

## СТРУКТУРНАЯ ОЦЕНКА КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА НЕСКОЛЬКИМИ МЕТОДАМИ

©2021 г. Zhilei Wang<sup>1</sup>, Yugao Wang<sup>1,\*</sup>, Zeshi Niu<sup>1</sup>, Jun Shen<sup>1,\*\*</sup>, Yanxia Niu<sup>1</sup>, Wei Zhao<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

<sup>2</sup> Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, Ministry of Education, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

\*E-mail: wangyugao@tyut.edu.cn

\*\*E-mail: shenjun@tyut.edu.cn

Поступила в редакцию 21 мая 2020 г.

После доработки 8 августа 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

С помощью различных методов исследована структура каменноугольного пека (СТР) с завода по перегонке каменноугольной смолы Shanxi Datuhe (образец ДСТР). Для характеристики ДСТР использовали различные аналитическое оборудование, включая рентгеновский дифрактометр-спектрометр, твердотельный спектрометр ядерного магнитного резонанса <sup>13</sup>C и рентгеновский фотоэлектронный спектрометр; ДСТР дополнительно окисляли каталитически солью рутения. Показано, что в ДСТР преобладают ароматические структуры с ароматичностью до 95%, среди которых лидируют *peri*-конденсированные ароматические структуры; *kata*-конденсированные ароматические структуры обнаружены в малом количестве, а полиарильные структуры полностью отсутствуют. В каждом ароматическом кластере содержится около 4 колец с несколькими боковыми метиловыми цепями. Атомы азота и серы присутствуют, в основном, в гетероциклическом кольце, а атомы кислорода – в группе C<sub>ar</sub>-O.

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, структурная оценка, технология прямого определения характеристик, каталитическое окисление ионами рутения

**DOI:** 10.31857/S0028242121010056

### ТЕРМИНОЛОГИЯ

BCA	Бензолкарбоновые кислоты	RICO	Окисление, катализируемое ионами рутения
DCA	Дикарбоновые кислоты	R <sub>1</sub>	Остаток на фильтре от FC с DEE
СТР	Каменноугольный пек	R <sub>2</sub>	Остаток на фильтре от МЕР
ДСТР	Каменноугольный пек Datuhe	SP	Температура размягчения
DEE	Диэтиловый эфир	SS	Твердое состояние
RM <sub>1</sub>	Реакционная смесь ДСТР и CCl <sub>4</sub>	TCA	Трикарбоновые кислоты
RM <sub>2</sub>	Реакционная смесь RuCl <sub>3</sub> , NaIO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN, RM <sub>1</sub> и дистиллированной воды	TI	Нерастворимый в толуоле
EP	Экстрагируемая часть из смеси F и ES	XPS	Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр
ES	Экстрагирующий раствор из FC с DEE	XRD	Дифракция рентгеновского излучения
F	Фильтрат из RM <sub>2</sub>		
FC	Осадок на фильтре из RM <sub>2</sub>		
FMEP	Фильтрат из МЕР		
GC/MS	Газовая хроматография/масс-спектрометр		
МЕР	Метилованные продукты из EP		
MSBCA	Метилзамещенные бензолкарбоновые кислоты		
NCCA	Азотистая карбоновая кислота		
NMR	Ядерный магнитный резонанс		
QI	Нерастворимый в хиолине		

Каменноугольный пек (СТР) – основной продукт при переработке каменноугольной смолы, и его выход обычно составляет более 50% от ее массы. Эффективное использование СТР имеет большое значение для улучшения всей индустрии переработки каменноугольной смолы [1, 2]. Кроме того, СТР – важный источник тяжелого углерода, который может быть использован при производстве графитовых электродов, углеродных анодов, углеродных волокон и углеродсодержащих композитов [3–5], что во многом зависит от структурных осо-

бенностей СТР. Поэтому структурной оценке СТР в последние годы уделяется все большее внимание. Однако в промышленности в настоящее время СТР характеризуется только его фракцией, не растворимой в толуоле и хинолине (ТI и QI), и его температурой размягчения (SP) [6–8]. Очевидно, что эти параметры указывают лишь на некоторые физико-химические свойства СТР, но не могут фактически отражать его структурные особенности.

Из-за сложных компонентов СТР глубоко исследовать все его структурные особенности только на одном аналитическом оборудовании не просто. Для получения достаточной и полной информации необходимо, как правило, сочетание различных аналитических методов исследования. На основе быстроразвивающейся современной технологии инструментального анализа можно изучать твердые образцы непосредственно, всесторонне и удобно без применения сложной обработки. Так, на рентгеновском дифрактометре (XRD) можно анализировать микрокристаллическую структуру твердого образца, предоставляя информацию об ароматической структуре [9–11]. Твердотельный спектрометр ядерного магнитного резонанса  $^{13}\text{C}$  (SS  $^{13}\text{C}$  NMR) широко используется для изучения структуры углеродного скелета угля и его производных [12–14], что позволяет выявить тип и распределение органического углерода в СТР. Несмотря на низкое содержание кислорода, азота и серы в СТР, гетероатомные соединения являются незаменимой субстанцией в общей молекулярной структуре СТР, анализ которых может быть проведен с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (XPS) [15, 16]. Таким образом, применяемые методы характеристики полезны для понимания структурных особенностей всего СТР.

