低温煤焦油分子组成与加氢转化

史权^{1*}, 徐春明^{1*}, 张亚和¹, 刘旭霞¹, 崔德春², 郭小汾³, 龙银花³, 王锐³

1. 中国石油大学(北京)化学工程学院重质油国家重点实验室, 北京 102249

2. 中国海洋石油研究总院有限公司, 北京 100028

3. 神华集团北京低碳清洁低碳能源研究所, 北京 102211

*通讯作者, E-mail: sq@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

收稿日期: 2018-02-05; 接受日期: 2018-03-05; 网络版发表日期: 2018-03-22

国家高技术研究发展计划(编号: 2011AA05A2024)和国家自然科学基金(编号: 41773038)资助项目

摘要 低温煤焦油是一种十分复杂的混合物, 其分子组成研究具有较大的技术难度. 依托高分辨质谱等新型分析技术, 重质油国家重点实验室围绕低温煤焦油的分子组成开展了一系列基础研究工作, 本文简要总结了近年来该实验室在煤焦油分子组成方面的工作进展. 以不同低阶煤通过气化或干馏生产的10个煤焦油样品为研究对象, 分析了其宏观性质和分子组成, 建立了适合煤焦油分析的组分分离方法. 通过气相色谱-质谱联用、高分辨质谱等技术深入研究了焦油及其分离组分, 以及加氢转化产物的分子组成, 在分子层次上研究了加氢过程中不同类型化合物的转化规律. 化学组成上的深入认识为焦油利用的方案选择、催化剂设计、工艺开发及优化提供了重要的理论依据和基础数据, 有助于实现焦油的高效转化与利用.

关键词 低温煤焦油, 分子组成, 加氢, 酚, 质谱, 色谱

1 引言

21世纪初持续10年的高油价在很大程度上提高了人们对煤资源高效利用的关注度, 煤化工迎来了黄金时代, 多种新型煤化工技术在中国得到了开发和应用. 煤化工的直接目标产品一般为小分子低碳化合物或高品质焦炭, 然而煤化工过程不可避免地产生焦油副产物. 据不完全统计, 中国目前的煤焦油产量约为2000万吨, 其总量已经相当于一个大型油田的石油产量, 随着更多的煤化工项目实施, 焦油的产量还将进一步增大. 煤焦油资源具有巨大的市场价值, 充分利用煤

焦油资源对于降低中国的石油对外需求具有重大战略意义.

煤焦油是煤热解产物, 根据热解温度通常划分为低温煤焦油(500~600℃)、中低温煤焦油(600~800℃)、中温煤焦油(900~1000℃)和高温煤焦油(>1000℃). 这种基于温度的划分并没有严格的界限, 无论在工业界还是学术界, 通常只使用高温焦油和低温焦油两个概念. 高温焦油指传统炼焦工业生产的焦油, 低温焦油包含上述分为低温煤焦油、中低温煤焦油和中温煤焦油, 低温焦油主要来自于低阶煤的干馏、气化等工艺. 实际生产过程中, 焦油中不同组分

引用格式: Shi Q, Xu C, Zhang Y, Liu X, Cui D, Guo X, Long Y, Wang R. Molecular composition of low temperature coal tar and its transformation in the hydrogenation-refining process. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 397–410, doi: 10.1360/N032018-00022

经受的热解温度不同,以鲁奇煤气化工艺为例,部分焦油在很低的温度下热解生成,甚至是煤本身存在的挥发分,而有的组分是在很高的温度($>1000^{\circ}\text{C}$)下热解生成。只要含有一定量的低温热解产物,焦油就会表现出一些低温焦油的特殊性质,将其归类为低温焦油更合理。本文提及低温焦油时,除特殊说明外,均指广义的低温煤焦油,即相对于高温煤焦油的其他煤焦油。低温焦油的主要来源是煤气化和煤干馏工艺,运用低温干馏工艺生产半焦和低温焦油是拓展不黏煤和弱黏煤的应用领域、提高产品附加值和应用效率的重要途径之一,也是煤化工的重要发展方向。国家发展和改革委员会、国家能源局组织编制的《能源技术革命创新行动计划(2016~2030年)》及《煤炭深加工产业示范“十三五”规划》中将中低温煤焦油深加工技术作为煤炭清洁高效利用技术创新的重要部分^[1,2]。

低温焦油通常是黑色或黑褐色黏稠状液体,由于焦油中的小分子在高温下才能生成,因此热解温度低的焦油往往具有更高的凝固点,一些低温干馏得到的焦油常温下可能呈固态。低温焦油的密度有的大于水,有的小于水,但均与水很接近,容易与生产过程中产生的大量废水混合在一起,难以分离。低温焦油中普遍含有大量的酚类化合物,使焦油具有强烈的刺激性气味。低温焦油中芳烃含量相对较低,烷烃含量相对较高,是一种优质的原料油,可以生产车用燃料油和化工产品,被视为重要的石油替代品。然而目前低温焦油的利用情况并不理想,仍然缺乏成熟的技术方案,对低温焦油化学组成认识的不足在很大程度上限制了焦油加工技术的开发。

