褐煤选择性氧化制羧基化学品

杨帆¹, 侯玉翠², 任树行¹, 吴卫泽^{1*}

1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 太原师范学院化学系, 晋中 030619

*通讯作者, E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-26; 接受日期: 2018-03-20; 网络版发表日期: 2018-05-23

国家自然科学基金(编号: 21676019, 21776199)资助项目

摘要 褐煤选择性氧化制羧基化学品是其高效利用的一种重要途径。目前, 褐煤氧化制化学品的的方法主要包括硝酸氧化法、次氯酸钠氧化法、双氧水氧化法、钨离子氧化法、碱-氧气氧化法、催化氧气氧化法以及其他氧化法等。采用不同的氧化方法对褐煤进行氧化, 可能得到组成与分布均存在较大差别的氧化产物。但所有的氧化产物均是一种羧基化学品的混合物, 需要进行分离纯化。因此, 研究者对不同类型羧酸混合物的分离也进行了大量研究。本文从反应和机理方面综述了褐煤氧化制备羧基化学品的不同方法及其特点, 分析了不同氧化方法存在的问题, 介绍了产物羧酸混合物分离的研究及其存在的问题, 尝试提出了褐煤选择性氧化制羧基化学品研究的进一步发展方向。

关键词 褐煤, 选择性氧化, 羧基化学品, 分离

1 引言

羧酸(包括苯羧酸和小分子脂肪酸)是一类重要的化工原料, 广泛应用于染料、制药、制革等行业。苯羧酸是指苯环上连接有不同数量羧基取代基的化合物的总称, 共有12种。苯羧酸国内需求量大、进口依赖度较高、价格昂贵。例如, 2012年我国对苯二甲酸的消费量就高达2484万吨, 其中26.6%需要进口, 剩余国产部分的合成原料(对二甲苯)进口份额达46.2%^[1]。在价格方面, 常见的苯甲酸、对苯二甲酸、均苯三甲酸以及均苯四甲酸的市场价格分别为12000元/吨、8000元/吨、15万元/吨和6万元/吨; 苯五甲酸和苯六甲酸的市场价格分别为220元/克和200元/克。而且, 目前苯羧酸

的制备主要是先从石油中分离出相应的芳烃, 再通过一系列的化学反应进行修饰, 如酰基化、羰基化、氧化等, 最后分离纯化得到。随着石油资源的日益枯竭, 这些苯羧酸成本必然上升。小分子脂肪酸(如甲酸、乙酸、草酸等)的合成都是以CO为原料, 而CO主要来自于煤气化^[2], 存在合成路线繁琐、效率低等问题。鉴于我国丰富的褐煤资源, 开发一条由褐煤出发, 通过氧化手段制备苯羧酸和小分子脂肪酸的新型工艺路线, 具有重要的现实意义。

褐煤作为一种低阶煤, 占全球煤炭储量的40%。我国以煤炭为主要能源, 褐煤占煤炭储量的13%。褐煤高水分、高挥发分、高含氧量的特点限制了其像烟煤、无烟煤等中高阶煤一样广泛用于燃烧发电、低温热

引用格式: Yang F, Hou Y, Ren S, Wu W. Selective oxidation of lignite to carboxyl chemicals. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 574–589, doi: 10.1360/N032017-00219

解、气化、液化等常规利用。但是在褐煤氧化制羧酸的过程中, 褐煤中高含量的水分可以作为褐煤氧化的溶剂而不需要脱除, 高挥发分使褐煤易于氧化, 高含氧量为羧酸的生成提供了内在优势。总之, 褐煤的上述结构特点在传统应用方面是缺点, 但在褐煤氧化制化学品的过程中有可能转化为优点。基于上述褐煤的特点, 褐煤氧化制化学品被广泛研究, 开发了多种氧化方法, 包括硝酸氧化法、次氯酸钠氧化法、双氧水氧化法、钨离子催化氧化法、碱-氧气氧化法、催化氧气氧化法以及其他氧化法等。本文重点综述了褐煤氧化制羧基化学品的研究进展、目前研究存在的问题以及未来的研究方向。

2 褐煤氧化制化学品的的方法

2.1 硝酸氧化法

硝酸(HNO_3)作为一种强氧化性酸, 在煤炭氧化制化学品方面应用较早。1937年, Juettner^[3]以 HNO_3 为氧化剂, 在15 mL浓硝酸/g焦炭的条件下, 氧化焦炭可得到苯六甲酸, 收率为7.25 g/100 g焦炭。结果表明, HNO_3 能够有效用于焦炭氧化制取羧基化学品。1983年, 孙淑和等^[4]采用 HNO_3 氧化煤炭制备腐植酸, 并对制取腐植酸的工艺条件进行了考察。结果表明, 泥煤、褐煤易于被硝化、氧化制备腐植酸, 该腐植酸的结构组成接近于土壤腐植酸的结构组成。通过对煤炭 HNO_3 氧化前后腐植酸的官能团以及结构特征的分析可知, 对于风化烟煤只发生脂肪侧链和部分芳碳的氧化脱氢反应, 而对褐煤则氧化程度较深, 发生芳核开环反应^[5]。1990年, 武丽萍等^[6]对我国三个不同产地的褐煤(寻甸煤、繁峙煤、扎赉诺尔煤)进行了 HNO_3 氧化性能的研究, 考察了其氧化产物的收率、化学组成和分子结构。结果表明, 三种褐煤的氧化产物具有相似的分子组成, 水溶酸以多取代基的苯二甲酸为主, 酮溶酸主要为含2~3个芳环的低聚合度芳香二元羧酸, 上述两种酸中还可能含有相当数量的脂肪酸。陈鹏等^[7]对海拉尔褐煤进行了 HNO_3 氧化, 褐煤经过氧化、硝化, 解聚成具有多个活性官能团的小分子, 总酸性基团大幅度增长; 研究者将富含再生腐植酸的硝化煤直接作为合成酚醛树脂的原料, 代替了常规树脂合成中需要的苯酚和甲醛, 从而简化了工艺, 降低了生产成本。1996年, 倪献智等^[8]采用 HNO_3 氧化年青煤(包括褐煤、长焰煤), 制

备硝基腐植酸, 考察了 HNO_3 浓度、氧化温度、氧化时间、煤粒度等对腐植酸产率的影响规律, 结果表明, 在 HNO_3 浓度为0.75 N、温度为80℃、煤酸比为0.5 g:100 mL的条件下, 氧化注里褐煤25 min, 可得到质量收率为82.1%的腐植酸。研究还发现, 煤炭在 HNO_3 氧化的过程中先降解为中间氧化产物, 随着氧化的继续进行, 该中间氧化产物逐渐氧化分解、芳环开环形成更小的有机羧酸。2002年, Kamegawa等^[9]以 HNO_3 为氧化剂分别长时间氧化焦炉炭黑和乙炔黑, 其中氧化焦炉炭黑可得到不同分子量大小的多核芳香羧酸, 氧化乙炔黑则只能得到大分子芳香羧酸而得不到分子量较小的芳香羧酸化合物。2011年, Liu等^[10]采用 HNO_3 氧化褐煤, 发现 HNO_3 的使用能显著提高褐煤中腐植酸的含量, 并且增加了腐植酸的阳离子交换能力和腐植化程度。另外, 相比于从褐煤直接萃取得到的腐植酸, 从 HNO_3 氧化过后的褐煤中提取得到的腐植酸氧含量更高、分子量更小。上述结果说明, 在煤炭氧化过程中, HNO_3 将氧引入煤炭中, 并且可以将煤炭中的大分子结构破裂转化为小分子物质。

上述煤的硝酸氧化结果表明^[11], 随着氧化程度的加深, 腐植酸的总酸性基团含量逐渐增加; 在氧化过程中, 酚羟基是煤结构第一步氧化所产生的基团, 随着氧化的进一步进行, 酚羟基易转变为醌结构, 进而转化为羧基。这些研究同时也表明^[12], 煤的硝酸氧化反应是复杂的链式反应, 反应主要包括以下步骤: (1) 煤大分子结构氧化; (2) 桥键和脂肪侧链断裂后的结构单元氧化; (3) 结构单元的缩合芳环上形成醌基、酚羟基、硝基氧化; (4) 醌基、酚羟基转变成羧基氧化; (5) 芳环上继续形成醌基、酚羟基氧化; (6) 逐步开环形成链状有机羧酸氧化; (7) 链断裂形成低分子羧酸或者挥发性酸性气体。上述的系列反应可用图1进行表述。

通过上述研究可以发现, HNO_3 在褐煤氧化制备化学品的过程中具有良好的效果, 但是在这一过程中, 采用的氧化剂价格昂贵且具有强的氧化性和腐蚀性, 对于研究的经济性以及安全操作十分不利。同时, 该过程会将氮原子引入产物中, 将不利于后续的产物纯化。

2.2 次氯酸钠氧化法

由于次氯酸钠(NaOCl)水溶液具有廉价、易得、环境友好的特点, 也被用作一种氧化剂。早期Mayo

图 1 煤炭在 HNO_3 作用下的氧化机理^[12]

Figure 1 Proposed mechanism of coal oxidation with HNO_3 [12].

