

低温煤焦油柱层析色谱族组分分离及 GC/MS 分析

王世宇,白效言,张颀,王利斌,曲思建

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013)

摘要:通过柱层析族组分分离和 GC/MS 相结合的方法,将低温煤焦油划分为脂肪族、芳香族、酯族和极性物等,深入研究了脂肪烃(链烷烃、环烷烃和烯烃等)、芳香烃(萘、蒽和菲等)、含氧化合物和含氮化化合物的种类和相对含量,对低温煤焦油化学组成进行了较好的定性定量分析。

关键词:低温煤焦油;柱层析色谱;GC/MS;族组成

中图分类号:TQ530.2

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)04-0059-04

根据热解温度和过程方法的不同,煤焦油可分为低温煤焦油(热解温度在 450 ~ 600 °C)、中温煤焦油(热解温度在 700 ~ 900 °C)和高温煤焦油(热解温度在 1000 °C 左右)。煤一次热解产生低温煤焦油,低温煤焦油在高温下经过二次裂解得到中温煤焦油和高温煤焦油。

低温煤焦油是由极其复杂的有机化合物组成的油品混合物,从外观上看是呈黑至赤褐色的液体,密度略大于 1 g/cm³,粘度大,具有特殊性气味。在恩氏蒸馏试验时,350 °C 前馏出率在 50% 左右,初馏点较高,几乎不含轻质馏分^[1]。

高温煤焦油分离的方法,主要是通过连续蒸馏操作将煤焦油切割为:轻油(< 170 °C)、酚油(170 ~ 210 °C)、萘油(210 ~ 230 °C)、洗油(230 ~ 270 °C)和蒽油(270 ~ 300 °C、300 ~ 340 °C)等 6 个馏分段^[2]。这种分离方法广泛应用于工业生产中,普及推广程度较高,但是不能很好的将脂肪烃、芳香烃、含氧化合物和含氮化合物等各类化学性质相似的物质分离开来,严重影响了煤焦油的精细化科学开发和综合利用。

柱层析色谱的基本原理是,在一定条件下,硅胶与被分离物质之间产生作用,这种作用主要是物

理和化学作用 2 种。物理作用来自于硅胶表面与溶质分子之间的范德华力;化学作用主要是硅胶表面的硅羟基与待分离物质之间的氢键作用。文献中记载,柱层析色谱分离的方法广泛应用于馏分油^[3]、重质油^[4]、煤液化油^[5]和岩石可溶有机物^[6]的化合物分离和分析。笔者将借鉴柱层析色谱应用在以上领域的实验方法,结合低温煤焦油的自身特点,先对低温煤焦油样品进行柱层析色谱族组分分离,然后使用 GC/MS 色质联用仪对各个族的化合物进行定性定量分析。

1 实验部分

1.1 样品采集

结合中国低温煤焦油生产的实际情况,依据 GB/T 2289—94《焦化粘油类产品取样方法》,分别在陕西神木和山西大同取样 4 批次,将其分别命名为 SM-1、SM-2、DT-1 和 DT-2。

1.2 实验方法

(1)低温煤焦油基本性质分析包括密度、水分、灰分、粘度、残炭、闪点、甲苯不溶物和元素分析。

(2)低温煤焦油柱层析色谱分离。固定相,采用经过活化后的 80 ~ 100 mm 的层析专用硅胶;流

收稿日期:2010-05-20

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(2007AA05Z328)

作者简介:王世宇(1983—),男,山西长治人,主要从事煤炭热解、炼焦工艺和煤焦油深加工等方面的研究。

动相,分别采用正己烷(脂肪族洗脱剂)、苯(芳香族洗脱剂)、乙酸乙酯(酯族洗脱剂)和甲醇(极性物洗脱剂)4种。

(3)使用GC/MS色质联用仪对各族的化合物进行定性定量分析。根据化合物质谱图进行定性分析;根据总离子流色谱图进行定量分析。

1.3 实验仪器

(1)美国Thermo Fisher公司的EA1112全自动元素分析仪;

(2)VARIAN 4000 GC/MS色质联用仪

气相色谱(GC):氢火焰离子化检测器(FID);色谱柱VF-5 ms 60 M×0.25 MM ID DF=0.25;升

温程序50℃(6 min) $\xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290℃(40 min);进样口温度280℃;采用分流进样,分流比100:1;传输线温度280℃。

