

# 低阶煤选择性热萃取及产物分析研究进展

梁 鹏, 郝美鲁, 秦锡壮

(山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**褐煤和次烟煤等低阶煤具有较高的氧含量、挥发分和反应活性, 适合用于制备酚类、酯类和酮类等高附加值含氧化合物, 从而实现低阶煤的高效、低碳利用。热萃取是在温和条件下从低阶煤中选择性分离酚类、酯类和酮类化合物的重要手段, 热萃取过程涉及化学键的断裂与重整。从低阶煤的结构、低阶煤的种类、溶剂类型、萃取温度和萃取方式等方面综述了热萃取分离低阶煤中酚类、酯类和酮类化合物进展, 归纳了不同溶剂热萃取分离低阶煤中酚类、酯类和酮类化合物的机理, 并总结了不同分析手段的应用现状。低阶煤的结构模型尚未得到统一, 而被广泛接受的主客体模型表明可以通过定向打断煤分子间的共价键和非共价键实现含氧结构的分离。不同煤化程度的煤分子间化学键的种类和数目以及煤岩组分不同, 因此不同种类的低阶煤萃取出的有机质有较大差异。与高沸点溶剂相比, 低沸点溶剂萃取率适宜、容易与热萃取产物分离, 更适合用于低阶煤的选择性热萃取, 然而常规溶剂的特性单一, 热萃取时具有一定的局限性, 设计萃取率适宜 ( $\leq 30\%$ ) 和对含氧官能团选择性高的离子液体是未来的发展方向。此外, 精密仪器的检测和热萃取产物的预处理等分析手段有利于充分认识热萃取过程, 然而针对热萃取产物的成分复杂问题, 有必要引入更为先进的分析手段并建立更低成本的分离提纯方法。为实际工业化应用, 需要开发先进工艺与设备, 并进行技术经济性评估。

**关键词:**低阶煤; 热萃取; 高附加值; 含氧化合物; 产物分析

中图分类号: TQ53 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0030-13

## Research progress on selective thermal extraction and product analysis of low-rank coal

LIANG Peng, HAO Meilu, QIN Xizhuang

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** Low-rank coals such as lignite and sub-bituminous coal have high oxygen content, volatile matter and reactivity, and are suitable for using in the preparation of high value-added oxygenated chemicals such as phenols, esters and ketones, thus realizing the high-efficiency and low-carbon utilization of low-rank coals. Thermal extraction is the key method for the selective separation of phenols, esters and ketones from low-rank coals under mild conditions. The thermal extraction process involves the breaking and reforming of chemical bonds. Research progress on thermal extraction to separate phenols, esters and ketones in low-rank coals was summarized in terms of the structures and types of low-rank coal, solvent types, extraction temperatures and extraction methods. The mechanisms of selective thermal extraction of phenols, esters and ketones in low-rank coals by different solvents were summed up. The current status of the application of different analytical methods were also illustrated. Structural models of low-rank coals have not been unified, while the widely accepted host-guest model suggests that separation of oxygenated structures can be achieved by directed interruption of covalent and non-covalent bonds among coal molecules. The type and number of chemical bonds among coal molecules and the lithotype of coal are different for different degree of coalification, thus the organic matter extracted from different types of low rank coals varies considerably. Compared with high-boiling solvents, low-boiling solvents are more suitable for selective thermal extraction of low-rank coals because of their suitable extraction yield and easy separation from thermal extraction products; however, conventional solvents exhibit a limited range of properties for thermal extraction. The design of ionic liquids with suitable extraction yield ( $\leq 30\%$ ) and high selectivity for oxygenated

收稿日期: 2024-05-24; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.F24052401

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (22078177); 新疆自治区重点研发任务专项资助项目 (2022B03029-2)

作者简介: 梁 鹏 (1976—), 男, 山西长治人, 教授, 博士生导师。E-mail: liangpeng202@hotmail.com

引用格式: 梁鹏, 郝美鲁, 秦锡壮. 低阶煤选择性热萃取及产物分析研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 30-42.

LIANG Peng, HAO Meilu, QIN Xizhuang. Research progress on selective thermal extraction and product analysis of low-rank coal [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 30-42.



functional groups is the future development direction. In addition, analytical methods such as precision instrumentation and pre-treatment of thermal extraction products are useful for a full understanding of the thermal extraction process, however, it is necessary to introduce more advanced analytical methods and establish cost-effective purification methods in view of the complexity of the composition of thermal extraction products. For practical industrial applications, advanced processes and equipment need to be developed and evaluated for techno-economics.

**Key words:** low-rank coals; thermal extraction; high value-added; oxygenated compounds; product analysis

## 0 引 言

我国低阶煤资源丰富, 占我国煤炭总储量的 45% 以上, 在“双碳”目标下, 实现低阶煤的清洁高效利用对保障我国能源安全尤为重要<sup>[1]</sup>。低阶煤主要包括褐煤和次烟煤, 高含氧量、低热值限制了其在燃烧、气化、液化方面的利用, 较高的挥发分和弱键含量使低阶煤具有转化为液体燃料或高附加值化学品的潜力<sup>[2-4]</sup>。特别是分子量较大的芳香酚类、酯类和酮类等具有高附加值的含氧化合物, 可应用于橡胶、润滑剂、纤维、医药中间体、农药、杀虫剂、表面活性剂的生产<sup>[5-6]</sup>。2022 年, 中国苯酚产量达到 349 万 t, 表观消费量达到 386 万 t, 同时, 酯类中的邻苯二甲酸二辛酯价格高达 12 627 元/t, 采用工业合成方法生产这些高附加值含氧化合物面临原料成本高、催化剂昂贵、反应条件苛刻的问题, 而且国内产量供应不足, 依赖进口<sup>[7-9]</sup>, 因此从低阶煤中分离高附加值含氧化合物具有重要意义。

低阶煤的变质程度较低, 在一定程度上保留了成煤植物的大分子结构特性, 同时低阶煤的有机质中弱键合“C—O”结构丰富, 结构复杂, 氧原子在煤中主要以羟基、羧基、羰基、醚、酚的形式存在<sup>[10]</sup>, 这为低阶煤的高附加值利用提供了有利的条件。低阶煤直接燃烧使含氧结构转化为含氧气体, 增加碳排放, 而且会造成煤中富氢资源的浪费; 而气化再合成化学品是将煤结构打碎再重组的过程, 能耗巨大<sup>[11]</sup>。热萃取是在温和条件下(温度低于 400 °C、压力低于 10 MPa)从低阶煤中分离化学品的重要手段。热萃取反应条件温和, 避免了高温条件对煤中弱键的破坏, 能较完整地保留煤的结构<sup>[12-13]</sup>。笔者综述了通过热萃取技术从低阶煤中分离酚类、酯类、酮类化合物的研究进展, 分析了不同条件下酚类、酯类、酮类化合物的分离情况以及反应机理, 概述了相关的分析检测方法, 可为低阶煤的高效、低碳利用提供新思路。

