

褐煤热转化过程氢键分布特征及调控手段研究进展

侯冉冉^{1,2}, 白宗庆¹, 冯智皓^{1,2}, 郭振兴¹, 孔令学¹, 白进¹, 李文¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 褐煤氧含量高且具备良好热反应性, 是制备酚类、腐植酸等高附加值含氧化学品的重要原料。褐煤中的杂原子尤其是丰富的含氧官能团(酚羟基、羧基等)导致了大量氢键的存在, 褐煤热转化过程(热解、干燥和直接液化等)中常见氢键包括煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键等。煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键在构型和强度上存在明显区别, 目前可通过体积溶胀度、红外光谱等观测手段以及量子化学计算进行探究。煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键广泛存在且明显作用于褐煤热解和直接液化等热转化过程。煤中氢键是维持褐煤大分子网络结构稳定的重要因素, 能在热解过程中诱导酚羟基和羧基脱水, 进而促进褐煤热转化过程中的低温交联反应, 不利于焦油等轻质产物的生成。褐煤-溶剂间氢键是褐煤与溶剂相互作用的重要形式, 其强度显著影响褐煤在热转化过程中的物理化学反应如萃取、溶胀以及脱氧等。充分认识褐煤相关氢键的存在形态和影响因素, 并以此为基础进行氢键调控, 对于褐煤清洁高效转化具有重要意义。现有的氢键调控主要目的在于破坏煤中氢键, 从而在一定程度上抑制热转化过程中的交联反应。氢键调控方法主要包括低温预热以及使用吡啶、离子液体等强氢键受体进行溶剂预处理等。当前针对褐煤-溶剂间氢键的研究主要停留在定性层面, 缺乏褐煤热转化过程中的原位观测以及定量分析。

关键词: 褐煤; 热转化; 含氧官能团; 氢键调控

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)04-0034-08

Research progress on distribution characteristics and modulation methods of hydrogen bonds during thermal conversion of lignite

HOU Ranran^{1,2}, BAI Zongqing¹, FENG Zhihao^{1,2}, GUO Zhenxing¹, KONG Lingxue¹, BAI Jin¹, LI Wen¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With high content of oxygen and high thermal reactivity, lignite is an important feedstock for the preparation of high value-added chemicals, such as phenols and humic acids. The heteroatoms especially the abundant oxygen-containing functional groups (e.g. phenolic hydroxyl groups and carboxyl groups) result in the existence of a large number of hydrogen bonds in lignite. Hydrogen bonds are usually involved in thermal conversion (pyrolysis, drying and direct liquefaction) of lignite, mainly including hydrogen bonds in lignite and hydrogen bond between lignite and solvents. Those two kinds of hydrogen bonds apparently differ in geometry configuration and strength. To present, various hydrogen bonds can be figured out by experimental methods (such as volumetric swelling degree and infrared spectroscopy), as well as quantum chemistry calculations. Hydrogen bonds in coal and hydrogen bonds between lignite and solvent exist widely, and significantly affect thermal conversion of lignite, especially pyrolysis and direct coal liquefaction. Hydrogen bonds in lignite play important roles in the stabilization of macromolecular network of coal, which can promote dehydration of phenolic hydroxyl groups and carboxyl groups, as well as the low-temperature crosslinking reactions during thermal conversion and is not conducive to the formation of light products such as tar. The hydrogen bond between lignite and solvent is an important form of interaction between lignite and solvent. Its strength significantly af-

收稿日期: 2021-03-31; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE21033101

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602401); 国家自然科学基金面上资助项目(22078353)

作者简介: 侯冉冉(1992—), 女, 山东德州人, 博士研究生, 研究方向为褐煤温和液化。E-mail: houranran1992@163.com。通讯作者: 白宗庆, 研究员, 研究方向为低阶煤及生物质提质利用。E-mail: baizq@sxicc.ac.cn

引用格式: 侯冉冉, 白宗庆, 冯智皓, 等. 褐煤热转化过程氢键分布特征及调控手段研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(4): 34-41.

HOU Ranran, BAI Zongqing, FENG Zhihao, et al. Research progress on distribution characteristics and modulation methods of hydrogen bonds during thermal conversion of lignite[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 34-41.



移动阅读

ffects the physical and chemical reactions of lignite in the process of thermal conversion, such as extraction, swelling and deoxidation. It is of great significance for the clean and efficient conversion of lignite to fully understand the existing forms and influencing factors of hydrogen bonds related to lignite, and to regulate the hydrogen bonds on this basis. To present, the main purpose of hydrogen bonds modulation is destroying hydrogen bonds which exist in lignite, so that the crosslinking reactions during thermal conversion can be suppressed to some degree. It can be realized by preheating treatment at relatively low temperature, as well as solvent pretreatment using stronger hydrogen bonds acceptors such as pyridine and ionic liquid. However, current study about hydrogen bonds formed by lignite and solvents are mainly qualitative researched, the in-situ observation and quantitative analysis of the lignite thermal conversion are lack.

