

文章编号: 0253-2409(2015)05-0513-06

先锋褐煤在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐作用下热溶解聚及其产物分析

胡志权, 张素芳, 雷智平, 水恒福, 王知彩, 任世彪

(安徽工业大学化学与化工学院 煤洁净转化与综合利用省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 考察了先锋褐煤(XL)在高温稳定性很好的离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([Bmim]OTf)中的解聚性能, 并对其在不同热溶条件下解聚所得热溶物和残煤进行了分析表征。结果表明,[Bmim]OTf对XL具有较好的解聚性能。在280℃,[Bmim]OTf/XL为3.5下解聚4h,[Bmim]OTf对XL的萃取率(以四氢呋喃可溶物计)为20.1%。四氢萘(THN)、H₂和催化剂ZnCl₂的加入可显著促进XL在[Bmim]OTf中的解聚,相比于XL在[Bmim]OTf作用下的萃取率,THN、H₂和催化剂ZnCl₂的加入使可溶物的收率分别提高到30.0%、36.9%和46.8%。产物分析结果表明,在[Bmim]OTf热溶解聚XL的过程中THN的加入使得XL经离子液体[Bmim]OTf解聚所得热溶物中氢键的数量明显增加;H₂和ZnCl₂的添加分别增加了产物中脂肪烃和芳烃的含量。

关键词: 褐煤; 离子液体; 解聚

中图分类号: TQ53 **文献标识码:** A

Study on the thermal extraction of Xianfeng lignite in ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethanesulfonate

HU Zhi-quan, ZHANG Su-fang, LEI Zhi-ping, SHUI Heng-fu, WANG Zhi-cai, REN Shi-biao

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui Key laboratory of Coal Clean Conversion & Utilization, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The depolymerization behaviors of Xianfeng lignite (XL) in ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethanesulfonate ([Bmim]OTf) were studied in this paper. Also, the thermal extracts and residues obtained from thermal depolymerization of XL at different extraction conditions were analyzed. It was found that [Bmim]OTf had good performance in the depolymerization of XL when the extraction was carried out at 280℃ for 4 h with [Bmim]OTf/XL at 3.5. The extraction yield of XL with [Bmim]OTf defined as tetrahydrofuran solubles (THFS) reached to 20.1%. The depolymerization of XL with [Bmim]OTf was promoted markedly with the addition of tetralin (THN), H₂ and ZnCl₂ catalyst, and the yield of THFS reached to 30.0%, 36.9% and 46.8%, respectively. The results showed that the amount of hydrogen bonds in thermal extracts increased significantly with the addition of THN. The contents of aromatics and aliphatic hydrocarbon were enhanced greatly under the existence of H₂ and ZnCl₂.

Key words: lignite; ionic liquid; depolymerization

目前,溶剂萃取是研究煤结构和制备超净煤(Hyper coal)的主要手段。然而,由于褐煤中交联键作用强,在温和条件下(350℃)于常规有机溶剂(甲基萘油、甲醇和*N*-甲基吡咯烷酮(NMP))等难以断裂褐煤中交联结构而导致热溶产物收率较低。Painter等和作者^[1~5]前期研究发现,离子液体[Bmim]Cl对褐煤具有良好的解聚性能。但是由于[Bmim]Cl稳定性较差,200℃以上会发生分解,而

且煤经[Bmim]Cl解聚产物仍然为大分子团簇,不利于对其进行分析研究。大量的研究表明^[6,7],热溶解聚温度对煤的解聚影响很大。离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐[Bmim]OTf热稳定性很好,350℃时其仍具有较好的稳定性。Pulati等^[8]发现,离子液体[Bmim]OTf可以将煤溶解、碎裂、分散成小碎片,他们研究了Illinois No. 6煤和Powder River Basin煤在离子液体[Bmim]OTf中的

收稿日期: 2014-11-20; 修回日期: 2015-01-16。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2011CB201300); 国家自然科学基金(21476002, 21476003, 21476004, 21176001, U1361125); 国家自然科学基金与神华联合基金重点项目(U1261208); 中日国际合作项目(2013DFG60060); 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地开放课题资助项目。

联系作者: 雷智平, Tel: 0555-2311552, E-mail: zplei@ahut.edu.cn; 水恒福, Tel: 0555-2311367, E-mail: shhf@ahut.edu.cn。