## 1 低阶煤结构

低阶煤是一种组成复杂的混合物, 自 1940 年以来, 研究者提出了 130 多种煤结构模型。1976 年,

WENDER<sup>[14]</sup>首次提出褐煤的化学结构模型——“Wender 模型”, 其分子式为  $C_{42}H_{40}O_{10}$ , 如图 1a 所示, 该模型中芳环以单环结构的形式存在, 芳环上带有多种侧链, 芳环之间由桥键相连, 氧原子主要以环内氧、环上氧和环外氧 3 种形式存在, 该模型不涉及其他元素, 芳构化程度低, 在一定程度上反映了褐煤最基本的结构特征, 但缺点是没有考虑到含 N 和 S 等杂原子的赋存形态。Given 模型<sup>[15]</sup>认为变质程度低的烟煤呈现叠状的三维大分子结构, 三维大分子是由小分子线性排列形成的。该结构模型的结构单元以萘环为主, 萘环间以脂肪碳相连, 并且氮原子以杂环的形式存在, 如图 1b 所示, 在该模型中, 氮、硫和脂肪族侧链首次被引入褐煤结构中, 但是它存在未考虑含氧官能团和含硫结构等方面的缺点。WOLFRUM<sup>[16]</sup>提出了更大的褐煤分子模型, 含有稠环芳烃, 环数最多可达 7 个, 彼此之间主要通过亚甲基、亚乙基和醚键等桥键连接, 金属原子 Ca、Fe 和 Al 首次被引入褐煤结构中, 分子式为  $C_{227}H_{183}O_{35}N_4S_3CaFeAl$ , 如图 1c 所示, 然而, 该结构模型对脂肪族侧链的讨论较少。Shinn 模型<sup>[17]</sup>是将煤液化产物的化学结构与产物分布相结合的煤结构模型, 该结构单元中包含两环(如萘环)和三环(如蒽和菲环)等芳核结构, 由较短的—CH<sub>2</sub>—键和 O 桥键连接成大分子结构, 其中小分子化合物则镶嵌在大分子的空隙或空洞中, O 原子以酚羟基的形式存在, 如图 1d 所示。因为煤的种类繁多, 结构十分复杂, 结构模型仍未得到统一。

近年来, 仍有大量研究集中在低阶煤的结构分析上。徐芳<sup>[18]</sup>根据煤的结构特征参数, 构建了霍林河褐煤的二维分子模型, 分子式为  $C_{201}H_{195}O_{32}N_3S_1$ , 并通过反应分子动力学确定构建的霍林河褐煤分子模型具有合理性。LI 等<sup>[19]</sup>通过化学方法结合物理分析, 建立了淖毛湖煤的分子结构模型, 分子量为 128 755 amu, 分子式为  $C_{7898}H_{7135}O_{1542}N_{82}S_{32}$ 。任媛等<sup>[20]</sup>分析了巴基斯坦俾路支褐煤的分子结构, 由元素分析得出化学式为  $C_{167}H_{130}O_{53}N_2S$ , 同时利用软件模拟验证了分子结构的合理性。

被广泛接受的主客体模型或两相模型认为, 由共价键形成的大分子网络(主体)和困在网络中的

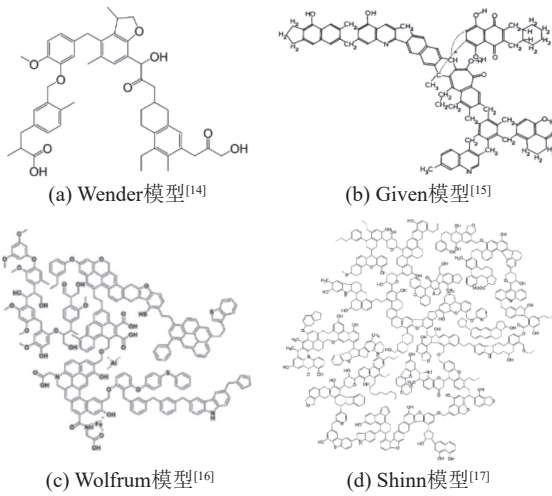
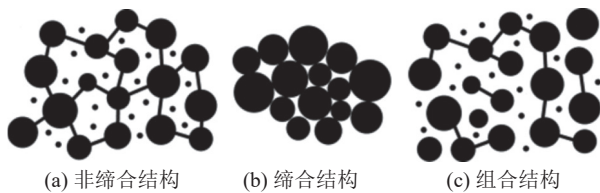


图1 低阶煤的结构模型

Fig. 1 Structural models of low-rank coals

小分子化合物(客体)组成,如图2a所示。而缔合模型认为煤的每个分子通过非共价键结合,形成缔合结构,如图2b所示。NIEKERK等<sup>[21]</sup>提出的组合模型将主客体模型和缔合模型结合,指出低阶煤中的大分子通过共价键(如COO—、C—O—、C=O和—OH)和非共价键(主要包括范德华力、氢键、芳香 $\pi$ - $\pi$ 作用和电荷转移作用)形成缔合结构,各种大小的分子被困在大分子形成的缔合缠绕的结构中,如图2c所示。因此,可以通过调节热萃取条件改变溶剂与煤分子结构的相互作用分离煤中小分子化合物。

图2 煤的分子网络结构<sup>[21]</sup>Fig. 2 Molecular network structures of coals<sup>[21]</sup>

低阶煤中含氧结构丰富,特别是含有大量的弱键合“C—O”结构,已有研究表明低阶煤热萃取相中富含含氧化合物。在对低阶煤的组成和结构特性认识的基础上,优化热萃取过程,从低阶煤中选择性分离酚类、酯类、酮类等高附加值含氧化学品具有重要意义。

## 2 热萃取的影响因素

### 2.1 低阶煤种类

为深入了解低阶煤中可溶有机质的组成结构和溶出规律,研究者采用了石油醚、CS<sub>2</sub>、甲醇、丙酮、CS<sub>2</sub>/丙酮(体积比为1:1)逐级萃取的方式,石油醚、CS<sub>2</sub>、甲醇、丙酮和CS<sub>2</sub>/丙酮(体积比为

1:1)混合溶剂在溶解煤样时,可选择性地破坏煤中链烷烃间的缠绕作用、芳环间 $\pi$ - $\pi$ 作用、弱氢键作用、强氢键作用和氢键/ $\pi$ - $\pi$ 复合作用<sup>[22]</sup>,但是不同种类的低阶煤萃取出的有机质有较大差异,可能与低阶煤的形成环境不一致有关,见表1。可以看出,石油醚和CS<sub>2</sub>对褐煤中的含氧化合物具有一定的选择性,而次烟煤中的含氧化合物很难被萃取出来,可能是由于次烟煤中的氢键作用更强烈。ZHAO等<sup>[23]</sup>以CS<sub>2</sub>为溶剂,探究了富含镜质组的东胜煤和富含惰质组的平朔煤的CS<sub>2</sub>萃取物组成,发现镜质组比惰质组含有更多的脂肪族、环氧化物和酯基,而惰质组中游离羟基、缔合羟基和芳香基的含量较高。因此探索更多种类的低阶煤萃取过程,形成系统的认识是必要的。

表1 不同低阶煤种类逐级萃取产物组成

Table 1 Composition of stepwise extraction products of different low-rank coal types

样品	萃取剂	萃取方式	萃取率/%	主要产物组成	文献
蒙东褐煤	石油醚	超声辅	<0.5	烷烃、甾族化合物	[24]
		助萃取	<0.5	芳烃、醚类	
	甲醇	2.7	含氮化合物、羧酸		
	丙酮	<1	芳烃、酮		
	CS <sub>2</sub> /丙酮	0.8	芳烃		
沙尔湖次烟煤	石油醚	超声辅	<0.5	烷烃	[24]
		助萃取	<0.5	芳烃	
	甲醇	2.8	羧酸、酯		
	丙酮	<1.0	芳烃		
	CS <sub>2</sub> /丙酮	0.6	芳烃		
先锋褐煤	石油醚	超声辅	<2.0	烷烃、酮类	[25]
		助萃取	8.3	烷烃、酮类	
	甲醇	<3.0	杂原子化合物		
	丙酮	<2.0	醇、羧酸、烷酸酯		
	CS <sub>2</sub> /丙酮	<1.0	有机氮化合物		
小龙潭褐煤	石油醚	超声辅	<1.0	烷烃、酮类、缩合	[25]
		助萃取	<1.5	芳烃、环烯	
	CS <sub>2</sub>	<1.5	缩合芳烃、环烯、酚		
	甲醇	1.5	缩合芳烃、烷酸酯、苯羧酸酯		
	丙酮	<1.5	—		
CS <sub>2</sub> /丙酮	<1.5	—			

## 2.2 萃取溶剂

迄今为止, 研究者使用的热萃取剂主要包括非极性溶剂(如苯、环己烷、1-甲基萘、四氢萘等)、极性溶剂(如低碳烷醇、丙酮、NMP、四氢呋喃、吡啶等)及其复合溶剂(如苯/甲醇、甲苯/乙醇、CS<sub>2</sub>/NMP、CS<sub>2</sub>/丙酮等)、离子液体等。