Поскольку пек СТР богат макромолекулярными ароматическими структурами, в первую очередь необходимо исследовать его макромолекулярную часть. Умеренное окисление – мощный способ, с помощью которого можно разложить стабильные макромолекулярные структуры на небольшие молекулы, пригодные для непосредственного и точного анализа. Данная технология облегчает исследование макромолекулярных структур в СТР [17, 18]. Наибольшая селективность в реакции химического разложения органических образцов наблюдалась при каталитическом окислении в присутствии солей рутения (RICO). Метод RICO позволяет избирательно окислить ароматический углерод до карбоксильной группы, а полученные в результате этого карбоновые кислоты использовать для определения макромолекулярных ароматических структур в СТР [19–21].

Цель работы – определение состава и строения каменноугольного пека DCTP с использованием перечисленных выше методов. Сочетание методов

прямой характеристики и RICO должно способствовать пониманию структурных характеристик СТР.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материал опыта.** СТР, использованный в эксперименте, был взят с завода по перегонке каменноугольной смолы Datuhe в провинции Шаньси, Китай, и измельчен через сито № 200 для получения мелких частиц размером  $<0.074$  мм. Для удобства этот образец был назван DCTP. Данные технического и элементного анализа и свойства DCTP приведены в табл. 1.  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  (DEE),  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CCl}_4$  были приобретены в качестве аналитических реагентов и непосредственно использованы в экспериментах.

**Анализ характеристик DCTP с помощью методов XRD, SS  $^{13}\text{C}$  NMR и XPS.** Дифракционный рентгеновский анализ (XRD) выполняли с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku D/max-2500 с  $\text{Cu}$ -мишенью лучами  $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) в качестве источника рентгеновского излучения. Диапазон сканирования составлял от  $5^\circ$  до  $80^\circ$  в диапазоне  $2\theta$  с шагом  $0.02^\circ$  и скоростью  $8^\circ/\text{мин}$ . Анализ SS  $^{13}\text{C}$  NMR проводили с использованием спектрометра NMR Bruker AVWB, снабженного кроссполаризованным зондом двойного резонанса с вращением образца под магическим углом (CP/MAS), диаметром 6 мм. Резонансная частота составила 150.9 МГц, время сбора данных – 8000. Анализ методом XPS проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Thermo Fisher's Rigaku D/Max-2500 с источником  $\text{AlK}_\alpha$  монокроматора.

**Анализ DCTP методом RICO, последующая обработка и анализ продукции.** Как показано на рис. 1, 0.25 г DCTP и 20 мл  $\text{CCl}_4$  помещали в сферическую колбу емкостью 250 мл и встряхивали в ультразвуковом очистителе в течение 10 мин, чтобы получить смесь 1 ( $\text{RM}_1$ ). Затем к  $\text{RM}_1$  добавляли 10 г  $\text{NaIO}_4$ , 15 мг  $\text{RuCl}_3$ , 20 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$  с получением реакционной смеси 2 ( $\text{RM}_2$ ) после магнитного перемешивания в течение 120 мин при  $40^\circ\text{C}$ . Смесь  $\text{RM}_2$  фильтровали, получая фильтрат (F) и осадок на фильтре (FC), который повторно экстрагировали с использованием DEE с получением экстрагирующего раствора (ES) и остатка 1 ( $\text{R}_1$ ). ES и F смешивали, сушили и измельчали до экстрагируемой части (EP). EP этерифицировали свежеприготовленным  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в DEE с получением MEП, который дополнительно фильтровали для получения остатка на фильтре 2 ( $\text{R}_2$ ) и фильтрата (FMEP).

Наконец, для качественного и полуколичественного анализа FMEP использовали газовую хроматографию-масс-спектрометрию (GC/MS) с помощью

**Таблица 1.** Технический анализ, элементный анализ и свойства DСТР\*

Технический анализ, мас. %			Элементный анализ, daf, мас. %					Свойства		
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	C	H	N	O**	S	SP, °C	TI, мас. %	QI, мас. %
0.47	0.20	62.24	92.07	4.15	0.85	2.42	0.51	87.00	21.16	5.25

\* daf: сухая и беззольная основа;  $M_{ad}$ : влага (основа, высушенная на воздухе);  $A_d$ : зола (сухая основа, т.е. основа без влаги);  $V_{daf}$ : летучие вещества (сухая и беззольная основа).

\*\* По разности.

прибора GCMS-QP2010Ultra. Прибор был оборудован капиллярной колонкой HP-5 (сшивка 5% PH ME силоксан, длина 6 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм) и электронно-лучевым источником ионов (70 эВ). Температуру колонки увеличивали с 50 до 300°C при скорости нагрева 10°C/мин. Температуру 300°C поддерживали в течение 15 мин.

