

李群花,高山松,舒歌平,等.煤直接液化循环溶剂中芳烃的分子组成及分布特点[J].煤炭转化,2021,44(1):18-25. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101003.

LI Qunhua,GAO Shansong,SHU Geping, et al. Molecular Composition and Distribution Characteristics of Aromatic Hydrocarbons in Coal Direct Liquefaction Circulating Solvent[J]. Coal Conversion,2021,44(1):18-25. DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101003.

煤直接液化循环溶剂中芳烃的分子组成及分布特点

李群花 高山松 舒歌平

(中国神华煤制油化工有限公司,上海研究院煤直接液化国家工程实验室,201108 上海)

摘要 采用全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器(GC×GC-TOF MS/FID),从分子水平上对煤直接液化循环溶剂中的芳烃组分进行了表征。TOF MS检测器在信噪比为200的条件下共检测到439个单体峰,FID检测器在信噪比为1000的条件下共检测到614个单体峰,芳烃组分的总含量为53.64%。将TOF MS检测到的数据依 z 值分类,共划分为10个系列,依次为 C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} 和 C_nH_{2n-24} 系列;FID检测器比TOF MS多检测到 C_nH_{2n-26} 和 C_nH_{2n-30} 两个系列。芳烃组分中,同一系列中同时包含多种类型的同分异构体,如 C_nH_{2n-10} 系列中含六氢萘类、六氢茚类、八氢蒽类、八氢菲类等, C_nH_{2n-14} 系列中含联苯类、萘类、四氢蒽类和二苯基甲烷类等,……。碳数分布检测结果显示, C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} 和 C_nH_{2n-26} 系列中含量最高的化合物碳数依次为 C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{18} , C_{14} , C_{18} , C_{18} , C_{16} , C_{17} , C_{19} 和 C_{22} 。

关键词 直接液化,循环溶剂,全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器,芳烃,分子组成

中图分类号 TQ529

DOI:10.19726/j.cnki.ebcc.202101003

0 引言

在煤直接液化工艺中,循环溶剂的主要作用是使煤溶胀、热解煤或热溶解煤、溶解氢气、供氢和传递氢、稳定和保护的煤热解产生的自由基、与煤质反应、对煤液化产物起稀释作用^[1-4]。煤直接液化工艺对循环溶剂的要求为:具有适当的密度,以便使配制成的油煤浆具有合适的黏度;具有足够多的2~4环芳烃的含量,使其加氢后的芳香度在0.45左右^[5-6]。芳烃是循环溶剂中的主要化合物,研究循环溶剂中芳烃的详细组成,对评价循环溶剂的理化性质及供氢性能具有重要意义。

目前研究循环溶剂中芳烃组成常用的方法有核磁共振(¹H-NMR)法^[7],一维气相色谱-质谱(GC-

MS)法^[8-10]、全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF MS)法^[11]和全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器(GC×GC-TOF MS/FID)法^[12]。课题组前面采用GC×GC-TOF MS/FID法^[13]对循环溶剂中的饱和烃进行了分子识别,本研究继续前面的工作,在相同的分析表征条件下,对同一循环溶剂样品中的芳烃组分进行了分子识别。

本研究采用 z 值分类法,将煤直接液化循环溶剂中芳烃组分分成各个系列,然后对各个系列中的组分进行识别。 z 值分类法是以烃类化合物为基础,烃类化合物中只含C和H两种元素,它们的分子式都可以用一个通式 C_nH_{2n+z} 来表示,不同类型烃类化合物的 z 值不同, n 为C原子数^[14]。采用GC×GC-TOF MS/FID对煤直接液化循环溶剂中的芳烃组分进行了分子识别,以GC×GC-TOF MS

检测到的数据进行定性,GC×GC-FID 检测到的数据进行定量,避免了因不同性质的物质在电子轰击电离源(ED)上的电力效率对分析结果的影响,降低了分析误差^[15-16]。通过分析考察煤直接液化循环溶剂中各个系列的芳烃组分在全二维上的图谱特征、系列中 z 值相同结构不同的同分异构体出峰规律、各系列芳烃的碳数分布特点,为进一步认识煤直接液化循环溶剂中的芳烃组成提供参考。

表 1 循环溶剂的基本性质

Table 1 Properties analysis of recycled solvent

Ultimate analysis $w/\%$				$n(\text{H}) : n(\text{C})$	$\rho(20\text{ }^\circ\text{C}) / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Distillation range/ $^\circ\text{C}$			
C	H	S	N			IBP	10%	50%	90%
88.42	10.85	0.01	0.05	1.47	0.950 9	185	246	298	401

1.2 分析表征方法

采用 Leco 公司的全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器(GC×GC-TOF MS/FID)进行分析,其测试条件如下:进样量为 $0.2\ \mu\text{L}$,分流比为 $150 : 1$,进样口温度为 $310\text{ }^\circ\text{C}$,载气为 He,柱流量为恒流模式,流速为 $1.2\ \text{mL}/\text{min}$;一维升温程序为初始 $50\text{ }^\circ\text{C}$,保持 $1.0\ \text{min}$,而后以 $2.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $315\text{ }^\circ\text{C}$,保持 $15\ \text{min}$;二维升温程序为初始 $55\text{ }^\circ\text{C}$,保持 $1.0\ \text{min}$,而后以 $2.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $320\text{ }^\circ\text{C}$,保持 $15\ \text{min}$;调制器温度保持为比一维炉温高 $15\text{ }^\circ\text{C}$;电子轰击电离(EI)源,轰击电压为 $70\ \text{eV}$,溶剂不延迟,离子源温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$,传输线温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,检测器电压 $1\ 400\ \text{V}$,全扫描数据采集范围(m/z)为 $35\ \text{amu} \sim 600\ \text{amu}$,采集速度为 $100\ \text{spectra}/\text{s}$;Dean Switch 初始压力为 $1.45 \times 10^4\ \text{Pa}$,保持 $83.33\ \text{min}$,而后以 $68.95\ \text{Pa}/\text{min}$ 升至 $1.48 \times 10^4\ \text{Pa}$,保持 $60.17\ \text{min}$,共持续 $148.5\ \text{min}$ 。