非极性溶剂如苯、甲苯、己烷、CS<sub>2</sub>等具有化学惰性, 很难与煤的共价键发生反应, 仅能将煤中游离的小分子物质分离。随着极性的增加, 吡啶、喹啉、四氢呋喃等弱极性溶剂可以进一步提高萃取率, 而偶极溶剂如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈, 质子溶剂如乙醇等<sup>[26]</sup>与煤中的弱键可发生反应, 萃取出更多的物质。邹亮<sup>[27]</sup>的研究表明, 低阶煤的四氢呋喃萃取产物富含脂肪族、羰基、醚键而少羟基, 但对醛和酮的萃取效果较差。丛兴顺<sup>[28]</sup>指出, CS<sub>2</sub>/丙酮(体积比为 1:1)是萃取煤的一种优良溶剂, 胜利褐煤和准东次烟煤的 CS<sub>2</sub>/丙酮(体积比为 1:1)萃取物中多为极性含氧有机物。ZHOU 等<sup>[29]</sup>使用 CS<sub>2</sub>/丙酮(体积比为 1:1)萃取准东次烟煤, 对萃取物进行柱层析分离之后发现富集到的含氧化合物有烷基苯基碳酸酯、多环芳烃酮。因此, 通过合适的溶剂(根据溶剂的极性、溶解性以及供氢能力等)可以选择性分离煤中的化合物。值得注意的是, 高沸点溶剂如 1-甲基萘, 具有过高的

热萃取产率<sup>[30-31]</sup>, 并且此类溶剂与萃取产物分离困难, 适合制备作为燃料使用的“无灰煤”<sup>[32]</sup>, 却不适宜作为分离低阶煤中酚类、酯类和酮类等含氧化合物的溶剂。

### 2.2.1 非极性溶剂

低沸点非极性溶剂具有化学惰性, 热萃取产率较低, 正己烷、环己烷、苯等可以有效分离低阶煤中游离的酚类化合物, 而对酯类、酮类化合物的选择性较差, 见表 2。

### 2.2.2 极性溶剂

与非极性低沸点溶剂相比, 极性低沸点溶剂可参与低阶煤中弱键的化学反应, 热萃取产率相对较高, 并分离出含氧化合物。列举了极性溶剂对低阶煤的热萃取产物组成, 见表 3, 可以看出, 低碳烷醇(甲醇、乙醇和异丙醇)是分离酚类和酯类的良好溶剂。四氢呋喃可以从低阶煤中热萃取分离出大量的酚类化合物, 尤其是萘酚类。丙酮是良好的氢键受体溶剂, 对低阶煤中的酮类化合物具有强选择性。乙酸乙酯对酯类化合物具有强选择性, 300 ℃ 以上的热萃取可分离出大量的酯类化合物。有趣的是, 丛兴顺<sup>[28]</sup>在乙酸乙酯的低温萃取产物中并未发现酯类化合物, 而芳烃和脂肪烃是主要产物, 因此必须提高热萃取温度以增强乙酸乙酯与低阶煤的相互作用。

表 2 非极性溶剂热萃取产物组成

Table 2 Composition of thermal extraction products of non-polar solvents

样品	溶剂	热萃取温度	热萃取产率/%	热萃取产物组成	文献
先锋褐煤环己烷热萃取残渣	苯	320 ℃	0.84	芳烃、酚类	[33]
胜利褐煤环己烷热萃取残渣	苯	320 ℃	1.34	芳烃、酚类、烷烃	[33]
胜利褐煤	环己烷	300 ℃	—	酚类、芳烃	[34]
胜利褐煤	CS <sub>2</sub>	索式萃取	0.60	芳烃、杂环芳烃	[28]
神木-府谷次烟煤	环己烷	300 ℃	—	酚类、烷烃	[34]
昭通褐煤	环己烷	300 ℃	10.10	酚类、烷烃、芳烃	[35]
白音华褐煤萃余煤	环己烷	300 ℃	4.60	酚类、芳烃、支链烷烃	[36]
皮里青次烟煤萃余煤	正己烷	320 ℃	2.20	酚类、芳烃	[37]

### 2.2.3 离子液体

常规溶剂的特性单一, 热萃取具有一定的局限性。离子液体作为新型绿色溶剂, 具有良好的化学稳定性和热稳定性、独特的溶解性和极低的蒸气压等特殊的物理化学特性, 并且可以通过改变阳离子和阴离子来调整这些性质, 回收率可达到 70% 以上<sup>[44-45]</sup>。离子液体可以显著提高萃取率, 在 200 ℃ 左右普遍达到 20% 以上, 见表 4。不同阴离子、阳

离子组成的离子液体对煤的萃取率不同, 咪唑基离子液体中以 [Bmim]Cl 对低阶煤的萃取率最高, 这归因于 [Bmim]Cl 具有较高的破坏褐煤中氢键的能力<sup>[42]</sup>。离子液体的阴离子与酚羟基结构之间的氢键作用, 咪唑阳离子与苯环结构的离域  $\pi$ -电子云形成  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 有利于分离酚类化合物<sup>[46]</sup>。Sönmez Ö 等<sup>[43]</sup>指出, [Bmim]Cl 和 NMP 对褐煤的萃取收率比 NMP 单一溶剂要高, 原因是 NMP 未破坏褐煤的

表 3 极性溶剂热萃取产物组成

Table 3 Composition of thermal extraction products of polar solvents

样品	溶剂	热萃取温度/℃	热萃取产率/%	主要热萃取产物组成	文献
胜利褐煤	甲醇	300	10.37	四甲基酚、三甲基酚	[28]
胜利褐煤	乙醇	300	14.28	苯酚、乙基酚	[28]
胜利褐煤	乙酸乙酯	300	3.50	脂肪酸乙酯	[28]
昭通褐煤	乙醇	350	32.69	酚类、酯类	[38]
淖毛湖次烟煤	乙醇	350	28.74	酚类、酯类	[38]
昭通褐煤	乙酸乙酯	350	11.49	酯类	[38]
淖毛湖次烟煤	乙酸乙酯	350	11.87	酯类	[38]
昭通褐煤	四氢呋喃	350	20.84	酚类(含萘酚)	[38]
淖毛湖次烟煤	四氢呋喃	350	17.21	酚类(含萘酚)	[38]
昭通褐煤	甲醇	300	24.30	C <sub>6</sub> —烷基酚	[35]
和丰次烟煤	异丙醇	300	13.53	酚类、酯类	[39]
白音华褐煤萃余煤	甲醇	350	9.29	芳烃、烷烃、酚类	[40]
胜利褐煤甲醇热萃取残渣	丙酮	210 ~ 330	≤20	酮类	[41]

表 4 不同离子液体对低阶煤的萃取率

Table 4 Extraction yields of low rank coal using different ionic liquids

样品	离子液体	符号	萃取条件	萃取率/%	文献	
先锋褐煤	咪唑基阳离子	1-丁基-3-甲基咪唑氯盐	[Bmim]Cl		80.0	
		1-丁基-3-甲基咪唑溴盐	[Bmim]Br		<52.0	
		1-丁基-3-甲基咪唑氢氧化物	[Bmim]OH		<52.0	
		1-丁基-3-甲基咪唑二氢磷酸盐	[Bmim]H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		<55.0	
		1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐	[Bmim]BF <sub>4</sub>	200℃+微波	<50.0	[42]
		1-丁基-3-甲基咪唑溴酸盐	[Bmim]BrO <sub>3</sub>		<30.0	
		1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐	[Bmim]PF <sub>6</sub>		<10.0	
		1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯盐	[Bdmim]Cl		25.6	
		1-己基-3-甲基咪唑氯盐	[Hmim]Cl		26.6	
		AE褐煤	氯盐阴离子	1-丁基-3-甲基咪唑氯盐	[Bmim]Cl	
1-丁基-4-甲基吡啶氯盐	[Bmp]Cl			202℃+NMP	38.3	
1-乙基-3-甲基咪唑氯盐	[Emim]Cl				39.0	[43]
1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯盐	[Bdmim]Cl				43.9	