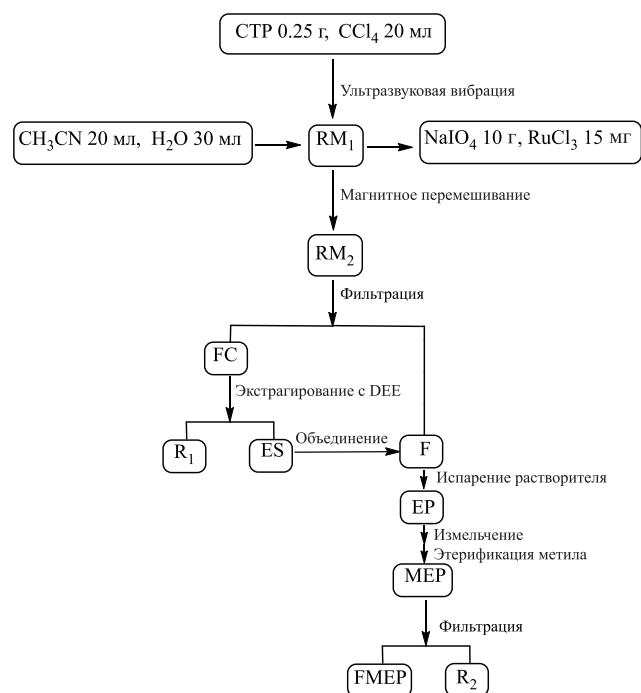
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Непосредственное определение характеристик DСТР.** Как показано в табл. 1, DСТР почти полностью состоял из органических веществ и был богат углеродом. Его значения TI и QI составили 21.16 и 5.25% соответственно, что аналогично таковым для других СТР [22, 23]. Его SP составляла 87°C, что позволяет предположить, что это был среднетемпературный СТР.

В составе СТР преобладали ароматические структуры, которые заметно влияли на его свойства и которые было важно изучить. Как показано на рис. 2, на дифрактограмме DСТР были выделены два характерных пика: пик (100) при  $2\theta = 43^\circ$  и пик (002) при  $2\theta = 25^\circ$ . Эти пики могут отражать размер ароматической кольцевой структуры и эффективную высоту укладки между ароматическими слоями, соответственно [24]. Пик  $\gamma$  часто перекрывается пиком (002), который может представлять алифатическую структуру. Для аппроксимации пика использовалось программное обеспечение Peak Fit, при этом спектр в диапазоне  $10^\circ$ – $35^\circ$  делился на два пика. Ароматичность ( $f_a$ ) DСТР составляла 72.56%, что было рассчитано на дифрактограмме по формуле  $f_a = A_{002}/(A_{002} + A_\gamma)$  ( $A$  – площадь пика).

Как показано на рис. 3, спектры SS  $^{13}\text{C}$  NMR пека DСТР можно разделить на слабые участки алифатических (0–90 ppm) и доминирующих ароматических (90–170 ppm) углеродных соединений при полном отсутствии участков карбонильного углерода, что согласуется с результатами элементного анализа, представленными в табл. 1. Из-за наложения различных пиков углерода спектр был дополнительно сегментирован на 12 различных типов пиков углерода в соответствии с рекомендациями в [13, 25]. Как показано в табл. 2, содержа-

ние метильной группы было наиболее высоким в алифатической углеродной области, в которой преобладала ароматическая метильная группа. Этот факт свидетельствует о том, что метильная группа является основным алифатическим углеродом и связана с ароматическим углеродом. Кроме того, для дальнейшего понимания строения углеродного скелета были рассчитаны пять важных параметров углеродной структуры [14, 26] пека DСТР (табл. 3). Ароматичность пека DСТР составила 95.2%, что больше, чем значение  $f_a$  в результатах анализа XRD, возможно, потому, что только эффективное накопление ароматических молекул могло вносить вклад в пик (002) при анализе XRD [14, 27]. Молярное содержание ароматического мостикового углерода ( $X_b$ ) может описывать размер среднего ароматического кольца [13].  $X_b$  пека DСТР составляет 0.40, что близко к  $X_b$  (0.42) пирена. Результат, возможно, указывает на то, что в каждом кластере DСТР находится около 4 ароматических колец. Степень замещения ( $\sigma$ ) ароматических ко-