低温焦油是一种组成十分复杂的混合物,通过气相色谱可以鉴定出其中存在大量的长链正构烷烃、芳香烃和酚类化合物,但是气相色谱无法分析焦油中存在的强极性、高沸点化合物。近年来,高分辨质谱技术快速发展,并应用于煤焦油、煤的液化产物及煤溶出组分的分子组成分析,电喷雾(electrospray ionization, ESI)等新型电离技术实现常压下极性组分的软电离,为复杂混合物分子组成分析提供了理想的质谱电离方法,高分辨质谱的超高质量分辨率和质量精度可以在焦油分子量范围内鉴定所有化合物的分子组成,实现了在分子层次上对焦油重组分组成的认识^[3-5]。中国矿业大学魏贤勇、宗志敏课题组^[6-11]在相关领域开展了大量基础性研究工作,近年来发表了一系列相关研究

论文。

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室石油与环境化学课题组^[12-15]长期致力于重质油的化学组成研究,基于傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)等新型分析技术,建立了石油中不同类型化合物分子组成分析方法。自2010年起,开始将这些分析方法应用于煤焦油的分子组成分析,发表了一系列研究论文,但仍有不少内容分散于不同的研究报告中未能发表。本文以重质油国家重点实验室的工作为基础,简要叙述低温焦油的分子组成及其在加氢处理过程中的转化规律。鉴于商业保密的要求,本文没有公开焦油来源的详细信息,也没有对不同煤种与加工工艺对焦油化学组成影响进行分析和讨论,希望通过从分析技术和组成认识方面的创新为煤化学研究者提供方法和理论参考。

2 宏观性质分析

焦油的性质决定于煤种及加工工艺,不同来源的低温焦油的性质差异很大,大多数低温焦油都来自于低阶煤的加工。表1列举了10个由褐煤生产焦油的主要性质数据,其中G-1是鲁奇气化工艺生产的焦油,分析时将从装置上得到的石脑油、中焦油及重焦油组分按收率混合得到,混合前已经进行了脱水处理;其他焦油来自不同煤或不同工艺条件的干馏。

大部分低温焦油的密度与水非常接近,意味着与水混合时难以靠重力分离;相对于重质石油其黏度不大,凝固点相对较低,但样品间差异较大;闪点差异巨大,反映焦油中轻质挥发分的含量差异较大;残炭值较高;酸值普遍较高,且样品间差异较大;气化焦油的戊烷不溶物较低,而干馏焦油的戊烷不溶物普遍较高,甚至超过总量的70%,说明焦油中小分子烃类含量较低,依据石油工业的经验理论,这样的油品难以加工。焦油元素组成最明显的特点是氧含量很高,一般在5%~10%,氮含量也高于大多数石油组分,但硫含量较低。H/C原子比在1.3附近,与石油沥青质非常接近。金属元素中镍、钒含量很低,一些样品中铁、铝等元素相对较高,但是由于这些样品来自于实验室小试装置,不排除装置污染的可能。焦油中的可蒸馏组分含量较高,多数焦油中 340°C 以前的馏分接近或超过50%。