本文的英文电子版由Elsevier出版社在ScienceDirect上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

溶解性以及 [Bmim]OTf 与四氢萘 (THN) 混合溶剂对 Illinois No. 6 煤的热溶, 发现 [Bmim]OTf 可高效解离烟煤, 最高热溶率可达 95% (吡啶可溶物), 但是其结果波动性极大, 且仅对残渣进行了分析表征。由于烟煤与褐煤结构显著不同, 褐煤在较高温度下于此类离子液体的高效解聚有利于对热溶产物进行分析来探索褐煤的结果, 对此方面研究的相关文献报道还极少。

实验以先锋褐煤 (XL) 为原料, 考察离子液体 [Bmim]OTf 以及溶剂 THN、 H_2 和催化剂 $ZnCl_2$ 的

表 1 先锋褐煤 (XL) 的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of XL

Sample	Proximate analysis w/%		Ultimate analyses w _{daf} /%					Atomic ratio	
	A _d	V _{daf}	C	H	O*	N	S	H/C	O/C
XL	14.40	60.60	64.75	5.81	27.08	1.84	0.52	1.08	0.314

*: by difference

1.2 XL 在离子液体中的热溶解聚

褐煤在离子液体作用下的热溶实验是在自制的 30 mL 管式高压釜上进行。分别称取 1.0 g 煤样、3.5 g [Bmim]OTf 于反应管中在 280 °C 下反应 4 h。氢气气氛反应时, 首先用 H_2 置换 3 次, 然后调整 H_2 压力为 5 MPa。THN 和催化剂作用下反应时, 在加入 [Bmim]OTf 时同时加入 2 g THN 和 0.1 g $ZnCl_2$ 催化剂。反应结束后待反应管冷却至室温, 用 THF 将褐煤经离子液体 [Bmim]OTf 热溶解聚所得热溶物洗出, 然后用索氏抽提分离为四氢呋喃可溶物 (THFS) 和四氢呋喃不溶物 (THFI)。对所得的 THFI 用溶剂 NMP 对其继续分离, 得 NMP 可溶物 (NS) 和残渣。残渣经水和丙酮混合物 (4:1, 体积比) 多次洗涤, 然后真空干燥。热溶产率根据残渣量进行计算。对于 THFS 依次用正己烷和甲苯对其分离得正己烷不溶物但甲苯可溶物 (TS) 和甲苯不溶物但 THF 可溶物 (TI)。热溶产率与 TS 和 TI 收率之差为正己烷可溶物 HS 和气体的产率。

1.3 热溶解聚产物分析

样品的红外光谱是在室温条件下于 Nicolet 6700 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司) 上测定的。测定步骤为: 准确称取 1 mg 样品和 100 mg KBr, 混合研磨后压片。测量条件为, 4 000 ~ 400 cm^{-1} 扫描, 扫描分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 32 次。

通过 WinASPECT PLUS 2000 紫外-可见光谱仪 (德国耶拿分析仪器股份公司) 在室温下采用石英皿测定热溶物的紫外光谱, 热溶物浓度为

加入对 XL 热溶解聚性能的影响。由于热溶物的分析表征对探索褐煤结构及热溶技术的应用至关重要。因此, 对褐煤热溶物进行分离, 利用 FT-IR、UV-vis 和荧光光谱分析对其结构进行了分析表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的先锋褐煤煤样经过球磨机粉碎研磨至 200 目以下, 在 80 °C 真空条件下干燥 24 h, 将干燥后的煤样密封放置于干燥器中备用, 实验所用煤样 (XL) 的工业分析和元素分析见表 1。

0.5 mg/L, 200 ~ 650 nm 扫描, 扫描分辨率 0.5 nm。

利用 F-4600 Fluorescence photometer (日本 HITACHI 公司) 来测定热溶物的荧光光谱。测量条件为, 热溶物浓度 1 mg/L, 室温扫描电压为 700 V, 灯激发光源为 150 W, 氙激发波长和发射波长间隔均为 13 nm, 200 ~ 900 nm 扫描, 扫描速率为 1 200 nm/min, 使用光程为 1 cm 的石英比色皿。