非共价键作用, 离子液体作为极性溶剂可以增强对煤中的非共价键作用。WANG 等<sup>[47]</sup> 使用甲醇与离子液体组成共溶剂, 发现共溶剂也比单一甲醇溶剂萃取率要高。有研究表明, 随着低阶煤中氧含量和羧基含量的增加, 离子液体对煤的萃取率增加<sup>[48]</sup>。但是过高的萃取率并不会实现对酚类、酯类、酮类化合物的选择性分离, 而是将低阶煤中大量的有机

质萃取出来, 分离困难, 难以实现低阶煤的高附加值利用。低阶煤的氧含量在 15% ~ 30%<sup>[49]</sup>, 选择性分离煤中酚类、酯类、酮类化合物的萃取率以不超过 30% 为宜。LIANG 等<sup>[50]</sup> 发现咪唑基离子液体在 120℃ 对呋喃类和醚类化合物都表现出优异的萃取能力。目前研究重点在于根据低阶煤结构特点、离子液体的特性和萃取机理, 设计出具有选择性分离

低阶煤中酚类、酯类、酮类化合物的离子液体。

### 2.3 萃取温度

温度是影响热萃取特性的关键因素之一。列出了低阶煤在不同温度下的热萃取产物组成情况,见表5,可以看出,苯和环己烷对低阶煤的热萃取过程中,酚类化合物主要在280~320℃下被萃取

出,因此使用低沸点非极性溶剂分离低阶煤中的酚类化合物时,热萃取温度需要控制在280℃以上。值得注意的是,与非极性低沸点溶剂相比,乙醇的热萃取产率提高,在200~270℃可分离出大量的酯类化合物,在270~330℃可分离出大量的酚类化合物。

表5 不同温度热萃取产物组成

Table 5 Composition of thermal extraction products at different temperatures

样品	溶剂	热萃取条件/℃	热萃取产率/%	主要热萃取产物组成	文献
先锋褐煤	环己烷	200—320	—7	酚类主要在320℃产出	[33,51]
先锋褐煤	环己烷	200—320	—11	酚类主要在280—320℃产出	[33]
胜利褐煤	环己烷	200—320	—14	酚类主要在280—320℃产出	[33]
小龙潭褐煤	苯	220—320	—10	320℃以酚类为主	[52]
胜利褐煤	苯	210—330	—2.5	酚类主要在300—330℃溶出	[41]
霍林郭勒褐煤	甲醇	200—330	—10	200—270℃甲酯类; 270—330℃酚类	[53]
霍林郭勒褐煤	乙醇	200—330	—25	200—270℃乙酯类; 270—330℃酚类	[53]
胜利褐煤苯热萃取残渣	甲醇	210—330	—7	270—330℃以酚类为主	[41]

### 2.4 萃取方式

索氏萃取、微波辅助萃取、超声辅助萃取、高温热萃取等是目前常用的萃取方式。对比了索氏萃取、超声辅助萃取、微波辅助萃取以及高温热萃取对萃取的影响,见表6。超声处理可以使溶剂分子发生振动,从而促进溶剂分子的扩散。微波辅助实

际上是将电磁能直接转变为热能的热处理技术<sup>[54]</sup>,从而也可以提高萃取率,增强溶剂对相应含氧化合物的选择性。索氏萃取和高温热萃取可以进一步提高萃取率,这是由于低阶煤中弱键受热断裂,与溶剂发生反应,因此萃取温度是影响萃取特性的关键因素。

表6 不同萃取方式下产物组成

Table 6 Product compositions under different extraction methods

样品	萃取剂	萃取方式	萃取率/%	主要产物组成	文献
	四氢呋喃	超声辅助萃取	<1.5	芳烃、酮类、酯类	[55]
		微波辅助萃取	<3.0	脂肪烃、芳烃、酮类	[55]
		索氏萃取	<4.5	脂肪烃、酯类	[55]
胜利褐煤	甲醇	超声辅助萃取	<0.9	醇类、酯类	[55]
		微波辅助萃取	<1.0	醇类、酯类	[55]
		索氏萃取	<1.5	醇类、酯类	[55]
		高温热萃取	<10.0	酚类	[56]

### 2.5 热萃取反应机理

热萃取是煤与溶剂加热至一定温度(低于煤液化温度),煤中的一些弱键发生断裂,进而产生可萃取物质的过程。热萃取温度一般低于350℃,溶剂可以打断非共价键和弱共价键,使可溶有机大分

子团簇解离<sup>[57-59]</sup>。

含氧溶剂可以促进低阶煤中有机物的溶解,尤其是低碳醇具有亲核作用,可以定向打断煤中的醚桥键生成酚类化合物。WANG等<sup>[60]</sup>推测霍林郭勒褐煤超临界乙醇解主要包括烷基取代反应和醚键

断裂反应，醚键的断裂主要发生在脂肪族醚键中。LU等<sup>[53]</sup>指出，在较低温度下，原煤与甲醇和乙醇进行酯化反应，在较高温度下进行醇解反应。ZHANG等<sup>[36]</sup>推断白音华褐煤在甲醇、乙醇、异丙醇中的热萃取过程中，酚类和酯类可由含氧桥键的醇解反应产生。LI等<sup>[61]</sup>分析了兴和褐煤在烷醇解过程中形成链烷酸酯、链烯酸酯和苯甲酸酯的可能途径：链烷酸酯、链烯酸酯和苯甲酸酯基团通过 $*CH_2$ 连接在煤的大分子基团上，乙醇或异丙醇中具有亲核性的乙氧基或异丙氧基进攻带正电的 $*C$ ，然后乙基或异丙基转移到 $*C$ 附近的氧原子上，导致 $*C-O$ 键断裂，生成了链烷酸乙酯、链烯酸乙酯、苯甲酸乙酯和异丙酸乙酯，如图3所示。乙酸乙酯可以定向打断煤中的酯桥键，能对低阶煤中酯类化

合物（含有羰基）具有较好的分离能力<sup>[62-63]</sup>。LYU等<sup>[64]</sup>的研究表明，白音华褐煤热萃取过程中烷烃通过烯炔中间体生成酮可能是酮类的一种产生途径。DING等<sup>[41]</sup>的研究中丙酮热萃取产物以酮类为主，指出丙酮在热萃取过程中可转化为佛尔酮、异佛尔酮及其衍生物。CAO等<sup>[65]</sup>认为丙酮可以参与自缩合反应，从而提高酮含量。乙酸乙酯和丙酮中 $C=O$ 结构都含有 $\pi$ 电子，均可与酯类和酮类形成 $\pi-\pi$ 相互作用，进而分离出酯类和酮类化合物。具有双键、苯环结构的溶剂都含有 $\pi$ 电子，能与具有类似结构的物质形成 $\pi-\pi$ 相互作用，从而“相似相溶”。此外，四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮（NMP）等溶剂的极性结构会与煤中的含氧结构形成强烈的氢键作用。不同类型溶剂的热萃取机理总结见表7。

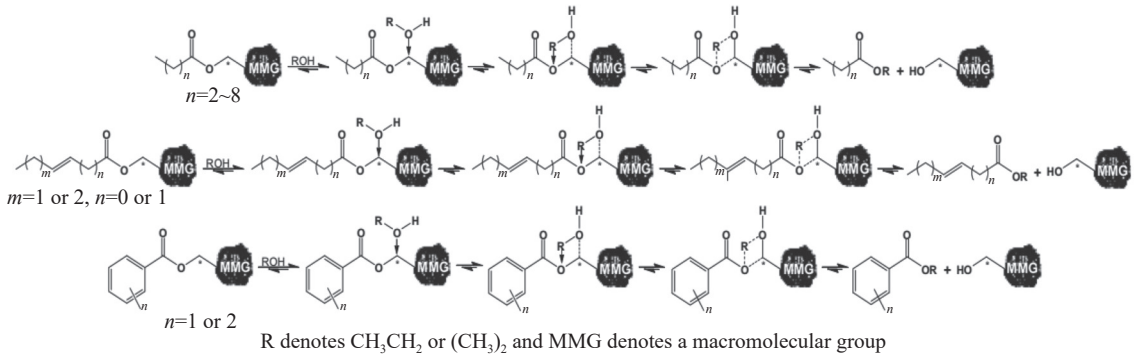


图3 烷醇解过程中链烷酸酯、链烯酸酯、苯甲酸酯生成的可能途径<sup>[61]</sup>

Fig. 3 Possible pathways for the formation of alkanooates, alkenooates, and benzoates during the alkanolyses<sup>[61]</sup>

