

逐级溶剂处理对子长煤有机质大分子结构的影响

张贵雄, 杨晓霞*, 刘凯, 付峰*

延安大学化学与化工学院, 延安大学延能延大综合能源产业技术研究院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西延安 716000

摘要 从分子水平上理解低阶煤有机质大分子结构的解聚和解离是对其进行高效利用并从中获取高附加值化学品亟需解决的关键问题。为了探究煤有机质大分子结构的解聚和解离机理, 借助核磁共振碳谱(^{13}C NMR)、X射线光电子能谱技术(XPS)以及热重分析(TG/DTG)对经过常温超声萃取、醇解、催化醇解逐级溶剂处理的子长低阶煤的化学结构性能进行表征。研究表明, 在本实验条件下, 溶剂处理降低了煤中脂肪碳比例(f_{al}), 提高了芳碳比例(f_{a}), 对碳、氧元素存在形态影响很大; 即对大分子结构进行了不同程度的解聚和解离, 使其热稳定性增加。经二硫化碳/丙酮(CS_2/AC)常温超声萃取, 煤中的氧脂碳($f_{\text{al}}^{\text{O}1}$, $f_{\text{al}}^{\text{O}2}$, $f_{\text{al}}^{\text{O}3}$)及氧芳碳($f_{\text{a}}^{\text{O}1}$, $f_{\text{a}}^{\text{O}2}$)结构增加, 羰基碳(f_{c}^{O})结构降低, 平均亚甲基链长(C_n)减小, 芳桥碳比例(χ_b)降低, 说明 CS_2/AC 常温超声萃取削弱并解聚了煤大分子结构中以多聚羟基为主的网状体系, $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 等氧桥键结构增多; 而部分羰基碳结构被解离。同时, CS_2/AC 解离了通过 $\pi-\pi$ 作用等非共价键作用束缚在煤中的芳烃和脂肪烃片段。经乙醇醇解处理, 煤的 f_{al} 降至24.89%, f_{a} 升至73.05%, C_n 降低, 而甲基碳(f_{m})增加, 说明醇解过程中发生了亲核取代反应, 部分键能较弱的 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$ 和 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{C}_{\text{alk}}$ 键断裂。继续经催化醇解作用后, 煤中的氧接芳碳($f_{\text{a}}^{\text{O}3}$)含量明显降低, C_n 大幅减小, 说明煤中有机质进一步发生解离, 部分 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 和 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{alk}}$ 键断裂。

关键词 溶剂处理; 解聚和解离; 超声萃取; 醇解

中图分类号: TQ533.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2934-06

引言

延安子长煤已探明储量为28.9亿吨, 是一种低灰、低硫、高热量的优质低阶煤, 目前一般作炼焦配煤使用。对该地区煤进行综合高效、高附加值利用, 是本地区煤炭产业发展亟待解决的问题。预处理技术是从源头上进行适当调控, 可以在一定程度上重排煤的大分子结构, 是提高低阶煤高效转化利用的常用手段之一^[1]。

煤预处理技术主要有溶剂预处理、热预处理及水热预处理。由于溶剂预处理可以破坏煤有机质大分子两相结构, 煤中部分有机组分得以解聚、解离, 从而获得有机化学品; 且操作条件温和, 是对煤的结构组成研究及从煤中获取化学品的有效途径。魏贤勇团队^[2-7]先后采用溶剂常温分级萃取、变温热溶以及温和氧化等处理方式对煤中的有机组分进行不同程度的解离和解聚, 对煤组成和结构进行了系列研究。研

究表明, 煤种、溶剂种类、处理方式等对煤的各级可溶物的组成和结构都有很重要的影响。Yin^[8]等采用氮甲基吡咯烷酮(NMP)、苯、甲苯以及二甲苯等溶剂对长焰煤进行常温和热溶萃取, 研究萃取过程中杂原子的转变和分布。研究发现, 极性高、给氢能力强的溶剂可以促进煤中有机物的分离; 热溶剂萃取使得煤的分子结构发生了重组, 使其具有较高的热稳定性和化学稳定性。Hu^[9]等研究了溶剂预处理对锡林郭勒褐煤和神府次烟煤大分子结构的影响; 研究表明溶剂预处理不同程度地松弛了煤大分子结构, 四氢呋喃索式抽提和二硫化碳/氮甲基吡咯烷酮(CS_2/NMP)混合溶剂抽提可以改变煤中的非共价键交联, 高温溶剂热溶处理可以促进煤大分子的共价键交联。Xiao^[10]等采用洗油溶剂对变质程度中等的煤进行高温萃取处理, 研究发现通过溶剂热萃取使得煤中可溶性小分子溶解, 留下三维大分子网络。

