时也产生极不稳定的苯基阳离子(图3)。该反应也无法脱除苯酚中的羟基和甲苯中的甲基,因为 H^+ 不可能进攻苯酚中取代位的带正电荷的碳,进攻苯酚中

的氧不能导致 $\text{BR}-\text{OH}_2$ 键的断裂,因 $\text{BR}-\text{OH}_2$ 键断裂生成的苯基阳离子极不稳定。由于 H^+ 优先进攻电负性的氧原子,在苯酚与甲苯共存的情况下无法从甲苯中脱除甲基。此外,由于苯酚中的羟基是能够显著增加苯酚中邻对位活性的第一类取代基,苄基阳离子易取代苯酚中邻对位的氢原子分别生成远比反应物苄氧基苯稳定的邻苄基苯酚和对苄基苯酚并释放 H^+ 。因此,载镍超强酸不适合作为首段催化加氢裂解的催化剂。

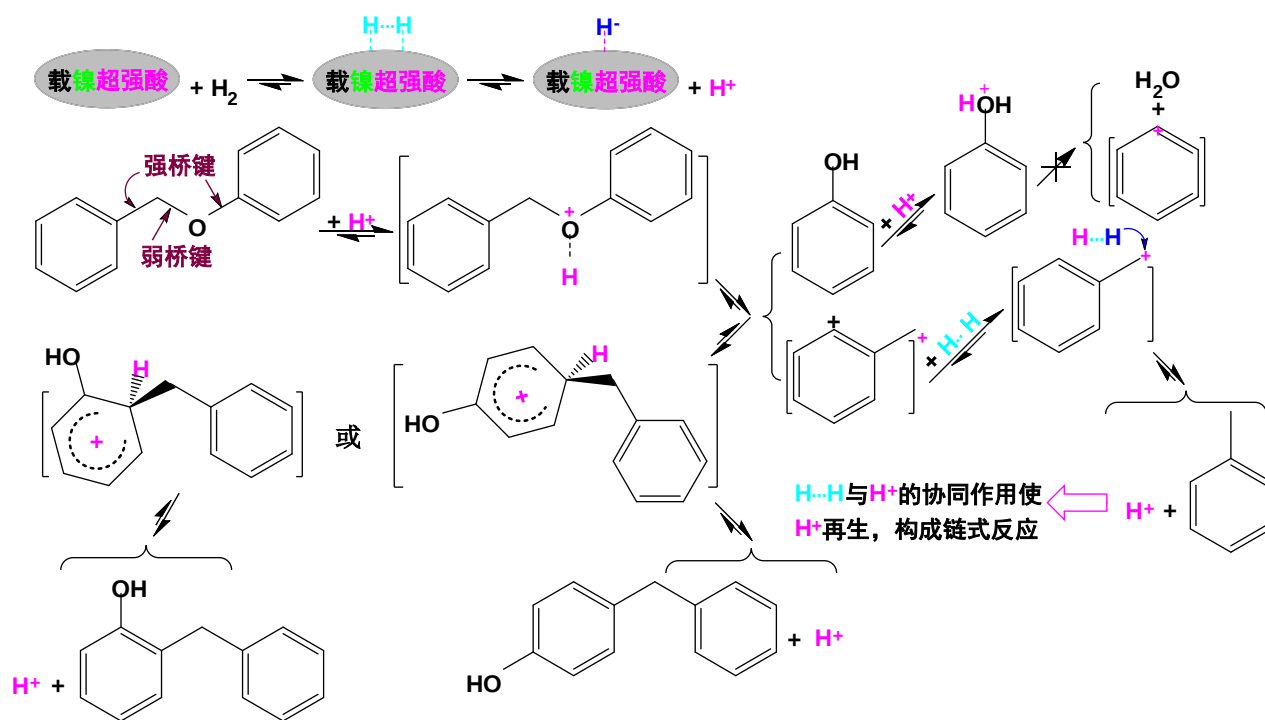


图3 载镍超强酸催化的苄氧基苯加氢裂解过程中 $\text{H}-\text{H}$ 与 H^+ 的协同作用

Fig. 3 Synergistic interaction between $\text{H}-\text{H}$ and H^+ during Ni-loading superacid-catalyzed hydrocracking of benzyloxybenzene

