

文章编号: 0253-2409(2013)12-1415-07

先锋褐煤及其热溶残煤的过氧化氢氧解

潘春秀^{1,2}, 魏贤勇¹, 李汉青², 水恒福², 王知彩², 祝婉婉², 赵智军², 宗志敏¹

(1. 中国矿业大学 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008;

2. 安徽工业大学 煤洁净转化与综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 利用 1-甲基萘(1-MN)对先锋褐煤进行热溶,并在温和条件下分别对原煤及其热溶残煤进行过氧化氢氧化。结合元素分析和 FT-IR 对各级产物进行结构表征,用 GC/MS 对氧化反应水溶性产物的甲酯化衍生物进行分析。结果表明,先锋褐煤在 1-MN 中的热溶率较低,320 °C 下热溶残煤(TR)的收率为 81.01%,该煤主要以共价键交联的大分子结构为主,非共价键缔合的小分子含量较低,并以脂肪结构为主,含一定量的羰基以及少量的羟基和芳香结构。原煤和热溶残煤氧化水溶性产物中 α, ω -二羧基烷酸含量较高,同时还发现,相当含量的芳香酸及三元羧酸存在,其中, α, ω -二羧基烷酸主要以丙二酸和丁二酸为主;原煤中可溶小分子易被氧化并生成较复杂的产物。与原煤相比,热溶残煤结构更为规整,氧化主要以共价键交联的大分子结构的氧化解聚为主,氧解率较低,水溶性氧解产物也较简单,种类较少,据此推测先锋褐煤的桥键主要以为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 为主。

关键词: 褐煤; 热溶; 过氧化氢氧解; GC/MS

中图分类号: TQ530 **文献标识码:** A

H₂O₂ oxidation of Xianfeng lignite and its thermal extraction residue

PAN Chun-xiu^{1,2}, WEI Xian-yong¹, LI Han-qing², SHUI Heng-fu²,
WANG Zhi-cai², ZHU Wan-wan², ZHAO Zhi-jun², ZONG Zhi-min¹

(1. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization (Ministry of Education),
China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University of Technology,
Anhui Key Laboratory of Clean Coal Conversion & Utilization, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Thermal extraction of Xianfeng lignite (XL) with 1-methylnaphthalene (1-MN) was carried out at 320 °C, and the H₂O₂ oxidation of the thermal extraction residue (TR) was compared with that of XL raw coal. The thermal extract (TE), TR and the oxidized residues were characterized by element analysis and FT-IR. The aqueous products from oxidation reaction were esterified and analyzed by GC/MS. The result shows that the yield of TR from XL in 1-MN is 81.01%. It indicates that XL is mainly composed of macromolecular structure cross-linked by covalent bond, with less low molecular compounds associated by non-covalent bond interactions. The TE is mainly composed of aliphatic hydrocarbons, carboxylic acid esters with less aromatic structures and hydroxyl group. GC/MS results suggest that the water-soluble products contained highest content of α, ω -dicarboxylic acids, especially malonic acid and succinic acid, with much amount of benzoic acid and tricarboxylic acids. The low molecular weight compounds associated in the macromolecular structure of raw coal can be easily oxidized under the conditions and more species of oxidation products are obtained. Compared with the structure of raw coal, the structure of TR is more regular. The oxidation of TR mainly occurs on the macromolecular structure cross-linked by covalent bond, resulting in the higher yield of oxidized residue and less species of water-soluble products from TR. The high yields of malonic acid and succinic acid in the water-soluble products suggest that $-\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ are the main cross-linking bonds in the macromolecular network structure of XL.

Key words: lignite; thermal extraction; oxidation; GC/MS

溶剂抽提与氧化解聚都是低阶煤分级转化和高效利用的重要途径。采用热溶的方法从煤中分离有机质是日本近 10 余年来致力开发的重要洁净煤利

用技术^[1~6]。中国煤的高温热溶相关研究报道较少^[7~9]。文献^[4~7]研究表明,高温热溶可以提高煤的抽提率,促进有机质分离,但褐煤共价键交联度

收稿日期: 2013-03-20; 修回日期: 2013-05-21。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2011CB201302); 国家自然科学基金(U1261208, 21076001, 21306001, 20936007, 21176001, 51174254); 中日战略合作专项(2013DFG60060); 安徽省高校优秀青年人才基金(2012SQRL041); 安徽工业大学 SRTP 项目。