虽然对煤进行溶剂处理研究报道很多, 并取得了一定的研究结果, 但就溶剂对煤大分子结构的作用方式及作用强度

收稿日期: 2020-08-07, 修订日期: 2020-12-26

基金项目: 中央引导地方科技发展专业技术创新平台重大研发计划项目(2019ZY-CXPT-08), 国家自然科学基金项目(21663030), 陕西省重点研发计划项目(2018TSCXL-NY-02-01), 陕西省延安市科技稳增长专项项目(2017WZZ-10)资助

作者简介: 张贵雄, 1991年生, 延安大学延能延大综合能源产业技术研究院硕士研究生 e-mail: 653335723@qq.com

* 通讯作者 e-mail: xiaoxia24@126.com; yadxufeng@126.com

等方面仍然有很多问题需要研究。本研究采用 CS_2/AC 、乙醇为溶剂,通过常温超声萃取、醇解以及催化醇解工艺对子长低阶煤进行逐级溶剂处理研究,借助 ^{13}C NMR, XPS 以及 TG/DTG 测试手段对煤的化学结构进行表征;探讨不同作用程度的溶剂处理对煤有机质大分子结构的解聚和解离程度,以及对有机质大分子结构组成的影响。

1 实验部分

1.1 原料、试剂

原料煤(HSC)采自延安子长 2[#] 煤矿,将其粉碎筛分至粒径 $\leq 71\ \mu\text{m}$, 80 °C 下真空干燥 24 h 后置于干燥器内,其工业分析和元素分析见文献[11]。

氢氧化钠(NaOH)、二硫化碳(CS_2)、丙酮(AC)和无水乙醇等试剂均为分析纯,均采自国药集团。

1.2 方法

(1) CS_2/AC 萃取实验

采用 200 mL 等体积的 CS_2/AC 混合溶剂对依次经 CS_2 、AC 萃取的萃余煤(10g)进行常温超声萃取,通过过滤、添加新鲜 CS_2/AC 溶剂反复萃取至滤液呈无色,过滤后将固相于 80 °C 下真空干燥 24h,得萃余煤(ER)。

(2) 乙醇醇解实验

将 4 g ER 与 20 mL 无水乙醇放入 0.5 L 高压反应釜内,采用 N_2 置换釜内气体后,釜内保留 1 MPa 的 N_2 ; 于 210, 250, 290 和 330 °C 依次进行醇解反应 1 h,将前一温度下得

到的固相产物继续作为下一温度醇解的原料。反应结束后,过滤,采用等体积的 CS_2/AC 反复洗涤至滤液无色,将固相于 80 °C 下真空干燥 24 h,得醇解煤(TER)。

(3) 催化醇解实验

将 3 g TER, 1.5 g NaOH 和 20 mL 无水乙醇加入 0.5 L 高压反应釜中,于 330 °C 下反应 1 h,过滤,采用等体积的 CS_2/AC 反复洗涤固相至滤液无色后,于 80 °C 下真空干燥 24 h,得催化醇解煤(CTER)。

1.3 产物表征

采用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi)对样品的元素组成进行分析,在 100 W 单色 Al $\text{K}\alpha(1\ 486.6\ \text{eV})$ 下进行测试。采用同步差热分析仪(TG/DTG, STA449F3)在氮气氛围中对样品进行热重分析,加热速度为 $5\ \text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 CP/MAS ^{13}C 固体核磁(^{13}C -NMR, AVANCE III HD)对样品的碳骨架结构信息进行分析,频率为 400 MHz。

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C NMR 分析

为了研究溶剂处理对煤中碳骨架结构的影响,对 HSC, ER, TER 和 CTER 进行了 ^{13}C NMR 测试。根据文献[12],采用 Origin 软件对各样品的 ^{13}C NMR 谱图进行分峰拟合,拟合峰数目为 16 个,拟合函数为 Gaussian,拟合曲线和相关结构参数分别见图 1 和表 1、表 2 所示。

