

文章编号: 0253-2409(2013)07-0814-05

## 褐煤在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐中热溶及热溶产物的分离与分析

雷智平, 张素芳, 张艳秋, 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安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

**摘要:** 基于离子液体对煤的高效解聚性能,对先锋褐煤(XL)、锡林郭勒褐煤(XLGL)和胜利褐煤(SL)在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)中的热溶性能进行了研究。同时,对XL在离子液体[Bmim]Cl中的热溶产物进行了分离,并对分离所得各组分进行了分析表征来研究褐煤的结构信息。研究发现,在相同条件下离子液体[Bmim]Cl对不同褐煤的萃取性能显著不同,其顺序为XL>SL>XLGL。先锋褐煤离子液体热溶物可分离为丙酮可溶物、吡啶可溶物和吡啶不溶物,其中,丙酮可溶物(AS)为15.9%、吡啶可溶物(PS)为56.0%、吡啶不溶物(PI)为28.1%。分析表明,丙酮可溶物中含有长链的脂肪化合物及部分三环、四环等芳香化合物,吡啶可溶物和吡啶不溶物中大多以三环及五环芳香化合物的形式存在。

**关键词:** 褐煤; 离子液体; 热溶

**中图分类号:** TQ531 **文献标识码:** A

## Thermal extraction of lignite in ionic liquid and separation and characterization of its extracts

LEI Zhi-ping, ZHANG Su-fang, ZHANG Yan-qiu, 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:** Based on the high efficient depolymerization performance of lignite in ionic liquids, thermal dissolution behaviors of 3 lignites Xianfeng (XL), Xilinggele (XLGL) and Shengli (SL) were investigated. And the thermally dissolved products from XL extracted by ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazole chloride ([Bmim]Cl) were separated and analyzed to explore the structure information of the lignite. It is found that the extraction yield of 3 lignites in ionic liquid [Bmim]Cl is significantly different under the same extraction conditions. The order of extraction yield is: XL > SL > XLGL. The thermally dissolved products of XL during extraction in [Bmim]Cl can be separated into acetone-soluble (15.9%), pyridine-soluble (56.0%), and pyridine-insoluble (28.1%), respectively. Acetone soluble (AS) mainly contains long chain fatty compounds, tricyclic aromatics and tetracyclic aromatic compounds. Pyridine soluble (PS) and pyridine insoluble (PI) mainly contain tricyclic aromatics and pentacyclic aromatics.

**Key words:** lignite; ionic liquid; thermal dissolution

用溶剂热溶的方法从煤中分离有机质是近几年来日本致力于开发的重要洁净煤技术,所得超净煤(无机矿物质含量低于0.1%)可直接用于燃气轮机燃烧,可产生较高的能量输出且显著减少CO<sub>2</sub>的排放,同时,超净煤经NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化加氢所得油品收率高且催化剂重复使用性能良好<sup>[1]</sup>。Miura等<sup>[2]</sup>采用1-甲基萘为溶剂,在360~420℃对不同变质程度的煤进行热溶抽提,发现对次烟煤的抽提率可以达到65%~80%。Wijaya等<sup>[3]</sup>对煤脱灰方面的研究进行了综述报告,对酸/碱解离煤中矿物质生产“超净煤”进行了评论。同时,许多研究者利用煤在

不同有机溶剂中的热溶来进行煤结构的研究。无论是为了生产超净煤还是研究煤结构,均必须要求煤在溶剂中高效解离。

用储量大的褐煤来制备超净煤具有很大优势,但由于褐煤中大量的交联键作用强,常规有机溶剂(如粗甲基萘油、甲醇和N-甲基吡咯烷酮(NMP)等)难以断裂其中交联结构而导致热溶产物收率低。

最近,Painter等<sup>[4]</sup>发现,离子液体可以将煤溶解、碎裂、分散成小碎片,并且研究了Illinois No. 6煤和Powder River Basin煤在离子液体[Bmim]Cl