等^[13~15]在NaOCl氧化煤炭方面做了一些探索。他们采用NaOCl氧化伊利诺伊6号煤可得若干化学品,相较于原煤大部分化学品的脂肪结构/芳香结构的比率较高^[14]。2005年, Li等^[16]以NaOCl溶液为氧化剂氧化脱除煤炭中的硫,可以脱除匹兹堡8号煤中超过70%的黄铁矿,脱除伊利诺伊6号煤中37.8%的有机硫。2010年, 宫贵贞等^[17,18]研究了在水溶液中、10℃条件下NaOCl氧化霍林郭勒褐煤,结果表明,霍林郭勒褐煤经NaOCl氧化可得到大量的水溶性苯羧酸、脂肪羧酸以及一定量的氯代产物。氧化产物中苯羧酸含量最高,达52.6%,其次是氯代物,含量超过25%,而脂肪酸的含量相对较少。所得到的苯羧酸主要为苯甲酸、苯二甲酸、苯三甲酸、苯四甲酸和苯六甲酸。从苯甲酸到苯四甲酸,相对含量依次增多,苯四甲酸在苯羧酸中含量最高,达30.9%。2011年,柳方景等^[19,20]采用同样的方法对胜利褐煤进行氧化,得到了与上述宫贵贞等相似的实验结果。Yao等^[21]采用NaOCl为氧化剂,探究了神府煤的氧化,结果表明,氧化产物中主要包括氯代烷酸、短链烷酸和苯羧酸。2015年, You等^[22]采用NaOCl氧化新疆次烟煤,然后用乙醚、乙酸乙酯依次萃取氧化产物,经过酯化反应以后,在高效液相色谱-质谱(HPLC/MS)分析中采用不同的离子模式分析了煤炭的分子结构特征。2015年, NaOCl氧化法也被Zheng等^[23]应用于烟煤氧化制化学品的研究。

结合产物分析以及模型化合物氧化实验,研究者提出了NaOCl氧化煤炭制备化学品的机理,如图2所示.氧化过程中NaOCl能够氧化烷基链和芳香环为羧

基官能团, 生成相应的羧酸; 随着氧化的进行, 发生氯取代反应生成相应的氯代羧酸^[18].

但是上述NaOCl氧化过程中羧酸收率较低, 生成了大量的氯代化学品. 针对这一问题, 研究者对NaOCl氧化方法进行了改进. 2013年, Liu等^[24,25]在NaOCl氧化煤炭之前, 对煤炭进行了H₂O₂氧化预处理, 结果表明, 由于氧化预处理将含氧官能团引入到煤炭结构中, 能够显著增加链烷酸、链烷二元酸以及苯羧酸的收率, 抑制氯代烷酸的生成. 2014年, Wang等^[26]采用H₂O₂对晋城无烟煤进行氧化预处理, 然后将预处理之后的无烟煤在35℃下进行NaOCl氧化, 氧化产物中包括苯羧酸、氯代苯羧酸以及其他物质. 经过氧化预处理, 苯羧酸收率由7.0%提高到18.0%, 该研究提供了一种温和条件下由高阶煤制备苯羧酸的方法.

尽管NaOCl水溶液廉价、易得、环境友好,对煤的氧化解聚具有重要的工业应用研究价值。但是其氧化能力不高,对煤的氧化不彻底,反应后仍然剩余大量的残渣,即使对于较易反应的褐煤,也有20%以上的残渣剩余^[27,28]。并且氧化产物种类较多且浓度较低,为后续分离带来了困难。

2.3 双氧水氧化法

由于双氧水(H_2O_2)容易分解为 H_2O 和活性氧(O_2), H_2O_2 被广泛应用于氧化反应. 同样的, H_2O_2 作为一种氧化剂也被研究者应用于褐煤的氧化反应^[29]. 1996年, Miura等^[30]发现在常压 H_2O_2 溶液中氧化低阶煤可制得高收率以及高选择性的小分子脂肪酸. 在 60°C 、30%

图 2 2-甲基萘在NaOCl作用下的氧化机理^[18]

Figure 2 Proposed mechanism of 2-methylnaphthalene oxidation with NaOCl [18].

的 H_2O_2 溶液中氧化Argonne Premium Beulah Zap褐煤 24 h, 褐煤中71%的碳转化为水溶性有机物, 其中有约1/2含量的水溶性有机物是小分子物质, 如甲醇、甲酸、乙酸、乙醇酸和丙二酸. 这为温和条件下利用低阶煤提供了一种新路径. 紧接着, Miura等^[31]采用 H_2O_2 氧化的方法对褐煤进行预处理, 结果表明, 预处理过程中褐煤的一些弱共价键被破坏并且将一些含氧官能团引入褐煤结构中, 该方法可以显著提高褐煤的萃取率. 2000年, Miura等^[32]又对 H_2O_2 预处理之后的不同褐煤进行热解方面的研究, 结果表明, 含有大量脂肪结构的褐煤在经过 H_2O_2 氧化之后, 其热解油收率增大; 含有大量氢键结构的褐煤在经过 H_2O_2 氧化之后, 其热解油收率减少. 同样的, Sugano等^[33]也以 H_2O_2 氧化法作为一种煤炭的预处理方法, 研究了煤炭液化残渣经 H_2O_2 预处理之后的氢解反应性能. 结果显示, 液化残渣经 H_2O_2 预处理, 正己烷中溶解的氢解产物收率增加, 正己烷不溶的氢解产物收率降低. 2001年, 在褐煤 H_2O_2 氧化的基础之上, Miura等^[34]又开发了褐煤的两步氧化法. 研究发现, 当一种澳大利亚褐煤在 60°C 、30%的 H_2O_2 溶液中氧化24 h, 可得到0.60 kg/kg煤的水溶性有机物, 其中0.28 kg/kg煤的水溶性有机物是诸如草酸、乙酸这类的小分子化学品. 当将水溶性有机物采用芬顿试剂进行再次氧化, 小分子化学品的收率达到0.50 kg/kg煤, 采用近临界水分解水溶性有机物, 可得到大量的苯及甲醇.

2007年, Allard等^[35]研究了腐植酸在 H_2O_2 中的氧化, 结果发现, 腐植酸经 H_2O_2 氧化可将腐植酸分为亲

水相和亲油相, 其中亲油相中含有大分子化合物, 亲水相中主要含有脂肪酸和苯甲酸; 并且发现, 苯甲酸的量随着腐植化程度的增加而增加, 这对于研究腐植酸结构至关重要. 2009年, 冯波等^[36]以 H_2O_2 为氧化剂, 在1.2 mol/L的氢氧化钠溶液中, 对褐煤进行氧化, 经盐酸酸化处理得到反应产物. GC-MS分析结果表明, 氧化产物中含有脂肪酸、酚酸以及水杨酸. 2013年, 赵智军等^[37]对先锋褐煤经四氢萘高温热溶后的残煤进行 H_2O_2 水溶液氧化, 得到了水溶性的有机羧酸, 有机羧酸中含有大量的短链二元羧酸, 同时还发现相当含量的苯甲酸. 同样的, 潘春秀等^[38]也对先锋褐煤及其热溶残渣进行了 H_2O_2 氧化的研究, 首先利用1-甲基萘对先锋褐煤进行热溶, 然后在温和条件下分别对原煤以及热溶残渣进行 H_2O_2 氧化. 结合元素分析和FTIR对各级产物进行结构表征, 用GC/MS对氧化反应水溶性产物的甲酯化衍生物进行分析. 结果表明, 原煤和热溶残渣氧化水溶性产物中 α,ω -二羧基烷酸含量较高, 同时还发现, 相当含量的芳香酸及三元羧酸存在, 其中, α,ω -二羧基烷酸主要以丙二酸和丁二酸为主. 紧接着采用同样的氧化方法, 潘春秀等^[39]分别对神府次烟煤、准东次烟煤、胜利褐煤和先锋褐煤进行氧化; 对4种低阶煤的氧化性能及其结构特征对氧化解聚性能的影响进行了研究. 结果表明, 煤的氧化与煤化程度密切相关, 随着煤化程度的增高, 氧化反应性降低. 另外煤的氧含量越高, 特别是羧基以及酚羟基含量较高时, 氧化解聚程度增大. 2013年, Pan等^[40]将先锋褐煤经1-甲基萘热溶之后的残渣采用 H_2O_2 进行氧化得到了大

量的羧酸化合物, 其中主要是丙二酸和丁二酸, 没有发现苯甲酸的存在. 这一结果说明, 先锋褐煤中 $-\text{CH}_2-$ 以及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 为芳环之间的主要桥键, 苯环是先锋褐煤中的主要芳香环. Doskočil等^[41]对South Moravian褐煤的 H_2O_2 氧化研究中发现了相同的实验规律, 即褐煤的氧化产物中可得到高选择性的丙二酸和丁二酸. 在褐煤 H_2O_2 氧化的过程中, Liu等^[42]向反应体系内加入乙酸酐, 研究小龙潭褐煤在 H_2O_2 -乙酸酐体系内的氧化, 在 50°C 条件下氧化9 h可得到47种羧酸, 包括14.9%的二元脂肪酸、4.6%的三元脂肪酸、2.2%的苯甲酸. 该方法也被Wang等^[43]应用于焦炭氧化的研究. 基于大量的研究, 研究者提出了褐煤 H_2O_2 氧化的机理, 如图3所示.

另外, H_2O_2 氧化法也用于褐煤氧化制取腐植酸的研究. 2012年, 张水花等^[44]以 H_2O_2 为氧化剂, 氧化降解云南曲靖褐煤制备黄腐酸, 提取了褐煤及氧化残渣中的腐植酸, 考察了反应条件的影响, 优化了工艺条件. 在最佳工艺条件下, 黄腐酸的收率达20.4%, 腐植酸官能团含量分析及红外光谱结果表明, 降解产物中黄腐

酸中总酸性基团、羧基含量显著提高. 尽管 H_2O_2 氧化褐煤制取腐植酸可避免 H_2O_2 氧化褐煤制取羧酸过程中后续的产物分离与纯化问题, 但是腐植酸的收率较低. 针对这一问题, 郑红磊^[45]在 H_2O_2 氧化褐煤制备黄腐酸的基础上, 添加其他辅助措施可大幅度提高黄腐酸的收率. 研究表明, 采用 H_2O_2 -冰醋酸法和微波联合 H_2O_2 -冰醋酸法分别能得到57.8%和62.3%的黄腐酸, 大大提高了黄腐酸的收率. 通过上述研究可以发现, H_2O_2 氧化法是一种由褐煤制备高附加值化学品的新途径^[46].

