

二芳基烷烃的氢转移反应

倪中海 张丽芳 王俊玲 宗志敏 魏贤勇*

(中国矿业大学化学工程学院 徐州 221008)

摘 要 作为煤相关模型化合物, 二芳基烷烃(DAAs)已被广泛用于研究煤液化机理。本文综述了近年来涉及 DAAs 的氢转移反应研究的进展, 着重讨论了催化剂、供氢溶剂和 DAAs 的分子结构对氢转移反应的影响, 指出应大力加强煤液化基础研究, 以实现煤的高附加值利用。

关键词 氢转移 模型化合物 煤液化

Advances in the Study on Hydrogen Transfer to *a,w*-Diarylalkanes

Ni Zhonghai, Zhang Lifang, Wang Junling, Zong Zhimin, Wei Xianyong*

(School of Chemical Engineering, CUMT, Xuzhou 221008)

Abstract As the most relevant coal model compounds, *a,w*-diarylalkanes (DAAs) were extensively investigated for studying mechanism of coal liquefaction. The advances in the study on hydrogen transfer to DAAs are reviewed in the paper. The effects of catalyst, hydrogen donor solvent and molecular structures of DAAs on hydrogen transfer to DAAs were mainly discussed. The emphasis is laid on basic research of coal liquefaction to realize high added-value utilization of coal.

Key words Hydrogen transfer, Model compound, Coal liquefaction

煤液化是煤洁净和有效利用的关键技术之一, 目前所面临的主要问题是成本较高, 缺乏市场竞争力。为发展可行的煤液化工艺, 有必要从分子水平上对煤液化机理进行深入研究。

不同煤种的组成结构及物理和化学性质差别很大, 即使是同一煤种组成也不均匀; 组成煤中有机质的化合物种类繁多, 彼此之间还具有极其复杂的分子间作用。这些因素导致煤本身的液化反应非常复杂, 因而直接以煤作为反应物研究其液化机理非常困难。为了揭示煤液化反应的本质, 许多研究者选用能代表煤中有机质的某些结构特征的化合物, 即煤相关模型化合物, 在不同条件下进行反应, 通过分析反应后所得混合物的组成推测煤液化机理^[1~5]。

尽管人们迄今对煤中有机质确切的组成结构, 特别是对含量占绝大部分的大分子的结构了解甚少, 但已经成为煤化学研究者的共识的是: 煤中有机质富含芳环, 以含芳环的部分(通常还含有脂环)作为基本结构单元, 以-CH₂-、-O-和-S-等作为桥键将这些基本结构单元连接在一起组成不同种类的有机大分子。随着煤的变质程度的增加, 基本单元的尺寸和缩合程度增大, 桥键数目相应地减少^[6]。煤液化的主要目的是通过催化加氢裂解反应将煤中有机质大分子转化成可

倪中海 男, 25 岁, 硕士生, 现从事煤及其相关模型化合物氢转移机理的研究。* 联系人

国家自然科学基金资助项目(29676045 和 20076051)

2001-12-16 收稿, 2002-07-12 修回

以用于加工液体燃料或用于从中分离有机化学品的小分子, 进而通过催化加氢和加氢裂解反应去除杂原子, 并将富含芳环的小分子转化为富含脂环和链烃的洁净液体燃料。由于桥键是煤的有机质大分子中较弱的共价键, 破坏连接芳环的桥键并使芳环加氢是煤液化过程中十分关键的反应。所以, 二芳基烷烃 (DAAs) 被认为是最适宜的煤相关模型化合物^[7~11], 其中诸如二苯甲烷和二萘甲烷等已被发现存在于煤中^[12]。

虽然国内外学者做了大量工作, 但对涉及煤相关模型化合物反应的氢转移机理仍存在很大争议。阐明催化剂、分子氢、供氢溶剂和煤相关模型化合物的分子结构对氢转移的影响对揭示煤液化机理具有重要意义。表 1 列出了近 20 余年来用于研究煤液化机理的各种 DAAs。结合笔者的研究工作, 本文综述国内外在这些煤相关模型化合物反应研究方面的进展。