数据处理:运用 Chroma TOF 4.7 软件进行数据处理,软件自动识别总离子流图(TIC)中信噪比大于 200 的峰、色谱图(S1)中信噪比大于 1 000 的峰。软件采用谱库 NIST 2017 和 Chroma TOF 4.7 对采集到的 TIC 色谱图及其提取离子色谱图(EIC)进行峰识别、解卷积、定性及分类统计;Chroma TOF 的数据处理功能将归类应用到 GC×GC-FID 采集的数据上,对 FID 采集数据进行面积归一化定量分析。

2 结果与讨论

2.1 芳烃组分的全二维谱图特征

图 1 所示为煤直接液化循环溶剂样品中芳烃组

1 实验部分

1.1 原料

实验所用循环溶剂油样取自中国神华煤制油化工有限公司上海研究院煤直接液化装置,其性质见表 1。

分的二维点阵气泡,TOF MS 检测器在信噪比为 200 的条件下共检测到 439 个单体峰,FID 检测器在信噪比为 1 000 的条件下共检测到 614 个单体峰。依据 z 值分类法,共划分为 10 个系列。

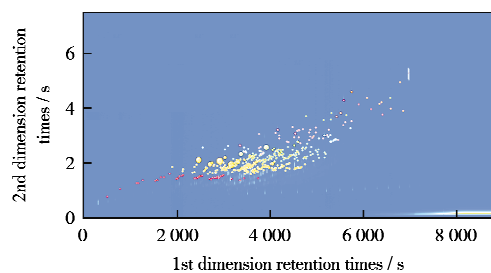


图 1 循环溶剂样品中芳烃组分的全二维点阵

Fig. 1 Two-dimensional(2D) contour plot of aromatic hydrocarbons in recycled solvent samples

— $A_z = -6$; — $A_z = -16$; — $A_z = -8$; — $A_z = -18$; — $A_z = -10$
— $A_z = -20$; — $A_z = -12$; — $A_z = -22$
— $A_z = -14$; — $A_z = -24$

由于不同族类化合物的极性不同,整个图谱被划分为多个不同的区域,在二维保留时间上,由下至上 z 值依次为 $-6, -8, -10, -12, -14, -16, -18, -20, -22$ 和 -24 ,图中每一种颜色代表一个系列,依次用 $A_z = -6, A_z = -8, A_z = -10, A_z = -12, A_z = -14, A_z = -16, A_z = -18, A_z = -20, A_z = -22$ 和 $A_z = -24$ 表示。芳烃组分出峰位置位于全二维谱图的中上偏左区域, z 值为 -6 的烷基苯系列在最低端,其次为 z 值为 -8 的一环烷基苯系列……,在二维方向上随着极性的增大由低到高依次排列。

2.2 芳烃组分的分子识别

进行分子识别时,通过提取特征离子显示同族化合物分布,然后结合谱库检索、标准物质对照、保

留指数、标准质谱图对照、谱图解析及全二维谱图特征对其进行定性。研究采用 GC×GC-TOF MS 采集的数据进行定性, GC×GC-FID 采集的数据进行定量。GC×GC-FID 数据的定量结果显示, 该溶剂

中链烷烃、环烷烃和芳烃的含量依次为 5.37%, 40.73% 和 53.64%, 含少量含氧杂原子的化合物含量为 0.26%, 本实验针对芳烃组分进行了分子识别, 结果见图 2。