表 1 不同低温焦油的性质及组成

项目	G-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
一般物性										
密度(20℃) (g cm^{-3})	0.9698	1.0085	1.0058	1.004	0.9906	1.0037	0.9719	0.9644	0.9906	1.0021
黏度(50℃) ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	3.35	13.54 (40℃)	9.74		6.94	7.45	16.215	3.3172		5.2612
凝固点 (℃)	7			28	9	8	36	-3		1
闪点(闭) (℃)	4			149			222	42		
残炭 (wt%)	3.51			12.4	3.78	5.16	5.69	5.42	10.26	6.5
灰分 (wt%)	0.025			0.2	0.011	0.034	0.07	0.012	0.009	0.046
水分 (wt%)				5.34	22.93	28	1.56	16.14	66.1	26.37
酸值 (mg KOH g^{-1})				5.6	2.7	1.34	0.96	2.45		0.5
戊烷不溶物 (wt%)	5.23			73.23	11.38	14.2	51.04	23.63	23.87	17.93
庚烷不溶物 (wt%)				34.88	2.78	4.68	14.14	9.57	8.56	10.49
甲苯不溶物 (wt%)				3.64	0.2	0.24	7.74	0.79	2.56	1.98
元素分析 (wt%)										
C	85.02	84.33	85.76	80.04	77.11	76.59	85	78.52	81.32	84.82
H	8.98	8.87	8.74	8.42	7.95	8.3	10.14	8.29	9.24	8.29
S	0.67	0.18	0.26	0.16	0.18	0.18	0.13	~0.1	0.25	0.41
N	0.33	0.67	0.60	0.82	0.37	0.38	0.49	0.46	1.28	0.61
O	4.37	9.66	8.37	10.66	7.52	6.84	4.16	5.73	4.2	5.51
H/C	1.27	1.26	1.22	1.26	1.24	1.30	1.43	1.27	1.36	1.17
金属含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$)										
Ni	2.2			0.9	0.3	2	0.3	0.8		0.6
V	0.2			0.3	<0.1	<0.4	<0.1	<0.1		<0.1
Fe	34.3			1811.0	7	31.4	12.5	9.9		14.2
Ca	14.7			83.0	2.1	13.5	3.9	1.3		3.6
Mg	5.3			15.0	0.3	2.2	0.5	0.2		0.4
Na	2.0			10.7	2.1	16.2	1.4	4.9		1.5
K				7.0			0.3	0.3		<0.1
Al	19.5			75.0	0.9	3.1	<2.3	1.2		<1.6
<200℃馏分 (wt%)	27.9			8.69	21.11	22.68	2.82	16.38		
200~340℃馏分 (wt%)	34.1			27.67	41.15	34.79	36.84	37.87		
酸性组分 (wt%, >200℃组分)	25.47	17.7	22.7	34.62	23.87	18.48	18.00	23.24	6.40	18.25
苯酚		7.69	13.74	16.00	13.64	10.33	9.62	14.33	3.23	12.51
二元苯酚		0.99	1.27	7.25	2.51	1.61	1.85	1.65	0.47	0.76
茛酚		3.19	3.85	4.64	3.90	2.64	3.27	2.46	0.68	2.02
萘酚		5.83	3.84	7.12	3.82	3.90	3.26	4.80	2.03	2.95
中性组分 (wt%, >200℃组分)	69.92	34.5	53.5	63	50.8	46.2	80.4	58.1	70.4	53.3
中性分烃族组成										
链烷烃	8.3	5.9	7.1	5	4.9	3.8	21.0	10.5	12.5	5.0
一环烷烃	1.6	1.2	1.3	2.3	1.4	1.0	4.6	2.1	2.0	1.3
二环烷烃	0.7	0.5	0.6	0.6	0.4	0.4	2.0	0.5	0.6	0.4
三环烷烃	0.8	0.9	0.8	2.8	1.5	1.2	3.1	0.5	0.8	1.1

(续表1)										
项目	G-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
四环烷烃	0.0	0.2	0.2	0.7	0.2	0.0	1.0	0.0	0.0	0.2
五环烷烃	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0	0.0	0.1
六环烷烃	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0
总环烷烃	3.1	2.8	3.0	6.5	3.6	2.6	10.7	3.1	3.5	3.0
总饱和烃	11.5	8.7	10.1	11.5	8.5	6.4	31.7	13.6	16.0	8.0
烷基苯	3.1	1.9	2.3	4	3.9	2.7	3.8	1.8	4.9	2.9
环烷基苯	4.0	2.7	3.3	4.8	3.6	3.5	4.3	2.2	3.8	2.7
二环烷基苯	2.5	2.5	2.7	3.4	2.8	2.6	3.7	2.0	2.6	2.7
总单环芳烃	9.6	7.0	8.3	12.2	10.3	8.8	11.8	6.0	11.3	8.3
萘类	4.1	3.9	5.3	4.1	5.8	6.1	4.8	4.4	3.2	4.2
茚类+二苯并呋喃	4.1	2.7	4.6	2.8	3.1	3.1	4.8	4.2	3.8	4.6
茚类	2.8	1.7	2.8	1.9	2.2	1.9	3.3	2.7	2.9	3.6
总双环芳烃	10.9	8.3	12.7	8.8	11.1	11.0	13.0	11.2	9.9	12.4
菲类	7.5	1.9	3.8	1.9	2.3	2.4	4.3	6.2	3.5	4.8
环烷基菲类	1.3	0.6	1.1	0.4	0.2	0.4	1.6	2.0	1.0	1.4
总三环芳烃	8.8	2.5	4.8	2.3	2.5	2.8	5.9	8.2	4.5	6.2
蒽类	2.0	0.9	1.9	0.4	0.6	0.5	2.0	3.1	2.0	2.3
类	0.3	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.6	0.9	0.6	0.6
总四环芳烃	2.3	1.1	2.3	0.6	0.7	0.6	2.6	4.0	2.6	2.9
花类	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.3	0.4	0.2
二苯并蒽	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
总五环芳烃	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.4	0.4	0.2
苯并噻吩	0.8	0.2	0.5	0.4	0.1	0.3	0.6	0.8	0.4	0.7
二苯并噻吩	0.3	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.4	0.1	0.3	0.2
萘并噻吩	0.0	0.0	0.1	0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.1
总噻吩	1.2	0.4	0.6	0.5	0.1	0.3	1.0	1.0	1.0	0.9
未鉴定芳烃	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2	0.1	0.7	0.8	0.6	0.6
总芳烃	33.3	19.7	29.3	24.8	24.7	23.7	35.2	31.7	30.1	31.5
胶质	25.2	6.7	13.6	26.6	17.6	16.0	13.6	12.9	24.2	13.7

3 组分分离表征方法

馏程分布是评价油品性质的常用方法, 包括实沸点蒸馏和通过气相色谱实现的模拟蒸馏分析, 实沸点蒸馏数据是油品加工工艺设计的基础数据, 但是低温焦油不适合在普通实沸点蒸馏装置上分离, 其中的烯烃等性质不稳定的组分易在蒸馏塔填料上结焦, 严重时堵塞设备. 模拟蒸馏可以快速获得馏程数据, 但从理论上讲其分析结果的数据可靠性存在不确定性, 一方面部分不稳定组分容易在气相色谱柱柱头或柱中结

焦, 另一方面, 大量含氧化合物在检测器上的响应因子并不清楚, 将导致定量数据产生偏差.