Key words: lignite; thermal conversion; oxygen-containing functional groups; hydrogen bonds modulation

0 引言

我国褐煤储量丰富,占探明储量的13%,集中分布在内蒙古东部(如霍林河矿区)和云南(如小龙潭矿区)^[1]。褐煤具有氢碳比高、挥发分高以及热反应性强等优点,使其成为热解和直接液化的理想原料。经过相对温和的热解和直接液化过程即可将褐煤转化为液体燃料或高附加值化学品。

褐煤热转化过程(热解、直接液化等)受氢键影响显著,这与褐煤中丰富的含氧官能团尤其是酚羟基和酸性羧基紧密关联。褐煤尤其是年轻褐煤具有氧含量高的特点,其中酸性含氧官能团占比较大,以某云南褐煤为例,酚羟基以及酸性羧基含量分别为4.77和1.11 mol/kg^[2]。酸性含氧官能团作为主要的氢键供体与褐煤中邻近的醚键和芳环 π 电子等结合形成煤中氢键^[3-4];氢键具有饱和性,吡啶等具有一定Lewis碱性的溶剂可在一定程度上打破煤中氢键,并通过静电吸引等作用与褐煤结合形成褐煤-溶剂间氢键。褐煤热解过程受到煤中氢键的巨大影响,前人研究表明煤中氢键能在褐煤热解和直接液化过程中促进低温交联反应的发生,最终导致轻质油品收率的下降以及芳环缩合的加剧^[5-7]。褐煤-溶剂间氢键在直接液化过程中的作用与煤中氢键明显不同,是维持油煤浆稳定,保证煤与溶剂充分接触的重要作用力之一。因此充分认识氢键的存在形态以及影响因素并以此为基础运用规律实现氢键的调控,对于实现褐煤的高效清洁利用具有重要意义。

当前分析褐煤氢键的试验方法主要包括原位漫反射红外光谱以及体积溶胀法^[8-9],前者可做到原位观测但在褐煤-溶剂间氢键的分析上存在困难;后者可对褐煤-溶剂间非共价作用进行整体评估,但无法单独分析氢键作用强弱。理论计算可以与试验手段互补,基于模型物分子、理论方法和基组的合理选择,DFT(Density functional theory)计算可实现褐煤-溶剂间氢键强度的定量比较。试验手段和理论计算方法的结合,有利于加深对氢键演变规律及

作用机理的认识。本文对褐煤热解和直接液化过程中氢键的存在形态、影响机制及调控手段进行了综述,并对其未来的研究方向提出了建议。

1 褐煤氢键的存在形态

氢键一般以 $X-H\cdots Y$ 表示,其中X一般为电负性较强的原子如氧、氟和硫原子,Y则为氢键受体,一般具有较强Lewis碱性,如芳环 π 电子或含有孤对电子的氮原子等。氢键供体中电负性较强的原子通过诱导效应使得相邻氢原子带有一定正电性即具备Lewis酸性,从而与富电组分即氢键受体通过静电作用等相互吸引,最终形成氢键。褐煤热解过程的氢键供体和受体均来自褐煤自身,称为煤中氢键;而其他热转化过程(如直接液化、溶剂抽提以及升温干燥等)中涉及的氢键除了煤中氢键,还包括存在于褐煤酸性含氧官能团(羧基和酚羟基)和溶剂(液化溶剂、抽提溶剂以及水等)之间的氢键,因此将其归为褐煤-溶剂间氢键一类。煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键在供体和受体构成上存在区别。

煤中氢键是褐煤非共价作用的主要形式,其供体(即 $X-H$)以酚羟基和酸性羧基为主,而受体来自含有孤对电子的杂原子如氧和氮,以及褐煤自身芳环结构的 π 电子,煤中氢键与褐煤共价结构的关联如图1所示。

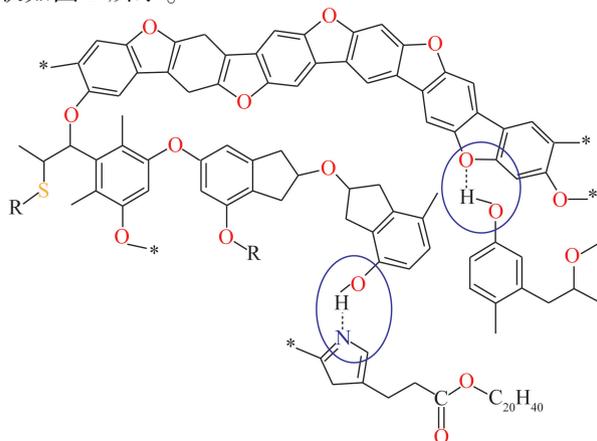


图1 Philip褐煤平均分子模型^[10]

Fig.1 Average molecular model of lignite from Philip^[10]

褐煤中带有孤对电子的杂原子(尤其是氧和氮原子)可为煤中氢键的形成提供受体,因此褐煤中存在相当数量的 OH—醚和 OH—N 氢键。

根据供体和受体的不同,可将褐煤中氢键分为6类,即 OH— π 氢键、自缔合羟基多聚体、OH—醚氢键、OH—N 氢键、环状羟基四聚体以及羧基二聚体,煤中氢键构型如图2所示^[8,11]。因氢键强度不同,供体中 O—H 键存在不同程度的伸长,反映在红外光谱中即为氢键峰位不同程度的红移,如图3所示^[12-14]。根据红外光谱谐振子理论,煤中氢键的键能可通过红外光谱尤其是二阶光谱进行估算^[15-16]。如图3所示,按照强度由小到大排序,煤中氢键依次为 OH— π 氢键、自缔合羟基多聚体、OH—醚氢键、环状羟基四聚体、OH—N 氢键以及羧基二聚体^[17-18]。

