

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 12 月 7 日 (07.12.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/206468 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 51/21 (2006.01) C07C 59/08 (2006.01)
C07C 55/02 (2006.01) C07C 63/06 (2006.01)
C07C 57/03 (2006.01) C07C 63/307 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01) C07C 65/21 (2006.01)
C07C 59/01 (2006.01) B01J 31/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/108846

(22) 国际申请日: 2016 年 12 月 7 日 (07.12.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

2016103835223 2016 年 6 月 1 日 (01.06.2016) CN

(71) 申请人: 中国矿业大学 (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。

(72) 发明人: 梁静 (LIANG, Jing); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116

(CN)。 杨会会 (YANG, Huihui); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。 魏贤勇 (WEI, Xianyong); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。 宗志敏 (ZONG, Zhimin); 中国江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学科研院, Jiangsu 221116 (CN)。

(74) 代理人: 南京瑞弘专利商标事务所 (普通合伙) (NANJING RUI HONG PATENT AND TRADEMARK OFFICE LLP); 中国江苏省南京市玄武区太平门街 1 号 304 室, Jiangsu 210000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

(54) Title: METHOD USING OXYGEN GAS UNDER STANDARD PRESSURE AS OXIDANT FOR CATALYTIC OXIDATION OF LIGNITE

(54) 发明名称: 一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法

(57) Abstract: The present invention relates to a technique for mild oxidation of lignite. Provided is a method using oxygen gas under standard pressure as an oxidant for catalytic oxidation of a lignite. The method uses oxygen gas as the oxidant for mild oxidation of the lignite in the presence of nitrogen gas, a free-radical catalyst, and a metal salt or a metal oxide catalytic promoter. The technique comprises: crushing the lignite to below 200 mesh size, then vacuum drying the crushed coal sample for 10 hours at 80 ° C; weighing out and adding 0.5 g of the treated coal sample, 10 ml of acetic acid, 0.5 mmol of the catalyst, and 0.15-0.25 mmol of the catalytic promoter, in that order, to a round bottom flask; connecting a three-way adapter to a condenser tube, performing vacuum evacuation and replacement of oxygen gas three times to fill the round bottom flask with oxygen gas while maintaining oxygen pressure at 0.1 MPa, then reacting the mixture for 4-12 hours at 80-120 ° C; filtering the mixture after the reaction; reducing the pressure of a filtrate and removing acetic acid, adding a small quantity of ethylacetate to dissolve, then performing esterification with excess CH₂N₂/ether solution for 10 hours; filtering with a 0.45 μm filter paper, and analyzing an esterified product using a gas chromatography-mass spectrometry analyzer. The method uses oxygen gas as the oxidant, has a low cost, is non-toxic and environment-friendly, and offers a mild reaction condition.

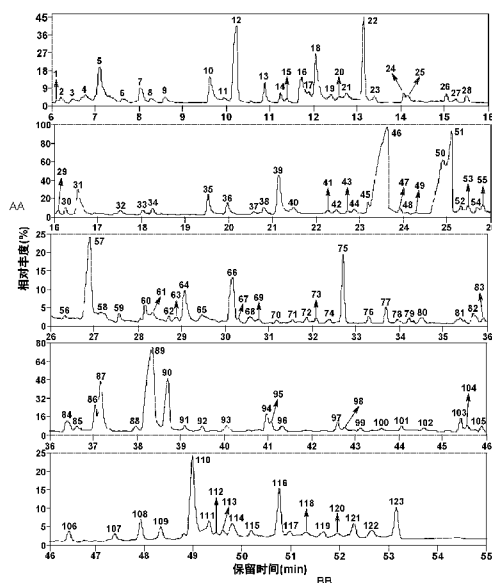


图 1

AA Relative abundance (%)
BB Retention time (min)

RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法, 属于温和氧化褐煤的方法。该方法在氮氧自由基型催化剂及金属盐或金属氧化物助催化剂的作用下, 以氧气为氧化剂温和氧化褐煤; 工艺: 将褐煤粉碎至200目以下, 粉碎后的煤样于80℃下真空干燥10h, 称取处理后的煤样0.5g, 10ml乙酸, 催化剂0.5mmol, 助催化剂0.15~0.25mmol依次加入圆底烧瓶中, 在冷凝管上口接三通, 真空置换氧气三次, 使圆底烧瓶内充满氧气, 维持氧气压为0.1MPa, 在80℃~120℃下反应4~12h; 反应结束后过滤; 滤液减压除去乙酸, 加入少量乙酸乙酯溶解, 然后用过量的CH₂N₂/乙醚溶液室温下酯化10h后, 用0.45um的滤纸过滤, 通过气相色谱-质谱联用仪分析酯化后的产物。该方法以氧气为氧化剂, 价格低廉且无毒环保, 条件温和。