收稿日期: 2013-05-29; 修回日期: 2013-06-23。

基金项目: 国家自然科学基金(U1261208, 21176001, 20876001, 21076001, 20936007); 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2011CB201300); 安徽工业大学煤洁净转化及其催化技术创新团队项目。

联系作者: 雷智平, 博士, Tel: 0555-2311552, E-mail: zplei@ahut.edu.cn。

中的溶解性,结果表明,[Bmim]Cl可高效解离煤,当温度为110℃时,Illinois No. 6煤和Powder River Basin煤萃取率可达46.3%。同时,Lei等<sup>[5]</sup>发现,[Bmim]Cl可高效解离先锋褐煤中氢键,在200℃时[Bmim]Cl对其萃取率可达74%<sup>[6,7]</sup>。但上述研究均未对热溶物进行分离和分析表征,而热溶物的结构信息与性能对于褐煤结构研究和热溶物的利用至关重要。

本实验以不同褐煤为原料,利用离子液体[Bmim]Cl对其进行了热溶解聚,同时,对热溶产物

进行了分离研究。最后对热溶物进行了FT-IR、紫外、荧光和<sup>1</sup>H-NMR分析,探索褐煤的大分子结构特征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验煤样

实验所用褐煤煤样为经过球磨机研磨、粉碎至200目以下,在80℃条件下真空干燥24~48h,将干燥后的煤样置于干燥器中密封备用,其工业分析及元素分析见表1。

表1 褐煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of lignite

Sample	Proximate analysis $w/\%$			Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$				
	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{d}}$	$V_{\text{daf}}$	C	H	O <sup>a</sup>	N	S
XL	33.6	18.5	60.6	63.07	6.01	28.73	1.79	0.40
SL	14.7	15.1	33.3	68.25	5.23	24.34	1.12	1.05
XLGL	16.4	16.2	51.1	68.45	6.35	22.65	1.26	1.30

<sup>a</sup>by difference

### 1.2 离子液体中褐煤的热溶

离子液体对于褐煤的热溶在能控温的微波萃取装置上进行。实验步骤为,先将10.0g离子液体([Bmim]Cl)和1.0g的煤样置于微波萃取釜中,然后升温至实验所需温度并恒温萃取30min,最后将反应釜取出冷却至室温,用NMP溶剂洗出产物,14000r/min高速离心40min后收集上层液体并用0.45μm过滤。残煤经NMP多次洗涤,最后经水多次洗涤,然后在80℃真空条件下干燥24h。热溶产率根据残煤进行计算。滤液通过旋转蒸发脱除NMP,然后加入水过滤、真空干燥可得热溶物。

### 1.3 热溶物的表征

各样品的C、H、N、S含量是通过Vario ELIII元素分析仪(德国)测定。

样品的红外光谱图是在Nicolet 6700红外光谱仪上(用KBr压片法)测定。

通过PE Lambda 750S紫外-可见光谱仪,在室温下采用MgO压片法测定了热溶物的固体紫外光谱,测定条件为室温、200~800nm扫描、扫描分辨率1nm。

先锋褐煤热溶物的氢核磁是通过瑞士Bruker公司的Avance II 400核磁共振仪测定的,其测试条件为,发射频率400MHz,重复扫描次数为16次,溶剂为氘代二甲基亚砷(DMSO),样品用量为20mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 褐煤在离子液体中的热溶

在褐煤和[Bmim]Cl质量比为1/10、200℃下微波萃取30min,发现褐煤在离子液体[Bmim]Cl中解聚性能有显著的差别,萃取结果表明,不同褐煤在离子液体中解聚性能差异性很大。在所萃取的三种褐煤中,先锋褐煤的萃取率最高(74.0%),胜利褐煤次之(38.3%),锡林郭勒褐煤萃取率最小(16.5%)。不同褐煤热溶产率的显著差异可能是由于不同褐煤的结构差异较大而导致同一条件下萃取率差别很大,其原因可能是由于不同褐煤中含氧官能团的种类与分布显著不同导致。因而,在微波辐射的条件下,离子液体对褐煤中羟基、羧基、酯键、醚键和氢键等弱键消弱或破坏的差异较大,故对于不同褐煤中含氧官能团的种类和分布及其对褐煤转化性能的影响规律应深入研究。