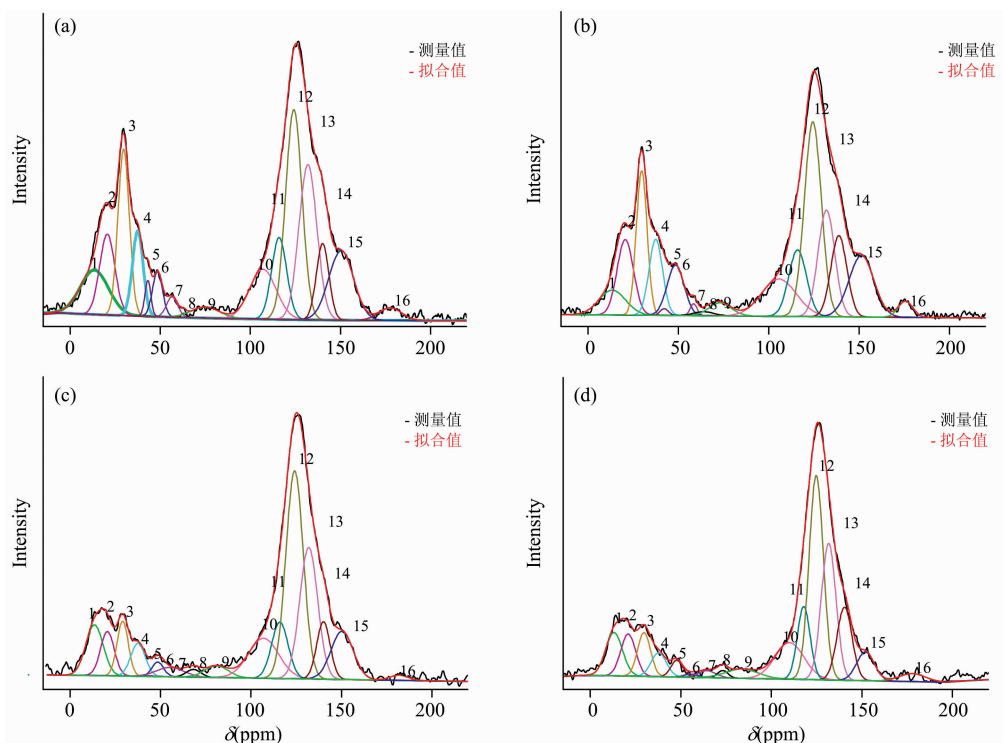


图 1 样品的 ^{13}C NMR 谱图及其拟合曲线

(a): 原料煤; (b): 萃余煤; (c): 醇解煤; (d): 催化醇解煤

Fig. 1 ^{13}C NMR spectra and their fitting curves of samples

(a): HSC; (b): ER; (c): TER; (d): CTER

由图 1(a—d)可知, HSC, ER, TER 和 CTER 的 ^{13}C NMR 谱图主要包括脂肪碳区(0~90 ppm)和芳碳区(90~170 ppm), 说明子长煤及溶剂处理煤的碳骨架均以 f_{al} 和 f_{a} 为主。由表 1、表 2 可知, HSC 的脂肪碳占比 f_{al} 和芳碳占比 f_{a} 分别占 35.61% 和 62.82%; 其中质子化芳碳 f_{a}^{H} 最高, 达 18.81%, 其次是芳桥碳 $f_{\text{a}}^{\text{C-C}}$ 含量, 达 15.32%, 表明 HSC 中的芳碳主要是缩合芳环结构。计算得 HSC 的芳桥碳比 χ_{b} 为 0.24, 说明 HSC 中芳环结构主要以 2~3 个芳环为主。经 CS_2/AC 萃取后, ER 的 f_{al} 和 f_{a} 几乎没有变化, 但甲基碳 f_{al}^1 、次甲基碳 f_{al}^2 含量下降, C_n 减小, 说明该萃取过程溶出了部分含甲基、次甲基结构的物质; $f_{\text{a}}^{\text{C-C}}$ 含量由 HSC 的 15.32% 降至 10.81%, χ_{b} 由 HSC 的 0.24 降至 0.17, 可能是由于 CS_2/AC 萃取削弱了煤结构本身存在的芳烃与萃余煤之间的作用力, 释放了通过 $\pi-\pi$ 作用等非共价键作用束缚在煤中的芳烃片段^[5]。GC/MS 分析显示(论文中没有显示),