一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法

技术领域

本发明涉及一种温和氧化褐煤的方法，特别是一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法。

背景技术

我国褐煤资源丰富，约为煤炭总储量的 13%。但煤化程度低，存在水分高、灰分高、热值低等缺点，直接燃烧获得的热效率低，且会带来严重的环境污染，被视为劣质燃料，因此需要一些新技术来有限度和高附加值地利用褐煤。通过氧化反应一方面可以以煤炭为原料获得高附加值产品，另一方面可以通过对产物结构的鉴定反推煤中可能存在的结构。煤的氧化按氧化剂可分为双氧水氧化法、氧化性酸氧化法、氧气（空气）碱氧化法、四氧化钨氧化法、次氯酸钠氧化法等。

其中煤的空气/氧气氧化法是诸多氧化法中研究最多的，主要是因为空气或氧气廉价易得，而且产物中有机酸收率较高。

Kamiya 等以日本烟煤为原料，研究 O_2/Na_2CO_3 体系和 O_2/K_2CO_3 体系中的氧化反应。反应温度设定在 250-280°C，氧化时间 120 分钟，氧气初压 3MPa，反应结束后，过滤掉煤渣，用硫酸酸化，过滤掉再生腐殖酸，再用 2-丁酮萃取滤液。实验结果表明氧化温度、碱用量及搅拌速度对产物收率有明显的影响，煤酸收率最高的反应条件是：反应温度 270°C，煤： Na_2CO_3 =1:3，氧气初压 1.5Mpa，搅拌速度 85r/min，反应时间 2h，煤酸收率达 65%。

神谷佳男等为提高苯羧酸的收率，先采用热处理再进行碱-氧气氧化。热处理的温度在 300~500°C。实验结果显示，热处理后的澳大利亚褐煤的苯羧酸收率有一定的提高，最高收率可增至 30%。

潘琪琨等进行了一系列碱氧化褐煤制苯羧酸及苯羧酸重整制对苯二甲酸的实验。以霍林河褐煤为原料，他们考察了几种反应条件对煤酸收率的影响，得到最佳反应条件：反应温度 240°C，氧气初压 5.5Mpa，碱煤比 3:1，反应时间 0.5h，得到的煤酸收率为 35.2%，其中苯多羧酸收率达到 22.52%。

由上述可见，不同研究者在进行碱- O_2 氧化时所选的反应条件在一个较窄的范围内变化，采用的碱有： Na_2CO_3 、NaOH 和 KOH，氧化剂为廉价的空气或者 O_2 ，温度范围为 220°C ~300 °C，压力往往在 3~10 Mpa，所得的产物主要以苯多酸为主，除此之外溶液中尚存在多种小分子脂肪酸，包括甲酸、草酸、乙酸、丙二酸、丙酮酸等。碱-氧气氧化方法需要高温、高压的条件，且需碱量较大，这些缺点一直制约着这种方法的实际利用。

发明内容

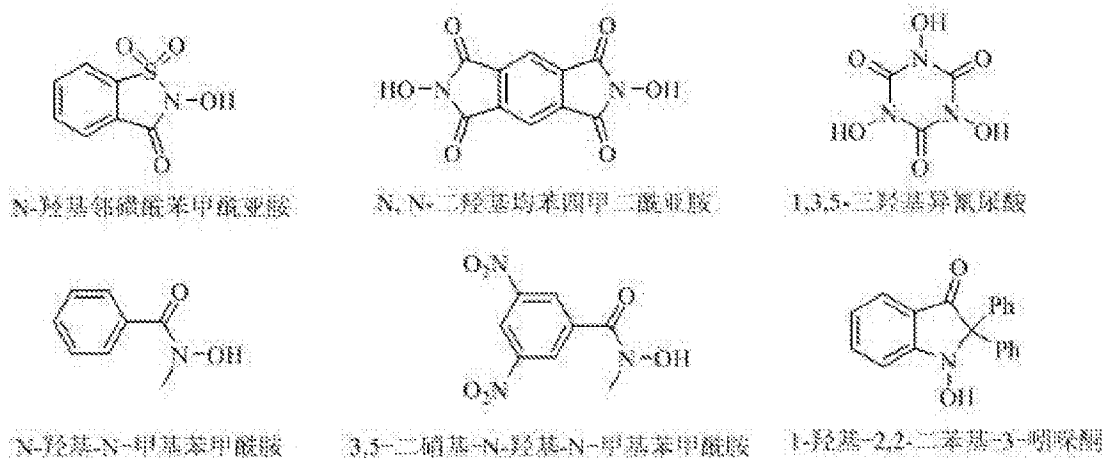
本发明的目的是要提供一种价格低廉、环境友好、温和高效的常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法。