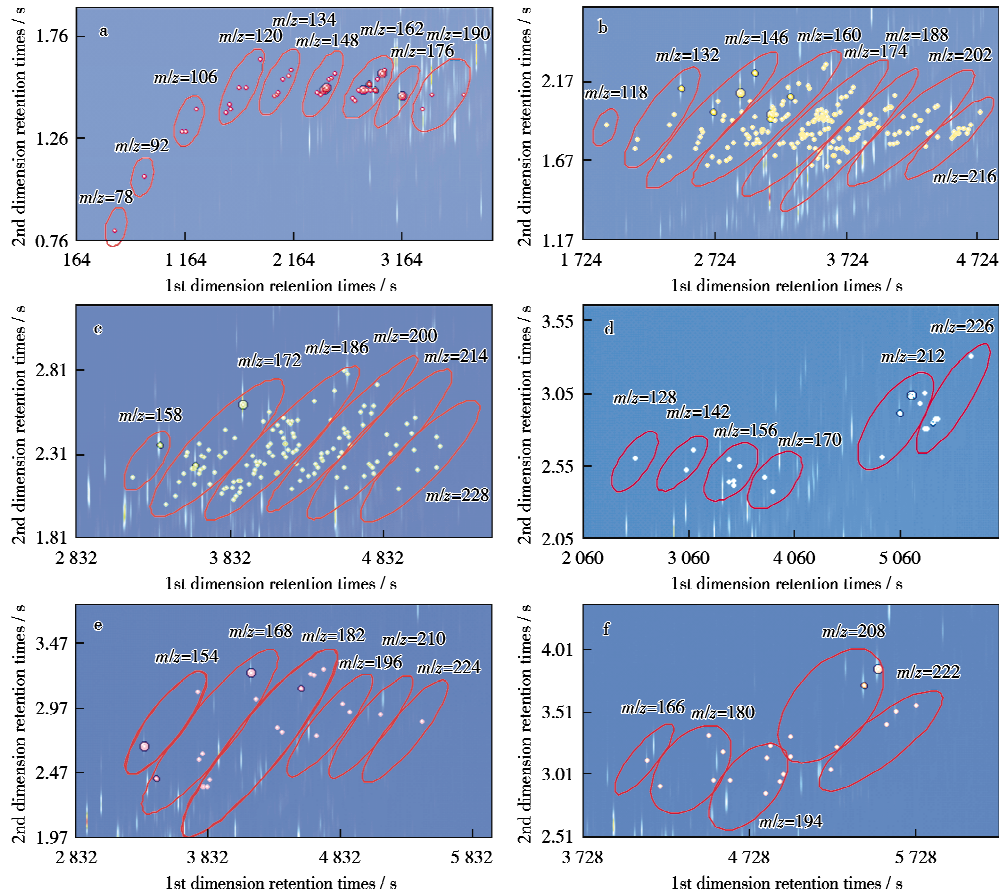


图 2 C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} 和 C_nH_{2n-16} 系列的全二维点阵
Fig. 2 Two-dimensional(2D) contour plot of C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} and C_nH_{2n-16} series

2.2.1 C_nH_{2n-6} 系列化合物的识别

图 2a 所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-6} 系列化合物的全二维质量色谱, 在设定的条件下 TOF MS 共检测到 40 个单体峰, FID 共检测到 22 个单体峰。 C_nH_{2n-6} 系列化合物在全二维谱图上呈现显著的特征: 相同相对分子质量的化合物, 随着沸点和极性的增加, 呈斜向上的分布, 划为一簇; 不同相对分子质量的化合物, 随着相对分子质量的增加, 呈现显著的瓦片效应, 其定性结果为侧链 $C_0 \sim C_8$ 的烷基苯。表 2 所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-6} 系列的分子识别结果, 表中 $I_{r,exp}$ 为保留指数计算值, $I_{r,lit}$ 为保留指数文献检索值, “-”表示未计算。

2.2.2 C_nH_{2n-8} 系列化合物的识别

图 2b 所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-8} 系列化合物的全二维质量色谱, 在设定的条件下 TOF MS 共

检测到 183 个单体峰。分子离子为 $m/z = 118, 132, 146, \dots$ 系列, 通式为 C_nH_{2n-8} , 在全二维谱图上化合物呈现显著的瓦片效应, 化合物主要包括茛蒎类和四氢萘类。茛蒎的相对分子质量最小, 为 118; 甲基茛蒎和四氢萘为同分异构体, 相对分子质量均为 132, 共检测到 5 个单体峰, 二维保留时间最高的为四氢萘, 其余四个峰均为甲基茛蒎, 依次为 2-甲基茛蒎、1-甲基茛蒎、5-甲基茛蒎和 4-甲基茛蒎。

C_2 取代茛蒎和甲基四氢萘为同分异构体, 相对分子质量均为 146, 理论上共 22 种异构体, 共检测到 17 个单体峰。甲基四氢萘位于整个“瓦片”左偏上的位置, 四个结构均检测到, 二维保留时间从低到高依次为 2-甲基四氢萘、1-甲基四氢萘、6-甲基四氢萘和 5-甲基四氢萘。 $m/z = 160$ “瓦片”中除了 C_3 取代茛蒎和 C_2 取代四氢萘, 增加了同分异构体环己

表 2 C_nH_{2n-6} 系列分子识别结果
Table 2 Molecular recognition results of C_nH_{2n-6} series

Compound	Molecular formula	TIC		$I_{r,exp}$	$I_{r,lit}$
		t_{R1}/s	t_{R2}/s		
Benzene	C_6H_6	500	0.81	647	654 ± 7
Methyl benzene	C_7H_8	776	1.08	753	757 ± 6
Ethyl benzene	C_8H_{10}	1 124	1.30	848	850 ± 6
1,3/-dimethylbenzene/1,4-dimethylbenzene	C_8H_{10}	1 160	1.30	856	860 ± 6
1,2-dimethylbenzene	C_8H_{10}	1 256	1.41	880	881 ± 6
Propyl benzene	C_9H_{12}	1 532	1.39	942	945 ± 5
1-ethyl-3-methylbenzene	C_9H_{12}	1 564	1.43	950	950 ± 5
1-ethyl-4-methylbenzene	C_9H_{12}	1 572	1.41	951	953 ± 5
1-ethyl-2-methylbenzene	C_9H_{12}	1 644	1.51	967	969 ± 5
1,2,4-trimethylbenzene 4-trimethylbenzene 4-trimethylbenzene	C_9H_{12}	1 712	1.51	982	983 ± 5
1,2,3-trimethylbenzene	C_9H_{12}	1 840	1.65	1 010	$1 010 \pm 6$
C ₄ -benzene	$C_{10}H_{14}$	1 976	1.47	—	—
	$C_{10}H_{14}$	2 000	1.48	—	—
	$C_{10}H_{14}$	2 008	1.49	—	—
	$C_{10}H_{14}$	2 048	1.55	—	—
	$C_{10}H_{14}$	2 104	1.57	—	—
	$C_{10}H_{14}$	2 128	1.60	—	—
	$C_{11}H_{16}$	2 364	1.49	—	—
	$C_{11}H_{16}$	2 400	1.48	—	—
C ₅ -benzene	$C_{11}H_{16}$	2 460	1.51	—	—
	$C_{11}H_{16}$	2 476	1.55	—	—
	$C_{11}H_{16}$	2 496	1.56	—	—
	$C_{11}H_{16}$	2 500	1.56	—	—
	$C_{11}H_{16}$	2 532	1.58	—	—
C ₆ -benzene	$C_{12}H_{18}$	2 692	1.46	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 720	1.45	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 756	1.50	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 800	1.50	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 832	1.50	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 852	1.53	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 864	1.50	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 900	1.50	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 928	1.55	—	—
	$C_{12}H_{18}$	2 968	1.58	—	—
C ₇ -benzene	$C_{13}H_{20}$	3 160	1.47	—	—
	$C_{14}H_{22}$	3 336	1.41	—	—
C ₈ -benzene	$C_{14}H_{22}$	3 432	1.48	—	—
	$C_{14}H_{22}$	3 724	1.48	—	—