2 结果与讨论

2.1 XL 在离子液体 [Bmim]OTf 作用下的热溶解聚

前期考察了 XL 分别在 THN 和 $ZnCl_2$ 作用下于 280 °C 下的热溶效果, 结果发现, 解聚产物以 THFS 计分别为 19.7% 和 13.0%。表 2 为 THN、 H_2 和 $ZnCl_2$ 的加入对 XL 在 [Bmim]OTf 中解聚性能的影响, 由表 2 可知, XL 在 [Bmim]OTf (Run1) 下得到解聚产物的收率为 23.2%, 其中, THFS 的收率为 20.1%, 油和气 (Gas+HS)、TS、TI、NS 的收率分别为 14.9%、1.8%、3.4%、3.1%; 表明 XL 在离子液体 [Bmim]OTf 的解聚性能优于其分别在 THN 和 $ZnCl_2$ 作用下的解聚性能。当加入 THN 后 (Run2), 相比于未加 THN 所得解聚产物的收率提高了 9.5%, THFS 的收率提高到 30.0%, Gas+HS 的收率提高到 23.5%, TS 的收率提高到 2.2%, NS 的收率降低到 2.7%。这表明, 添加 THN 对 XL 在离子液体 [Bmim]OTf 中的解聚性能具有较显著的促进作用, Gas+HS 的收率明显得到了提高。这可能是由于离子液体 [Bmim]OTf 的阳离子咪唑中 C2

上的氢具有催化活性,会使得褐煤中弱键合结构解聚,而 THN 有供氢的作用,可稳定褐煤弱键合结构

断裂的分子团簇(大分子片段)^[8]。

表2 THN、H₂和 ZnCl₂的加入对 XL 在 [Bmim]OTf 中解聚性能的影响

Table 2 Effects of THN, H₂ and ZnCl₂ addition on the depolymerization of XL in ionic liquid [Bmim]OTf at 280 °C

Experiment	Proportions XL/IL/THN/ ZnCl ₂	Liquefied product yield w _{daf} /%				Yield w _d /%	
		Gas+ HS	TS	TI	NS		
Run1	XL + [Bmim]OTf	1:3:5	14.9	1.8	3.4	3.1	23.2
Run2	XL + [Bmim]OTf+THN	1:3.5:2	23.5	2.2	4.3	2.7	32.7
Run3	XL + [Bmim]OTf + THN+H ₂	1:3.5:2	23.2	7.8	5.9	2.3	39.2
Run4	XL + [Bmim]OTf + THN+H ₂ + ZnCl ₂	1:3.5:2:0.5	29.6	8.2	9.0	3.0	49.8

H₂: 6 MPa; THN: 2 mL; ZnCl₂: 0.1 g; 280 °C

既然 THN 供氢可促进褐煤在离子液体中的解聚,因此,考察了 H₂的加入(Run3)对 XL 热溶解聚的影响。由表2可知,在 H₂和 THN 共同作用下,离子液体[Bmim]OTf 对 XL 解聚所得产物的收率和 THFS 的收率相比单独加入 THN 的情况分别提高到39.2%和36.9%。表明 H₂的引入可供给活性氢稳定褐煤经离子液体解聚的产物。

加入催化剂 ZnCl₂后(Run4)可发现,解聚产物收率相比没有引入催化剂(Run3)提高了10.6%,THFS 的收率提高到46.8%,Gas+HS 的收率提高到29.6%,TS 的收率提高到8.2%,而 NS 的收率提到3.0%。上述结果表明加入催化剂 ZnCl₂可明显提高 XL 在[Bmim]OTf 作用下的解聚性能,这可能是由于催化剂的加入可以活化 H₂,可以及时向被[Bmim]OTf 破坏的煤大分子结构片断供氢,使其稳定下来。Pulati 等^[8]在同样条件下发现,90%~67%的 Illinois No. 6 可被高效解聚,但萃取率变化区间太大导致数据不准确,他们将其归结于实验过程中样品用量少所导致。将 Pulati 等的结果与表2对比可以发现,[Bmim]OTf 对烟煤的热溶解聚性能明显较优于褐煤,这说明煤中不同结构单元与[Bmim]OTf 之间的相互作用方式的不同决定了其解聚能力的大小。

2.2 XL 经离子液体[Bmim]OTf 解聚所得产物的红外光谱分析

图1(a)为 XL 在不同条件下于[Bmim]OTf 中解聚所得甲苯可溶物(TS)的红外光谱谱图。3430 cm⁻¹的吸收峰为自缔合的羟基多聚体以及其他氢键归属峰的叠加峰^[9],图1(a)表明,不同反应条件下所得甲苯可溶物中均含有大量氢键。在2980~2800 cm⁻¹的吸收峰为脂肪烃中-CH₂-伸缩振动的吸收峰,甲苯可溶物在该范围内均有一个肩峰, H₂加入下(Run3)所得 TS 在2980 cm⁻¹处的吸收峰