本发明的目的是这样实现的：该方法在氮氧自由基型催化剂及金属盐或金属氧化物助催化剂的作用下，以氧气为氧化剂温和氧化褐煤；

具体工艺过程如下：将褐煤粉碎至 200 目以下，粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h，称取处理后的煤样 0.5 g，10 ml 乙酸，催化剂 0.5 mmol，助催化剂 0.15~0.25 mmol 依次加入圆底烧瓶中，在冷凝管上口接三通，真空置换氧气三次，使圆底烧瓶内充满氧气，维持氧气压为 0.1MPa，在 80°C~120°C 下反应 4~12 h，观察反应情况；氧气为氧化剂，在 0.1MPa 常压下催化氧化褐煤；反应结束后过滤；滤液减压除去乙酸，加入少量乙酸乙酯溶解，然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后，用 0.45 μm 的滤纸过滤，通过气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS) 分析酯化后的产物。

气相色谱条件：载气为氦气，流量 1.0 mL/min，分流比为 20:1；进样口温度 280°C；升温程序为：初始温度 70°C，以 20 °C/min 升至 280°C，保持 1min，运行时间 14.5 min；质谱条件：离子源的温度 280°C，传输线的温度 280°C，相对分子质量检测范围 50~650 amu。

所述的催化剂为氮氧自由基型催化剂，氮氧自由基型催化剂为 N-羟基邻磺酰苯甲酰亚胺、N,N-二羟基均苯四甲二酰亚胺、1,3,5-三羟基异氰尿酸、N-羟基-N-甲基苯甲酰胺、3,5-二硝基-N-羟基-N-甲基苯甲酰胺、1-羟基-2,2-二苯基-3-吡啶酮中的一种；所述的催化剂的结构如下：



所述的助催化剂为金属盐或金属氧化物，所述的金属盐或金属氧化物为乙酸钴、乙酸锰、乙酸铜、乙酸铁、二氧化锰中的一种。

褐煤为 0.5g 时，催化剂的用量为 0.5 mmol，助催化剂基于催化剂的摩尔比为 30%~50%，煤酸总收率为 66.21%~85.47%，其中苯甲酸收率达 22.58%~28.85%。

有益效果，由于采用了上述方案，使用价格低廉、环境友好的氧气为氧化剂，氮氧自由基型化合物为催化剂，金属盐或金属氧化物为助催化剂，褐煤氧化产物通过 GC/MS 共鉴定出 123 种化合物，包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs)，14 种二元羧酸化合物 (DCAs)，4 种三元羧酸化合物 (ATCAs)，21 种苯羧酸化合物 (BCAs)，23 种烷烃化合物 (HCs)，15 种其他化合物 (OCs) 和 6 种杂原子化合物。

其中一元羧酸化合物 (MCAs) 在氧化产物中占的比例较大，其含量高达 28.34%~36.08%，含量最高的是 7-羧基辛酸，其他如 3-羟基丙酸、2-羟基乙酸、2-羟基丙酸、壬烷酸、2-乙基-3-羧基丁酸、(Z)-十八碳-11-烯酸的含量也较高。

氧化产物中二元酸主要是以短链为主，最长的链烃是十一烷二酸，通过 GC/MS 检测到无取代基的胶酸、辛二酸、肥酸等化合物和带有取代基的二元酸化合物，如甲基戊二酸、羟基-琥珀酸、甲基己二酸等化合物。二元酸化合物总含量为 10.26%~18.34%，相对含量最高的是 2,4-二甲基己二酸，其次是缩苹果酸、琥珀酸、2-羟基琥珀酸。

氧化产物中三元酸的总含量为 3.15%~7.82%，包括 1,2,3-丙三酸，1,3,5-戊三酸，2-羟基-1,3,5-戊三酸，1,3,6-己三酸这 4 种三元酸化合物，其中相对含量最高的是 1,3,6-己三酸。

氧化产物中共有 21 种苯羧酸化合物产生，总含量达 22.58%~28.85%，其中包括 3 种三元酸化合物、1 种二元酸化合物，17 种一元酸化合物，可见生成较多种类的一元苯羧酸化合物，含量最高的是苯-1,3,5-三羧酸，其次是苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、苯-1,2,4-三羧酸。

本发明与传统的碱- O_2 氧化法相比其实质性的特点是：尽管都使用氧气为氧化剂，但本方法反应条件温和，在常压（氧气压维持 0.1MPa）中温（80~120°C）条件下即可温和高效氧化褐煤，避免了高温高压设备的使用，降低了能耗；且氧化效率高，煤酸总收率达 66.21%~85.47%，其中苯羧酸收率达到 22.58%~28.85%，是一种温和高效的褐煤氧化方法。

采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布，共鉴定出 123 种化合物，其中包括 40 种一元羧酸化合物（MCAs），总含量为 28.34%~36.08%；14 种二元羧酸化合物（DCAs），总含量为 10.26%~18.34%；4 种三元羧酸化合物（ATCAs），总含量为 3.15%~7.82%；21 种苯羧酸化合物（BCAs），总含量 22.58%~28.85%；23 种烷烃化合物（HCs），总含量 7.62%~25.20%；15 种其他化合物（OCs），总含量 5.05%~13.98%；6 种杂原子化合物，总含量为 0.98%~2.53%；其中煤酸总收率共达 66.21%~85.47%，苯羧酸收率达到 22.58%~28.85%。

