

煤焦油馏分微波萃取神府煤热解液体产物的研究

田文莉, 孙显锋, 侯翠利, 张亚秦, 张随平

(陕西煤化工技术工程中心有限公司 陕西 西安 710075)

摘要: 为提高煤在萃取过程中的转化率, 考察微波辅助萃取煤的工业化可行性。在微波辅助下, 以神府低温煤焦油馏分为溶剂, 在最优操作条件下萃取神府煤, 将萃取混合液在 510 °C 条件下热解, 分析了热解液体产物的性质及组成, 得到了加工方案。结果表明: 液体产物主要由酚类化合物、芳烃化合物及烷烃组成, 酚类含量较高, 其在萃取热解液体产物中的比例均达到 50% 以上, 主要由苯酚、C1 ~ C4 苯酚组成, 大于 C4 苯酚的含量很小, 其中由苯酚、C1 - 苯酚、C2 - 苯酚组成的低级酚含量占总酚含量的 70% 以上, 因此对液体产物进行加工时, 需要将低级酚类化合物从液体产物中先分离出来。

关键词: 微波; 萃取; 热解; GC - MS 分析; 加工方案

中图分类号: TD849; TQ531.5

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 6772(2012)04 - 0052 - 03

Microwave extraction of Shenfu coal pyrolysis liquid products with coal tar distillation

TIAN Wen-li, SUN Xian-feng, HOU Cui-li, ZHANG Ya-qin, ZHANG Sui-ping

(Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Centre Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: To improve the extraction rate of coal, investigate the industrial possibility of microwave-assisted extraction. With the assistance of microwave, taking low-temperature coal tar distillation of Shenfu coal as solvent, extract the Shenfu coal under the optimal operation condition, pyrolyze mixture at 510 °C, then analyse the composition and properties of pyrolysis products. The results show that the liquid products are composed of phenolic compounds, aromatic compounds and alkane. The phenolic compounds reach up to 50 percent, which involving phenol, C1 to C4 phenol, little C4 phenol. In phenols, the total content of phenol, C1 phenol, C2 phenol accounts for more than 70 percent, so these low grade phenol have to be separated before processing the liquid products.

Key words: microwave; extraction; pyrolysis; GC - MS analysis; processing scheme

在对溶剂进行升温的过程中, 用微波辐射代替加热, 可以使溶剂快速升温, 减少抽提时间和溶剂用量。利用极性分子的选择性作用可进一步提高抽提率^[1-3]。煤的微波辅助溶剂萃取技术是借助微波破坏煤的大分子网络结构的能力, 利用溶剂快速萃取

小分子物质, 得到高收率液态抽提产物的技术。抽提产物经分离后, 得到油品、沥青烯和前沥青烯。对这些组分进行深加工, 得到成品油和焦炭, 并有效利用固体残渣^[4]。煤的溶剂热解萃取(简称热萃取)是在高温下, 利用有机溶剂对煤进行热解抽提得到

收稿日期: 2012 - 05 - 14 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 陕西省科技计划项目(2010K01 - 089)

作者简介: 田文莉(1981—), 女, 陕西宝鸡人, 助理工程师, 主要从事煤化工、重质油化学与加工方面的研究。

引用格式: 田文莉, 孙显锋, 侯翠利, 等. 煤焦油馏分微波萃取神府煤热解液体产物的研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 52 - 54, 85.