综上所述, H_2O_2 氧化褐煤过程中, 反应温度都较低, 这是由于高温条件下 H_2O_2 容易分解, 造成氧化试剂的浪费; 由于温度低, 使得氧化过程中反应物的转化率较低; 其中, 氧化剂价格也是限制利用的一个重要因素. 另外, 在褐煤的 H_2O_2 氧化反应中, 生成的羧酸种类较多, 且含量都较低, 为后续的分离带来了很多困难. 但是, 由于反应条件温和, 对煤炭结构的降解程度较低, 因此 H_2O_2 氧化法更有利于煤炭结构的研究.

图3 褐煤在 H_2O_2 作用下的氧化机理^[40]

Figure 3 Proposed mechanism of lignite oxidation with H_2O_2 [40].

2.4 钕离子催化氧化法

作为一种降解手段, 钕离子催化氧化法被广泛应用于石油馏分的氧化制化学品及其结构的研究^[47-56]. 由于钕离子在催化氧化方面的优良性能, 也被应用于褐煤的氧化. 2000年, 郭绍辉等^[57]采用钕离子催化氧化山西繁峙褐煤镜质组, 得到了大量的羧酸类产物, 主要以 $C_{12}\sim C_{29}$ 的直链一元脂肪酸和 $C_8\sim C_{23}$ 的直链二元脂肪酸为主. 这一结果说明, 该褐煤镜质组中含有丰富的脂肪链. 2001年, Murata等^[58]采用钕离子催化氧化法对Yallourn褐煤和South Banko褐煤进行氧化, 褐煤的氧化产物中含有二元脂肪酸以及含有较长侧链的芳香多元羧酸, 其中芳香多元羧酸中包含苯四甲酸、苯五甲酸和苯六甲酸; 结合 ^{13}C NMR研究发现脂肪酸含有较长的烷基链(烷基链碳数高达38个). 2004年, Kidena等^[59]根据NMR分析及钕离子催化氧化结果, 研究了随着温度的变化焦炭中芳香环的大小变化情况. 结果表明, 随着温度的增加焦炭中芳香环结构增大. 2008年, Huang等^[60]对神府煤的钕离子催化氧化结果分析发现, 氧化产物中含有长链的芳香羧酸以及碳数在2~4的脂肪二元羧酸. 2009年, 姚子硕等^[61]采用钕离子催化氧化的方法对神府煤的各级萃取物进行氧化. 结果表明, 氧化产物中甲酯化产物的主要成分是烷酸甲酯和烷二酸二甲酯, 并且随着萃取溶剂的极性增强, 其萃取物氧化后的甲酯化产物中, 烷酸甲酯和烷二酸二甲酯的碳链长度呈现一定的递增趋势; 另外, 在氧化产物中还检测到了19种甾烷酸甲酯、萜烷酸甲酯和霍烷酸甲酯. 后来, Wang等^[62]对神府煤焦炭的溶剂萃取相进行氧化, 也得到了大量的苯羧酸及少量的长链烷酸.

2011年, 卿宇等^[63]将钕离子催化氧化法用到了锡林浩特褐煤的研究, 结果表明, 锡林浩特褐煤钕离子催化氧化产物的主要成分是二元烷酸和苯羧酸, 二元烷酸的碳原子数分布为 $C_2\sim C_{11}$, 苯羧酸中以苯四甲酸的收率最高, 苯五甲酸和苯六甲酸的收率较低. 2013年, 马伦等^[64]对神华煤进行钕离子催化氧化, 得到了大量的 $C_2\sim C_{32}$ 的一元脂肪酸和 $C_2\sim C_{27}$ 的二元脂肪酸. 采用同样的方法, Liu等^[20]考察了胜利褐煤分别在 H_2O_2 以及NaOCl溶液中的钕离子催化氧化, 结果表明, 在 H_2O_2 溶液中的氧化产物富含甲氧基苯甲酸、链烷酸、长链二元烷酸, 在NaOCl水溶液中的氧化产物主

要包括苯羧酸、氯代短链烷酸以及二元羧酸. 这一结果说明, 不同的反应溶液对褐煤的钕离子催化氧化存在不同的影响. 由于醇解不能将褐煤完全转化, 存在一定量的残渣. Wang等^[65]将褐煤醇解之后的残渣进行萃取, 然后将萃取相进行钕离子催化氧化, 通过氧化得到了大量 $C_9\sim C_{14}$ 的烷酸以及 $C_2\sim C_{20}$ 的烯酸. 2014年, Wei等^[66]以钕离子氧化法为手段, 探究霍林郭勒褐煤中的大分子芳香结构特征, 氧化产物中主要为链烷二元羧酸, 其中丁二酸与戊二酸最多; 苯羧酸中含有4个羧基以下的苯羧酸多于含有4个及以上羧基的苯羧酸. 上述结果说明霍林郭勒褐煤中 $-CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2CH_2-$ 是芳香环之间的主要桥键; 芳香结构中缩聚芳香环结构较少, 主要是联苯以及苯基萘结构. 另外, 结合分级萃取的方法, Wei等^[67]又将钕离子催化氧化法用于先锋褐煤中有机氮物种的考察, 结果表明, 经过钕离子氧化, 有机氮物种可从热萃取残渣中释放出来, 其中硝基苯羧酸是释放出的主要有机氮物种.

研究表明, 钕离子催化氧化法也能应用于其他煤种的氧化制化学品. Lv等^[68]对准东次烟煤进行氧化, 可得到链烷酸、链烷二元酸、烯烷二元酸、链烷三元酸、杂原子羧酸以及苯羧酸. 2016年, Wang等^[69]对晋城15号无烟煤进行氧化得到了28种羧酸, 其中包括10种链烷酸、5种链烷二元酸、1种链烷三元酸以及12种苯羧酸. 另外, 钕离子氧化法又被扩展到陨石^[70]以及腐植酸^[71]的研究, 这些研究拓宽了钕离子催化氧化法的应用范围.

研究者根据钕离子催化氧化在煤炭以及模型化合物氧化中的研究, 提出了钕离子催化氧化的机理, 氧化过程中钕离子选择性氧化芳香环生成羧酸, 如一元脂肪酸、二元脂肪酸以及苯羧酸等^[21,72-74], 如图4所述.

通过上述研究可以发现, 褐煤的钕离子催化氧化法主要应用于结构的研究, 在制备羧基化学品过程中, 生成的化学品种类较多, 浓度较低, 这对于后续的分离极为不利; 并且氧化剂价格较为昂贵, 限制了它的大规模应用. 这些特点都与 H_2O_2 氧化法比较相似.

2.5 碱-氧气氧化法

在上述褐煤氧化的方法中, 存在的一个共同特点就是氧化剂价格昂贵, 这无疑限制了它们的有效利用. 氧气作为一种廉价易得的氧化试剂被研究者广泛使用, 目前研究最为广泛的氧气氧化褐煤制羧基化学品

图4 煤炭在钌离子作用下的氧化机理^[21]

Figure 4 Proposed mechanism of coal oxidation with ruthenium ion.

的方法就是碱-氧气氧化法。

1952年, Franke等^[75]将50 g煤加入350 mL质量浓度为67%的KOH溶液中, 在氧气条件下氧化煤炭, 结果表明, 不同的煤炭可得到不同收率的芳香羧酸。1966年, 胡宗定等^[76]在高压釜中探究了大同气煤在碱水溶液中, 氧气条件下的氧化, 结果表明, 在煤(有机质):碱(KOH):水=1:3.5:11.5、氧气压力为60 atm、温度为230℃条件下, 氧化2 h, 可得到57.0%的芳香酸。1984年, Okuwaki等^[77]在25 mol/kg的NaOH水溶液中氧化不同煤化程度的煤炭, 探究煤阶对草酸生成的影响。结果表明, 煤阶越低草酸的生成量越大, 当煤炭完全转化之后可得质量收率为120%的草酸。1987年, 神谷佳男等^[78]为获得高产量的苯羧酸, 将澳大利亚褐煤在碱水溶液中进行氧气氧化, 并考察其在300℃~500℃条件下热处理后的氧化效果。结果表明, 在450℃~500℃, 碱-氧气氧化经热处理的褐煤可得到36%的苯羧酸(其中苯四甲酸12.5%、苯三甲酸7.7%、苯五甲酸7.2%)。1990年, 徐跃等^[79]对可保褐煤碱-氧气氧化制取水溶性羧酸进行研究, 考察了碱用量、反应温度及氧气初压对水溶酸产率的影响。在最佳反应条件(碱:煤=2.1:1, 200℃, 反应时间为2 h, 氧气初压为2.5 MPa)下, 煤酸产率高达28.1%。其中煤酸中含有除苯六甲酸之外的其他所有苯羧酸和一部分甲基苯三甲酸, 总量达51.8%, 其中苯羧酸40.5%, 以苯三甲酸(14.0%)和苯四甲酸(17.1%)为主。1999年, 刘兴玉等^[80]将氧气换成了空气, 采用同样的方法对黄县褐煤进行氧化制备水溶酸, 结果表明在最佳条件下, 有机碳的有效转化率为