表7 不同类型溶剂热萃取机理

Table 7 Thermal extraction mechanisms of different types of solvents

溶剂类型	反应机理	产物组成
石油醚/环己烷/苯等惰性溶剂	无特殊反应	低阶煤中游酚类等
甲醇/乙醇/异丙醇等低碳烷醇	亲核反应、醇解反应	酚类、酯类等
CS <sub>2</sub>	破坏芳环间 $\pi-\pi$ 作用	芳香酮类等
丙酮、N-甲基吡咯烷酮等含C=O	强氢键作用、 $\pi-\pi$ 相互作用	酮类等
乙酸乙酯等含酯基	酯交换反应	酯类等
CS <sub>2</sub> /丙酮等复合溶剂	CS <sub>2</sub> 的C=S键和丙酮的C=O键产生协同作用，对氢键、芳环间 $\pi-\pi$ 作用和C=O键的破坏能力增强	酮类等
离子液体	咪唑阳离子与苯环结构的离域 $\pi$ -电子云形成 $\pi-\pi$ 相互作用	酚类等

综上所述，研究者们根据低阶煤的结构特点，通过热萃取从低阶煤中分离出有机质，利用一系列表征手段探究热萃取产物的组成结构，同时对对比分析原煤和热萃取残渣的结构差异，推测热萃取机理。通过溶剂与低阶煤结构的相互作用，从低阶煤中选择性热萃取分离高附加值含氧化合物，理论上是可行的。然而低阶煤的组成十分复杂，表征手段也具有一定的局限性，仍然需要开发先进的分析手段对低阶煤进行全面的认识，进而实现低价煤的高附加值利用。

### 3 分析手段的应用

低阶煤热萃取组分的检测分析方法有元素分析<sup>[31]</sup>、气相色谱-质谱联用技术（GC/MS）<sup>[71-72]</sup>、高效液相色谱-质谱联用技术（HPLC-MS）<sup>[65,73-74]</sup>、傅里叶变换红外光谱（FT-IR）<sup>[75-77]</sup>、核磁共振技术（NMR）<sup>[78]</sup>等，但是由于低阶煤的热萃取产物多为混合物，GC/MS只适用于分析极性低、易气化的轻质小组分，而HPLC-MS对于高极性的重质组分的检测也具有局限性，因此一些更加精密的仪器的应

用与发展,弥补了GC/MS和HPLC-MS的不足,可得到更为全面的较高分子量化合物和含氧杂原子的赋存形式等信息,如全二维气相色谱-质谱联用技术(GC×GC-MS)<sup>[79-80]</sup>、实时直接分析质谱离子化技术(DART-MS)<sup>[81-82]</sup>、大气压固体分析探针-质谱联用技术(ASAP-MS)<sup>[83-84]</sup>、四极杆轨道阱质谱(QEOTMS)<sup>[70,85-86]</sup>、傅里叶变换离子回旋共振技术(FTICRMS)<sup>[87-89]</sup>等。WANG等<sup>[90]</sup>利用二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC/TOF-MS)分析五彩湾次烟煤的热萃取产物,检测出的化合物数量远多于GC/MS。GC×GC/TOF-MS配备极性和非极性的两根色谱柱,对不同类型的化合物分离效果更好<sup>[91-94]</sup>。

高分辨质谱可配备不同离子源,在煤的热萃取产物研究中,主要选择大气压化学电离源(APCI)和电喷雾电离源(ESI)<sup>[95]</sup>。APCI源适用于中极性物质,ESI适用于强极性物质,工作模式分为正离子模式(PIM)和负离子模式(NIM),正离子模式可检测碱性物质,负离子模式对中性 and 酸性物质灵敏度较高,通过分子式、碳数(CN)和不饱和度(DBE)的关系获得精确的分子结构组成<sup>[96-97]</sup>。LI等<sup>[66]</sup>认为,昭通褐煤甲醇热萃取产物中O<sub>2</sub>类物种DBE≥7的化合物可归属于芳醇,因为在负离子模式中,芳醇的-OH比烷醇的电离效率更高。

LIU等<sup>[67]</sup>的研究中,在负离子模式下,分子量为299 u的物质分子式为[C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(DBE=13)、[C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>(DBE=0)、[C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>(DBE=8)等,O<sub>1</sub>类物种中,DBE=4、CN=10—24的化合物为烷基苯酚,DBE=5和DBE=6的分别可能是烷基四元醇(C<sub>11</sub>—C<sub>24</sub>)和烷基二氢萘酚(C<sub>12</sub>—C<sub>24</sub>)。列举了FTICRMS和QEOTMS两种高分辨质谱在低阶煤热萃取领域的应用情况,见表8。FTICRMS具有超高分辨率,对复杂样品的分离与分析效果非常好,缺点是成本较高,相比之下QEOTMS的适用更广,难点在于数据的处理与分析。

除此之外,对热萃取产物的预处理也是提高检测精度的方法。柱层析方法主要不仅适用于煤焦油<sup>[98-100]</sup>、生物油<sup>[101-104]</sup>、煤油共炼产物<sup>[38]</sup>的分离检测上,同时也适用于热萃取产物的分离<sup>[105-107]</sup>。Zhang等<sup>[108]</sup>用柱层析法将煤的萃取物分为油、树脂和极性组分等3部分进行分析。CONG等<sup>[109]</sup>利用柱层析方法成功从准东次烟煤萃取物中分离鉴定出两种缩合芳香酮类化合物。近期,研究者们提出了新的分离鉴定方法:制备型高效液相色谱法<sup>[110]</sup>。XU等<sup>[111]</sup>利用制备型高效液相色谱对低阶煤的热萃取组分进行分离,分离后,能够检测出的酚类、酯类和酮类化合物明显增多。YAN等<sup>[112]</sup>提出固相微萃取(SPME)分离热萃取产物的方法,成功富集

表8 FTICRMS和QEOTMS应用

Table 8 Applications of FTICRMS and QEOTMS

样品	质谱	电离源	分析结果		参考文献
			正离子模式	负离子模式	
昭通褐煤甲醇热萃取产物	FTICRMS	ESI	化合物可分为O <sub>1,6</sub> , N <sub>1</sub> O <sub>1,3</sub>	化合物可分为N <sub>1</sub> , N <sub>1</sub> O <sub>2,4</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>1</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>1</sub>	[66]
先锋褐煤甲醇热萃取产物	FTICRMS	ESI	—	化合物可分为O <sub>1,6</sub> , DBE=0~14, CN=9~34	[67]
沙尔湖次烟煤、蒙东褐煤PE萃取产物	FTICRMS	ESI	化合物可分为O <sub>1</sub> N <sub>x</sub> —O <sub>6</sub> N <sub>x</sub> , N <sub>0-4</sub> 2类, 含氧化合物主要为O <sub>2-4</sub> 、O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 、O <sub>1</sub> N <sub>2</sub> , DBE=2~28, CN=15~50	—	[68]
昭通褐煤萃取物	FTICRMS	ESI	—	化合物可分为O <sub>1,8</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>1,8</sub> , DBE=1-18, CN=7-37	[69]
锡林郭勒6号褐煤甲醇热萃取产物	QEOTMS	APCI、ESI	APCI源下化合物主要为O <sub>1</sub> —O <sub>5</sub> 、N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> —N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、N <sub>2</sub> S <sub>1</sub> O <sub>3</sub> —N <sub>2</sub> S <sub>1</sub> O <sub>6</sub> ; ESI源下化合物主要为N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> —N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 和O <sub>3</sub> —O <sub>4</sub>	—	[70]
白音华褐煤热萃取产物	QEOTMS	APCI	含氧化合物主要为O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> , 以>C—O—C<、—CO—C<以及呋喃环—OH和—COOH的形式存在	含氧化合物主要为O <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> , 以	[36]