**Рис. 1.** Процедура RICO с последующей обработкой и анализом продукта.

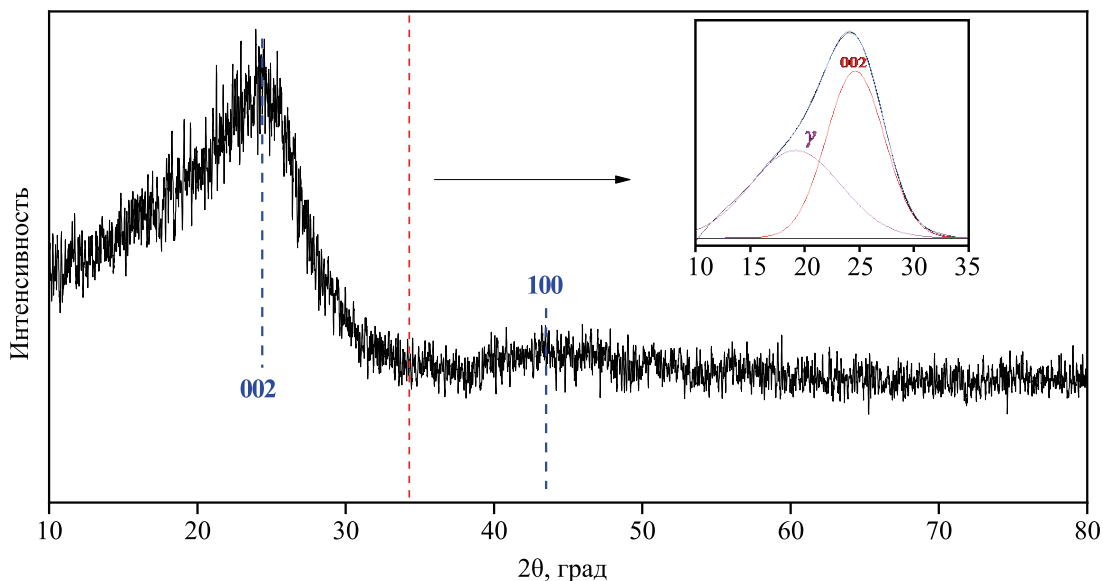


Рис. 2. Спектр дифракционного рентгеновского анализа (XRD) пека DCTP и его частичная аппроксимирующая кривая.

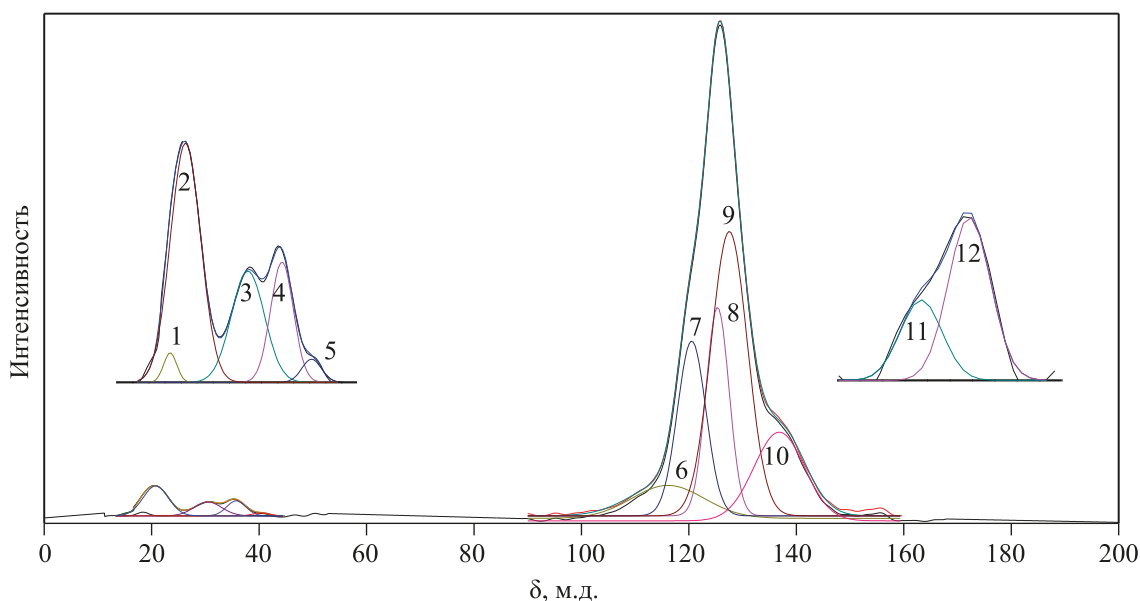


Рис. 3. Спектр SS <sup>13</sup>C NMR и его аппроксимирующие кривые для DCTP. Описание пиков 1–12 см. в табл. 2.

лец и среднее число атомов углерода в метиленовой цепи ( $C_n$ ) в DCTP составляли очень малые величины. Это означало, что ароматические кольца содержали незначительное количество метильных групп.

Содержание гетероатомов в DCTP, включая кислород, азот и серу, составляло менее 5% (табл. 1), однако, они будут играть важную роль в производстве современных материалов с использованием СТР. Поэтому возникла необходимость изучить существующие формы гетероатомов в DCTP. Метод XPS позволяет непосредственно и эффектив-

но определять типы и содержание в DCTP атомов кислорода, серы и азота. Спектр C 1s чувствителен к изменениям степени окисления вокруг атомов кислорода [11, 25], поэтому его можно использовать для иллюстрации распределения кислородных функциональных групп. Как показано на рис. 4 и в табл. 4, спектры C 1s пека DCTP при 284.8 и 286.1 эВ можно разделить на алифатический углерод/ароматический углерод и углерод C–O, соответственно [28]. Результаты показали, что DCTP содержит только углерод C–O, что согласуется с анализом SS <sup>13</sup>C NMR. Судя по спектру N 1s пека DCTP, азот существует в основном в форме пир-