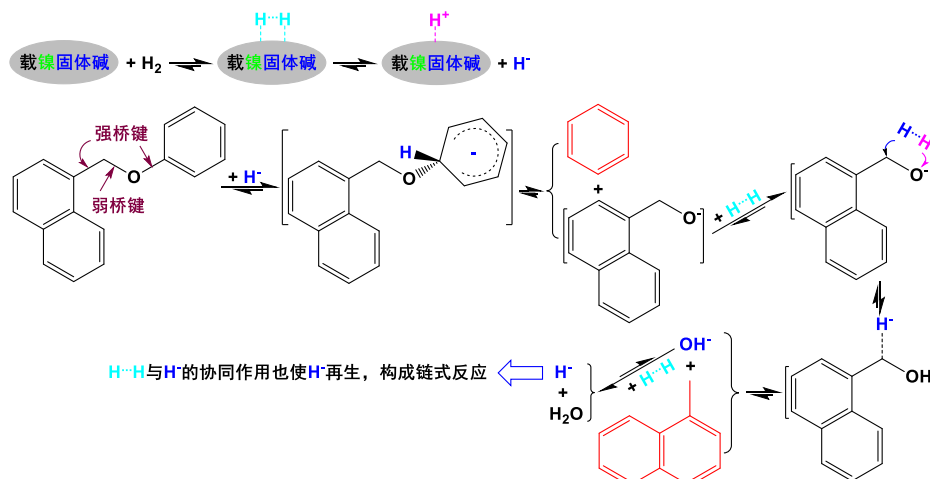
2.3 载镍超强碱催化的煤中难溶有机质大分子的加氢裂解

1-(苯氧基甲基)萘的结构与苄氧基苯的结构具有相似性。由于1-(苯氧基甲基)萘中与氧相连的苯环上的碳原子携带的正电荷数远大于其他原子携带的正电荷数, H^+ 优先进攻1-(苯氧基甲基)萘中与氧相连的苯环上的碳原子,导致 $\text{BR}-\text{O}-$ 键断裂,生成苯和萘-1-甲氧基阴离子,后者从 $\text{H}-\text{H}$ 中夺取 H^+ 生成萘-1-基甲醇,而余下的 H^+ 进攻萘-1-基甲醇中 $-\text{CH}_2-$ 上的碳原子生成甲苯和 HO^- , HO^- 从 $\text{H}-\text{H}$ 中夺取 H^+ 生成 H_2O 的同时使 H^+ 再生(图4)。同理,也可以通过载镍超强碱催化的加氢裂解转化芳甲硫基苯和芳甲氨基苯为苯和甲基芳烃。

以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料通过水溶液共

沉淀法制备的以 Al_2O_3 为主要成分存在的类水滑石具有高度发达的二维层状结构,是诸多催化剂的优良载体。在水溶液共沉淀将一种Pd的前驱体分散在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和尿素的水溶液中通过共沉淀和在氢气气氛下还原制备的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对不饱和键具有很高的加氢还原活性,可以在甲醇中、 35°C 和3 MPa氢初压下反应80 min使2-丁炔-1,4-二醇完全转化,以99.8%的收率得到丁-1,4-二醇^[49]。以 $\text{NiPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂,在环己烷中、 170°C 和3 MPa氢初压下反应1 h,使联苯完全转化,以99.9%的收率得到联环己烷^[73]。

在1 MPa氢初压和 180°C 下反应, $\text{NiCa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性地催化两种轻质萃余煤含杂原子桥链和侧链的断裂并脱除杂原子,仅得到正构烷烃、支链烷烃、

图4 载镍超强碱催化的1-(苯氧基甲基)萘加氢裂解过程中H-H与H⁻的协同作用Fig. 4 Synergistic interaction between H-H and H⁻ during Ni-loading superbase-catalyzed hydrocracking of 1-(phenoxymethyl)naphthalene

非取代芳烃和烷基芳烃。推测反应过程中NiCa/Al₂O₃的镍单质活化H₂为H⁻H,而钙单质因其碱性异裂H⁻H为与钙单质强烈作用的H⁺和较游离的H⁻,H⁻进攻轻质萃余煤桥链和侧链中与杂原子连接的带负电荷较多碳原子导致C-X键断裂,最终脱除杂原子生成正构烷烃、支链烷烃、非取代芳烃和烷基芳烃^[15]。该反应为了解煤有机质大分子中芳环、桥链和侧链的类型提供了重要的启示,存在的问题是钙单质的碱性不够强。导入强碱性的钾等金属单质需要解决的关键问题之一是使该单质的前驱体通过水溶液共沉淀等方法在类水滑石等载体前驱体中的高度分散,关键问题之二是所得共沉淀在后续的焙烧和加氢还原过程中载体具有高度发达的孔隙结构或者二维层状结构且所导入的金属元素以还原态高度分散在载体的孔隙或二维层状结构中。同样在180℃下反应,升高氢初压至4 MPa,上述所有的非取代芳烃和烷基芳烃分别完全转化为非取代环烷烃和烷基环烷烃^[15],说明高氢压造成的高H⁻H浓度容易使芳环饱和加氢,在增加氢耗量的同时也不利于保留芳环。

