

文章编号 : 0253 - 2409(2005) 01 - 0121 - 04

两种萃余煤的双氧水氧化产物的 GC/MS 分析

陈虹, 张佳伟, 郁桂云, 寇佳慧, 宗志敏, 魏贤勇

(中国矿业大学 化学工程学院, 江苏 徐州 221008)

关键词 : 萃余煤 ; 双氧水 ; 氧化 ; 萃取 ; GC/MS 分析

中图分类号 : TQ531 文献标识码 : B

煤的氧化是研究煤的组成结构和从煤中获取有机化学品的重要手段^[1-4], 包括过氧化氢氧化、氧化性酸氧化、氧气氧化、空气氧化、风化、干氧化和液相氧化等^[5-9]。迄今的有关研究基本上对原煤进行氧化, 通过分析所得可溶物的量和组成推测煤的组成结构和氧化降解反应的机理。由于原煤本身存在可溶成分, 以原煤作为反应物进行氧化反应时难以判断所得可溶成分原煤固有的还是反应生成的。

本研究以双氧水作为氧化剂, 在比较温和的条件下对萃余煤进行氧化反应, 通过 GC/MS 分析考察了反应混合物的组成结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 DZF-3 型真空干燥箱, 501 型超级恒温水浴, M-50 型真空过滤器, 改进型索氏萃取器, R-134 型旋转蒸发器, HP 6890/5973 型 GC/MS, HP6890 型 GC。

所用试剂均为市售分析纯试剂, 包括 CS₂、苯、四氢呋喃、丙酮、甲醇和 30% 双氧水溶液。所有有机试剂均用旋转蒸发器蒸馏后使用。

1.2 实验方法

1.2.1 萃余煤的制备 实验所用煤样为河南义马 (YM) 煤 (粉碎至过 200 目筛后真空干燥备用) 和美国 Pocahontas No. 3 (P3) 标准煤样, 其工业分析和元素分析的结果列于表 1。

称取 10 g 煤样装入滤纸筒后放入改进型索氏萃取器中。分别用 CS₂ 与四氢呋喃的混合溶剂 (体积比 1: 2) 和环己酮对 YM 和 P3 煤样进行萃取, 直至萃取液接近无色且用 GC 从浓缩后的萃取液中检测不出萃取物后再用丙酮萃取 48 h, 分别洗脱四氢呋喃和环己酮。将所得萃余煤放入真空干燥箱中在 100 °C 下真空干燥 4 h 后在真空下冷却至室温, 取出放入干燥器中备用。YM 和 P3 煤样的萃取率分别为 5.86% 和 4.38% (均以干燥无灰基计)。

表 1 YM 和 P3 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of YM and P3 coal samples

Coal sample	Proximate analysis <i>w</i> / %			Ultimate analysis <i>w</i> _{daf} / %				
	<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _d	<i>V</i> _{daf}	C	H	O*	N	S
YM	2.18	22.48	38.89	78.10	5.04	13.58	< 0.1	3.27
P3	0.65	4.77	19.53	91.81	4.48	1.66	1.34	0.51

* by difference

1.2.2 萃余煤的双氧水氧化和产物的 GC/MS 分析 称取 1 g 萃余煤并量取 30 mL 质量分数为 30% 的双氧水溶液加入 100 mL 的烧杯中, 混合均匀后放入调至 40 °C 的超级恒温水浴中反应 6 h。用减压抽滤的方法以孔径为 0.2 μm 的纤维素滤膜将反应混合物分

离为水溶物和水不溶物。用纯净水多次洗涤并减压抽滤后将滤渣转移至滤纸筒内真空干燥箱中在 100 °C 下真空干燥 4 h 后在真空下冷却至室温, 取出放入改进型索氏萃取器用 CS₂ 萃取至萃取液接近无色且用 GC/MS 从浓缩后的萃取液中检测不出萃取