联系作者: 水恒福, E-mail: shhf@ahut.edu.cn。

高、交联结构复杂,高温溶剂抽提率明显低于烟煤。断裂褐煤分子交联结构,降低分子间共价键交联密度是高效热溶和分级利用的关键所在。氧化可以断裂褐煤分子交联,生产腐植酸等高附加值产品,但褐煤反应性高,容易完全氧化,有机质利用率低。通过热溶分离褐煤中反应性高的有机质后再进行氧化解聚,可以提高褐煤利用效率,实现褐煤分级转化和高附加值利用。此外,通过褐煤热溶和残煤氧化解聚产物的分离表征,可以探索褐煤分子结构与组成,从分子水平上认识和反演褐煤的结构。

煤在温和条件下控制性氧化主要有 O_2 和空气相氧化、 O_2 和空气液相氧化^[10]、 H_2O_2 氧化^[11~16]、氧化性酸氧化等^[17~22]。世界各国学者对此已经开展了较多的研究,主要考察了氧化温度、时间、介质及酸碱性等因素影响,分析氧化产物并探讨了氧化解聚机理。Miura 等^[11,12]在温和条件下用 H_2O_2 氧化低阶煤,可以高收率、高选择性地得到小分子脂肪酸,如丙二酸、乙醇酸、甲酸、乙酸和乙二酸,并对氧化机理进行了描述。Mae 等^[13]利用 ^{13}C -NMR 分析澳大利亚褐煤 H_2O_2 氧化前后的碳分布认为, H_2O_2 氧解使褐煤中部分共价键如 Ar-OH 和 Ar-O-Ar 发生断键,生成 -COOH、C-O-C 以及 R-OH。冯波等^[14]对褐煤的 H_2O_2 氧化产物进行分析,发现产物中的脂肪酸主要为含 9~18 个碳的脂肪酸,酚酸主要是水杨酸。以上的研究主要关注的是原煤的氧化,研究表明,煤结构中含有一些游离的和通过非共价键作用嵌布其中的小分子有机质,它们在氧化过程中可能易被氧化得到各种产物,使得从产物出发反演煤的大分子结构受到干扰。陈虹等^[15]用 H_2O_2 氧化经分级萃取得到的黑岱沟萃余煤,并对氧化产物进行族组分分离和分析,以期得到萃余煤的大分子网状结构信息。Huang 等^[20]通过比较钌催化氧化神府煤的原煤、液化残渣及 CS_2/THF 萃余煤,发现神府煤中含有大量易于加氢液化和溶于 CS_2/THF 混合溶剂中的长链芳基烷烃和

α, ω -二芳基烷烃,稠环芳烃基本不能被 CS_2/THF 萃取。本课题组^[17]用 H_2O_2 对先锋褐煤的 1-甲基萘(1-MN)热溶残煤进行氧化,发现氧解水溶性产物选择性很高,并在此基础上探讨了先锋褐煤的大分子网络结构。但相同条件下先锋褐煤原煤的氧解有待进一步考察。本实验在 320℃ 条件下用 1-MN 对先锋褐煤进行高温热溶,并用 H_2O_2 对先锋褐煤及其热溶残煤进行氧化,结合 FT-IR、元素分析和 GC/MS 等分析手段对热溶产物及氧解产物进行结构表征,考察先锋褐煤该条件下的热溶性能及产物分布,并重点考察原煤与其热溶残煤的氧化性能和产物分布的异同,探讨先锋褐煤热溶和氧解的机理以及结构组成特征。

1 实验部分

1.1 试剂和煤样

1-MN、三氟化硼-乙醚、过氧化氢(30%)、无水乙醇、无水甲醇、无水硫酸钠等均系分析纯,国药集团化学试剂有限公司。D301 树脂,上海华震科技有限公司;实验用煤为云南先锋煤(XL),实验前将原煤研磨、粉碎至 200 目,80℃ 真空干燥 24 h,放置于干燥器中贮存备用。先锋煤工业分析及元素分析见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 煤的热溶

1-MN 作为溶剂,在氮气保护,320℃ 条件下于自制的反应器中对煤样进行热溶。热溶操作具体步骤见文献^[7]。热溶物(TE)和热溶残煤(TR)经洗涤后于 80℃ 真空干燥 48 h 后称量至恒重,用于分析表征。实验流程示意图见图 1。热溶残煤收率($w_{TR, daf}$)按下式计算:

$$w_{TR} = M_{TR}(1-A_{TR})/[M_{XL}(1-A_{XL})] \quad (1)$$

式中, M_{XL} —干燥基原煤质量, g; M_{TR} —干燥基热溶残煤质量, g; A_{XL} —原煤干燥基灰分, %; A_{TR} —热溶残煤干燥基灰分, %。