2.4 载镍超强酸催化的烷基芳香族化合物的加氢脱烷基

从芳环上脱烷基的反应是傅克(Friedel-Crafts)烷基化的逆反应,但脱烷基反应远比傅克烷基化困难,原因是诸如卤代烃等烷基化试剂浓度可以很高甚至可以作为溶剂使用,但大幅度提高作为脱烷基的活性物种的H⁺的浓度必须使用酸性很强的催化剂。此外,作为离去基团,烷基阳离子若不

能及时获取阴离子将重返到芳环上取代H⁺。

如果载镍超强酸中的镍单质在载体中高度分散且载体的酸性极强,则可有效活化H₂为高浓度H⁻H,继而有效异裂H⁻H产生浓度较高的H⁺。以图4中生成的1-甲基萘为例,H⁺进攻萘环的甲基取代位脱除甲基阳离子,被取代的甲基阳离子从被诱导异裂的H⁻H中夺取H⁻生成稳定的甲烷,同时使H⁺再生,但若甲基阳离子不能及时被稳定成为诸如甲烷等分子,则可能转移到β-位取代β-位的氢原子生成2-甲基萘和H⁺(图5)。高碳数的烷基更容易从芳环上(特别是缩合芳环上)脱除,因为芳环上的高碳数烷基的供电子能力更强,使芳环取代位携带的负电荷更多,更有利于H⁺的进攻从而取代高碳数烷基且离去基团高碳数烷基阳离子更稳定,更容易离开芳环。此外,高碳数烷基阳离子也较容易使携带正电荷的碳原子的邻位的甲基、亚甲基或次甲基失去H⁺(从而使H⁺再生),本身转化为烯烃。

3 精细分离所得可溶有机混合物的策略

可采用加压梯度柱层析和后续的分步结晶从分级萃取所得可溶有机小分子E₁至E₅和两段催化加氢裂解所得非取代芳香族混合物中分离一系列有机化合物纯品。有别于现有的柱层析分离装置,中国矿业大学和伊犁师范大学的重质碳资源高效利用研究团队与新疆法康尼石油化工有限公司合作开发的加压梯度柱层析装置配备了用于截留死

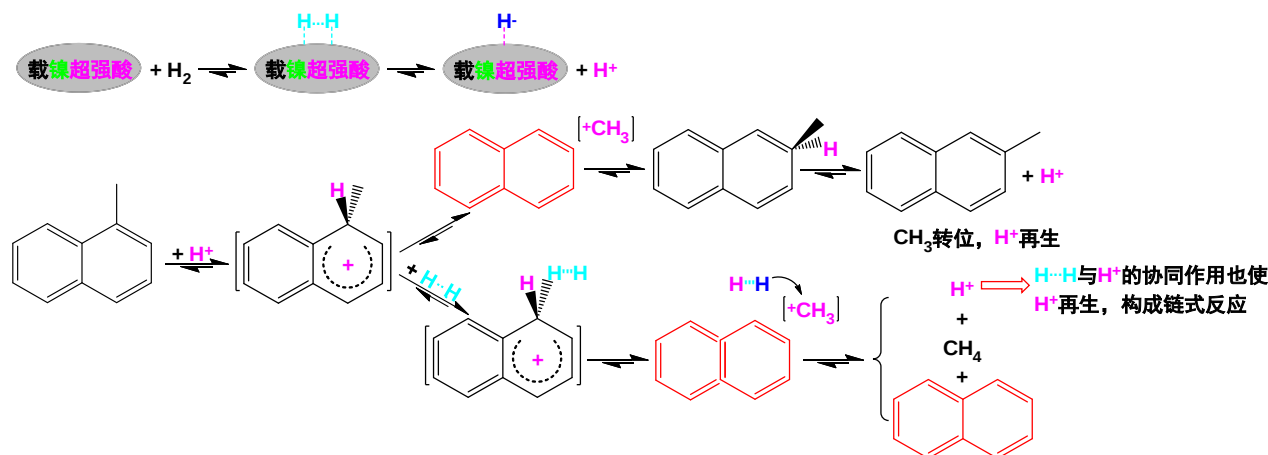


图5 载镍超强酸催化的1-甲基萘加氢裂解脱甲基过程中 $\text{H}\cdots\text{H}$ 与 H^+ 的协同作用

Fig. 5 Synergistic interaction between $\text{H}\cdots\text{H}$ and H^+ during Ni-loading superacid-catalyzed hydromethylation of 1-methylnaphthalene

吸附成分的预分离柱,便于更换;上部分离柱采用上粗下细的变径设计,在大幅度加大进样量的同时减少液柱高度,减少相同组分在不同时间段被洗脱;分步结晶装置配备了在线取样器、结晶收集器和滤液(母液)收集/蒸发器,便于反复结晶分离已经形成晶体的成分和滤液中的易结晶成份,最终高收率地获取高纯度的有机化合物,特别是一系列附加值极高的高度缩合的芳香族化合物。