收稿日期 : 2004-05-25 ; 修回日期 : 2004-11-26

基金项目 : 国家自然科学基金 (20076051) ; 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022101) ; 高等学校博士学科点专项科研基金 (20020290007) ; 教育部科学技术研究重点项目 (104031)。

联系作者 : 魏贤勇, 电话 0516 - 3885951, E-mail wei_xy1@sina.com。

作者简介 : 陈虹 (1977 -) 女, 江苏沐阳人, 硕士研究生, 应用化学专业。E-mail ch0762@sina.com。

物。每次用 40 mL 的苯多次萃取水溶物直至用 GC 从浓缩后的萃取液中检测不出萃取物。分别对上述 CS_2 和苯萃取液进行适当浓缩后用 GC/MS 分析。

将上述 CS_2 萃取液和苯萃取液自然挥发至恒重,并用旋转蒸发器在减压下蒸馏用苯萃取过的水溶液继而放入真空干燥箱中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 1 h 以除去水和可能残留的双氧水,由此计算 CS_2 萃取物(A)、苯萃取物(B)和苯不溶的水溶物(C)的收率。

1.2.3 GC/MS 检测分析条件 HP190915-433 色谱柱($300\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);氦气作为载气,流量为 1.0 mL/min ,分流比为 $20:1$ 。升温程序为:初始 $100\text{ }^\circ\text{C}$,保留 2 min , $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,保留 10 min 。质谱分析条件:EI 70 eV 。

2 结果与讨论

2.1 萃余煤氧化后所得萃取物的收率 图 1 比较了两种萃余煤氧化后所得萃取物 A、B 和 C 的收率。YM 和 P3 萃余煤氧化后所得萃取物 A 的收率分别为 2.13% 和 0.65% ,B 的收率均为 0.07% ,C 的收率分别为 24.92% 和 5.37% ,说明 YM 萃余煤的氧化比 P3 萃余煤的氧化容易得多。P3 煤为变质程度接近无烟煤的高变质烟煤,其中绝大部分有机质的缩合程度很高,难以被氧化解聚;YM 煤为低变质烟煤,其中有机质的缩合程度远低于 P3 煤,比较容易被氧化解聚。YM 煤的氧质量分数明显大于 P3 煤,所得萃余煤的亲水性也应该明显大于 P3 萃余煤。由于两种萃余煤的氧化反应在 30% 双氧水溶液中进行,亲水性的差别也是造成两种萃余煤氧化反应性显著不同的重要原因。

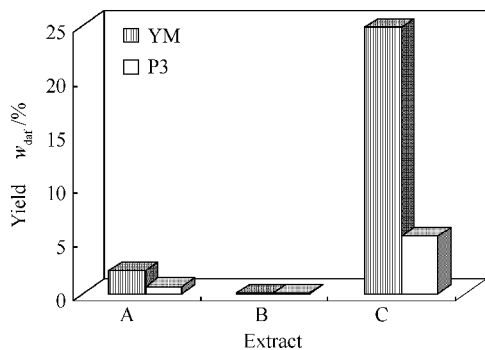


图 1 两种萃余煤氧化后所得萃取物的收率

Figure 1 Yields of the extracts from two oxidized coal residues

虽然萃取物 C 的收率远大于萃取物 A 和 B,但用 GC/MS 分析没有检测出其中的有机化合物,可能是因为其中的成分极性太强。

2.2 萃取物 A 的分析 图 2 给出 YM 萃余煤氧化后所得萃取物 A 的总离子流色谱图,检测出的有机化合物列于表 2。在检测出的化合物中质量分数最高的是棕榈酸,其余的含氧化合物还有豆蔻酸异丙酯、6,10,14-三甲基-2-十五酮和棕榈酸异丙酯。检测出的正构烷烃包括十七烷至三十一烷,其中二十五烷至三十一烷质量分数较高。只检测出 1 种异构烷烃(2,6,10,14-四甲基十五烷)和烯烃(1-二十二碳烯)。