67.5%, 其中水溶酸中的碳占72.3%, 大部分水溶酸为苯羧酸。这一研究中氧化剂是空气, 进一步降低了氧化成本。

1994年, 秦梦庚等^[81]将碱-氧气氧化法应用于阳泉无烟煤的氧化制取苯羧酸, 在温度为260℃、碱:煤为3.18:1、氧气初压为5.5 MPa的条件下, 反应2 h, 可得44.5%的苯羧酸。徐革联等^[82]通过对鸡西褐煤的研究得到了类似的结论。1997年, Hayashi等^[83]对低阶煤进行低温下的氧化, 在0.5 N的Na₂CO₃水溶液中, 20℃~85℃的条件下, 常压空气氧化低阶煤可显著提高煤炭的可萃取能力, 并且氧气氧化能够将一部分煤炭转化为草酸、甲酸、乙酸、丙二酸等, 在此条件下CO₂的产率可忽略不计。张秋民等^[84]对霍林河褐煤进行氧化, 在240℃、碱煤比为3/1、氧气初压为5.5 MPa条件下, 反应0.5 h, 可得22.5%的苯羧酸^[85]。2012年, 本课题组^[86]同样对霍林河褐煤进行了碱-氧气氧化制取苯羧酸, 系统考察了碱煤比、反应温度、氧气初压、反应时间等对苯羧酸收率分布的影响, 认识了不同条件下苯羧酸收率分布的规律, 利用模型化合物提出了可能的转化机理。苯羧酸总收率与上述张秋民等^[84]的结果相近。利用考察出的最优化条件(碱煤比为3、温度为240℃、氧气初压为5 MPa), 我们对不同煤化程度的煤炭进行了氧化制取苯羧酸的研究, 结果表明, 随着煤化程度的增加, 最佳反应时间由小龙潭褐煤的30 min增加到太西无烟煤的540 min, 苯羧酸收率由小龙潭褐煤的18.5%增加到太西无烟煤的51.3%^[87]。李福祥等^[88]对神府大柳塔烟煤及其在300℃、400℃、550℃、700℃的干馏物, 在75 g KOH/30 g试样(ad.)水溶液、氧气初压为5.5或6.0 MPa、250℃条件下氧化2 h, 其氧化产物水溶酸的产率及其组成随干馏温度的升高而变化, 在干馏温度为400℃时水溶酸的产率达到最大(54.96%)。其中, 随着干馏温度的增高, 苯甲酸、苯二甲酸和苯三甲酸的收率减少, 而苯四甲酸、苯五甲酸和苯六甲酸收率增加。

由于碱-氧气氧化过程中, 碱的用量较大, 为此我们又开发了褐煤高温快速的氧化方法, 发现在高的氧化温度时需要较低的碱用量以及较短的反应时间就可以得到较高的苯羧酸收率。结果表明, 在300℃、碱煤比为0.8的条件下, 反应时间仅需1 min (苯羧酸收率为20.5%)就能达到与240℃、碱煤比为3、反应30 min (苯羧酸收率20.4%)相同的苯羧酸收率^[89,90]。我们还将

此方法应用于烟煤氧化制苯甲酸的研究, 得到了相同的实验效果^[91]. 通过以上论述可以发现, 在煤炭的碱-氧气氧化过程中, 研究者多是关注于制取苯甲酸. 最近我们研究发现, 褐煤氧化制取苯甲酸的过程中同时能够生成大量的小分子脂肪酸^[92,93], 结果表明在240℃、碱煤比为3、氧气初压为5 MPa、反应30 min的条件下, 氧化霍林河褐煤不仅能够生成20.4%的苯甲酸, 同时还能够得到35.4%的小分子脂肪酸, 其中包括15.3%的草酸、8.2%的甲酸、9.5%的乙酸、0.8%的丁二酸以及1.6%的丙二酸.

为了提高煤炭碱-氧气氧化过程中羧酸的收率, 研究者对碱-氧气氧化法进行了改进. 张秋民等^[94]在碱-氧气氧化过程中加入了乙酸、丙酸两种脂肪酸促进剂, 结果表明, 加入12%乙酸、丙酸可显著提高苯甲酸产率. 其中, 大同气煤在 K_2CO_3 溶液体系中加入12%乙酸进行氧化, 苯甲酸产率相对提高将近1倍. 彩屯贫煤在KOH溶液中加入12%乙酸进行氧化, 苯甲酸产率相对提高60%. 2012年, 张秋民等^[95]又开发了两段氧化法, 结果表明, 阳泉无烟煤在300℃经空气预氧化3 h, 然后进行碱-氧气氧化, 苯甲酸的收率相对提高4.5%; 在两段氧化的第二阶段加入12%的乙酸促进剂, 相比于原煤样苯甲酸产率相对提高34.2%. 由于褐煤结构的复杂性, 以前的碱-氧气氧化法把具有不同氧化活性结构的组分放在同一条件下进行氧化, 这就造成了部分碳的过度氧化或氧化不充分, 导致了羧酸化学品收率较低. 因此, 我们提出分步氧化的方法来提高羧酸收率, 首先通过碱水溶液将褐煤萃取分离为萃取相和萃余相, 然后采用不同的氧化条件分别对两相进行氧化. 结果表明, 相比于直接碱-氧气氧化, 霍林河褐煤经两步法氧化得到的羧酸收率由原来的26.7%提高到36.3%^[96].

煤炭的碱-氧气氧化反应作为一个多级连续反应, 存在多个反应阶段. 目前广泛认为, 碱-氧气氧化过程中, 煤炭首先分解为腐植酸, 随着反应的继续进行, 腐植酸被氧化形成水溶酸, 然后水溶酸被氧化为苯甲酸和小分子脂肪酸; CO_2 作为氧化反应的最终产物, 伴随整个反应过程^[86,93]. 1999年, Hayashi等^[97]提出了煤炭碱-氧气氧化的机理, 氧化过程中两个芳香碳之间连接的桥键被氧化形成羧基官能团, 而另一个芳香碳被氧化形成脂肪酸和 CO_2 . 本课题组提出了类似的氧化机理, 并且通过模型化合物氧化实验给予了验证^[86], 提

出的氧化机理如图5所示.

相比于其他氧化剂氧化法, 碱-氧气氧化法的氧化剂价格低廉. 但是碱-氧气氧化过程中同样存在一些问题: (1) 碱-氧气氧化法所需的反应温度一般在200℃以上, 温度较高; (2) 反应过程中需要消耗大量的无机碱, 反应结束又需要大量的无机酸去中和反应溶液以得到羧基化学品, 并且消耗的无机酸碱无法回收, 这无疑带来了潜在的环境问题; (3) 反应过程中产生了大量的 CO_2 , 其产率在50%以上^[93], 这无疑降低了煤炭中碳原子的利用率. 上述这些问题, 都在一定程度上限制了碱-氧气氧化法的利用.

2.6 催化氧气氧化法

由于褐煤碱-氧气氧化过程中反应温度较高、能耗较大, 并且反应过程中消耗了大量的无机酸碱, 带来了潜在的环境问题. 寻找合适的催化剂, 开发由催化氧气氧化煤炭制备羧基化学品的的方法将很有意义, 研究者对此进行了一些探索.

2016年, 杨会会等^[98]以 $G_2/Co(OAc)_2$ 为催化剂, O_2 为氧化剂, 在100℃的条件下氧化胜利褐煤12 h, 生成123种氧化产物, 其中包括40种一元羧酸化合物(占总氧化产物的36.1%)、14种二元羧酸化合物(占总氧化产物的15.5%)、4种三元羧酸化合物(占总氧化产物的5.0%)、21种苯羧酸化合物(占总氧化产物的28.9%)、23种烷烃化合物(占总氧化产物的5.1%)、15种其他化合物(占总氧化产物的7.8%)和6种杂原子化合物(占总氧化产物的1.9%). 我们也在褐煤催化氧气制备化学品方面进行了一系列的探索. 首先, 我们开发了 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/H_2SO_4$ 体系催化氧气氧化褐煤制备羧基化学品, 结果表明, 在 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 浓度、 H_2SO_4 浓度、温度、氧气初压、反应时间分别为1.25%、1.5%、170℃、3 MPa、60 min的条件下氧化小龙潭褐煤, 可得到56.9%的羧酸(包含甲酸33.5%、乙酸14.4%、丁二酸1.5%、草酸1.1%和苯甲酸6.4%), 并且经过4次重复实验该催化体系的催化能力没有明显变化^[99]. 相比于碱-氧气氧化法, 在相同羧酸收率的情况下(碱煤比为3、温度为240℃、氧气初压为5 MPa、反应30 min可得到56.7%的羧基化学品)^[93], 该方法既降低了反应温度, 又避免了大量无机酸碱的使用, 同时该催化体系具有良好的重复使用性能. 由于 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 的合成步骤较为复杂, 我们又开发了 $NaVO_3$ 这种单一化合

图5 煤炭的碱-氧气氧化机理

Figure 5 Proposed mechanism of coal alkali-oxygen oxidation.

物催化剂, 结果表明, 该催化体系能够达到与 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 相同的催化效果(NaVO_3 /煤为0.27、 H_2SO_4 1.2 wt%、 160°C 、氧气初压3 MPa、60 min条件下, 可得到54.3%的羧基化学品), 并且该催化剂具有良好的循环使用性能^[100].

尽管 NaVO_3 与 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 在褐煤氧化制取化学品方面都具有良好的催化性能, 但是V作为一种有毒金属, 对环境及人体都具有较大的伤害. 为此, 我们又开发了一种环境友好型的铁基催化剂($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3), 结果表明, 在 FeCl_3 浓度为0.1%、 H_2SO_4 浓度为1.5%、温度为 200°C 、氧气初压为3 MPa、反应时间为60 min的条件下, 氧化小龙潭褐煤, 可得到51.7%的羧基化学品; 并且该催化体系具有良好的循环使用性能^[101]. 我们对催化氧气氧化褐煤制备化学品的作用机理进行了探究, 结果表明, 氧化过程中褐煤首先被氧化为水溶性中间产物, 而后水溶性中间产物被氧化为羧基化学品, CO_2 作为氧化的终极产物伴随氧化的整个过程. 在这一过程中, 硫酸不仅能够促进褐煤的转化, 同时能够改变催化剂活性物种的催化活性; 氧化态的催化剂活性物种首先氧化褐煤以及水溶性中间产物生成相应的产物, 而自身被还原为还原态的催化剂活性物种; 而后 O_2 将还原态的催化剂活性物种氧化为氧化态, 以完成催化剂的氧化还原循环过程^[99-101], 如图6所示.