### 2.2 热溶产物的分离

在XL和[Bmim]Cl质量比为1/10、200℃的条件下微波辐射30min,发现经NMP萃取后热溶物的收率为74%,表明离子液体[Bmim]Cl可高效解聚先锋褐煤中大量的交联结构。图1为先锋褐煤经[Bmim]Cl热溶解聚所得热溶产物的分离流程图。由图1可知,这些热溶物经丙酮和吡啶萃取可依次分离为丙酮可溶物(AS)、吡啶可溶物(PS)和吡啶不溶物(PI)。AS、PS和PI组分含量分别为15.9%、56.0%和28.1%。逐级分离实验表明,先锋褐煤经[Bmim]Cl热溶解聚所得热溶物仍然是大分子团簇

结构,其中,大量的组分是结构复杂的大分子团簇 PS 和 PI。对其结构进行分析,在一定程度上可获得褐煤中大分子团簇结构的信息。

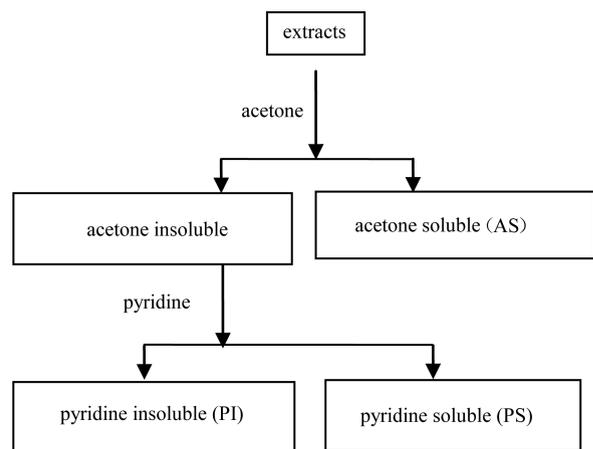


图1 XL经离子液体热溶所得热溶物的分级萃取流程图

Figure 1 Fractional extraction procedure of extracts obtained from [Bmim]Cl extraction

## 2.3 热溶物分离所得各组分的表征

### 2.3.1 元素分析

表2 XL离子液体热溶物及分离所得各级萃取物的元素分析

Table 2 Ultimate analysis of AS, PS and PI

Sample	Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Atomic ratio	
	C	H	O*	N	S	H/C	O/C
Extracts	63.70	5.82	25.55	4.67	0.26	1.10	0.30
AS	67.44	7.37	16.76	8.24	0.19	1.31	0.19
PS	65.49	5.86	21.32	7.01	0.32	1.07	0.24
PI	64.17	5.36	23.62	6.62	0.23	1.00	0.28

\* by difference

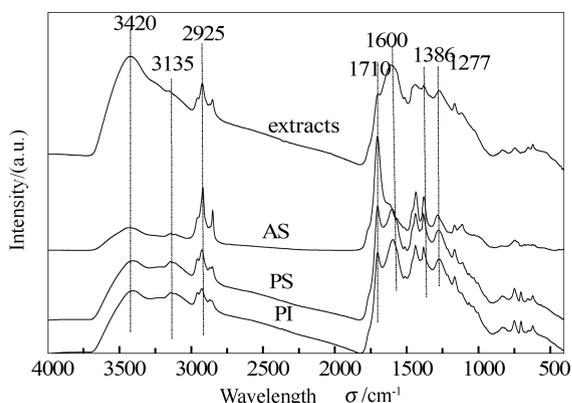


图2 XL经离子液体热溶所得热溶物及其分离所得各级萃取物的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of the extracts, AS, PS and PI