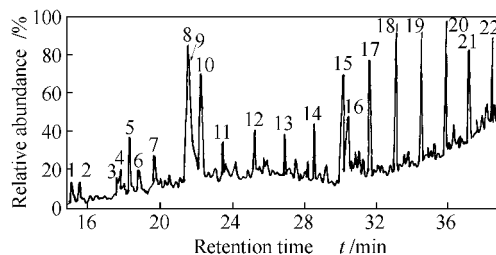


图 2 YM 萃余煤氧化后所得萃取物 A 的总离子流色谱图
Figure 2 Total ion chromatogram of extract A from oxidized YM coal residue

表 2 在 YM 萃余煤氧化后所得萃取物 A 中检测出的有机化合物

Table 2 Organic compounds detected in extract A from oxidized YM coal residue

No.	Compound	No.	Compound
1	heptadecane	12	docosane
2	2,6,10,14-tetramethylpentadecane	13	tricosane
3	octadecane	14	tetracosane
4	6-propyltridecane	15	pentacosane
5	Isopropyl myristate	16	1-docosene
6	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	17	hexacosane
7	nonadecane	18	heptacosane
8	palmitic acid	19	octacosane
9	eicosane	20	nonacosane
10	isopropyl palmitate	21	triacontane
11	heneicosane	22	hentriacontane

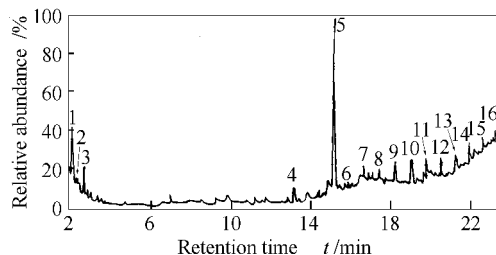


图 3 P3 萃余煤氧化后所得萃取物 A 的总离子流色谱图
Figure 3 Total ion chromatogram of extract A from oxidized P3 coal residue

表 3 在 P3 萃余煤氧化后所得萃取物 A 中检测出的有机化合物

Table 3 Organic compounds detected in extract A from oxidized P3 coal residue

No.	Compound	No.	Compound
1	isopentyl acetate	9	tetracosane
2	2 - methylcyclopentanone	10	pentacosane
3	2,2,5,5 - tetramethylhexane	11	hexacosane
4	isopropyl myristate	12	heptacosane
5	isopropyl palmitate	13	octacosane
6	heneicosane	14	nonacosane
7	docosane	15	triacontane
8	tricosane	16	hentriacontane

P3 萃余煤氧化后所得萃取物 A 的总离子流色谱图示于图 3, 检测出的有机化合物列于表 3。质量分数占绝对优势的是棕榈酸异丙酯, 此外含氧化合物是乙酸异戊酯、2 - 甲基环戊酮和豆蔻酸异丙

酯。检测出的正构烷烃包括二十一烷至三十一烷, 异构烷烃只有 2,2,5,5 - 四甲基己烷。

在两种萃余煤氧化后所得萃取物 A 中检测出的诸多成分(特别是烷烃)也在原煤的萃取物中被检测出^[10]但在多级萃取后的萃取物中没有检测出这些成分。推测应是通过氧化破坏了萃余煤中的部分共价键和缔合作用, 使这些成分游离出来。

2.3 萃取物 B 的分析 由两种氧化后的萃余煤所得的萃取物 B 的收率都很低(见图 1)。表 4 所示的结果表明, 苯酚是检测出的主要成分。根据对照实验的结果, 苯与双氧水在常温下不发生反应, 故认为检测出的苯酚应是萃余煤氧化的产物。在 YM 萃余煤氧化后所得萃取物 B 中还检测出丁内酯, 该化合物作为煤氧化的产物鲜见报道。从两种萃余煤氧化后所得萃取物 B 中都检测出多种其它成分, 但未能确定这些成分的结构。

