

重质有机资源热解过程中的自由基化学

刘振宇

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 热解是煤炭、油页岩、重油、生物质以及有机废物等重质有机资源生产燃料和化学品过程中的重要步骤, 不仅存在于非催化过程, 也存在于催化过程。热解工艺有很多种, 但其化学反应主体是自由基机理。针对文献在自由基机理这个宽泛概念下缺乏对自由基反应内涵的认识的现状, 作者团队自2007年起开展了对煤、油页岩、重油、生物质等热解过程中的自由基行为研究, 明确了文献中的一些不确切推论, 形成了系统性认识, 逐步建立了热解过程中的自由基化学体系。本文将介绍这些研究的主要进展, 包括活性自由基与稳定自由基的确定、赋存状态及在热解过程中的作用、稳定自由基与缩聚反应和积炭的关系、催化剂积炭的形态与稳定自由基的关系、自由基诱导热解与反应调控等等。

关键词: 煤; 油页岩; 生物质; 热解; 自由基; 缩聚反应

中图分类号: TQ519 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.05.002

引言

重质有机资源包括煤、油页岩、重油、生物质、废弃有机物(如废塑料和橡胶)及焦油等。由这些资源通过化工过程生产高品质气液燃料和化学品已有数百年历史, 包括直接加热转化(即热解)技术和催化转化技术(含催化加氢), 如煤热解制焦油和焦炭^[1]、油页岩热解制页岩油^[2]、重油延迟焦化制轻质油和石油焦^[3]、生物质热解制生物油和生物焦^[4]、废橡胶废塑料热解制油^[5]、两种或多种有机资源共热解、固体有机资源直接催化加氢液化^[6]以及各种热解油的催化转化等。即使在催化转化技术中, 预热器中的有机资源及反应器中未与催化剂接触的有机资源均会不可避免地发生热解。因此, 热解是重质有机资源转化过程中的必经和重要步骤。

除某些废弃有机物外, 重质有机资源的分子结构通常采用以共价键构成的结构单元表述。如煤的主体结构常被表述为以不同大小的芳核为中心、由不同结构的脂肪侧链键合在一起的大分子团簇, 这些团簇通过非共价键缔合成为复杂的网络结构^[7]。

重质有机资源的热解通常指弱共价键受热均裂

产生包含自由基的碎片(简称自由基碎片), 自由基碎片进一步反应形成产物的过程^[8]。由于催化剂很难扩散进入到煤结构中, 催化转化过程中主要发生的是热解产生的挥发性自由基碎片的催化加氢。因此, 重质有机资源转化过程中弱共价键的解离以及由此导致的自由基碎片的反应是热转化和催化转化过程中的基元反应步骤。

热解不仅是重质有机资源转化的核心, 也是很多有机资源形成的途径。比如, 煤源于植物的煤化, 其本质是低温($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$)还原条件下生物质中的弱共价键均裂产生的自由基碎片经过系列反应, 最终形成稳定的小分子甲烷和缩合度高的煤^[9]。由于植物和煤都是固体, 煤化过程产生的部分自由基不能迁移, 因而稳定地保留在煤中。部分油页岩也源于植物(如藻类), 其演化过程类似煤化过程, 因而也含有稳定自由基。重油虽然主要源于微动物遗体, 但其生成过程涉及沉积条件下的低温热解过程, 也会产生小分子产物(如甲烷等)和缩合度高的沥青质、胶质等组分, 因而重油也含有稳定自由基。

1954年, Uebersfeld等^[10]发现煤中含有可用电子自旋(顺磁)共振仪(ESR或EPR)测定的自由基(以下简称ESR自由基)。自此以后, 研究者测定了不同煤和油页岩的ESR自由基浓度, 以及这些物质在热解或液化条件下ESR自由基浓度的变化, 发现了一些规律性现象。如煤的ESR自由基浓度随煤阶($C, \%$)升高而上升(图1)^[11]、煤和油页岩热解

收稿日期: 2018-07-09

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0600302); 国家自然科学基金(21506009)

作者: 男, 1954年生, 教授

E-mail: liuzy@mail.buct.edu.cn

过程中 ESR 自由基浓度随温度升高而上升(图 2)^[12-13]、页岩油产率与油页岩自身的 ESR 自由基无关^[14]。有些研究者以 ESR 自由基浓度为自变量与煤的转化率和产物收率关联,构建动力学模型,得出转化率受 ESR 自由基浓度推动的结论^[12]。另一些研究者发现样品的 ESR 自由基浓度不随时间而改变,且热态测得的 ESR 自由基浓度与冷态测得的相同(经过温度校正后)^[15],与 ESR 自由基参与反应的观点矛盾。但前人对生物质热解及重油加工过程中的自由基历程缺乏研究。

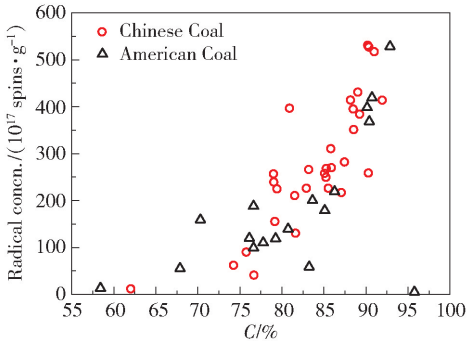
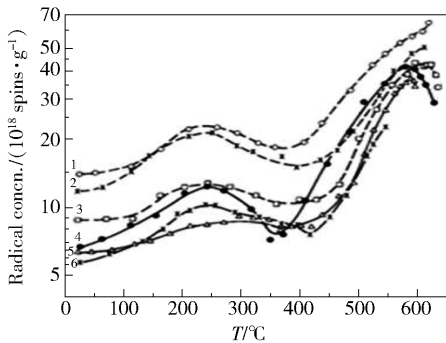


图 1 煤的自由基浓度随煤阶的变化^[11]
Fig.1 Radical concentration in coal samples of different rank^[11]



1—Pocahontas #3; 2—Pocahontas #5; 3—Matewan; 4— Alma;
5— Bakerstown; 6— Sunnyside。
图 2 煤热解过程中自由基浓度的变化^[12]
Fig.2 Radical concentration in coal samples during pyrolysis^[12]

显然,前人虽然意识到煤和油页岩含有自由基,煤、油页岩、生物质及重油的热解(热加工)过程发生自由基反应,但这些认识局限在 ESR 自由基层面,并误认为 ESR 自由基是参与反应的活性物质。事实上,重质有机资源热解断键产生的大部分自由基碎片(以下称为活性自由基)并非 ESR 所能测得,而活性自由基才是决定热解反应定向控制和过程优化的关键物质。鉴于文献中缺乏对活性自由基的认

识,也缺乏对 ESR 自由基的本质研究,作者团队从 2007 年开始研究活性自由基和 ESR 自由基、煤及多种重质有机资源转化过程中的自由基历程,历经 10 年,系统认识了原料结构-断键-自由基浓度-产物组成之间的关系、活性自由基与 ESR 自由基之间的联系与区别,建立了利用 ESR 自由基浓度诊断热解反应程度和优化热解反应的方法,构建了热解过程中的自由基化学体系,成为国内外该领域研究的探路者。下文按照重质有机资源类别和重要反应现象简要介绍取得的进展。

1 固态重质有机资源热解中的自由基反应及发生场所

煤是热转化研究最多的固态有机资源。Tromp^[16]于 1987 年归纳了煤热解的自由基历程,即煤结构受热分解产生挥发性(free)自由基碎片,挥发性自由基碎片离开煤表面后继续反应,生成挥发产物和焦。该历程后来被广泛引用,成为共识机理。2014 年,作者基于多种煤热解焦保持了原煤颗粒的形状、木炭保留了植物枝干的外形等现象,提出了图 3 所示的热解过程^[8],即重质有机资源受热产生挥发性自由基的同时也产生不挥发的自由基,固体表面的不挥发自由基导致结构失稳,进而原位缩聚形成相对稳定的结构;该过程由表及里连续发生,最终形成保持颗粒原貌的焦炭和挥发产物。该机理似乎与 Tromp 机理差别不大,但有实质性不同,即绝大部分焦不是由挥发性自由基碎片缩聚而成,而是固体结构由于其表面的部分共价键断裂造成的结构失稳而不断稳定化(缩聚或自组装)的产物,即固体的连续缩聚是热解的重要步骤。

煤热解自由基反应的场所(位置)宏观上可分

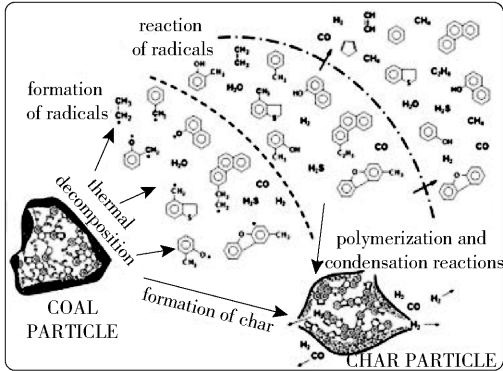


图 3 作者提出的煤热解自由基反应历程^[8]
Fig.3 Radical reactions in coal pyrolysis proposed by Liu^[8]

为煤颗粒内部和外部。煤颗粒内孔道中主要发生挥发性自由基碎片之间的反应及挥发性自由基碎片与煤的反应;煤颗粒外主要发生挥发性自由基碎片之间的反应。两个场所的反应均影响产物产率和品质。作者对主流工业热解反应器中煤颗粒内外的传质和传热研究表明,颗粒内外挥发物的传质均与传热方向相反(图4)^[17],即挥发物迁移方向是升温方向。该传递特征使挥发物在迁移中不断裂解并发生自由基缩聚反应,致使部分焦油组分歧化生成气体和析炭(也称焦)。尽管文献普遍认为快速热解可提高焦油产率,但实现快速热解的方法大都是加大煤颗粒与环境的温差,因此快速热解提高焦油产率的结论值得怀疑,因为从快速热解得到的挥发物或液体产物含有更多缩聚产物(析炭和沥青质,其量甚至多于焦油)。由于快速热解挥发物逸出的气速很高,产物还包括更多尘或煤粉。

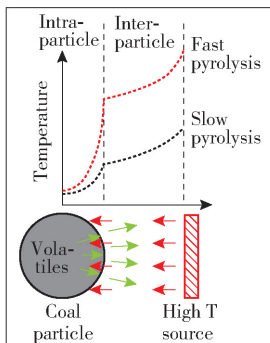
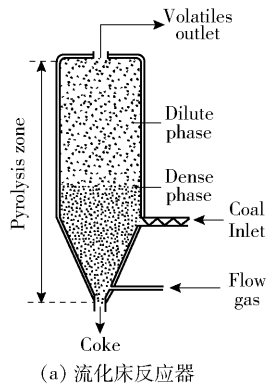


图4 热解过程中煤颗粒内外传热和传质的方向^[17]