表 1 先锋褐煤及其各级产物的元素分析及收率

Table 1 Properties of XL and its derivatives

Sample	A_d /%	w_{daf} /%	φ_{CO_2} (mol) / %	Ultimate analysis $w_{daf}/\%$					Atomic ratio	
				C	H	N	O ^a	$S_{t,d}$	H/C	O/C
XL	18.45	—	—	63.07	6.01	1.79	28.73	0.40	1.14	0.34
TR	21.34	81.01	—	69.53	4.99	2.24	22.56	0.68	0.86	0.24
FC ₁	16.08	45.84	5.66	69.28	6.55	1.67	21.93	0.57	1.13	0.24
FC ₂	19.32	62.27 ^b /50.44 ^c	2.86 ^b /2.32 ^c	66.33	4.82	2.16	26.19	0.50	0.87	0.30

^a: by difference; ^b: based on TR; ^c: based on XL

1.2.2 H₂O₂ 氧解

称取 6.0 g (m_0) 干燥好的样品(原煤或热溶残煤),置于 250 mL 圆底烧瓶,加入 180 mL 5% 的过氧化氢溶液,水浴加热至 40 °C,通氮气保护,磁力搅拌下反应 4 h,并用钠石灰吸收 CO₂。反应结束后流水冷却至室温,反应混合液过滤,用 100 mL 去离子水多次洗涤,水溶液(F) pH 值约等于 4,待处理。氧解残煤(FC)于 80 °C 真空干燥 48 h 后称量至恒重,计算收率并做分析表征。相应的原煤氧解残煤收率(w_{FC_1} , daf)、热溶残煤氧解残煤收率(w_{FC_2} , daf)以及 CO₂ 收率(φ_{CO_2} , mol%)按下式计算:

$$w_{FC_1} = M_{FC_1}(1-A_{FC_1})/[M_{XL}(1-A_{XL})] \quad (2)$$

$$w_{FC_2} = M_{FC_2}(1-A_{FC_2})/[M_{TR}(1-A_{TR})] \quad (3)$$

$$\varphi_{CO_2}(\text{mol}\%) = \frac{m_{CO_2}/44}{m_0 \times c/12} \quad (4)$$

对于热溶残煤的氧解,若转化成以原煤计算的收率($w_{FC_2}^*$ 、 $\varphi_{CO_2}^*$),则 $w^* = w \times w_{TR}$ 。

式中, M_{XL} —干燥基原煤质量,g; M_{TR} —干燥基热溶残煤质量,g; M_{FC_1} —干燥基原煤氧解残煤质量,g; M_{FC_2} —干燥基热溶残煤的氧解残煤质量,g; A_{FC_1} —原煤氧解残煤灰分,%; A_{FC_2} —热溶残煤的氧解残煤灰分,%; m_{CO_2} —生成 CO₂ 质量,g; c —氧化前样品的含碳量,无灰基,%。

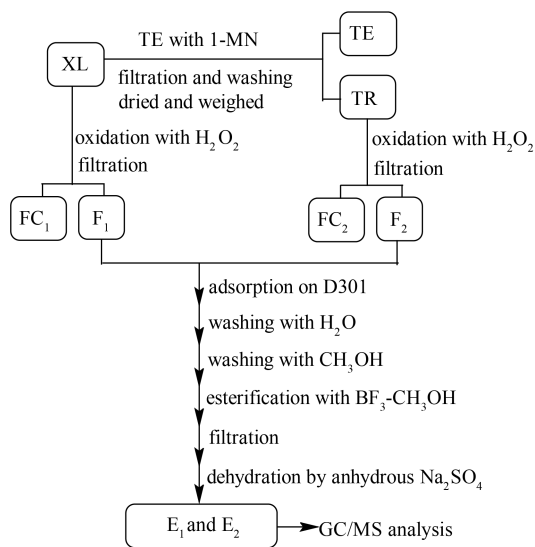


图1 实验流程示意图

Figure 1 Experimental procedure

1.2.3 氧解水溶性产物的处理

利用离子交换树脂 D301 分别对氧解得到的水溶液(F₁和 F₂)进行分离富集,并依次用水、无水甲醇淋洗。然后将树脂放入 150 mL 圆底烧瓶中,加入

12 mL 无水甲醇,投入少许沸石,加入 3 mL BF₃-乙醚溶液,在 70 °C 水浴条件下加热回流 1 h,待冷却后过滤,无水硫酸钠干燥处理得到甲酯化样品溶液(E₁和 E₂),GC-MS 分析用。