通过物理分离将复杂混合物分离为不同性质的亚组分, 对分离组分进行化学组成表征是石油工业界普遍采用的方法, 如将石油分离为饱和分、芳香分、胶质和沥青质的四组分法, 以及由此衍生的多组分分离方法. 石油四组分分离方法也被应用于低温焦油的表征, 但这种方法的适用性很差. 低温焦油由于含有大量的酚类化合物, 其分子极性较大, 在四组分分离得到的沥青质含量很高, 但这部分沥青质与石油沥青质

在化学组成上存在本质区别, 因此沥青质含量数据容易误导人们对焦油化学组成的理解. 另一方面, 焦油中一些极性化合物(主要为酚类)在四组分分离的吸附柱上易形成永久性吸附, 导致分离收率严重偏低. 基于以上原因, 石油行业的油品四组分分析方法不宜直接应用于低温焦油的表征.

低温焦油中含有大量的酚类化合物, 这些化合物可以提炼为工业产品, 其含量也是焦油性质的评价指标. 碱液萃取可以分离焦油中的酸性组分, 常用于焦油中酸性化合物的含量分析. 但是碱液萃取在实际应用中存在方法难以标准化问题, 不同实验室间的测试数据可能产生成倍的差异. 实际上仅通过碱液萃取是不可能把酚类化合物高纯度、高收率地从焦油中分离出来的, 一些大分子酚类化合物(如长烷基酚)分子极性较弱, 难以从油中萃取出来, 而一些非酸性化合物, 如吡啶型碱性氮化物由于分子极性较大, 在碱液中也有一定的溶解性, 萃取过程中被分离到酸性组分中^[16]. 增加反萃取可以大幅度地改善酸性组分的纯度, 但是组分收率降低, 大部分实验室没有对萃取组分化学组成的分析能力, 因此难以把握反萃取的操作条件.

尽管萃取分离存在重复性、再现性差的问题, 但通过酸碱萃取分离出酸性分、碱性分及中性分的分离

方法能够反映焦油化学组成的关键性质, 是目前低温焦油性质分析的重要表征方法. 需要指出的是, 萃取实验的回收溶剂过程中会损失掉焦油中的轻组分, 因此萃取分离前最好先将焦油中的轻组分分离出来.

重质油国家重点实验室采用简易蒸馏方法拔头分离焦油轻组分, 然而依次通过酸、碱萃取得到酸性分和碱性分, 萃余的中性分再通过萃取色谱方法进行亚组分分离, 萃取流程和萃取色谱分离方案如图1和2所示^[17,18].

萃取色谱是将萃取和色谱分离组合的分离方法, 萃取分离得到的中性分被分散在去活硅胶表面, 形成非常大的比表面, 填装在具有色谱分离能力的活性硅胶柱上端, 当向柱子上端加入溶剂时, 可溶解的组分进入活性硅胶层, 既有萃取作用, 又有一定的色谱分离作用. 如果强化萃取作用, 可以采用类似索氏抽提的方法实现溶剂的回流萃取. G-1焦油(义马气化公司, 中国)中性分的萃取分离亚组分收率见表2.

4 分子组成

4.1 煤焦油及其组分的分子组成

图3为通过气相色谱-质谱(70 eV电子轰击电离源)得到的干馏焦油样品的总离子流色谱图. 芳烃为低温

图1 焦油酸碱组分的分离流程图^[17] (网络版彩图)

图2 萃取色谱分离焦油中性分^[17,18] (网络版彩图)

表2 焦油(G-1)分离组分收率及主要化合物类型

组分	收率 (wt%)	主要成分
石脑油	16.04	苯、甲苯、二甲苯
中性分 F-I	14.45	烷烃、烯烃
中性分 F-II	28.03	芳香烃
中性分 F-III	1.22	中性氮化物
中性分 F-IV	5.05	烷基酮、腈类
中性分 F-V	7.82	芳基酮、腈类
中性分 F-VI	0.62	酯类
酸性分	22.28	酚类
碱性分	2.05	碱性氮化物
合计	97.56

图3 低温焦油(C-2)的GC-MS总离子流气相色谱图(网络版彩图)

焦油的主要组分,同时存在较多的酚类化合物,且存在较高含量的长链正构烷烃。干馏焦油的组成相似,同一煤种随焦化温度升高焦油中小分子化合物相对含量增加,气化焦油轻组分相对含量更高。