施加外压在显著加快柱层析速度的同时可以明显改善柱层析的效果,即减少不同组分同时被洗脱的可能性。气相色谱可以配备长达百米的毛细管色谱柱,分离效果卓越,但分离耗时长且对分离挥发性较差、极性较强和热稳定性较差样品无效;液相色谱可以分离挥发性较差、极性较强和热稳定性较差样品,但分离效果远逊于毛细管色谱柱气相色谱。超高效合相色谱技术巧妙地融合了出色的分离效果和可以分离挥发性较差、极性较强和热稳定性较差的样品的长处,连接质谱仪等检测器可在数分钟内完成组成复杂的样品的分析。因此,借助超高效合相色谱/质谱联用仪跟踪分析加压梯度柱层析过程中不同时间段接取的样品,有助于确定需要截取的洗脱液;通过跟踪分析分步结晶过程得到的母液可以了解需要结晶分离的化合物在母液中的残留程度以及时确定后续的分离进程。通过分步结晶可以依次将结晶程度由易到难的组分从溶液中分离出来。透过结晶分离器配备的视镜可以清晰地观察结晶过程和效果。

4 结论和展望

契合国家的高质量发展,应尽力尽早改变现有的利用煤炭资源的高投入、重污染和低产出的发展模式为在少用煤、精用煤和巧用煤的前提下创造巨大的社会财富的发展模式。固然,煤的组成结构十分复杂,但采用逐级解离和解聚的方法可以化繁为简,即通过逐级萃取解离煤中固有的可溶有机物为组成比较简单的萃取物,通过温和条件下的精准裁剪彻底切除煤中难溶有机大分子中连接芳环的桥链和芳环上的侧链,转化煤中难溶有机大分子中的含芳环成分为便于分析和分离的非取代芳香族化合物,借助多种先进的分析手段获取煤中固有的可溶有机物的组成及难溶有机大分子中芳环、连接芳环的桥链和芳环上的侧链的类型与分布,从分子水平上了解煤中有机质的组成结构特征,解决煤化学的核心科学问题。

尽管面临巨大的挑战,制备在温和条件下对煤中难溶有机质大分子的加氢裂解具有超高活性且易回收并长期循环使用的均相超强碱和均相超强酸十分值得研究,因为与多相催化剂相比,均相催化剂与煤中难溶有机质大分子的作用强得多,也更有利于异裂 H_2 产生高浓度的 H^- 或 H^+ 和这些活性氢与煤中难溶有机质大分子的反应。另一个具有重要意义的研究是构筑和制备对活化 H_2 为非对称双原子活性氢(即 $\text{H}^{\text{d}+}\cdots\text{H}^{\text{d}-}$)具有特效的催化剂,因为 $\text{H}^{\text{d}+}\cdots\text{H}^{\text{d}-}$ 向煤中难溶有机质大分子桥链和侧链的转移直接生成稳定的分子而非中间体,有望更高效地切除芳环间的桥链和芳环上的侧链,直接获取非取代

芳香族化合物和构成桥链与侧链的产物。

借助高活性的载镍超强碱和载镍超强酸或均相超强碱和均相超强酸与 H_2 作用产生的高浓度 $H^{\bullet}$ 、 H^- 和 H^+ ,可望在尽可能温和的条件下精准剪裁煤中有机大分子高收率地获得组成比较简单有机可溶物,继而通过后续的逐级萃取、加压梯度柱层析和分步结晶高收率地获取一系列有机化合物纯品,特别是附加值极高的高度缩合的非取代芳香族化合物纯品。

非取代缩合芳香族化合物纯品具有诸多高端用途,包括用于合成有机半导体材料、有机荧光材料、有机发光材料、高级荧光染料、高级有机颜料、光电子探测器、荧光医药/探针、液晶材料、导电聚合物乃至可能用于生产新一代机器人的分子机器材料^[74]。但是,诸多非取代缩合芳香族化合物纯品,特别是四环和四环以上的非取代缩合芳香族化合物纯品单价奇高,远高于黄金的单价,严重制约了这些纯品的高端应用。以煤为原料通过温和条件下的精准剪裁和精细分离获取这些纯品可以大幅降低合成上述高端材料的原料成本,有利于分离和反应过程的工程化放大并从根本上减少污染物的排放并实现安全生产,形成以高端有机材料作为主要目标产品的高端煤化工的产业链,助力国家的高质量发展。

