

昭通褐煤乙醇解产物的 GC/MS 分析

李占库, 魏贤勇, 宗志敏

(中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室)

- 5 **摘要:** 昭通褐煤在 230–350 °C 下进行乙醇解反应, 在 305 °C 下得到较高收率为 64.9%。对此温度下获得的乙醇解产物进行 GC/MS 分析, 结果表明, 共检测到 100 种有机化合物, 被分为烷烃、芳烃、酚、醇、甲氧基苯、乙酯、醛、酮、醚、含氮类、含硫类和其它化合物, 含量最高的是乙酯, 其次是醇和酚。
- 10 **关键词:** 褐煤; 乙醇解; GC/MS 分析
中图分类号: TQ529

GC/MS analysis of ethanolysis product from Zhaotong lignite

Li Zhanku, Wei Xianrong, ZONG Zhimin

(Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, Ministry of Education, China
University of Mining & Technology, Xuzhou 221116)

- 15 **Abstract:** Ethanolysis of Zhaotong lignite was conducted at 230–350 °C. The highest yield of 64.9% was obtained at 305 °C. The resulting ethanol-soluble portion was analyzed with a GC/MS.
- 20 In total, 100 organic compounds were detected and they can be classified into alkanes, arenes, phenols, alcohols, methoxyarenes, ethyl esters, aldehydes, ketones, ethers, nitrogen-containing species, sulfur-containing species, and other compounds. Among them, the most abundant compounds are ethyl esters and followed by alcohols and phenols.
- 25 **Key words:** lignite; ethanolysis; GC/MS analysis

0 引言

全世界褐煤资源储量约有 4×10^{12} t, 占总煤炭储量的 40% 左右^[1]。由于褐煤存在水分高、热值低、热稳定性差和容易风化自燃等问题而被视为劣质燃料^[2]。但另一方面, 其高含氧量

- 30 为生产有机化学品提供了可能。因此, 有必要开发有效的方法实现褐煤的高效利用。
- 近年来, 煤的热溶技术因不使用催化剂和氢气等优点得到了广泛的关注。Miura 等^[3–5]研究了不同煤在四氢萘、1-甲基萘和煤衍生油等高沸点和高粘度的溶剂中的热溶行为。结果表明 350 °C 热溶后, 煤中高达 80% 的有机质可被转化为可溶性组分。然而, 他们使用的溶剂较难回收。在温和的条件下通过醇解反应有望实现褐煤的解聚及后续高附加值的利用^[6]。

- 煤结构和反应性的深刻理解对煤转化工艺的优化以及新型煤转化工艺的开发至关重要。
- 35 尽管许多煤化学研究者已提出褐煤结构模型^[7], 但大都缺乏确凿的实验证据。了解褐煤中有机质含氧桥键类型对于揭示褐煤中有机质大分子的结构和开发褐煤高效利用的途径至关重要。因此, 本文通过分析褐煤超临界醇解所得可溶物的组成来了解褐煤中的主要含氧官能团结构, 为褐煤的高附加值利用提供科学依据。

基金项目: 2012 年度高等学校博士学科点专项科研基金 (博导类) (编号: 20120095110006)

作者简介: 李占库 (1989-), 男, 在读博士研究生, 主要研究方向: 低阶煤的温和转化

通信联系人: 魏贤勇 (1958-), 男, 教授, 主要研究方向: 重质碳资源高效利用. E-mail: wei_xianrong@163.com

1 实验部分

1.1 煤样

选用昭通褐煤作为本研究用煤样，所用煤样工业分析和元素分析数据如表 1^[8]所示。将煤样粉碎至过 200 目筛，80 °C 下真空干燥 12 h 后置于干燥器内保存备用。

表 1 昭通褐煤的工业分析和元素分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of Zhaotong lignite

Proximate analysis			Ultimate analysis (daf)				$S_{t,d}$
M_{ad}	A_d	VM_{daf}	C	H	N	O^a	
11.59	21.03	53.61	52.47	3.34	0.99	> 41.85	1.35

注：daf: dry and ash-free base; M_{ad} : moisture (air dried base); A_d : ash (dry base, i.e., moisture-free base); VM_{daf} : volatile matter (dry and ash-free base); $S_{t,d}$: total sulfur (dry base); ^a by difference.