气相色谱适合从单体化合物层面对具有挥发性的轻组分进行组成分析,极性分子及大分子化合物难以汽化并通过气相色谱柱,需要采用高分辨质谱直接分析其分子组成。图4是焦油蒸馏窄馏分的气相色谱图和负离子电喷雾高分辨质谱图,高分辨质谱图中仅有酚类化合物的响应,可以清楚地反映酚类化合物的组成与分布,该图说明,在低于400℃馏分油范围内高分

辨质谱对酚类化合物的分析与色谱分析结果一致。图5是焦油沥青中鉴定出的化合物类型及相对丰度图,鉴定出分子中含有1~7个氧原子的酸性化合物,检测到的化合物相对分子量很小,主要分布在200~500 Da,小于一般重质石油组分的分子质量。图6显示了馏分油与焦油沥青中O1类(表示分子中含有1个氧原子)和O2类化合物的分子碳原子数与等效双键(DBE)分布,可以看到其存在较好的连续性,说明焦油沥青的分子碳数和缩合度分析结果是合理的,即焦油重组分的分子并不大(<C₄₀),极性分子间的较强作用力使其表现为类似大分子聚合物的宏观性质。DBE和碳数分布数

图 4 焦油(G-1)实沸点蒸馏窄馏分的气相色谱图与负离子电喷雾质谱图^[19] (网络版彩图)

图 5 焦油沥青中鉴定出不同类型的化合物及相对丰度^[19] (网络版彩图)

据也说明, 相对丰度最高的O2类化合物并不是羧酸, 这些化合物主要主要为二元酚和羟基二苯并呋喃类化合物^[19].

4.2 烃类化合物

存在大量烷烃是低温焦油在化学组成上不同于高温焦油的一个重要特征, 低阶煤中本身存在一定量的

图6 馏分油及残渣沥青中O1及O2类化合物的碳数与缩合度分布^[19] (网络版彩图)

大分子正构烷烃, 热解过程中也会产生烷烃类化合物, 同时有一定量的烯烃生成。烷烃和链状烯烃的总量占焦油的约10 wt%, 有的高达30 wt%以上。通过银改性硅胶分离了焦油中的烯烃, 发现其含量约占饱和分(石油四组分分离方法得到的非极性组分)的1/4, 以正构 α 烯烃为主^[20,21]。

芳烃约占焦油的20 wt%~30 wt%, 以单环和双环芳烃为主, 与高温焦油不同, 多环芳烃在低温焦油中的含量较低。芳烃中存在一些较高丰度的生物标志化合物, 如诺烯等一些来自高等植物的特征性分子结构。

焦油中的烯烃具有非常高的反应活性, 在高温下容易发生缩合反应, 崔德春等^[22]通过老化实验, 证明焦油中的烯烃类化合物在热老化过程中快速消失, 而酚类化合物相对稳定。

4.3 含氧化合物

4.3.1 酚类化合物

酚类化合物是含量最高的含氧化合物, 酸性组分中绝大多数化合物为酚类, 而且在分离的中性组分中仍然有一些难以分离的酚类, 因此焦油中酚类化合物的总量应该与酸性组分的质量收率接近。需要强调的是, 由于大部分实验室在萃取分离酸性组分时并不进行反萃取, 可能导致酸性分的收率远高于实际值。

在焦油的色谱图中苯酚或甲基苯酚通常是基峰(强度最高), 但是高碳数酚类由于受复杂基质干扰难以在焦油的色谱图中鉴定。分析酚类化合物通常采用碱液萃取的方法将酚类分离出来, 然后使用硅烷化试

剂将酚类转化为硅烷, 降低分子极性, 得到更好的色谱峰形。萃取组分中苯酚类化合物的碳数分布范围很窄, 一般不超过 C_6 , 实际上焦油中的烷基苯酚分布范围很宽, 一些长链烷基酚的性质更接近中性, 碱液萃取无法将这些化合物分离出来, 在富含腈类和酮类化合物的F~IV组分中鉴定出 C_4 ~ C_{23} 的烷基苯酚类化合物^[19]。高分辨质谱分析不受样品沸点的限制, 在焦油沥青中鉴定出的苯酚类化合物碳数范围上限接近 C_{40} ^[19]。

气相色谱鉴定出的酚类化合物还包括茛酚、二氢茛酚、联苯酚、萘酚及三环和四环酚类化合物, 在中性组分中还鉴定出一些具有典型生物标志化物结构特征的酚类化合物(如柳杉酚)^[19,23]。马苏甜等^[24]利用气相色谱和常压大气压化学电离源(APCI)质谱联用, 实现了酚类化合物的选择性分析。受离子源温度限制, 一些高温区流出的化合物难以检测, 但随着仪器设置的改进, 该方法具有很好的应用前景。APCI电离源与高分辨质谱结合可以得到更可靠的定性结果, 图7是通过GC-APCI与FT-ICR MS联用获得的叠加质谱图, 该图是经过精确质量测定后降低质谱分辨率得到的低分辨谱图, 该图可以反映酚类化合物的组成及相对丰度, 表1中不同类型酚类化合物的定量数据即是通过这种方法计算得到, 需要强调的是这种方法没有考虑不同酚类化合物的响应因子, 实际上不同酚类的电离效率不同, 而且实验使用的FT-ICR MS在低质量端存在严重的质量歧视, 表1中的数据肯定存在较大的偏差, 但可以作为不同样品间酚类化合物组成差异的参考。