基-苯,相对分子质量均为 160,在该“瓦片”中环己基-苯和 2,7-二甲基四氢萘的气泡较大,说明在该碳数中环己基-苯和 2,7-二甲基四氢萘的含量较高。随着相对分子质量的增加,同分异构体的个数成倍增加,无论是分离还是识别同分异构体都存在着较大难度。表 3 所示为 C_nH_{2n-8} 系列的部分分子识别结果。

2.2.3 C_nH_{2n-10} 系列化合物的识别

图 2c 所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-10} 系列化合物的全二维质量色谱,在设定的条件下 TOF MS 共检测到 127 个单体峰。分子离子为 $m/z=158,172,$

186,……系列,通式为 C_nH_{2n-10} ,产生具有芳香烃和环烷烃的质谱,芳香化合物特征碎片 $m/z=39,51,65,71$;环烷烃的特征碎片离子为 $m/z=103,117,131,……$ 和 $m/z=115,129,143,……$ 。该系列全二维谱同样呈现瓦片效应,通过谱库检索和质谱图解析发现, C_nH_{2n-10} 系列化合物主要是六氢萘烯、六氢茱、八氢萘、八氢菲及其烷基取代物。六氢萘烯的相对分子质量最小,为 158;六氢茱和 C₁-六氢萘烯是同分异构体,相对分子质量均为 172。随着碳数的增加, C_nH_{2n-10} 系列出现了八氢萘和八氢菲,同分异

构体个数急剧增多,识别难度增大。

表3 C_nH_{2n-8} 系列分子识别结果

Table 3 Molecular recognition results of C_nH_{2n-8} series

Compound	Molecular formula	Relative molecular mass	t_{R1}/s	t_{R2}/s	$I_{r,exp}$	$I_{r,lit}$
Indane	C_9H_{10}	118	1 892	1 901	0 221	0 23±8
2-methyl-indane	$C_{10}H_{12}$	132	2 108	1 751	0 691	0 78±1
1-methyl-indane	$C_{10}H_{12}$	132	2 128	1 811	0 731	0 86±4
5-methyl-indane	$C_{10}H_{12}$	132	2 368	1 901	1 126	1 124±7
4-methyl-indane	$C_{10}H_{12}$	132	2 412	1 971	1 136	1 136±7
Tetralin	$C_{10}H_{12}$	132	2 460	2 131	1 147	1 147±11
2-methyl-tetralin	$C_{11}H_{14}$	146	2 704	1 981	2 031	2 07±11
1-methyl-tetralin	$C_{11}H_{14}$	146	2 740	2 051	2 211	2 07±4
6-methyl-tetralin	$C_{11}H_{14}$	146	2 912	2 101	2 252	2 254±8
5-methyl-tetralin	$C_{11}H_{14}$	146	3 020	2 231	2 278	2 280±11
2,7-dimethyl-tetralin	$C_{12}H_{16}$	160	3 140	1 941	3 307	3 302
Cyclohexyl-benzene	$C_{12}H_{16}$	160	3 148	1 971	3 309	3 312±15

2.2.4 C_nH_{2n-12} 系列化合物的识别

图2d所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-12} 系列化合物的全二维质量色谱,在设定的条件下TOF MS共检测到22个单体峰。分子离子为 $m/z=128, 142, 156, \dots (n \geq 10)$ 系列。该系列同样具有芳香化合物特征的离子系列: $m/z=39, 51, 65, 77$,主要碎片是由侧链上C—C断裂形成的 $m/z=127, 141, 155, \dots$ 系列($C_nH_{2n-13}, n \geq 10$)。图2d中左半部分为萘及烷基取代萘,呈现瓦片效应;右半部分为具有相同 z 值的氢化芳烃。萘($t_{R1}=2\ 540\ s, t_{R2}=2.61\ s$)的相对分子质量最小,为128。 $m/z=142, m/z=156$ 和 $m/z=170$ 依次为 C_1 取代萘、 C_2 取代萘和 C_3 取代萘; $m/z=212$ 为 C_nH_{2n-12} 系列中相对分子质量为212的氢化芳烃,含有三个环烷和一个芳环,属于单环芳烃类,具有代表性的化合物为十氢萘; $m/z=226$ 同样为含有三个环烷和一个芳环的氢化芳烃,只是环的堆放方式不同,具有代表性的化合物为十氢-苯并[a]芴。