表 1 水岭作为煤相关模型化合物的 DAAs

Tab.1 Some DAAs used as coal related model compounds

代号	DAAs	代号	DAAs
DPM	二苯甲烷	1-BN	1-萘基萘
BB	1,2-二苯乙烷	2-BN	2-萘基萘
1,3-DPP	1,3-二苯丙烷	D(1-N)M	二(1-萘)甲烷
1,4-DPT	1,4-二苯丁烷	4H-DNM	1-萘基-5'-四氢萘甲烷
1-BF	1-苄基苄	8H-DNM	5,5'-二四氢萘甲烷
2-BF	2-苄基苄	8H'-DNM	1,5'-四氢萘甲烷
4-BF	4-苄基苄	14H-DNM	1-萘基-1-十氢萘甲烷
2-BA	2-苄基萘	20H-DNM	1,1'-二十氢萘甲烷
9-BA	9-苄基萘	1,2'-DNM	1,2'-二萘甲烷
2-BP	2-苄基菲	D(2-N)M	二(2-萘)甲烷
3-BP	3-苄基菲	1-P-2-1-NE	1-苯基-2-1-萘乙烷
9-BP	9-苄基菲	1,2-D(1-N)E	1,2-二(1-萘)乙烷
9-PEA	9-苯乙基萘	1,2-D(2-N)E	1,2-二(2-萘)乙烷
9-(1-NM)P	9-(1-萘甲基)菲	1,3-D(1-N)P	1,3-二(1-萘)丙烷
1,5-DBN	1,5-二苄基萘	PEBN	1-[4-(2-苄基)苄基]萘
2,6-DBN	2,6-二苄基萘		

1 催化剂在向 DAAs 氢转移反应中的作用

添加合适的催化剂可以降低煤液化所需的温度和压力, 提高氢转移效率, 减少杂原子的含量, 增加目的产物的选择率, 包括实现煤的定向转化, 从煤中获取高附加值化学品。因而催化剂在煤液化中起着举足轻重的作用。

1.1 酸性催化剂

酸性催化剂可以在远低于自由基起始反应温度下促使煤结构中桥键断裂, 并可有效除去杂原子以及大幅增加液化油的收率。Taylor 等^[13]研究了 Lewis 酸 ZnCl_2 和 AlCl_3 催化的 DPM、BB、1,3-DPP、1,4-DPT 和 1-BN 的加氢裂解反应, 发现氢正离子转移到芳环受氢位 (*ipso* 位) 是这些化合物桥键断裂的关键步骤, 诸如 $\text{H}^+(\text{ZnCl}_2\text{X})^-$ 和 $\text{H}^+(\text{AlCl}_3\text{X})^-$ 等活性催化剂的酸度是影响 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{C}_{\text{ar}}$ 键断裂的关键因素。Olah 等^[14]的研究结果表明 $\text{HF}:\text{BF}_3:\text{H}_2$ 在室温下能够有效催化 DPM 和 BB 的转化, 这些反应遵循离子反应机理。

但酸性催化剂腐蚀性强, 反应混合物的后处理困难, 难以实现工业化。

1.2 金属及其硫化物催化剂

由于价廉易得, 铁基催化剂已广泛用于工业生产。因此许多学者对铁及硫化铁在煤液化和煤相关模型化合物反应中的催化作用给予了极大关注^[11,15-20]。

大多数研究者认为煤液化条件下铁-硫体系中的活性物质是磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)。Sweeny 等^[15]研究了硫化铁催化 DPM 的加氢裂解反应, 他们认为 FeS_2 和 Fe_{1-x}S 通过相互转化产生的活化氢促使 DPM 加氢裂解。Stenberg 等^[16]认为 Fe_{1-x}S 削弱了 H_2S 中 H-S 键的键能, 在 Fe_{1-x}S 表面产生 $(*)\text{HS}\cdot$ 和 $(*)\text{H}\cdot$ 等在 DAAs 加氢裂解反应中起关键作用的活性自由基中间体。