通过以上论述可以发现, 催化氧气氧化褐煤制备羧基化学品的方法可以有效降低反应温度, 避免大量无机酸碱的使用, 并且催化剂具有良好的循环使用性

图6 褐煤的催化氧气氧化机理

Figure 6 Proposed mechanism of lignite catalytic oxidation.

能. 但是, 采用该方法氧化褐煤制备化学品的过程中, 化学品的碳收率较低(仅为25%左右), 大部分碳转化成了 CO_2 (55%左右), 这无疑是降低了褐煤氧化过程中碳原子的利用率. 这就需要寻找新的方法以抑制该过程中 CO_2 的生成.

2.7 其他氧化法

臭氧氧化法也被作为一种褐煤氧化的手段加以利用, 在氧化过程中约90%的褐煤有机质被转化为小分子可溶性含氧化品^[102]. 早期, 研究者还提出了煤炭的电氧化方法^[103,104]. Lalvani等^[104]在1 N的 NaOH 溶液中电解褐煤浆能生成大量的腐植酸、 CO 、 H_2 以及少量的 O_2 和痕量的 CH_4 、 C_2H_2 .

光催化作为一种新型催化方法也被研究者用于褐煤的催化氧化过程中, 不同于褐煤的热氧化, 其光催化氧化主要生成气体产物, 主要为 CO_2 , 其次是 CO , 另有

少量的 CH_4 和痕量的 C_2H_4 等烯烃气体^[105]. 2008年, 张亚婷等^[106]对神府镜煤光氧化产物的组成和结构进行了研究, 结果表明, 控制光氧化时间, 可以获得不同腐植酸含量的光氧化产物, 在光氧化4 h时, 镜煤中腐植酸含量最高; 镜煤在光氧化过程中, 芳香结构较难打开, 主要是醚键等含氧官能团发生反应, 生成羧基和甲基等. 2011年, 解恒参等^[107]对神府烟煤和锡林浩特褐煤进行非均相光催化氧化, 通过对不同条件下煤炭降解效果的研究发现, 芳香度和芳环取代度较高的烟煤组分光氧化性较弱, 氧化产物中有较多酮类生成, 而芳环取代度小、含有较多亚甲基和脂肪族侧链的褐煤光氧化性较强, 生成物中烯烃的含量明显减少.

高锰酸钾作为一种强氧化剂在褐煤氧化方面也被应用. 1978年, Martin等^[108]采用高锰酸钾氧化从西班牙褐煤得到的甲基化腐植酸, 可以得到直链烷烃以及脂肪酸混合物、甲基直链烷基酮、脂肪二元酸、酚酸和苯甲酸. 1988年, 范维玉等^[109]用高锰酸钾碱性溶液对黄县褐煤进行了九步氧化, 按先后顺序将产物分成两个组分进行分析, 其有机酸碳收率达76.5%, 其中主要含有脂肪二元酸及一元酸、芳香二元酸及一元酸、多官能团酸等. 2015年, 查春梅等^[110]在灵武褐煤氧化产物腐植酸中加入高锰酸钾, 而后加3%的稀硝酸调pH为2.5即可制得黄腐酸, 将其与农药进行复配, 复配后杀虫效果提高了10%~20%, 农药的溶解性变好, 有机溶剂用量也减少. 2016年, Zhang等^[111,112]采用高锰酸钾氧化霍林河褐煤以及烟煤, 可分别得到0.71 mmol/g煤炭及2~3 mmol/g煤炭的苯甲酸; 根据模型化合物氧化实验结合苯甲酸的生成对煤炭结构有了新的认识.

3 褐煤氧化产物的分离

通过以上综述可以发现, 褐煤氧化过程中生成了大量的羧酸. 但是上述羧酸均为混合物, 为了更好地应用羧基化学品, 需要对氧化产物中的羧酸混合物进行分离.

1961年, Kamiya^[113]采用丁酮, 对煤炭碱-氧气氧化产物酸化之后进行萃取, 可将氧化生成的水溶性有机酸完全萃取出来. 1999年, Hayashi等^[97]采用同样萃取剂对煤炭碱-氧气氧化产物酸化之后进行萃取, 可将产物羧酸萃取完全; 并且发现随着氧化时间的延长, 萃取得到的羧酸收率逐渐提高. 本课题组^[99-101]进行的煤炭

氧化产物的分离操作中, 以丁酮为萃取剂也可将产物羧酸从反应溶液中完全分离出来. 尽管上述研究可将产物羧酸从反应体系中分离出来, 但是产物羧酸仍然是一类混合物, 其中主要包括小分子脂肪酸以及苯甲酸.

1980年, 谢光华等^[114]采用高效液相色谱法进行脂肪酸的分离, 结果表明, 该方法可有效用于 C_{10} 以下脂肪酸的分离. 本课题组^[92,100]也采用高效液相色谱法进行分离煤炭氧化产物中的脂肪酸, 结果表明, 该方法可有效分离甲酸、乙酸、草酸、丁二酸等, 并能够对上述脂肪酸进行精确的定量. 1989年, 张韻慧等^[115]采用毛细管气相色谱法分离对苯二甲酸及其同分异构体和对苯二甲酸酯及其同分异构体等组成的混合物, 结果表明, 采用以上方法可有效分离上述混合物. 2014年, 包秀秀^[116]研究了溶剂萃取法分离精对苯二甲酸氧化残渣中的混合芳香羧酸. 结果显示, 水-甲苯体系和水-对二甲苯体系均为合适的萃取溶剂体系, 经过固-液-液三相萃取后, 偏苯二甲酸和邻苯二甲酸在水相富集, 苯甲酸和对甲基苯甲酸在有机相富集, 对苯二甲酸与间苯二甲酸组成的混合羧酸在固相富集. 为了探究褐煤氧化产物中芳香羧酸的溶剂萃取性能, Zhou等^[117]以邻苯二甲酸为模型化合物, 选用正辛醇、50%的磷酸三丁酯/煤油、10%的三烷基氧化膦/煤油为萃取剂, 研究了三种萃取剂对邻苯二甲酸的萃取效果. 结果表明, 对于邻苯二甲酸的萃取能力: 10%三烷基氧化膦/煤油>50%磷酸三丁酯/煤油>正辛醇, 并且邻苯二甲酸在10%三烷基氧化膦与50%磷酸三丁酯中的回收率大于在正辛醇中的回收率, 三烷基氧化膦和磷酸三丁酯对邻苯二甲酸的化学计量比为1:1. 上述研究均可作为苯甲酸的分离提供参考. 含2~4个羧基数目的苯甲酸存在不同的同分异构体, 对于其同分异构体的分离也是一个棘手的问题. 2014年, 本课题组^[118]采用低共熔溶剂法实现了对苯甲酸同分异构体的选择性分离, 研究发现季铵盐可以与苯甲酸形成低共熔溶剂, 进而将季铵盐逐步加入到含苯甲酸同分异构体的丁酮溶液中, 季铵盐选择性地与不同苯甲酸同分异构体形成低共熔物, 所形成的低共熔物可以通过溶剂反萃取的方法实现季铵盐的再生和苯甲酸的回收. 结果表明, 该方法能够高效分离苯甲酸同分异构体. 2002年, 关珺^[119]采用微型反应釜实验, 以煤酸整体钾盐形式为原料, 在催化剂碳酸镉的存在和 CO_2 压力下进行异构化制对苯二

甲酸. 结果表明, 煤酸中的苯羧酸可以转化为对苯二甲酸, 异构化产物经分离可得到粗对苯二甲酸产品(纯度大于90%), 这一研究也为苯羧酸混合物的分离提供了一个方向.

通过以上论述可知, 对于煤炭氧化产物羧酸的分离研究者也进行了相关的研究, 但是, 从氧化产物中直接萃取分离得到的羧酸仍然是一种混合物, 而且对于羧酸混合物分离的研究多是通过模型化合物实验进行的, 对于真实煤氧化产物的分离研究者仍然鲜有报道; 并且目前所进行的研究多是在实验室操作阶段, 距离真正的工业应用分离还有一段很长的路要走.

4 褐煤氧化制羧基化学品过程中存在的问题

褐煤氧化对于低阶煤的高效利用存在不可替代的优势, 但是在褐煤的氧化过程中仍然存在一些问题, 需要解决. 通过上述分析可知, 褐煤氧化过程中主要包括两个阶段, 一是褐煤选择性氧化制取化学品, 另一个是氧化产物的分离.

褐煤选择性氧化制羧基化学品主要分为氧化剂氧化法及氧气氧化法, 两类方法各存在不足. 当采用氧化剂对褐煤进行氧化制羧基化学品时, 氧化剂大多具有较强的腐蚀性, 氧化剂的大量消耗带来了高投入以及安全操作问题. 并且氧化过程中, 褐煤不能够达到完全转化, 存在一定量的氧化残渣. 此类方法多用于研究褐煤的结构.

相比于氧化剂氧化法, 褐煤的氧气氧化法能够弥补氧化剂氧化法存在的不足; 但是该方法同样存在一些问题. 碱-氧气氧化法作为一种广泛应用的氧气氧化法, 氧化过程中需要消耗大量的无机酸碱, 且无机酸碱不可回收, 这无疑是带来了潜在的环境问题; 并且该类反应需要高温, 这又造成了巨大的能量消耗. 由于反应条件苛刻, CO_2 的产率较高, 这无疑是降低了褐煤中碳原子的利用率. 显然, 催化氧气氧化法可以克服了碱-氧气氧化过程中存在的问题, 并且催化体系具有良好的循环使用性能. 但是, 该方法仍没能解决 CO_2 产率较高这一难题. 因此, 认识 CO_2 形成的机理, 在氧化过程中抑制 CO_2 的产生, 提高羧基化学品的产率仍是需要解决的问题. 目前采用的催化剂多为均相催化剂, 直接溶解在水溶液中形成均一稳定的溶液, 反应结束不

利于催化剂的回收. 并且催化氧气氧化过程中, 反应机理的探索也仅停留在模型化合物氧化阶段, 有待进一步的深入探究. 不同于其他化合物的氧化, 煤炭作为一种混合物存在大量的灰分, 且灰分中存在不同的金属元素, 氧化过程中不同灰分组成对褐煤氧化的影响还鲜见报道.