由图2还可知,相比于PS和PI,AS中脂肪烃含量较大。在 $1600\text{ cm}^{-1}$ 附近较强的吸收峰,为芳香环中C=C的伸展振动吸收峰,因此,AS中芳香

表2为离子液体热溶物(extracts)和热溶物分离所得各种萃取物(AS、PS和PI)的元素分析。由表2可知,与表1相比,离子液体热溶物与原煤的相比差别不大。AS和热溶物相比碳、氢含量增加,氧含量降低,其中,氧含量较原煤降低了约11%,H/C比显著增加,以上结果表明,AS氧含量低、芳环缩合度较小。PS和PI的H/C比依次减小,表明其芳环缩合度逐渐增大。

### 2.3.2 FT-IR表征

图2为先锋褐煤离子液体热溶物和热溶物分离所得各组分的红外光谱图。由图2可知,热溶物分级所得各热溶物结构差异很大。 $3420$ 和 $3135\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰主要为自缔合的羟基多聚体和紧密结合的羟基四聚体以及其他氢键归属峰的叠加峰<sup>[8]</sup>,这表明热溶物和各级萃取物中都存在着大量的氢键。相比于热溶物,AS中氢键的含量显著减少,PS和PI中氢键的含量明显大于AS的,这主要由于AS的氧含量较低所致。 $2990\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 为脂肪烃的C-H伸缩振动吸收峰。

烃含量较少,而PS和PI中含有大量芳香烃。 $1710\text{ cm}^{-1}$ 附近较强的吸收峰为羰基结构的吸收峰,AS、PS和PI中均含有大量的羰基结构。 $1277$ 和 $1150\text{ cm}^{-1}$ 分别为C-O(酚)、C<sub>ar</sub>-O-C<sub>ar</sub>、C-O(醇)和C<sub>ar</sub>-O-C<sub>al</sub>结构的吸收峰,这些吸收峰的强度比热溶物中相应要弱,这表明在各级萃取物中酚和/或醚键的官能团含量较多。以上结果表明,热溶物的各级分离组分AS、PS和PI的结构差别很大。AS主要含有大量脂肪结构和羰基,PS和PI组分主要含有芳香结构和羰基。

### 2.3.3 紫外漫反射表征

图3为XL离子液体热溶物及分离所得各级组分的紫外漫反射光谱图。由图3可知,热溶物(extracts)、PI组分在 $230\text{ nm}$ 处呈现较强的吸收,该吸收带可以归属为单环和双环芳核的E带;在 $258\text{ nm}$ 附近存在着中等强度的B带吸收,表明体系

中  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能级变小, 共轭程度增加。热溶物、PI 和 PS 在 275 nm 出现较强的宽峰, 该吸收带可以归属为芳环 E 带和芳环上取代羰基的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的 R 带, 该吸收表明体系中含有  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的基团(如不饱和的含氧官能团), 这和热溶物、PI 和 PS 的高含氧量相吻合。据常见芳香化合物紫外吸收文献值<sup>[9]</sup>: 对于单环苯系化合物, 其  $E_1$  带位于 200 nm 附近,  $E_2$  带与 K 带重叠, 一般位于 240 nm 以下, 仅二苯醚类(255 nm)、硝基苯类(252 nm)以及多取代苯甲酰基化合物略高于 250 nm。对于稠环芳烃, E 带一般位于 220 ~ 280 nm, 如萘为 220 nm、蒽和菲为 252 nm、丁省为 278 nm、茈为 240 nm; K 带吸收主要位于 275 ~ 480 nm, 如萘为 275 nm、蒽为 375 nm、菲为 295 nm、丁省为 473 nm、茈为 334 nm; B 带一般都小于 400 nm 或被 K 带掩盖。结合上述分析可以看出, 丙酮可溶物在 258 nm 附近存在着中等强度的 B 带吸收和 315 nm 附近的中等强度吸收, 说明丙酮可溶物中主要含有三环、四环等化合物; 吡啶不溶物在 230 nm 处呈现较强的吸收、258 nm 附近的中等强度吸收和 315、375 nm 附近的弱吸收, 说明 PI 中含有单环、二环、三环、四环、五环等结构; 吡啶可溶物在 258 nm 附近存在中等强度吸收和 315 nm 附近存在弱吸收, 说明吡啶可溶物主要含有三环及五环结构。