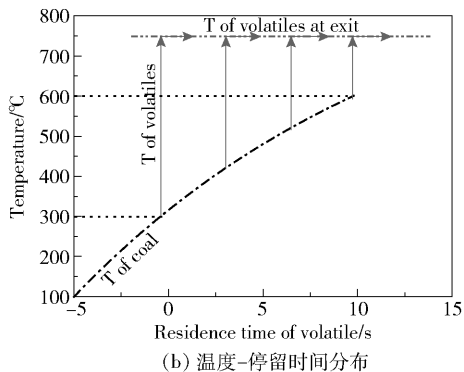
Fig. 4 Direction of mass and heat transfer within and outside of a coal particle^[17]

作者团队分析了主流工业反应器中煤颗粒外挥发物反应的温度-时间($T-t$)分布特征、挥发物反应程度及传统固体热载体和单段流化床反应器(图5)不利于生产焦油的原理,得出了不同反应器的实际焦油(不含沥青和固体)产率随挥发物升温幅度增大而降低的规律,进而提出低升温速率、短挥发物停留时间是提高焦油收率的重要原则^[18]。

如前所述,煤含有稳定的ESR自由基,其浓度随煤阶升高而上升,随热解温度升高和时间延长而上升。显然,ESR自由基不是图3中的活性自由基,但文献中缺乏对活性自由基的鉴别和量化研究。针对该问题,作者团队研究了多种煤热解中ESR自由基浓度的变化,通过煤在二氢菲(DHP)存在下的热解研究了供氢作用下(DHP为煤产生的活性自由基提供氢自由基,自身转化为菲)ESR自由基浓度的变化规律,并依据菲/



(a) 流化床反应器



(b) 温度-停留时间分布

图5 在750 °C运行的流化床反应器中的温度-停留时间分布^[18]

Fig. 5 Temperature-residence time profile in a fluidized-bed reactor operated at 750 °C^[18]

DHP的值随热解程度的变化量化了活性自由基的变化规律^[19],发现活性自由基量(R_H)在反应中不断升高,其值比ESR自由基高约3个数量级(图6)。活性自由基的产生可由一级反应动力学模拟,由此可估算可解离的共价键总量($N_{B,0}$)。如在440 °C时, $N_{B,0}$ 从褐煤(含碳68%)的17 mmol/g线性下降到高阶烟煤(含碳88%)的14 mmol/g,再线性下降到无烟煤(含碳92%)的5 mmol/g(图7(a)),这些共价键断裂的动力学常数(k)随煤阶升高而下降(图7(b)),说明煤阶越高,煤结构中的强键越多、弱键越少。

图6(a)显示,与煤热解过程中ESR自由基浓度上升不同,供氢溶剂存在下煤热解的ESR自由基浓度迅速下降,并稳定在一个较低的水平,说明热解使煤颗粒发生破裂,供氢抑制了煤结构缩聚,进而使原来包裹于颗粒内的自由基可以从供氢溶剂中获取氢自由基。ESR自由基不能完全湮灭的现象说明,煤中有些结构不发生破裂,这些结构应该与煤中的惰质组有关。

2 煤热解挥发物反应的自由基行为

如前所述,热解过程中从煤逸出的挥发物大都

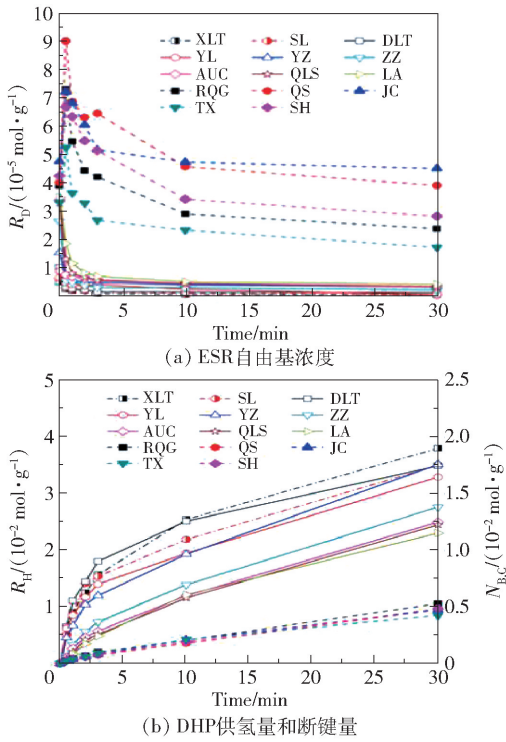


图 6 440 °C ,DHP 与煤的比值为 8 的条件下 14 种煤热解的 ESR 自由基浓度(R_p)和 DHP 供氢量(R_H)及断键量($N_{B,C}$)^[19]

Fig. 6 Quantities of ESR radicals (R_p) and hydrogen radicals donated by DHP (R_H) during pyrolysis of 14 coal samples at 440 °C and DHP/coal of 8^[19]

向高温方向移动,因而在反应器内继续反应(也称二次反应)。尽管该观点得到普遍认可,但文献中的绝大多数热解研究仍然是宏观报道,仅有少数解耦研究了挥发物的反应行为。英国帝国理工大学的 Kandiyoti 等^[20]研究了流化床稀相段温度对煤热解产物的影响,发现挥发物的反应在 500 °C 就很显著,使得焦油的产率下降、分子量减小。日本东北大学的 Tomita 等^[21]用两段固定床反应器研究了挥发物反应温度和时间对 Liddell 煤热解产物的影响,发现挥发物在 550 °C 反应显著,导致焦油收率下降,气体和焦收率升高。作者团队采用两段固定床反应器研究了挥发物反应的积炭行为以及积炭与焦油 ESR 自由基浓度的关系^[22],发现挥发物的反应亦遵循自由基反应机理,伴随自由基浓度变化。

研究发现,在 440 °C 以上,挥发物的反应就降低了焦油收率,提高了气体收率和积炭量(图 8),也提高了体系的 ESR 自由基浓度。焦油中的析炭(微粒)与焦油的 ESR 自由基浓度(图 9)、 g 值(图 10)和线宽(图 11)的变化密切相关。相比而言,褐煤的

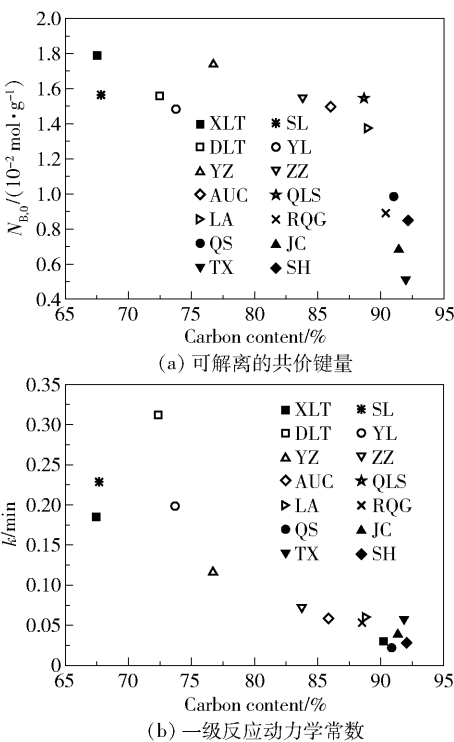


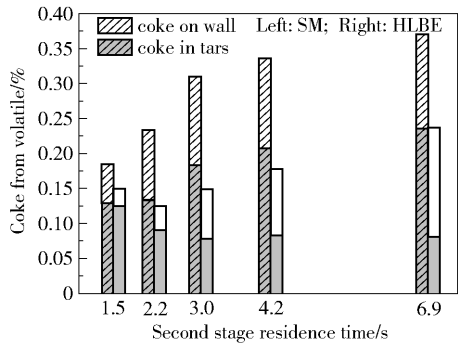
图 7 在 400 °C 可解离的共价键量($N_{B,0}$)及一级反应动力学常数(k)^[19]

Fig. 7 The total cleavable bonds ($N_{B,0}$) in coal at 400 °C and the first order rate constant (k)^[19]

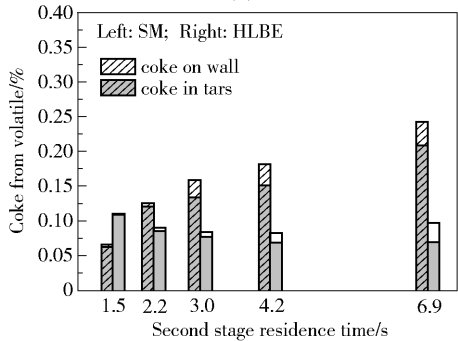
挥发物不易析炭,焦油的 ESR 自由基浓度较低, g 值和线宽较高。这些现象可能与褐煤挥发物的芳香单元结构较小、脂肪结构较多有关。随着挥发物反应温度升高,挥发物的析炭量和体系的 ESR 自由基浓度升高, g 值和线宽下降,说明析炭在不断演化、缩聚,使其芳构化程度升高。

鉴于析炭主要源于大分子挥发物的裂解及其产生的自由基碎片的缩聚,且析出的微小炭颗粒大都沉积在焦油中,作者团队离线研究了煤在固定床慢速升温快速吹扫条件下所得焦油(未经历高温环境)的反应行为^[23],以模拟工业反应器中挥发物的原位反应以及焦油加工的预热过程。发现低阶烟煤(含碳量为 80% 左右)热解焦的 ESR 自由基浓度在 $30 \sim 170 \mu\text{mol/g}$ (图 12, $2 \times 10^{19} \sim 10 \times 10^{19}$ spins/g, $1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23}$ spins),约为原煤的 3 倍;焦油的 ESR 自由基浓度在 $0.08 \sim 0.25 \mu\text{mol/g}$ (图 12, $0.5 \times 10^{17} \sim 1.5 \times 10^{17}$ spins/g);煤的含碳量越高,其热解焦和焦油的 ESR 自由基浓度越高。

研究发现,焦油裂解和缩聚反应在 623 K 时变得显著,导致析炭(四氢呋喃(THF)不溶物)和 ESR 自由基浓度上升;BET 煤热解焦油在 773 K 的析炭量达



(a) 650 °C

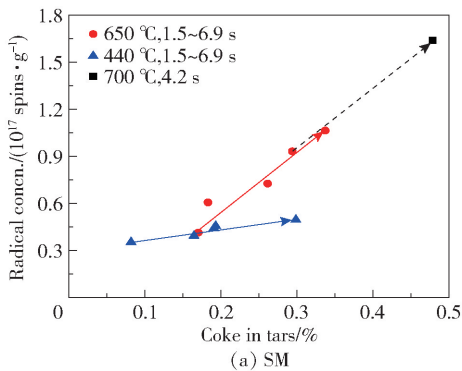


(b) 440 °C

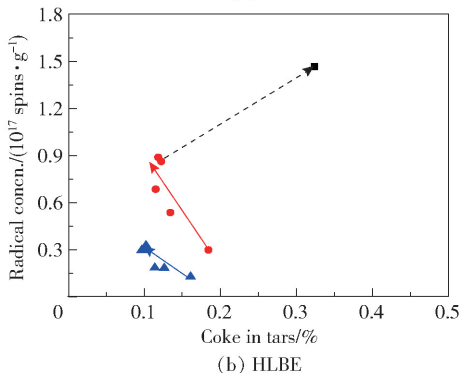
SM—神木烟煤; HLBE—呼伦贝尔褐煤。

图 8 煤挥发物反应的析炭行为^[22]

