

褐煤超临界甲醇萃取试验研究

杨竹晟, 宗志敏

(中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 为实现褐煤的高附加值利用并进一步了解褐煤的组成结构, 利用超临界甲醇对内蒙古胜利褐煤进行了萃取, 考察了温度对萃取物产率的影响。采用气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 分析了萃取产物的化学组成。结果表明: 超临界甲醇萃取产率随温度升高而增加; GC/MS 检测到产物主要包括含氧化合物 (主要为酯、酚、酮类化合物)、脂肪烃类化合物 (主要为正构烷烃、芳香族类化合物主要为 1~6 环的稠环芳烃及其烷基取代衍生物)、芳香族类化合物及含杂原子化合物 (主要以含氮化合物和含硫化合物为主)。

关键词: 褐煤; 超临界甲醇; 萃取; 褐煤结构

中图分类号: TQ533 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336 (2012) 12-0122-03

Study on Supercritical Methanol Extraction Experiment to Lignite

YANG Zhu-sheng, ZONG Zhi-min

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to realize the utilization of the lignite with high additional value and further understand the composition structure of the lignite, the supercritical methanol was applied to extract the Inner Mongolia Shengli lignite and the temperature affected to the yields of the extract was investigated. The Gas Chromatography and Mass Spectrometry combined (GC/MS) was applied to analyze the chemical compositions of the extracts. The results showed the yield of the supercritical methanol extraction would be increased with the temperature increased. The products measured by the GC/MS were mainly the oxygenated compounds (mainly the ester, phenol and ketone compounds), the aliphatic hydrocarbon compounds (mainly the n-alkane and aromatic compounds, mainly including 1~6 rings polycyclic aromatic hydrocarbons and alkyl substitution derivatives), the aromatic compounds and the heteroatomic compounds (mainly the nitrogen compounds and sulfur compounds).

Key words: lignite; supercritical methanol; extraction; lignite structure

因褐煤存在灰分高、水分高、热值低等缺陷, 因此利用率相对较低^[1]。很多研究者已经对褐煤的高效利用做了大量的研究工作^[2-5], 研究重点集中在褐煤中有机质大分子的解聚及能够将褐煤溶解成小分子化合物的溶剂的选择上。传统的化学方法需要使用如 NaOH、H₂O₂ 或硝酸等溶液作为溶剂, 然而普通的化学设备很容易就会被这些具有强酸性、强碱性以及具有强氧化还原性的物质腐蚀, 因此生产设备损坏速度加快, 增加了生产成本, 同时, 传统的化学处理方式容易对环境造成污染。另外, 吡啶、乙二胺、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 以

及 CS₂^[6-7] 等溶剂也常用于煤的萃取研究, 通过对萃取产物的分析, 了解了煤中可溶有机小分子的结构和组成, 但对煤结构中大分子的结构仍然知之甚少。为了实现褐煤的高附加值的清洁利用, 须对褐煤的有机质大分子结构进行深入了解^[8-9]。褐煤中有机氧含量较高, 这是导致褐煤发热量低的原因之一, 但这也为从褐煤中获取高附加值的有机化学品提供了条件。褐煤中的含氧桥键究竟以何种形态存在, 目前尚不了解^[10-12]。当前超临界醇解反应主要应用在制备生物柴油以及废旧塑料和聚酯回收等方面^[11, 13-14], 这些应用为利用超临界醇解法切断

收稿日期: 2012-06-22; 责任编辑: 代艳玲

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (20936007); 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目 (50921002)

作者简介: 杨竹晟 (1987—), 男, 江苏苏州人, 硕士研究生。Tel: 13914896830, E-mail: snakesheng@163.com

网络出版时间: 2012-12-12 09:58:32; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20121212.0958.032.html>

引用格式: 杨竹晟, 宗志敏. 褐煤超临界甲醇萃取试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2012, 40 (12): 122-124.

褐煤有机质中的含氧桥键,进而了解含氧桥键的类型及实现褐煤中有机质大分子的定向解聚和高附加值利用提供了启示。笔者以胜利褐煤为研究对象,考察了不同温度下甲醇对褐煤的热萃取效率,并利用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)对萃取产物进行了结构和组成分析,以期为实现褐煤的高附加值利用提供参考。

1 试 验

1.1 煤样与试剂

试验所用煤样为胜利褐煤,将煤样粉碎至 0.074 mm (200 目) 以下并在真空干燥箱中干燥 4 h,温度为 100 ℃。保持真空状态冷却至室温,将煤样置于充氮的干燥器内保存。煤样的工业分析及元素分析结果见表 1。试验所用的溶剂甲醇为市售分析纯试剂,试验前用旋转蒸发仪对所用溶剂进行蒸馏,以去除溶剂中所含的少量杂质。

表 1 胜利褐煤煤质分析 %

工业分析			元素分析 (干燥基)				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	$w(C)$	$w(H)$	$w(O)$	$w(N)$	$w(S)$
20.40	19.02	46.00	72.20	4.95	21.45	1.10	0.30