质谱(MS):EI源(电子轰击源);电子能量70 eV;灯丝电流25 μA;扫描范围50~1000 μm;扫描时间1.64 s。

2 结果讨论

2.1 低温煤焦油常规分析

DT-1、DT-2、SM-1和SM-2,4种样品的焦油基本性质分析见表1。

表1 低温煤焦油基本性质分析

| 分析项目 | SM-1 | SM-2 | DT-1 | DT-2 | 高温煤焦油 ^[7] | 重质原油 ^[8] |
|---|---------|---------|----------|---------|----------------------|---------------------|
| 密度 d_4^{20} | 1.0252 | 1.0277 | 1.0579 | 1.0707 | 1.18 | 0.9434 |
| 水分/% | 6.75 | 5.30 | 6.10 | 7.60 | 1.4 | — |
| 灰分/% | 0.0216 | 0.0315 | 0.0838 | 0.1012 | 0.02 | — |
| 粘度 $v_{50}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | 38.4884 | 26.4247 | 132.1438 | 94.5768 | — | 287 |
| 粘度 $v_{80}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | 7.2720 | 6.2692 | 23.0541 | 21.0507 | 38.5 | — |
| 残炭 X/% | 4.8682 | 6.0065 | 7.2895 | 7.0730 | — | 4.8 |
| 甲苯不溶物 TI/% | 0.153 | 0.286 | 0.515 | 0.923 | 6.3 | — |
| 闭口闪点 $t_0/^\circ\text{C}$ | 114 | 114 | 112 | 110 | — | — |
| C/% | 84.0887 | 83.7853 | 85.1469 | 84.9907 | 92.81 | 86.36 |
| H/% | 9.935 | 8.9247 | 8.3545 | 8.4589 | 5.30 | 11.13 |
| O*/% | 5.4087 | 6.7198 | 5.9183 | 5.9709 | 0.96 | 1.84 |
| N/% | 0.5459 | 0.4927 | 0.4927 | 0.5382 | 0.03 | 0.41 |
| S/% | 0.0217 | 0.0775 | 0.0876 | 0.0413 | 0.9 | 0.26 |
| H/C原子比 | 1.4178 | 1.2782 | 1.1774 | 1.1943 | 0.69 | 1.53 |

注:O*(%)=100-[C(%) + H(%) + N(%) + S(%)]

和高温焦油、重质油相比,低温煤焦油具有以下特点:

(1)低温煤焦油密度(1.02~1.07 g/cm³)虽略高于水的密度(1 g/cm³),但非常接近;而高温焦油(1.18 g/cm³)、重质原油(0.9434 g/cm³)与水皆存在一定的密度差。

(2)低温焦油4个样品DT-1、DT-2、SM-1和SM-2的水分含量在5%~8%之间,明显高于高温焦油的1.4%。

(3)和重质原油相比,粘度 v_{50} 的数据低于重质原油;和高温焦油相比,粘度 v_{80} 的数据低于高温焦油。

(4)低温煤焦油中的氧含量(5.4%~6.7%)较高,硫含量较低。H/C原子比在1.1~1.4之间,大小顺序为:高温焦油(0.69) < DT-1 < DT-2 < SM-2 < SM-1 < 重质焦油(1.53)。

2.2 低温煤焦油族组成分离

4个煤焦油样品的脂肪族、芳香族、酯族和极性物以及沥青残渣的含量(质量百分比)分布情况如图1、图2所示。由图1、图2可知,4个煤焦油样品中脂肪族的含量相对平均,没有明显的含量突变,稳定在14%~21%。4个煤焦油样品中芳香族和酯族的含量分布成互补趋势,SM-1和DT-2的芳香族含量占50%左右,明显高于其酯族含量;反之,SM-2和DT-1的酯族含量占50%左右,也明显高于其芳香族含量。2个族之和,占焦油样品总量的65%~80%,可见这2个族是低温煤焦油组成的主体,另外,同一采样点样品(例如:SM-1和SM-2)之间的脂肪族和芳香族含量的差异,可能源于采样位置的不同。4个煤焦油样品中极性物的含量均较少,分布在0.5%~5%之间。