CS_2/AC 萃取物中含萘、蒽、菲、芴等缩合芳环结构单元物质的含量高达 7%; 这和 ER 的 χ_{b} 降低的结果是一致的。和 HSC 相比, ER 的 $f_{\text{al}}^{\text{O}1}$, $f_{\text{al}}^{\text{O}2}$, $f_{\text{al}}^{\text{O}3}$, $f_{\text{a}}^{\text{O}1}$ 和 $f_{\text{a}}^{\text{O}2}$ 结构单元增加, 而 f_{a}^{C} 结构减少, 说明 CS_2/AC 萃取削弱了煤大分子结构中以多聚羟基为主的网状体系^[13], 该体系发生了松弛和解聚, $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ 等氧桥键结构增多; CS_2/AC 除了萃取出脂肪烃、芳烃外, 还萃取出一些含有 $\text{C}=\text{O}$, COO 的物质, 致使 f_{a}^{C} 降低。TER 中的 f_{al}^2 , f_{al}^3 , f_{a}^4 以及 $f_{\text{a}}^{\text{O}1}$ 等脂肪碳含量都降低, C_n 和芳环取代度 δ 降低, f_{al} 降至 24.89%; 而 f_{al}^1 增加, f_{a}^{H} , $f_{\text{a}}^{\text{C-C}}$ 等芳碳含量增加, f_{a} 比例升至 73.05%, 说明乙醇醇解过程中, 乙醇中的氧原子进攻了煤中与氧原子相连的电正性较高的脂肪碳原子^[4], 使得部分键能较弱的 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$ 键断裂, 可能直链烷碳也发生了 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{C}_{\text{alk}}$ 键断裂。CTER 的 f_{al} 和 f_{a}^1 增加, C_n 大幅减小, 氧接芳碳 $f_{\text{a}}^{\text{O}3}$ 降低, f_{a}^{C} 降低; 推测在催化醇解过程中发生了 $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{alk}}$ 键

表 1 样品中不同类型碳对应的化学位移值和摩尔含量

Table 1 Chemical shift values and molar percent of different carbons in samples











序号	符号	化学位移/ppm	摩尔分数/%				碳类型
			HSC	ER	TER	CTER	
1	f_{al}^1	13.1	6.88	4.05	6.46	6.18	$-\text{CH}_3$
2	f_{al}^2	20.8	6.73	7.51	4.45	5.27	CH_3Ar
3	f_{al}^3	29.7	10.3	9.37	4.50	4.81	$-\text{CH}_2-$
4	f_{al}^4	38	5.02	6.22	3.49	3.10	
5	f_{al}^5	42.1	1.17	0.34	0.06	1.70	
6~7	$f_{\text{al}}^{\text{O}1}$	48~60	2.46 1.23	5.17 0.50	1.23 1.89	0.36 1.05	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
8	$f_{\text{al}}^{\text{O}2}$	64.0	0.11	0.50	0.81	0.65	
9	$f_{\text{al}}^{\text{O}3}$	73.1	1.72	1.79	2.01	2.57	
10	$f_{\text{a}}^{\text{O}1}$	105.6	7.24	7.94	8.87	9.04	
11	$f_{\text{a}}^{\text{O}2}$	115.9	6.79	7.17	6.82	7.91	
12	f_{a}^{H}	124.4	18.81	20.07	26.59	24.89	
13	$f_{\text{a}}^{\text{C-C}}$	131.9	15.32	10.81	17.3	17.1	
14	f_{a}^{C}	138.8	5.25	7.87	5.66	9.31	
15	$f_{\text{a}}^{\text{O}3}$	151.3	9.41	9.26	7.82	4.28	
16	f_{a}^{C}	175.7	1.57	1.43	2.07	1.78	$-\text{COOH}/\text{R}$