如图7所示, 二元酚也是一类重要的酚类化合物,

图 7 酚类化合物的相对丰度(网络版彩图)

通过GC-MS分析,在低温焦油中鉴定出了1~4环的二元酚类化合物。二元酚的含量差异很大,大部分焦油中含量很低,通过气相色谱甚至难以检测到,但在个别样品中可以达到很高的含量,如表1中C-3焦油中的二元苯酚含量高达7.5%,该焦油蒸馏240~260℃窄馏分中二元苯酚类化合物呈晶体状析出。图5所示的焦油沥青中O2类化合物主要对应二元酚类,显示最强的相对丰度。

多元酚类化合物由于分子中含有较多羟基,其挥发性太差无法通过气相色谱柱,因此多元酚的分子存在形态缺少直接的分析证据,高分辨质谱提供的分子组成数据可以为多元酚的分布提供一些重要信息。如图5所示,焦油沥青分子中含氧原子数量可以高达7个,理论上可以包含7个羟基,但这只是一个理论最大值,实际上多氧化合物中的氧原子可以是羟基,也可能是羰基或其他基团,呋喃型结构是焦油中含氧化合物的另一重要形式。

4.3.2 酮类化合物

含量仅次于酚类化合物的含氧化合物是酮类,酮类也具有非常复杂的结构类型,包括脂肪酮、芳香酮。气相色谱鉴定出的脂肪酮分子碳数分布范围在C₁₀~C₃₀,存在不同羰基取代位置的异构体。酮类化合物在组分分离时在F~V亚组分中富集^[18]。

陈秀等^[25,26]使用吉拉德试剂将酮类化合物转化为极性更强的衍生物,实现正离子ESI电离源中的高选择性分析,通过高分辨质谱分析酮类化合物的分子组成。衍生物从油中分离出后,通过水解反应可以还原为原始酮类化合物,实现酮类化合物的高纯度分离,脂肪

酮和芳香酮也可以被分离到不同的组分中。

4.3.3 羧酸类化合物

焦油中羧酸类化合物含量不高,通过气相色谱可以在硅烷化处理的酸性组分中鉴定出分布较宽的正构脂肪酸系列,nC₂₄、nC₂₆相对丰度较高^[19]。羧酸类化合物存在于低阶煤中,但在热解过程中羧基的稳定性较差,这是焦油中羧酸类化合物含量不高的重要原因之一。

4.4 含氮化合物

含氮化合物包括非碱性氮化物、碱性氮化物和腈类。

F~III亚组分中富含氮化物^[18],GC-MS可以检测到吡啶、吡嗪及苯并吡嗪类化合物,但更大分子的氮化物难以通过GC-MS鉴定。图8是负离子ESI FT-ICR MS鉴定出的F~III亚组分中的非碱性氮化物,其分布范围相当广泛,碳原子数接近40,等效双键数超过20,对应7环或更高缩合度的氮杂芳烃。需要强调说明,图8显示的分子组成分布并不是准确的定量结果,实际上ESI FT-ICR MS存在较强的化合物类型及质量歧视效应,与气相色谱分析结果相反,FT-ICR MS看清了高质量端而损失了小分子组成信息。GC-MS与FT-ICR MS结合是全面认识焦油组成的理想方法。

值得关注的另一种氮化物是腈类,这类化合物在石油中几乎检测不到,但在低温焦油中却普遍存在。图9是F~IV组分的总离子流图及反映腈类化合物特征碎片离子(m/z 110)的质量色谱图。腈类化合物的分布范围较宽,存在脂肪腈和芳香腈两大类型。腈类被认为

图8 非碱性氮化物的色谱图及碳数-DBE分布图(网络版彩图)

是热作用过程中氨与羧酸的反应产物^[27]。

4.5 含硫化合物

相对于常见重质石油样品, 焦油中硫含量很低, 一般在0.5 wt%以下。如果考虑将焦油加工为清洁燃料, 低硫是重要的优势。虽然焦油中硫含量不高, 但其结构类型多为噻吩型化合物, 其中二苯并噻吩类化合物难以加氢脱除。图10为焦油的含硫化合物色谱图, 显示噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩类化合物。实际上原煤中大部分含硫化合物也以高缩合噻吩型化合物形式存在, 但是更高缩合度或更大分子的含硫化合物难以

通过气相色谱分析^[28]。

高分辨质谱在焦油中检测到一个没有等效双键的含硫化合物系列(图11)^[29], 分子组成指示其为硫醚或硫醇, 考虑链状硫醚的热稳定性很差, 推测这些化合物为硫醇。

