

# 超强碱催化剂对碱洗胜利褐煤醇解的催化作用\*

许浩<sup>1</sup>, 樊星<sup>1,2†</sup>

(1. 新疆大学 化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830017; 2. 山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 采用浸渍法制备了负载型超强碱KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂, SEM和EDS表征发现KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂是孔径较小的不规则颗粒, KF在催化剂表面均匀负载. KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化胜利碱洗褐煤的醇解活性研究表明, 醇解收率提高约一倍. 这意味着超强碱催化剂具有更多的反应活性位点, 促进煤有机质大分子的醇解反应. 经傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析, 发现催化醇解生成了更多的酚类化合物; 经实时直接分析质谱 (DART-MS) 分析, 催化醇解提高了醇解反应的亲核反应效率, 促进了芳核和脂链上的侧链解离. 说明了胜利褐煤中的氧原子主要存在于芳香结构单元上.

**关键词:** KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 催化醇解; 碱洗褐煤

**DOI:** 10.13568/j.cnki.651094.651316.2021.09.30.0001

**中图分类号:** TQ533 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2022)06-0681-07

**引文格式:** 许浩, 樊星. 超强碱催化剂对碱洗胜利褐煤醇解的催化作用[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2022, 39(6): 681-687.

**英文引文格式:** XU Hao, FAN Xing. Catalytic effect of super alkali catalyst on alcoholysis of alkali washed Shengli lignite[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2022, 39(6): 681-687.

## Catalytic Effect of Super Alkali Catalyst on Alcoholysis of Alkali Washed Shengli Lignite

XU Hao<sup>1</sup>, FAN Xing<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China; 2. College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266590, China)

**Abstract:** KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared by impregnation method. It was found that the KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was irregular particles with small pore size, and KF was uniformly supported on the catalyst surface by SEM and EDS characterization. The study on the alcoholysis activity of KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed victorious alkali washed lignite showed that the alcoholysis yield was approximately doubled. The super-alkali catalyst provides more reactive sites, which can promote the alcoholysis reaction of coal organic matter macromolecules. The alcoholysis products with and without the catalyst were studied by fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), and it was found that more phenolic compounds were generated. Catalytic alcoholysis improves the nucleophilic reaction efficiency of the alcoholysis reaction and promotes the dissociation of side chains on the aromatic nuclei and lipid chains by real-time direct analysis mass spectrometry(DART-MS). It is found that the oxygen atoms in Shengli lignite are mainly present on the aromatic structural units.

**Key words:** KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; catalytic alcoholysis; alkali washed lignite

## 0 引言

煤炭资源的利用在我国能源结构中占据着主导地位<sup>[1-2]</sup>. 褐煤在我国煤炭总量中储量丰富, 目前褐煤的利用方式主要为燃烧发电<sup>[3-5]</sup>、气化<sup>[6]</sup>、炼焦<sup>[7]</sup>和液化<sup>[8]</sup>, 这些传统的利用方式具有高投入、高污染、高能耗和低产出等缺点, 限制了褐煤的清洁利用<sup>[9-10]</sup>. 研究发现, 褐煤中含有丰富的褐煤蜡、腐植酸和大量的有机含氧化合物. 其中芳烃和含氧化合物含量最高<sup>[11-13]</sup>. 采用热溶解聚的方法, 可以将煤中可溶的芳烃和含氧化合物提取出来获得高附加值的化学品<sup>[14]</sup>.

\* 收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2021MB115); 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室开放基金 (2021-CMCU-KF008).

作者简介: 许浩 (1994-), 男, 博士生, 从事煤化工相关研究, E-mail: 1073376009@qq.com.

† 通讯作者: 樊星 (1978-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事煤质谱学相关研究, E-mail: fanxing@xju.edu.cn.