明显高于 Run2 所得 TS,表明 H₂ 的加入可显著提高甲苯可溶物中脂肪氢的含量。1275 和 1165 cm⁻¹附近的尖锐吸收峰分别为芳基醚 C_{Ar}-O-C_{Ar} 和酚/醚 C_{al}-O-C_{al} 的特性吸收峰^[10]。Run4 条件下所得 TS 在1275 和 1165 cm⁻¹的吸收峰的强度均强于 Run3 的所得 TS,表明催化剂 ZnCl₂ 的加入使得甲苯可溶物中芳基醚、酚/醚的含量显著增加。

图1(b)为 XL 在不同条件下于[Bmim]OTf 中解聚所得甲苯不溶物(THFS)的红外光谱谱图。比较图1(a)和1(b)可知,不同条件下[Bmim]OTf 对 XL 热溶解聚所得 THFS 在1616 cm⁻¹处的吸收峰强度均比同条件下所得 TS 的大,表明 THFS 含有较多的芳香结构。Run2 所得 THFS 在3430 cm⁻¹处的吸收峰强度比同样条件下所得 TS 的小,表明伴随 THN 的加入甲苯不溶物中氢键的含量降低。Run3 所得 THFS 在2920 cm⁻¹处的吸收峰强度比同样条件下所得 TS 的小,而 Run2 的结果则相反,表明 H₂ 气氛下解聚 TS 含有较多的长链脂肪烃。Run4 所得 THFS 在1384 cm⁻¹处的吸收峰强度比同样条件下 TS 的大且2920 cm⁻¹处-CH₂-的吸收峰强度比同样条件下 TS 的小,同时在1275 和 1165 cm⁻¹处的吸收峰强度也比同样条件下所得 TS 的小。表明 ZnCl₂ 的加入促进解聚过程中形成较多的短链脂肪烃溶于 THF 中,而芳基醚和酚/醚化合物含量比甲苯可溶物低。

图1(c)为 XL 在不同条件下于[Bmim]OTf 中解聚所得 NMP 可溶物(NS)的红外光谱谱图。随着 XL 在[Bmim]OTf 作用下解聚体系中加入 THN、H₂ 和催化剂 ZnCl₂, NS 在3430 cm⁻¹附近的氢键吸收峰均增加,表明这3种物质的加入有利于[Bmim]OTf 对 XL 中作用力较强氢键具有较好的解离性能;同时,THN、H₂ 和催化剂 ZnCl₂ 的加入使得在2920 cm⁻¹处-CH₂-吸收峰的强度依次减弱,

1 384 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_3$ 吸收峰的强度依次增强, 1 615 cm^{-1} 处的芳环吸收峰和 1 275 cm^{-1} 处的芳基醚