尽管氧化方法不断得到改进, 但是对于褐煤氧化产物的分析仍存在诸多的欠缺. 在对氧化产物的分析中, 往往只是对氧化产物进行定性分析, 对于氧化产物的定量仅限于少数分子量较小的化合物. 对于分子量较大的氧化产物多受限于检测仪器以及检测方法, 对它们的分析不够明确. 如果能对分子量较大的氧化产物进行定性与定量分析, 将对研究煤炭的结构和应用具有重要的意义.

分离作为褐煤氧化制取羧基化学品过程中的另一个步骤, 同样存在一些问题. 通过前述对褐煤氧化方法的分析可以发现在氧化过程中产物的种类较多, 并且产物的浓度较低, 这无疑增大了分离过程的难度. 在目前对羧酸的分离研究中, 研究者多是专注于对模型化合物的分离, 还未真正应用于真实煤炭氧化产物的分离.

5 结论与展望

综上所述, 针对褐煤的特点, 研究者开展了大量的褐煤选择性氧化制羧基化学品的研究, 并取得了较好的效果, 展示出褐煤高效利用的广阔前景. 基于褐煤氧化过程中存在的问题, 相关研究仍需要深入进行.

在褐煤选择性氧化制备羧基化学品方面, 氧化剂氧化法及碱-氧气氧化法存在诸多的问题需要解决. 由于氧气价格低廉且催化剂可重复使用, 催化氧气氧化褐煤制羧基化学品将是未来的一个方向. 对于这种方法, 首先需要开发出更加高效、环境友好的均相催化剂, 探究低能耗、高催化性能的褐煤氧化制羧基化学品的的方法. 其次, 褐煤催化氧气氧化过程中 CO_2 产率较高, 通过认识催化过程中 CO_2 形成的机理, 寻找合适的方法, 抑制 CO_2 的生成, 也是一项亟待解决的问题, 因为只有这样才能提高褐煤转化过程中碳原子的利用率. 另外, 如果能利用氧化生成的 CO_2 在苯环结构上导入更多的羧基也能够提高碳原子的利用率. 最后, 在对氧化产物的分析中, 需要更多的关注可能生成的分子量较大的羧酸化合物, 如联苯羧酸、萘基羧酸等, 拓

宽褐煤选择性氧化所制备的羧基化学品的范围.

在褐煤氧化产物的分离方面, 首先, 氧化产物的浓度较低, 因此, 需要提高产物的浓度. 在这一方面, 可以考虑通过多次或者连续投料或者增加初始投料量的方法以提高产物浓度. 其次, 氧化产物种类较多, 这对于分离很不利; 产物异构化是一种化繁为简的方法, 可以提高特定产物的产量; 开发高效的分离方法, 如本课题组提出的低共熔溶剂法分离苯羧酸同分异构体混合物. 另外, 还可以从下游产品考虑, 将复杂的煤炭氧化

产物作为一种下游产品的原料直接利用, 这样也可以解决氧化产物分离所带来的难题.

褐煤选择性氧化制羧基化学品, 能够将价值较低的褐煤转化为附加值较高的化学品, 并且能够克服褐煤常规利用中的不利因素, 不失为一种褐煤高效利用的途径. 但是, 在氧化方法以及产物分离方面仍然存在诸多问题需要解决. 随着上述问题的解决, 褐煤选择性氧化制羧酸化学品将真正成为一种具有实际应用价值的褐煤高效利用途径.

参考文献

- Li J. *Chin Synth Fib Ind*, 2013, 36: 48–50 (in Chinese) [李瑾. 合成纤维工业, 2013, 36: 48–50]
- Ning ZP, Dai ZQ, Li TW, Lin ZY, Yong T, Zhou GC. *Chem Engineer*, 2009, 4: 52–55 (in Chinese) [宁忠培, 戴志谦, 李天文, 林朝阳, 永桃, 周国成. 化学工程师, 2009, 4: 52–55]
- Juettner B. *J Am Chem Soc*, 1937, 59: 208–213
- Sun SH, Cheng SX, Li SX, Wu QH. *Jiangxi Humic Acids*, 1983, 1: 1–13 (in Chinese) [孙淑和, 成绍鑫, 李善祥, 吴奇虎. 江西腐植酸, 1983, 1: 1–13]
- Cheng SX, Sun SH, Li SX, Wu QH. *J Fuel Chem Technol*, 1983, 11: 26–39 (in Chinese) [成绍鑫, 孙淑和, 李善祥, 吴奇虎. 燃料化学学报, 1983, 11: 26–39]
- Wu LP, Cheng SX, Li SL, Wu QH. *J Fuel Chem Technol*, 1990, 18: 199–206 (in Chinese) [武丽萍, 成绍鑫, 李树龄, 吴奇虎. 燃料化学学报, 1990, 18: 199–206]
- Chen P, Ma JS. *China Coal*, 1999, 25: 39–40 (in Chinese) [陈鹏, 马惊生. 中国煤炭, 1999, 25: 39–40]
- Ni XZ, Xu ZH, Zeng PJ. *Coal Convers*, 1996, 19: 80–86 (in Chinese) [倪献智, 许志华, 曾蒲君. 煤炭转化, 1996, 19: 80–86]
- Kamegawa K, Nishikubo K, Kodama M, Adachi Y, Yoshida H. *Carbon*, 2002, 40: 1447–1455
- Liu F, Xing S, Du Z. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 2011, 42: 1782–1790
- Ni XZ, Liu LC. *Coal Convers*, 1998, 21: 68–72 (in Chinese) [倪献智, 刘丽晨. 煤炭转化, 1998, 21: 68–72]
- Zhu ZP, Gao JS. *Coal Chemistry*. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1984 (in Chinese) [朱之培, 高晋生. 煤化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1984]
- Mayo FR. *Fuel*, 1975, 54: 273–275
- Mayo FR, Kirshen NA. *Fuel*, 1979, 58: 698–704
- Mayo FR, Pavelka LA, Hirschon AS, Zevely JS. *Fuel*, 1988, 67: 612–618
- Li W, Cho EH. *Energy Fuels*, 2005, 19: 499–507
- Gong GZ, Wei XY, Yao ZS, Yao T, Qie LM, Xy JJ, Zong ZM. *J Wuhan Univer Sci Technol*, 2010, 33: 66–70 (in Chinese) [宫贵贞, 魏贤勇, 姚子硕, 姚婷, 鄢丽曼, 许晶晶, 宗志敏. 武汉科技大学学报, 2010, 33: 66–70]
- Gong GZ. Selective oxidation of coals in aqueous NaOCl solution and fine separation of the products. *Dissertation for Doctor Degree*. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2011 (in Chinese) [宫贵贞. 煤在NaOCl水溶液中的选择性氧化和产物的精细分离. 博士学位论文. 徐州: 中国矿业大学, 2011]
- Liu FJ, Wei XY, Zhu Y, Lu Y, Zong ZM. *Chem Ind Times*, 2011, 25: 31–36 (in Chinese) [柳方景, 魏贤勇, 朱影, 路瑶, 宗志敏. 化工时刊, 2011, 25: 31–36]
- Liu FJ, Wei XY, Zhu Y, Gui J, Wang YG, Fan X, Zhao YP, Zong ZM, Zhao W. *Fuel*, 2013, 109: 316–324
- Yao ZS, Wei XY, Lv J, Liu FJ, Huang YG, Xu JJ, Chen FJ, Huang Y, Li Y, Lu Y, Zong ZM. *Energy Fuels*, 2010, 24: 1801–1808
- You CY, Fan X, Zheng AL, Wei XY, Zhao YP, Cao JP, Zhao W, Zhou CC, Zhu JL, Chen L, Wang SZ. *Fuel*, 2015, 155: 122–127
- Zheng AL, Fan X, Wang SZ, Liu FJ, Wei XY, Zhao YP, Zong ZM, Zhao W, Chen L, You CY, Zhu JL. *Anal Lett*, 2014, 47: 958–969