2.2.5 C_nH_{2n-14} 系列化合物的识别

图2e所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-14} 系列化合物的全二维质量色谱,在设定的条件下TOF MS共检测到22个单体峰。分子离子为 $m/z=154, 168, 182, \dots$ 系列,除芳香环的特征离子外,主要碎片离子为 $m/z=153, 167, 181, \dots$ 系列。化合物主要包括联苯、萘、四氢萘及其烷基取代物,联苯($t_{R1}=3\ 344\ s, t_{R2}=2.68\ s$)和萘($t_{R1}=3\ 748\ s, t_{R2}=3.10\ s$)的相对分子质量最小,为154;二苯基甲烷和甲基联苯是同分异构体,相对分子质量均为168, $M_r=168$ 组分主要为甲基联苯;四氢萘($t_{R1}=4\ 690\ s, t_{R2}=3.27\ s$)、乙基-联苯、二甲基-联苯和甲基-二苯基甲

烷是同分异构体,相对分子质量均为182。

2.2.5 C_nH_{2n-16} 系列化合物的识别

图2f所示为循环溶剂中 C_nH_{2n-16} 系列化合物的全二维质量色谱,在设定的条件下TOF MS共检测到20个单体峰。分子离子为 $m/z=152, 166, 180, \dots$ 系列,除芳香环的特征离子外,主要碎片离子为 $m/z=151, 165, 179, \dots$ 系列。图2f中分布的主要是芴、二氢萘、六氢芴及其烷基取代物,其“瓦片”规律变差^[11]。芴的相对分子质量最小,为166;9,10-二氢萘和甲基芴是同分异构体,相对分子质量均为180,共检测到4个单体峰,“瓦片”中二维保留时间最高的为9,10-二氢萘($t_{R1}=4\ 474\ s, t_{R2}=3.33\ s$),其余3个峰均为甲基芴;随着相对分子质量的增大, C_nH_{2n-16} 系列中出现六氢芴($t_{R1}=5\ 994\ s, t_{R2}=3.86\ s$)、四氢-1-苯基萘($t_{R1}=5\ 248\ s, t_{R2}=3.24\ s$)等同分异构体。

2.2.6 $C_nH_{2n-18}, C_nH_{2n-20}, C_nH_{2n-22}$ 和 C_nH_{2n-24} 系列化合物的识别

$C_nH_{2n-18}, C_nH_{2n-20}, C_nH_{2n-22}$ 和 C_nH_{2n-24} 系列,在设定的条件下TOF MS依次检测到6,4,7和1个单体峰。 C_nH_{2n-18} 系列化合物除了包括萘/菲及其烷基取代物外,还包含具有相同分子通式的氢化芳烃、四氢萘和四氢萘萘,含有两个环烷和两个芳环,属于双环芳烃; C_nH_{2n-20} 系列化合物主要为二氢萘和四氢-三亚苯,同时包含三个环烷和两个芳环的氢化芳烃; C_nH_{2n-22} 系列化合物主要为芴及其烷基取代物,同时包含少量氢化芳烃,含一个环烷和三个芳环,属于三环芳烃; C_nH_{2n-24} 系列检测到的化合物经分子识别为环戊基[a]并芴。表4所示为部分化合物的分子识别结果。

表4 $C_nH_{2n-18}, C_nH_{2n-20}, C_nH_{2n-22}$ 和 C_nH_{2n-24} 系列分子识别结果

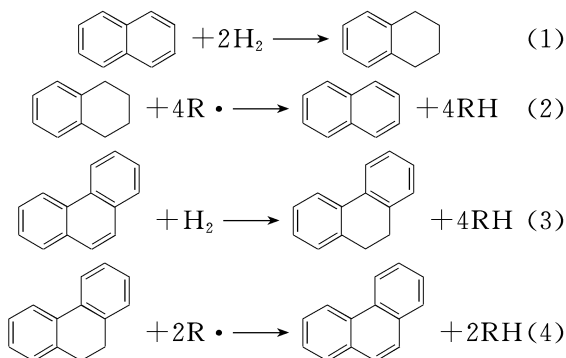
Table 4 Molecular recognition results of $C_nH_{2n-18}, C_nH_{2n-20}, C_nH_{2n-22}$ and C_nH_{2n-24} series

Compound	Relative molecular mass	t_{R1}/s	t_{R2}/s
Phenanthrene/anthracene	178	4 756	3.76
4,5,9,10-tetrahydro-pyrene	206	5 302	3.76
1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthene	206	5 290	3.62
4,5-dihydro-pyrene	204	5 566	4.32
1,2,3,4-tetrahydro-triphenylene	232	6 148	3.99
Pyrene	202	5 734	4.63
1-methyl-pyrene	216	6 064	4.41
8,9-dihydro-7H-cyclopenta[a]pyrene	242	6 958	5.31

2.3 循环溶剂中芳烃的分布特点及碳数分布

煤直接液化反应是一个十分复杂的反应体系,其正向反应有桥键断裂、侧链断裂、加氢开环、加氢

脱杂原子、加氢脱烷基、加氢饱和等；逆向反应有脱氢反应、缩合和聚合等结焦反应。在催化剂和氢气存在下，芳烃发生式(1)和式(3)所示的加氢反应，生成四氢萘和环烷基芳烃，芳烃的环数越多，越容易加氢，环烷基芳烃中环烷基的氢容易向自由基转移(如式(2)和式(4))，发生脱氢反应，氢转移是煤直接液化中极其重要的反应途径^[17]。



在分子识别的基础上，通过对FID采集的数据

进行峰个数统计和面积归一化法得到芳烃中每一族类化合物的碳数分布信息，结果见图 3。图 3a~图 3f 依次为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$ 系列和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$ 系列的碳数分布，图中白色柱状为 FID 检测到对应碳数的峰个数，灰色柱状为化合物的含量。