作为一种选择性破坏煤样中含氧桥键的方法,醇解是褐煤解聚的一种有效手段,它能选择性地破坏褐煤中的某些 $>C_{aryl}-O-$ 、 $>C_{acyl}-O-$ 以及 $C_{alkyl}-O-$ 键,且烷醇被认为是破坏褐煤中氢键的有效溶剂<sup>[15]</sup>,其在褐煤醇解过程中充当氢供体<sup>[16-18]</sup>和烷基化试剂<sup>[19]</sup>. Liu等<sup>[20]</sup>以褐煤为原料,采用甲醇为醇解溶剂对其进行热溶解,发现可溶物中烷基酚类化合物占主导地位,其中烷基主要为甲基,且烷基的碳数在1~6之间,含氧类化合物主要以 $O_1-O_3$ 类化合物为主. Li等<sup>[21]</sup>以锡林郭勒6号褐煤为研究对象,对其在甲醇中进行热溶解,发现在320 °C醇解条件下, $CH_3OH$ 中的 $CH_3O^-$ 亲核攻击 $>C-O-$ 键中的碳原子,可溶物主要以酚类化合物为主. 研究表明:低链烷醇作为溶剂,添加碱性催化剂可以有效促进醇解反应. 添加催化剂后,链烷醇可以释放出更多的 $H^+$ ,使煤中的大分子结构发生解聚<sup>[22-24]</sup>. Lei等<sup>[25]</sup>考察了NaOH对褐煤催化醇解反应的影响,发现在NaOH的催化作用下,其醇解率显著提高.

本实验采用浸渍法制备 $KF/\gamma-Al_2O_3$ 负载型催化剂,通过对褐煤NaOH溶解残渣(SLR)进行催化醇解,探索了 $KF/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂在醇解过程中的催化机理,为了解褐煤的分子结构和定向转化提供了有效途径.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氢氧化钠溶液和催化剂制备所用的 $KF \cdot 2H_2O$ 和载体 $\gamma-Al_2O_3$ (分析纯, >99.9%)均购自广东西陇化工股份有限公司. 醇解所用甲醇(分析纯, >99.9%)购自上海国药集团化学试剂股份有限公司.

制备的催化剂使用Hitachi S-3700N型扫描电子显微镜(SEM, 日本, 株式会社日立制作所)进行表面形貌分析;使用能量色散光谱仪(EDS, 日本, 株式会社日立制作所)观察元素分布,了解负载情况;使用实时直接分析质谱仪(DART-MS, 美国IonSense公司)分析化合物分布情况. 其它仪器包括:真空过滤器(中国上海飞达仪器厂)、B-491旋转蒸发器(瑞士Büchi公司)、DZF-3真空干燥箱(中国上海医用恒温设备厂)和IR-560傅里叶红外光谱仪(美国Nicolet magna公司).

### 1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备负载型超强碱催化剂. 加入一定量的 $KF \cdot 2H_2O$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 载体( $KF$ 与 $\gamma-Al_2O_3$ 的质量比约为1:9),以蒸馏水为溶剂,超声辐射15 min,使 $KF$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 载体在溶剂中分散均匀;静置24 h后再超声辐射15 min,随后将其放置于微波反应器中70 °C微波辐射30 min;微波结束后蒸干溶剂. 将固态混合物放入管式炉中,在 $N_2$ 气氛下以7.5 °C/min的速率从室温加热到400 °C,焙烧2.5 h得到 $KF/\gamma-Al_2O_3$ .

### 1.3 褐煤的催化醇解

本实验煤样采用内蒙古锡林浩特胜利褐煤,通过球磨机将煤样粉碎,过200目筛网(粒径 $<74 \mu m$ ),并在80 °C下真空干燥24 h. 实验前,将干燥好的煤样与0.2 mol/L的NaOH溶液混合(质量(g)与体积(mL)比为1:100)在60 °C下搅拌4 h,加压抽滤,将所得残渣用一定量的甲醇润洗2~3次. 随后,将混合溶液经过抽滤,得到滤饼,作为催化醇解的原料煤.

称取1.5 g原料煤,0.5 g  $KF/\gamma-Al_2O_3$ ,40 mL甲醇,加入100 mL磁力搅拌高压釜中,通入5 MPa  $N_2$ ,加热至250 °C,反应2 h,记录压力. 待自然冷却后,用甲醇清洗釜体,抽滤,得到催化醇解可溶物(C-SLR-P)和滤饼. 同时,重复上述步骤,不添加催化剂得到非催化醇解产物(N-SLR-P)和滤饼. 醇解产物用实时直接分析质谱技术(DART/MS)和傅里叶转换红外光谱(FTIR)进行分析,自然晾干后称重计算产率. 实验流程见图1.