**Таблица 2.** Значения химического сдвига и молярного содержания различных типов углерода в DСТР, определенные методом SS <sup>13</sup>C NMR

Пик	Химический сдвиг, ppm	Тип углерода	Обозначение	Молярное содержание, %
Алифатические соединения				
1	17.6	Алифатический метил	$f_{al}^1$	0.61
2	20.5	Ароматический метил	$f_{al}^a$	1.78
3	24.0	Алифатический метилен- <i>орто</i> -метилен	$f_{al}^2$	0.31
4	30.2	Метилен	$f_{al}^3$	0.83
5	35.6	Метин	$f_{al}^4$	1.30
Ароматические соединения				
6	116.1	<i>o</i> -Оксиароматический разветвленный	$f_a^{01}$	1.41
7	120.5	Ароматический протонированный	$f_a^H$	29.18
8	125.3	Протонированный ароматический углерод	$f_a^H$	10.13
9	127.5	Ароматический плацдарм	$f_a^b$	38.19
10	136.8	Ароматический разветвленный	$f_a^S$	15.91
11	150.7	Кислородзамещенный ароматический	$f_a^{02}$	0.19
12	153.4		$f_a^{02}$	0.15

**Таблица 3.** Структурные параметры углерода в СТР, определенные методом SS <sup>13</sup>C NMR

Структурные параметры	Обозначение	Определение	Значение, %
Индекс ароматичности	$f_a$	$f_a = f_a^{01} + f_a^H + f_a^b + f_a^S + f_a^{02}$	95.16
Индекс алифатичности	$f_{al}$	$f_{al} = 100 - f_a$	4.84
Молярное содержание ароматического углерода-плацдарма	$X_b$	$X_b = f_a^b / f_a$	0.40
Степень замещения ароматических колец	$\sigma$	$\sigma = f_a^S / f_a$	0.17
Среднее число атомов углерода в метиленовой цепи	$C_n$	$C_n = (f_{al}^3 + f_{al}^4) / f_a^S$	0.13

рольного азота, за которым следует пиридиновый азот. Аппроксимацию пика спектра S 2р можно разделить на три пика, соответствующих алифатической сере, ароматической сере и сульфоксиду. Среди них больше всего было ароматической серы, которая могла существовать в виде бензотиофенов [29]. Вторая по количеству сера существовала в виде сульфоксида, который мог образовываться в результате окисления алифатической серы и ароматической серы во время производства каменноугольного пека.

**Окисление пека DСТР, катализируемое ионами рутения (RICO).** Как показано на рис. 5, в продуктах, полученных из DСТР методом RICO, были обнаружены 17 карбоновых кислот с помощью GC/MS (см. сводные данные в табл. 5). Эти соединения можно дополнительно подразделить на дикарбоновые кислоты (DCA), трикарбоновые кислоты (TCA), бензолкарбоновые кислоты (BCA), метилзамещенные бензолкарбоновые кислоты (MSBCA) и азотистые карбоновые кислоты (NCCA), среди которых наибольшее относительное содержание имели BCA. Результат явно показал, что DСТР богат ароматическими кольцевыми структурами, что убедительно подтверждает вышеупомянутую пря-

мую характеристику DСТР, полученную с помощью аналитических методов. Более того, не было обнаружено монокарбоновых кислот, что означает, что ароматические структуры редко замещаются алифатическими боковыми цепями.

Как показано в табл. 5, в состав обнаруженных DCA входила янтарная кислота вместе с небольшим количеством пентандиовой и гександиовой кислот. Из-за высокотемпературного пиролиза в промышленном производстве каменноугольной смолы существование в DСТР таких структур, как  $\alpha, \omega$ -диарилалканы, становится невозможным. Следовательно, эти DCA могут быть результатом RICO 9,10-дигидроантрацена, индола и 1,2,3,4-тетрагидронафталина, соответственно [30]. Кроме того, RICO пека DСТР вырабатывал небольшое количество TCA, включая 3-карбоксихександионовую и 3-карбоксигександионовую кислоты. Оказалось, что они в основном короткоцепочечные, поэтому можно предположить, что TCA образовывались в результате окисления структур гидроаренов, соединяющих арилалканы.