Fig. 8 Coke yields in reaction of volatiles^[22]



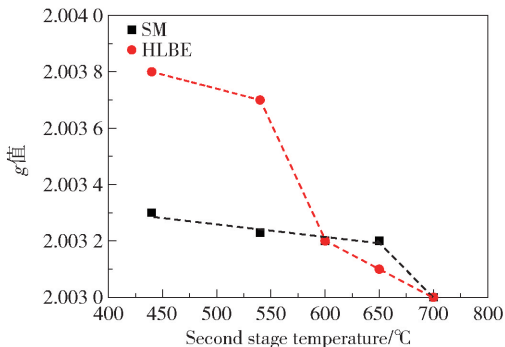
(a) SM



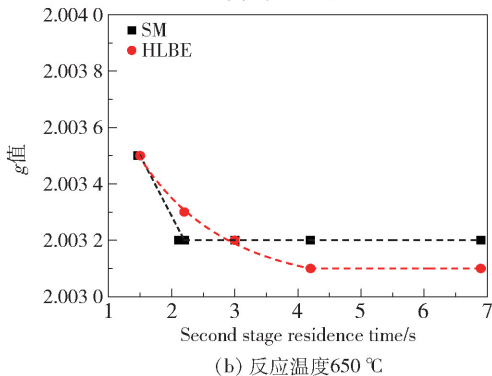
(b) HLBE

图 9 焦油 ESR 自由基浓度与析炭量的关系^[22]

Fig. 9 Relationships between the coke content of tars and the radical concentration in the tars^[22]



(a) 停留时间 4.2 s



(b) 反应温度 650 °C

图 10 焦油 ESR 自由基 g 值与反应温度和停留时间的关系^[22]

Fig. 10 The g value of radicals in tars produced in reactions of volatiles for different temperatures and residence time^[22]

8% (质量分数), ESR 自由基浓度升至 $60 \mu\text{mol/g}$ (图 13, 3.5×10^{19} spins/g)。这些 ESR 自由基浓度的变化显著小于相同条件下生物质热解焦油的自由基浓度变化,说明煤热解焦油的反应性低于生物质热解焦油的反应性。

研究发现^[24],煤热解的升温速率显著影响产物性质,焦和焦油的 ESR 自由基浓度随升温速率升高而上升(图 14(a)),因为升温速率越高,煤热解挥发物逸出反应器前所经历的温升越大(图 14(b)),其裂解和缩聚程度越高。与低升温速率热解产生的焦油相比,高升温速率热解焦油更易析炭。挥发物反应时间延长导致的焦油反应和 ESR 自由基浓度变化与提高升温速率的作用类似。

研究发现^[24],不同升温速率下煤热解焦油的 ESR 自由基浓度分布不同(图 15)。低升温速率热解所得焦油的 ESR 自由基浓度低,且与己烷混合后不发生改变(实三角形),但与 THF 混合后发生改变(空三角形),说明该焦油中的 ESR 自由基主要存在于沥青组分(己烷不溶-THF 可溶物)中,焦油的析炭含量较低。高升温速率热解所得焦油的 ESR 自

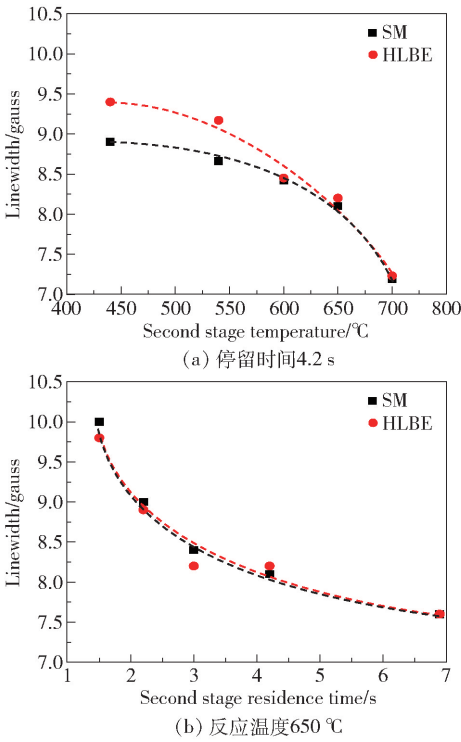


图 11 焦油 ESR 自由基线宽与反应温度和停留时间的关系^[22]

Fig. 11 The linewidth of radicals in tars produced in reactions of volatiles for different temperatures and residence time^[22]

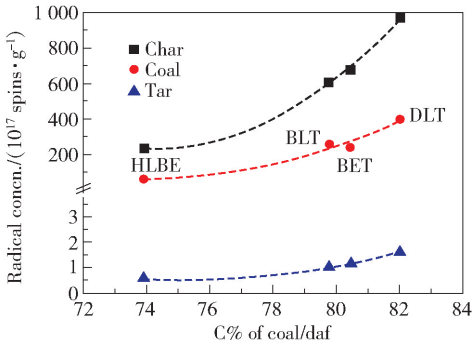


图 12 4 种煤及其热解产物焦和焦油的自由基浓度^[23]

Fig. 12 Radical concentration of four coal samples and their pyrolysis char and tar^[23]

由基浓度较高,且与己烷和 THF 混合后均发生改变,但改变量较小,说明该焦油中的 ESR 自由基主要存在于析炭中。

上述现象表明,低升温速率热解所得焦油较重,沥青组分较多,油(己烷可溶物)和析炭量较少;高升温速率热解所得焦油较轻,但析炭量较高(源于焦油裂解和缩聚)。更加重要的是,这些现象表明,通过溶剂溶解焦油的某些组分可以选择性地提高这

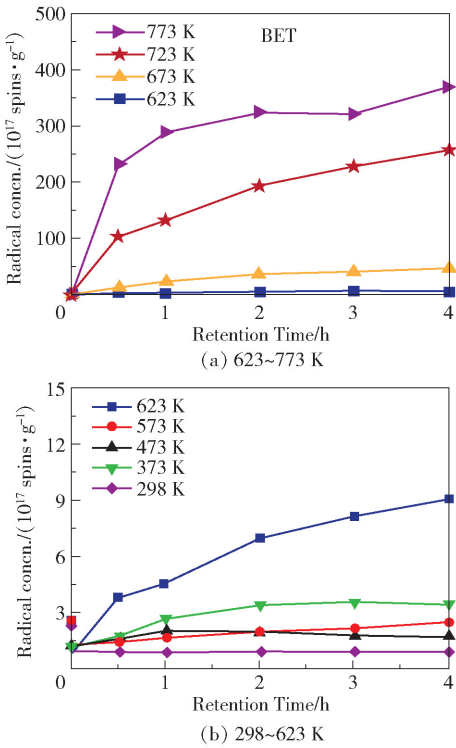


图 13 BET 煤热解焦油反应的 ESR 自由基浓度变化^[23]

Fig. 13 ESR radical concentration of BET tars reacted at various temperatures^[23]

些组分的移动性,使其含有的 ESR 自由基发生耦合而湮灭,因此可以简单地通过 ESR 自由基浓度判断焦油的品质乃至热解反应器中挥发物的反应情况。

研究表明^[24],低升温速率热解所得焦油的反应性低于高升温速率热解所得焦油的反应性,可能的原因是焦油中的析炭促进了焦油的缩聚,因为析炭过程包含自催化路径。

为了认识短时间内挥发物的自由基反应,作者团队通过改变固定床载气流速,研究了挥发物停留时间在 2 ~ 21 s 范围的煤热解行为^[25],发现对某次烟煤而言,挥发物反应时间越长,焦和气体的产率越高,焦油产率越低。焦油反应生成析炭和气,它们的产率随反应温度升高及反应时间延长而上升;焦油中析炭的 ESR 自由基浓度最高,沥青的 ESR 自由基浓度次之,油的 ESR 自由基浓度最低。焦油中沥青质易缩聚析炭,析炭率正比于 ESR 自由基浓度,直到析炭量达 40%。析炭可由零级 + 自催化反应动力学表述,活化能在 128 ~ 138 kJ/mol 范围。

研究发现,在 300 °C 就可观察到焦油反应析炭^[26]。析炭除了存在于焦油中,还沉积在反应管壁。焦油中析炭的粒度随反应温度升高和时间延长而增大,从 0.1 μm 增至 700 ~ 800 μm(图 16),更大

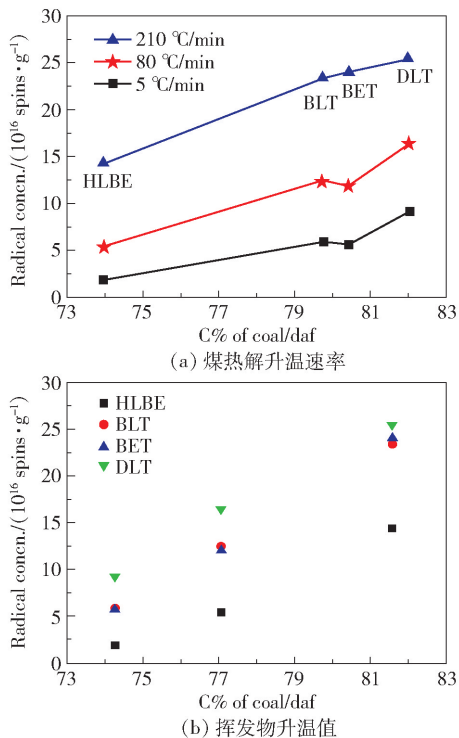


图 14 煤热解升温速率及相应的挥发物升温值对焦油自由基浓度的影响^[24]

Fig. 14 The effects of pyrolysis heating rate and temperature increase of volatiles on the radical concentration of tars^[24]

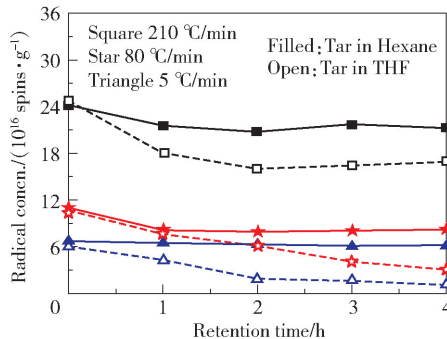


图 15 不同升温速率下煤热解焦油与己烷 (hexane) 或 THF 混合过程中的 ESR 自由基浓度变化^[24]

Fig. 15 Changes in ESR radical concentration of BET tars during mixing with hexane and THF^[24]