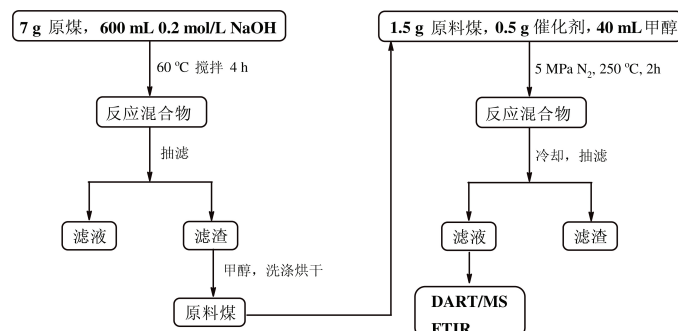


图 1 实验流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图2 (a) 和 (b) 分别为 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的SEM图. 相较介孔 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体,  $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面均匀分散着不规则的小颗粒, 显示了具有粗糙表面特征的整体形态, 这表明 $\text{KF}$ 会带来更多的表面积和反应活性位点, 同时也表明 $\text{KF}$ 成功地负载在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上<sup>[26]</sup>. 此外, 经过负载 $\text{KF}$ 后, 载体 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面也呈显出更多较小的孔.

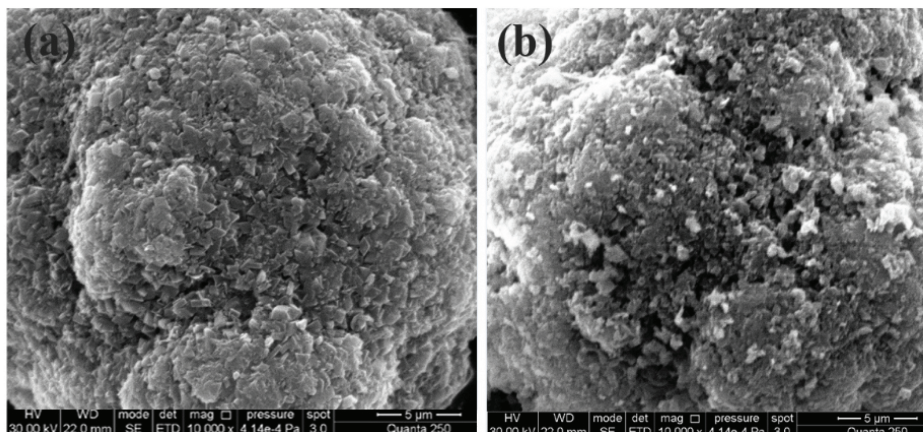


图 2  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) 和 $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) 的SEM图

为了进一步证实 $\text{KF}$ 成功地负载在载体 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上, 对催化剂做了EDS分析, 其谱图如图3所示. 催化剂表面存在 $\text{K}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{O}$ 和 $\text{Al}$ 四种元素, 表明在催化剂的制备过程中没有引入其它杂质. 同时, 结合之前的研究发现, 当 $\text{KF}$ 负载量为10%时, 具有较好的形貌特征、更多的孔, 这些孔的存在可以促进反应物在样品中的快速扩散<sup>[27]</sup>.