萃取物的技术。关于煤的萃取研究国内一般都在低温阶段(200℃以下)进行,这主要是为了研究煤的分子结构或考查影响萃取率的因素及萃取规律等^[5]。作为一种非回收型有机混合溶剂,理论上低温煤焦油对煤可以起到较好的溶胀和萃取作用^[6]。本研究将微波萃取和溶剂热萃取结合起来。

1 实验条件

1.1 煤 样

选用陕西神府煤,将其粉碎、筛分至0.074 mm左右,在真空干燥箱中于100℃干燥至恒重后,自然冷却至室温备用。表1为煤样的元素分析和工业分析。

表1 神府煤的元素分析及工业分析

元素分析					工业分析			
$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{ad})$	$\omega(O \text{ 及其它})$	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
69.05	3.70	1.08	0.28	13.75	8.15	11.19	29.74	50.92

1.2 实验仪器与试剂

MDS-6 温压双控微波消解/萃取仪(上海新仪微波化学科技有限公司);NDJ-9S 旋转黏度计;石油产品康氏残炭测定仪(CN66M/DK5-DKL-138);德国Vario EL全自动元素分析仪;GC/MS分析在日本岛津的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)上进行;铝甑(中国石油大学自制);索氏萃取器。正庚烷、甲苯和四氢呋喃等试剂为市售分析纯试剂。

1.3 最优萃取条件确定

在微波辅助条件下,考察了萃取溶剂、溶煤比、萃取温度、萃取时间等因素对萃取率的影响,确定了萃取溶剂及最优萃取条件。经过重复性实验,最终确定空白实验的最优萃取条件为溶煤比4:1,萃取温度200℃,萃取时间0.5 h;微波萃取的最优萃取条件为溶煤比3:1,萃取温度200℃,萃取时间0.5 h。

1.4 性质、组成分析方法

根据GB/T 2540-1981《石油产品密度测定法(比

重瓶法)》测定样品在20℃的密度;采用NDJ-9S旋转黏度计测定样品在50℃的黏度;根据GB/T 268-1987《石油产品残炭测定法(康氏法)》测定样品的残炭值;采用德国Vario EL全自动元素分析仪进行样品的元素组成分析;采用日本岛津的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定样品组成;采用索氏萃取法测定样品族组成(轻油、沥青烯、前沥青烯、不溶物)。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂

切割神府低温煤焦油,得到170~230℃,230~300℃,230~360℃及360℃以上馏分。分别以各段馏分为溶剂,进行不用微波条件下实验(空白萃取)和微波萃取实验,将混合液在510℃热解后,计算得到煤的转化率。发现230~360℃馏分量较多,煤的转化率较高,因此选取其作为煤萃取溶剂。表2为萃取溶剂的性质组成分析。

表2 萃取溶剂性质组成分析

密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	动力黏度/ ($mPa \cdot s$)	残炭/ %	元素分析/%					H/C
			$\omega(C)$	$\omega(H)$	$\omega(S)$	$\omega(N)$	$\omega(O \text{ 及其它})$	
0.9816	<10	0.47	78.99	8.53	0.95	0.41	11.12	1.30
族组成/%				馏分含量/%				
轻油	沥青烯	前沥青烯	不溶物	<230℃	230~260℃	260~300℃	>300℃	
88.36	6.32	4.89	0.44	0.10	54.67	21.10	23.63	

2.2 萃取产物性质组成分析

2.2.1 性质分析

表3为萃取热解液体产物的性质分析。其中空白萃取的溶煤比为4:1,微波萃取的溶煤比为3:1,2种萃取方法的温度、萃取时间、热解条件均相同,分别为200℃,0.5 h,510℃。由表3可知,空白萃

取和微波萃取热解液体产物中O元素含量较高且相近,同时S、N元素含量较高,尤其是N元素,必须在后续加工中脱除;空白萃取和微波萃取热解液体产物H/C分别为1.31和1.02,残炭值均较低,分别为1.44%和1.68%,有利于减少后续加工过程中催化剂积炭,延长催化剂使用寿命。

表3 萃取热解产物性质分析

样品	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	动力黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	残炭/ %	元素分析/%					H/C
				$\omega(\text{C}_d)$	$\omega(\text{H}_d)$	$\omega(\text{N}_d)$	$\omega(\text{S}_d)$	$\omega(\text{O及其它})$	
空白萃取	0.9888	<10	1.44	78.73	8.59	0.23	0.79	12.45	1.31
微波萃取	0.9802	<10	1.68	79.47	6.77	0.54	0.81	12.41	1.02