的析炭颗粒沉积于管壁。析炭的结构不断发生缩聚,芳环的脂肪侧链减少,芳香度从 0.70 增至 0.86,氢碳比从 0.9 降至 0.6,对应于从二环芳烃到七环芳烃。焦油中析炭的杂原子含量也逐步降低,N 含量从 2.4% 降到 1.5%,S 含量从 0.4% 降到 0.1%,O 含量从 15.3% 降到 11.4%;自由基浓度相应增加,从几个 $\mu\text{mol/g}$ 增加到 $80 \mu\text{mol/g}$;自由基 g 值和线宽也相应降低,前者从 2.003 20 降到 2.002 80,后

者从 0.55 降到 0.40 mT。

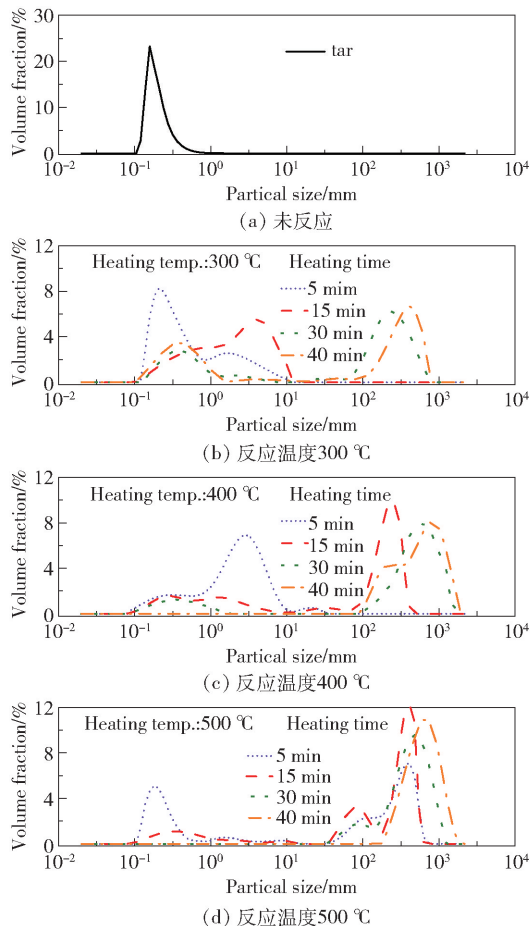


图 16 不同反应温度和时间下焦油中析炭的粒度分布^[26]

Fig. 16 Particle size distribution of coke in tars obtained with various reaction temperatures and time^[26]

研究发现,热解中挥发物反应并沉积于管壁的析炭的缩合程度高于焦油中析炭的缩合程度,该现象源于管壁温度总是高于管内挥发物的温度,且管壁析炭一直停留在高温区,而焦油中析炭在反应器的停留时间短,因此管壁析炭的自由基浓度更高, g 值和线宽更小。反应初期的管壁析炭为分散小颗粒,随后变成大颗粒,进而连接成片(图 17)^[26]。

3 煤溶剂萃取过程中的自由基行为及其意义

前人对溶剂萃取煤进行了很多研究,或是为了获取可溶组分,或是为了剖析煤结构。一般认为,溶剂萃取煤属于物理分离,最多伴随着煤中部分非共价键的断裂,因此溶出组分保持了其在煤中的结构。但这个观念未被验证过。作者团队研究了多种低阶

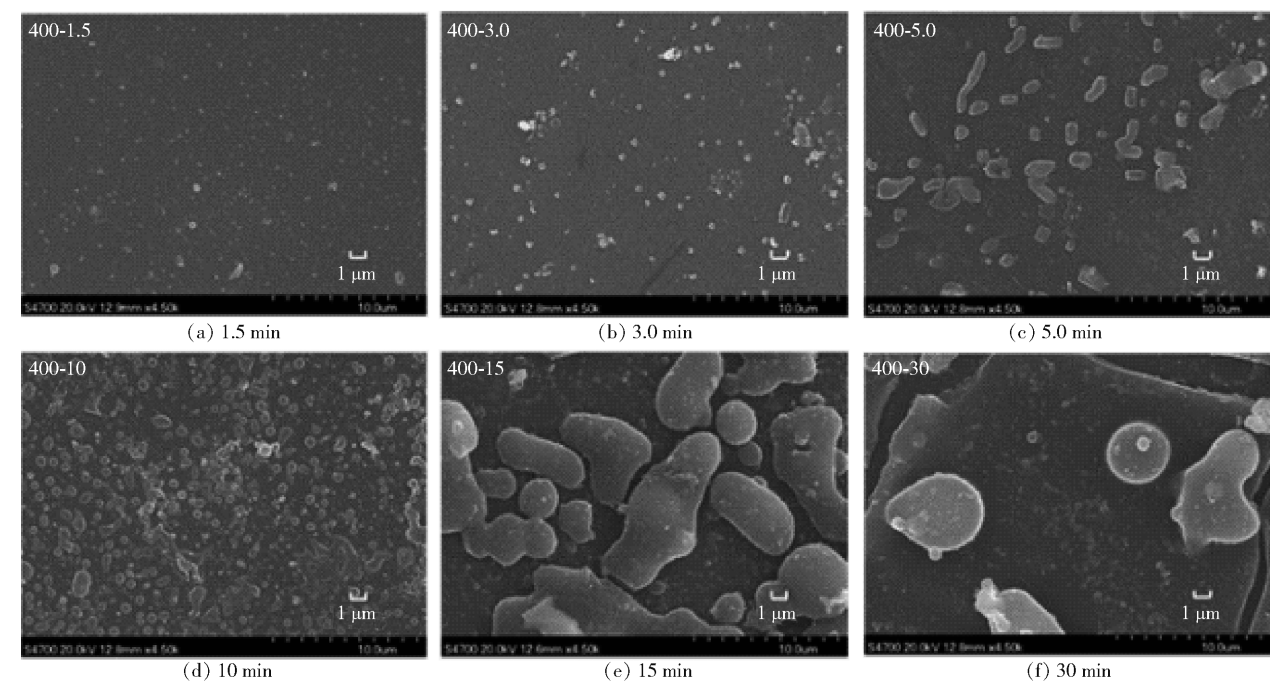


图 17 400 °C 沉积于管壁的析炭形貌随时间的变化^[26]

Fig. 17 SEM images of coke formed on the reactor wall at 400 °C in pyrolysis^[26]

烟煤在常用溶剂中的萃取过程^[27],发现在绝大部分条件下都可观察到“煤 + 溶剂”体系的 ESR 自由基浓度变化(图 18),说明萃取过程伴随化学反应。常温条件下甲苯、THF 和四氢萘(THN)萃取煤的过程伴随 ESR 自由基浓度下降;萃取温度升高(在几十℃范围),ESR 自由基浓度进一步下降,说明溶解于溶剂的煤组分含有自由基,且这些自由基会相互耦合而湮灭,即溶解于溶剂的组分部分是煤中原有组分经耦合反应的产物。在 80 ~ 100 °C 以上(随溶剂种类有所不同),萃取过程的 ESR 自由基浓度开始上升,并超过煤的 ESR 自由基浓度,说明煤中存在一些可溶解解离的、非常规意义的共价键,这些键解离形成的自由基碎片在耦合中不能完全湮灭,部分被包裹在耦合产物中成为 ESR 自由基。

研究发现^[27],溶剂的沸点越高、黏度越大,萃取过程中出现的最低 ESR 自由基浓度越高,达到最低 ESR 自由基浓度的温度越高,ESR 自由基浓度超过煤 ESR 自由基浓度时的温度也越高,说明煤的萃取速率随溶剂向煤中扩散速率的升高而加大,溶于溶剂中的自由基碎片的反应随它们在溶剂中的扩散速率升高而加快。研究还发现,N-甲基吡咯烷酮(NMP)对煤的萃取率最高,萃取过程中 ESR 自由基浓度升高最大,己烷对煤的萃取率最低,过程中 ESR

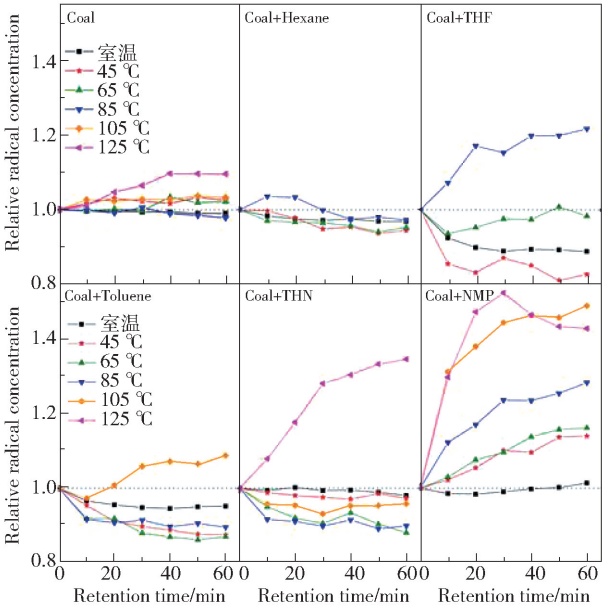


图 18 BET 煤在不同溶剂及不同温度下萃取过程中的 ESR 自由基浓度的相对变化(1.0 为煤的自由基浓度)^[27]

Fig. 18 Relative changes in radical concentration of BET coal during extraction with various solvents at different temperatures^[27]

自由基浓度变化最小,这些现象可能说明强极性溶剂有助于在低温下解离煤中的某些共价键。

4 油页岩热解过程中的自由基行为

作者团队在热天平^[28]和微型密闭反应器^[29-30]中研究了多种油页岩有机质的热解以及供氢溶剂 DHP 存在下的热解,发现在 380 ~ 440 °C 范围内,由 DHP 的供氢量计算得到的活性自由基量随热解时间延长和温度升高而不断增加。以桦甸油页岩为例(图 19),其热解产生活性自由基(其量用 C_{R-t} 表示)的初始速率较高,然后逐步降低;断键过程可用一级动力学表述,活化能为 90 kJ/mol,可生成的总活性自由基量为 15.8 mmol/g,为可断键量的 2 倍。基于 8 种油页岩有机质的核磁信息及它们热解产生活性自由基的动力学,发现这些油页岩有机质热解中的主要断键都是 β 位 $C_{al}-C_{al}$ 和 $C_{al}-O$ 键,活性自由基量少于相同条件下、类似含碳量的褐煤热解产生的活性自由基量,说明油页岩有机质结构中的长脂肪碳链多于褐煤、芳环结构少于褐煤。

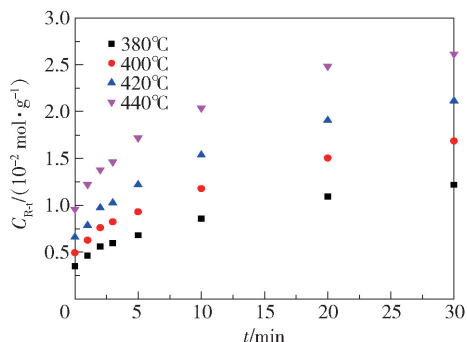


图 19 桦甸油页岩有机质(HDOM)与 DHP 共热解过程中产生的活性自由基量^[30]