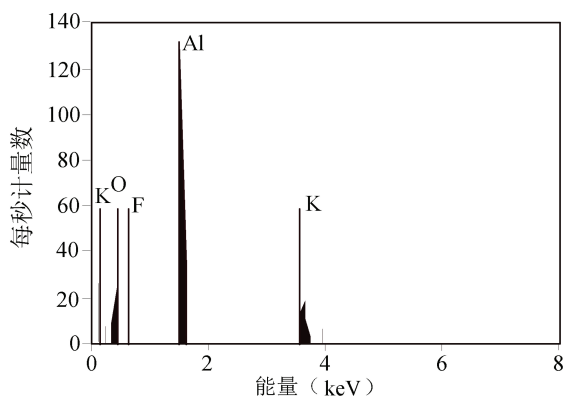


图 3  $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的EDS谱图

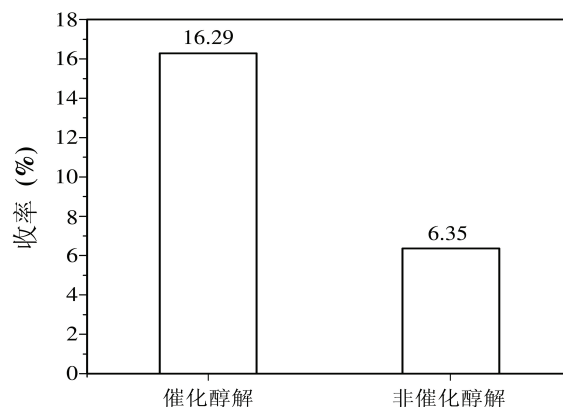


图 4 SLR的醇解收率

### 2.2 胜利褐煤萃取残渣的催化醇解

#### 2.2.1 醇解收率

将 $\text{SL}$ 萃取残渣经过甲醇热溶解得到的可溶物自然晾干后, 计算添加催化剂和不添加催化剂的醇解收率, 如图4所示. 显然, 添加 $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后, 醇解收率明显增加, 约为非催化醇解收率的2.5倍. 这表明, 催化剂 $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以促进甲醇对 $\text{SL}$ 萃取残渣的醇解作用.

#### 2.2.2 FTIR分析

胜利褐煤的萃取残渣和醇解产物红外光谱如图5所示.  $\text{SL}$ 褐煤残渣中的氢键在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处显示出羟基振动峰, 在醇解产物和非催化醇解产物中, 也检测到氢键的存在, 这表明在醇解过程中该范围内的官能团种类未出现较大变化. 但是, 添加 $\text{KF}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的醇解产物中, 在 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了明显的酚羟基峰, 这可能是由于催化醇解过程中, 在催化剂的作用下部分氧桥键的断裂形成了酚类化合物<sup>[28]</sup>. 同时, 三个样品中只有 $\text{SLR}$ 在 $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了较小的不对称脂肪族- $\text{CH}_2$ 伸缩振动, 表明醇解过程并未有效促进 $\text{SLR}$ 中脂肪族

化合物的溶出. 在 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 处SLR、非催化醇解产物和催化醇解产物中均出现了 $-\text{CH}_3$ 的面内弯曲振动, 且催化醇解产物在此处的峰强度明显高于SLR和非催化醇解产物; 说明催化醇解中部分脂肪链在断裂后, 有更多的含有 $-\text{CH}_3$ 侧链的含氧组分被富集. 此外, 非催化醇解产物和催化醇解产物中均在 $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 095\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现了 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 变形振动峰和 $\text{C}-\text{O}$ 键吸收峰, 然而这在萃取残渣的红外谱图中并未出现. 表明醇解过程可以使煤中的 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键剥离, 而 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的加入加速了这一过程. 非催化醇解产物在 $1\ 688\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 催化醇解产物中没有检测到 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 可能是由于催化剂的加入部分抑制了醛类、酮类、羧酸类、酯类化合物的富集. 值得注意的是, 三个样品的红外谱图中仅在催化醇解产物中出现了芳香族 $\text{C}=\text{C}$  ( $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ )的吸收振动峰, 表明 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以定向对芳香族化合物进行富集<sup>[29]</sup>. 非催化醇解产物和催化醇解产物均在 $810\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了苯环三取代基, 但是峰强度变化并不明显, 可能是醇解温度较低导致仅有部分芳香类化合物从煤的大分子网络结构中被剥离<sup>[30]</sup>.