到与聚二甲基硅氧烷结构相似的含氧芳香族化合物。因此,分离低阶煤中的酚类、酯类、酮类等高附加值化合物的技术开发需要与先进的分析方法开发相结合,才能形成对低阶煤中高附加值利用的全面、准确的认识。

#### 4 结语及展望

我国低阶煤的储量极其丰富,但是低阶煤的高含氧量、高挥发分和低热值大大限制了其工业利用,在温和条件下从低阶煤中直接分离可利用的高附加值酚类、酯类和酮类等含氧化合物具有重要意义。由于低阶煤具有较强化学反应性,热萃取可以打断低阶煤中弱共价键,低沸点溶剂适合分离高附加值化合物。离子液体绿色、可回收,可以通过制备不同类型的离子液体实现对低阶煤中含氧化合物的选择性分离,但是不宜追求过高的萃取率。分析方法的建立与发展对复杂有机质的分离和鉴定起到推动作用。目前针对从低阶煤分离高附加值含氧化合物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) 通过热萃取从煤中分离出的有机质多为混合物。在对低阶煤结构组成的认识上,开发能够从低阶煤中高效、选择性地分离酚类、酯类和酮类等含氧化合物的先进工艺与设备,并进行技术经济性评估是研究重点。

2) 常规溶剂具有一定的局限性,根据低阶煤的结构特性,设计出对含氧官能团具有高选择性的离子液体是未来的发展方向,但是离子液体存在黏度大、不易与煤分离等问题,工业化应用仍然比较困难,需要根据不同离子液体特性,与常规有机溶剂进行复配,降低离子液体的黏度,同时保证离子液体对低阶煤中含氧官能团的选择性。

3) 针对热萃取产物的复杂问题,深入理论研究,建立低成本的分选纯化方法,同时引入更为先进的仪器分析方法是实际工业化应用的基础。

#### 参考文献 (References):

- [1] 刘颖. 低阶煤催化温和热溶反应行为特性的研究 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023.
- [2] MOCHIDA I, OKUMA O, YOON S H. Chemicals from direct coal liquefaction[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1637–1672.
- [3] 汪爱国, 栾海燕, 张谦, 等. 溶剂萃取法脱除褐煤中含氧化合物的工艺研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(11): 113–115, 119. WANG Aiguo, LUAN Haiyan, ZHANG Qian, et al. Technique study on removing oxygen containing compounds in lignite by solvent extraction[J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(11): 113–115, 119.
- [4] ZHANG N, ZHANG J L, WANG G W, et al. Physicochemical characteristics of three-phase products of low-rank coal by hydrothermal carbonization: Experimental research and quantum chemical calculation[J]. *Energy*, 2022, 261: 125347.
- [5] XU Z, MUNYANEZA N E, ZHANG Q K, et al. Chemical upcycling of polyethylene, polypropylene, and mixtures to high-value surfactants[J]. *Science*, 2023, 381(6658): 666–671.
- [6] HU L, GUO X H, WEI X Y, et al. Research on the influence of sequential isopropanolysis liquefaction on the composition of liquid tars and physicochemical structure evolution of renbei lignite[J]. *Energy*, 2023, 279: 128097.
- [7] 张桂华. 2022年国内苯酚/丙酮生产及市场分析预测 [J]. *化学工业*, 2023, 41(2): 48–55. ZHANG Guihua. Domestic production, market analysis and prediction of phenol/acetone in the year of[J]. *Chemical Industry*, 2023, 41(2): 48–55.
- [8] 李玉芳, 伍小明. 我国邻苯二甲酸二辛酯的市场分析 [J]. *精细与专用化学品*, 2022, 30(12): 14–16. LI Yufang, WU Xiaoming. Market analysis of dioctyl phthalate in China[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2022, 30(12): 14–16.
- [9] JUNG J M, OH J I, KWON D, et al. Synthesis of fatty acid methyl esters via non-catalytic transesterification of avocado oil with dimethyl carbonate[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 195: 1–6.
- [10] LI Z K, WEI X Y, YAN H L, et al. Advances in lignite extraction and conversion under mild conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(11): 6869–6886.
- [11] 叶茂, 朱文良, 徐庶亮, 等. 关于煤化工与石油化工的协调发展 [J]. *中国科学院院刊*, 2019, 34(4): 417–425. YE Mao, ZHU Wenliang, XU Shuliang, et al. Coordinated development of coal chemical and petrochemical industries in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2019, 34(4): 417–425.
- [12] QIN X Z, JIAO T T, ZHANG Y Q, et al. Effect of solvent pretreatment on pyrolysis characteristic of high-sulfur bituminous coal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 135: 54–59.
- [13] WANG Z C, WU T, WU Z Q, et al. A low carbon footprint method for converting low-rank coals to oxygen-containing chemicals[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123277.
- [14] WENDER I. Catalytic synthesis of chemicals from coal[J]. *Catalysis Reviews*, 1976, 14(1): 97–129.
- [15] GIVEN P H. Structure of bituminous coals: Evidence from distribution of hydrogen[J]. *Nature*, 1959, 184: 980–981.
- [16] WOLFRUM E A. Correlations between petrographical properties, chemical structure, and technological behavior of Rhenish brown coal[M]. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1984: 15–37.
- [17] SHINN J H. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure[J]. *Fuel*, 1984, 63(9): 1187–1196.
- [18] 徐芳. 霍林河褐煤分子模型构建及其热解反应分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.