Fig. 19 Quantity of active radicals (C_{R-t}) generated by HDOM in pyrolysis at 380 – 440 °C in the presence of DHP^[30]

研究发现,桦甸油页岩有机质(HDOM)单独热解时 ESR 自由基量不断增加,供氢溶剂会显著降低 ESR 自由基量,说明 ESR 自由基是热解产生的自由基碎片反应时包裹于缩聚产物结构中的自由基^[30]。证明了 ESR 自由基主要赋存于焦的判断,并说明热解过程中 ESR 自由基量是判断反应加氢程度或缩聚程度的重要参数。

因有机质的结构决定热解过程中活性自由基的产生量和活性自由基碎片的结构,热解过程中活性自由基和 ESR 自由基的形成均与有机质结构密切相关。基于此,作者团队关联了 8 种油页岩有机质在 420 °C 热解过程中活性自由基量(C_{R-t})和单独热

解测得的 ESR 自由基量(C_{R-s}),发现二者呈线性关系(图 20),说明 ESR 自由基的形成量正比于断键产生的活性自由基量,且该关系的斜率应与有机质的结构相关^[30]。由图 20 可知,Morocco 油页岩的有机质(MAOM)热解中每产生 5 400 个活性自由基,能够产生 1 个 ESR 自由基;Burma 油页岩有机质(MNOM)、Tongchuan 油页岩有机质(TCOM)和 Barkol 油页岩有机质(BKOM)热解中每产生 2 500 ~ 3 100 个活性自由基,能够产生 1 个 ESR 自由基;而 HDOM、Beipiao 油页岩有机质(BPOM)、Longkou 油页岩有机质(LKOM)和 Yilan 油页岩有机质(YLOM)热解中每产生 1 700 ~ 2 000 个活性自由基,能够产生 1 个 ESR 自由基。这些数据表明,油页岩有机质热解产生的活性自由基中有超过 99.9% 经相互耦合而湮灭,残留在焦结构中的 ESR 自由基量不足活性自由基量的 0.1%。值得注意的是,上述 $C_{R-t} - C_{R-s}$ 关系并不直接与这些有机质的 ^{13}C NMR 平均结构参数有关。

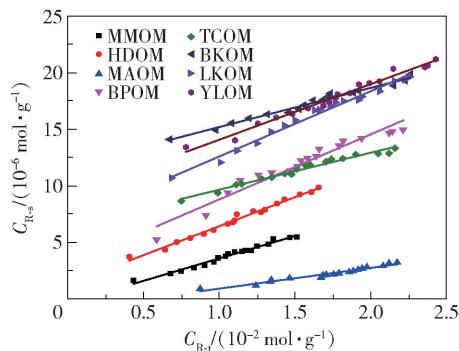


图 20 油页岩有机质热解产生的活性自由基量与 ESR 测定的稳定自由基量的关系^[30]

Fig. 20 Relationship between the concentration of active radicals (C_{R-t}) and ESR radicals (C_{R-s}) during pyrolysis at 420 °C^[30]

5 石油重质馏分反应的自由基行为

重油精制工艺大都包括延迟焦化和蒸汽裂解,二者都涉及重油组分的热解。重油热解所得焦油的再加工也需经历高温预热,其间也发生热解反应。前人从产率和产物组成的角度研究了热解工艺条件对重油和焦油转化的影响,但未认识到过程中的自由基反应。作者团队在自行设计的多通道微型反应器中研究了某重油热解所得焦油的反应,关联了结焦(析炭)和 ESR 自由基浓度随反应条件的变化,特别是两类焦(氯苯不溶物(CI),定义为硬焦;甲苯不

溶物(TI),定义为硬焦+软焦)的变化及其与 ESR 自由基信号关系(图 21)^[31]。发现软焦形成于 350 ℃ 以上,并在 440 ℃ 以上向硬焦转化,硬焦的芳环缩合程度高于软焦。硬焦和软焦都含有 ESR 自由基,且二者的生成都可由一级反应动力学描述,表明自由基浓度是研究结焦量和性质的重要且简便的方法。

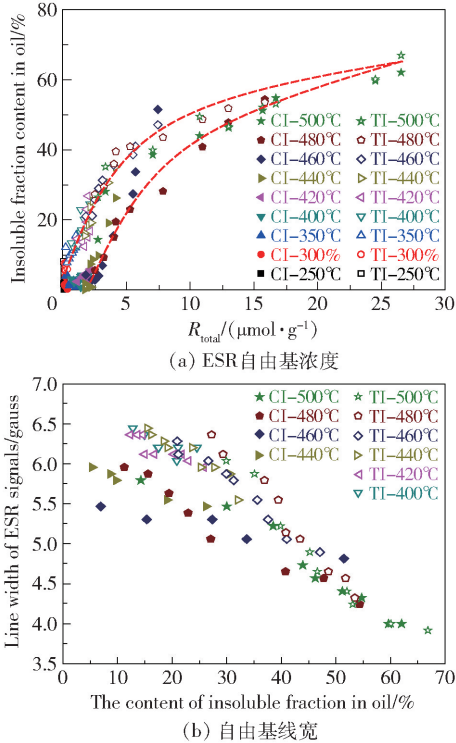


图 21 氯苯不溶物(CI)和甲苯不溶物(TI)质量变化与 ESR 自由基浓度 R_{total} 和自由基线宽的关系^[31]

Fig. 21 Relation between CI or TI content and stable radical concentration (R_{total}) or line width of ESR signal^[31]

对两种焦油 Tar-1、Tar-2 的研究表明,用供氢溶剂得到的活性自由基(reactive radical intermediates)生成量可用一级反应动力学表述,活化能分别为 31 和 38 kJ/mol^[32]。焦油中的沥青质和芳环侧链越多,热解断键量越多。对比不同供氢溶剂的供氢能力可以判断焦油热解产生的活性自由基的反应性:弱键先断裂,产生的自由基反应性低;强键后断裂,产生的自由基反应性高;低反应性自由基量多于高反应性自由基量。供氢溶剂存在下焦油热解产生的活性自由基量比焦油自身热解产生的 ESR 自由基量高 3 个量级,且二者呈正比关系(图 22)。如前所述,该比值与焦油的结构有关,可以作为表征焦油热解反应性和结焦程度的重要参数。

作者团队研究了茂名常压渣油(AR)催化加氢

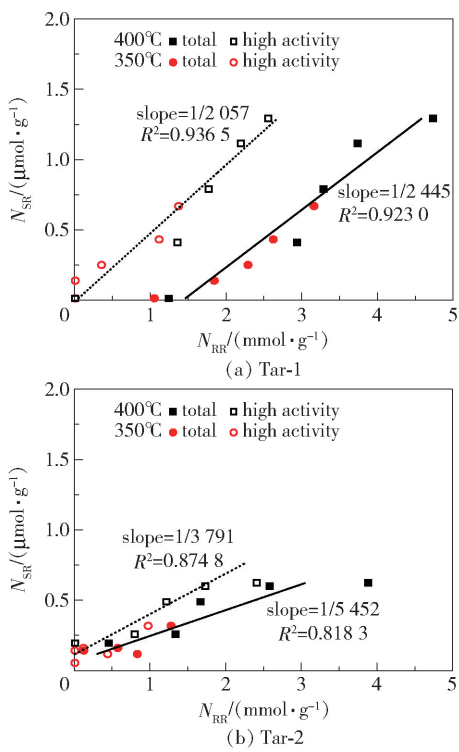


图 22 焦油热解产生的 ESR 自由基(N_{SR})与供氢溶剂存在下产生的活性自由基(N_{RR})的关系^[32]

Fig. 22 Relationship between ESR radicals (N_{SR}) formed and reactive radicals (N_{RR}) determined by hydrogen donor solvents^[32]

过程中催化剂(硫化的 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的结焦及 ESR 自由基浓度变化^[33]。发现体系的 ESR 自由基浓度变化比气、固产率的变化更加灵敏且易于测定,ESR 自由基浓度在 400 ℃ 就发生显著变化,但析炭(CS_2 不溶物)和气体生成在 420 ℃ 才可被检测到。缺氢条件下,催化剂促进了渣油脱氢,提高了催化剂上的积炭速率,且初始积炭速率较快,可能缘于渣油中沥青质的沉积和缩聚,因该过程伴随着 ESR 自由基浓度快速升高。供氢溶剂(THN)降低了催化剂上的积炭速率和积炭动力学的活化能,说明供氢对缩聚反应有抑制作用;THN 也降低了自由基浓度(图 23),说明重组分含量降低。

6 生物质热解过程中的自由基行为

作者团队在密闭微型反应器中研究了核桃壳(WS)和玉米芯(CC)热解焦油的反应^[34],发现这些焦油均含有 ESR 自由基,浓度在 10^{16} spins/g 量级,在 673 K 反应达到 10^{19} spins/g 量级(图 24)。热解水也含有 ESR 自由基,浓度在 573 K 以上升高。这些现象说

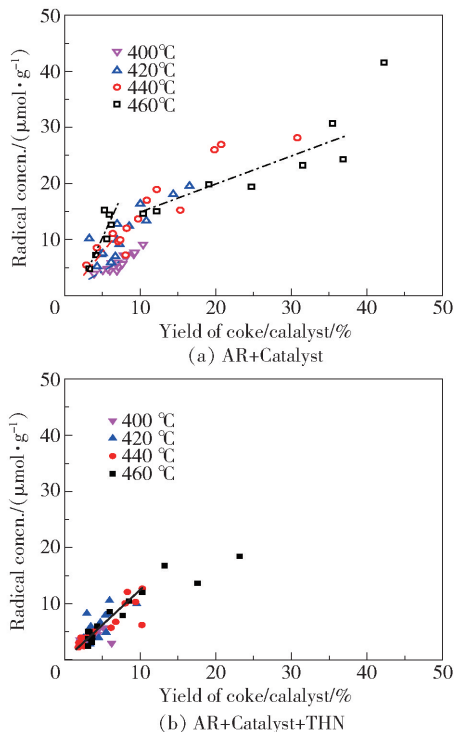


图 23 AR + Catalyst 和 AR + Catalyst + THN 体系催化剂表面积炭量与自由基浓度的关系^[33]