吸收峰, 表明 THN、 H_2 和 ZnCl_2 的加入均能提高所得的 NS 中短链脂肪烃、芳环和醚的含量。

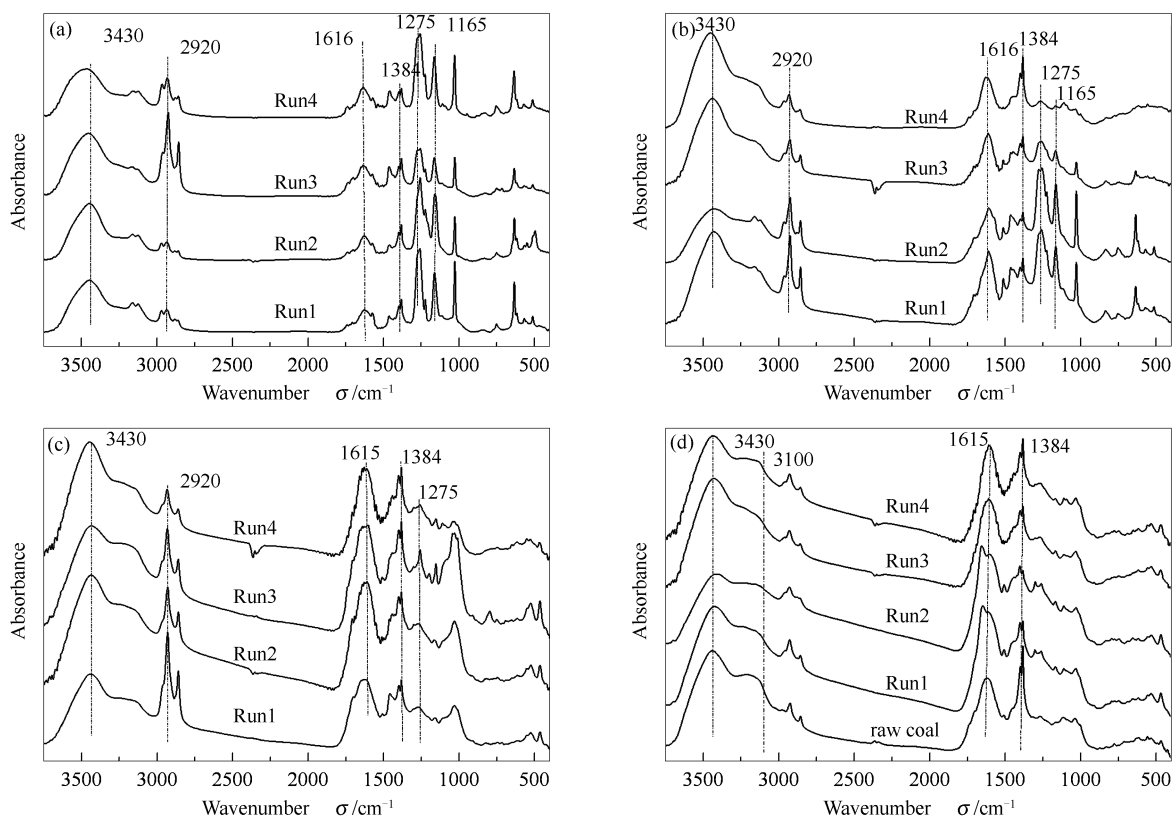


图1 不同条件下所得热溶产物的红外光谱谱图

Figure 1 FT-IR spectra of depolymerization products in different extraction conditions

(a): TS; (b): THFS; (c): NS; (d): residues

图1(d)为XL在不同条件下于[Bmim]OTf中解聚所得NMP不溶物(residues)的红外光谱谱图。与XL原煤相比, residues在3 100 cm^{-1} 处的氢键吸收峰减弱, 表明[Bmim]OTf对XL中氢键有较好的解离性能; residues在1 615 cm^{-1} 处的芳环吸收峰强度增加, 1 384 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 吸收峰减弱表明XL在[Bmim]OTf作用下的热溶解聚提高了residues中的芳环和长链脂肪烃的含量。

2.3 褐煤经离子液体[Bmim]OTf解聚所得产物的紫外可见吸收光谱分析

图2(a)为XL在不同条件下于[Bmim]OTf中解聚所得甲苯可溶物(TS)的紫外可见吸收光谱谱图。由图2(a)可知, 所有的甲苯可溶物(TS)均存在较为明显的紫外吸收, 在230~400 nm呈现较强的末端吸收带, 该吸收带在238和276 nm出现两个强吸收峰, 推测分别属于芳香体系的K带和B带吸收。K带吸收峰强度较强, B带吸收峰较弱。表明甲苯可溶物中存在共轭双键和芳香化合物, XL在

不同条件下于[Bmim]OTf中解聚所得TS强的紫外可见吸收光谱均在300 nm以下, 表明TS芳香结构以三环以下芳烃为主。图2(b)为XL在不同条件下于[Bmim]OTf中解聚所得甲苯不溶物(THFS)的紫外可见吸收光谱谱图。由图2(b)可知, 不同条件下所得的甲苯不溶物的紫外吸收峰形与甲苯不溶物相似, 均有两个吸收带: K带和B带, 表明甲苯不溶物中存在共轭双键和芳香结构, 其中, 芳香结构以三环以下为主。XL在不同条件下于[Bmim]OTf中解聚所得THFS的紫外吸收峰吸光度强于TS的吸光度, 表明THFS含有较多的芳香结构。以上结果表明, XL在[Bmim]OTf解聚所得产物紫外光谱相似性较大, 说明其芳香环结构基本相似, 均以三环以下结构为主, 也表明XL主要包含三环以下芳香环。