- [19] LI H, LIANG S S, HOU Y C, et al. A study on the structure of Naomaohu coal and its suitability for direct coal liquefaction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 227: 107135.
- [20] 任媛, 莫文龙, 马亚亚, 等. 俾路支褐煤有机结构特征及大分子模型构建 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(6): 75–84.  
REN Yuan, MO Wenlong, MA Yaya, et al. Organic structure characteristics and macromolecular model construction of Balochistan lignite[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(6): 75–84.
- [21] VAN NIEKERK D, MATHEWS J P. Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals[J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 73–82.
- [22] MA Y Y, MA F Y, MO W L, et al. Five-stage sequential extraction of Hefeng coal and direct liquefaction performance of the extraction residue[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117039.
- [23] ZHAO X Y, ZONG Z M, CAO J P, et al. Difference in chemical composition of carbon disulfide-extractable fraction between vitrinite and inertinite from Shenfu-Dongsheng and Pingshuo coals[J]. *Fuel*, 2008, 87(4-5): 565–575.
- [24] 吕慧慧. 温和条件下沙尔湖煤和蒙东煤的解离和解聚 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- [25] 柳方景. 褐煤有机质组成结构表征和催化加氢裂解反应 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- [26] ZUBKOVA V. Chromatographic methods and techniques used in studies of coals, their progenitors and coal-derived materials[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(9): 3193–3209.
- [27] 邹亮. 低阶煤及其四氢呋喃萃取产物的热解研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [28] 丛兴顺. 准东次烟煤与胜利褐煤的分级萃取及萃余煤的连续热溶 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [29] ZHOU Y, ZONG Z M, ZHAO Y P, et al. Enrichment of oxygen-containing aromatics in an extract from Zhundong subbituminous coal[J]. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2014, 8(3): 325.
- [30] 潘春秀, 刘华龙, 祝婉婉, 等. 神府次烟煤在不同温度下的热溶产物表征 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(4): 416–421.  
PAN Chunxiu, LIU Hualong, ZHU Wanwan, et al. Characterization of the thermal dissolution products of a subbituminous coal at different temperatures[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(4): 416–421.
- [31] SHUI H F, ZHOU Y, LI H P, et al. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents[J]. *Fuel*, 2013, 108: 385–390.
- [32] 杨建校, 魏文杰, 祁勇, 等. 无灰煤高效利用研究进展 [J]. 煤炭学报, 2020, 45(9): 3301–3313.  
YANG Jianxiao, WEI Wenjie, QI Yong, et al. Research progress on hyper-coal for efficient utilization[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(9): 3301–3313.
- [33] 刘畅. 先锋和胜利褐煤的分级变温热溶 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [34] WANG Y H, WEI X Y, YUE X M, et al. The compositional features of thermally soluble fractions from two Chinese coals in cyclohexane[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2013, 35(19): 1836–1844.
- [35] LI Z K, WEI X Y, YAN H L, et al. Characterization of soluble portions from thermal dissolution of Zhaotong lignite in cyclohexane and methanol[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 151: 131–138.
- [36] ZHANG Y Y, WEI X Y, LV J H, et al. Study on the oxygen forms in soluble portions from thermal dissolution and alkanolyses of the extraction residue from Baiyinhua lignite[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116301.
- [37] 徐美玲. 新疆皮里青次烟煤的逐级热溶与固体超强碱催化的加氢转化 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [38] HAO M L, LIANG P, ZHANG W R, et al. Investigation on selective separation of oxygen-containing compounds in lignite and sub-bitumite[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 171: 105953.
- [39] 马亚亚. 新疆和丰次烟煤有机质温和解离及其组成与分子结构特征研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2021.
- [40] 杜姣姣, 赵云鹏, 田由甲, 等. 白音华褐煤可溶有机质的组成和结构特征 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(1): 9–14.  
DU Jiaojiao, ZHAO Yunpeng, TIAN Youjia, et al. Composition and structural characteristics of soluble organic species in Baiyinhua lignite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(1): 9–14.
- [41] DING M, ZHAO Y P, DOU Y Q, et al. Sequential extraction and thermal dissolution of Shengli lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135: 20–24.
- [42] 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.
- [43] SÖNMEZ Ö, YILDIZ Ö, MEHMET ÖZDEN Ç, et al. Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP[J]. *Fuel*, 2018, 212: 12–18.
- [44] 王艳美, 李壮楣, 李平, 等. 不同溶剂及 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐热溶解解聚对羊场湾煤萃取行为的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(4): 793–798.  
WANG Yanmei, LI Zhuangmei, LI Ping, et al. Impact on the extraction behaviors of the yangchangwan coal induced by different solvents extraction and thermal depolymerization by 1-ethyl-3-methylimidazole acetate[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2018, 34(4): 793–798.
- [45] JIAO T T, LIN S J, BAI G M, et al. Study on extract-pyrolysis cascading utilization characteristics of typical biomass using imidazolium-based ionic liquids[J]. *Fuel*, 2023, 346: 128279.
- [46] YI L, WU X Q, GUO L, et al. Applications of ionic liquids and deep eutectic solvents for the extraction of phenolic compounds from coal-based crude oils[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126383.
- [47] WANG S K, WEI X Y, LI S, et al. Insights into physicochemical changes of yinggemiaianfeng lignite in co-solvents of ionic liquids and methanol[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4): 2867–2871.
- [48] LEI Z P, CHENG L L, ZHANG S F, et al. Dissolution of lignite in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135: 47–51.

- [49] 白效言. 热解温度对低阶煤热解水中挥发酚的影响[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 87-89.  
BAI Xiaoyan. Influence of pyrolysis temperature on volatile phenolic compounds in low rank coal pyrolysis water[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 87-89.
- [50] LIANG P, QIN X Z, BAI G M, et al. Effects of ionic liquid pretreatment on pyrolysis characteristics of a high-sulfur bituminous coal[J]. *Fuel*, 2019, 258: 116134.
- [51] WANG T M, ZONG Z M, LIU F J, et al. Investigation on compositional and structural features of Xianfeng lignite through sequential thermal dissolution[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 125-132.
- [52] ZHAO Y P, TIAN Y J, DING M, et al. Difference in molecular composition of soluble organic species from two Chinese lignites with different geologic ages[J]. *Fuel*, 2015, 148: 120-126.
- [53] LU H Y, WEI X Y, YU R, et al. Sequential thermal dissolution of Huoliuguole lignite in methanol and ethanol[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(6): 2741-2745.
- [54] 刘淑琴, 脱凯用. 低阶煤微波辅助热提质研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 162-174.  
LIU Shuqin, TUO Kaiyong. Recent advances in microwave-assisted thermal upgrading of low-rank coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 162-174.
- [55] 张曼. 胜利褐煤的溶剂萃取及小分子化合物的结构表征[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [56] 闫洁, 赵云鹏, 肖剑, 等. 胜利褐煤和小龙潭褐煤在甲醇中的热溶及热溶物分析[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(1): 15-22.  
YAN Jie, ZHAO Yunpeng, XIAO Jian, et al. Thermal dissolution of Shengli and Xiaolongtan lignites in methanol and analysis of the soluble portions[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(1): 15-22.
- [57] 潘春秀. 低阶煤的热溶和氧化解聚基础研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [58] KANG H Y, CHEN F S, RONG T, et al. Investigation of the mechanism of solvothermal extraction of direct coal liquefaction residue by macromolecular models[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126781.
- [59] 郭柱, 李显, 李致煜, 等. 低阶煤的热溶萃取提质研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 286-303.  
GUO Zhu, LI Xian, LI Zhiyu, et al. Research progress on degradative solvent extraction of low-rank coals[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(6): 286-303.
- [60] WANG Y G, WEI X Y, LI P, et al. Mechanism analysis for supercritical ethanolysis of Huoliuguole lignite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(3): 263-266.
- [61] LI S, ZONG Z M, LI Z K, et al. Sequential thermal dissolution and alkanolyses of extraction residue from Xinghe lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 425-430.
- [62] CONG X S, LI M, GAO H Y, et al. Thermal dissolution of Shengli lignite in isometric methanol and ethyl acetate mixed solvent - molecular composition of the extract and the role of ethyl acetate[C]//Proceedings of the 2015 2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology. Atlantis Press, 2016: 441-446.
- [63] 丛兴顺, 宗志敏, 李敏, 等. 胜利褐煤在乙酸乙酯中热溶物的化学组成与热溶机理分析[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2014, 38(6): 611-616.  
CONG Xingshun, ZONG Zhimin, LI Min, et al. Thermal dissolution of Shengli lignite in ethyl acetate: Chemical composition of the extract and mechanism analysis[J]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2014, 38(6): 611-616.
- [64] LV J H, WEI X Y, ZHANG Y Y, et al. Occurrence and distribution of biomarkers in baiyinhuo lignite[J]. *Fuel*, 2020, 271: 117525.
- [65] CAO X H, FAN X, XIA J L, et al. Sequential thermal dissolution of two low-rank coals and characterization of their structures by high-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(20): e8887.
- [66] LI S, ZONG Z M, LIU J, et al. Changes in oxygen-functional moieties during sequential thermal dissolution and methanolysis of the extraction residue from Zhaotong lignite[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 139: 40-47.
- [67] LIU F J, WEI X Y, XIE R L, et al. Characterization of oxygen-containing species in methanolysis products of the extraction residue from Xianfeng lignite with negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(9): 5596-5605.
- [68] LV J H, WEI X Y, WANG Y H, et al. Mass spectrometric analyses of biomarkers and oxygen-containing species in petroleum ether-extractable portions from two Chinese coals[J]. *Fuel*, 2016, 173: 260-267.
- [69] LI Z K, WEI X Y, YAN H L, et al. Insight into the chemical complexity of ethanolysis products from extraction residue of Zhaotong lignite[J]. *Fuel*, 2016, 174: 287-295.
- [70] LI S, ZONG Z M, WANG S K, et al. Compositional features of the extracts from the methanolysis of Xilingol No. 6 lignite[J]. *Fuel*, 2019, 246: 516-520.
- [71] XU Y Y, FAN X, LIU L, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of a long flame coal and its model compounds over NiO-Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 113: 101532.
- [72] FAN X, WEI X Y, ZONG Z M. Application of gas chromatography/mass spectrometry in studies on separation and identification of organic species in coals[J]. *Fuel*, 2013, 109: 28-32.
- [73] XIA J L, FAN X, YOU C Y, et al. Sequential ultrasonic extraction of a Chinese coal and characterization of nitrogen-containing compounds in the extracts using high-performance liquid chromatography with mass spectrometry[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(13): 2491-2498.
- [74] YOU C Y, FAN X, ZHENG A L, et al. Molecular characteristics of a Chinese coal analyzed using mass spectrometry with various ionization modes[J]. *Fuel*, 2015, 155: 122-127.
- [75] TIAN B, QIAO Y Y, FAN J F, et al. N-methyl-2-pyrrolidone/CS<sub>2</sub> extraction induced changes in surface and bulk structures of a