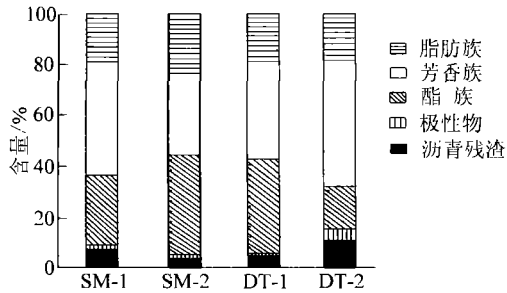


图1 同一样品下的族分离产物之间的纵向对比

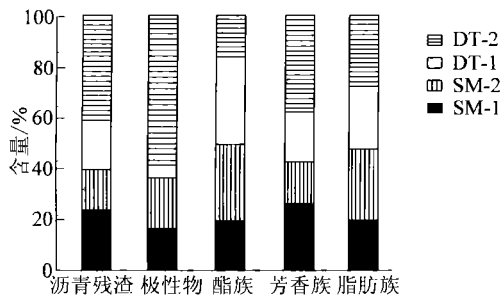


图2 族分离产物在4个样品之间的横向对比

2.3 GC/MS 分析结果

脂肪族层析产物的 GC/MS 检测结果显示,脂肪族共检测出 47 种化合物,其中直链烷烃 27 个,环烷烃 5 个,烯烃 12 个,其它 3 个。

芳香族层析产物的 GC/MS 检测结果显示,芳香族共检测出 55 种化合物,其中芳香烃化合物 29 个,含氧化合物 8 个,含氮化合物 18 个。

酯族层析产物的 GC/MS 检测结果显示,酯族共检测出 55 种化合物,其中含氧化合物 35 个,含氮化合物 14 个,其它 6 个。

极性物层析产物的 GC/MS 检测结果显示,极性物中共检测出 45 种化合物,其中含氧化合物 27 个,含氮化合物 15 个,其它 3 个。

在芳香族中检测出含氧化合物 8 个,含量为芳香族总量的 10% ~ 13%;在酯族中检测出含氧化合物 35 个,含量为芳香族总量的 70% ~ 75%;在极性物中检测到含氧化合物 27 种,由于极性物层析组分仅占焦油总质量的 1% 左右,所以相对含量不予考虑。酯族含氧化合物中 80% 左右为酚类化合物,其中 62% ~ 71% 的苯酚,29% ~ 38% 的萘酚。其它含氧化合物中,甲氧基型的醚键化合物含量最多,酯类化合物次之,羟基和醛基化合物也有一定量存在,环内氧含量最低。

在芳香族中检测出含氮化合物 18 个,含量为芳香族总量的 19% ~ 30%;在酯族中检测出含氮化合物 14 个,含量为芳香族总量的 20% ~ 25%;在极性物中检测到含氮化合物 15 种,由于极性物层析组分仅占焦油总质量的 1% 左右,所以相对含量不予考虑。芳香族含氮化合物中主要是环内含氮化合物,比如吡啶、喹啉、吡啶、吡咯和氮杂芴等;酯族含氮化合物中主要是氨基取代化合物,比如氨基在萘、蒽和对苯等物质上的取代化合物。

DT-1、DT-2、SM-1 和 SM-2,4 种低温煤焦油组成具有以下特点,见表 2。

表2 4种煤焦油样品中各类物质的摩尔浓度百分含量

| 族组成 | 化合物类别 | DT-1 | DT-2 | SM-1 | SM-2 |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 脂肪族 | 直链烷烃 | 13.83 | 14.08 | 12.00 | 16.72 |
| | 环烷烃 | 0.37 | 0.45 | 0.46 | 0.52 |
| | 烯烃 | 1.62 | 1.92 | 1.56 | 2.72 |
| | 合计 | 15.82 | 16.46 | 14.02 | 19.95 |
| 芳香族 | 萘及衍生物 | 3.69 | 3.43 | 4.99 | 4.55 |
| | 蒽及衍生物 | 3.84 | 5.61 | 4.42 | 2.41 |
| | 菲及衍生物 | 1.00 | 1.38 | 10.20 | 5.65 |
| | 联苯及衍生物 | 6.32 | 10.70 | 6.07 | 3.23 |
| | 茚及衍生物 | 4.44 | 7.61 | 5.43 | 2.78 |
| | 芴及衍生物 | 0.43 | 0.70 | 0.55 | 0.30 |
| | 合计 | 20.05 | 29.91 | 32.07 | 19.15 |
| 含氧化合物 | 苯酚及衍生物 | 19.40 | 6.08 | 11.51 | 16.10 |
| | 萘酚及衍生物 | 7.67 | 2.96 | 5.79 | 9.55 |
| | 酚类合计 | 27.07 | 9.04 | 17.30 | 25.65 |
| | 非酚类 | 10.37 | 8.02 | 8.46 | 9.37 |
| | 合计 | 37.44 | 17.06 | 25.77 | 35.02 |
| 含氮化合物 | 环内氮 | 8.93 | 15.42 | 9.84 | 5.29 |
| | 氨基氮 | 8.82 | 3.33 | 6.11 | 11.64 |
| | 合计 | 17.75 | 18.75 | 15.95 | 16.94 |
| 非烃化合物合计 | | 55.19 | 35.81 | 41.72 | 51.96 |
| 合计 | | 91.06 | 82.18 | 87.81 | 91.06 |