优点：

- 1、反应是一个催化氧化过程，催化剂和助催化剂的用量少，当褐煤用量为 0.5g 时，催化剂用量为 0.5mmol，助催化剂用量为 0.15~0.25mmol；
- 2、反应条件温和，反应在常压（0.1MPa）和中温（80~120°C）下进行，对设备要求低，避免了以往使用氧气进行氧化时必须在高温高压下进行的弊端，降低了能耗；
- 3、反应具有高效性，煤酸总收率达 66.21%~85.47%，其中苯羧酸收率达到 22.58%~28.85%，与传统的碱- O_2 氧化法相比，煤酸与苯羧酸收率都更高，从氧化产物看此催化氧化体系不仅对芳烃侧链具有较好的氧化效果，对于链烃物质也具有较好的氧化效果。

附图说明：

图 1 是本发明的褐煤氧化产物总离子流色谱图。

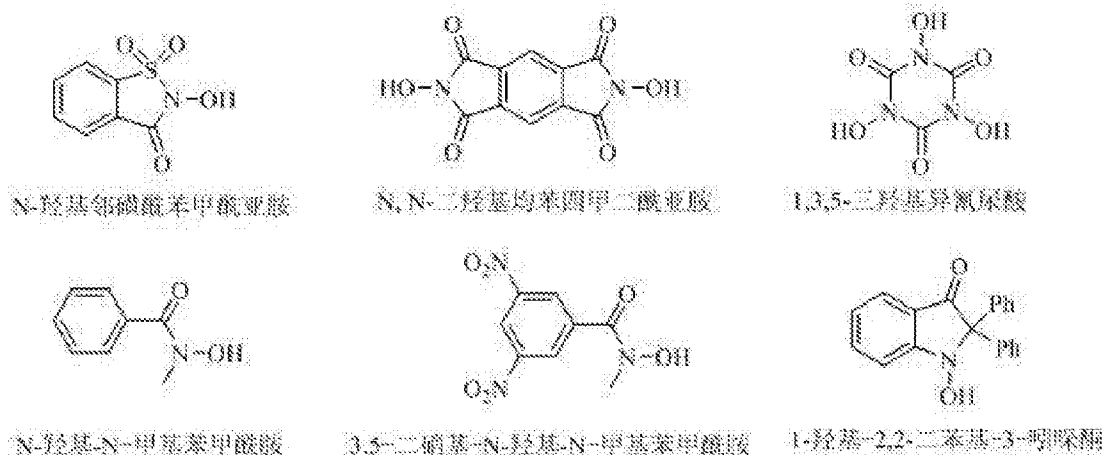
具体实施方式

该方法在氮氧自由基型催化剂及金属盐或金属氧化物助催化剂的作用下，以氧气为氧化剂温和氧化褐煤；

具体工艺过程如下：将褐煤粉碎至 200 目以下，粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h，称取处理后的煤样 0.5 g，10 ml 乙酸，催化剂 0.5 mmol，助催化剂 0.15~0.25 mmol 依次加入圆底烧瓶中，在冷凝管上口接三通，真空置换氧气三次，使圆底烧瓶内充满氧气，维持氧气压为 0.1MPa，在 80°C~120°C 下反应 4~12 h，观察反应情况；氧气为氧化剂，在 0.1MPa 常压下催化氧化褐煤。氧气为氧化剂，在 0.1MPa 常压下催化氧化褐煤；反应结束后过滤；滤液减压除去乙酸，加入少量乙酸乙酯溶解，然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后，用 0.45 μm 的滤纸过滤，通过气相色谱-质谱联用仪 GC/MS 分析酯化后的产物。

气相色谱条件：载气为氦气，流量 1.0 mL/min，分流比为 20:1；进样口温度 280°C；升温程序为：初始温度 70°C，以 20 °C/min 升至 280°C，保持 1min，运行时间 14.5 min；质谱条件：离子源的温度 280°C，传输线的温度 280°C，相对分子质量检测范围 50~650 amu。

所述的催化剂为氮氧自由基型催化剂，氮氧自由基型催化剂为 N-羟基邻磺酰苯甲酰亚胺、N, N-二羟基均苯四甲二酰亚胺、1, 3, 5-三羟基异氰尿酸、N-羟基-N-甲基苯甲酰胺、3,5-二硝基-N-羟基-N-甲基苯甲酰胺、1-羟基-2, 2-二苯基-3-吡啶酮中的一种；



所述的助催化剂为金属盐或金属氧化物，所述的金属盐或金属氧化物为乙酸钴、乙酸锰、乙酸铜、乙酸铁、二氧化锰中的一种。

褐煤为 0.5g，催化剂的用量为 0.5 mmol，助催化剂基于催化剂的摩尔比为 30%~50%，煤酸总收率为 66.21%~85.47%，其中苯羧酸收率达 22.58%~28.85%。