然而, Wei 等在 430°C 下对铁基催化剂催化的 D(1-N)M 加氢裂解反应的研究^[11]却表明 Fe_{1-x}S 在所研究的催化剂中活性最低。在温和条件下比较 Fe(超细铁粉)和 FeS_2 (合成二硫化铁)对 DAAs 反应的催化作用的结果^[17-20]表明, Fe 有效地催化这些化合物中芳环的加氢, FeS_2 却选择性地促进二芳基甲烷(DAMs)和 1,3-DPP 中 $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{alk}}$ 键的断裂。笔者认为 Fe 催化向 DAAs 的双原子氢转移而导致芳环加氢, FeS_2 在分解过程中与 H_2 反应产生的 $\text{H}\cdot$ 进攻 DAMs 芳环的 *ipso* 位从而导致 $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{alk}}$ 键断裂, 夺取 1,3-DPP 中的 α -氢原子从而加速其分解。

Ni 等的研究^[21]表明, Fe、Ni 和 Pd/C 催化 D(1-N)M 的加氢, 而它们的硫化物促进了加氢裂解反应。不同的是以 Pd/C-S 作为催化剂时所得 D(1-N)M 的加氢产物的选择率远大于 Fe-S 和 Ni-S 体系, 并在 Fe-S、Ni-S 体系中检测出 4-甲基萘-1-萘甲烷和 1,4-二甲基萘^[22], 说明这些反应遵循自由基反应机理。

Nishijima 等^[23]在 400°C 和氢气初压为 6.9 MPa 的条件下比较了附载在不同担体上的 Ni-W 催化剂对 DPM 加氢裂解反应的影响, 发现以超稳定的 Y 型沸石作为担体时效果最好。Li 等^[24]考察了在 Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 催化剂中 B_2O_3 的添加量对包括 DPM 在内的几种模型化合物的加氢、加氢裂解和加氢脱硫的影响, 认为对于这些化合物的反应而言, 催化剂的活性与其酸性和其中金属的分散状态有关。Yoneyama 等^[25]以正十三烷作溶剂, 在氢气加压和添加水的情况下使 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 在 350~400°C 下反应制备了硫化钼催化剂。他们发现该催化剂对 PEBN 中与萘环相连的桥键(Np-CH_2 键)的断裂和萘环的加氢十分有效。硫化钼是对煤液化具有高活性的催化剂之一, 但其昂贵的价格限制了其作为煤液化催化剂的使用。

1.3 H_2S 和 S 的催化作用

H_2S 和 S 对煤和 DAAs 加氢裂解反应的作用已被广泛探讨, 但大多数研究关注在 400°C 以上的温度下 H_2S 和 S 的催化作用。Stenberg 等^[16]认为 DAAs 热解生成的自由基与 H_2S 反应生成的 $\text{HS}\cdot$ 与 H_2 反应促进进攻 DAAs 芳环 *ipso* 位 $\text{H}\cdot$ 的生成。Wei 等^[18]研究了在 400°C 和加压氢气存在下 DPM 的非催化反应, 发现不加任何添加剂时 DPM 不反应, 添加 BB 时 DPM 加氢裂解生成苯和甲苯。合理的解释是 BB 热解产生的 $\text{PhCH}_2\cdot$ 与 H_2 反应生成可进攻 DPM 的 *ipso* 位从而导致 DPM 加氢裂解的 $\text{H}\cdot$, 即 H_2 也有与 H_2S 类似的作用。但由于 H-H 键的离解能大于 H-S 键, 故 H_2 在加氢裂解中所起的作用不及 H_2S 。Hei 等^[26]认为, 产生于 H_2S 的活性硫自由基通过自由基链反应促进 DPM 和 BB 的加氢裂解反应, H_2S 作为反应基质参与了反应。Ogawa 等^[27]认为增加 H_2S 的分压可以改变 Fe_{1-x}S 的化学组成, 生成活性更高的催化剂。

Wei 等的研究^[11,18]表明,在以 Fe 或 FeS₂ 作为催化剂时添加 S 促进 DAMs 的加氢裂解反应,推测其原因是催化剂的深度硫化降低了分子氢吸附能和氢键键能,促进了单原子氢转移反应。在 400°C 和加压氢气存在的条件下,仅添加 S 而不使用催化剂不能导致 DPM 的加氢裂解^[18]。