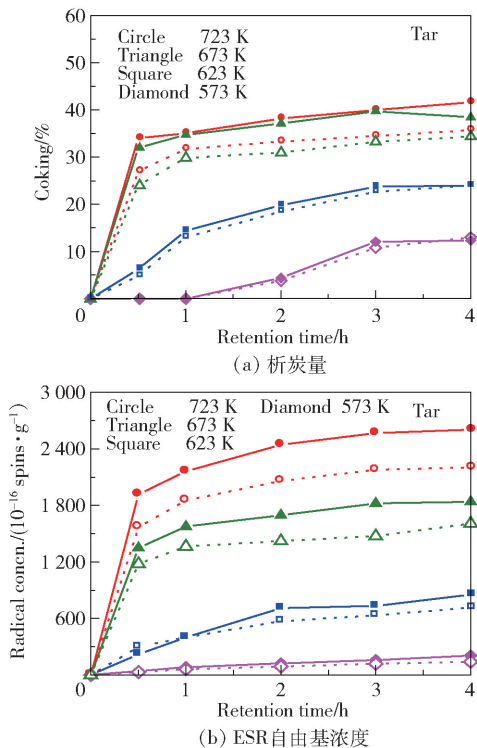
Fig. 23 Relationship between coke formation on the catalyst and the radical concentration in the coke in the absence and presence of THN^[33]

明,焦油和热解水中含有 THF 不溶物,甚至微小析炭颗粒;ESR 自由基浓度较低时,其主要存在于沥青质中;ESR 自由基浓度较高时,其主要存在于析炭中。

作者团队在密闭快速升温反应器中研究了木质素、纤维素和半纤维素在 DHP 存在下的热解行为,发现在 350 ~ 440 °C 及 DHP 与这些物质的质量比为 8 时,99.9% 以上的活性自由基可以从 DHP 得到氢,断键量分别为 8.9、6.3 和 6.8 mmol/g,断键活化能分别为 90.5、129.7 和 126.5 kJ/mol。木质素的断键主要为其 A 和 A' 结构中的 $C_\beta-O$ 、 $C_\alpha-C_\beta$ 和 $C_\gamma-O$ 键,FA 和 pCA 结构中的 $C_\beta-C_\gamma$ 键,B 结构中的 $C_\gamma-O$ 和 $C_\beta-C_\gamma$ 键。纤维素和半纤维素的断键主要为糖苷结构中的 C—O 键^[35]。

7 活性自由基对原料的诱导热解

如前所述,前人将有机物的热解过程分为两步,即弱共价键断裂产生自由基碎片及自由基碎片之间的反应,很少有人意识到并研究自由基碎片和原料的反应,原因是实验上难以区分自由基碎片的不同反应。针对这个难题,作者团队提出了如图 25 所示



实符号—WS 焦油;空符号—CC 焦油。

图 24 焦油反应过程中的析炭量和 ESR 自由基浓度^[34]

Fig. 24 Quantity and radical concentration of coke formed in tars and aqueous liquids^[34]

的设想^[36],即在充足供氢溶剂存在下,原料初次热解产生的自由基碎片优先被供氢溶剂提供的氢自由基湮灭,从而消除了自由基碎片之间的反应以及自由基碎片和原料的反应。通过供氢溶剂的转化量可以计算原料热解发生的断键量,通过有、无供氢溶剂条件下原料转化量的差别可以计算原料受自由基诱导热解的量。鉴于烷基苯含有包括芳香碳—芳香碳($C_{ar}-C_{ar}$)、芳香碳—脂肪碳($C_{ar}-C_{al}$)、脂肪碳—脂肪碳($C_{al}-C_{al}$)等重质有机物资源中主要的共价键,因此被用来作为模型化合物进行研究。

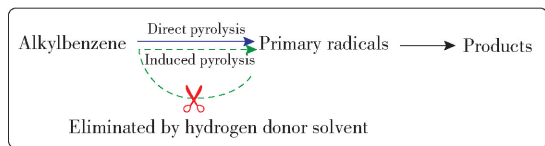


图 25 烷基苯热解历程及供氢溶剂的作用^[36]

Fig. 25 Reaction scheme of alkylbenzene pyrolysis and the role of hydrogen donor solvents^[36]

研究发现^[36],正丙基苯(n-PrB)和正戊基苯(n-PeB)的热解确实可以分为直接热解(DP)和由直接热解产生的活性自由基诱导的热解(IP);THN 存在

下只能观察到 DP。所以,烷基苯单独热解与 THN 存在下热解的差别是 IP 的贡献。在 420 ℃ 和 440 ℃ 及 THN、烷基苯的物质的量比为 4 的条件下,烷基苯热解产生的活性自由基中有 90% 被 THN 的供氢湮灭(图 26),其余 10% 的活性自由基之间发生了 Fabuss-Smith-Satterfield 反应,即两个活性自由基通过氢转移生成 1 个烯烃分子和 1 个烷烃分子。

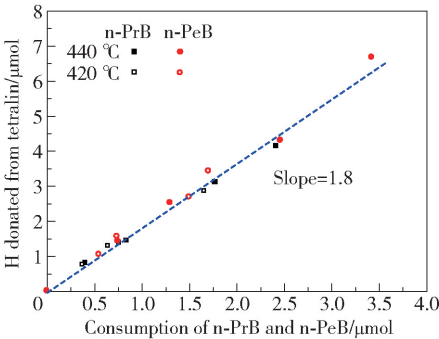


图 26 溶剂供氢量与 n-PrB 和 n-PeB 裂解量之间的关系^[36]

Fig. 26 Quantities of hydrogen donation and conversion of n-PrB and n-PeB^[36]

研究发现^[36],IP 量与 DP 量的比值与烷基苯的链长有关,n-PrB 的链长是 1.9,n-PeB 是 3(图 27),这一方面说明在烷基苯的单独热解过程中,原料受自由基碎片诱导的热解占主导,另一方面也说明长烷基侧链易发生多次断裂,导致更加显著的诱导作用。DP 可由一级反应动力学描述,IP 可由二级反应动力学(对原料和自由基均为一级)描述;IP 的活化能比 DP 的活化能约高 25 kJ/mol。这些研究为热解反应调控提出了新的思路。

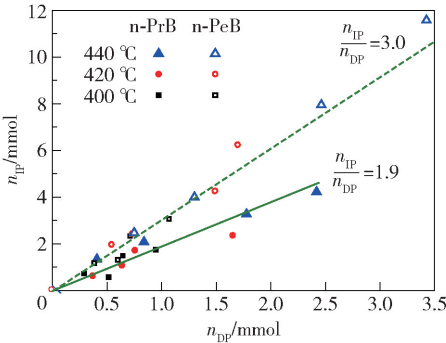


图 27 n-PrB 和 n-PeB 的 DP 量与 IP 量的关系^[36]

Fig. 27 Ratios of DP-IP pyrolyses in the pyrolysis of n-PrB and n-PeB^[36]

作者团队利用多种已知结构的橡胶及煤的共热解进一步研究了挥发性自由基对原料热解的诱导作用。为了清楚地观察热解挥发物及其中的活性自由

基的反应,设计了如图 28 的坩锅,利用不同物质在热天平-质谱(TG-MS)中的热解温度差异及挥发物与原料接触的差异(坩锅 C1 中物质 A 和物质 B 完全混合,挥发物可与另一物质反应;坩锅 C2 中的挡板使得 A 和 B 独立热解,挥发物难以与另一物质反应),半定量地揭示了自由基的诱导热解作用^[37]。研究发现(图 29),在两种物质混合热解过程中(坩锅 C1),先热解物质(异丁烯-异戊二烯橡胶,IIR)产生的挥发物(包括挥发性自由基碎片)会吸附在后热解物质(乙丙橡胶,EPR)表面,使得宏观失重量减少;被吸附的 IIR 挥发物会与后热解的 EPR 反应,诱导其提前热解;后热解的 EPR 产生的挥发物会被先热解的 IIR 形成的焦所吸附,并被焦催化裂解。这些反应均使得更多挥发物裂解和缩聚,总体导致挥发物量减少,气体产率增加,相应地导致焦油产率下降、焦油变轻。对多种物质及褐煤的共热解研究表明,原料中的多环芳烃结构越多、杂原子量越多,挥发物的裂解和缩聚反应就越多。

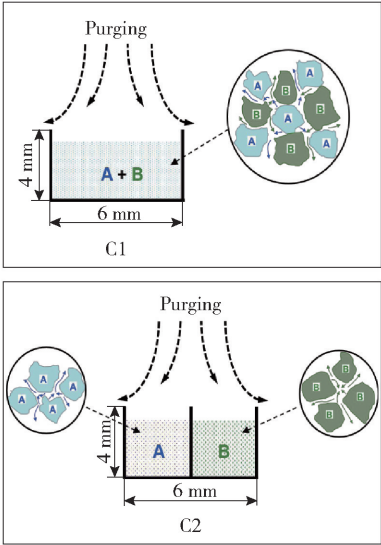


图 28 在 TG-MS 系统中研究物料层内两种橡胶共热解反应的坩锅设计^[37]

Fig. 28 TG crucibles designed to study the co-pyrolysis of two rubber samples within the sample bed^[37]

作者团队利用图 30 所示的坩锅在 TG-MS 中继续研究了多种物质共热解过程中挥发物的反应,再次发现先热解物质产生的挥发物会被后热解物质所吸附,并与后热解物质反应诱导其提前热解(图 31),尽管二者的接触面积很小(仅局限于堆积样品的上表面)。该现象减少了先热解物质挥发物的逸出,降低了后热解物质的热解温度,促进了后热解物

质的挥发物在先热解物质的焦表面缩聚,且这些现象随坩锅高度增加而更加显著(图 32)^[38]。

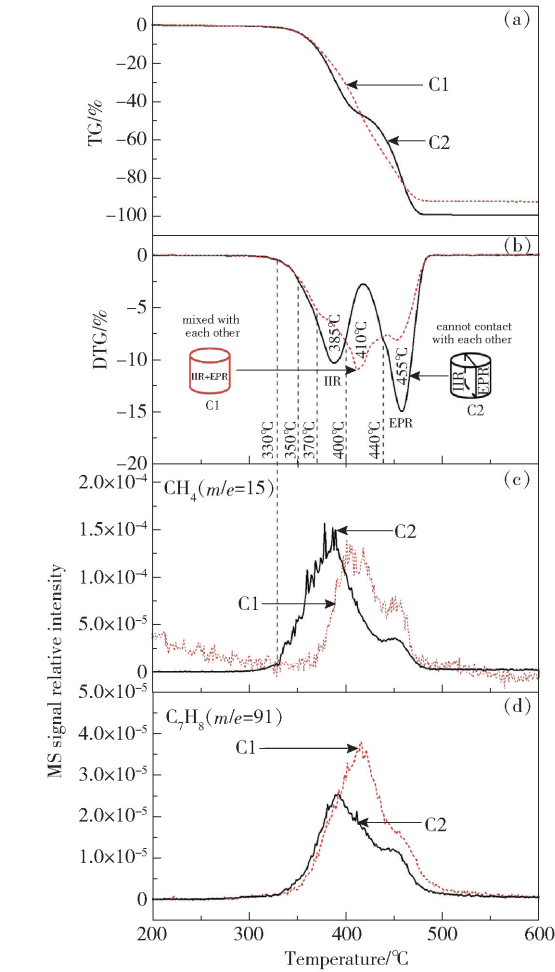


图 29 IIR 和 EPR 在坩锅 C1 和 C2 中热解的 TG-MS 信息^[37]