表 2 样品中碳骨架的结构参数
Table 2 Carbon structural parameters in samples

结构参数(符号)	定义	数值			
		HSC	ER	TER	CTER
脂肪碳比例(f_{al})	$f_{al} = f_{al}^1 + f_{al}^2 + f_{al}^3 + f_{al}^4 + f_{al}^5 + f_{al}^6 + f_{al}^7 + f_{al}^8 + f_{al}^9$	35.61%	35.44%	24.89%	25.69%
芳碳比例(f_a)	$f_a = f_a^{O1} + f_a^{O2} + f_a^H + f_a^{C-C} + f_a^{O3} + f_a^S$	62.82%	63.12%	73.05%	72.53%
羰基碳比例(f_a^C)	f_a^C	1.57%	1.43%	2.06%	1.77%
桥碳摩尔比(χ_b)	$\chi_b = f_a^{C-C} / f_a$	0.24	0.17	0.24	0.24
平均亚甲基链长(C_n)	$C_n = f_a^H / f_a$	1.96	1.19	0.80	0.52
芳环取代度(δ)	$\delta = (f_a^{O1} + f_a^{O2} + f_a^{O3} + f_a^S) / f_a$	0.46	0.51	0.40	0.42

断裂和烷基化反应。TER 和 CTER 的 χ_b 都是 0.24, 表明 TER 和 CTER 中芳香结构主要以 2~3 个芳环为主, 即醇解和催化醇解都没有破坏煤的缩合芳环骨架结构。

2.2 XPS 分析

HSC, ER, TER 和 CTER 的 XPS 宽谱扫描结果由图 2

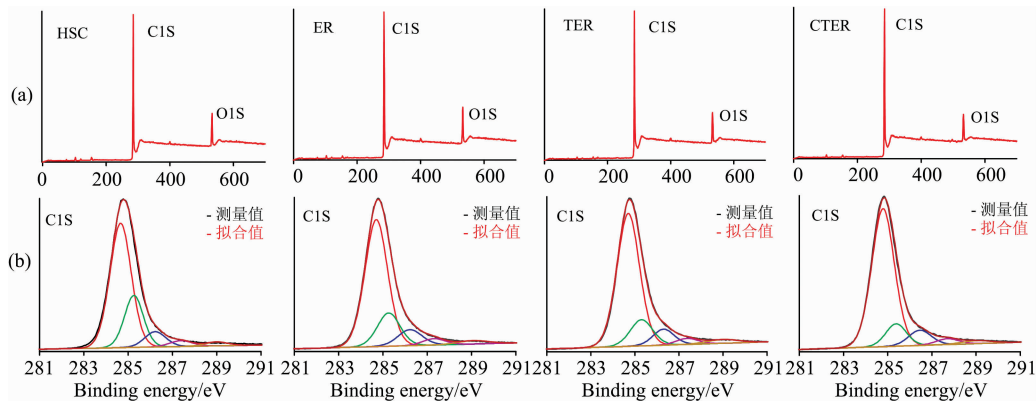


图 2 样品的 XPS 宽扫描谱图及 C(1s) 的拟合曲线

(a): XPS 谱图; (b): C(1s) 分峰拟合曲线

Fig. 2 XPS wide spectrum and C(1s) fitting curve of samples

(a): XPS survey; (b): Deconvolution curves of C(1s)

表 3 样品的 XPS 分析结果及 C(1s) 分峰拟合数据

Table 3 XPS Results for samples and their deconvolution results of C(1s) peaks

元素峰	相对含量/%			
	HSC	ER	TER	CTER
S(2p)	0.34	0.70	0.78	0.51
C(1s)	86.68	84.53	85.62	86.99
N(1s)	1.75	1.93	2.69	2.42
O(1s)	11.21	12.85	10.91	10.07

C(1s) 赋存形态					
结合能/eV	赋存形态	HSC	ER	TER	CTER
284.7	C—C	63.44	67.41	73.14	76.96
285.3	C—H	23.54	17.69	14.13	11.19
286.3	C—O	7.74	9.07	7.94	7.62
287.5	C=O	3.15	3.40	2.83	2.59
288.9	COO	2.13	2.43	1.96	1.64

从表 3 看出, 煤中的碳原子主要存在形式是 C—C 基团, 随着预处理程度的加深, C—C 基团所占的比例逐渐增加, C—H 基团逐渐减少; ER 中的 C—O 基团增加, C=O 和

