

文章编号: 0253-240X(2005)04-0412-04

神木煤显微组分热解和加氢热解的焦油组成

孙庆雷^{1,2}, 李文², 陈皓侃², 李保庆²

(1. 山东省科学院 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘要: 利用色谱-质谱联用技术测定了神木煤镜质组和惰质组在不同热解条件下焦油的组成, 考察了显微组分类型和反应气氛对苯类、酚类、萘类、含氧杂环和多环芳烃类化合物产率的影响。结果表明, 惰质组和镜质组焦油在组成和长链烃类、芳烃、含氧杂环和多环芳烃的相对质量分数方面存在很大差异。镜质组焦油中长链烃类的种类和相对质量分数较高, 惰质组焦油中芳烃、含氧杂环和多环芳烃的种类和相对质量分数较高, 反映了镜质组显微组分芳香度较低以及烷基侧链长和多以及惰质组稠环芳烃结构多和芳环缩聚程度高的特点。加氢热解比热解有较高的焦油收率, 随氢气压力的增加, 焦油的收率大幅度增加。镜质组和惰质组热解和加氢热解焦油组成和相对质量分数的差异反映了热解过程中氢气的加氢稳定化作用和加氢裂解作用。

关键词: 热解; 加氢热解; 显微组分; 焦油; 色-质联用

中图分类号: TQ531.7 **文献标识码:** A

煤的分子结构研究一直是煤化学研究的重要内容之一, 但由于煤的组成和结构非常复杂, 常规的分析表征方法^[1-2]只能提供煤部分结构的一些宏观信息, 而关于构成煤的大分子结构的信息相对较少。煤热解可使煤的大分子结构转变为一些容易分析的小分子煤焦油或气体^[3-5], 因此对热解产物的组成分析可以提供丰富的反映煤大分子结构特征的信息。热解气体主要为小分子化合物, 反映了煤中脂肪侧链的组成。热解产物中只有热解焦油的组成特征很大程度上继承了煤的组成结构, 一定程度上反映了煤大分子结构特征。根据煤焦油反映的结构信息, 可以勾画出煤的大分子结构特征。以往焦油的组成分析主要是为煤焦油的加工利用服务以生产化学品, 将其与煤结构特征进行关联的研究相对较少。Li等^[6]对显微组分在不同升温速率下所得焦油的组成进行了研究, 但没有与其分子结构进行关联。陈皓侃等^[7]利用GC-MS技术比较了热解和加氢热解产生的焦油组成特征, 在一定温度范围内考察了苯类、酚类和萘类化合物在几种煤焦油中的变化趋势, 在此基础上对比了两种煤分子结构特征的差异。关于显微组分热解和加氢热解焦油的组成分析与其结构关联的研究很少报道。为此在前文研究显微组分热解和加氢热解^[8-10]的基础上, 本文以神木煤显微组分热解和加氢热解焦油为研究对象, 比较了显

微组分热解和加氢热解焦油的组成结构特征, 并与显微组分的结构差异进行了关联, 得到了一些有意义的结果。

1 实验部分

1.1 固定床实验研究 实验用的神木煤显微组分样品为手选富集, 样品性质分析见文献^[9]。热解实验在固定床反应器上进行, 样品用量约10 g, 常压, Ar流量0.5 L/min, 升温速率10 °C/min, 最终反应温度650 °C。加氢热解在氢气气氛下进行, 除压力采用常压和3 MPa外, 其他与热解相同。反应器达到反应温度后, 切断加热电源, 自然冷却后缓慢泄压, 反应生成的液体通过冰盐水浴冷却, 然后用离心机(2 000 r/min)分离为煤焦油和水, 分别称重。反应器和冷却罐上附着的煤焦油通过反应前后质量差减获得, 并计入煤焦油质量。残余半焦从反应器倒出称量。