实施例 1：将胜利褐煤粉碎至 200 目以下，粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h，称取处理后的煤样 0.5 g，10 ml 乙酸，N-羟基邻磺酰苯甲酰亚胺 0.5 mmol，乙酸锰 0.15 mmol 依次加入圆底烧瓶中，在冷凝管上口接三通，真空置换氧气三次，使圆底烧瓶内充满氧气，维持氧气压为 0.1MPa，在 120°C 下反应 4 h，观察反应情况。反应结束后过滤。滤液减压除去乙酸，加入少量乙酸乙酯溶解，然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后，用 0.45 μm 的滤纸过滤，通过 GC/MS 分析酯化后的产物。

采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布，共鉴定出 123 种化合物，其中包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs)，总含量为 28.34%；14 种二元羧酸

化合物 (DCAs), 总含量为 11.68%; 4 种三元羧酸化合物 (ATCAs), 总含量为 7.82%; 21 种苯羧酸化合物 (BCAs), 总含量 24.35%; 23 种烷烃化合物 (HCs), 总含量 11.75%; 15 种其他化合物 (OCs), 总含量 13.98%; 6 种杂原子化合物, 总含量为 2.08%; 煤酸总收率共达 72.19%, 其中苯羧酸收率达到 24.35%。

实施例 2: 将胜利褐煤粉碎至 200 目以下, 粉碎后的煤样于 80°C 下真空干燥 10 h, 称取处理后的煤样 0.5 g, 10 ml 乙酸, N, N-二羟基均苯四甲二酰亚胺 0.5 mmol, 乙酸铜 0.20 mmol 依次加入圆底烧瓶中, 在冷凝管上口接三通, 真空置换氧气三次, 使圆底烧瓶内充满氧气, 维持氧气压为 0.1MPa, 在 80°C 下反应 12 h, 观察反应情况。反应结束后过滤。滤液减压除去乙酸, 加入少量乙酸乙酯溶解, 然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后, 用 0.45 μm 的滤纸过滤, 通过 GC/MS 分析酯化后的产物。

采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布, 共鉴定出 123 种化合物, 其中包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs), 总含量高达 30.22%; 14 种二元羧酸化合物 (DCAs), 总含量为 10.26%; 4 种三元羧酸化合物 (ATCAs), 总含量为 3.15%; 21 种苯羧酸化合物 (BCAs), 总含量 22.58%; 23 种烷烃化合物 (HCs), 总含量 25.20%; 15 种其他化合物 (OCs), 总含量 7.61%; 6 种杂原子化合物, 总含量为 0.98%; 煤酸总收率共达 66.21%, 其中苯羧酸收率达到 22.58%。

实施例 3: 将胜利褐煤粉碎至 200 目以下, 粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h, 称取处理后的煤样 0.5 g, 10 ml 乙酸, 1,3,5-三羟基异氰尿酸 0.5 mmol, 二氧化锰 0.25 mmol, 依次加入圆底烧瓶中, 在冷凝管上口接三通, 真空置换氧气三次, 使圆底烧瓶内充满氧气, 维持氧气压为 0.1MPa, 在 100 °C 下反应 10 h, 观察反应情况。反应结束后过滤。滤液减压除去乙酸, 加入少量乙酸乙酯溶解, 然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后, 用 0.45 μm 的滤纸过滤, 通过 GC/MS 分析酯化后的产物。

采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布, 共鉴定出 123 种化合物, 其中包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs), 总含量高达 32.25%; 14 种二元羧酸化合物 (DCAs), 总含量为 13.46%; 4 种三元羧酸化合物 (ATCAs), 总含量为 6.95%; 21 种苯羧酸化合物 (BCAs), 总含量 25.44%; 23 种烷烃化合物 (HCs), 总含量 13.85%; 15 种其他化合物 (OCs), 总含量 6.83%; 6 种杂原子化合物, 总含量为 1.22%; 煤酸总收率共达 78.10%, 其中苯羧酸收率达到 25.44%。

实施例 4: 将胜利褐煤粉碎至 200 目以下, 粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h, 称取处理后的煤样 0.5 g, 10 ml 乙酸, N-羟基-N-甲基苯甲酰胺 0.5 mmol, 乙酸铁 0.2 mmol 依次加入圆底烧瓶中, 在冷凝管上口接三通, 真空置换氧气三次, 使圆底烧瓶内充满氧气, 维持氧气压为 0.1MPa, 在 90 °C 下反应 11 h, 观察反应情况。反应结束后过滤。滤液减压除去乙酸, 加入少量乙酸乙酯溶解, 然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后, 用 0.45 μm 的滤纸过滤, 通过 GC/MS 分析酯化后的产物。

采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布, 共鉴定出 123 种化合物, 其中包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs), 总含量高达 30.85%; 14 种二元羧