Fig. 29 Volatiles release in co-pyrolysis of IIR and EPR in crucibles C1 and C2^[37]

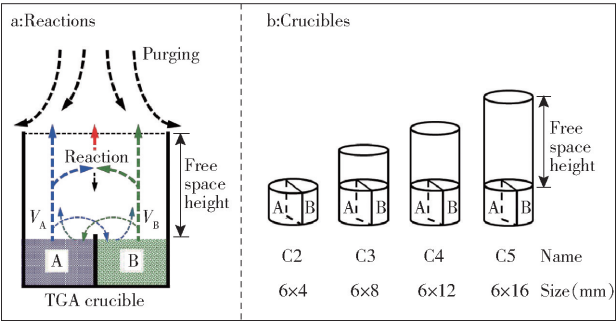


图 30 TG-MS 中研究物料上方挥发物反应的坩锅设计^[38]

Fig. 30 TG crucibles designed to study the reactions of volatiles generated from two rubber samples above the sample bed^[38]

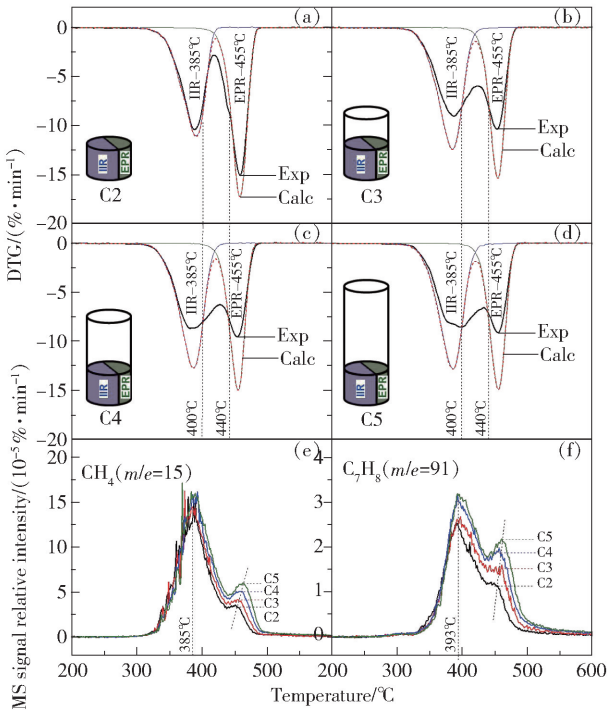


图 31 IIR 和 EPR 共热解挥发量随不同坩锅高度的变化^[38]

Fig. 31 Volatiles release in the co-pyrolysis of IIR and EPR in crucibles having different heights^[38]

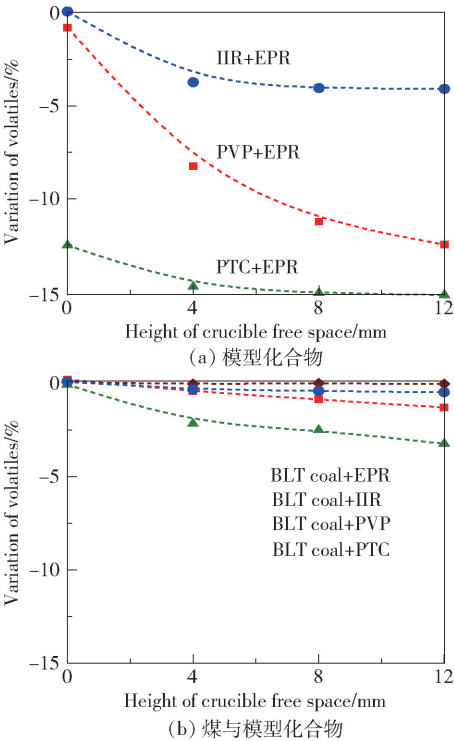


图 32 挥发物反应程度与挥发物总质量收率的关系^[38]

Fig. 32 Effect of volatiles reaction on yield of total volatiles^[38]

研究发现,富含烷基结构的挥发物的反应程度较高,含烯烃结构和吡啶结构的挥发物的反应程度较低,含多环芳烃结构的挥发物的反应程度最高。挥发物反应时间增加均导致焦和气体产率增加、挥发物总质量减少。

8 热解过程的原理性计算机模拟

原理性模拟可揭示宏观热解现象所包含的微观反应机理。基于上述对重质有机物热解的自由基反应步骤的理解,作者团队构建了玻尔兹曼-蒙特卡罗(Boltzmann-Monte Carlo, BMC)模型,从原理上模拟热解过程(图 33)。该模型将煤看做不同共价键的聚集体,各种共价键的分布与煤阶相关^[39-40],以共价键的解离能及每一个共价键的断键概率服从玻尔兹曼分布来描述某一时刻断裂的共价键种类和数量(式(1)),其中 x_{1X-Y} 为共价键 X-Y 的断裂分率, $E_{BD,X-Y}$ 为 X-Y 键的解离能, R 为气体常数, T 为温度),以蒙特卡罗算法描述断键产生的活性自由基的碰撞概率^[41]。

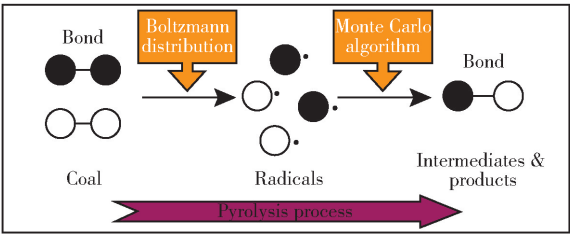


图 33 BMC 模型的共价键“解离-生成”步骤^[41]
Fig. 33 The “coupling-dissociation” steps of BMC model^[41]

$$x_{1X-Y} = \frac{e^{E_{BD,X-Y}/RT}}{1 + e^{E_{BD,X-Y}/RT}} \tag{1}$$

为简化起见,先模拟了结构上较为简单的硫酸盐木质素在热解过程中的自由基碎片反应及产物的共价键分布^[41]。研究表明,若假定自由基诱导作用所导致的 Rice-Kossiakoff (R-K) 反应^[42]不存在,则模拟结果与实验结果趋势不同;若假定该反应存在,则无论活性自由基的碰撞概率完全相等抑或服从 Maxwell-Boltzmann 分布(式(2),其中 $Z_{average}$ 为平均碰撞频率, n 为体系中的自由基个数, d 为自由基的直径, k 为 Boltzmann 常数, $m_{average}$ 为自由基的质量),模拟结果均与实验结果趋势相同。

$$Z_{average} = 4nd^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m_{average}}} \tag{2}$$

由于 BMC 模型仅能计算不同共价键的变化趋势,

不能计算宏观热解产物的生成量,作者团队基于渗透理论,建立了玻尔兹曼-蒙特卡罗-渗透(Boltzmann-Monte Carlo-Percolation, BMCP)模型^[43]。对典型烟煤热解的模拟(图 34)表明,该模型估算的热解产物(煤气、油、沥青烯和前沥青烯等)随温度和时间的变化趋势与实验结果一致;自由基诱导作用所导致的 R-K 反应存在时,活性自由基碰撞概率的假设对模拟结果影响很小。

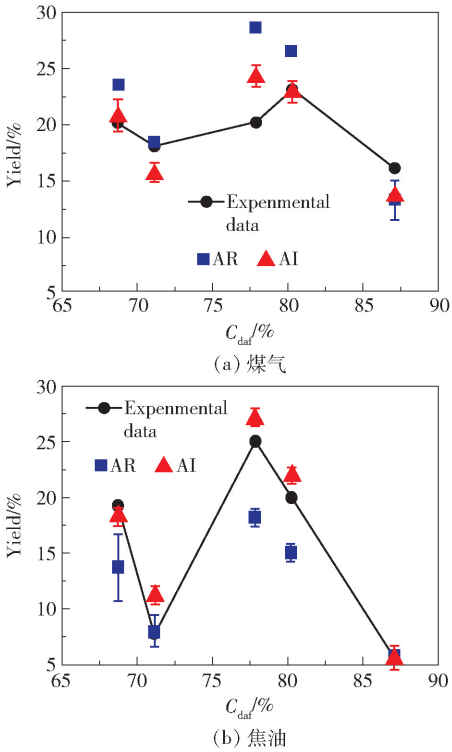


图 34 BMCP 模型计算的 5 种煤在 600 °C 热解所得煤气和焦油产率与实验数据的比较^[43]
Fig. 34 Gas and tar yields of pyrolysis of five coal samples at 600 °C obtained from experiments and determined from the BMCP model^[43]

9 结论与展望

热解既是重质有机资源转化的独立技术,也是多种转化技术中的必然中间过程,其工业应用历史有数百年之久,至今的应用范围仍然很广,但人们对其核心机理缺乏认识,科学上还没有深入到具有化学意义的自由基反应机理层面,技术上对反应控制和反应器设计还停留在经验层面,不能满足现代化工对高效生产和产物定向调控的要求。

2007 年以来,作者团队在重质有机资源热解的自由基反应方面独辟蹊径,进行了深入广泛的研究,形成了前沿性和机理性的系统认识,构建了热解自

由基化学的框架。但随着研究的不断深入,新问题逐渐显现。如在作者提出的热解自由基化学构架(图 35)中,原料颗粒表面(先)受热发生热解产生挥发性自由基后,剩余固体在其上生成的自由基所造成的局部结构失稳情况下发生趋于稳定化的自组织过程(或自由基诱导的自组织)就是尚未被提出的重要科学问题。该过程受热力学驱动,速率或程度随热解条件(包括气氛)不同而不同,对原料进一步(或连续)热解的影响不同。比如,固体中自由基的稳定化速度越快,后续挥发物(包括焦油)的产率可能就越低。原料及其挥发物在反应器中经历的 $T-t$ 分布、气氛不仅是调控挥发性自由基反应的手段,也是调控固态自由基稳定化过程的手段。但这方面的研究还未见报道,其研究极具挑战性。

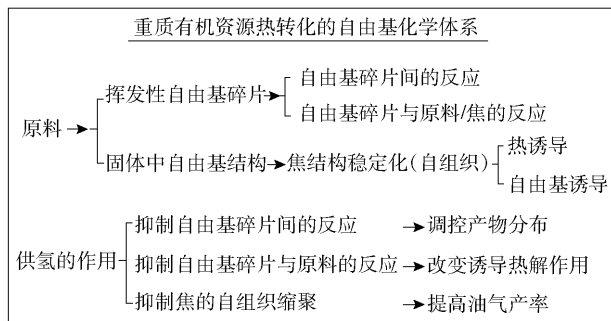


图 35 重质有机资源热转化过程中的自由基化学体系

Fig. 35 The radical chemistry of the thermal conversion of heavy organic resources

再如,前人已经知道通过供氢溶剂、氢气、催化剂可以改变重质有机物热解的产物分布和产率,作者也曾指出煤直接加氢液化的核心反应是煤热解产生的活性自由基与供氢的匹配^[44],并用供氢溶剂提供的氢自由基量来判断液化催化剂的活性^[45],但对自由基供氢所包含的复杂反应网络和机理步骤缺乏了解,特别是固体自由基与氢自由基反应后其自组织行为的变化及其后续的热解行为变化等。这方面的研究也极具挑战性。

另外,重质有机资源热解的自由基化学所包含的复杂反应体系热力学和动力学也是目前尚未触及的重要科学问题。

参考文献:

[1] MIURA K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62: 119 - 135.