参考文献

- [1] 魏贤勇,宗志敏,赵炜,等.碳中和与高质量发展[C].第四届全国能源与环境材料学术会议论文集.杭州,2024:181-182.
Carbon Neutrality and high-quality development[C]. Proceedings of 4th National Conference on Energy and Environmental Materials. Hangzhou, 2024: 181-182.
- [2] 魏贤勇.煤化工产业的高质量发展观[C].第六届中国现代煤化工技术装备智能化大会,西安,2024.
Wei X Y. Outlook on high-quality development of coal chemical industries[C]. 6th National Conference on Intelligent Technology and Equipment for Modern Coal Chemical Industries, Xi'an, 2024.
- [3] 魏贤勇,宗志敏,樊星,等.煤化工产业面临的瓶颈问题和解决对策[C].第五届全国工程热化学学术会议,南京,2024.
Wei X Y, Zong Z M, Fan X, et al. Bottleneck problems faced on coal chemical industries and their solutions[C]. 5th National Conference on Engineering Thermal Chemistry, Nanjing, 2024.
- [4] 魏贤勇.煤中有机质大分子高值化利用的催化化学[C].滨海能源化工论坛,大连,2025.
Wei X Y. Catalytic chemistry for value-added utilization of organic macromolecules[C]. Forum on Binhai Energy Chemical Engineering, 2025.
- [5] 魏贤勇,宗志敏,樊星,等.煤化工产业的高质量发展观[J].石油学报(石油加工),2026,42(1):285-298.
Wei X Y, Zong Z M, Fan X, et al. Outlook on high-quality development of coal chemical industries[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2026, 42(1): 285-298.
- [6] Ding M J, Zong Z M, Zong Y, et al. Isolation and identification of fatty acid amides from Shengli coal[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2419-2421.
- [7] Wei X Y, Wang X H, Zong Z M. Extraction of organonitrogen compounds from five Chinese coals with methanol[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 4848-4851.
- [8] Shi D L, Wei X Y, Fan X, et al. Characterizations of the extracts from Geting bituminous coal by spectrometries[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(7): 3709-3717.
- [9] Yang Z, Wei X Y, Li Z X, et al. MOFs-derived N-doped carbon matrix superacid-catalyzed hydrocracking of a residue from thermal dissolution of Hefeng subbituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 180: 180-188.
- [10] Wu Z F, Wei X Y, Mo W L, et al. Catalytic hydroconversion of the light residue from Yinggemajianfeng lignite over a solid superacid[J]. Fuel, 2022, 310: 122470.
- [11] Zhang M, Wei X Y, Yang Z, et al. Catalytic hydroconversion of the extraction residue from Naomahu lignite over an active and separable magnetic solid superbase[J]. Fuel, 2018, 226: 410-416.
- [12] Xu M L, Wei X Y, Liu G H, et al. Directional catalytic hydroconversion of oxybis (methylene)dibenzene and an extract from Piliqing subbituminous coal over a magnetic difunctional solid superbase[J]. ChemistrySelect, 2020, 5(3): 1130-1134.
- [13] Xu M L, Wei X Y, Wu Q C, et al. Enhanced hydrogenation of aromatic rings and hydrocracking of $>C_{ar}-O-$ bridged bonds in the extraction residue from Piliqing subbituminous coal over a magnetic difunctional solid superbase[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 146: 104695.
- [14] Liu F J, Guo J P, Liu G H, et al. Effect of temperature on catalytic hydrocracking of Xiaolongtan lignite over a mesoporous silica-coated Fe_3O_4 supported magnetic solid base for producing aromatics[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 94: 352-359.
- [15] 李莉. 润北褐煤和沙尔湖次烟煤的催化加氢转化[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
Li L. Catalytic hydroconversion of Runbei lignite and Shaerhu subbituminous coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [16] Li L, Ren Y F, Shao C W, et al. Catalytic hydroconversion of Shaerhu subbituminous coal over an Ni-based MOF-derived carbon matrix superacid catalyst[J]. RSC Advances, 2025, 15(42): 35312-35321.
- [17] 魏贤勇,董其龙.废水和固体废弃物中有机物的高效分离和高值化利用[C].第八届中国焦化行业"三废"治理、绿氢赋能和节能降碳技术创新交流会,临汾,2025.
Wei X Y, Dong Q L. Efficient separation and value-added utilization of organic species in waste water and solid wastes[C]. 8th National Forum on Technological Innovation for Treatment of "Three Wastes" from Coking Industry, Green Hydrogen Energy, Energy-saving and Carbon Reduction, Linfen, 2025.
- [18] 魏贤勇,董其龙.系统分离技术在有机固液废弃物高值化利用中的潜在应用[C].烯烃产业高质量发展暨生产装置脱瓶颈改造技术交流会,唐山,2025.
Wei X Y, Dong Q L. Potential applications of system separation technologies in value-added utilizations of organic solid and