(1) 脂肪烃占焦油总量的 14% ~ 20%, 4 个样品的差异较小。其中, 90% 左右是石油蜡基长链烷烃, 烯烃和环烷烃的含量较少。

(2) 芳香烃占焦油总量的 19% ~ 32%, 同系列 (DT、SM) 内有差异, 系列之间规律相似, 可能和采样点的位置有关。其中, 萘含量 3% ~ 5%, 蒽含量 2% ~ 6%, 芘含量 3% ~ 8%, 苊含量较少, 单环芳香烃可能因为溶剂峰的原因被屏蔽了。另外, DT 系列中, 对苯和联苯的含量较高, 为 6% ~ 10%; SM 系列中, 菲的含量较高, 为 6% ~ 10%。

(3) 含氧化合物占焦油总量的 17% ~ 38%, 存在“系列内有差异, 系列间相似”的规律。其中, 酚含量 10% ~ 27%, 占含氧化合物总量的 50% ~ 70%; 非酚含氧化合物含量 8% ~ 11%, 主要为脂肪羟基、羰基、酯基和甲氧基型醚键等含氧官能团, 环内含氧化合物较少。

(4) 含氮化合物占焦油总量的 16% ~ 19%, 其中, 氨基氮和环内氮, 都有相当比例的含量。

(5) 非烃化合物 (含氧和含氮化合物) 占样品总量的 35% ~ 55%, 非脂肪烃化合物 (脂肪烃和非烃化合物) 占焦油总量的 65% ~ 75%。

3 结 论

(1) 从低温煤焦油的常规分析来看, 其密度略高于水的密度, 而且非常接近, 含水量较高; 粘度较高, 介于高温焦油和重质原油之间; 氧元素含量较高, H/C 原子比在 1.1 ~ 1.4 之间, 介于高温焦油和重质原油之间。

(2) 脂肪烃占焦油总量的 12% ~ 17%, 芳香烃

占焦油总量的 20% ~ 30%, 非烃化合物 (含氧和含氮化合物) 占焦油总量的 35% ~ 55%, 非脂肪烃化合物 (脂肪烃和非烃化合物) 占焦油总量的 65% ~ 75%。重质组分含量高, 极性化合物 (酚类化合物等) 含量高, 是低温煤焦油组成的最显著特点。

(3) 实验结果证明, 柱层析色谱族组分分离和 GC/MS 相结合的研究方法, 可以较好地完成对低温煤焦油组成的定性定量分析。

参考文献:

- [1] 水恒福, 张德详, 张超群. 煤焦油分离与精制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 461 - 463.
- [2] 肖瑞华. 煤焦油化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006, 45 - 48.
- [3] ASTM D2549—02 (2007), Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High - Boiling Oils by Elution Chromatography [S].
- [4] 韩丽. 重油的组成结构和高效转化的基础研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2008.
- [5] 丁明洁. 煤及煤液化衍生物中有机组分的族组分分离与分析 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2008.
- [6] SY/T 5119—2008, 岩石可溶有机物及原油族组成分析 [S].
- [7] 丑 明, 吴志勇, 徐秀丽, 吴甦. 直立炉炼焦过程中焦油分布及脱水的研究 [J]. 冶金能源, 2004, 23 (1): 41.
- [8] 梁文杰. 石油化学 [M]. 北京: 石油大学出版社, 2005, 17.

The separation of group composition by column chromatography and GC/MS analysis

WANG Shi-yu, BAI Xiao-yan, ZHANG Yang, WANG Li-bin, QU Si-jian

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Through the separation of the group composition by the column chromatography and GC/MS analysis, the low-temperature coal tar has been divided into four different groups including aliphatic series, aromatic series, esters and polar fraction. A further study has been made on the classification and the relative content of aliphatic hydrocarbon (chain alkanes, Cyclanes, Alkenes, etc.), aromatic group (Naphthalenes, Anthracenes, Phenanthrenes, etc.), oxygenated chemicals and nitrogen compounds. Qualitative and quantitative analysis on the chemical composition of the low-temperature coal tar is made.

Key words: low-temperature coal tar; column chromatography; GC/MS; group composition