1.4 碳素催化剂

碳素材料多用作吸附剂、过滤剂、电极原料和催化剂载体,最近也有些学者研究其催化氢转移的作用。Farcasiu 等^[7]研究了炭黑(Black 2000)催化的 PEBN 的加氢裂解反应,发现 320°C 下炭黑选择性地催化 PEBN 中 Np-CH₂ 键的断裂。他们认为该反应遵循电子转移机理,即炭黑表面在反应温度下呈现正电性,与其接触的 PEBN 给出电子后导致 Np-CH₂ 键断裂,但需要给出有说服力的证据。Ikenaga 等^[27]的研究表明活性炭在 385°C 下有效催化 1,2-D(1-N)E 中 C_{alk}-C_{alk} 键断裂,1,2-D(1-N)E 转化率和分解率分别从 21.1%和 19.0%提高到 44.8%和 33.5%,由氢原子转移到萘环 *ipso* 位而生成萘和 1-乙基萘的收率也明显提高。

揭示催化剂的作用机理,开发对加氢和加氢裂解具有高活性且能够循环使用的催化剂是煤液化研究的重要发展方向。

2 供氢溶剂对向 DAAs 氢转移反应的影响

一般认为,在煤液化过程中,溶剂起溶解煤和传递氢的作用,即分子氢通过溶剂转移到煤热解生成自由基碎片中使之稳定。

McMillen 等^[29]最早提出供氢溶剂在促进煤结构中 C-C 强键断裂中起着重要作用的观点。他们在 400°C 下研究了供氢溶剂向 DPM 和 D(2-N)M 的氢转移反应,提出了自由基氢转移的机理,即供氢溶剂转移氢原子到芳环 *ipso* 位,促使 C-C 键断裂。但他们的动力学数据表明,400°C 下 DPM 在四氢萘中反应 20 h,转化率仍不到 0.1%,即使在供氢能力更强的溶剂 9,10-二氢蒽和 9,10-二氢菲存在下 DPM 转化率也很低。

针对 McMillen 等的观点,许多学者提出了不同看法。Vernon^[30]在研究了 BB 和 1,2-D(1-N)E 的反应后指出分子氢可以直接转移到煤分子上,而非借助于供氢溶剂,并认为 H₂ 首先与上述化合物热解生成的自由基反应生成 H·,H· 转移到 BB 和 1,2-D(1-N)E 芳环的 *ipso* 位导致 C_{ar}-C_{alk} 键断裂。用萘、四氢萘和十氢萘作溶剂,Ouchi 等^[31]研究了 Ni 催化的 BB 的反应,发现 BB 在上述溶剂中的转化率按下述顺序减少:十氢萘 > 四氢萘 > 萘,这一顺序恰好与这 3 种溶剂在 Ni 催化剂表面吸附强度的顺序相反,即溶剂在 Ni 催化剂表面的吸附阻碍了分子氢及 BB 在催化剂表面吸附,因而阻碍了 BB 的反应。

Wei 等系统地考察了分子氢和供氢溶剂对 DPM^[5,11]、D(1-N)M^[11]、1,2-D(1-N)E^[10]和 1,3-DPP^[32,33]反应的作用,发现分子氢促进了这些化合物的热解和加氢裂解。而供氢溶剂抑制这些反应,且溶剂的供氢能力越强,对这些反应的抑制作用越大。Wei 等认为这种抑制作用不仅可以归咎于供氢溶剂中的芳环在催化剂表面的强吸附,而且还与供氢溶剂中的 α -氢原子消除游离基的作用密切相关。这一观点已被其他学者的研究工作证实。Artok 等^[34]以硫化钼作为催化剂在 375~425°C 的温度范围内考察了二(2-萘)醚和二苯醚的加氢裂解反应,比较了 9,10-二氢菲和十氢萘对这些反应的作用。根据实验结果他们认为,供氢溶剂因与催化剂的强烈作用和清除氢原子的作

用而降低催化剂对加氢裂解反应的活性。Grigorieva 等^[4]和 Ikenaga 等^[28]的实验结果也都表明供氢溶剂抑制加氢裂解反应。

一般要求煤液化溶剂具有良好的溶煤作用, 但其对煤液化的负面作用没有引起人们足够的重视。选择既能有效地溶解煤又不抑制煤的催化加氢和加氢裂解的溶剂也应该是煤液化的重要研究内容。