1.2 色-质联用分析 热解焦油用CH₃Cl和CH₃OH(3:1)混合溶液溶解, 采用惠普GC6890/MS5973型色谱-质谱联用仪分析。GC分析采用分流进样技术, 分流比为1:99, 色谱柱为SE-54型熔融弹性石英(0.2 mm×50 m)毛细管柱, FID检测器。MS为EI离子源, 离子化电压70 eV。从室温以4 °C/min升到150 °C, 停留5 min, 然后以4 °C/min升到270 °C, 进行分析测试。分离的各组分采用对

收稿日期: 2004-12-08; 修回日期: 2005-05-27。

基金项目: 国家自然科学基金(29936090)。

作者简介: 孙庆雷(1976-), 男, 山东博兴人, 博士, 从事煤化学的基础研究。E-mail: sqlei@sina.com。

照计算机检索标准化合物的质谱图进行定性,采用峰面积归一化法计算各组分的相对质量分数。

2 结果与讨论

2.1 热解与加氢热解焦油的收率

升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 终温 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 考察了不同气氛热解下的焦油收率, 结果如表 1 所示。

表 1 神木煤手选镜质组和惰质组 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解焦油收率
Table 1 Tar yield of Shenmu hand-picking vitrinite and inertinite during (hydro)pyrolysis at $650\text{ }^\circ\text{C}$

	Tar yield $w/\%$		
	vitrinite	parent coal	inertinite
0.1 MPa Ar	11.3	8.00	4.30
0.1 MPa H ₂	11.8	8.90	4.60
3.0 MPa H ₂	18.5	16.50	11.80

从表 1 看出, 相同条件下镜质组的焦油收率比惰质组高。这主要是因为镜质组比惰质组有较高的挥发分和内在氢质量分数, 在热解过程中能够用来稳定更多的挥发性碎片, 生成更多的挥发性气体和焦油。当热解气氛由 Ar 转换为 H₂ 时, 镜质组和惰质组焦油的收率都增加, 而且收率随 H₂ 压力的升高而大幅度增加。这主要是因为 H₂ 的加氢作用使更多的挥发性碎片以气体和焦油的形式稳定下来^[11], 而且这种稳定化作用随 H₂ 压力的增加而增加。氢气压力增加, 镜质组和惰质组加氢热解焦油收率的增加幅度不同, 惰质组焦油增加最多, 在高压下, 二者焦油收率的差别减小, 说明高压氢气气氛下惰质组的加氢活性也有所增加。

2.2 热解焦油组成分析

热解可使煤的大分子结构变为一些较易分析的小分子焦油, 煤焦油的组成含有丰富的反映煤结构的信息, 通过比较热解焦油的组成特征可以认识各有机显微组分在组成和结构方面存在的差异。650 °C 热解焦油的 GC-MS 分析结果见表 2。从表 2 看出, 神木煤手选镜质组和惰质组热解焦油组成主要是酚类、萘类、含氧杂环类化合物(主要为呋喃类)和多环芳烃类化合物(主要为芴、甲芴、蒽、甲蒽、菲、荧蒽、芘等), 各种组分的种类和相对质量分数存在很大差异, 反映出镜质组和惰质组在组成和结构上的不同。镜质组焦油中的烃类以长链正构烷烃为主, 此外还有少量的环己烯类化合物, 而惰质组焦油的烃类中, 长链正构烷烃相对质量分数较少, 不饱和的苯烯类、苯炔类和烯烃类化合物相对质量分数较高。镜质组焦油中烃类的种类