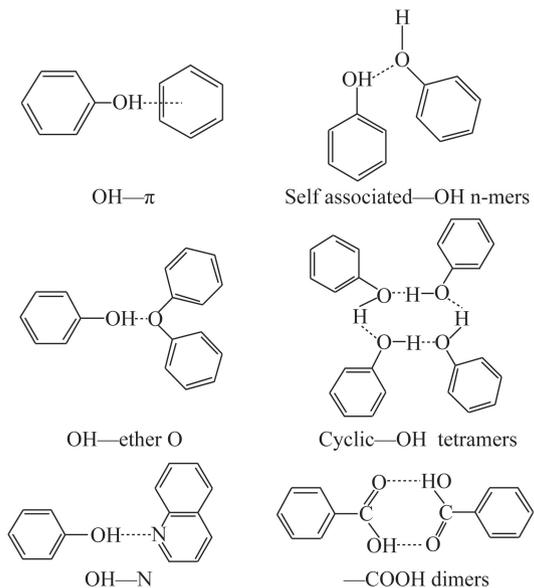


图2 褐煤中氢键示意^[11]

Fig.2 Structure of hydrogen bonds in lignite^[11]

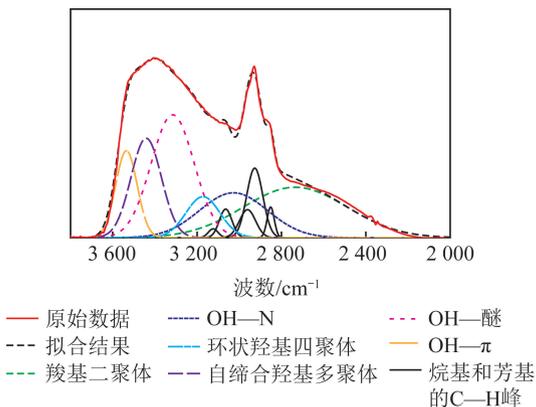


图3 云南褐煤红外光谱氢键拟合结果

Fig.3 Curve-fitting results of infrared spectrum of Yunnan lignite

有机溶剂可通过形成更强的分子间氢键一定程度上“裁剪”褐煤中的氢键^[19]。使用的溶剂大多具

备一定电负性,能与褐煤中酚羟基和羧基形成较强分子间氢键。以极性溶剂吡啶为例,其氮原子具备一定碱性因此可与褐煤中的羟基形成强 OH—N 氢键。强分子间氢键有利于吡啶分子在煤大分子网络中的扩散,最终导致低阶煤体积显著溶胀,伊利诺伊次烟煤在吡啶中的溶胀度可达 2.20^[20]。

非极性芳烃如苯和四氢萘则主要通过芳环上的 π 电子云与褐煤中酸性含氧官能团产生静电吸引,形成 OH— π 氢键。因 OH— π 氢键较弱,故溶胀度较小(1.10~1.20)^[21-22]。褐煤与芳烃间的 OH— π 氢键在直接液化过程中有重要作用,液化溶剂通过与褐煤形成分子间氢键实现煤颗粒的溶解、溶胀和分散,褐煤-液化溶剂间氢键存在形态如图4所示^[23-24]。基于溶胀现象的本质,溶胀度测定可用于粗略衡量褐煤与溶剂间非共价作用(包含氢键作用在内)的强弱^[25]。

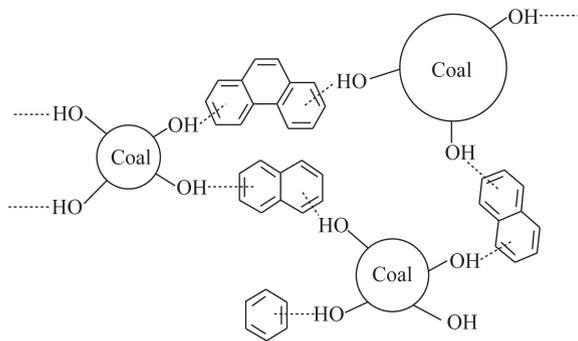


图4 褐煤与直接液化溶剂间氢键示意^[24]

Fig.4 OH— π hydrogen bonds formed by lignite and liquefaction solvents^[24]

由此可知,煤中氢键与常见的褐煤-溶剂间氢键在供体类型上存在显著区别,供体类型显著影响煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键的强度。氢键具有饱和性,具有较强 Lewis 碱性的溶剂,可在一定程度上“裁剪”煤中氢键实现向褐煤-溶剂间氢键的转化。

2 褐煤中氢键强度以及影响因素

2.1 氢键强度

煤中氢键的强度主要受氢键种类影响,其种类以及键能大小均可由二阶导数红外光谱中吸收峰位置确定^[17],不同种类氢键生成焓估算公式如下:

$$-\Delta H = 0.067\Delta\nu_{\text{OH}} + 2.64, \quad (1)$$

其中, $\Delta\nu_{\text{OH}}$ 为红外光谱中氢键吸收峰相对于游离态羟基出峰位置(一般为 3 611 cm^{-1})的波数位移; ΔH 为相应氢键的生成焓,多用于描述氢键强度, kJ/mol 。结合式(1)及图3中不同氢键的吸收峰位置,可知褐煤中5种具有相同氢键供体的分子内氢