1.2.4 分析表征

Vario EL III 元素分析仪,德国 ELementar Analysensys TDFme GmbH 公司,操作模式:CHNS; O 的含量用差减法得到。NICOLET6700 FT-IR 红外光谱仪,美国 Thermo Scientific 公司,红外分析采用 KBr 压片法,扫描分辨率 4 cm⁻¹,扫描 32 次,4 000 ~ 400 cm⁻¹扫描。GCMS-QP 2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪,岛津公司,GC-MS 条件:Rtx-5MS 毛细管色谱柱(30 m,0.25 mm×0.25 μm),N₂(载气)流量 1.2 mL/min,进样口温度 280 °C,进样量 0.5 μL;色谱柱初始温度 80 °C,保持 1 min,20 °C/min 升至 120 °C,保持 1 min,然后以 10 °C/min 升至 250 °C,恒温保持到没有色谱峰流出为止。离子源温度:200 °C;接口温度:250 °C;50 ~ 350 amu 扫描。

2 结果与讨论

2.1 元素分析及各级产物收率

基于前期研究,先锋褐煤在 350 °C 左右显著热解^[7],以非极性的 1-MN 作为热溶溶剂,考察其在 320 °C(低于显著热解温度)的热溶,主要是煤结构中小分子化合物溶解和解缔合过程。结果表明,该温度条件下热溶残煤(TR)收率为 81.01%,说明 XL 主要以共价键交联的大分子结构为主,非共价键缔合小分子含量较低。元素分析显示,与原煤相比,TR 的氧含量降低,H/C 原子比减小,而 N、S 含量都增加,表明先锋褐煤热溶主要脱除的是 H/C 原子比较高、含氧官能团较多的小分子化合物。N、S 杂原子主要存在于热溶残煤的大分子结构中。

由图 1 通过比较 FC₁ 和 FC₂ 收率可以发现, w_{FC_2} 小于 w_{FC_1} (以原煤计 $w_{FC_2}^*$ 也小于 w_{FC_1}),说明 TR 较 XL 难氧解。比较 XL 和 FC₁ 的元素分析,H/C 原子比基本不变,O/C 原子比从 0.34 下降到 0.24。TR 和 FC₂ 的 H/C 原子比也基本不变,但 O/C 原子比从 0.24 增加到 0.30。表明原煤中含氧官能团的小分子化合物容易被氧化和溶出,并生成一定量的 CO₂,导致 FC₁ 氧含量下降。而 TR 的氧解主要发生在其大分子结构中,比 XL 较难氧化,CO₂ 的收率较低,氧化过程在 FC₂ 的分子结构中引入了含氧官能团,氧含量增加。

2.2 红外光谱分析

图2为XL、TE、TR及FC₁、FC₂的红外光谱图。其中,3 400 cm⁻¹可以归属为羟基,2 920和2 850 cm⁻¹是饱和碳原子上的C-H伸缩振动峰,1 710和1 600 cm⁻¹附近分别为羰基和芳环骨架的吸收峰。

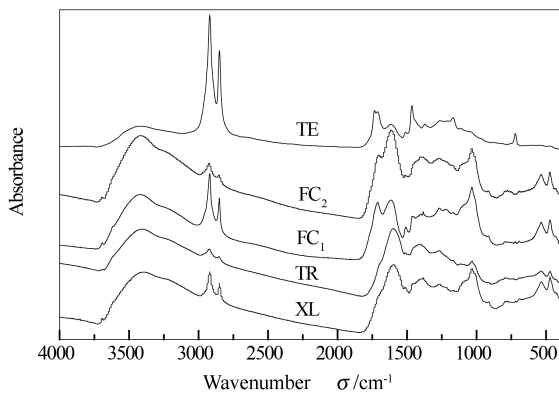


图2 先锋褐煤及其各级衍生物的红外光谱图
Figure 2 FT-IR spectra of XL and its derivatives

由图2可知,XL含有大量的芳香结构、羟基以及一定量的羰基和脂肪结构。比较XL、TR和TE的红外光谱图可知,TR与XL的主体结构基本相似,相应脂肪氢、羰基及羟基官能团的吸收峰减弱。

而TE在2 920和2 850 cm⁻¹处吸收明显较强,3 400和1 710 cm⁻¹吸收明显较弱,1 600 cm⁻¹吸收也较弱,说明热溶析出的组分与煤的网络结构存在较大的差别,热溶物主要以脂肪结构为主,含一定量的羰基以及少量的羟基和芳香结构。