(a) 所示, 为了得到 C 元素的赋存形态, 使用 XPSPeakfit 软件对 C1s 谱图于结合能为 284.7, 285.3, 286.3, 287.5 和 289.0 eV 处进行分峰拟合, 分别对应 C—C 和 C—H, C—O, C=O 和 COO 五种存在形式^[14], 拟合谱图及拟合参数分别见图 2(b) 和表 3。所有峰的半峰宽为 (1.5 ± 0.1) eV。

COO 基团稍有所增加, 而 TER 和 CTER 的 C—O, C=O 和 COO 基团逐渐减少, 说明溶剂处理对煤有机质大分子结构进行了破坏, CS₂/AC 削弱并解离了煤中以自缔合羟基为主的网状体系 (Coal—OH—O—Coal)^[13], 致使煤中氧脂碳结构增多, 乙醇醇解过程破坏了部分 C_{alk}—O 和 C_{ar}—O 键, 使得煤中氧碳结构减少。这和 ¹³C NMR 分析结果是一致的 (¹³C NMR 分析表明, ER 的氧脂碳、氧芳碳结构单元增加, 而 TER 和 CTER 的氧脂碳、氧芳碳结构单元减少, 见表 1)。

2.3 TG/DTG 分析

HSC, ER, TER 和 CTER 的 TG/DTG 分析谱见图 3 (a)。根据煤中不同共价键断裂的温度区间^[15], 采用 Origin 软件将煤的 DTG 曲线拟合合成 6 个峰, 拟合函数为 Gaussian, 拟合曲线见图 3(b)。

从图 3(a) 看出, 在相同温度下, HSC, ER, TER 和 CTER 的热失重率依次减小; 在 790 °C 时, HSC, ER, TER 和 CTER 的总失重率分别为 42.78%, 37.14%, 24.78% 和 22.26%; HSC, ER, TER 和 CTER 的最大热失重率所对应的温度分别在 446, 456, 489 和 500 °C 左右; 说明溶剂处理

可以提高煤的热稳定性,且随着处理程度的加深,煤的热稳定性增加。煤的 DTG 分峰拟合曲线[图 3(b)]中峰 1 和峰 2 所对应的热解温度低于 300 °C,这是由于煤脱水脱气引起的;峰 3 是 $C_{alk}-O$, $C_{alk}-N$ 和 $C_{alk}-S$ 等弱共价键断裂引起的;峰 4 和峰 5 分别归属于 $C_{alk}-C_{alk}$ 和 $C_{alk}-H$ 等相对较强共价键和 $C_{ar}-C_{alk}$, $C_{ar}-O$ 和 $C_{ar}-S$ 等强共价键的断裂。与 HSC 相比,ER 拟合曲线的峰 3 面积增加了 0.72 倍,这可能是因为 CS_2/AC 解离了煤大分子结构中以多聚的羟基为主的网状体系^[13],使得 ER 中氧脂碳结构较多,当温度高于 350 °C 时, $C_{alk}-O$ 和 $C_{alk}-N$ 等弱共价键断裂,释放出小分子物质。ER, TER 和 CTER 曲线的峰 4 面积分别减小至 HSC 的

0.78, 0.43 和 0.36 倍,表明 ER, TER 和 CTER 中易热解的 $C_{alk}-C_{alk}$ 和 $C_{alk}-H$ 等较强共价键依次减少,即 CS_2/AC 超声萃取、醇解和催化醇解对 $C_{alk}-C_{alk}$ 和 $C_{alk}-H$ 等的作用逐渐增强。峰 5 面积变化不大,说明煤中强共价键在处理前后基本没有变化。峰 7 是由芳环缩合释放 H_2 引起的。CTER 曲线的峰 7 面积是 HSC 的 1.45 倍,推测在 NaOH 作用下,乙醇中的羟基氢活化,有利于乙醇亲核进攻煤大分子网络结构,煤中有机质进一步发生解离,使得 CTER 结构中芳香结构增多,在高温条件下,芳香环发生缩合,释放出 H_2 , 所对应的失重率增加。