2.4 XL经离子液体[Bmim]OTf解聚所得产物的同步荧光分析

图3(a)为XL在[Bmim]OTf作用下热溶解聚

所得甲苯可溶物(TS)的同步荧光光谱谱图。

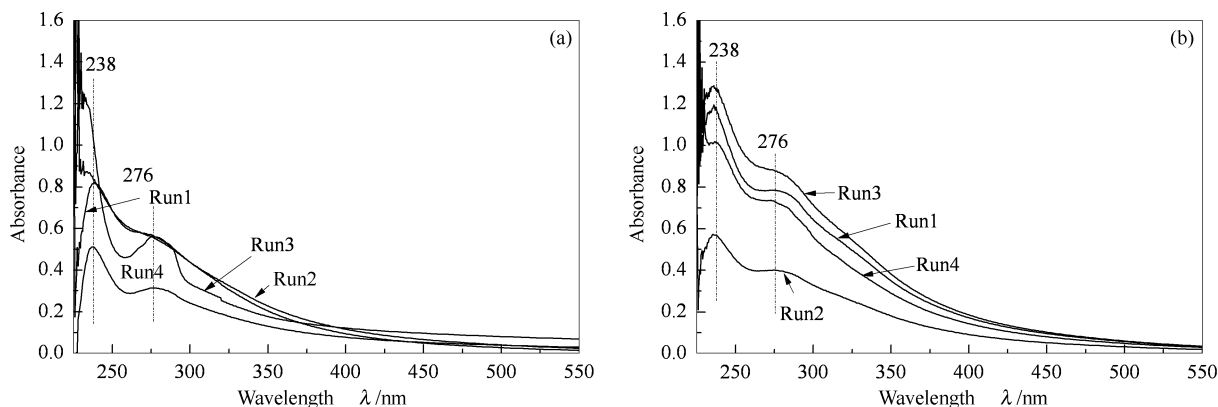


图2 不同条件下所得热溶产物的紫外可见吸收光谱谱图

Figure 2 UV-vis spectra of depolymerization products obtained from different extraction conditions

(a): TS; (b): THFS

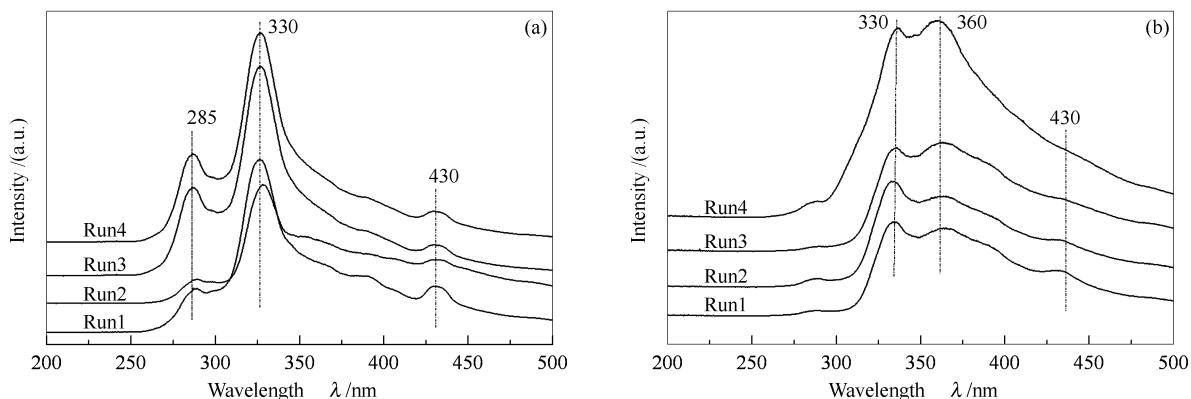


图3 不同条件下所得热溶产物的同步荧光光谱谱图

Figure 3 Synchronous fluorescence spectra of depolymerization products obtained from different extraction conditions