比较TR和FC₂红外光谱,FC₂的羟基、羰基吸收峰增强,饱和碳氢伸缩振动峰也增强。由此表明,以大分子结构为主的TR在温和条件下氧化主要发生在芳香结构上,并在FC₂的大分子结构上引入了羧基官能团,从而使得FC₂的O/C原子比升高,饱和碳氢、羟基和羰基峰吸收强度增强。上述结果也进一步证实了前文所推测的氧化反应机理^[17]。

FC₁红外光谱图中1 710 cm⁻¹附近羰基吸收峰与芳环骨架峰形成明显的双峰结构,饱和碳氢伸缩振动峰也明显增强,元素分析结果显示FC₁的氧含量下降,可能是氧解过程含氧官能团取代的芳环被破坏,大量氧元素转移到水相和CO₂中,而脂肪结构的小分子不易被氧化保留在氧解残煤中,使得其饱和碳氢的吸收峰增强比TR的氧解更明显。

2.3 GC/MS分析

图3为对XL和TR氧解水溶性产物酯化后的样品进行GC/MS分析得到的总离子流图。

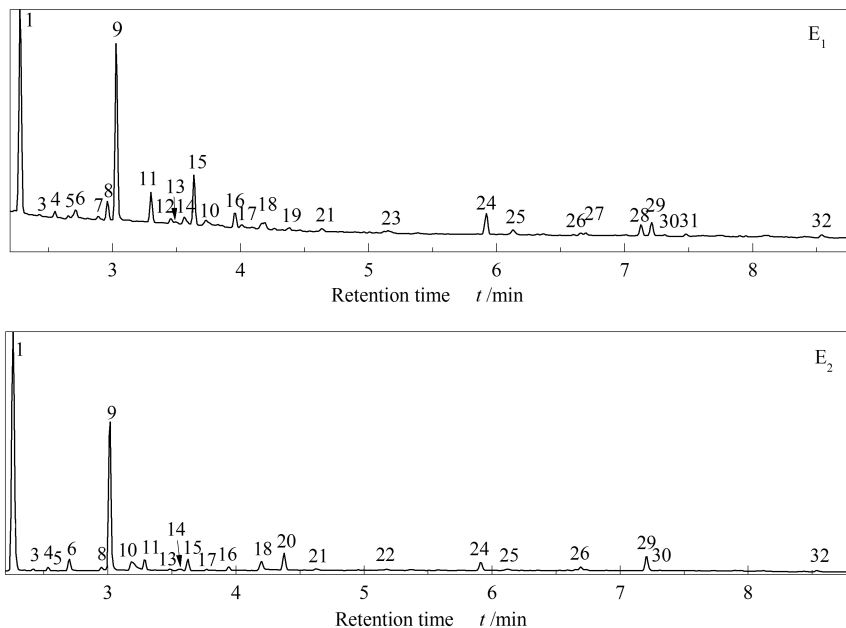


图3 氧解水溶性产物衍生化样品的GC/MS总离子流图
Figure 3 Total ion chromatograms of E₁ and E₂

由图3可知,原煤的氧解产物种类较多,这也反映出原煤中小分子化合物的氧解导致产物更复杂。结合NIST05标准质谱数据库,对总离子流图

中含量较高的峰进行计算机检索,相应的结构和面积归一化得到的相对含量见表2。

表 2 GC/MS 检测到的化合物
Table 2 Products detected in E₁ and E₂

Peak	Compound	Relative content w/%		Peak	Compound	Relative content w/%	
		E ₁	E ₂			E ₁	E ₂
1	dimethyl malonate	30.97	45.07	17	dimethyl 2-hydroxy-2-methylsuccinate	0.57	0.40
2	methyl 2, 2-dimethoxypropanoate	-	0.29	18	benzeneformic acid	2.17	2.59
3	methyl 2-hydroxybutyrate	0.20	-	19	dimethyl 2-methyl glutarate	0.50	-
4	dimethyl 2-methylmalonate	0.85	0.66	20	tetralin	-	3.23
5	methyl 3, 3-dimethoxypropionate	0.51	0.07	21	dodecyl	0.62	0.38