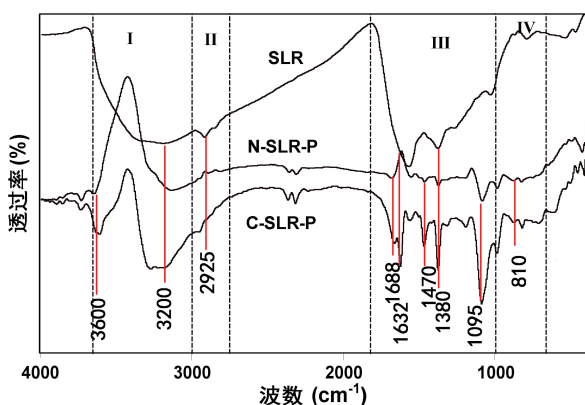


图 5 SLR及其醇解产物的红外光谱

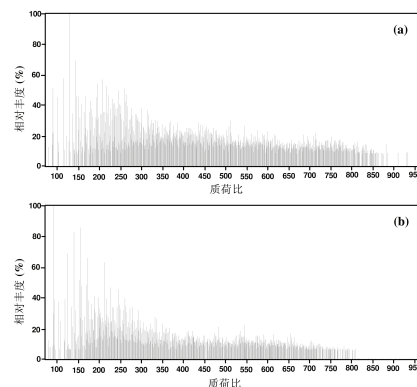


图 6 SLR催化醇解产物(a)和SLR非催化醇解产物(b)的实时直接分析质谱图

### 2.2.3 醇解产物的DART-MS分析

DART质谱离子源具有快速、高效、分析时无需溶剂的特点, 在正离子模式下, 离子源喷射出的激发亚稳态氮或氦原子与环境气体相互作用产生质子化水簇, 即 $[(\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}]^+$ , 它与热解析的样品分子通过质子转移反应形成准分子离子 $[\text{M} + \text{H}]^+$ <sup>[31]</sup>. 开放式且无需溶剂的离子源设计使得DART可以直接离子化固体样品, 通过质谱可以对醇解产物进行实时直接检测. 图6(a)为萃取残渣催化醇解产物的DART-MS谱图. 添加 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的醇解产物中, 几十种质量数在 $800\ \text{Da}$ 以上的化合物被检出, 而这些化合物在图6(b)非催化醇解产物的质谱谱图中未被检出, 表明催化剂促进了分子从煤颗粒上的剥离, 丰富了可溶组分的物种类别, 拓宽了产物的分子量分布范围.

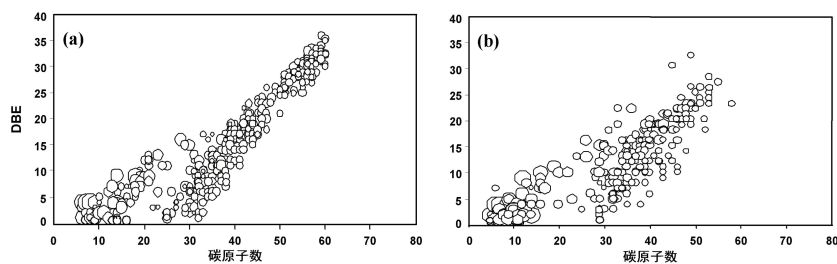


图 7 SLR催化醇解产物(a)和SLR非催化醇解产物(b)的DBE与碳数关系

醇解产物不饱和度(DBE)与碳数的关系如图7的气泡图所示, 气泡的大小表示化合物的相对丰度. 如图7(a)所示, SLR催化醇解产物的DBE值分布较广(0~35), 而非催化醇解产物(图7(b))的DBE分布为0~30, 这说明普通醇解难以从煤有机质中解离的具有多环结构的化合物可以在 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超强碱催化剂存在条件下通过醇解亲核反应从煤的母体中剥离. 从分布形态来看, 图7(a)中催化醇解产物的碳数与DBE分布较为集中, 呈明显的线性相关关系; 而图7(b)中普通醇解产物的碳数与DBE分布较为离散, 表现出较弱的线性相关性. 低阶

煤的结构特征是“芳核+侧链”。芳核大小和侧链长短均决定碳数,而DBE值主要由芳核尺寸决定,基本上和侧链长短无关。因此,碳数与DBE的线性相关性强意味着样品中芳香族化合物的侧链少或短;反之,则表明样品中芳香族化合物结构中侧链的比例较高。KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的加入提高了低链烷醇的氢化效率并加快活性氢原子稳定煤裂解产生的游离基碎片的速率,从而促进了侧链和芳核的解离<sup>[32-33]</sup>。同时,具有芳核结构的化合物在DART源的离子化竞争过程中相对于脂链结构化合物更具有竞争性<sup>[31]</sup>。因此,煤催化醇解产物的碳数与DBE的线性相关程度较强。