酸化合物 (DCAs), 总含量为 18.34%; 4 种三元羧酸化合物 (ATCAs), 总含量为 3.83%; 21 种苯羧酸化合物 (BCAs), 总含量 25.76%; 23 种烷烃化合物 (HCs), 总含量 12.15%; 15 种其他化合物 (OCs), 总含量 6.95%; 6 种杂原子化合物, 总含量为 2.12%; 煤酸总收率共达 78.78%, 其中苯羧酸收率达到 25.76%。

实施例 5: 将胜利褐煤粉碎至 200 目以下, 粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h, 称取处理后的煤样 0.5 g, 10 ml 乙酸, 3,5-二硝基-N-羟基-N-甲基苯甲酰胺 0.5 mmol, 乙酸钴 0.15 mmol 依次加入圆底烧瓶中, 在冷凝管上口接三通, 真空置换氧气三次, 使圆底烧瓶内充满氧气, 维持氧气压为 0.1MPa, 在 110 °C 下反应 9 h, 观察反应情况。反应结束后过滤。滤液减压除去乙酸, 加入少量乙酸乙酯溶解, 然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后, 用 0.45 μm 的滤纸过滤, 通过 GC/MS 分析酯化后的产物。

采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布, 共鉴定出 123 种化合物, 其中包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs), 总含量高达 36.08%; 14 种二元羧酸化合物 (DCAs), 总含量为 15.76%; 4 种三元羧酸化合物 (ATCAs), 总含量为 4.78%; 21 种苯羧酸化合物 (BCAs), 总含量 28.85%; 23 种烷烃化合物 (HCs), 总含量 7.62%; 15 种其他化合物 (OCs), 总含量 5.05%; 6 种杂原子化合物, 总含量为 1.86%; 煤酸总收率共达 85.47%, 其中苯羧酸收率达到 28.85%。

实施例 6: 将胜利褐煤粉碎至 200 目以下, 粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h, 称取处理后的煤样 0.5 g, 10 ml 乙酸, 1-羟基-2,2-二苯基-3-吡啶酮 0.5 mmol, 乙酸钴 0.15 mmol 依次加入圆底烧瓶中, 在冷凝管上口接三通, 真空置换氧气三次, 使圆底烧瓶内充满氧气, 维持氧气压为 0.1MPa, 在 100 °C 下反应 10 h, 观察反应情况。反应结束后过滤。滤液减压除去乙酸, 加入少量乙酸乙酯溶解, 然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后, 用 0.45 μm 的滤纸过滤, 通过 GC/MS 分析酯化后的产物。

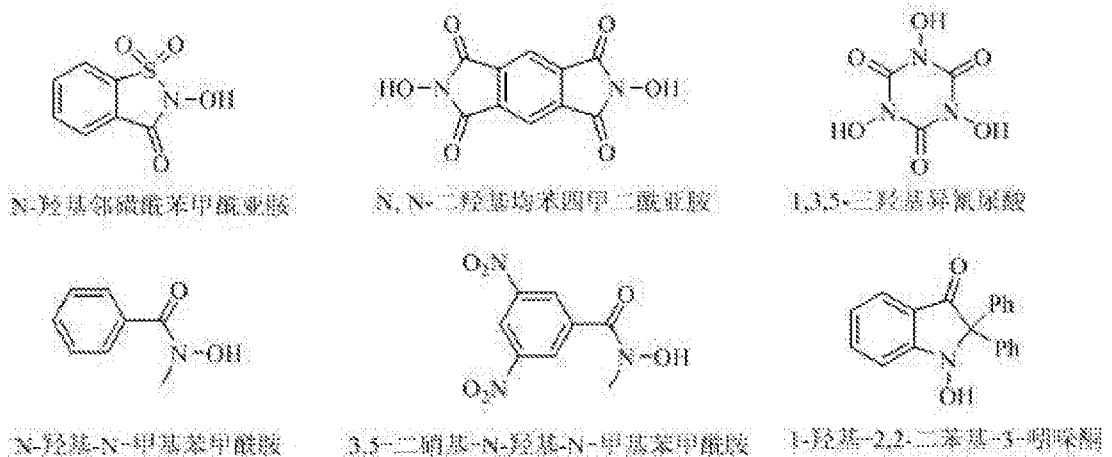
采用 Agilent 7890/5975 气相色谱-质谱联用仪分析检测氧化产物分布, 共鉴定出 123 种化合物, 其中包括 40 种一元羧酸化合物 (MCAs), 总含量高达 32.74%; 14 种二元羧酸化合物 (DCAs), 总含量为 12.83%; 4 种三元羧酸化合物 (ATCAs), 总含量为 5.85%; 21 种苯羧酸化合物 (BCAs), 总含量 25.12%; 23 种烷烃化合物 (HCs), 总含量 9.13%; 15 种其他化合物 (OCs), 总含量 11.80%; 6 种杂原子化合物, 总含量为 2.53%; 煤酸总收率共达 76.54%, 其中苯羧酸收率达到 25.12%。