表 4 在两种萃余煤氧化后所得萃取物 B 中检测出的有机化合物的质量分数

Table 4 Contents of organic compounds detected in extract B from two oxidized coal residues

Sample	Content $w_{mol} / \%$		
	butyrolactone	phenol	others
Residue B from oxidized YM residue	3.03	90.10	6.87
Residue B from oxidized P3 residue	0.00	63.58	36.42

参考文献:

- [1] MIURA K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals[J]. *Fuel Process Technol*, 2000, **62**(2-3):119-135.
- [2] SCHOBERT H H, SONG C. Chemicals and materials from coal in the 21st century[J]. *Fuel*, 2002, **81**(1):15-32.
- [3] 张秋民, 关 珺, 赵树昌, 等. 煤酸异构化制对苯二甲酸[J]. *燃料化学学报*, 2003, **31**(5):496-499. (ZHANG Qiu-min, GUAN Jun, ZHAO Shu-chang, et al. Synthesis of terephthalic acid by isomerization of coal acid[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, **31**(1):496-499.)
- [4] 王晓华, 熊玉春, 顾晓华, 等. 几种烟煤 CS₂ 萃取物的 GC/MS 分析[J]. *燃料化学学报*, 2002, **30**(1):72-77. (WANG Xiao-hua, XIONG Yu-chun, GU Xiao-hua, et al. GC/MS analysis of CS₂ - extracts from several bituminous coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, **30**(1):72-77.)
- [5] ANTHONY H C, TREVOR W M, DONALD E R. Low temperature oxidation studies of dried New Zealand coals[J]. *Fuel*, 1991, **70**(2):215-221.
- [6] TOGNOTTI L, PETARCA L, ALESSIO A D, et al. Low temperature air oxidation of coal and its pyridine extraction products[J]. *Fuel*, 1991, **70**(9):1059-1064.
- [7] BURKE S, JARVIE A W P, GAINES A F. A modification of the Deno oxidation process for use in the solubilization of higher ranked coals[J]. *Fuel*, 1992, **71**(4):395-399.
- [8] HAYASHI J, AIZAWA S, KUMAGAI H, et al. Evaluation of macromolecular structure of a brown coal by means of oxidative degradation in aqueous phase[J]. *Energy Fuels*, 1999, **13**(1):69-76.
- [9] McCUTCHEON A L, WILSON M A. Low-temperature oxidation of bituminous coal and the influence of moisture[J]. *Energy Fuels*, 2003, **17**(5):929-933.
- [10] 王晓华. 煤的溶剂分级萃取与萃取物的组成结构分析[D]. 徐州:中国矿业大学, 2002.

GC/MS analysis of products from oxidation of two coal residues by hydrogen peroxide

CHEN Hong, ZHANG Jia-wei, YU Gui-yun, KOU Jia-hui, ZONG Zhi-min, WEI Xian-yong
(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Yima and American Pocahontas No. 3 coal samples were exhaustively extracted with carbon disulfide (CS_2)/tetrahydrofuran mixed solvent and cyclohexanone, respectively. The residues after extraction were oxidized in 30% hydrogen peroxide aqueous solution at 40 °C. Water-soluble and insoluble fractions were separated in the reaction mixture by filtration, and then extracted with benzene and CS_2 , respectively. The extraction solutions were analyzed with GC/MS. The results show that both water-soluble fractions from the two oxidized coal residues contain small amount of phenol. Oxygen-containing compounds and long-chain alkanes are detected in the extraction solution with CS_2 from the water-insoluble fraction.

Key words: coal residue; hydrogen peroxide; oxidation; extraction; GC/MS analysis

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (20076051); National Key Project for Basic Research (G1999022101); Doctoral Program of Higher Education (20020290007); Key Project of Science and Technology of Ministry of Education (104031).

Corresponding author: WEI Xian-yong, E-mail: wei_xianyong@163.com, wei_xy1@sina.com.

Author introduction: CHEN Hong (1977-), female, Master student, applied chemistry. E-mail: ch0762@sina.com.