1.2 昭通褐煤的超临界乙醇解

将 1 g 昭通褐煤和 20 mL 无水乙醇加入到 100 mL 的磁力搅拌高压釜中，用真空泵抽出釜内空气后，升温至一定温度（230-350 °C）并在此温度下保持 2 h。反应结束后，将高压釜放入水中快速冷却至室温，然后放出釜内气体，用滴管取出液固混合物后过滤，所得滤渣用乙醇超声萃取再过滤，合并滤液，用旋转蒸发器蒸出溶剂后得到乙醇可溶物。

1.3 乙醇解产物的 GC/MS 分析

用安捷伦公司的 7890/5975 型 GC/MS 分析所得的乙醇可溶物。分析条件：HP-5ms 型毛细管柱（长 60 m，内径 250 μ m，膜厚 0.25 μ m）；载气为氦气，流量 1.0 mL/min；进样口温度为 250 °C；EI 源，离子化能量为 70 eV；质量扫描范围 33-500 amu；程序升温，5 °C/min 从 60 °C 升至 300 °C，保留 5 min。所得数据用 ChemStation 处理，化合物质谱图与 NIST11 对比。

2 结果与讨论

最近的研究结果表明，昭通褐煤乙醇解在 305 °C 取得较高的收率 64.9%^[8]。对此温度下获得的乙醇可溶物的组成进行详细的分析。总离子流色谱图如图 1 所示，共检测到 100 种有机化合物（表 2），可被分为烷烃、芳烃、酚、醇、甲氧基苯、乙酯、醛、酮、醚、含氮类、含硫类和其它化合物。如图 2 所示，可检测化合物以含氧化合物为主，其次是含氮化合物、芳烃和烷烃。

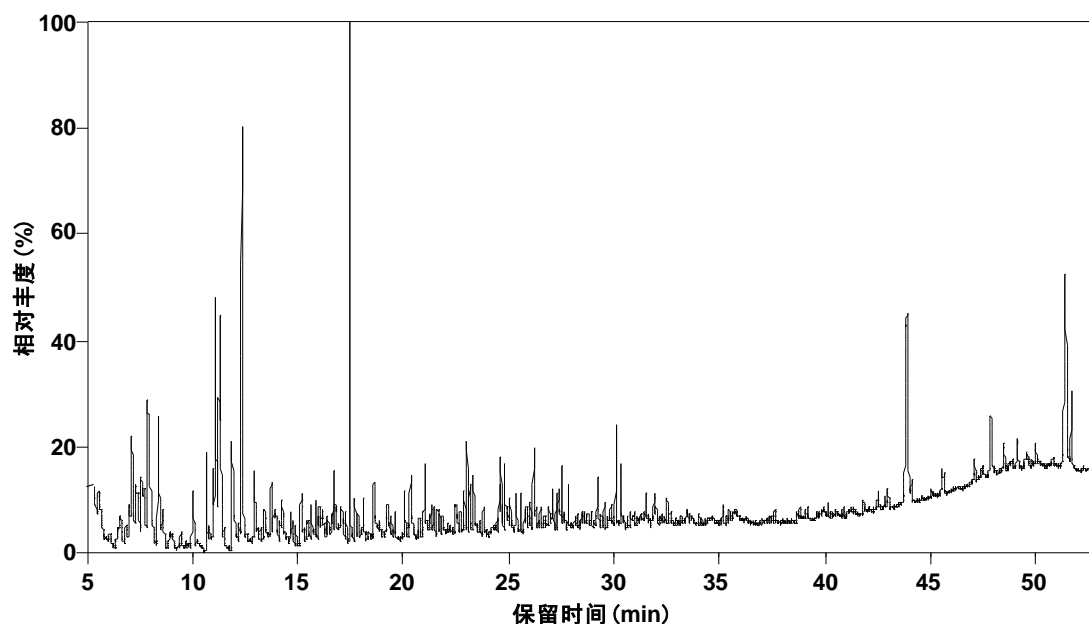


图1 乙醇可溶物的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the ethanol-soluble portion