分子识别结果显示， $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ 系列主要是侧链 $\text{C}_0 \sim \text{C}_8$ 的烷基苯，FID 检测到 22 个单体峰，系列中 C_6 取代苯检测到的峰个数和含量均最高，检测到 10 个单体峰，含量占全部烷基苯的 62.82% (质量分数，下同)。 $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$ 系列和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$ 系列，FID 依次检测到 161, 173, 53, 30 和 77 个单体峰。

由图 3b~图 3f 可以看出， $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ 系列中 C_{13} 化合物检测到的峰个数和含量值均最高，检测到 40 个单体峰，含量占 $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ 系列的 22.67%； $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$ 系列中 C_{14} 化合物检测到的峰个数和含量值均最高，

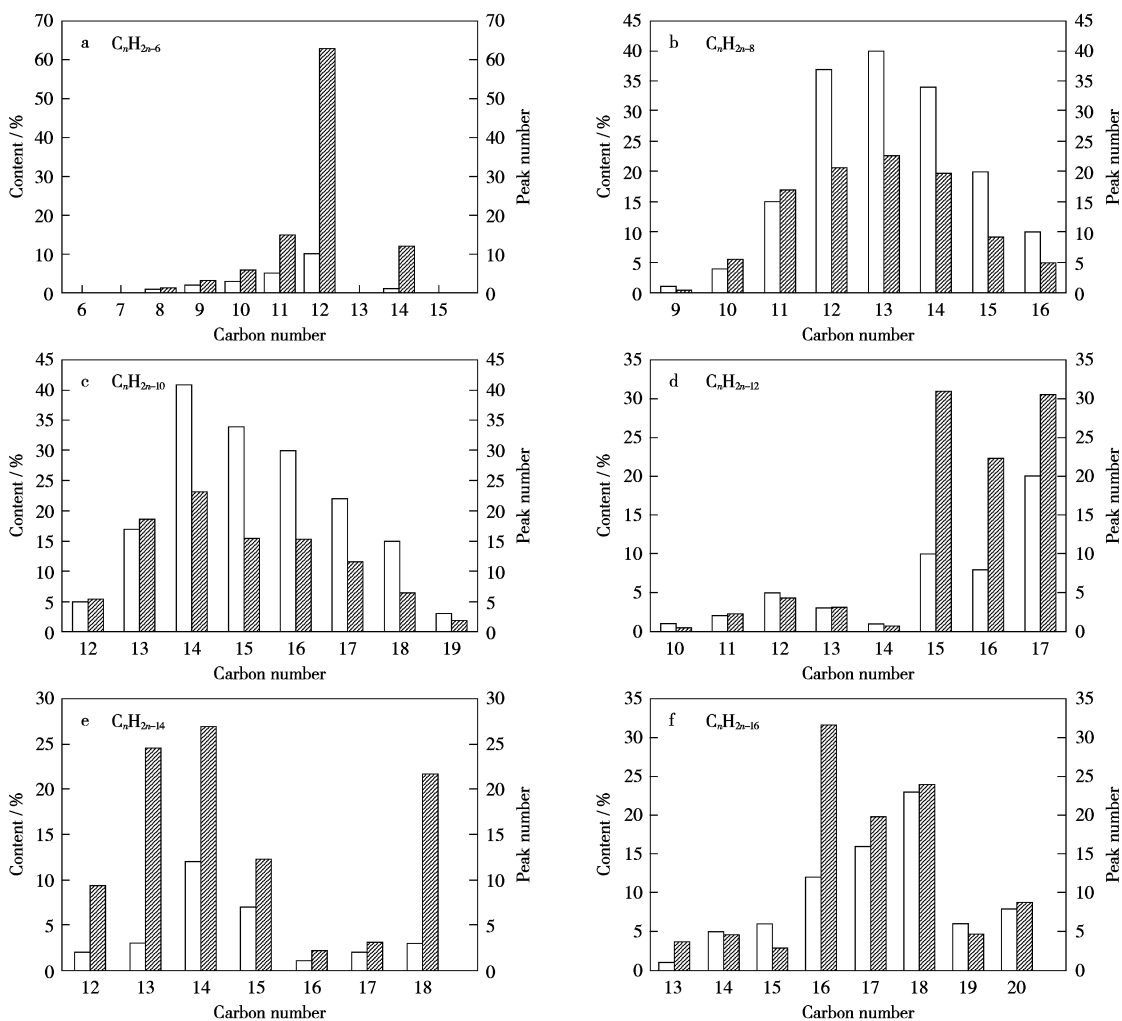


图 3 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$ 系列、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$ 系列和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$ 系列的碳数分布
Fig. 3 Carbon number distribution of $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$ and $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$ series

□—Peak number; ▨—Content

检测到41个单体峰,含量占 C_nH_{2n-10} 系列的23.18%; C_nH_{2n-12} 系列中 C_{18} 化合物检测到的峰个数最多,为21个单体峰, C_{16} 化合物的含量最高,占全部系列的31.04%; C_nH_{2n-14} 系列中 C_{14} 化合物检测到的峰个数和含量值均最高,检测到12个单体峰,含量占 C_nH_{2n-14} 系列的26.93%; C_nH_{2n-16} 系列中 C_{18} 化合物检测到的峰个数最多,为23个单体峰, C_{16} 化合物的含量最高,占 C_nH_{2n-16} 系列的31.65%。