6	methyl acetopropionat	2.13	2.23	22	1,3,5-triethylbenzene	-	0.26
7	methyl malonate	0.61	-	23	dimethyl adipate	1.08	-
8	dimethyl maleate	2.81	0.70	24	trimethyl ethane-1,1,2-tricarboxylate	3.77	1.79
9	dimethyl succinate	26.45	26.87	25	2-methylnaphthalene	1.04	0.40
10	1-methylpyrrolidin-2-one	1.65	3.71	26	dimethyl 3-oxo-glutarate	0.44	0.25
11	dimethyl methylsuccinate	4.18	2.33	27	dimethylaloxoylglycine	0.38	0.83
12	methyl 2-methylmalonate	0.84	-	28	dimethyl 2-methoxy fumarate	2.06	-
13	methyl succinate	0.36	0.66	29	trimethyl 1,2,3-propanetricarboxylate	2.58	3.20
14	dimethyl methylmaleate	1.57	0.47	30	trimethyl butane-1,3,3-tricarboxylate	0.41	0.15
15	methyl benzoate	7.48	2.07	31	trimethyl 1-propene-1,2,3-tricarboxylate	0.50	-
16	dimethyl glutarate	2.48	1.04	32	trimethyl butane-1,2,4-tricarboxylate	0.81	0.35

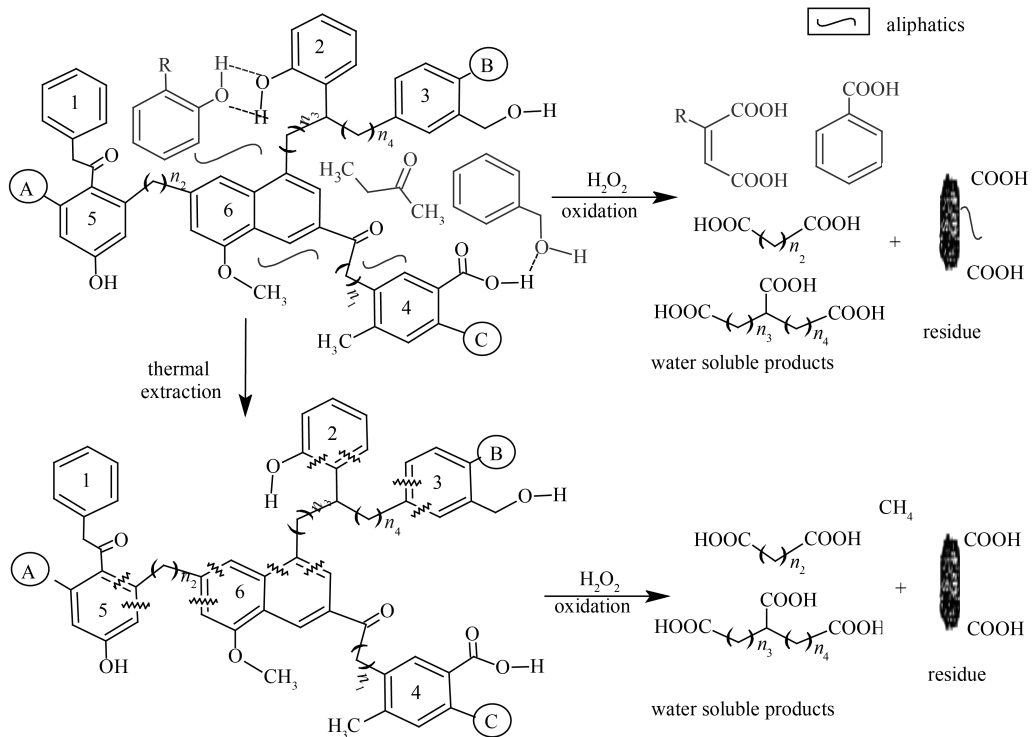


图 4 先锋褐煤热溶氧化解聚机理推测

Figure 4 Possible mechanism for thermal extraction and oxidation degradation of XL (circled A, B and C indicate other macromolecule. clusters 1 ~ 2, 3 ~ 4 and 5 ~ 6 are bonded to one, two, and three bridges, respectively)