- 24 Liu FJ, Wei XY, Zhu Y, Wang YG, Li P, Fan X, Zhao YP, Zong ZM, Zhao W, Wei YB. *Fuel*, 2013, 111: 211–215
- 25 Liu FJ, Wei XY, Lu Y, Qing Y, Zhu Y, Li L, Lv J, Sun B, Yue XM, Zong ZM, Zhao W. *Energy Sources Part A*, 2013, 35: 1967–1974
- 26 Wang YG, Wei XY, Yan HL, Liu FJ, Li P, Zong ZM. *Fuel Processing Tech*, 2014, 125: 182–189
- 27 Gong GZ, Chu JM, Wei XY, Zong ZM. *J Henan Normal Univer (Nat Sci)*, 2013, 41: 90–95 (in Chinese) [宫贵贞, 储济明, 魏贤勇, 宗志敏. 河南师范大学学报(自然科学版), 2013, 41: 90–95]
- 28 Gong GZ, Chu JM, Wei XY, Zong ZM. *Adv Mater Res*, 2013, 724–725: 1103–1106
- 29 Yu J, Jiang Y, Tahmasebi A, Han Y, Li X, Lucas J, Wall T. *Chem Eng Technol*, 2014, 37: 1635–1644
- 30 Miura K, Mae K, Okutsu H, Mizutani N. *Energy Fuels*, 1996, 10: 1196–1201
- 31 Mae K, Maki T, Araki J, Miura K. *Energy Fuels*, 1997, 11: 825–831
- 32 Mae K, Maki T, Okutsu H, Miura K. *Fuel*, 2000, 79: 417–425
- 33 Sugano M, Ikemizu R, Mashimo K. *Fuel Processing Tech*, 2002, 77–78: 67–73
- 34 Mae K, Shindo H, Miura K. *Energy Fuels*, 2001, 15: 611–617
- 35 Allard B, Derenne S. *Org Geochem*, 2007, 38: 2036–2057
- 36 Feng B, Qi L, Zhang JH, Sun XM, Yang F. *Metal Anal*, 2009, 1: 21–24 (in Chinese) [冯波, 其鲁, 张敬华, 孙小嫚, 杨凡. 冶金分析, 2009, 1: 21–24]
- 37 Zhao ZJ, Li HQ, Xie ML, Wu YY, Wang ZC, Pan CX. *J Anhui Univer Technol (Nat Sci)*, 2013, 30: 409–413 (in Chinese) [赵智军, 李汉青, 谢马龙, 吴洋洋, 王知彩, 潘春秀. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2013, 30: 409–413]
- 38 Pan CX, Wei XY, Li HQ, Shui HF, Wang ZC, Zhu WW, Zhao ZJ, Zong ZM. *J. Fuel Chem Technol*, 2013, 41: 1415–1421 (in Chinese) [潘春秀, 魏贤勇, 李汉青, 水恒福, 王知彩, 祝婉婉, 赵智军, 宗志敏. 燃料化学学报, 2013, 41: 1415–1421]
- 39 Pan CX, Liu JR, Zhang QS. *Guangzhou Chem Ind*, 2014, 42: 51–53 (in Chinese) [潘春秀, 刘锦润, 张强盛. 广州化工, 2014, 42: 51–53]
- 40 Pan CX, Wei XY, Shui HF, Wang ZC, Gao J, Wei C, Cao XZ, Zong ZM. *Fuel*, 2013, 109: 49–53
- 41 Doskočil L, Grasset L, Válková D, Pekař M. *Fuel*, 2014, 134: 406–413
- 42 Liu J, Wei XY, Wang YG, Zhang DD, Wang TM, Lv JH, Gui J, Qu M, Zong ZM. *Fuel*, 2015, 142: 268–273
- 43 Wang YG, Wei XY, Liu J, Yan HL, Wei ZH, Li Y, Li P, Liu FJ, Zong ZM. *Fuel Processing Tech*, 2015, 136: 56–63
- 44 Zhang SH, Li BC, Zhang HF, Lin XF, Liu ZJ. *Anhui Agric Sci*, 2012, 40: 8677–8679 (in Chinese) [张水花, 李宝才, 张惠芬, 林雪飞, 刘建珍. 安徽农业科学, 2012, 40: 8677–8679]
- 45 Zheng HL. Study on microwave-assisted extraction of fulvic acid from lignite oxidated by hydrogen peroxide. *Dissertation for Master Degree*. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016 (in Chinese) [郑红磊. 微波辅助过氧化氢氧化褐煤提取黄腐酸的研究. 硕士学位论文. 徐州: 中国矿业大学, 2016]
- 46 Miura K. *Fuel Processing Tech*, 2000, 62: 119–135
- 47 Ma AL, Zhang SC, Zhang DJ. *Nat Gas Geosci*, 2004, 15: 144–149 (in Chinese) [马安来, 张水昌, 张大江. 天然气地球科学, 2004, 15: 144–149]
- 48 Wang ZJ, Liang WJ, Que GH, Qian JL. *Acta Petrol Sin (Petrol Proc Sec)*, 1997, 13: 1–9 (in Chinese) [王子军, 梁文杰, 阙国和, 钱家麟. 石油学报(石油加工), 1997, 13: 1–9]
- 49 Wang ZJ, Liang WJ, Que GH, Qian JL. *J Fuel Chem Technol*, 1999, 27: 102–109 (in Chinese) [王子军, 梁文杰, 阙国和, 钱家麟. 燃料化学学报, 1999, 27: 102–109]
- 50 Zhang HC, Yan YJ, Cheng ZQ, Sun WF, Guan MH. *Acta Petrol Sin (Petrol Proc Sec)*, 2007, 23: 32–38 (in Chinese) [张会成, 颜涌捷, 程仲芊, 孙万付, 关明华. 石油学报(石油加工), 2007, 23: 32–38]
- 51 Zhang ZG, Guo SH, Yan GX, Zhao SQ, Song LQ, Chen LB. *J Fuel Chem Technol*, 2007, 35: 553–557 (in Chinese) [张占纲, 郭绍辉, 闫光绪, 赵锁奇, 宋兰琪, 陈立波. 燃料化学学报, 2007, 35: 553–557]
- 52 Zhu J, Guo SH, Li SY. *J Fuel Chem Technol*, 2002, 30: 433–437 (in Chinese) [朱军, 郭绍辉, 李术元. 燃料化学学报, 2002, 30: 433–437]
- 53 Ma AL, Zhang SC, Zhang DJ, Lu GJ. *Petrol Explor Dev*, 2004, 31: 54–58 (in Chinese) [马安来, 张水昌, 张大江, 卢桂军. 石油勘探与开发, 2004, 31: 54–58]
- 54 Ali MF, Siddiqui MN, Al-Hajji AA. *Pet Sci Tech*, 2004, 22: 631–645
- 55 Lv JH, Wei XY, Wang YH, Wang TM, Liu J, Zhang DD, Zong ZM. *RSC Adv*, 2016, 6: 61758–61770
- 56 Shi Q, Wang JW, Zhou XB, Xu CM, Suo Qi Zhao, Chung KH. *Struct Bond*, 2016, 168: 71–92

- 57 Guo SH, Li SY, Qin KZ. *J Univer Petrol China (Nat Sci)*, 2000, 24: 54–57 (in Chinese) [郭绍辉, 李术元, 秦匡宗. 石油大学学报(自然科学版), 2000, 24: 54–57]
- 58 Murata S, Tani Y, Hiro M, Kidena K, Artok L, Nomura M, Miyake M. *Fuel*, 2001, 80: 2099–2109
- 59 Kidena K, Matsumoto K, Murata S, Nomura M. *Energy Fuels*, 2004, 18: 1709–1715
- 60 Huang YG, Zong ZM, Yao ZS, Zheng YX, Mou J, Liu GF, Cao JP, Ding MJ, Cai KY, Wang F, Zhao W, Xia ZL, Wu L, Wei XY. *Energy Fuels*, 2008, 22: 1799–1806
- 61 Yao ZS, Wei XY, Huang YG, Zong ZM, Huang Y, Xu JJ, Li Y, Lu Y, Lv J, Lu HY. *J Wuhan Univer Sci Technol*, 2009, 32: 631–637 (in Chinese) [姚子硕, 魏贤勇, 黄耀国, 宗志敏, 黄勇, 许晶晶, 李艳, 路瑶, 吕洁, 芦海云. 武汉科技大学学报, 2009, 32: 631–637]
- 62 Wang SK, Wei XY, Liao YY, Wang YG, Li ZK, Xu DD, Zong ZM. *Fuel Processing Tech*, 2016, 150: 23–29
- 63 Qing Y, Wei XY, Lv JH, Zong ZM. *J Wuhan Univer Sci Technol*, 2011, 34: 299–303 (in Chinese) [卿宇, 魏贤勇, 吕璟慧, 宗志敏. 武汉科技大学学报, 2011, 34: 299–303]
- 64 Ma L, Lu DR, Li S, Liang HD, Zhu SQ. *J China Coal Sci*, 2013, 38: 223–230 (in Chinese) [马伦, 陆大荣, 李珊, 梁汉东, 朱书全. 煤炭学报, 2013, 38: 223–230]
- 65 Wang YG, Wei XY, Yan HL, Shi DL, Liu FJ, Li P, Fan X, Zhao YP, Zong ZM. *Energy Fuels*, 2013, 27: 4632–4638
- 66 Lv JH, Wei XY, Qing Y, Wang YH, Wen Z, Zhu Y, Wang YG, Zong ZM. *Fuel*, 2014, 128: 231–239
- 67 Liu FJ, Wei XY, Gui J, Li P, Wang YG, Li WT, Zong ZM, Fan X, Zhao YP. *Fuel Processing Tech*, 2014, 126: 199–206
- 68 Lv JH, Wei XY, Wang YH, Wang TM, Liu J, Zhang DD, Zong ZM. *RSC Adv*, 2016, 6: 11952–11958
- 69 Wang YG, Wei XY, Xie RL, Liu FJ, Li P, Zong ZM. *Energy Fuels*, 2015, 29: 595–601
- 70 Remusat L, Derenne S, Robert F. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 4377–4386
- 71 Ikeya K, Ishida Y, Ohtani H, Yamamoto S, Watanabe A. *Eur J Soil Sci*, 2007, 58: 1050–1061
- 72 Boucher RJ, Standen G, Eglinton G. *Fuel*, 1991, 70: 695–702
- 73 Mallya N, Zingaro RA. *Fuel*, 1984, 63: 423–425
- 74 Nowicka E, Sankar M, Jenkins RL, Knight DW, Willock DJ, Hutchings GJ, Francisco M, Taylor SH. *Chem Eur J*, 2015, 21: 4285–4293
- 75 Franke NW, Kiebler MW, Ruof CH, Savich TR, Howard HC. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 2784–2792
- 76 Hu ZD, Chen YZ, Wang SZ, Zheng XY, He GC, Chen ZQ, Li SF, Kong LY. *Transact Tianjin Univer*, 1966, 2: 51–58 (in Chinese) [胡宗定, 陈裕中, 王束周, 郑秀云, 何国超, 陈尊庆, 李淑芬, 孔令媛. 天津大学学报, 1966, 2: 51–58]
- 77 Okuwaki A, Sutoh N, Furuya H, Amano A, Okabe T. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1984, 23: 648–651
- 78 Shinya K, Ruan XQ. *Coal Process Compr Utiliz*, 1988, 4: 46–50 (in Chinese) [神谷佳男, 阮湘泉. 煤炭综合利用, 1988, 4: 46–50]
- 79 Xu Y, Wang CX. *Analy Utiliz Coal*, 1990, 4: 9–12 (in Chinese) [徐跃, 王承宪. 煤炭分析及利用, 1990, 4: 9–12]
- 80 Liu XY, Nan GZ, Cao ZY. *J Univer Petrol China (Nat Sci)*, 1999, 23: 83–85 (in Chinese) [刘兴玉, 南国枝, 曹重远. 石油大学学报(自然科学版), 1999, 23: 83–85]
- 81 Qin MG, Li FX, Lv ZP, Xue JW, Zhang R. *J Fuel Chem Technol*, 1994, 22: 296–301 (in Chinese) [秦梦庚, 李福祥, 吕志平, 薛建伟, 章茄. 燃料化学学报, 1994, 22: 296–301]
- 82 Xu GL, Zhang JY, Shao JJ, Xiong CA. *Coal Process Compr Utiliz*, 2000, 3: 29–33 (in Chinese) [徐革联, 张劲勇, 邵景景, 熊楚安. 煤炭加工与综合利用, 2000, 3: 29–33]
- 83 Hayashi J, Matsuo Y, Kusakabe K, Morooka S. *Energy Fuels*, 1997, 11: 227–235
- 84 Zhang QM, Pan QK, He DM, Zhao SC, Guan J. *Coal Convers*, 2007, 30: 5–8 (in Chinese) [张秋民, 潘琦琨, 何德民, 赵树昌, 关珏. 煤炭转化, 2007, 30: 5–8]
- 85 Pan QK. Formation of aromatic polycarboxylic acids from Huolinhe lignite by oxygen oxidation in alkaline medium and synthesis of terephthalic acid by isomerization of coal acid in slurry reactor. *Dissertation for Master Degree*. Dalian: Dalian University of Technology, 2007 (in Chinese) [潘琦琨. 霍林河褐煤碱氧化及煤酸浆态床异构化制对苯二甲酸研究. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2007]
- 86 Wang W, Hou Y, Wu W, Niu M, Liu W. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 14994–15003
- 87 Yang F, Hou Y, Wu W, Wang Q, Niu M, Ren S. *Fuel Processing Tech*, 2017, 160: 207–215
- 88 Li FX, Zhao SC, Deng YZ. *J. Fuel Chem Technol*, 1997, 25: 373–377 (in Chinese) [李福祥, 赵树昌, 邓贻钊. 燃料化学学报, 1997, 25: 373–377]
- 89 Wang W, Hou Y, Wu W, Niu M, Wu T. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 680–685