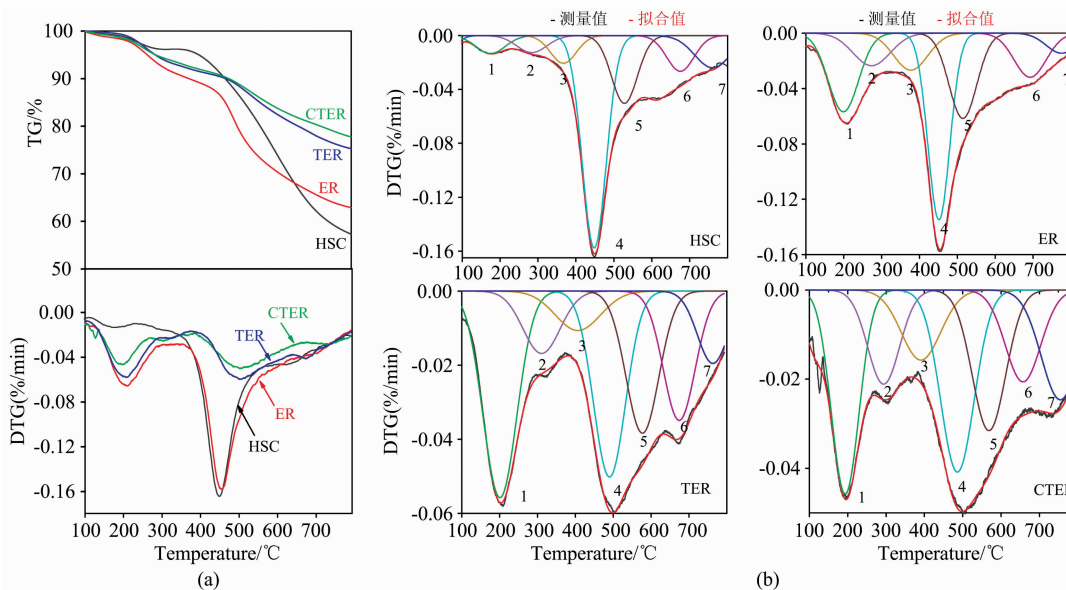


图 3 样品的 TG/DTG 曲线(a)及 DTG 拟合曲线(b)

Fig. 3 TG/DTG curves (a) and DTG fitting curves (b) of samples

经 CS_2/AC 萃取,煤大分子交联网状结构得以解聚,再经醇解后,煤中的 $C_{alk}-O$, $C_{alk}-N$ 和 $C_{alk}-S$ 等较弱的共价键断裂;继续经催化醇解后,煤中 $C_{alk}-O$, $C_{alk}-C_{alk}$ 和 $C_{alk}-H$ 等部分键能较强的共价键断裂,芳环结构含量增多。这和 ^{13}C NMR 和 XPS 分析结果是一致的。

3 结论

采用 CS_2/AC 和乙醇为溶剂,通过常温超声萃取、醇解和催化醇解工艺对子长煤进行逐级溶剂处理研究。 ^{13}C NMR, XPS 以及 TG/DTG 测试结果表明,溶剂处理降低了煤中脂肪碳比例,提高了芳碳比例,对煤大分子结构进行了

不同程度的解聚和解离,使其热稳定性增加;主要得到以下结论:

(1) CS_2/AC 常温超声萃取削弱了煤有机质大分子结构中以多聚羟基为主的网状体系,使得该网络体系发生了解聚, $C_{alk}-O$, $C_{ar}-O$ 等氧桥键含量增加;碳元素赋存形态 $C-O$, $C=O$ 和 COO 增多;同时解离了通过 $\pi-\pi$ 作用等非共价键作用束缚在煤中的芳烃和脂肪烃片段。

(2) 采用乙醇溶剂进一步醇解时,体系发生了亲核取代反应,部分键能较弱的 $C_{alk}-O$, $C_{alk}-C_{alk}$ 键断裂;NaOH 催化乙醇醇解时,部分 $C_{ar}-O$, $C_{ar}-C_{alk}$ 键也发生了断裂,煤中有机质进一步发生了解离,有机质结构中芳香结构增多。

References

- [1] Liu Peng, Wang Lanlan, Zhou Yang, et al. Fuel, 2016, 16415: 110.
- [2] Li Sheng, Zong Zhimin, Wang Shengkang, et al. Fuel, 2019, 24615: 516.
- [3] Li Sheng, Zong Zhimin, Li Zhanku, et al. Fuel Processing Technology, 2017, 167: 425.
- [4] Li Zhanku, Wei Xianyong, Yan Honglei, et al. Energy Fuels, 2017, 31: 10768.
- [5] Wang Yanan, Wei Xianyong, Li Zhanku, et al. Fuel, 2017, 200: 282.