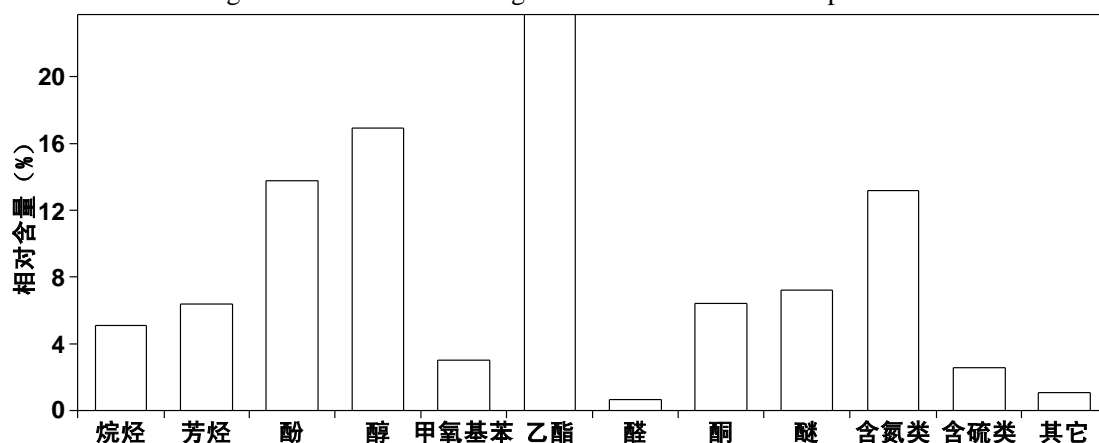


图2 乙醇可溶物中的族组分分布

Fig. 2 Dissolution of group component in the ethanol-soluble portion

丰富的含氧化合物的检测与褐煤高含氧量相符。乙酯类化合物含量最高，占 23.7%，其中大部分为脂肪酸乙酯。乙酯的生成应该与所用的溶剂为乙醇有关，煤中的有机质与乙醇发生了酯化反应或酯交换反应。醇类化合物含量其次，主要是正己醇和 3-己烯-1-醇。共检测到 21 种酚类化合物，主要是烷基取代苯酚，酚类的生成主要来源于两部分：一是煤中游离的酚；二是含氧桥键发生醇解反应生成的酚。含氧桥键的断裂是褐煤在醇类溶剂中可溶性剧增的主要原因。其余的氧以醚、酮、甲氧基苯和醛等形式存在，是褐煤原始结构中氧的赋存形态。除含氧化合物外，含氮化合物含量也相对较高，共检测到 6 种含氮化合物，其中 4-丙基吡啶占绝对量。含氧和含氮化合物等都是重要的有机化学品，进一步富集并分离这些化合物值得研究。烃类化合物含量也相对较高，其中检测到的芳烃包含 1-4 环，烷烃碳原子数从 14 到 29 连续分布。

85

表 2 乙醇可溶物中气质检测到的主要化合物

Tab. 2 Main compounds detected in the ethanol-soluble portion from GC/MS analysis