键强度排序为:OH— π \ll 自缔合羟基多聚体 \ll OH—醚氢键 \ll 环状羟基四聚体 \ll OH—N 氢键。

褐煤-溶剂间氢键多以褐煤中的酸性含氧官能团为氢键供体,外加溶剂(如吡啶、芳香溶剂和离子液体等)多为氢键受体。溶剂(离子液体和芳烃等)的 Lewis 碱性和分子结构往往差异较大,因此褐煤-溶剂间氢键的种类和强度多由外加溶剂的结构特点决定。具有一定碱性的极性溶剂更易与褐煤形成较强氢键,如四氢喹啉可通过形成强 OH—N 氢键与褐煤紧密结合,为后续产物分离带来困难^[26]。而非极性溶剂如苯、四氢萘和 1-甲基萘,只能导致脱灰褐煤较低程度的溶胀,其溶胀度均低于 1.20^[22]。

与煤中氢键不同,褐煤-溶剂间氢键强度难以定量分析。受煤结构复杂性的影响,褐煤与溶剂间存在多种非共价作用,如氢键和 π - π 堆积作用等。因此溶胀度等指标只能对褐煤-极性溶剂间的强氢键进行强弱评估,难以将氢键单独剥离分析。煤直接液化过程中液化溶剂主体组分是部分氢化的芳烃,与褐煤间存在的非共价作用包括 OH— π 氢键和 π - π 堆积。此时褐煤与液化溶剂芳烃组分间的氢键强弱难以通过溶胀率评估,因为褐煤与芳烃间的 OH— π 氢键强度不大, π - π 堆积作用无法忽略^[21]。

为解决该问题,前人以量子化学计算和拓扑分析为基础,引入了氢键强度的衡量参数——CVB 指数(Core-valence bifurcation index)^[27]。基于合理的模型构建可对褐煤酸性含氧官能团-溶剂间氢键的强度进行定量分析,CVB 指数越负氢键越强^[25,28]。Huang 等^[28]使用 M06-2X 泛函考察了木糖与生物质焦表面氨基间的氢键强度发现,其 CVB 指数值为-0.033 82,表明该氢键为中等强度氢键。DFT 计算一定程度上弥补了试验分析方法的不足,两者可以互相佐证,同时实现褐煤-溶剂间氢键类型和强度的准确分析。

煤中氢键强度可通过二阶导数红外光谱得到,6 种氢键中 OH— π 氢键最弱。褐煤-极性溶剂间氢键强度较大,可通过体积溶胀度测定。DFT 计算联合 CVB 指数分析褐煤-溶剂间氢键强度的适用范围更广,可考察极性、弱极性和非极性溶剂形成的氢键。

2.2 外部因素的作用

除了受氢键自身构成特征的影响,褐煤中氢键的相对分布明显受到外部环境因素的作用,尤其是温度。升温过程霍林河褐煤原位漫反射红外谱如图 5 所示,升温过程(200~500 °C)中,霍林河褐煤中氢键总量明显降低,说明部分氢键受热断裂,但部分氢键如 OH— π 和 OH—醚氢键在较高温度(如 500

°C)下依然存在。另外升温过程中不同类型氢键的相对含量变化趋势不同,OH— π 氢键的相对含量显著上升,这种升温过程中旧氢键断裂新氢键生成的现象称为氢键重排^[8,29-30]。

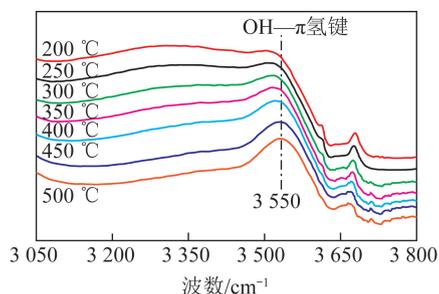


图 5 升温过程霍林河褐煤原位漫反射红外谱图^[8]

Fig.5 In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transformation (DRIFT) spectra of Huolinhe lignite with temperature rising^[8]

Kou 等^[29]尝试解释升温过程中苯蒸气存在下的褐煤氢键重排机理(图 6)。随着热解温度升高,氢键尤其是空间位阻较大的种类(如环状羟基四聚体和自缔合羟基多聚体)逐渐断裂,释放的游离酚羟基受周围化学环境所限多与苯或其他芳环的 π 电子形成新的 OH— π 氢键,或与热解过程中酚羟基脱水生成的醚类结合形成新的 OH—醚氢键。最终氢键重排的结果为自缔合羟基多聚体等氢键相对含量下降,以及 OH— π 氢键和 OH—醚氢键含量上升。综上,煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键在受体类型和强度上存在较大差别,前者可通过褐煤二阶导数红外光谱计算生成焓,后者的强度分析则主要通过体积溶胀度和 DFT 计算实现。煤中氢键受温度和溶剂影响明显,升温过程中部分氢键受到破坏,其余氢键发生重排,释放的游离酚羟基与芳环或醚键结合生成 OH— π 和 OH—醚等氢键。

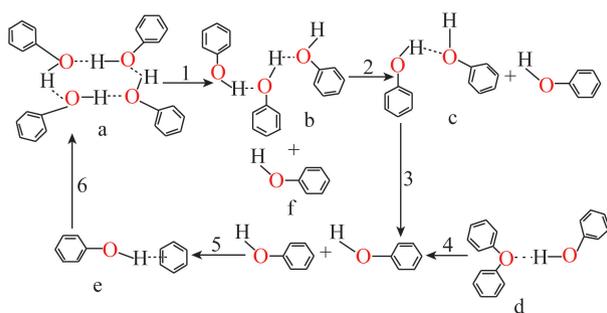


图 6 苯蒸气存在下升温过程中的氢键重排机理^[29]

Fig.6 Rearrangement mechanism of hydrogen bonds in heating process of lignite with the presence of benzene vapor^[29]