C_nH_{2n-18} 系列、 C_nH_{2n-20} 系列、 C_nH_{2n-22} 系列、 C_nH_{2n-24} 系列、 C_nH_{2n-26} 系列和 C_nH_{2n-30} 系列在FID上检测到的峰个数依次为41,14,23,12,7和1,其中 C_nH_{2n-26} 和 C_nH_{2n-30} 系列在TOF MS上未检测到峰(TOF MS和FID两台检测器对同一物质的响应不同, C_nH_{2n-26} 和 C_nH_{2n-30} 系列中化合物含量在TOF MS所设定的检测限以下)。 C_nH_{2n-18} 系列中 C_{18} 化合物检测到的峰个数和含量均最高,检测到12个单体峰,含量占系列的26.46%; C_nH_{2n-20} 系列中检测到峰个数最多的为 C_{19} 和 C_{20} 化合物,均检测到4个单体峰,含量最高的为 C_{16} 化合物,占系列的40.63%; C_nH_{2n-22} 系列中检测到峰个数最多的为 C_{19} 化合物,检测到6个单体峰,含量最高的为 C_{17} 化合物,占系列的21.60%; C_nH_{2n-24} 系列中检测到峰个数最多的为 C_{22} 化合物,检测到4个单体峰,含量最高的为 C_{19} 化合物,占系列的51.92%; C_nH_{2n-26} 系列中 C_{22} 化合物检测到的峰个数和含量最高,检测到5个单体峰,含量占系列的78.64%。

3 结论

1) 循环溶剂中芳烃组分在设定分析条件下,

TOF MS检测器共检测到439个单体峰,出峰位置位于全二维谱图的中上偏左区域,依据 z 值分类法,共划分为10个系列,依次为 C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} 系列。

2) 分子识别结果显示:系列中随着碳数的增加,同分异构体数目增大,只能对部分化合物进行单体识别; C_nH_{2n-6} 系列中化合物主要是烷基苯, C_nH_{2n-8} 系列中化合物主要是茚满、四氢萘及其烷基取代物, C_nH_{2n-10} 系列中化合物主要是六氢萘烯、六氢茱、八氢萘、八氢菲及其烷基取代物, C_nH_{2n-12} 系列中除包含萘、烷基取代萘外,还包含部分氢化芳烃, C_nH_{2n-14} 系列中主要包括联苯、茈、四氢萘、二苯基甲烷及其取代物, C_nH_{2n-16} 系列中主要是茱、二氢萘、六氢茱及其烷基取代物。

3) GC×GC-FID的定量结果显示:在设定的分析条件下, C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} , C_nH_{2n-26} 和 C_nH_{2n-30} 系列依次检测到161,173,53,30,77,41,14,23,12,7和1个单体峰, C_nH_{2n-26} 和 C_nH_{2n-30} 系列只在FID上检测到; C_nH_{2n-6} 系列中 C_6 取代苯含量最高,占全部系列的62.82%; C_nH_{2n-8} 系列中 C_{13} 化合物含量最高,占全部系列的22.67%; C_nH_{2n-10} 系列中 C_{14} 化合物含量最高,占全部系列的23.18%; C_nH_{2n-12} 系列中 C_{16} 化合物含量最高,占全部系列的31.04%; C_nH_{2n-14} 系列中 C_{14} 化合物含量最高,占全部系列的26.93%; C_nH_{2n-16} 系列中 C_{16} 化合物含量最高,占全部系列的31.65%。

参考文献

- [1] 胡发亭,王学云,毛学峰,等.煤直接液化制油技术研究现状及展望[J].洁净煤技术,2020,26(1):99-109.
HU Fating, WANG Xueyun, MAO Xuefeng, et al. Research Progress and Prospect of Direct Liquefaction Technology from Coal to Oil[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 99-109.
- [2] HOU Ranran, BAI Zongqing, ZHENG Hongyan, et al. Behaviors of Hydrogen Bonds Formed by Lignite and Aromatic Solvents in Direct Coal Liquefaction: Combination Analysis of Density Functional Theory and Experimental Methods[J]. Fuel, 2020, 265: 1-9.
- [3] BARRAZA J, COLEY-SILVA E, PÍNERES J. Effect of Temperature, Solvent/Coal Ratio and Beneficiation on Conversion and Product Distribution from Direct Coal Liquefaction[J]. Fuel, 2016, 172: 153-159.
- [4] LI Xian, HU Haoquan, JIN Lijin, et al. Approach for Promoting Liquid Yield in Direct Liquefaction of Shenhua Coal[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 1090-1095.
- [5] 吴秀章,舒歌平,李克健,等.煤炭直接液化工艺与工程[M].北京:科学出版社,2015:292-310.
WU Xiuzhang, SHU Geping, LI Kejian, et al. Technology and Engineering of Direct Coal Liquefaction Process[M]. Beijing: Science Press, 2015: 292-310.
- [6] HAO Pan, BAI Zongqing, ZHAO Zhitong, et al. Effect of Solvent and Atmosphere on Product Distribution, Hydrogen Consumption and Coal Structural Change During Preheating Stage in Direct Coal Liquefactions[J]. Fuel, 2018, 211: 783-788.
- [7] 张晓静,吴艳,杜淑凤.煤直接液化溶剂油的平均结构[J].洁净煤技术,2009,15(1):35-38.
ZHANG Xiaojing, WU Yan, DU Shufeng. Average Structure of Direct Coal Liquefaction Solvent Oil[J]. Clean Coal Technology, 2009, 15(1): 35-38.
- [8] 蔺华林,张德祥,彭俊,等.神华煤直接液化循环油的分析表征[J].燃料化学学报,2007,35(1):104-108.
LIN Hualin, ZHANG Dexiang, PENG Jun, et al. Analysis and Characterization of Recycled Oil from Direct Liquefaction of