和相对质量分数明显高于惰质组焦油, 说明镜质组中的长链脂肪侧链质量分数相对较高, 这也与显微组分的 FT-IR 分析结果一致^[12]。

镜质组焦油中的多环芳烃相对质量分数较少, 主要为甲芴, 而惰质组焦油中多环芳烃种类较多, 主要为芴、甲芴、荧蒽、芘、甲芘等。这说明惰质组中稠环芳烃结构比镜质组多, 芳环缩聚程度也高, 这也与显微组分的 ¹³C NMR 结果中惰质组有较高芳香度一致^[11]。镜质组焦油中酚类相对质量分数明显高于惰质组焦油, 再结合惰质组焦油中呋喃类化合物相对质量分数较高(主要为二苯并呋喃和甲基二苯并呋喃), 而镜质组焦油中则没有检测到, 这说明惰质组中的氧更多的掺杂在煤大分子结构的稠环芳烃中, 而镜质组中的氧则主要为以酚羟基的形式存在, 故而热解时镜质组焦油中酚类相对质量分数较高。镜质组焦油中萘类相对质量分数较高, 约为 11.1%, 主要为四氢化萘和 1~4 个取代基萘类, 而惰质组焦油中萘类主要为 2~3 取代基的萘类, 这也反映出镜质组结构中芳香度较低以及烷基侧链长和多的特点。

表 2 神木煤手选镜质组和惰质组热解焦油的 GC-MS 分析结果

Table 2 GC-MS results of tar from pyrolysis of Shenmu hand-picking vitrinite and inertinite

Composition	$w/\%$	
	vitrinite	inertinite
Phenols	31.99	8.28
Naphthalenes	11.09	5.11
Hydrocarbons	35.28	3.97
Aromatic hydrocarbon	0.00	9.09
Oxygen-containing heterocycle	0.00	5.55
PAHs	1.63	25.10

2.3 加氢热解焦油组成分析

镜质组和惰质组的加氢热解产物分布明显不同, 生成焦油的组成和种类也不同。热解和加氢热解过程中焦油的种类和相对质量分数的差异能够反映镜质组和惰质组在组成和结构方面的差异, 而不同 H₂ 压力下加氢热解焦油组成的差异能够反映出 H₂ 在加氢热解过程中的作用。镜质组和惰质组在 0.1 MPa 和 3 MPa 下加氢热解焦油的分析结果见表 3。通过与热解焦油比较可以看出, 镜质组加氢热解焦油中多环芳烃的种类和相对质量分数都增加, 而长链芳烃仅种类有所增加, 相对质量分数则下降。另外, 热解时镜质组焦油中没有检测到呋喃类含氧杂环化合物, 而在加氢热

解焦油中则有少量存在。除多环芳烃和呋喃类化合物外,其余组分相对质量分数下降主要是惰性气氛下缩聚为沉积炭的挥发性碎片由于 H_2 的加氢稳定化作用使其大部分以多环芳烃的形式,小部分以长链烃类、酚类、萘类和含氧杂环的形式存在于焦油中;虽然在 H_2 气氛下长链烃类、酚类和萘类的生成量较热解时多,但增加的幅度明显小于多环芳烃的增加幅度,导致前者在加氢热解焦油中的相对质量分数反而不如热解焦油中的高。这说明 H_2 对挥发性碎片中大的稠环的加氢稳定化作用更为明显。

惰质组加氢热解焦油和热解焦油组成的差异与镜质组明显不同,可以看出惰质组焦油中芳烃的种类变化较大,相对质量分数降低。这主要是因为热解时惰质组中 H 质量分数较低,芳香度较高,即使少量脂肪结构断裂时生成物也为不饱和度较高的苯烯和苯炔类化合物。镜质组和惰质组加氢热解和热解焦油的最大差别就是多环芳烃的种类和相对质量分数的变化。它们在热解焦油中都较低,而在加氢热解焦油中由于挥发性基团碎片的加氢稳定化而明显增加,相对质量分数达 29.17% 和 65.55%;而且多环芳烃中大的稠环芳烃相对质量分数显著升高,说明 H_2 气氛下 H_2 的加氢稳定化作用能显著降低大的稠环芳烃前驱体的裂解,使之稳定并以大的稠环芳烃的形式存在于焦油中。惰质组和镜质组加氢热解焦油在组成和相对质量分数方面也存在很大差异,主要集中在长链烃类、芳烃、含氧杂环和多环芳烃。镜质组加氢热解焦油中长链烃类的种类和相对质量分数较高,惰质组加氢热解焦油中芳烃、含氧杂环和多环芳烃的种类和相对质量分数较高,与热解焦油基本一致。