1.2 试验设备与方法

1) 主要试验设备有: Büchi R-134 型旋转蒸发仪, Sartorius BP 110S 型电子天平, 6980/5973 型气相色谱/质谱联用仪、自行研制的磁力搅拌可滤式高压釜。

2) 将 70 g 煤样与 330 mL 甲醇溶剂置于可滤式高压釜中,抽出釜内空气后通过外部加热使高压釜内温度升至规定温度,并保持 2 h 后,在高温高压下直接通过热过滤获取产物,然后冷却至室温。用旋转蒸发仪在常压下对产物进行浓缩,定量分析后,利用 GC/MS 分析所得萃取产物的结构组成。

2 结果与讨论

2.1 温度对萃取物产率的影响

甲醇对煤样的萃取物产率随温度的升高而增加, 230、250、270、290、310 ℃ 下甲醇萃取物产率分别为 3.7%、8.6%、9.8%、10.5% 和 15.4%。温度较低 (230~250 ℃) 和温度较高 (290~310 ℃) 时超临界甲醇萃取物产率受温度的影响较大,而 250~290 ℃ 下所得到的超临界甲醇萃取物产率随温度的

变化不显著。在较低温度和较高温度下萃取物产率受温度影响较显著的原因不同: ①前者由于在 230 ℃, 6.5 MPa 的萃取条件下, 甲醇所处的状态是亚临界状态, 而当萃取条件达到 250 ℃, 10.5 MPa 时, 甲醇处于超临界状态, 在该状态下, 甲醇的流体性质发生了变化, 渗透能力增加, 甲醇分子之间的氢键数目减少, 从而增加了甲醇分子对煤的作用, 因此使甲醇的萃取物产率得到了明显的提升。②后者由于温度较高, 在该温度下褐煤开始发生轻微裂解^[15], 分子活动加剧, 化学键减弱, 使煤的原始大分子结构发生松动, 醇解过程由此变得更加易于进行, 因此 310 ℃ 时的甲醇萃取物产率较 290 ℃ 时的萃取物产率提升幅度较为显著。

2.2 不同温度下甲醇萃取产物分析

表 2 为各萃取温度下所得醇解产物的组成。

表 2 各萃取温度下所得醇解产物的组成及含量

萃取温度/℃	化合物含量/%					
	酯类	酮类	酚类	脂肪烃类	芳香族类	含杂原子类
230	54.7	5.0	14.6	2.5	12.2	11.0
250	21.5	6.5	32.4	3.1	27.3	9.2
270	22.3	6.5	29.5	5.4	18.1	18.2
290	19.8	10.6	26.9	5.4	26.7	10.6
310	9.7	7.2	40.7	8.2	20.1	14.1

由检测结果可以看出, 萃取产物主要由酯类化合物、酚类化合物、酮类化合物、脂肪烃类化合物、芳香族类化合物以及含杂原子化合物组成, 其中含氧化合物 (以酚、酯、酮类化合物为主) 的相对含量均超过了产物总量的 50%。较低温度下获取的产物中, 酯类化合物的相对含量比较高, 而较高温度下获取的产物中, 酚类化合物的相对含量较高。文献 [16] 表明, 褐煤中酯类低分子化合物含量较高, 与试验结果相符合。酯类化合物中大部分是羧酸甲酯类化合物, 这些化合物的来源可能有以下 3 种: ①在反应条件下, 甲醇与煤中存在的羧酸类小分子化合物发生了酯化反应, 生成了羧酸甲酯, 并被溶解到溶剂中; ②煤网络结构中嵌布着甲酯类化合物, 随着温度的升高, 煤发生溶胀, 原本紧密的结构发生了松动, 在萃取过程中逐步溶解到了溶剂中; ③与煤结构中芳香环相连的酰基取代基, 在超临界萃取过程中与甲醇分子发生作用, 发生醇解反应, 最终生成小分子酯类化合物^[17]。

酚类化合物在较低温度下萃取物产率较低, 但

当温度升高后萃取物产率显著增加。产物以苯酚、萘酚及其衍生物为主,其衍生物中的侧链取代基以甲基、乙基及异丙基为主。文献[18]表明褐煤中的氧主要以氧桥键的形式存在,酚类化合物很有可能主要来自于醇解过程中氧桥键的断裂,推测的反应过程可参考文献[17]。根据检测结果,认为在 230 ℃ 下甲醇处于亚临界状态,甲醇分子对煤中氧桥键的作用力较小,该条件下甲醇的主要作用是溶解出与煤结构之间作用力较小的小分子化合物。随着温度升高,超临界状态下的甲醇能与煤中的含氧桥键发生醇解反应,从而促进酚类化合物生成。