权 利 要 求 书

1、一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法，其特征是：该方法在氮氧自由基型催化剂及金属盐或金属氧化物助催化剂的作用下，以氧气为氧化剂温和氧化褐煤；

具体工艺过程如下：将褐煤粉碎至 200 目以下，粉碎后的煤样于 80 °C 下真空干燥 10 h，称取处理后的煤样 0.5 g，10 ml 乙酸，催化剂 0.5 mmol，助催化剂 0.15~0.25 mmol 依次加入圆底烧瓶中，在冷凝管上口接三通，真空置换氧气三次，使圆底烧瓶内充满氧气，维持氧气压为 0.1MPa，在 80°C~120°C 下反应 4~12 h，观察反应情况；氧气为氧化剂，在 0.1MPa 常压下催化氧化褐煤；反应结束后过滤；滤液减压除去乙酸，加入少量乙酸乙酯溶解，然后用过量的 CH_2N_2 /乙醚溶液室温下酯化 10 h 后，用 0.45 μm 的滤纸过滤，通过气相色谱-质谱联用仪分析酯化后的产物。

2、根据权利要求 1 所述的一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法，其特征是：所述的催化剂为氮氧自由基型催化剂，氮氧自由基型催化剂为 N-羟基邻磺酰苯甲酰亚胺、N, N-二羟基均苯四甲二酰亚胺、1, 3, 5-三羟基异氰尿酸、N-羟基-N-甲基苯甲酰胺、3,5-二硝基-N-羟基-N-甲基苯甲酰胺、1-羟基-2, 2-二苯基-3-吡啶酮中的一种；所述的催化剂的结构如下：



所述的助催化剂为金属盐或金属氧化物，所述的金属盐或金属氧化物为乙酸钴、乙酸锰、乙酸铜、乙酸铁、二氧化锰中的一种。

3、根据权利要求 1 所述的一种常压下使用氧气为氧化剂催化氧化褐煤的方法，其特征是：褐煤为 0.5g，催化剂的用量为 0.5 mmol，助催化剂基于催化剂的用量摩尔比为 30%~50%，煤酸总收率为 66.21%~85.47%，其中苯羧酸收率达 22.58%~28.85%。