(a): TS; (b): THFS

由图3(a)可知, [Bmim]OTf与XL在不同的条件下反应所得的甲苯可溶物在250~450 nm呈现多峰结构。在285、330、430 nm均有较强吸收峰,且330 nm处吸收峰强度最强,说明甲苯可溶物中单环、双环、多环结构均有存在,但含量差异较大,以含双环的芳香结构为主。Run3与Run4条件下进行热溶反应所得的甲苯可溶物中单环和双环芳香烃化合物均有所增加,这说明在加氢的情况下进行热溶有利于褐煤大分子团簇解聚产生的片断稳定而生成易溶于甲苯的单环和双环芳香烃化合物。图3(b)为离子液体[Bmim]OTf对XL解聚所得甲苯不溶物(THFS)的同步荧光光谱图。由图3(b)可知,不同的条件下XL在[Bmim]OTf作用下热溶解聚所得的甲苯不溶物在250~450 nm均有吸收且以330和360 nm为主吸收峰,说明甲苯不溶物中单环、双环或更多环芳烃均有存在,但是以双环和三环的芳香结构为主。XL在ZnCl₂加入的情况下进行热溶反

应(Run4)所得的THFS中双环和三环芳香烃化合物均有所增加,表明在ZnCl₂的加入情况下进行热溶有利于褐煤大分子团簇解聚产物稳定而生成易溶于THF的双环和三环芳香烃化合物。

3 结论

离子液体[Bmim]OTf对XL具有一定的解聚性能,H₂、THN和催化剂ZnCl₂的加入显著影响其在[Bmim]OTf作用下热溶解聚性能。XL在离子液体[Bmim]OTf作用下,THF可溶物的收率为20.1%,THN、H₂和催化剂ZnCl₂的加入都有利于提高离子液体[Bmim]OTf对XL的解聚性能;THF可溶物的收率分别提高到30.0%、36.9%、46.8%。FT-IR分析表明,THN的加入增强了离子液体对XL中氢键的解离性能;H₂气氛有利于解聚所得热溶物中-CH₃和-CH₂-结构的含量增多;ZnCl₂的加入有助于XL解聚所得热溶物中-CH₃、-CH₂-以及

C-O 结构的含量的增加。UV-vis 和同步荧光分析表明不同条件下所得正己烷可溶物、TS 和 TI 中芳香化合物均主要以三环以下芳烃为主,并有四环或

五环以上芳烃存在,不同条件下所得不同环数的芳烃的含量不同。

参考文献

- [1] PAINTER P, PULATI N, CETINER R. Dissolution and dispersion of coal in ionic liquids[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 1848-1853.
- [2] LEI Z P, WU L, ZHANG Y Q, SHUI H F, WANG Z C, PAN C X. Microwave-assisted extraction of Xianfeng lignite in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Fuel*, 2012, **95**: 630-633.
- [3] LEI Z P, WU L, ZHANG Y Q, SHUI H F, WANG Z C, REN S B. Effect of noncovalent bonds on the successive sequential extraction of Xianfeng lignite[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, **111**: 118-122.
- [4] LEI Z P, ZHANG Y Q, WU L, SHUI H F, WANG Z C, REN S B. The dissolution of lignite in ionic liquids[J]. *RSC Adv*, 2013, **3**: 2385-2389.
- [5] LEI Z P, CHENG L L, ZHANG S F, ZHANG Y Q, SHUI H F, REN S B, WANG Z C. Dissolution performance of coals in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Fuel Process Technol*, 2015, **111**: 222-226.
- [6] SHUI H F, ZHOU Y, LI H P, WANG Z C, LEI Z P, REN S B, PAN C X, WANG W W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents[J]. *Fuel*, 2013, **108**: 385-390.
- [7] OKUYAMA N, KOMATSU N, SHIGEHISA T. Hyper-coal process to produce the ash-free coal[J]. *Fuel Process Technol*, 2004, **85**: 947-967.
- [8] PULATI N, SOBKOWIAK M, MATHEWS J P, PAINTER P. Low-temperature treatment of Illinois No. 6 coal in ionic liquids[J]. *Energy Fuels*, 2012, **26**(6): 3548-3552.
- [9] 陈茏, 许学敏, 高晋生, 颜涌捷, 李伟, 郭新闻. 煤中氢键类型的研究[J]. *燃料化学学报*, 1998, **26**(2): 140-144. (CHEN Chong, XU Xue-min, GAO Jin-sheng, YAN Yong-jie, LI Wei, GUO Xin-wen. Type of hydrogen bonds in coal[J]. *J Fuel Chem Technol*, 1998, **26**(2): 140-144.)
- [10] IBARRA J V, MUÑOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. *Org Geochem*, 1996, **24**(6/7): 725-735.