保留时间 (min)	化合物	相对含 量 (%)	保留时间 (min)	化合物	相对含 量 (%)
	乙酯		18.777	4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.16
6.610	丁酸乙酯	1.50	19.202	2-乙基-4,5-二甲基苯酚	0.27
10.046	己酸乙酯	1.84	19.644	2,6-二甲基-1,4-苯二酚	0.50
11.273	3-己烯乙酯	7.61	20.040	3-甲基-4-异丙基苯酚	0.80
11.327	3-己烯乙酯	2.54	20.111	2-乙基-4,5-二甲基苯酚	0.48
12.371	2-己烯乙酯	6.49	20.335	百里香酚	0.95
13.883	庚酸乙酯	0.25	23.027	2,6-二异丙基苯酚	1.58
16.704	辛酸乙酯	0.43	23.145	2-甲基-4-叔丁基苯酚	1.02
16.785	3-辛酸乙酯	1.01	24.639	2,4-二异丙基苯酚	1.26
19.461	壬酸乙酯	0.45	27.065	2,5-二异丙基苯酚	0.52
21.102	苯丙酸乙酯	0.14	35.152	7-羟基卡达烯	0.55
22.106	癸酸乙酯	0.16		含氮化合物	
24.526	3-乙氧基苯甲酸乙酯	0.37	7.017	2-甲基吡啶	1.01
27.000	十二烷酸乙酯	0.21	12.926	4-丙基吡啶	9.45
35.442	十六烷酸乙酯	0.20	18.605	3-异丙基-5-甲基苯基甲 基氨基甲酸酯	1.19
39.108	十八烷酸乙酯	0.14	18.871	N-(4-乙基苯基)甲酰胺	0.15
	醇		25.843	6-异丙基苯并[d]噻唑-2- 胺	0.40
7.354	2-乙基-1-丁醇	0.99	26.049	N ¹ ,N ⁴ -二异丙基苯-1,4-二 胺	0.52
7.596	3-己烯-1-醇	1.69		醚	
7.720	3-己烯-1-醇	1.79	8.393	2-乙氧基戊烷	5.15
7.890	正己醇	9.34	15.872	1-(乙氧基甲基)-2-甲苯	0.68
14.160	(4-亚甲基环己基) 甲醇	0.379	15.977	1-(乙氧基甲基)-4-甲苯	0.65
15.418	2-甲基苯甲醇	1.70	25.742	二苯并呋喃	0.47
21.032	4-叔丁基苯甲醇	1.02		芳烃	
	酚		16.828	萘	0.45
10.713	苯酚	1.95	24.969	蒽	0.19
15.128	2-乙基苯酚	0.31	27.366	芴	0.93
15.665	4-乙氧基苯酚	0.32	27.820	1,2,4,5-四乙苯	0.94
16.031	3-乙基苯酚	0.32	29.219	1,2,3,6-四乙苯	1.54
16.586	2-乙基-4 甲基苯酚	0.20	31.900	菲	0.60
17.702	2-乙基-6-甲基苯酚	0.97	32.525	9-乙基蒽	0.63
17.820	3-异丙基苯酚	0.60	37.585	荧蒽	0.37
18.021	3-乙基-5-甲基苯酚	0.08	38.618	芘	0.39

3 结论

褐煤在超临界乙醇中发生了醇解反应, 醚桥键断裂, 使其溶解性剧增。可溶物中检测到较多的含氧化合物, 包括酯、醇、酚、醚、酮和醛等, 为褐煤中氧的赋存形态提供依据。下一步的工作重点是通过富集并分离得到族组分或有机化合物纯品, 对各个组分加以利用, 从而实现褐煤的高效利用。

[参考文献] (References)

- [1] 邵俊杰. 褐煤提质技术现状及我国褐煤提质技术发展趋势初探[J]. 神华科技, 2009,7 (2): 17-22.
- [2] LI Z K, WEI X Y, YAN H L, WANG Y G, KONG J, ZONG Z M. Advances in lignite extraction and conversion under mild conditions[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(11): 6869-6886.
- [3] MIURA K, NAKAGAWA H, ASHIDA R, IHARA T. Production of clean fuels by solvent skimming of coal at around 350 oC[J]. Fuel, 2004, 83(6): 733-738.
- [4] ASHIDA R, NAKAGAWA K, OGA M, NAKAGAWA H, MIURA K. Fraction of coal by use of high temperature solvent extraction technique and characterization of the fractions[J]. Fuel, 2008, 87(4-5): 576-582.
- [5] ASHIDA R, MORIMOTO M, MAKINO Y, UMEMOTO S, NAKAGAWA H, MIURA K, SAITO K, KATO K. Fraction of brown coal by sequential high temperature solvent extraction[J]. Fuel, 2009, 88(8): 1485-1490.
- [6] LU H Y, WEI X Y, YU R, PENG Y L, QI X Z, QIE L M, WEI Q, LV J, ZONG Z M, ZHAO W, ZHAO Y P, NI Z H, WU L. Sequential thermal dissolution of Huolinguole lignite in methanol and ethanol[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(6): 2741-2745.
- [7] MATHEWS J P, CHAFFEE A L. The molecular representations of coal - a review[J]. Fuel, 2012, 96: 1-14.
- [8] LI Z K, ZONG Z M, YAN H L, WANG Y G, NI H X, WEI X Y, LI Y H. Characterization of acidic species in ethanol-soluble portion from Zhaotong lignite ethanolysis by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. 2014, 128: 297-302.