3 DAAs 的分子结构与其反应性的关系

煤液化的反应性与其化学结构密切相关^[35]。揭示煤的分子结构与其反应性的关系, 对煤深度加工利用, 特别是对定向转化煤为高附加值化学品具有重要的指导意义。

通过研究煤相关模型化合物的分子结构与其热解、加氢和加氢裂解反应性的关系推测煤的组成结构与其加氢液化反应性的关系已经成为煤液化基础研究的热点之一。Taylor 等^[13]研究了酸性催化剂催化的 DAAs 的加氢裂解反应, 发现 DAAs 芳环部分的碱性是影响 $C_{alk}-C_{ar}$ 键断裂的关键因素, 即芳环的碱性越大, 所连接的 $C_{ar}-C_{alk}$ 键越容易断裂; $C_{alk}-C_{ar}$ 键断裂形成的芳烷基碳正离子对最终产物分布有很大影响, 如果碳正离子烷基部分含有三个和三个以上碳原子, 该离子容易发生分子内反应形成氢化芳烃, 而含一个和两个碳原子的碳正离子则发生氢化物脱除和亲电取代反应。氢化物脱除生成烷基芳烃, 进而发生脱烷基反应, 而发生亲电取代反应则可能生成高分子聚合物。Korobkov 等^[3]、Grigorieva 等^[4]和 Murata 等^[8]通过考察芳基结构对 DAAs 热解动力学的影响发现 DAMs 热解速率在很大程度上取决于芳环大小和烷基取代的位置。一般情况下, DAAs 分子中的芳环尺寸越大越容易裂解, *a*-取代的 DAAs 裂解反应性大于 *b*-取代的。Grigorieva 等^[4]的动力学数据表明多数 DAAs 热解速率常数的对数与甲基相连的碳原子反应性指数总数成正比。Futamura 等^[9]通过研究 DPM、D(1-N)M、1-BN、9-BP 和 9-(1-NM)P 的氢解反应发现这些化合物的反应性也随着芳环尺寸增大而提高, 更确切的解释是这些化合物的反应性受芳环受氢能力的制约, 而超离域能($S_A(R)$: Superdelocalizability)是表征芳环受氢能力的重要指标。

表 2 一些芳烃的超离域稳定能($S_A(R)$)值^[9,36]

Tab.2 Superdelocalizability Values ($S_A(R)$) of Some Aromatic Hydrocarbons^[9,36]

芳烃	$S_A(R)$ (position)	芳烃	$S_A(R)$ (position)	芳烃	$S_A(R)$ (position)
苯	0.833	萘	0.9944 (1-)	菲	0.978 (1-)
DPM	0.8194 (1-)		0.873 (2-)		0.859 (2-)
1-BN	0.9773 (1-)		0.703 (9-)		0.892 (3-)
1-甲基萘	0.9770 (1-)	蒽	1.073 (1-)		0.940 (4-)
D(1-N)M	0.9773 (1-)		0.922 (2-)		0.998 (9-)
9-BP	0.9803 (9-)		1.3132 (9-)	9-BA	1.2899 (9-)
9-(1-NM)P	0.9803 (9-)				

Wei 等^[17,19]在比较了在 300°C 下 FeS_2 催化的 DAAs 的反应后发现 DAAs 加氢裂解反应性不仅与芳环的受氢能力有关, 而且取决于离去基团芳烷基自由基的稳定性和 DAAs 催化剂表面的吸附强度。Autrey 等^[37]的研究也证明离去基团的稳定性是影响煤相关模型化合物中 $C_{ar}-C_{alk}$ 键断裂的重要因素。表 3^[38,39]汇总了表征芳甲基自由基的稳定性的共振能和共振稳定能。

表 3 一些芳甲基自由基的共振能(RE)和共振稳定能(RSE)

Tab.3 Resonance Rnergies(RE) and Resonance-Stabilization Rnergies (RSE) of Some Arylmethyl Radicals