不同压力下所得加氢热解焦油的组成和相对质量分数的差异,可以从另一个侧面反映出 H_2 在加氢热解过程中的作用。随 H_2 压力增加,镜质组和惰质组焦油中酚类、萘类的种类和相对质量分数都增加,呋喃类化合物在镜质组焦油中变化不大,在惰质组焦油中相对质量分数则降低;而长链烃类和多环芳烃的种类和相对质量分数都减少。这主要是因为常压时 H_2 的加氢稳定化作用比加氢裂解作用强,随 H_2 压力的增加, H_2 的加氢裂解作用明显增

加,使一些长链烃类、含氧杂环和多环芳烃类化合物裂解成较小的分子或以气体形式逸出,导致其种类和相对质量分数下降,而酚类和萘类的种类和质量分数则有所增加。通过以上分析可以看出,在相同条件下,不论是热解还是加氢热解,镜质组焦油有较多的长链烃类,而惰质组焦油有较多的呋喃类含氧杂环和多环芳烃,反映出镜质组和惰质组在脂肪侧链、稠环缩合芳环和含氧官能团质量分数方面存在的差异。不同 H_2 压力下镜质组和惰质组加氢热解焦油的差异则反映了 H_2 的加氢裂解作用。

表 3 镜质组和惰质组加氢热解焦油的 GC-MS 分析结果

Table 3 GC-MS analysis of tar from hydropyrolysis of Shenmu coal macerals

Composition	<i>w</i> / %			
	vitrinite		inertinite	
	0.1 MPa	3 MPa	0.1 MPa	3 MPa
Phenols	9.82	15.25	6.51	14.42
Naphthalenes	1.90	16.23	5.30	18.88
Hydrocarbons	31.25	15.24	0.00	0.00
Aromatic hydrocarbon	0.00	1.46	4.24	0.00
Oxygen-containing heterocycle	1.92	2.00	4.84	3.81
PAHs	29.17	26.63	65.55	57.58

3 结 语

利用色谱-质谱联用技术测定了神木煤手选镜质组和惰质组在不同热解和加氢热解条件下所得焦油的组成,得出结论如下:

(1) 惰质组和镜质组焦油在组成和长链烃类、芳烃、含氧杂环和多环芳烃的相对质量分数方面存在很大差异。镜质组焦油中长链烃类的种类和相对质量分数较高,惰质组焦油中芳烃、含氧杂环和多环芳烃的种类和相对质量分数较高,反映出镜质组结构中芳香度较低以及烷基侧链长和多以及惰质组中稠环芳烃结构多和芳环缩聚程度高的特点。

(2) 加氢热解过程比热解过程有较高的焦油收率,随氢气压力的增加,焦油的收率大幅度增加。

(3) 镜质组和惰质组热解和加氢热解焦油组成和相对质量分数的差异反映了热解过程 H_2 的加氢稳定化作用和加氢裂解作用。

参考文献:

- [1] SUNAY M, GAINES A F. Terrestrial biomarkers in benzene-methanol extracts of Turkish solid fuel[J]. Fuel, 1989, 68(10): 1264-1269.
- [2] SNAPE C E, STOKES B J, BARTLE K D. Identification of straight-chain fatty acids in coal extracts and their geochemical relation with straight-chain alkanes[J]. Fuel, 1981, 60(10): 903-908.
- [3] CHAFFEE A L, PERRY G J, JOHNS R B. Pyrolysis-gas chromatography of Australian coals: I Victorian brown coal lithotypes[J]. Fuel,