- [6] Li Sheng, Zong Zhimin, Liu Jing, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 139: 40.
- [7] Zhang Xiaoyun, Wang Ruiyu, Ma Fengyun, et al. Fuel, 2020, 267: 117230.
- [8] Yin Jianan, Lin Xiongchao, Wang Caihong, et al. Fuel, 2020, 270: 117480.
- [9] Hu Runan, Wang Zhicai, Li Lei, et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(7): 778.
- [10] Xiao Nan, Li Hongqiang, Wang Yuwei, et al. Carbon, 2020, 162: 431.
- [11] YANG Xiao-xia, WANG Zi-dian, FU Feng, et al(杨晓霞, 汪自典, 付峰, 等). Coal Conversion(煤炭转化), 2019, 42(3): 10.
- [12] GE Tao, WANG Meng, LI Fen, et al(葛涛, WANG Meng, 李芬, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2021, 46(3): 1024.
- [13] XIE Ke-chang(谢克昌). Structure and Reactivity of Coal(煤的结构与反应性). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2002.
- [14] Kong Jiao, Wei Xianyong, Zhao Meixia, et al. Fuel Processing Technology, 2016, 148: 324.
- [15] Shi Lei, Liu Qingya, Guo Xiaojin, et al. Fuel Processing Technology, 2013, 108: 125.

Effect of Sequential Solvent Treatment on the Macromolecular Structure of Organic Matter in Zichang Coal

ZHANG Gui-xiong, YANG Xiao-xia*, LIU Kai, FU Feng*

Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, YannengYanda Comprehensive Energy Industry Technology Research Institute, Yan'an University, Yan'an 716000, China

Abstract Understanding the depolymerization and dissociation of the macromolecular structure of low-rank coal organic matter at the molecular level, is a key issue that needs to be solved urgently to efficiently use low-rank coal and obtain high value-added chemicals from it. Based on this, the Zichang low-rank coal was treated by sequential solvent treatment such as ultrasonic extraction, alcoholysis, and catalytic alcoholysis. Carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C NMR), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTG) were used to characterize the samples. The results show that the ratio of aliphatic carbon (f_{al}) in coal macromolecular structure is decreased while the aromaticity (f_{a}) increased during solvent treatments. The distribution of C and O elements are influenced greatly. The macromolecular structure of coal is depolymerized and dissociated to some extent, and its thermal stability is increased. After disulfide/acetone (CS_2/AC) ultrasonic extraction at room temperature, the structures of oxy-aliphatic carbon ($f_{\text{al}}^{\text{O}1}$, $f_{\text{al}}^{\text{O}2}$, $f_{\text{al}}^{\text{O}3}$) and oxy-aromatic carbon ($f_{\text{a}}^{\text{O}1}$, $f_{\text{a}}^{\text{O}2}$) in coal organic matter increase, while the proportion of carbonyl carbon (f_{a}^{C}), the average methylene chain length (C_n) and the ratio of aromatic bridge carbon (χ_b) decrease, indicating that the network system mainly composed of polyhydroxyl in the macromolecular structure of coal is weakened and depolymerized during CS_2/AC extraction. The structures of $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ are increased. Some carbonyl carbon structures are dissociated. Some aromatic and aliphatic hydrocarbon fragments bound in coal by $\pi-\pi$ interaction and other non-covalent bond interactions are dissociated by CS_2/AC extraction. After alcoholysis treatment, the f_{al} in coal organic matter decreases to 24.89%, and the methyl carbon (f_{al}^{m}) increases, indicating that a nucleophilic substitution reaction occurs during alcoholysis. Some weaker bonds such as $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{alk}}-\text{C}_{\text{alk}}$ are broken. After continued catalytic alcoholysis, the content of oxygen-bound aliphatic carbon ($f_{\text{a}}^{\text{O}3}$) in coal organic matter is significantly reduced, and C_n is greatly reduced, indicating that the organic matter in the coal is further dissociated and some of the $\text{C}_{\text{alk}}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ and $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{alk}}$ bonds are broken.

Keywords Solvent treatment; Depolymerization and dissociation; Ultrasonic extraction; Alcoholysis

(Received Aug. 7, 2020; accepted Dec. 26, 2020)

* Corresponding authors