- liquid wastes[C]. Technological Forum on High-Quality Development of Olefin Industry and Production Equipment Bottleneck-removal Upgradation, Tangshan, 2025.
- [19] Shishkin O V, Konovalova I S, Gorb L, et al. Novel type of mixed O - H...N/O - H... π hydrogen bonds: monohydrate of pyridine[J]. Structural Chemistry, 2009, **20**(1): 37-41.
- [20] Wei X Y, Shen J L, Takanohashi T, et al. Effect of extractable substances on coal dissolution. Use of a carbon disulfide-*N*-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent as an extraction solvent for dissolution reaction products[J]. Energy & Fuels, 1989, **3**(5): 575-579.
- [21] Zong Z M, Peng Y L, Qin Z H, et al. Reaction of *N*-methyl-2-pyrrolidinone with carbon disulfide[J]. Energy & Fuels, 2000, **14** (3): 734-735.
- [22] 刘缠民, 宗志敏, 贾吉仙, 等. *N*-甲基-2-吡咯烷酮与3种国产烟煤中某些有机物的强烈缔合作用[J]. 科学通报, 2008, **53**(2): 183-190.
- Liu C M, Zong Z M, Jia J X, et al. An evidence for the strong association of *N*-methyl-2-pyrrolidinone with some organic species in three Chinese bituminous coals[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, **53**(2): 183-190.
- [23] 魏贤勇. 活性氢的形成及其对煤加氢转化的作用[C]. 第四届煤化工青年学者论坛, 青岛, 2017.
- Wei X Y. Formation of active hydrogen species and their roles in coal hydroconversion[C]. 4th Young Scholars Forum on Coal Chemical Technology, Qingdao, 2017.
- [24] 魏贤勇, 宗志敏, 赵炜, 等. 催化剂和活性氢对煤中有机质定向加氢转化的作用[C]. 第十六届全国工业催化技术及应用年会, 滕州, 2019: 14.
- Wei X Y, Zong Z M, Zhao W, et al. Roles of catalyst and active hydrogen species in directional hydroconversion of organic matter in coals[C]. 16th National Annual Meeting on Industrial Catalysis Technology and Its Applications, Tengzhou, 2019: 14.
- [25] 魏贤勇. 温和条件下的催化加氢转化[C]. 2023本质安全型催化加氢催化剂开发应用论坛暨新工艺、新设备应用交流研讨会, 杭州, 2023.
- Wei X Y. Catalytic hydroconversion under mild conversions[C]. Symposium on the Development and Applications of Catalysts for Intrinsic Safety Type Catalytic Hydrogenation, Hangzhou, 2023.
- [26] 魏贤勇. 面向高端产品的催化加氢转化[C]. 炼油转型发展中的加氢技术及其拓展应用和前瞻研究技术交流讨论会, 大连, 2023.
- Wei X Y. Catalytic hydroconversion targeting high-end products [C]. Symposium on the Technologies for Refining Transformation and Development with Their Expand Applications and Foresight Research, Dalian, 2023.
- [27] 魏贤勇. 氢转移理论在煤加氢转化研究中的应用[C]. 2023年碳氢资源清洁高效利用国际会议, 西安, 2023.
- Wei X Y. Applications of hydrogen transfer theory in the research on hydroconversion of coals[C]. International Conference on Clean and Efficient Utilization of Hydrocarbon Resources, Xi'an, 2023.
- [28] Wei X Y, Bai X, Ma F Y, et al. Advances in catalytic hydroconversion of typical heavy carbon resources under mild conditions[J]. Energy & Fuels, 2023, **37**(17): 12570-12588.
- [29] Herndon W C. Resonance energies of hydrocarbon radicals. Radical reactivities of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1981, **46**(10): 2119-2125.
- [30] Wei X Y, Ogata E, Niki E. FeS₂-catalyzed hydrocracking of α,ω -diarylalkanes[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1992, **65**(4): 1114-1119.