- Shenhua Coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(1): 104-108.
- [9] 赵佳佳, 李群花, 欧阳福生, 等. 气相色谱-质谱法测定煤直接液化供氢溶剂中 55 种芳烃[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(2): 178-186.
ZHAO Jiajia, LI Qunhua, OUYANG Fusheng, *et al.* GC-MS Determination of 55 Aromatics in Hydrogen-donor Solvent for Direct Coal Liquefaction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(2): 178-186.
- [10] 王 薇, 舒歌平, 章序文, 等. 煤直接液化过程中供氢溶剂的组成分析[J]. 煤炭转化, 2018, 41(4): 48-55.
WANG Wei, SHU Geping, ZHANG Xuwen, *et al.* Composition of Hydrogen Donor Solvent in the Coal Direct Liquefaction Process[J]. Coal Conversion, 2018, 41(4): 48-55.
- [11] 李群花, 高山松, 叶 萌, 等. 固相萃取-全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析表征煤直接液化循环溶剂中的氢化芳烃[J]. 分析实验室, 2019, 38(8): 975-981.
LI Qunhua, GAO Shansong, YE Meng, *et al.* Characterization of Hydrogenated Aromatic Hydrocarbons in Coal Direct Liquefaction Cycle Solvent by Solid Phase Extraction-comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography Coupled with Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(8): 975-981.
- [12] 李群花, 高山松, 舒歌平. 全二维气相色谱-飞行时间质谱/氢火焰离子化检测器对煤直接液化循环溶剂的定性与定量[J]. 分析测试学报, 2019, 38(12): 1430-1437.
LI Qunhua, GAO Shansong, SHU Geping. Analysis of Liquefaction Cycled Solvent by Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography-time-of-flight Mass Spectrometry with Flame Ionization Detector[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(12): 1430-1437.
- [13] 高山松, 李群花, 舒歌平, 等. 煤直接液化循环溶剂中饱和烃的分子组成及分布特点[J]. 煤炭转化, 2020, 43(2): 17-25.
GAO Shansong, LI Qunhua, SHU Geping, *et al.* Molecular Composition and Distribution Characteristics of Saturated Hydrocarbons in Direct Coal Liquefaction Circulating Solvent[J]. Coal Conversion, 2020, 43(2): 17-25.
- [14] 苏焕华, 姜乃皇, 任冬冬. 有机质谱在石油化学中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 85-90.
SU Huanhua, JIANG Naihuang, REN Dongdong. Application of Organic Mass Spectrometry in Petrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 85-90.
- [15] 蒋婧婕, 刘颖荣, 刘泽龙, 等. 气相色谱-场电离飞行时间质谱测定中间馏分油中链烷烃的形态分布[J]. 分析化学, 2016, 44(3): 416-412.
JIANG Jingjie, LIU Yingrong, LIU Zelong, *et al.* Paraffins Species Distribution Analysis in Petroleum Middle Fractions by GC Field Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(3): 416-412.
- [16] 吴群英, 刘颖荣, 达志坚, 等. GC-FID/MS 技术应用于苯并噻吩催化裂化转化规律的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(4): 562-568.
WU Qunying, LIU Yingrong, DA Zhijian, *et al.* Application of GC-FID/MS Method on the Investigation of Benzothiophene Transformation Under FCC Condition[J]. Acta Petroleisina(Petroleum Process), 2013, 29(4): 562-568.
- [17] 吴秀章, 舒歌平, 李克健, 等. 煤炭直接液化工艺与工程[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 126-30.
WU Xiuzhang, SHU Geping, LI Kejian, *et al.* Technology and Engineering of Direct Coal Liquefaction Process[M]. Beijing: Science Press, 2015: 126-130.

Molecular Composition and Distribution Characteristics of Aromatic Hydrocarbons in Coal Direct Liquefaction Circulating Solvent

LI Qunhua GAO Shansong SHU Geping

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute, DCL National Engineering Laboratory, 201108 Shanghai, China)

ABSTRACT The aromatic hydrocarbons in coal direct liquefaction circulating solvents were characterized at the molecular level by two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight (TOF) MS and FID. The 439 individual peaks were detected by TOF MS detector at signal-to-noise ratio of 200, and 614 individual peaks by FID detector at signal-to-noise ratio of 1 000. The total content of aromatic components is 53.64%. The data detected by TOF MS is classified according to the z value and is divided into 10 series, which are C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} and C_nH_{2n-24} series; FID detector detects two series more than TOF MS detector, which are C_nH_{2n-26} and C_nH_{2n-30} series. Aromatics components, the same series contains multiple types of isomers, such as C_nH_{2n-10} series contains hexahydroacenaphthene, hexahydrofluorene, octahydroanthracene, octahydrophenanthrene, etc; the C_nH_{2n-14} series contains biphenyls, acenaphthenes, tetrahydroanthracenes and diphenylmethanes, etc. The carbon number distribution test results show that C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-14} , C_nH_{2n-16} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-20} , C_nH_{2n-22} , C_nH_{2n-24} and C_nH_{2n-26} , the carbon numbers of the compounds with the highest content in the series are C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{18} , C_{14} , C_{18} , C_{18} , C_{16} , C_{17} , C_{19} and C_{22} .

KEYWORDS direct liquefaction, circulating solvent, comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight MS and FID, aromatic hydrocarbons, molecular composition

(责任编辑 刘改换)