5 加氢过程的分子转化

烯烃及氧、氮杂原子化合物的存在导致焦油的性质很不稳定, 而超低硫含量又是目前清洁燃料产品的基本要求, 因此考虑将焦油作为车用燃料利用时, 加氢是必须采用的处理工艺。中低温煤焦油加氢已经在多家企业实施, 如神木天元的延迟焦化-加氢(50万 t)、神木富油的全馏分加氢(12万 t)、七台河宝泰隆的轻馏分加氢(10万 t)、云南解化馏分油加氢(5万 t)、哈尔滨气化厂的轻馏分加氢(5万 t)等, 国家发展改革委员会和能源局将代温煤焦油加氢作为煤炭清洁高效利用的创新技术, 并提出了煤焦油全馏分加氢装置大型化的要求^[1]。然而关于煤油加氢过程的分子转化规律的研究却鲜有报道。

倪洪星等^[29,30]研究了焦油加氢过程中的分子转化, 图12是加氢前后焦油的气相色谱图。加氢实验在一套中试装置上完成, 低温焦油经过不同深度的三段加氢处理, 第一段使用的催化剂为加氢保护剂(Mo-Ni/Al₂O₃, 自制), 后两段为加氢精制剂(Mo-Ni/Al₂O₃, 商业催化剂), 硫、氮、氧的脱除率分别达到了99.4%、88.4%

图9 焦油中的腈类化合物(网络版彩图)

图 10 焦油含硫化合物气相色谱图(脉冲火焰光度检测器(PFPD); T为噻吩; BT为苯并噻吩; DBT为二苯并噻吩)(网络版彩图)

图 11 焦油中含硫化合物分子缩合度与碳数分布图(网络版彩图)

转化为芳烃; 第三阶段一些多环芳烃(如诺烯等)也被加氢转化。第一段加氢后碱性氮含量增加, 说明一部分非碱性氮加氢转化为碱性氮(氨)。图13是通过正离子ESI在高分辨质谱上分析得到的N1类化合物碳数与缩合度分布图, 显示碱性氮化物在不同加氢阶段分子组成具有较大变化。

和78.1%, 含氧化合物的脱除效率相对较低。

加氢过程中优先转化的烯烃, 在第一段加氢处理中大部分烯烃被饱和; 第二段加氢过程中酚类化合物

6 总结与展望

基于对十余种不同来源低温煤焦油的分子组成分

图 12 焦油及其加氢产物的气相色谱图(CT为原始焦油, HP-1、HP-2、HP-3分别为一段、二段和三段加氢后的产物)(网络版彩图)

图 13 正离子ESI FT-ICR MS检测到的N1类碱性氮化DBE-碳数分布图(网络版彩图)

图 14 低温焦油性质及组成概念图^[31] (网络版彩图)

析,以褐煤低温干馏焦油为代表,得到了一个半定量的分析结果示于图14^[31]。从元素组成、馏程分布、酸碱性组分角度描述低温焦油的性质特征,低温焦油具有很高的氧含量,较高的中间馏分收率,酸性化合物占很大比重。拔头重组分中烃类和酚类化合物约占3/4,其他化合物类型主要包括酮类、碱性氮化物和碱性氮化物。

目前的技术手段完全可以从分子层面对焦油进行

深入的化学组成分析,揭示不同分子在物理分离和化学反应过程中的迁移及转化规律,分子层次的深入认识可以为焦油利用的方案选择、催化剂设计、工艺开发及优化提供重要的理论依据和基础数据,实现焦油的高效转化与利用。尽管在低温焦油的性质和组成分析方面已经开展了大量研究工作,但目前仍然没有形成适合焦油体系且被广泛接受的分析表征方法,方法标准化是下一步研究工作的一项重要内容。

致谢 感谢中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室研究生潘娜、龙海洋、马超、倪洪星、陈秀、严露露等人在完成学位论文期间对本文所做的贡献, 梁咏梅、何俊辉、王培栋等老师以及李勇勇、胡淼、黎爱群等研究生参与完成了实验分析工作. 中国海洋石油新能源投资发展有限公司和北京低碳清洁能源研究所为煤焦油的研究工作提供了样品及经费支持.