产物中的酮类化合物可以分为脂肪酮类和芳香酮类化合物,且以芳香酮类化合物为主。脂肪烃类化合物以正构烷烃为主,正构烷烃中碳原子数 11~26 连续分布,另外还有少量带有支链的烷烃被检测到。芳香族类化合物以 1~6 环的稠环芳烃及其衍生物为主,且以苯环数 1~2 环的为主,芳香族类衍生物中的侧链取代基团以甲基、乙基及异丙基为主。含杂原子有机化合物主要为含氮化合物和含硫化合物,含氮化合物主要为胺类化合物、含氮杂环化合物及其衍生物,其中含氮杂环化合物主要为五元含氮杂环和六元含氮杂环化合物;含硫化合物则以硫醇、硫醚以及砜类化合物为主。

3 结 论

随着萃取温度的升高,甲醇对胜利褐煤的萃取物产率也随之升高,并且在较低温度(230~250 ℃)和较高温度(290~310 ℃)时超临界甲醇对褐煤的萃取物产率受温度的影响较大。各温度下所得到的萃取产物中主要为含氧化合物、脂肪烃类化合物、芳香族类化合物以及含杂原子类化合物。含氧化合物中主要为酯类化合物,酚类化合物以及酮类化合物,并且含氧化合物在不同温度下所得萃取产物中的相对含量均超过了 50%。

参考文献:

- [1] 夏同成,魏贤勇,刘卫兵,等. 锡林浩特褐煤的超临界甲醇解研究[J]. 武汉科技大学学报,2009,32(6): 627-630.
- [2] Toshimasa Takanohashi. Computer Simulation of Solvent Swelling of Coal Molecules: Effect of Different Solvents[J]. Energy & Fuels,2000,14(2): 393-399.
- [3] Kazuhiro Mae, Taisuke Maki, Jun Araki. Extraction of Low-rank Coals Oxidized with Hydrogen Peroxide in Conventionally Used Solvents at Room Temperature[J]. Energy & Fuels,1997,11(4): 825-831.
- [4] Yoshiki Sato, Satoshi Kushiya, Yasuhiko Kondob, et al. Property of Upgraded Solid Product from Low Rank Coal by Thermal Reaction with Solvent[J]. Fuel Processing Technology,2007,88(4): 333-341.
- [5] 袁红莉,蔡亚岐,周希贵,等. 降解褐煤菌种选育及降解产物研究[J]. 应用与环境生物学报,1999,5(S): 21-24.
- [6] 王晓华,魏贤勇. 煤的溶剂萃取研究进展[J]. 现代化工,2003,23(7): 19-22.
- [7] Iino M, Takanohashi T, Ohkawa T, et al. Extraction of Coal with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone Mixed Solvent at Room Temperature-effect of Coal Rank and Synergism of the Mixed Solvent[J]. Fuel,1988,67(12): 1639-1647.
- [8] Schobert Harold, Song Chunshan. Chemicals and Materials from Coal in the 21st Century[J]. Fuel,2002,81(1): 15-32.
- [9] 袁新华,熊玉春,宗志敏,等. 分子煤化学与煤衍生物的定向转化[J]. 煤炭转化,2001,24(1): 1-4.
- [10] Grazyna Gryglewicz, Piotr Rutkowski. Identification of Organic Sulfur Compounds in Supercritical Extracts from Polish Lignite[J]. Energy & Fuels,2001,15(1): 8-13.
- [11] YANG Yong, LU Yi-jun, XIANG Hong-wei, et al. Study on Methanolytic Depolymerization of PET with Supercritical Methanol for Chemical Recycling[J]. Polymer Degradation and Stability,2002,75(1): 185-191.
- [12] 孟庆函,李善祥,李保庆. 低阶煤两段化学降解产物的组成性质[J]. 燃料化学学报,2000,28(4): 306-309.
- [13] ZHANG Chang-ming, XU Long, ZHANG Hao-hong, et al. Determination of Solid Products from the Depolymerization of Poly(trimethylene Terephthalate) in Supercritical Methanol[J]. Journal of Chromatography A,2004,1055(1/2): 115-121.
- [14] Priyanto Unggul, Sakanishi Kinya, Okuma Osamu, et al. Liquefaction of Tanito Harum Coal with Bottom Recycle Using FeNi and FeMoNi Catalysts Supported on Carbon Nano-particles[J]. Fuel Processing Technology,2002,79(1): 51-62.
- [15] 张双全,吴国光. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2004: 112-113.
- [16] LI Chun-qi, Toshimasa Takanohashi, Ikuo Saito. Coal Dissolution by Heat Treatment at Temperatures up to 300 ℃ in N-methyl-2-pyrrolidinone with Addition of Lithium Halide. 2: Elucidation of Mechanism by Investigation of the Structural Changes of Heat-Treated Coals[J]. Energy & Fuels,2003,17(3): 768-773.
- [17] LU Hai-yun, WEI Xian-yong, YU Rui, et al. Sequential Thermal Dissolution of Huoliuguole Lignite in Methanol and in Ethanol[J]. Energy & Fuels,2011,25(6): 2741-2745.
- [18] Satoru Murata, Masahiro Hosokawa, Koh Kidena, et al. Analysis of Oxygen-functional Groups in Brown Coals[J]. Fuel Processing Technology,2000,67(3): 231-243.