3 氢键对褐煤热转化行为的影响

既有工作对煤中氢键在褐煤热转化过程(热

解、直接液化等)中的作用已有较深入研究^[7,31]。当前研究对褐煤-溶剂间氢键在褐煤溶胀和低分子萃取等过程中的作用建立较清晰认识,但鲜见褐煤-溶剂间氢键在褐煤含氧官能团演化中的作用。

3.1 煤中氢键对褐煤热转化过程的影响

褐煤热解过程中氢键诱导下的交联反应如图7

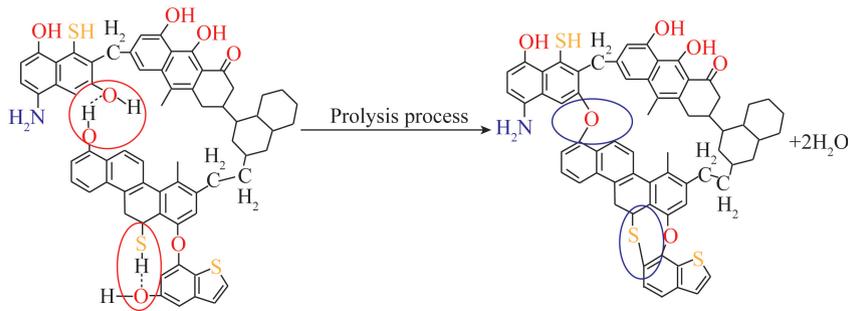


图7 褐煤热解过程中氢键诱导下的交联反应^[32]

Fig.7 Crosslinking reactions during pyrolysis reactions induced by hydrogen bonds in lignite^[32]

值得注意的是褐煤直接液化过程中煤中氢键导致的交联反应依然存在^[34]。这是因为直接液化溶剂一般为部分氢化的芳烃溶剂(如四氢萘和1-甲基萘),这些芳烃与褐煤形成的氢键较弱,只能部分打破褐煤中氢键^[35]。

由此可知,煤中氢键普遍存在于褐煤热解和直接液化过程中,可以通过诱发低温交联反应抑制轻质焦油和液体燃料的生成。

3.2 氢键在褐煤萃取中的作用

根据两相模型(主-客模型),煤中存在一定数目的低分子化合物,这些小分子以烃类和含氧化合物(如酚类和醚类等)为主,被视为流动相^[36]。低阶煤中这些低分子化合物通过煤中氢键等非共价作用结合或镶嵌在煤大分子网络结构上。因此煤中氢键是维持固定相和流动相两相稳定的重要因素,而外加强氢键受体(如四氢呋喃)可实现固定相和流动相间氢键的“裁剪”,导致煤中低分子化合物的溶出。因此对低阶煤而言,溶剂的低温萃取能力受到褐煤-溶剂间氢键强度的极大影响。

以强氢键受体离子液体为例,阴离子种类显著影响分子表面静电势分布,进而影响煤与离子液体间的非共价作用尤其是氢键强度,因此不同种类离子液体对褐煤的萃取作用强弱不等^[37-38]。研究表明,1-丁基-3-甲基咪唑氯盐可以打破先锋褐煤中较强的氢键,而四氟硼酸盐只能打破较弱的非共价作用,因而1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐对褐煤的萃取能力明显低于1-丁基-3-甲基咪唑氯盐^[39]。褐煤-溶剂间强氢键的形成可较大程度“裁剪”煤中氢键,实现褐煤中低分子化合物的萃取。

所示,褐煤热解过程中煤中氢键可通过诱导酸性含氧官能团脱水生成醚键、酸酐和酯类,进而在后续热解过程促进自由基缩聚反应,加剧交联反应^[32]。褐煤热解过程中的低温交联反应,伴随着热解 H_2O 以及 CO_2 的生成,能够加剧褐煤芳环结构的缩聚反应并抑制轻质产物(尤其是焦油)的产生^[7,33]。

3.3 褐煤-溶剂间氢键在褐煤热转化中的“催化”作用

引入强氢键受体可以活化氢键供体中特定共价键,从而促进其断裂分解,已在有机合成等领域应用,如一锅法合成试验中利用离子液体催化氧化醇类从而提高酯类收率,作用机理如图8所示^[19,40]。可知碱性离子液体分别与醇羟基中氧原子和氢原子形成氢键(构型a和构型d),实现醇类中O—H键活化,促进后续醇类氧化反应,产物分布更集中。

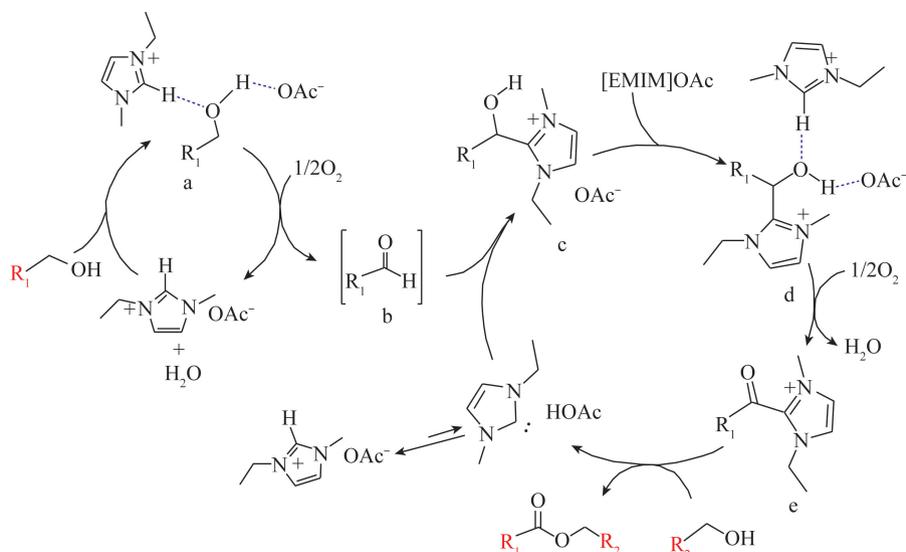
褐煤热转化过程中褐煤-溶剂间氢键也可能存在相似作用。Drago认为酚羟基与Lewis碱性较强溶剂间氢键的形成,伴随着酚羟基中O—H键强度削弱^[41-43]。与酚羟基相似,羧基中特定共价键也可能存在相同变化趋势。这一点由量子化学计算确认,并在褐煤热转化过程(热解和直接液化)中印证^[44]。