[2] TORRENTE M, GALAN M. Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain) [J].

Fuel, 2001, 80:327 - 334.

[3] RODRIGUEZ-REINOSO F, SANTANA P, PALAZON E R, et al. Delayed coking: industrial and laboratory aspects [J]. Carbon, 1998, 36(1/2):105 - 116.

[4] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading [J]. Biomass Bioenergy, 2012, 38:68 - 94.

[5] TAN V, GIROLAMO A D, HOSSEINI T, et al. Scrap tyre pyrolysis: modified chemical percolation devolatilization (M-CPD) to describe the influence of pyrolysis conditions on product yields [J]. Waste Management, 2018, 76: 516 - 527.

[6] LIU Z, SHI S, LI Y. Coal liquefaction technologies-development in China and challenges in chemical reaction engineering [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65:12 - 17.

[7] 刘振宇. 煤炭能源中的化学问题 [J]. 化学进展, 2000, 12(4): 458 - 462.

LIU Z Y. Chemistry in coal energy [J]. Progress in Chemistry, 2000, 12(4): 458 - 462. (in Chinese)

[8] 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. (in Chinese)

[9] RICHARD C N. Origin, petrography, and classification of coal [M]// Elliott M A. Chemistry of coal utilization. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1981: 91 - 158.

[10] UEBERSFELD J, ÉTIENNE A, COMBRISSE J. Paramagnetic resonance, a new property of coal-like materials [J]. Nature, 1954, 174(4430): 614.

[11] 何文静. 煤和生物质热解及溶剂萃取过抽提过程中自由基反应行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.

HE W J. Behaviors of radicals in the processes of pyrolysis of coals and biomass and solvent extraction of coals [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015. (in Chinese)

[12] SEEHRA M, GHOSH B. Free radicals, kinetics and phase changes in the pyrolysis of eight American coals [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1988, 13: 209 - 220.

[13] SOUSA J, VUGMAN N, NETO C C. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26:183 - 189.

[14] CHOUDHURY M, RHEAMS K F, HARRELL J W. Correlation between electron spin resonance spectra and oil yield in eastern oil shales [J]. Fuel, 1986, 65:1028 - 1029.

[15] PETRAKIS L, GRANDY D W, RUBERTO R G. Free radicals in coal and coal conversions. 5. Methodology for

- the in-situ investigation of free radicals in coal depolymerization under SRC-II preheater/reactor conditions [J]. Fuel, 1981, 60:1013 – 1016.
- [16] TROMP P J J. Coal pyrolysis[D]. Amsterdam: University of Amsterdam, 1987.
- [17] 刘振宇. 煤快速热解制油技术问题的化学反应工程根源:逆向传热与传质[J]. 化工学报, 2016, 67:1 – 5. LIU Z Y. Origin of common problems in fast coal pyrolysis technologies for tar: the countercurrent flow of heat and volatiles[J]. CIESC Journal, 2016, 67:1 – 5. (in Chinese)
- [18] LIU Z, GUO X, SHI L, et al. Reaction of volatiles-a crucial step in pyrolysis of coals [J]. Fuel, 2015, 154 (15):361 – 369.
- [19] LIU M, YANG J, YANG Y, et al. The radical and bond cleavage behaviors of 14 coals during pyrolysis with 9,10-dihydrophenanthrene[J]. Fuel, 2016, 182: 480 – 486.
- [20] KATHEKLAKIS I, LU S, BARTTLE K, et al. Effect of freeboard residence time on the molecular mass distributions of fluidized bed pyrolysis tars[J]. Fuel, 1990, 69 (2):172 – 176.
- [21] XU W, TOMITA A. The effects of temperature and residence time on the secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 1989, 21 (1): 25 – 37.
- [22] ZHOU Q, LIU Q, SHI L, et al. Behaviors of coking and radicals during reaction of volatiles generated from fixed-bed pyrolysis of a lignite and a subbituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 161:304 – 310.
- [23] HE W, LIU Z, LIU Q, et al. Behaviors of radical fragments in tar generated from pyrolysis of 4 coals[J]. Fuel, 2014, 134:375 – 380.
- [24] HE W, LIU Z, LIU Q, et al. Analysis of tars produced in pyrolysis of 4 coals under various conditions in a viewpoint of radicals[J]. Energy Fuels, 2015, 29 (6):3658 – 3663.
- [25] WU J, LIU Q, WANG R, et al. Coke formation during thermal reaction of tar from pyrolysis of a subbituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 155:68 – 73.
- [26] WU J, LIU Q, JIANG J, et al. Characterization of coke formed during thermal reaction of tar[J]. Energy Fuels, 2017, 31(1):464 – 472.
- [27] HE W, LIU Z, LIU Q, et al. Behavior of radicals during solvent extraction of three low rank bituminous coals[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156:221 – 227.
- [28] ZHAO X, ZHANG X, LIU Z, et al. Organic matter in Yilan oil shale: characterization and pyrolysis with or without inorganic minerals[J]. Energy Fuels, 2017, 31: 3784 – 3793.
- [29] ZHAO X, LIU Z, LIU Q. The bond cleavage and radical coupling during pyrolysis of Huadian oil shale[J]. Fuel, 2017, 199:169 – 175.
- [30] ZHAO X, LIU Z, LU Z, et al. A study on average molecular structure of eight oil shale organic matters and radical information during pyrolysis[J]. Fuel, 2018, 219:399 – 405.
- [31] CHEN Z, YAN Y, ZHANG X, et al. Behaviors of coking and stable radicals of a heavy oil during thermal reaction in sealed capillaries[J]. Fuel, 2017, 208:10 – 19.
- [32] ZHANG X, LIU Z, CHEN Z, et al. Bond cleavage and reactive radical intermediates in heavy tar thermal cracking[J]. Fuel, 2018, 233:420 – 426.
- [33] YAN Y, SHI L, LIU Q, et al. Coke and radicals formation on a sulfide NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during hydroprocessing of an atmospheric residue in hydrogen donor media [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159:404 – 411.
- [34] HE W, LIU Q, SHI L, et al. Understanding the stability of pyrolysis tars from two biomass in a view point of free radicals[J]. Bioresour Technol, 2014, 156:372 – 375.
- [35] LIU M, YANG J, LIU Z, et al. Cleavage of covalent bonds in the pyrolysis of lignin, cellulose and hemicellulose[J]. Energy Fuels, 2015, 29 (9):5773 – 5780.
- [36] CHEN Z, ZHANG X, LIU Z, et al. Quantification of reactive intermediate radicals and their induction effect during pyrolysis of two n-alkylbenzenes[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 178:126 – 132.
- [37] SHI L, CHENG X, LIU Q, et al. Reaction of volatiles from a coal and various organic compounds during co-pyrolysis in a TG-MS system. Part 1. Reaction of volatiles in the void space between particles [J]. Fuel, 2018, 213:37 – 47.
- [38] SHI L, CHENG X, LIU Q, et al. Reaction of volatiles from a coal and various organic compounds during co-pyrolysis in a TG-MS system. Part 2. Reaction of volatiles in the free gas phase in crucibles[J]. Fuel, 2018, 213: 22 – 36.
- [39] ZHOU B, SHI L, LIU Q, et al. Examination of structural models and bonding characteristics of coals [J]. Fuel, 2016, 184:799 – 807.
- [40] ZHOU B, SHI L, LIU Q, et al. Corrigendum to “Examination of structural models and bonding characteristics of coals” [Fuel 184 (2016) 799 – 807][J]. Fuel, 2016, 186: 864.
- [41] GUO X, LIU Z, LIU Q, et al. Modeling of kraft lignin pyrolysis based on bond dissociation and fragments coupling[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135:133 – 149.
- [42] KOSSIAKOFF A, RICE F. Thermo decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization of free radicals [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1943, 65:

590–595.

- [43] GUO X, LIU Z, XIAO Y, et al. The Boltzmann-Monte-Carlo-Percolation (BMCP) model on pyrolysis of coal: the volatiles' reactions[J]. Fuel, 2018, 230:18–26.

- [44] 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. (in Chinese)

- [45] CHEN Z, XIE J, LIU Q, et al. Characterization of direct coal liquefaction catalysts by their sulfidation behavior and tetralin dehydrogenation activity[J]. Journal of the Energy Institute, 2018, in press. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.05.009>.

Radical chemistry in the pyrolysis of heavy organics

LIU ZhenYu

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Pyrolysis occurs in both the thermal and catalytic conversion of heavy organic resources—such as coal, oil shale, heavy oil, biomass and waste organics—for fuel and chemical production. Pyrolysis generally involves two types of reactions, bond cleavage of a feed to generate free radical fragments and reaction of the radical fragments to yield products. The mechanisms involved, however, have not been addressed in most publications in the field and the previous studies have mainly focused on the yield and quality of products. Since 2007, researchers in the State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering (SKLCRE) in Beijing University of Chemical Technology (BUCT) has studied the radical behaviors in, and mechanism of, the pyrolysis of many heavy organic resources, and have advanced our fundamental understanding of this area, key results include the experimental quantification of feed-structure dependent radical generation and the reactions of free radical fragments, establishment of the relationships between the active radicals and stable radicals (measurable by electron spin resonance, ESR), as well as the relationships between ESR radicals and coking in the reaction of volatiles both in the gas phase and on the catalyst surface, and numerical simulation of pyrolysis based on the radical mechanism. This article summarizes the major advancements reported in recent years by researchers in SKLCRE-BUCT and outlines the important topics for future study.

Key words: coal; oil shale; biomass; pyrolysis; radicals; condensation

(责任编辑:吴万玲)

团队简介



团队负责人 刘振宇教授

刘振宇教授领衔的能源化工团队研究煤、油页岩、生物质、重油等重质有机资源高效清洁转化技术中的关键科学问题和技术创新,包括热解和加氢液化的自由基化学、燃烧污染排放控制原理和催化剂、温和氧化制化学品及半焦氧热法电石制备的原理和技术。刘振宇于1988获美国匹兹堡大学博士学位,1997年获国家杰出青年科学基金资助,曾任科技部973煤转化项目首席科学家,获美国化学家学会基金会杰出博士后奖、美国李氏基金会杰出贡献奖、香港求是科技基金会杰出青年学者奖、美国化学会燃料分会 Richard A. Glenn Award。团队成员有刘清雅教授(教育部新世纪人才和北京市科技新星)、吴卫泽教授(教育部新世纪人才)、任树行和石磊副教授。