如图8所示,由于褐煤的高含氧量<sup>[34]</sup>,进一步对其含氧化合物的碳数与DBE关系进行分析。图8(a)中的化合物的数量明显多于图8(b),图8(a)的碳数和DBE呈现较好的线性关系,分布较为集中。而图8(b)中的气泡分布较为离散,且规律性较差,与图7的结果一致。KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的加入为亲核反应提供了更多的反应位点,导致煤大分子网络结构中的大分子被亲核分解;同时,催化剂提高了醇解反应的亲核反应效率,促进了芳核与脂链的解离。通过质谱和红外的分析,推断催化醇解产物中的氧原子主要存在芳香结构单元上,生成了更多的酚类化合物。

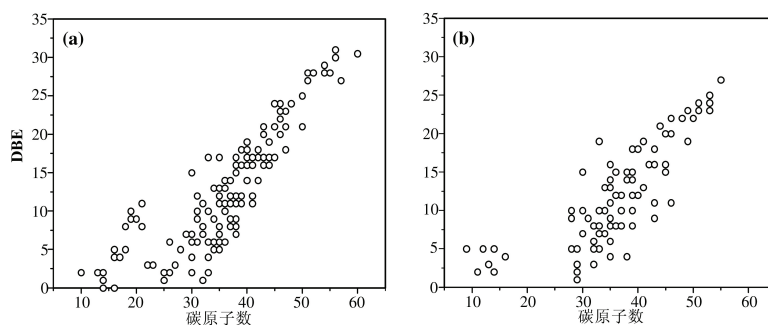


图8 SLR催化醇解产物(a)和SLR非催化醇解产物(b)中含氧化合物的DBE与碳数关系

催化醇解和非催化醇解产物中各元素的分布情况如图9所示。通过加入催化剂,醇解产物中的含O类化合物和含ON类化合物含量明显高于未添加催化剂的产物。而含N类化合物的相对丰度略低于非催化醇解。一方面,在醇解过程中加入KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,可以促进CH<sub>3</sub>OH分解为CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>和H<sup>+</sup>;CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>亲核攻击>C-O-键中的碳正离子,剥离出更多的含O化合物。另一方面,醇解过程中一些酚羟基、烷醇、酰胺和内酰胺类化合物,在碱性催化剂的作用下,发生烷基化反应,导致与这些基团相连的碳键断裂。因此,检测到更多的含O和ON类化合物。

### 3 结论

在超声和微波辐射的条件下,通过浸渍法制备了KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体超强碱催化剂。相较 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体,催化剂表面较为粗糙。胜利褐煤萃取残渣通过醇解后,添加催化剂时的醇解产率比未添加催化剂时提高约一倍。KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的加入,可以有效促进CH<sub>3</sub>OH中的CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>亲核攻击褐煤的大分子网络结构并发生烷基化反应。通过比较添加催化剂前后醇解产物的FTIR结果,发现加入催化剂后酚类化合物明显增多,并可以有效分离煤中含有-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>3</sub>-、C-O和C=C键的化合物或化合物片段;但是,对于含C=O官能团的化合物分离效果较弱。通过DART-MS分析表明,KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入,促进了醇解亲核反应的效率,使分子量较大的多环化合物从煤有机质主体上分离。

### 参考文献:

- [1] KISEL E, HAMBURG A, HARM M, et al. Concept for energy security matrix[J]. Energy Policy, 2016, 95: 1-9.