很明显,在检出的物质中,两者得到的结果比较一致。其中,相对含量较高的化合物以 α, ω -二羧基

烷酸的酯化产物为主,尤其是丙二酸二甲酯和丁二酸二甲酯含量很高,乙酰丙酸甲酯和甲基丁二酸二甲酯等的含量也较高,戊二酸和己二酸的酯化产物含量较丙二酸和丁二酸少得多。根据前文推测的氧解机理^[17]认为,先锋褐煤的大分子结构之间的桥键主要为-CH₂-和-CH₂-CH₂-。而三元烷酸的酯化产物的检出证明存在一定量连接三个芳香簇结构的桥键,并且烷链的长度仍然以C₂和C₃为主。含芳环的物质除了少量四氢萘和甲基萘以外,主要检出了苯甲酸和苯甲酸甲酯,说明对应水溶性产物中芳香酸主要有苯甲酸,并且原煤的氧化得到苯甲酸的含量明显大于热溶残煤的氧解,可能是原煤中的小分子芳香化合物氧化得到。值得一提的是,比较原煤及其热溶残煤的氧解水溶性产物衍生化样品的GC/MS结果还可以发现,在检出的物质中,XL的氧化产物中化合物8、14、28、31的含量明显较TR的高,它们都含有丁烯二酸的结构,应该就是原煤中小分子芳香结构氧化开环后的产物。据此推测热溶和氧解的机理见图4。在低于先锋褐煤显著热解温度条件下,非极性1-MN对其热溶主要是煤大分子结构中分子化合物的溶解和解缔合过程。原煤直接氧化时部分小分子也易被氧化,并且氧解率较高。如含氧官能团的小分子芳香化合物被氧化生成相对较高含量的苯甲酸,含羟基取代的芳环则开环生成

含丁烯二酸结构的水溶性产物。而热溶残煤主要由大分子骨架构成,氧化同样容易发生在含氧官能团的芳环上,并导致连接芳香结构的桥键的断裂,根据氧解产物中二元羧酸和三元羧酸的组成分布可以探讨桥键的结构信息。

3 结论

320℃下先锋褐煤在1-MN中的热溶物以脂肪结构为主,含一定量的羰基以及少量的羟基和芳香结构。

GC/MS分析结果表明,温和条件下先锋原煤和热溶残煤的过氧化氢氧化水溶性产物基本一致,其中, α 、 ω -二羧基烷酸含量高,同时还发现不同含量的苯甲酸及三元羧酸存在,并且 α 、 ω -二羧基烷酸主要以丙二酸和丁二酸为主。

褐煤氧化主要以共价键交联的大分子结构的氧化解聚为主,即氧化主要发生在芳环结构上,并引入含氧官能团,氧解残煤氧含量增加;而原煤除了大分子结构的氧化以外,部分可溶性小分子也容易被氧化,使得原煤氧解率较大,氧解残煤氧含量反而降低,产物种类较多。另外,原煤直接氧化CO₂收率较高。该研究表明对低阶煤先进行热溶,再温和氧化,不管对煤结构研究,还是碳资源的充分利用以及定向获取化学品都有积极意义。

参考文献

- [1] YOSHIDA T, LI C, TAKANOHASHI T, MATSUMURA A, SATO S, SAITO I. Effect of extraction condition on "hypercoal" production (2): Effect of polar solvents under hot filtration[J]. Fuel Process Technol, 2004, **86**(1): 61-72.
- [2] MIURA K, NAKAGAWA H, ASHIDA R, IHARA T. Production of clean fuels by solvent skimming of coal at around 350℃[J]. Fuel, 2004, **83**(6): 733-738.
- [3] ASHIDA R, NAKAGAWA K, OGA M, NAKAGAWA H, MIURA K. Fractionation of coal by use of high temperature solvent extraction technique and characterization of the fractions[J]. Fuel, 2008, **87**(4/5): 576-582.
- [4] TAKANOHASHI T, SHISHIDO T, KAWASHIMA H, SAITO I. Characterisation of Hypercoals from coals of various ranks[J]. Fuel, 2008, **87**(4/5): 592-598.
- [5] MIURA K, SHIMADA M, MAE K, SOCK H Y. Extraction of coal below 350℃ in flowing non-polar solvent[J]. Fuel, 2001, **80**(11): 1573-1582.
- [6] ASHIDA R, MORIMOTO M, MAKINO Y, UMEMOTO S, NAKAGAWA H, MIURA K, SAITO K, KATO K. Fractionation of brown coal by sequential high temperature solvent extraction[J]. Fuel, 2009, **88**(8): 1485-1490.
- [7] 王知彩, 李良, 水恒福, 雷智平, 任世彪, 康士刚, 潘春秀. 先锋褐煤热溶及热溶物红外光谱表征[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(6): 401-406.
(WANG Zhi-cai, LI Liang, SHUI Heng-fu, LEI Zhi-ping, REN Shi-biao, KANG Shi-gang, PAN Chun-xiu. High temperature thermal extraction of Xianfeng lignite and FT-IR characterization of its extracts and residues[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(6): 401-406.)
- [8] 常鸿雁, 韩文煜, 张德祥, 高晋生. 煤直接液化中油煤浆热溶产物的变化[J]. 煤炭学报, 2005, **30**(1): 90-94.
(CHANG Hong-yan, HAN Wen-yu, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng. Study on thermally dissolved product changes of coal-oilslurry during direct coal liquefaction[J]. Journal of China Coal Society, 2005, **30**(1): 90-94.)
- [9] SHUI H F, ZHOU Y, LI H P, WANG Z C, LEI Z P, REN S B, PAN C X, WANG W W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents[J]. Fuel, 2013, **108**: 385-390.
- [10] 刘振学, 魏贤勇, 刘泽常. 煤的氧化反应研究进展[J]. 煤炭转化, 2000, **23**(4): 7-10.
(LIU Zhen-xue, WEI Xian-yong, LIU Ze-chang. Advance of coal oxidizing reaction studies[J]. Coal Conversion, 2000, **23**(4): 7-10.)
- [11] MIURA K, MAE K, OKUTSU H, MIZUTANI N. Production of organic acids in high yields from brown coal through the liquid phase