- 90 Yang F, Hou Y, Wu W, Niu M, Ren S, Wang Q. *Fuel*, 2017, 189: 408–418
- 91 Wang W, Hou Y, Niu M, Wu T, Wu W. *Fuel Processing Tech*, 2013, 110: 184–189
- 92 Wang W, Hou Y, Wu W, Niu M. *Fuel Processing Tech*, 2013, 112: 7–11
- 93 Yang F, Hou Y, Wu W, Liu Z. *Fuel*, 2017, 203: 214–221
- 94 Zhang S, Wu WT, Wang MC, Man HC. *Surf Coatings Tech*, 2001, 138: 95–100 (in Chinese) [张秋民, 关珺, 赵树昌, 郭树才. 洁净煤技术, 2001, 7: 95–100]
- 95 Guan J, He DM, Li PY, Zhao SC, Zhang QM. *J Dalian Univ Technol*, 2012, 52: 333–337 (in Chinese) [关珺, 何德民, 李佩勇, 赵树昌, 张秋民. 大连理工大学学报, 2012, 52: 333–337]
- 96 Li W, Hou Y, Yang F, Wu W. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 1971–1978
- 97 Hayashi J, Aizawa S, Kumagai H, Chiba T, Yoshida T, Morooka S. *Energy Fuels*, 1999, 13: 69–76
- 98 Yang HH. Green oxidation on aromatic side chains and coal-related model compounds. *Dissertation for Master Degree*. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016 (in Chinese) [杨会会. 芳烃侧链及煤相关模型化合物的绿色氧化. 硕士学位论文. 徐州: 中国矿业大学, 2016]
- 99 Yang F, Hou Y, Niu M, Lu T, Wu W, Liu Z. *Energy Fuels*, 2017, 31: 3830–3837
- 100 Yang F, Hou Y, Niu M, Wu W, Sun D, Wang Q, Liu Z. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 12254–12262
- 101 Yang F, Hou Y, Niu M, Wu W, Liu Z. *Fuel*, 2017, 202: 129–134
- 102 Semenova SA, Patrakov YF, Batina MV. *Russ J Appl Chem*, 2009, 82: 80–85
- 103 Abreu YD, Patil P, Marquez AI, Botte GG. *Fuel*, 2007, 86: 573–584
- 104 Lalvani S, Pata M, Coughlin RW. *Fuel*, 1986, 65: 122–128
- 105 Yang ZY, Zhou AN, Yang FS. *J China Univer Mining Technol*, 2007, 36: 759–763 (in Chinese) [杨志远, 周安宁, 杨伏生. 中国矿业大学学报, 2007, 36: 759–763]
- 106 Zhang YT, Zhou AN. *J Xi'an Univer Sci Technol*, 2008, 28: 344–348 (in Chinese) [张亚婷, 周安宁. 西安科技大学学报, 2008, 28: 344–348]
- 107 Xie HC, Zong ZM, Liu T, Wei J, Zhao JJ, Zhao PZ, Wei XY. *J China Coal Sci*, 2011, 36: 849–854 (in Chinese) [解恒参, 宗志敏, 刘彤, 魏晴, 赵建军, 赵培芝, 魏贤勇. 煤炭学报, 2011, 36: 849–854]
- 108 Martin F, Saizjimenez C. *Fuel*, 1978, 57: 353–356
- 109 Fan WY, Cao EM, Yang QS. *J Univer Petrol China (Nat Sci)*, 1988, 12: 117–126 (in Chinese) [范维玉, 曹恩瞄, 杨秋水. 石油大学学报(自然科学版), 1988, 12: 117–126]
- 110 Zha CM, Hu QL, Zhang JJ. *Petrochem Ind Appl*, 2015, 34: 84–87 (in Chinese) [查春梅, 胡奇林, 张瑾瑾. 石油化工应用, 2015, 34: 84–87]
- 111 Zhang HX. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 2798–2805
- 112 Zhang HX, Liu ZY, Liu QY. *Energy Fuels*, 2016, 30: 2005–2011
- 113 Kamiya Y. *Fuel*, 1961, 40: 149–153
- 114 Xie GH, Zhang YL, Wang YL. *Chin J Anal Chem*, 1980, 8: 397–400 (in Chinese) [谢光华, 张友良, 王玉兰. 分析化学, 1980, 8: 397–400]
- 115 Zhang SH, Zhao QW, Hong HL, Zhou WY, Ding P, Fan GL. *Paper Collection of the Sixth Tianjin Chromatographic Academic Exchange*, 1989. 32–39 (in Chinese) [张韻慧, 赵秋雯, 张鸿礼, 周维义, 丁平, 范国梁. 天津市第六届色谱学术交流会论文集, 1989. 32–39]
- 116 Bao XX. Studies on the separation and purification of aromatic carboxylic acids mixture. *Dissertation for Master Degree*. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 (in Chinese) [包秀秀. 混合芳香羧酸的分离与精制方法研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2014]
- 117 Zhou Z, Qin W. *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 86: 492–496
- 118 Hou Y, Li J, Ren S, Niu M, Wu W. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 13646–13650
- 119 Guan J. The studies of bituminous coal oxidation and synthesis of terephthalic acid by isomerization of coal acids. *Dissertation for Master Degree*. Dalian: Dalian University of Technology, 2002 (in Chinese) [关珺. 烟煤氧化及产物煤酸异构化制对苯二甲酸研究. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2002]

Selective oxidation of lignite to carboxyl chemicals

Fan Yang¹, Yucui Hou², Shuhang Ren¹, Weize Wu^{1*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China

*Corresponding author (email: wzww@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Selective oxidation of lignite to carboxyl chemicals is an important way for the utilization of lignite in a clean and efficient manner. At present, the methods of lignite oxidation to carboxyl chemicals include nitric acid oxidation, sodium hypochlorite oxidation, hydrogen peroxide oxidation, ruthenium-ion-catalyzed oxidation, alkali-oxygen oxidation, catalytic oxygen oxidation and other oxidation. Different methods of lignite oxidation may result in different carboxyl chemicals in compositions and yields. However, the oxidation product is a mixture including several carboxyl chemicals and needs to be separated and purified for further utilization. Therefore, researchers have also studied the separation of carboxylic acids using different ways. In this review, first, different methods of lignite oxidation and their mechanism of lignite oxidation are introduced, and the properties and the problems of the oxidation methods are analyzed. Second, the extraction of carboxylic acids in reaction solutions and the separation of carboxylic acid mixtures and the existing problems are also reviewed and discussed. Although many efforts have been paid to the selective oxidation of lignite to carboxyl chemicals, many problems still exist in the ways to industrial applications. Therefore, finally, the challenges and possible future developments in selective oxidation of lignite to carboxyl chemicals are analyzed and outlined.

Keywords: lignite, selective oxidation, carboxyl chemicals, separation

doi: [10.1360/N032017-00219](https://doi.org/10.1360/N032017-00219)