芳甲基自由基	RE/(kJ · mol ⁻¹)	RSE/(kJ · mol ⁻¹)	芳甲基自由基	RE/(kJ · mol ⁻¹)	RSE/(kJ · mol ⁻¹)
苄基	127.9	54.4	1-菲甲基	237.0	60.7
1-萘甲基	185.6	61.1	2-菲甲基	226.1	55.7
2-萘甲基	174.3	56.1	3-菲甲基	228.2	59.0
1-蒽甲基	218.2	64.1	4-菲甲基	232.0	56.9
2-蒽甲基	205.7	58.2	9-菲甲基	238.7	61.1
9-蒽甲基	244.9	71.6	4-苯苄基	206.9	

PEBN 由于含有多种桥键和芳环,比常用的煤相关模型化合物结构更加复杂,近来对其反应的研究受到关注。有关研究^[40~43]表明,PEBN 热解反应主要通过 $C_{alk}-C_{alk}$ 断裂进行,而 $Np-CH_2$ 键断裂是主要的氢解反应,加氢反应主要发生在萘环。煤中不仅含有缩合芳环,而且含有氢化芳环。Wei 等^[44]对 D(1-N)M 及其加氢产物 4H-DNM、8H-DNM、8H'-DNM、14H-DNM 和 20H-DNM 的热解和 FeS_2 催化的加氢裂解的研究结果表明,这些化合物的加氢裂解反应性随着氢化程度的加深而减小,而热解反应性则相反。

4 结语

虽然仍不能准确阐述煤液化过程中的氢转移反应机理,但近年来通过对 DAA 反应的研究人们在以下几个方面基本达成共识:(1)酸性催化剂催化的 DAA 反应遵循离子反应机理,DAA 中芳环的硷性是影响 DAA 中 $C_{ar}-C_{alk}$ 键断裂的关键因素;(2) H_2S 和 S 的添加能够促进金属及金属硫化物催化 DAA 的加氢裂解反应;(3)金属及其硫化物在催化 DAA 氢转移反应中遵循不同的机理,金属促进了 DAA 的加氢反应,而其硫化物主要催化 DAA 加氢裂解;(4)分子氢和供氢溶剂在向煤及其模型化合物氢转移方面存在竞争,多数观点认为分子氢直接转移到 DAA 分子上而非借助于供氢溶剂;(5)氢原子或氢离子转移到芳环的 *ipso* 位是 DAA 分子中 $C_{ar}-C_{alk}$ 键断裂的关键步骤;(6)DAA 加氢裂解反应性取决于芳环上 *ipso* 位碳原子的受氢能力、DAA 中芳环在催化剂表面的吸附强度和离去基团的稳定性。

煤相关模型化合物在煤液化过程中的氢转移机理的研究方面目前仍然起着无可替代的作用。随着研究的进一步深入,借助先进的现代分析手段,在大量的实验和理论分析的基础上可望建立模型化合物在不同条件与其分子结构参数的函数关系,揭示催化剂、供氢溶剂和分子氢对煤液化过程中氢转移反应的影响,从分子水平上阐明煤液化机理,开发出廉价和高性能的煤液化催化剂和溶剂,实现煤的洁净和高附加值利用,21 世纪将实现真正意义上的“碳谷”时代。

参考文献

- [1] Kidena K, Bandoh N, Murata S et al. Fuel Processing Technology, 2001, 74: 93~105.
- [2] Yoneyama Y, Song C S. Energy & Fuels, 2002, 16(3): 767~773.
- [3] Korobkov V Y, Aboimova E K, Bykov V I et al. Fuel, 1990, 69(4): 480~484.
- [4] Grigorieva E N, Panchenko S S, Kovrokov V Y et al. Fuel Processing Technology, 1994, 41(1): 39~53.
- [5] Wei X Y, Zong Z M. Energy & Fuels, 1992, 6(2): 236~237.
- [6] Dorrestijn E, Laarhoven L J J, Arends I W C E et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2000, 54 (1/2): 153~192.
- [7] Farcasiu M, Smith C. Energy & Fuels, 1991, 5(1): 83~87.
- [8] Murata S, Nakamura M N, Miura M et al. Energy & Fuels, 1995, 9(5): 849~854.
- [9] Futamura S, Koyanagi S, Kamiya Y. Fuel, 1988, 67(10): 1436~1440.
- [10] Zong Z M, Wei X Y. Fuel Processing Technology, 1994, 41(1): 79~85.