Доказано, что BCA в основном образуются в результате окисления ароматических колец углей

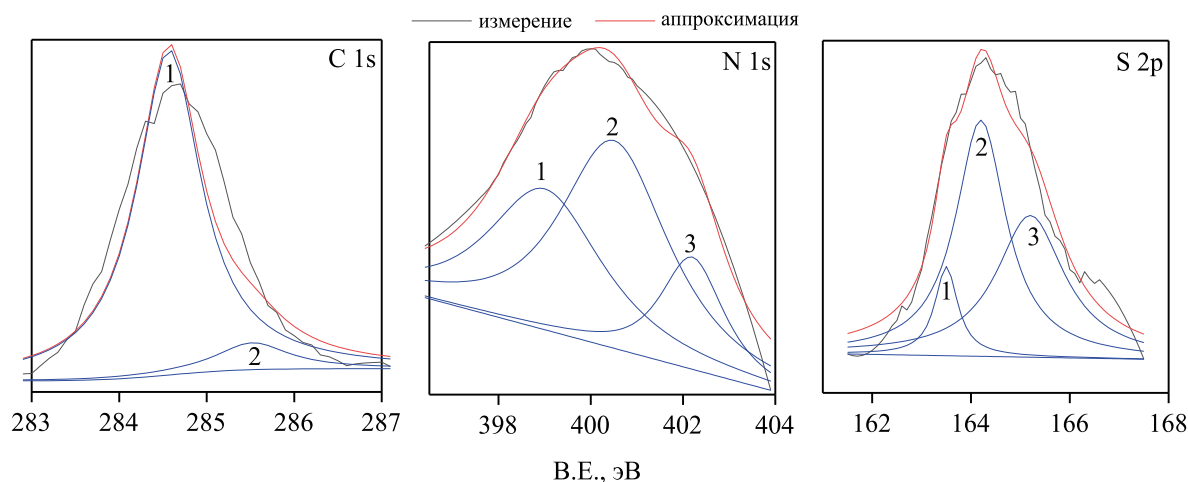


Рис. 4. Спектры XPS и их аппроксимирующие кривые для DCTP. Описание пиков 1–3 см. в табл. 4.

или их производных. Различные ВСА могут быть получены путем окисления различных макромолекулярных прекурсоров, таких как *ката*-конденсированные ароматические соединения, полиарилы и *пери*-конденсированные ароматические соединения [31]. Фталевая кислота и бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота могут образовываться в результате окисления *ката*-конденсированных ароматических соединений, в то время как бензол-1,2,4-трикарбоновая кислота и бензол-1,2,3,5-тетракарбоновая кислота могут быть результатом окисления полиариллов, тогда как бензол-1,2,3-трикарбоновая кислота, бензол-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота, бензолпентакарбоновая кислота и бензолгексакарбоновая кислота могут образовываться в результате окисления *пери*-конденсированных ароматических соединений. Как показано в табл. 5, можно предположить, что DCTP изобилует *пери*-конденсированными ароматическими структурами, беден *ката*-конденсированными ароматическими

структурами и вообще не содержит полиарильных структур.

Были обнаружены две MSBCA: 4-метилфталеваая кислота и 5-метилбензол-1,2,3-трикарбоновая кислота. Их низкое относительное содержание доказывает, что некоторые ароматические структуры в DCTP были заменены метильными группами, как описано с помощью анализа SS  $^{13}\text{C}$  NMR. Между тем, обнаружение пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты в продукте RICO доказало, что пиридиновый азот действительно присутствует в DCTP, как показал анализ XPS. Его низкое содержание указывает на то, что DCTP содержит небольшое количество гетероатомов, что согласуется с данными элементного анализа DCTP.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем прямого определения характеристик DCTP было обнаружено, что на 100 атомов угле-

Таблица 4. Результаты XPS-анализа для форм органического кислорода, азота и серы в DCTP

Химический элемент	Функциональные группы	Количество пиков	Энергия связи, эВ	Молярный процент, %
C 1s	Алифатические и ароматические углеродные соединения	1	284.8	91.47
	C–O	2	286.1	8.53
N 1s	Пиридин	1	398.4	35.19
	Пиррольная	2	400.3	49.25
	Оксиды азота	3	402.8	15.56
S 2p	Алифатическая сера	1	163.3	8.55
	Ароматическая сера	2	164.2	50.43
	Сульфоксид	3	165.4	41.02

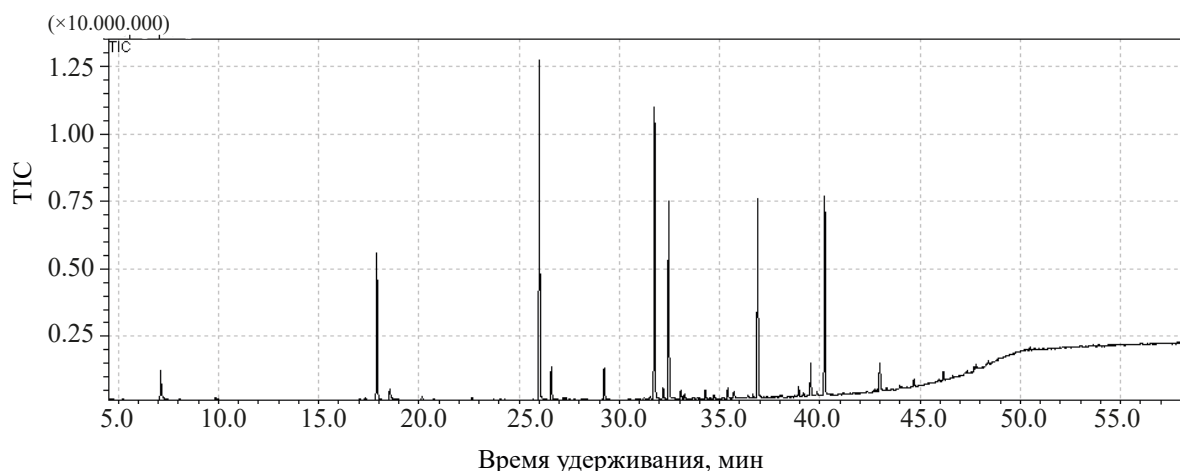


Рис. 5. Суммарные ионные хроматограммы продуктов этерификации DCTP методом RICO.