- oxidation with H_2O_2 at low temperature[J]. Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1996, **41**(2): 734-738.
- [12] MIURA K, MAE K, OKUTSU H, MIZUTANI N. New oxidative degradation method for producing fatty acids in high yields and high selectivity from low-rank coals[J]. Energy Fuels, 1996, **10**(6): 1196-1201.
- [13] MAE K, MAKI T, ARAKI J, MIURA K. Extraction of low-rank coals oxidized with hydrogen peroxide in conventionally used solvents at room temperature[J]. Energy Fuels, 1997, **11**(4): 825-831.
- [14] 冯波, 其鲁, 张敬华, 孙小嫒, 杨凡. 弱氧化环境下褐煤氧化产物的定性分析[J]. 冶金分析, 2009, **29**(1): 21-24.
(FENG Bo, QI Lu, ZHANG Jin-hua, SUN Xiao-man, YANG Fan. Qualitative analysis of brown coal oxidation products in mild oxidizing atmosphere[J]. Metallurgical Analysis, 2009, **29**(1): 21-24.)
- [15] 陈虹, 宗志敏, 张佳伟, 黄斌, 韩勇, 王桃霞, 魏贤勇. 温和条件下黑岱沟萃余煤的双氧水氧化产物分析[J]. 中国矿业大学学报, 2008, **37**(3): 347-353.
(CHEN Hong, ZONG Zhi-min, ZHANG Jia-wei, HUANG Bin, HAN Yong, WANG Tao-xia, WEI Xian-yong. Analysis of products from the oxidation of Heidaigou coal residue with H_2O_2 aqueous under mild condition[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, **37**(3): 347-353.)
- [16] LIU Z, LIU Z, ZONG Z, WEI X, WANG J, LEE C W. GC/MS analysis of water-soluble products from the mild oxidation of Longkou brown coal with H_2O_2 [J]. Energy Fuels, 2003, **17**(2): 424-426.
- [17] PAN C, WEI X, SHUI H, WANG Z, GAO J, WEI C, CAO X, ZONG Z. Investigation of the macromolecular network structure of Xianfeng lignite by a new two-step depolymerization[J]. Fuel, 2013, **109**: 49-53.
- [18] ALVAREZ R, CLEMENTE C, GOMEZ-LIMON D. The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure [J]. 2003, Fuel, **82**(15/17): 2007-2015.
- [19] DENO N C, GREIGGER B A, STROUND S G. New method for elucidating the structures of coal[J]. Fuel, 1978, **57**(8): 455-459.
- [20] HUANG Y, ZONG Z, YAO Z, ZHENG Y, MOU J, LIU G, CAO J, DING M, CAI K, WANG F, ZHAO W, XIA Z, WU L, WEI X. Ruthenium ion-catalyzed oxidation of Shenfu coal and its residues[J]. Energy Fuels, 2008, **22**(3): 1799-1806.
- [21] YAO Z, WEI X, LV J, LIU F, HUANG Y, XU J, CHEN F, HUANG Y, LI Y, LU Y, ZONG Z. Oxidation of Shenfu coal with RuO_4 and $NaOCl$ [J]. Energy Fuels, 2010, **24**(3): 1801-1808.
- [22] VERHEYEN T V, JOHNS R B. Analysis of peroxytrifluoroacetic acid oxidation products from Victorian brown coal[J]. Anal Chem, 1983, **55**(9): 1564-1568.