为验证该推论,Hou等^[22,25]使用不同组成的液化溶剂(纯四氢萘及质量分数2%苯-四氢萘混合溶剂)对云南褐煤进行预处理,以考察氢键强度在羧基和酚羟基转化中作用。DFT计算结果表明,苯、四氢萘与褐煤中酸性含氧官能团间形成氢键强度存在明显差别,前者为更强的氢键受体,强氢键的形成削弱了羧基中C—O单键强度。预热试验中苯明显促进了羧基分解,结果与量子化学计算一致^[22]。

综上,褐煤-溶剂间的较强氢键对氢键供体中的共价键存在活化作用。因此褐煤直接液化过程中,苯可以通过形成较强氢键促进酸性羧基中C—O键和酚羟基中O—H键的断裂。

4 煤热解中的氢键调控

基于对氢键的存在形态及影响因素的深入了

图8 氢键催化酯化反应机理推测^[40]Fig.8 Supposed catalytic mechanism of esterification reactions^[40]

解,目前已有诸多研究尝试对褐煤热转化过程中的氢键进行调控,调控目的主要为抑制氢键对褐煤热转化过程中的不利影响(如加剧交联反应和降低焦油收率)。当前多采取2种主要手段对氢键进行调控:①外加较强氢键受体对褐煤进行预处理,打破原有煤中氢键;②热解前先对褐煤进行较低温度下的预热处理。氢键具有部分恢复性,部分氢键在预热等处理过程中被打破,以上2种方法均可在一定程度上打破煤中氢键,进而抑制由煤中氢键引发的交联反应,促进转化过程中轻质产物的生成。

4.1 溶剂预处理

吡啶可与褐煤中的酸性含氧官能团形成强度和热稳定性更高的OH—N氢键,从而在一定程度上打破伊泰褐煤中较弱的分子内氢键(主要是自缔合羟基多聚体和OH— π 氢键)。经吡啶溶胀预处理的伊泰褐煤,其低温热解阶段存在明显变化,具体表现为400℃以下吡啶预处理褐煤的显著失重以及CO₂和H₂O收率的下降^[46]。已有研究表明,CO₂和H₂O的收率与煤热解过程中的低温交联反应存在直接关联,因此由收率下降现象可知吡啶预处理一定程度上抑制了氢键导致的交联反应^[47-48]。

与吡啶相似,具有较强阴离子的离子液体也被应用于褐煤预处理。在较低温度下(低于150℃)使用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐对胜利褐煤进行预热,可较理想地打破褐煤自身非共价作用(尤其是氢键),进而抑制褐煤热解过程中的交联反应。具体表现为胜利褐煤热解液体产物尤其是轻质产物收率的明显上升^[49]。

由此可见,使用强氢键受体进行褐煤预处理可

在一定程度上抑制煤中氢键引发的交联反应。

4.2 预热处理

褐煤中氢键具有部分恢复性,即升温过程中遭到破坏的氢键在温度降低后部分恢复,热处理温度越高,恢复率越低。以氢氟酸预处理小龙潭褐煤为例,经110℃处理即可得到较理想的氢键破坏效果,恢复率低于35%^[50]。因此可通过一定温度下(如250℃)的预热反应,有效削弱褐煤中热稳定性较差的分子内氢键,进而抑制后续较高热解温度下的相关交联反应(如H₂O和CO₂的生成)^[51]。研究表明,惰性气氛下150~200℃预热处理可显著提高低阶煤热解反应焦油收率,部分煤种可达3%~4%^[33]。

综上,基于对煤中氢键以及褐煤-溶剂间氢键影响因素的深入了解,可对煤中氢键进行调控从而提高褐煤转化率。通过预热处理或溶剂预处理可在一定程度上打破煤中氢键,从而抑制褐煤热转化过程中的交联反应,进而提高焦油和液化油收率。

5 结语及展望

褐煤在我国能源消费中占据重要地位,其高氢碳原子比和强热反应性等特点使其成为轻质油品以及高附加值化学品的理想来源。煤中氢键和褐煤-溶剂间氢键在褐煤热解和液化过程中的作用不容忽视,因此充分认识其结构特点、影响因素以及作用机理进而实现有效的氢键调控,对于褐煤的高效清洁利用具有重要意义。笔者认为目前针对褐煤热转化过程中氢键的研究仍存在一些局限,后续研究中应关注以下主要问题:

1) 当前针对外加溶剂(如离子液体)对褐煤原有氢键“裁剪”作用的研究仍停留在定性层面,主要对比褐煤与不同溶剂间氢键的强度,对不同溶剂存在下煤中氢键的破坏程度尚未进行准确量化。

2) 目前褐煤-溶剂间氢键强度的定量分析主要通过量子化学计算实现,由于褐煤非均一和非周期性的结构特点,褐煤模型物的选取较困难且仅能代表褐煤有限的结构特点。因此褐煤氢键原位分析方法的研发十分重要,通过原位观测可较直观地探究不同溶剂对煤中氢键的“裁剪”效果以及溶剂处理过程中褐煤结构的变化。

3) 强氢键对褐煤酸性含氧官能团中共价键的活化作用应得到进一步关注。可尝试在液化溶剂中添加一定量的强氢键受体,探究其对液化过程中褐煤溶胀、萃取和脱氧的影响,并进一步探索煤与液化溶剂间氢键的调控对液化反应的整体作用,以期为液化溶剂设计提供新的性能考量。

参考文献(References):

- [1] LIAO J J, FEI Y, MARSHALL M, et al. Hydrothermal dewatering of a Chinese lignite and properties of the solid products [J]. *Fuel*, 2016, 180:473-480.
- [2] HOU R R, BAI Z Q, HAO P, et al. Effects of temperature and solvents on structure variation of Yunnan lignite in preheating stage of direct liquefaction [J]. *Fuel*, 2019, 239:917-925.
- [3] 陈 芜, 许学敏, 高晋生, 等. 煤中氢键类型的研究煤中氢键类型的研究 [J]. *燃料化学学报*, 1998, 26(2):45-49.
CHEN Chong, XU Xuemin, GAO Jinsheng, et al. Type of hydrogen bonds in coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, 26(2):45-49.
- [4] LI Wen, BAI Zongqing, BAI Jin, et al. Decomposition kinetics of hydrogen bonds in coal by a new method of in-situ diffuse reflectance FT-IR [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(5):321-327.
- [5] NIU Z Y, LIU G J, YIN H, et al. In-situ FTIR study of reaction mechanism and chemical kinetics of a Xundian lignite during non-isothermal low temperature pyrolysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 124:180-188.
- [6] TO T Q, SHAH K, TREMAIN P, et al. Treatment of lignite and thermal coal with low cost amino acid based ionic liquid-water mixtures [J]. *Fuel*, 2017, 202:296-306.
- [7] YAN J C, BAI Z Q, HAO P, et al. Comparative study of low-temperature pyrolysis and solvent treatment on upgrading and hydro-liquefaction of brown coal [J]. *Fuel*, 2017, 199:598-605.
- [8] XIONG G, LI Y S, JIN L J, et al. In situ FT-IR spectroscopic studies on thermal decomposition of the weak covalent bonds of brown coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 115:262-267.
- [9] HAN Y N, LIAO J J, LI W, et al. Insight into the interaction between hydrogen bonds in brown coal and water [J]. *Fuel*, 2019, 236:1334-1344.
- [10] PHILIP C V, ANTHONY R G, CUI Z D. Structure and liquefaction reactions of Texas lignite [C]//*The chemistry of low-rank coals*. Washington DC: American Chemical Society, 1984:287-302.
- [11] LI D T, LI W, LI B Q. A new hydrogen bond in coal [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(3):791-793.
- [12] LARSEN J W, BASKAR A J. Hydrogen-bonds from a subbituminous coal to sorbed solvents - an infrared study [J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(2):230-232.
- [13] GRABOWSKI S J. What is the covalency of hydrogen bonding? [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(4):2597-2625.
- [14] STEINER T, SAENGER W. Lengthening of the covalent O-H bond in O-H...O hydrogen-bonds reexamined from low-temperature neutron-diffraction data of organic-compounds [J]. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials*, 1994, 50:348-357.
- [15] KRASNOSHCHEKOV S V, SCHUTSKI R S, CRAIG N C, et al. Comparing the accuracy of perturbative and variational calculations for predicting fundamental vibrational frequencies of dihalomethanes [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(8):084102.
- [16] PORCHELVI E E, MUTHU S. Vibrational spectra, molecular structure, natural bond orbital, first order hyperpolarizability, thermodynamic analysis and normal coordinate analysis of salicylaldehyde p-methylphenylthiosemicarbazone by density functional method [J]. *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 134:453-464.
- [17] MIURA K, MAE K, LI W, et al. Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum-measured by in-situ technique [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(3):599-610.
- [18] KOTYCZKA-MORARISKA M, TOMASZEWICZ M. Comparison of the first stage of the thermal decomposition of Polish coals by diffuse reflectance infrared spectroscopy [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(2):240-250.
- [19] LUO Y, MA H, ZHANG S, et al. Binding energy as driving force for controllable reconstruction of hydrogen bonds with molecular scissors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(13):6085-6092.
- [20] NISHIOKA M. Irreversibility of solvent swelling of bituminous coals [J]. *Fuel*, 1993, 72(7):997-1000.
- [21] CHEN C, GAO J S, YAN Y J. Role of noncovalent bonding in swelling of coal [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(6):1328-1334.
- [22] HOU R R, BAI Z Q, ZHENG H Y, et al. Behaviors of hydrogen bonds formed by lignite and aromatic solvents in direct coal liquefaction: Combination analysis of density functional theory and experimental methods [J]. *Fuel*, 2020, 265:117011.
- [23] CHEN L, YANG J, LIU M. Kinetic modeling of coal swelling in solvent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(5):2562-2568.
- [24] KOU J W, BAI Z Q, LI W, et al. Effects of mineral matters and hydrogen bonding on rheological behaviors of brown coal-oil slurries [J]. *Fuel*, 2014, 132:187-193.
- [25] HOU R R, PANG K L, BAI Z Q, et al. Study on carboxyl groups in