- lignite[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(5): 756–768.
- [76] WANG Y, MA Y Y, MO W L, et al. Functional groups of sequential extracts and corresponding residues from Hefeng sub-bituminous coal based on FT-IR analysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(7): 890–901.
- [77] DU F F, ZHANG Z S, LIU Z Q, et al. Selective catalytic ethanolysis of C-O bonds in lignite-related model compounds and Xilinguole lignite over difunctional Ni/HZSM-5 in H<sub>2</sub>-free system[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 241: 107590.
- [78] WANG Z C, SHUI H F, PAN C X, et al. Structural characterization of the thermal extracts of lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 120: 8–15.
- [79] LIU Y, YAN L J, LV P, et al. Effect of n-hexane extraction on the formation of light aromatics from coal pyrolysis and catalytic upgrading[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(3): 1242–1249.
- [80] ZHU Y H, ZHENG H A, TIAN F, et al. Characterization of nitrogen-containing compounds in coal tar and its subfractions by comprehensive two-dimensional GC × GC-TOF and ESI FT-ICR mass spectrometry based on new separation method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 227: 107125.
- [81] CODY R B, LARAMÉE J A, DUPONT DURST H. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(8): 2297–2302.
- [82] FAN X, WANG C F, YOU C Y, et al. Characterization of a Chinese lignite and the corresponding derivatives using direct analysis in real time quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(107): 105780–105785.
- [83] BRUNS E A, PERRAUD V, GREAVES J, et al. Atmospheric solids analysis probe mass spectrometry: A new approach for airborne particle analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(14): 5922–5927.
- [84] WANG S Z, FAN X, ZHENG A L, et al. Evaluation of atmospheric solids analysis probe mass spectrometry for the analysis of coal-related model compounds[J]. *Fuel*, 2014, 117: 556–563.
- [85] ZHANG Y Y, WEI X Y, LV J H, et al. Identification of oxygen-containing aromatics in soluble portions from thermal dissolution and alkanolyses of Baiyinhua lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 186: 149–155.
- [86] ZHANG Y Y, WEI X Y, LÜ J H, et al. Characterization of nitrogen-containing aromatics in Baiyinhua lignite and its soluble portions from thermal dissolution[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(11): 2783–2787.
- [87] LIU P, SHI Q, PAN N, et al. Distribution of sulfides and thiophenic compounds in VGO subfractions: Characterized by positive-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3014–3020.
- [88] KONG J, WEI X Y, LI Z K, et al. Identification of organonitrogen and organooxygen compounds in the extraction residue from Buliangou subbituminous coal by FTICRMS[J]. *Fuel*, 2016, 171: 151–158.
- [89] ZHU Y L, VIETH-HILLEBRAND A, NOAH M, et al. Molecular characterization of extracted dissolved organic matter from New Zealand coals identified by ultrahigh resolution mass spectrometry[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 203: 74–86.
- [90] WANG F, FAN X, XIA J L, et al. Insight into the structural features of low-rank coals using comprehensive two dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *Fuel*, 2018, 212: 293–301.
- [91] ZHU Y H, GUO Y T, TENG H P, et al. Analysis of oxygen-containing species in coal tar by comprehensive two-dimensional GC × GC-TOF and ESI FT-ICR mass spectrometry through a new subfraction separation method[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 101: 209–220.
- [92] GUO X H, WEI X Y, HU L, et al. Molecular characterization of a middle/low-temperature coal tar by multiple mass spectrometries[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121435.
- [93] KUMAR S, DUTTA S. Utility of comprehensive GC × GC-TOFMS in elucidation of aromatic hydrocarbon biomarkers[J]. *Fuel*, 2021, 283: 118890.
- [94] SPAAK G, EDWARDS D S, FOSTER C B, et al. Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 113: 104073.
- [95] LIU F J, FAN M H, WEI X Y, et al. Application of mass spectrometry in the characterization of chemicals in coal-derived liquids[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2017, 36(4): 543–579.
- [96] YAN L L, ZHANG Y H, YAN H Y, et al. Molecular characterization of lignite extracts of methanol and carbon disulfide/*N*-methyl-2-pyrrolidone by high-resolution mass spectrometry[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(48): 31085–31091.
- [97] COOPER W T, CHANTON J C, D'ANDRILLI J, et al. A history of molecular level analysis of natural organic matter by FTICR mass spectrometry and the paradigm shift in organic geochemistry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2022, 41(2): 215–239.
- [98] SUN M, CHEN J, DAI X M, et al. Controlled separation of low temperature coal tar based on solvent extraction–column chromatography[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 136: 41–49.
- [99] SUN Z H, ZHANG W H. Chemical composition and structure characterization of distillation residues of middle-temperature coal tar[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(6): 815–820.
- [100] LIU S T, HE L, YAO Q X, et al. Separation and analysis of six fractions in low temperature coal tar by column chromatography[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 58: 256–265.
- [101] HAN J H, LI X, KONG S Y, et al. Characterization of column chromatography separated bio-oil obtained from hydrothermal liquefaction of *Spirulina*[J]. *Fuel*, 2021, 297: 120695.
- [102] ZENG F X, LIU W J, JIANG H, et al. Separation of phthalate esters from bio-oil derived from rice husk by a basification–acidification process and column chromatography[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1982–1987.
- [103] MORA M, FÀBREGAS E, CÉSPEDES F, et al. Dialysis and column chromatography for biomass pyrolysis liquids separation[J]. *Waste Management*, 2023, 168: 311–320.

- [104] DRUGKAR K, RATHOD W, SHARMA T, et al. Advanced separation strategies for up-gradation of bio-oil into value-added chemicals: A comprehensive review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283: 120149.
- [105] CONG X S, ZONG Z M, LI M, et al. Enrichment and identification of cyclized hopanoids from Shengli lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 399–403.
- [106] CONG X S, ZONG Z M, WEI Z H, et al. Enrichment and identification of arylhopanes from Shengli lignite[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 6745–6748.
- [107] FAN X, JIANG J, CHEN L, et al. Identification of organic fluorides and distribution of organic species in an anthracite with high content of fluorine[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 54–58.
- [108] ZHANG L P, HU S, SYED-HASSAN S S A, et al. Mechanistic influences of different solvents on microwave-assisted extraction of Shenfu low-rank coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 166: 276–281.
- [109] CONG X S, ZONG Z M, LI M, et al. Isolation and identification of two novel condensed aromatic lactones from Zhundong subbituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7394–7397.
- [110] XU J F, WANG F, FAN X, et al. Molecular characteristics of coals at different coal seams in the same mine obtained by high performance separation methods[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124189.
- [111] XU Y Y, FAN X, MO W L, et al. Advanced separation of soluble organic matter in a low-rank coal and evaluation using unsupervised analyses[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125212.
- [112] YAN Y Y, WANG C F, FAN X, et al. Characteristics of enriched components from thermal dissolution extracts of Zhaotong lignite using solid phase microextraction[J]. *Fuel*, 2022, 314: 122791.