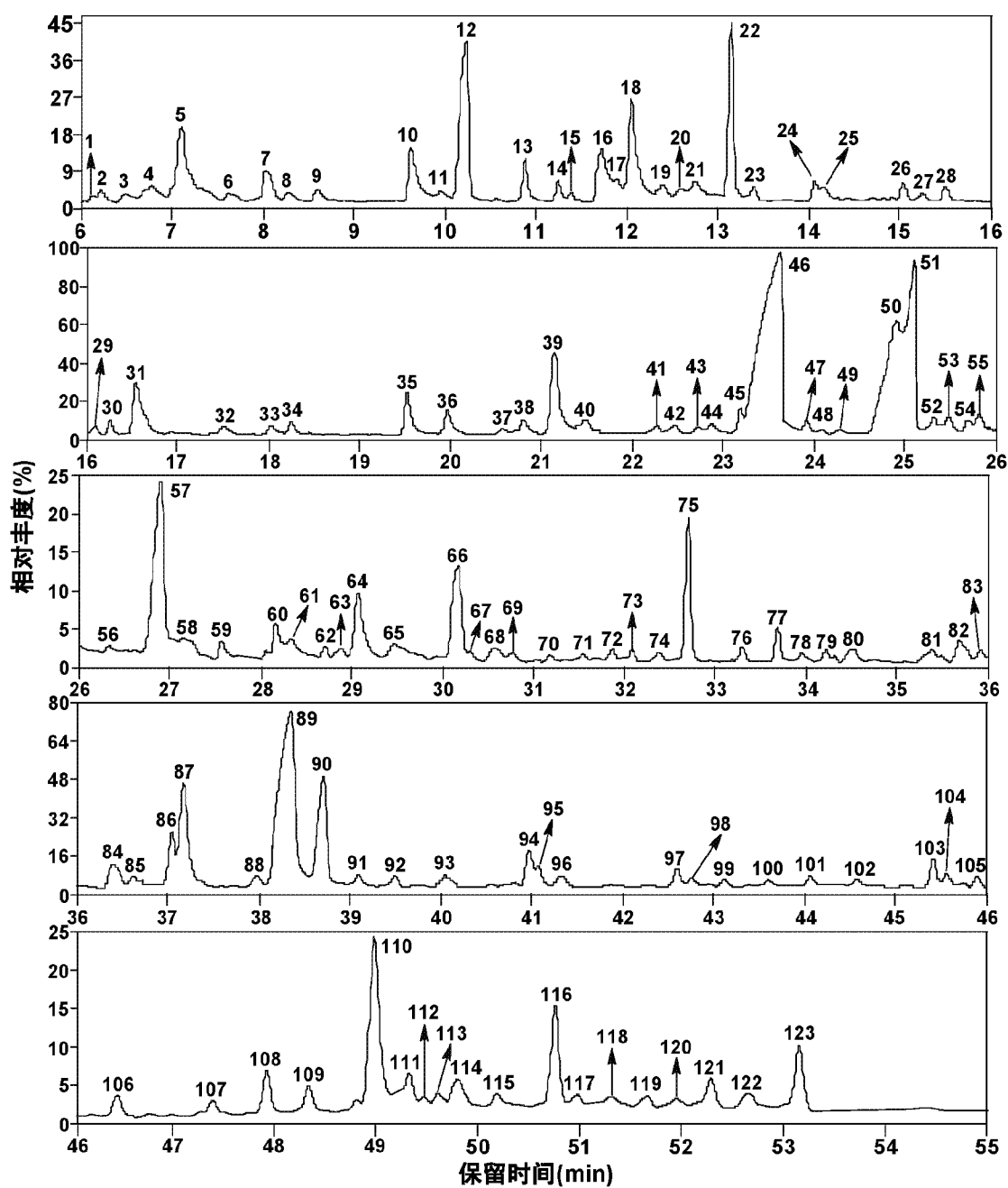


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/108846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/21 (2006.01) i; C07C 55/02 (2006.01) i; C07C 57/03 (2006.01) i; C07C 55/14 (2006.01) i; C07C 59/01 (2006.01) i; C07C 59/08 (2006.01) i; C07C 63/06 (2006.01) i; C07C 63/307 (2006.01) i; C07C 65/21 (2006.01) i; B01J 31/04 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 51, C07C 55, C07C 57, C07C 59, C07C 63, C07C 65, B01J 31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRSABS, CNTXT, VEN, CNKI, CAPLUS: lignite, coal, oxidation, oxidative, catalyst, oxygen, air, azote, amine, cyanogen, indole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106008193 A (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) 12 October 2016 (12.10.2016) claims 1-3	1-3
A	CN 103319324 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 25 September 2013 (25.09.2013) the whole document, especially, claims 1-11, and embodiment 1	1-3
A	US 4368333 A (TATABANYAI SZENBANYAK) 11 January 1983 (11.01.1983) the whole document, especially, claims 1-5, description, column 2, lines 23-43, and embodiments	1-3
A	Jun-ichiro Hayashi; et al. "Evaluation of Macromolecular Structure of a Brown Coal by Means of Oxidative Degradation in Aqueous Phase" Energy & Fuels, vol. 13, no. 1, 18 January 1999 (18.01.1999), ISSN: 1520-5029, pages 69-76	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 February 2017	Date of mailing of the international search report 01 March 2017
---	---

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
CHEN, Wei
Telephone No. (86-10) 62084576

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/108846

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106008193 A	12 October 2016	None	
CN 103319324 A	25 September 2013	CN 103319324 B	08 July 2015
US 4368333 A	11 January 1983	GB 2082171 A	03 March 1982
		GB 2082171 B	21 November 1984
		DE 3127785 A	24 June 1982

A. 主题的分类		
C07C 51/21(2006.01)i; C07C 55/02(2006.01)i; C07C 57/03(2006.01)i; C07C 55/14(2006.01)i; C07C 59/01(2006.01)i; C07C 59/08(2006.01)i; C07C 63/06(2006.01)i; C07C 63/307(2006.01)i; C07C 65/21(2006.01)i; B01J 31/04(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C07C51, C07C55, C07C57, C07C59, C07C63, C07C65, B01J31		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CPRSABS, CNTXT, VEN, CNKI, CAPLUS: 煤, 氧化, 氧气, 空气, 催化, 氮, 胺, 氰, 吡啶, lignite, coal, oxidation, oxidative, catalyst, oxygen		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106008193 A (中国矿业大学) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 权利要求1-3	1-3
A	CN 103319324 A (北京化工大学) 2013年 9月 25日 (2013 - 09 - 25) 全文, 尤其是权利要求1-11, 实施例1	1-3
A	US 4368333 A (TATABANYAI SZENBANYAK) 1983年 1月 11日 (1983 - 01 - 11) 全文, 尤其是权利要求1-5, 说明书第2栏第23-43行, 实施例	1-3
A	Jun-ichiro Hayashi; 等. "Evaluation of Macromolecular Structure of a Brown Coal by Means of Oxidative Degradation in Aqueous Phase" Energy & Fuels, 第13卷, 第1期, 1999年 1月 18日 (1999 - 01 - 18), ISSN: 1520-5029, 第69-76页	1-3
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2017年 2月 10日		2017年 3月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		陈蔚
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084576

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/108846

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106008193	A	2016年 10月 12日	无			
CN	103319324	A	2013年 9月 25日	CN	103319324	B	2015年 7月 8日
US	4368333	A	1983年 1月 11日	GB	2082171	A	1982年 3月 3日
				GB	2082171	B	1984年 11月 21日
				DE	3127785	A	1982年 6月 24日