- direct liquefaction of lignite; Conjoint analysis of theoretical calculations and experimental methods [J]. *Fuel*, 2021, 286: 119298.
- [26] YAN J C, BAI Z Q, BAI J, et al. Chemical structure and reactivity alterations of brown coals during thermal treatment with aromatic solvents [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 137: 117–123.
- [27] FUSTER F, SILVI B. Does the topological approach characterize the hydrogen bond? [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2000, 104(1): 13–21.
- [28] HUANG Y, LIU S S, WU Y S, et al. Volatile–char interactions during biomass pyrolysis: Contribution of amino group on graphitized carbon nanotube to xylose evolution based on experimental and theoretical studies [J]. *Fuel*, 2020, 282: 118921.
- [29] KOU J W, BAI Z Q, LI W, et al. Effects of aromatic solvents and temperature on rearrangement of hydrogen bonds in brown coals [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(11): 6419–6429.
- [30] LI D T, LI W, CHEN H K, et al. The adjustment of hydrogen bonds and its effect on pyrolysis property of coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8/10): 815–825.
- [31] 王志青. 交联反应对低阶煤热转化特性的影响[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2010.
WANG Zhiqing. The effects of cross-linking reactions on low-rank coal conversion [D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [32] LIU S C, ZHAO H Y, LIU X Y, et al. Effect of a combined process on pyrolysis behavior of huolinhe lignite and its kinetic analysis [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118485.
- [33] MIURA K, MAE K, SAKURADA K, et al. Flash pyrolysis of coal following thermal pretreatment at low-temperature [J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(1): 16–21.
- [34] HAO P, BAI Z Q, HOU R R, et al. Effect of solvent and atmosphere on product distribution, hydrogen consumption and coal structural change during preheating stage in direct coal liquefaction [J]. *Fuel*, 2018, 211: 783–788.
- [35] 颜井冲. 褐煤温和加氢液化和残渣气化反应性研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2015.
YAN Jingchong. Mild hydroliquefaction of brown coal and gasification reactivity of its residues [D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [36] GIVEN P H, MARZEC A, BARTON W A, et al. The concept of a mobile or molecular-phase within the macromolecular network of coals – a debate [J]. *Fuel*, 1986, 65(2): 155–163.
- [37] LEI Z P, ZHANG Y Q, WU L, et al. The dissolution of lignite in ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(7): 2385–2389.
- [38] LEI Z P, WU L, ZHANG Y Q, et al. Microwave-assisted extraction of Xianfeng lignite in 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride [J]. *Fuel*, 2012, 95(1): 630–633.
- [39] LEI Z P, WU L, ZHANG Y Q, et al. Effect of noncovalent bonds on the successive sequential extraction of Xianfeng lignite [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 111: 118–122.
- [40] LIU M Y, ZHANG Z R, LIU H Z, et al. Transformation of alcohols to esters promoted by hydrogen bonds using oxygen as the oxidant under metal-free conditions [J]. *Science Advances*, 2018, 4(10): 30310866.
- [41] DRAGO R S, EPLEY T D. Enthalpies of hydrogen bonding and changes in deltanuoh for a series of adducts with substituted phenols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91(11): 2883–2890.
- [42] DRAGO R S, OBRYAN N, VOGEL G C. Frequency shift–enthalpy correlation for a given donor with various hydrogen-bonding acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, 92(13): 3924–3929.
- [43] ZHAO H L, CHANG J M, DU L. Effect of hydrogen bonding on the spectroscopic properties of molecular complexes with aromatic rings as acceptors [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, 1084: 126–132.
- [44] LIU S S, WU Y S, ZHANG J, et al. Volatile–char interactions during biomass pyrolysis: A case study of a lignin model compound and functionalized graphitized carbon nanotubes [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11339–11345.
- [45] HAO P, BAI Z Q, ZHAO Z T, et al. Study on the preheating stage of low rank coals liquefaction: Product distribution, chemical structural change of coal and hydrogen transfer [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 159: 153–159.
- [46] WANG Z Q, BAI Z Q, LI W, et al. The pyridine vapor adsorption behavior and its influence on suppressing low-temperature cross-linking reactions during slow pyrolysis of lignite [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 87(1): 45–49.
- [47] YAN Z H, CHEN J M, HE R X, et al. Suppression of crosslinking combination of carboxyl functional groups with NaOH on combustion performance of Shengli lignite [J]. *Fuel*, 2018, 227: 13–20.
- [48] SOLOMON P R, SERIO M A, SUUBERG E M. Coal pyrolysis – experiments, kinetic rates and mechanisms [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1992, 18(2): 133–220.
- [49] LEI Z P, HU Z Q, ZHANG H, et al. Pyrolysis of lignite following low temperature ionic liquid pretreatment [J]. *Fuel*, 2016, 166: 124–129.
- [50] HANSEN S, MIRKOU EI A, DIAZ L A. A comprehensive state-of-the-art technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2020, 118: 109548.
- [51] AHMAD R, ISHAK M A M, KASIM N N, et al. Properties and thermal analysis of upgraded palm kernel shell and Mukah Balingian coal [J]. *Energy*, 2019, 167: 538–547.