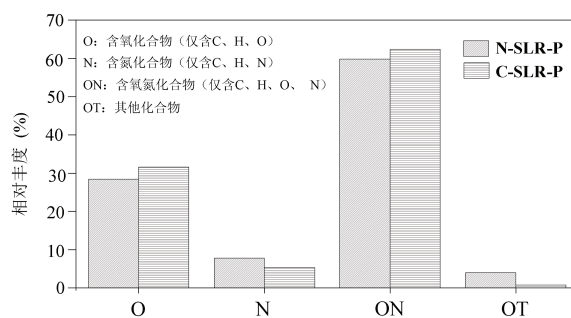


图9 催化及非催化醇解产物中化合物的相对丰度

- [2] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2015.
- [3] ZHANG Z, CHEN K, LIU D, et al. Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105097.
- [4] KAMBARA S, TAKARADA T, TOYOSHIMA M, et al. Relation between functional forms of coal nitrogen and  $\text{NO}_x$  emissions from pulverized coal combustion[J]. *Fuel*, 1995, 74: 1247-1253.
- [5] LIAO J J, ZHANG Y F, FAN L J, et al. Insight into the acid sites over modified NaY zeolite and their adsorption mechanisms for thiophene and benzene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(11): 4572-4580.
- [6] YANG L, JIE L, LI Y. Clean coal technology-study on the pilot project experiment of underground coal gasification[J]. *Energy*, 2003, 28(14): 1445-1460.
- [7] MOHANTY A, CHAKLADAR S, MALLICK S, et al. Structural characterization of coking component of an Indian coking coal[J]. *Fuel*, 2019, 249: 411-417.
- [8] VASIREDDY S, MORREALE B, CUGINI A, et al. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(2): 311-345.
- [9] WU Y, ZHANG W. The driving factors behind coal demand in China from 1997 to 2012: an empirical study of input-output structural decomposition analysis[J]. *Energy Policy*, 2016, 95: 126-134.
- [10] AI H, GUAN M, FENG W, et al. Influence of classified coal consumption on  $\text{PM}_{2.5}$  pollution: analysis based on the panel cointegration and error-correction model[J]. *Energy*, 2021, 215: 119108.
- [11] WANG R, CI D H, CUI X, et al. Pilot-plant study of upgrading of medium and low-temperature coal tar to clean liquid fuels[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 155: 153-159.
- [12] NIU M, SUN X, GAO R, et al. Effect of dephenolization on low temperature coal tar hydrogenation to produce fuel oil[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 10215-10221.
- [13] 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(11/12): 6869-6886.
- [14] 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.
- [15] LIU F J, WEI X Y, ZHU Y, et al. Investigation on structural features of Shengli lignite through oxidation under mild conditions[J]. *Fuel*, 2013, 109: 316-324.
- [16] ROSS D S, BLESSING J E. Alcohols as H-donor media in coal conversion. 1. base-promoted H-donation to coal by isopropyl alcohol[J]. *Fuel*, 1979, 58(6): 433-437.
- [17] ROSS D S, BLESSING J E. Alcohols as H-donor media in coal conversion. 2. base-promoted H-donation to coal by methyl alcohol[J]. *Fuel*, 1979, 58(6): 438-442.
- [18] 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.
- [19] LI Z K, ZONG Z K, YANG Z S, et al. Sequential thermal dissolution of getting bituminous coal in low-boiling point solvents[J]. *Energy Sources, Part A. Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2014, 36(23): 2579-2586.
- [20] LIU F J, WEI X Y, ZONG Z M, et al. Characterization of the oxygenated chemicals produced from supercritical methanolysis of modified lignites[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 2636-2646.
- [21] 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.
- [22] MAKABE M, FUSE S, OUCHI K. Effect of the species of alkali on the reaction of alcohol-alkali-coal[J]. *Fuel*, 1978, 57(12): 801-802.
- [23] MAKABE M, OUCHI K. Structural analysis of NaOH alcohol treated coals[J]. *Fuel*, 1979, 58(1): 43-47.
- [24] MAKABE M, OUCHI K. Effect of pressure and temperature on the reaction of coal with alcohol-alkali[J]. *Fuel*, 1981, 60(4): 327-329.
- [25] LEI Z P, LIU M X, SHUI H F, et al. Reaction behavior of Shengli lignite in supercritical methanolysis[J]. *Modern Chemistry Industry*, 2009, 29: 12-15.
- [26] BIAN Q G, HU M M, TIAN J L, et al. Preparation of  $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst and its catalysis in the preparation of biodiesel from stillingia oil[J]. *Applied Chemical Industry*, 2007, 12: 1197-1204.
- [27] ZHENG X, FAN W, KONG W, et al. KF promoted mesoporous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with strong basicity: preparation, characterization and