рода приходилось 95 ароматических атомов углерода и 5 алифатических атомов углерода, в то время как карбонильных атомов углерода в DCTP не было обнаружено вообще. Этот факт свидетельствует о том, что DCTP в изобилии присутствовал в ароматических структурах наряду с небольшим количеством алифатических частей. Основываясь на результатах RICO каменноугольного пека DCTP, показано, что ароматические структуры в основном

состоит из *peri*-конденсированных ароматических соединений. Ароматический кластер состоит приблизительно из четырех колец, при этом имеется несколько боковых метильных цепей, связанных с ароматическими структурами. Кислород в основном существует в форме группы  $C_{ar}-O$ , а азот в основном находится в пиррольном и пиридиновом кольце, в то время как сера находится в основном в форме ароматической серы.

Таблица 5. Карбоновые кислоты, обнаруженные при окислении DCTP методом RICO

Пик	Время выдерживания	Исходный продукт	Относительное содержание, площадь, %
		DCA	3.99
1	7.108	Янтарная кислота	2.38
2	8.075	2-Метилянтарная кислота	0.09
3	9.850	Пентандиовая кислота	0.78
4	14.517	Гександиовая кислота	0.74
		TCA	0.16
5	17.033	3-Карбоксипентандиовая кислота	0.11
8	19.805	3-Карбоксигександиовая кислота	0.05
		MSBCA	0.31
9	20.742	4-Метилфталеваая кислота	0.11
11	27.325	5-Метилбензол-1,2,3-трикарбоновая кислота	0.20
		BCA	95.24
6	17.900	Фталеваая кислота	9.85
10	26.008	Бензол-1,2,3-трикарбоновая кислота	21.93
12	27.750	Бензол-1,2,5-трикарбоновая кислота	2.40
13	30.933	Бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота	19.16
14	31.758	Бензол-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота	13.32
15	33.058	Бензол-1,2,3,5-тетракарбоновая кислота	1.35
16	38.000	Бензол пентакарбоновая кислота	13.38
17	41.292	Бензол гексакарбоновая кислота	13.85
		NCCA	0.30
7	18.908	Пиридин-2,3-дикарбоновая кислота	0,30

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проводилась при поддержке Объединенного фонда NSFC-Shanxi по низкоуглеродистому углю (гранты № U1710102 и U1610223), Национального фонда естественных наук Китая (грант № 21706172), ключевых научно-исследовательских и опытно-конструкторских проектов провинции Шаньси (в области социального развития, 201903D321061), научно-технологического инновационного проекта высших учебных заведений провинции Шаньси (201802025).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Zhilei Wang; ORCID – 0000-0002-0191-0343