参考文献

- 1 国家发展改革委/国家能源局文件. 能源技术革命创新行动计划(2016~2030年). 2016. 15
- 2 国家发展改革委/国家能源局文件. 煤炭深加工产业示范“十三五”规划. 2017
- 3 Herod AA, Millan M, Morgan T, Li W, Feng J, Kandiyoti R. *Eur J Mass Spectrom*, 2005, 11: 429–442
- 4 Wu Z, Jernström S, Hughey CA, Rodgers RP, Marshall AG. *Energy Fuels*, 2003, 17: 946–953
- 5 Wu Z, Rodgers RP, Marshall AG. *Energy Fuels*, 2004, 18: 1424–1428
- 6 Li ZK, Zong ZM, Yan HL, Wei ZH, Li Y, Wei XY. *Fuel*, 2015, 141: 268–274
- 7 Kong J, Wei XY, Yan HL, Li ZK, Zhao MX, Li Y, Zong ZM. *Fuel*, 2015, 159: 385–391
- 8 Li ZK, Wei XY, Yan HL, Zong ZM. *Fuel*, 2015, 153: 176–182
- 9 Kong J, Wei XY, Li ZK, Yan HL, Zhao MX, Zong ZM. *Fuel*, 2016, 171: 151–158
- 10 Liu FJ, Fan M, Wei XY, Zong ZM. *Mass Spec Rev*, 2017, 36: 543–579
- 11 Lv JH, Wei XY, Wang YH, Wang TM, Liu J, Zhang DD, Zong ZM, Ma FY, Liu JM. *Fuel*, 2016, 173: 260–267
- 12 Liu P, Xu C, Shi Q, Pan N, Zhang Y, Zhao S, Chung KH. *Anal Chem*, 2010, 82: 6601–6606
- 13 Zhou X, Shi Q, Zhang Y, Zhao S, Zhang R, Chung KH, Xu C. *Anal Chem*, 2012, 84: 3192–3199
- 14 Wang M, Zhao S, Chung KH, Xu C, Shi Q. *Anal Chem*, 2015, 87: 1083–1088
- 15 Lu J, Zhang Y, Shi Q. *Anal Chem*, 2016, 88: 3471–3475
- 16 陆小泉, 史权, 赵锁奇, 高金森, 张亚和, 何俊辉. 分析化学, 2008, 36: 614–618
- 17 Pan N, Cui D, Li R, Shi Q, Chung KH, Long H, Li Y, Zhang Y, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2012, 26: 5719–5728
- 18 Long H, Shi Q, Pan N, Zhang Y, Cui D, Chung KH, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2012, 26: 3424–3431
- 19 Shi Q, Pan N, Long H, Cui D, Guo X, Long Y, Chung KH, Zhao S, Xu C, Hsu CS. *Energy Fuels*, 2013, 27: 108–117
- 20 Ni H, Hsu CS, Ma C, Shi Q, Xu C. *Energy Fuels*, 2013, 27: 5069–5075
- 21 马超. 低温煤焦油烯烃化合物的表征及其热稳定性分析. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2014
- 22 Cui D, Xu C, Chung KH, Shi Q. *Energy Fuels*, 2015, 29: 6964–6969
- 23 Shi Q, Yan Y, Wu X, Li S, Chung KH, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2010, 24: 5533–5538
- 24 Ma S, Ma C, Qian K, Zhou Y, Shi Q. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 1806–1810
- 25 陈秀. 低温煤焦油中酮类化合物的分离与分子组成分析. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2017
- 26 Chen X, Xu C, Zhang W, Ma C, Liu X, Zhao S, Shi Q. *Energy Fuels*, 2018, doi: [dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03630](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03630)
- 27 Evans EJ, Batts BD, Cant NW, Smith JW. *Org Geochem*, 1985, 8: 367–374
- 28 孙晔伟. 高有机硫煤抽提物中含硫化化合物的组成和结构研究. 硕士学位论文. 北京: 中国矿业大学, 2016
- 29 倪洪星. 低阶煤及其液化产物的分子组成分析. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2016
- 30 Ni H, Xu C, Wang R, Guo X, Long Y, Ma C, Yan L, Liu X, Shi Q. *Energy Fuels*, 2018, doi: [10.1021/acs.energyfuels.7b03659](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03659)
- 31 潘娜. 中低温煤焦油的化学组成. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2015

Molecular composition of low temperature coal tar and its transformation in the hydrogenation-refining process

Quan Shi^{1*}, Chunming Xu^{1*}, Yahe Zhang¹, Xuxia Liu¹, Dechun Cui², Xiaofen Guo³, Yinhua Long³, Rui Wang³

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

² CNOOC Research Institute Co. LTD, Beijing 100028, China

³ National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Shenhua Group, Beijing 102211, China.

*Corresponding authors (email: sq@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn)

Abstract: The low temperature coal tar is a complex mixture which poses a challenge to chemists for the molecular characterization. The State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in the China University of petroleum-Beijing carried out in-deep analysis of the low temperature coal tar based on advanced technologies such as high resolution mass spectrometry. This review introduces the progress in molecular composition of low temperature coal tar. Bulk properties and molecular composition were characterized for ten coal tars derived from different low rank coals by gasification or carbonization. Distillation, extraction, and chromatographic methods were developed for the separation for various coal tar fractions. The raw coal tars, their fractions and hydrogenation-refining products were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and high resolution mass spectrometry. Transformation of various compounds, especially for the heteroatoms was investigated in molecular level along the hydrogenation-refining process. In deep understanding of molecular composition and the transformation mechanism of coal tar will provide theory and data foundation for the utilization of low temperature coal tar, including the technology selection, catalyst design, process development and optimization.

Keywords: low temperature coal tar, molecular composition, hydrogenation, phenolic compounds, mass spectrometry, chromatography

doi: [10.1360/N032018-00022](https://doi.org/10.1360/N032018-00022)