能源、环境和灾害国际会议一号通知

INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, ENVIRONMENT AND DISASTERS (INCEED 2005)

Bridging the Gaps for Global Sustainable Development

由国际环境岩土工程协会 (ISEG)、世界减灾联合会 (GADR) 以及联合国科教文组织 (UNESCO) 等共同组织, 由美国北卡罗莱纳大学全球能源和环境系统研究所 (GIEES) 承办的能源、环境和灾害国际会议将于 2005 年 7 月 24-30 日在美国北卡罗莱纳大学夏洛特分校举行。

会议议题如下:

(1) 能源系统: 能源消费模式和方针; 可再生能源系统; 太阳能系统; 地热能系统; 风能系统; 氢和其他可选择的燃料; 水电系统; 核能系统; 大洋潮汐能系统; 生物能系统; 煤炭能系统; 联合循环工厂; 石油储存和提炼系统。

(2) 交通运输、城市和工业系统相关的能源: 电动汽车; 节能发动机; 新型能源系统的运输机构; 复杂地形条件下的管道; 高速公路建设方面的能源投资; 建筑物能源系统; 照明系统; 能源储存以及传输系统。

(3) 污染物扩散、衰减和运移的处理过程: 通过空气传播的有害物质; 空气污染物的生成过程; 微尘扩散机制; 污染物的衰减和运移; 废弃物处理系统中的泄漏; 工业下水道的处理; 酸雨和酸性矿井的排干; 市政和工业固体废弃物的产生; 海运或河运中的石油溢出。

(4) 污染的生态效应: 风险评估框架; 生物多样性问题; 污染沉积物; 室内空气质量问题; 农作物污染物问题; 臭氧空洞及其影响; 水污染; 风险预测; 内分泌调节以及免疫系统的破坏; 放射性问题; 生态毒性以及环境安全; 职业的健康影响; 生态学的成本预算。

(5) 废弃物和污染物堆放处理系统: 废水及废弃物的处理过程; 废弃物的回收和再利用; 污染物堆放地点的内部处理; 污染物的自然衰减过程; 废弃物的分级系统以及测试标准; 矿山土地的复垦技术。

(6) 废弃物处置系统: 废弃物处置系统的可靠性; 垃圾填埋场、场地封盖; 隔离系统中的污染物吸附作用和衰减过程; 废弃物处置系统的新型隔离材料; 微尘控制以及土体稳定。

(7) 自然灾害和工业灾害及其影响: 干旱和森林开伐; 侵蚀和泥石流; 地震和火山爆发; 暴风雨、海啸和飓风; 洪水和雷电; 自然火灾以及高温气流; 爆炸和辐射; 全球变暖及其影响。

(8) 灾害以及污染的防治: 灾害和环境政策; 环境的安全标准; 现场以及大范围的灾害管理; 灾害信息系统; 报警系统; 灾害防御以及保险系统; 灾害和环境教育; 灾害对经济和环境的影响; 改善环境和减轻灾害的经济及社会经济机制; 环境法和全球协定。(9) 风险评估和决策支持的监测和可视化系统; GPS 系统; 生态传感器以及电子化学传感器; 地质建模技术; 地下水井系统; 地理信息系统; 数据系统; 结构监测; 环境影响评估。

会议摘要截止日期 2005 年 3 月 30 号

注册表格以及论文接收信息邮寄日期 2005 年 4 月 7 号

会议摘要投递(可选择以下任何一种方式):

网址 <http://www.iseg.giees.uncc.edu/inceed2005>

邮寄地址 INCEED 2005

CARC 238, Global Institute for Energy and Environmental Systems

University of North Carolina at Charlotte, 9201 University City Blvd

Charlotte, NC 28223, USA

会议全文截止日期 2005 年 6 月 15 号

会议注册费用缴纳截止日期 2005 年 4 月 30 号

邮箱地址 giees@email.uncc.edu

传真 704-687-2182