Yugao Wang; ORCID – 0000-0003-3473-1541

Zeshi Niu; ORCID – 0000-0002-8892-2944

Jun Shen; ORCID – 0000-0002-8928-5879

Yanxia Niu; ORCID – 0000-0001-8411-2904

Wei Zhao; ORCID – 0000-0002-5559-8957

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menendez R. Chemicals from coal coking // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 3. P. 1608–1636.
2. Gargiulo V., Apicella B., Alfè M., Russo C., Stanzione F., Tregrossi A., Ciajolo A. Structural characterization of large polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 1: The case of coal tar pitch and naphthalene-derived pitch // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 9. P. 5714–5722.
3. Mora E., Blanco C., Prada V., Santamaria R., Granda M., Menendez R. A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres // *Carbon.* 2002. V. 40. № 14. P. 2719–2725.
4. Zhao Z., Cannon F.S., Nieto-Delgado C., Pena L. Lignin/collagen hybrid biomaterials as binder substitute for specialty graphites and electrodes // *Carbon.* 2016. V. 108. P. 303–317.
5. Zambrzycki M., Tomala J., Fraczek-Szczypta A. Electrical and Mechanical Properties Of Granular-Fibrous Carbon-Carbon Composites With Recycled Carbon Fibres // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 16. P. 19282–19289.
6. Panaitescu C., Predeanu G. Microstructural characteristics of toluene and quinoline-insolubles from coal-tar pitch and their cokes // *Int. J. Coal Geol.* 2007. V. 71. № 4. P. 448–454.
7. Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation // *Fuel.* 2001. V. 80. № 1. P. 41–48.
8. Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Oya A., Sakamoto A., Hosm K. Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point // *Carbon.* 1997. V. 35. № 8. P. 1079–1087.
9. Wang Y.G., Wei X.Y., Xie R.L., Liu F.J., Li P., Zong Z.M. Structural characterization of typical organic species in juncheng No 15 antracid // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 2. P. 595–601.
10. Wang X.L., Shen J., Niu Y.X., Sheng Q.T., Liu G., Wang Y.G. Solvent extracting coal gasification tar residue and the extracts characterization // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 133. P. 965–970.
11. Wang Y., Xiao N., Wang Z., Li H., Yu M., Tang Y., Qiu J. Rational design of high-performance sodium-ion battery anode by molecular engineering of coal tar pitch // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 52–60.
12. Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Guo Y.N., Su Y. FTIR and <sup>13</sup>C NMR investigation of coal component of late permian coals from Southern China // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. № 12. P. 5672–5677.
13. Liu F.J., Wei X.Y., Xie R.L., Wang Y.G., Li W.T., Li Z.K., Zong Z.M. 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 // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. № 9. P. 5596–5605.
14. Feng Y.H., Wang Y.G., Liu G., Shen J., Li R.F., Du J.K., Xu Q.B. Modification of coal-tar pitch with 10-undecenal to reduce the content of environmental pollutants of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 172. P. 2544–2552.
15. Pietrzak R., Wachowska H. The influence of oxidation with HNO<sub>3</sub> on the surface composition of high-sulphur coals: XPS study // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. № 11. P. 1021–1029.
16. Tong J., Han X., Wang S., Jiang X.K. Evaluation of structural characteristics of huadian oil shale kerogen using direct techniques (Solid-State <sup>13</sup>C NMR, XPS, FT-IR and XRD) // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. № 9. P. 4006–4013.
17. Wang Y.L., Chen X.H., Ding M.J., Li J.Z. Oxidation of coal pitch by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under mild conditions // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 1. P. 796–800.
18. Gong G.Z., Wei X.Y., Zong Z.M. Separation and analysis of the degradation products of two coals in aqueous naocl solution // *J. Fuel Chem. Technol.* 2012. V. 40. № 1. P. 1–7.
19. Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D.D., Lown E.M., Montgomery D.S., Strausz O.P. Structural features of alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes // *Energy Fuels.* 1992. V. 6. № 1. P. 83–96.
20. Huang Y.G., Zong Z.M., Yao Z.S., Zheng Y.X., Mou J., Liu G.F., Zhao W. Ruthenium ion-catalyzed oxidation of shenfu coal and its residues // *Energy Fuels.* 2008. V. 22. № 3. P. 1799–1806.



21. *Li Z.K., Wei X.Y., Yan H.L., Zong Z.M.* Insight into the structural features of zhaotong lignite using multiple techniques // *Fuel*. 2015. V. 153. P. 176–182.
22. *Petrova B., Budinova T., Petrov N., Yardim M.F., Ekinci E., Razvigorova M.* Effect of different oxidation treatments on the chemical structure and properties of commercial coal tar pitch // *Carbon*. 2005. V. 43. № 2. P. 261–267.
23. *Machnikowski J., Kaczmarska H., Gerus-Piasecka I., Díez M.A., Alvarez R., García R.* Structural modification of coal-tar pitch fractions during mild oxidation—relevance to carbonization behavior // *Carbon*. 2002. V. 40. № 11. P. 1937–1947.
24. *Takagi H., Maruyama K., Yoshizawa N., Yamada Y., Sato Y.* XRD Analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment // *Fuel*. 2004. V. 83. № 17–18. P. 2427–2433
25. *Wang Y.G., Wei X.Y., Wang S.K., Li Z.K., Li P., Liu F.J., Zong Z.M.* Structural evaluation of xiaolongtan lignite by direct characterization and pyrolytic analysis // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 144. P. 248–254.
26. *Solum M.S., Pugmire R.J., Grant D.M.* Carbon-13 solid-state NMR of argonne-premium coals // *Energy Fuels*. 1989. V. 3. № 2. P. 187–193.
27. *Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D.* Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals // *Carbon*. 2001. V. 39. № 12. P. 1821–1833.
28. *Zhu J.L., Fan X., Wei X.Y., Wang S.Z., Zhu T.G., Zhou C.C., You C.Y.* Molecular characterization of heteroatomic compounds in a high-temperature coal tar using three mass spectrometers // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 138. P. 65–73.
29. *Zander M.* Aspects of coal tar chemistry: a review // *Polycycl. Aromat. Compd.* 1995. V. 7. № 4. P. 209–221.
30. *Liu F.J., Wei X.Y., Gui J., Li P., Wang Y.G., Li W.T., Zhao Y.P.* Characterization of organonitrogen species in xianfeng lignite by sequential extraction and ruthenium ion-catalyzed oxidation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 126. P. 199–206.
31. *Lv J.H., Wei X.Y., Qing Y., Wang Y.H., Wen Z., Zhu Y., Zong Z.M.* Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in huolinguoile lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation // *Fuel*. 2014. V. 128. P. 231–239.