- [31] Wei X Y, Ogata E, Zong Z M, et al. Effects of hydrogen pressure, sulfur, and iron sulfide (FeS₂) on diphenylmethane hydrocracking[J]. Energy & Fuels, 1992, **6**(6): 868-869.
- [32] Wei X Y, Ogata E, Zong Z M, et al. Effects of iron catalyst precursors, sulfur, hydrogen pressure and solvent type on the hydrocracking of di(1-naphthyl)methane[J]. Fuel, 1993, **72**(11): 1547-1552.
- [33] Farcasiu M, Smith C. Modeling coal liquefaction. 1. Decomposition of 4-(1-naphthylmethyl)biphenyl catalyzed by carbon black[J]. Energy & Fuels, 1991, **5**(1): 83-87.
- [34] Farcasiu M, Petrosius S C, Eldredge P A, et al. Modeling coal liquefaction. 3. catalytic reactions of polyfunctional compounds[J]. Energy & Fuels, 1994, **8**(4): 920-924.
- [35] Ni Z H, Zong Z M, Zhang L F, et al. Synergic effect of sulfur on activated carbon-catalyzed hydrocracking of di(1-naphthyl)methane[J]. Energy & Fuels, 2003, **17**(1): 60-61.
- [36] Sun L B, Zong Z M, Kou J H, et al. Activated carbon-catalyzed hydrogenation of polycyclic arenes[J]. Energy & Fuels, 2004, **18**(5): 1500-1504.
- [37] Sun L B, Zong Z M, Kou J H, et al. Activated carbon-catalyzed hydrogen transfer to α,ω -diarylalkanes[J]. Energy & Fuels, 2005, **19**(1): 1-6.
- [38] Sun L B, Wei X Y, Liu X Q, et al. Selective hydrogen transfer to anthracene and its derivatives over an activated carbon[J]. Energy & Fuels, 2009, **23**(10): 4877-4882.
- [39] Sun L B, Wei X Y, Liu X Q, et al. Release of organonitrogen and organosulfur compounds during hydrotreatment of Pocahontas No. 3 coal residue over an activated carbon[J]. Energy & Fuels, 2009, **23**(10): 5284-5286.
- [40] Wei X Y, Zong Z M. Solvent effect on diphenylmethane hydrocracking[J]. Energy & Fuels, 1992, **6**(2): 236-237.
- [41] Zong Z M, Wei X Y. Effects of molecular hydrogen and hydrogen donor additives on 1,2-di(1-naphthyl)ethane thermolysis[J]. Fuel Processing Technology, 1994, **41**(1): 79-85.
- [42] 魏贤勇, 小方英辅, 宗志敏, 等. 供氢化合物对1,3-二苯丙烷热分解的抑制作用[J]. 煤炭转化, 1995, **18**(1): 67-70.
- Wei X Y, Xiao F, Zong Z M, et al. Inhibiting effects of hydrogen-donating compounds on 1,3-diphenylpropane thermolysis[J]. Coal Conversion, 1995, **18**(1): 67-70.
- [43] 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.
- [44] Wei X Y, Ogata E, Niki E. Catalyses of Fe and FeS₂ on the reaction of di(1-naphthyl)methane[J]. Chemistry Letters, 1991, **20** (12): 2199-2202.
- [45] Wei X Y, Ni Z H, Zong Z M, et al. Reaction of di(1-naphthyl)methane over metals and metal-sulfur systems[J]. Energy & Fuels, 2003, **17**(3): 652-657.
- [46] Qi S C, Wei X Y, Zong Z M, et al. A highly active Ni/ZSM-5 catalyst for complete hydrogenation of polymethylbenzenes[J]. ChemCatChem, 2013, **5**(12): 3543-3547.
- [47] Qi S C, Zhang L, Wei X Y, et al. Deep hydrogenation of coal tar over a Ni/ZSM-5 catalyst[J]. RSC Advances, 2014, **4**(33): 17105.
- [48] Liu Z Q, Wei X Y, Liu F J, et al. Temperature-controlled