- [11] Wei X Y, Ogata E, Zong Z M et al. *Fuel*, 1993, 72(11): 1547~1552.
- [12] 王晓华. 中国矿业大学博士学位论文, 2002.
- [13] Taylor N, Bell A T. *Fuel*, 1980, 59(7): 499~506.
- [14] Olah G A, Husain A. *Fuel*, 1984, 63(10): 1427~1431.
- [15] Sweeny P G, Stenberg V I, Hei R D. *Fuel*, 1987, 66(4): 532~540.
- [16] Stenberg V I, Ogawa T, Willson W G et al. *Fuel*, 1983, 62(4): 1487~1491.
- [17] Wei X Y, Ogata E, Niki E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, 65(4): 1114~1119.
- [18] Wei X Y, Ogata E., Zong Z M, Niki, E. *Energy & Fuels*, 1992, 6(6): 868~869.
- [19] Wei X Y, Ogata E, Niki E. *Sekiyu Gakkaishi*, 1992, 35(4): 358~361.
- [20] Wei X Y, Ogata E, Niki E. *Chem. Lett.*, 1991: 2199~2202.
- [21] Ni Z H, Zhou S L, Zong Z M et al. *Proceedings of the 7th China-Japan Symposium on Coal and C₁ Chemistry*. Haikou, Hainan, China, 2001: 379~382.
- [22] Ni Z H, Zong Z M, Zhang L F et al. *Energy & Fuels*, 2002, 16 (5): 1154~1159.
- [23] Nishijima A, Kameoka T, Sato T et al. *Catalysis Today*, 1998, 45(1~4): 261~269.
- [24] Li D, Sato T, Imamura M et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16(3): 255~260.
- [25] Yoneyama Y, Song C. *Catalysis Today*, 1999, 50 (1): 19~27.
- [26] Hei R D, Sweeny P G, Stenberg V I. *Fuel*, 1986, 65(4): 577~585.
- [27] Ogawa T, Stenberg V I, Montano P A. *Fuel*, 1984, 63(12): 1660~1663.
- [28] Ikenaga N, Sakoda T, Matsui T et al. *Energy & Fuels*, 1997, 11(1): 183~189.
- [29] McMillen D F, Malhotra R, Chang S J et al. *Fuel*, 1987, 66(12): 1611~1320.
- [30] Vernon L W. *Fuel*, 1980, 59(2): 102~106.
- [31] Ouchi K, Makabe M. *Fuel*, 1988, 67(11): 1536~1541.
- [32] 魏贤勇, 小方英辅, 宗志敏 等. *煤炭转化*, 1995, 5 (1): 67~70.
- [33] 魏贤勇, 宗志敏, 小方英辅 等. *燃料化学学报*, 1995, 23 (3): 231~235.
- [34] Artok L, Erbatur O, Schobert H H. *Fuel Processing Technology*, 1996, 47 (2): 153~156.
- [35] Rus'ianova N D, Maksimova N E, Jdanov V S et al. *Fuel*, 1990, 69(11): 1448~1453.
- [36] Yonezawa T, Nagata C, Kato H et al. *Kagaku-Dojin Press, Kyoto*, 1990: 232~233.
- [37] Autrey T, Linehan J C, Camaioni D M et al. *Catalysis Today*, 1996, 31: 105.
- [38] Sato Y. *Fuel*, 1979, 58(4): 318~319.
- [39] Herndon W C. *J. Org. Chem.*, 1981, 46(10): 2119~2125.
- [40] Walter T D, Casey S M, Klein M T et al. *Energy & Fuels*, 1994, 8(2): 470~473.
- [41] Schmidt E, Song C S, Schobert H H. *Energy & Fuels*, 1996, 10(3): 597~602.
- [42] De Witt M J, Broadbelt L J. *Energy & Fuels*, 1999, 13(5): 969~983.
- [43] Guthrie R D. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2000, 54: 89~107.
- [44] Wei X Y, Ogata E, Futamura S et al. *Fuel Processing Technology*, 1990, 26(2): 135~148.