2.2.2 组成分析

(1) 族组成

所用溶剂依次为正庚烷、甲苯、四氢呋喃。每种溶剂的萃取时间约为6 h,每个萃取组分均在0.1 MPa真空下干燥6 h,干燥温度100 ℃。得到正庚烷可溶物、甲苯可溶/正庚烷不溶物、四氢呋喃可溶/甲苯不溶物和四氢呋喃不溶物4个组分,分别称为轻油、沥青烯、前沥青烯、四氢呋喃不溶物,各组分的产率根据所得不溶物的质量计算,表4为萃取热解产物族组成。

表4 萃取热解产物族组成 %

样品	轻油	沥青烯	前沥青烯	不溶物
空白萃取	76.35	9.35	7.52	6.78
微波萃取	73.61	4.88	20.10	1.46

由表4可知,空白萃取和微波萃取热解液体产物中都含有较高的油分,分别达到76.35%和73.61%;同时沥青烯含量均小于10%,分别为9.35%和4.88%,前沥青烯含量分别为7.52%和20.10%,致使微波萃取热解产物的残炭值稍大于空白萃取。

(2) GC-MS分析

表5为萃取热解产物GC-MS分析。由表5可知,液体产物主要由酚类化合物、芳烃化合物及烷烃组成,尤其是酚类含量较高,其在2种萃取热解液体产物中的含量都达到50%以上。酚类化合物在液体产物中含量较高,即液体产物中O元素含量较

高,这与表1的元素分析结果一致。

表5 萃取热解产物GC-MS分析 %

样品	烷烃	不饱和烃	芳烃	酚类	杂环化合物	其它
空白萃取	10.94	1.04	22.91	56.92	1.40	6.79
微波萃取	13.20	1.46	22.65	52.72	1.67	8.30

空白萃取热解产物中,除酚类外的其它化合物约占液体产物的43%,其中杂环化合物占液体产物的1.40%;微波萃取热解产物中除酚类外的其它化合物约占液体产物的47%,其中杂环化合物占液体产物的1.67%,略大于空白萃取热解产物。这两部分化合物的含量虽然不高,但是富集了液体产物中大量的杂原子,包括S、N以及重金属元素等,是后续加工过程中必须要去除的杂质。

2.3 酚类化合物

表6、表7分别为空白萃取、微波萃取热解产物中酚类化合物的具体组成。由表6、表7可知,酚类化合物主要由苯酚、C1~C4苯酚组成,>C4苯酚含量很小,其中由苯酚、C1-苯酚、C2-苯酚组成的低级酚含量占总酚含量的74.77%。由于酚类化合物在液体产物中占有较高的份额,大于50%,且低级酚具有较高的附加值,是有机化学工业的基本原料之一,在合成纤维、工程塑料、医药、农药、增塑剂、抗氧化剂、染料中间体及炸药等的生产中有广泛应用。因此有必要在后续加工中将低级酚类化合物从液体产物中分离出来。

表6 热解产物酚类化合物组成(空白萃取) %

酚类化合物	苯酚	C1-苯酚	C2-苯酚	C3-苯酚	C4-苯酚	>C4苯酚	合计
组成(液体)	6.08	15.09	21.38	12.52	1.57	0.28	56.92
组成(酚类)	10.69	26.52	37.56	22.00	2.76	0.47	100.00
	74.77(低级酚)						

表7 热解产物酚类化合物的组成(微波萃取) %

酚类化合物	苯酚	C1-苯酚	C2-苯酚	C3-苯酚	C4-苯酚	>C4苯酚	合计
组成(液体)	5.62	12.20	20.21	13.56	0.79	0.34	52.72
组成(酚类)	10.66	23.14	38.33	25.72	1.50	0.65	100.00
	72.13(低级酚)						

(下转第85页)