- catalytic activity for transesterification to biodiesel[J]. *Kinetics & Catalysis*, 2014, 55(5): 592-598.
- [28] IBARRA J V, MUNOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6/7): 725-735.
- [29] MA Y Y, MA F Y, MO W L, et al. Influence of acid treatment on the structure and extraction performance of Xinjiang Hefeng low-rank coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(6): 649-660.
- [30] GENG W, NAKAJIMA T, TAKANASHI H, et al. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by fourier transform infrared(FT-IR) spectrometry[J]. *Fuel*, 2009, 88(1): 139-144.
- [31] FAN X, CHEN L, WANG S Z, et al. Analysis of getting bituminous coal by electrospray I onization and direct analysis in real time mass spectrometry[J]. *Analytical Letters*, 2014, 47(12): 2012-2022.
- [32] MA Z, MA X, LUO J, et al. Catalytic hydrolysis of five Chinese coals[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1): 511-517.
- [33] LEI Z P, ZHANG S F, WU L, et al. Study on mild hydrogenation of Xianfeng lignite in ionic liquid[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(8): 922-927.
- [34] LI Z K, WANG H T, YAN H L, et al. Catalytic ethanolsis of Xilinguole lignite over layered and mesoporous metal oxide composites to platform chemicals[J]. *Fuel*, 2020, 287(11): 119560.

责任编辑: 张自强

(上接第 680 页)

- [2] ZHANG X Y, XU G G, WANG H Y, et al. Enhanced acetone sensing properties of hollow SnO<sub>2</sub> fibers using poplar catkins as a bio-template[J]. *Powder Technology*, 2019, 344: 183-189.
- [3] KWAK D, LEI Y, MARIC R. Ammonia gas sensors: a comprehensive review[J]. *Talanta*, 2019, 204: 713-730.
- [4] MAITY A, MITRA S, DAS C, et al. Universal sensing of ammonia gas by family of lead halide perovskites based on paper sensors: experiment and molecular dynamics[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 136: 111142.
- [5] ZHANG J, LIU X H, NERI G, et al. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(5): 795-831.
- [6] SUN Q H, WU Z F, CAO Y L, et al. Chemiresistive sensor arrays based on noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes for ozone detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 297: 126689.
- [7] ZHAO Y, ZHANG J J, WANG Y, et al. A highly sensitive and room temperature CNTs/SnO<sub>2</sub>/CuO sensor for H<sub>2</sub>S gas sensing applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2020, 15: 1-8.
- [8] CAO S, WU Z F, SUN Q H, et al. Gas sensing properties of cotton-based carbon fibers and ZnO/carbon fibers regulated by changing carbonization temperatures[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 337: 129818.
- [9] 刘仕涛, 陈晓南, 李丽. 石油沥青基碳纳米管的制备、表面改性及其电化学性能[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(2): 177-182.
- [10] SHERGUJRI M A, JAMAN R, BARUAH A J, et al. Paper-based sensors for biomedical applications[M]. Singapore: Springer, 2019.
- [11] SUN Q H, WU Z F, ZHANG M, et al. Improved gas-sensitive properties by a heterojunction of hollow porous carbon microtubes derived from sycamore fibers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(43): 14345-14352.
- [12] 吴本泽, 李锦, 刘卫梦, 等. 锰掺杂纳米氧化锌/石墨烯复合光催化剂的制备[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 2019, 36(2): 153-159.
- [13] LYU H, LIU Z, CHEN J K, et al. Enhanced room-temperature NO<sub>2</sub> sensing properties of biomorphic hierarchical mixed phase WO<sub>3</sub>[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(47): 24285-24295.
- [14] CHEN J K, LYU H, BAI X, et al. Synthesis of hierarchically porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/biomass carbon composites derived from MOFs and their highly NO<sub>2</sub> gas sensing performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 321: 111108.
- [15] LIN S C, SHIH C J, STRANO M S, et al. Molecular insights into the surface morphology, layering structure, and aggregation kinetics of surfactant-stabilized graphene dispersions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32): 12810-12823.
- [16] KORLANN S, RILEY A E, MUN B S, et al. Chemical tuning of the electronic properties of nanostructured semiconductor films formed through surfactant templating of zintl cluster[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(18): 7697-7705.
- [17] ZOU Y H, CHEN S, SUN J, et al. Highly efficient gas sensor using a hollow SnO<sub>2</sub> microfiber for triethylamine detection[J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(7): 897-902.

责任编辑: 赵新科