- 1983, **62**(3):303-310.
- [4] DONG J Z, KATO H, ITOH H, OUCHI K. Origin of alkanes in coal extracts and liquefaction products[J]. Fuel, 1987, **66**(10):1336-1346.
- [5] HAYATSU R, WINANS R E, SCOTT R G, MOORE L P, STUDIER M H. Trapped organic compounds and aromatic units in coals[J]. Fuel, 1978, **57**(9):541-548.
- [6] LI C-Z, BAARTLE K D, KANDIYOTI R. Characterization of tars from variable heating rate pyrolysis of maceral concentrates[J]. Fuel, 1993, **72**(1):3-11.
- [7] 陈皓侃, 李保庆, 张碧江. 热解和加氢热解煤焦油的组成和煤结构的关系[J]. 燃料化学学报, 1997, **25**(6):560-565.
(CHEN Hao-kan, LI Bao-qing, ZHANG Bi-jiang. Composition of coal derived tars and its relationship with coal network structure[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997, **25**(6):560-565.)
- [8] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 李保庆. 神木煤显微组分加氢热解特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, **30**(1):11-15.
(SUN Qing-lei, LI Wen, CHEN Hao-kan, LI Bao-qing. Study on hydrolysis of maceral from Shenmu coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, **30**(1):11-15.)
- [9] 孙庆雷, 李文, 李东涛, 陈皓侃, 李保庆, 白向飞, 李文华. 神木煤显微组分的结构特征与热转化性质的关系[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(2):97-102.
(SUN Qing-lei, LI Wen, LI Dong-tao, CHEN Hao-kan, LI Bao-qing, BAI Xiang-fei, LI Wen-hua. Relationship between structure characteristics and thermal conversion property of Shenmu maceral concentrates[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(2):97-102.)
- [10] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 李保庆. 神木煤显微组分加氢热解的 TG/MS 研究[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(6):647-651.
(SUN Qing-lei, LI Wen, CHEN Hao-kan, LI Bao-qing. TG/MS study of hydrolysis of Shenmu maceral concentrates[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(6):647-651.)
- [11] JOHNSON J L. Kinetics of bituminous coal char gasification with gases containing steam and hydrogen, in coal gasification[J]. Adv Chem Ser, 1974, (131):145-178.
- [12] SUN Q, LI W, CHEN H, LI B. The variation of structure characteristics of macerals during pyrolysis[J]. Fuel, 2003, **82**(6):669-676.

Compositions of coal tar from pyrolysis and hydrolysis of Shenmu coal macerals

SUN Qing-lei^{1,2}, LI Wen², CHEN Hao-kan², LI Bao-qing²

(1. Shandong Analysis and Test Center, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China ;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract : To understand the relationship of the tar compositions and the coal macerals, the tars obtained from the pyrolysis and hydrolysis of Shenmu coal macerals in a fixed-bed reactor were analyzed using GC-MS. And the effects of petrographic component, atmosphere and pressure on the yield of aromatic hydrocarbon, phenols, hydrocarbons, oxygen-containing heterocycle and PAHs were systematically investigated. The results show that there is great difference in the composition and the relative content of long chain hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, phenols, oxygen-containing heterocycle and PAHs in tars from vitrinite and inertinite pyrolysis. Vitrinite tar contains high content of hydrocarbon with long chain, and inertinite tar contains high content of aromatic hydrocarbon, phenols, oxygen-containing heterocycle and PAHs. It suggests that vitrinite has lower aromaticity and longer chain in its structure than inertinite, which is in well agreement with the result from ¹³C NMR and FT-IR test. The tar yield of hydrolysis is higher than that of pyrolysis. With increasing the hydrogen pressure, the yield of tar increases greatly. The content of phenols and naphthalenes in vitrinite tar from hydrolysis under 0.1 MPa is much lower than that from pyrolysis, while that of inertinite tar changes a little. The difference of tar composition and relative content during pyrolysis and hydrolysis reflects the effect of hydrogenation and hydrocracking reactions and the structure characteristics of the macerals.

Key words : pyrolysis ; hydrolysis ; macerals ; tar ; GC-MS

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (29936090).

Author introduction : SUN Qing-lei (1976-), male, Ph. D., majored in coal chemistry. E-mail : sqlei@sina.com.