- hydrogenation of anthracene over nickel nanoparticles supported on attapulgite powder[J]. *Fuel*, 2018, **223**: 222–229.
- [49] Li L, Wei X Y, Lv S H, et al. Specific catalytic hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to butane-1, 4-diol[J]. *Fuel*, 2025, **396**: 134673.
- [50] Wei X Y, Ogata E, Niki E. FeS₂-catalyzed hydrocracking of diarylmethanes[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 1992, **35**(4): 358–361.
- [51] Wei X Y, Ogata E, Niki E. FeS₂-catalyzed hydrocracking of α, ω -diarylalkanes[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1992, **65**(4): 1114–1119.
- [52] Liu Z Q, Wei X Y, Zhou X, et al. An acidic ionic liquid modified microfiber attapulgite-supported nickel for catalytic hydroconversion of α, ω -diarylalkanes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, **161**: 85–94.
- [53] Zhang P, Zhang X Q, Yin Y F, et al. Hierarchical pore modification of Ni-based Y zeolite to enhance the hydrofining of Dongming lignite liquefied oil for producing high-grade liquid fuel[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, **197**: 107790.
- [54] 魏贤勇, 宗志敏, 小方英辅, 等. 分子氢和二硫化铁对1,3-二苯丙烷分解的促进作用[J]. *燃料化学学报*, 1995, **23**(3): 231–235.
- Wei X Y, Zong Z M, Xiao F, et al. Promotional effects of molecular hydrogen and pyrite on 1, 3-diphenylpropane decomposition[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1995, **23**(3): 231–235.
- [55] Yue X M, Wei X Y, Sun B, et al. A new solid acid for specifically cleaving the Car-Calk bond in di(1-naphthyl)methane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **425/426**: 79–84.
- [56] Lv J H, Wei X Y, Wang Y H, et al. Light fraction from catalytic hydroconversion of two Chinese coals in cyclohexane over a solid acid[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, **129**: 162–167.
- [57] Zhao M X, Wei X Y, Zong Z M. Preparation of a new solid acid and its catalytic performance in di(1-naphthyl)methane hydrocracking[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, **37**(8): 1324–1330.
- [58] Zhao M X, Wei X Y, Qu M, et al. A highly active solid acid for specifically catalyzing di(1-naphthyl)methane hydrocracking in cyclohexane[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **142**: 258–263.
- [59] Yang Z, Wei X Y, Zhang M, et al. Enhanced hydrocracking C_{ar}-C_{alk} bridged bonds in the extraction residue from Piliqing subbituminous coal over a recyclable and active magnetic solid superacid[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, **176**: 316–324.
- [60] Zhao M X, Wei X Y, Qu M, et al. Hydrocracking of benzyloxybenzene as a lignite-related model compound over a novel solid acid[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **146**: 110–115.
- [61] Li W T, Wei X Y, Liu X X, et al. Catalytic hydroconversion of methanol-soluble portion from Xiaolongtan lignite over difunctional Ni/Z5A[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **148**: 146–154.
- [62] Zhao M X, Wei X Y, Qu M, et al. Complete hydrocracking of dibenzyl ether over a solid acid under mild conditions[J]. *Fuel*, 2016, **183**: 531–536.
- [63] Liu Z Q, Wei X Y, Wu H H, et al. Difunctional nickel/microfiber attapulgite modified with an acidic ionic liquid for catalytic hydroconversion of lignite-related model compounds[J]. *Fuel*, 2017, **204**: 236–242.
- [64] Guan Y S, Zhao W, Zhao C, et al. A novel magnetic solid acid for specially cleaving the C–O bridged bond in dibenzyl ether[J]. *ChemistrySelect*, 2018, **3**(41): 11610–11615.
- [65] Yang Z, Wei X Y, Zhang M, et al. Catalytic hydroconversion of aryl ethers over a nickel catalyst supported on acid-modified zeolite 5A[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, **177**: 345–352.
- [66] Teng Q Q, Wei X Y, Sun Y B, et al. A highly active bifunctional solid acid for di(1-naphthyl)methane hydroconversion[J]. *Fuel*, 2018, **220**: 101–108.
- [67] Liu Z Q, Wei X Y, Liu F J, et al. Catalytic hydroconversion of Yiwu lignite over solid superacid and solidsuperbase[J]. *Fuel*, 2019, **238**: 473–482.
- [68] Kang Y H, Gao J, Zhang X Q, et al. Synergistic effect of acidity and active phases for nickel nanoparticles supported HZSM-5 catalysts on lignin-related model compounds hydrodeoxygenation performance under mild conditions[J]. *Industrial Crops & Products*, 2023, **198**: 116704.
- [69] Yu X W, Li Y J, Kang Y H, et al. Enhanced synergistic effect of acidity and active phase for Ni-Co@NHZ-5-AT on hydroconversion of benzyloxybenzene to polycyclic alkanes[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, **194**: 107696.
- [70] Olah G A. Stable, long-lived carbonium ions[J]. *Chemical & Engineering News Archive*, 1967, **45**(14): 76–89.
- [71] Reed C A, Kim K C, Bolskar R D, et al. Taming superacids: stabilization of the fullerene cations HC₆₀⁺ and C₆₀⁺⁺[J]. *Science*, 2000, **289**(5476): 101–104.
- [72] Liu X X, Zong Z M, Li W T, et al. A recyclable and highly active magnetic solid superbase for hydrocracking C–O bridged bonds in sawdust[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, **159**: 396–403.
- [73] 马童童, 魏贤勇, 贺滨, 等. NiPd/Al₂O₃双金属催化剂可控制备及催化联苯加氢性能[J]. *化学工程*, 2025, **53**(10): 26–31.
- Ma T T, Wei X Y, He B, et al. Controllable preparation and catalytic performance of NiPd/Al₂O₃ bimetallic catalyst for biphenyl hydrogenation[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2025, **53**(10): 26–31.
- [74] 魏贤勇. 煤与重质油高值化利用的发展前景[C]. "重质碳资源高值化利用"学术研讨会暨新疆重质碳资源高值化利用重点实验室学术论坛, 伊宁, 2026.
- Wei XY. Development prospects for value-added utilization of heavy oils and coals[C]. Symposium on "Value-added Utilization of Heavy Carbon Resources" and Academic Forum of Xinjiang Key Laboratory for Value-added Utilization of Heavy Carbon Resources, Yining, 2026.