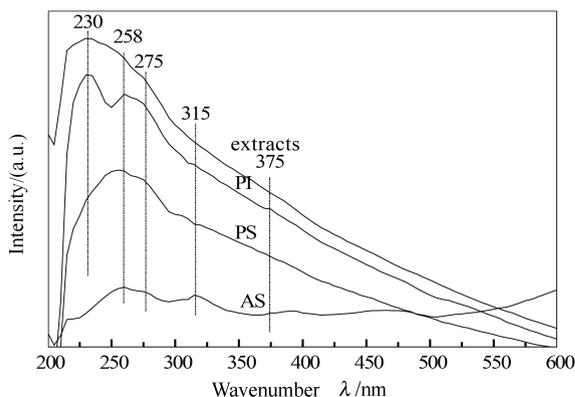


图 3 XL 经离子液体热溶的所得热溶物及各级萃取物的固体紫外光谱图

Figure 3 UV spectra of the extracts, AS, PS and PI

### 2.3.4 热溶物的氢核磁共振

图 4 为热溶物分离所得各级组分的氢核磁谱图。表 3 为热溶物分离所得各级组分的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果。由表 3 可知, 丙酮可溶物(AS)的氢分布为  $H_\alpha(46.91\%) > H_\gamma(24.90\%) > H_\beta(19.27\%)$ ,  $H_{ar}$  为 8.92%, 由此可以看出, 丙酮可溶物中远离芳香环侧链  $\gamma$  位的氢吸收较强, 又由于芳香氢含量较

低, 说明此可溶物中芳香环的缩合度低, 芳香环侧链多以长链结构存在。吡啶可溶物(PS)和吡啶不溶物(PI)中的芳香氢含量较高, (PS: 20.00%, PI: 21.10%), 且  $H_\alpha$  的含量较高 (PS: 51.50%, PI: 54.22%), 由此可以看出, PS 和 PI 结构中多以芳香烃为主, 且侧链较短。以上结果表明, 丙酮可溶物中主要为侧链较长缩合度较低的芳香族化合物, 吡啶可溶物和不溶物主要为大量的缩合度相对较大、侧链较短的芳香化合物。

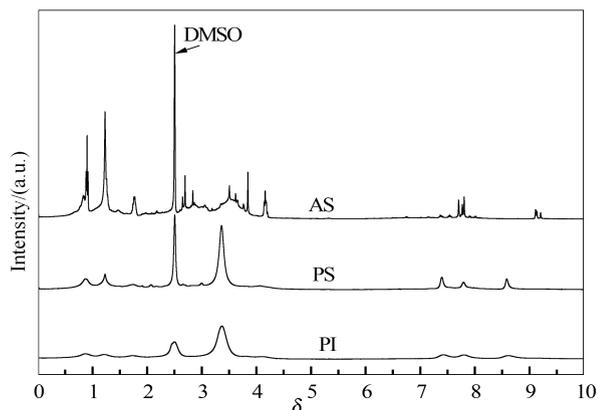


图 4 XL 离子液体热溶物分离所得各级萃取物的氢核磁谱图

Figure 4  $^1\text{H-NMR}$  of AS, PS and PI

表 3 XL 离子液体热溶物分离所得各级萃取物的  $^1\text{H-NMR}$

Table 3  $^1\text{H-NMR}$  analyses of AS, PS and PI

Sample	Distribution of hydrogen w/%			
	$H_{ar}$	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$
AS	8.92	46.91	19.27	24.90
PS	20.00	51.50	18.00	10.60
PI	21.10	54.22	14.56	10.1

note:  $H_{ar}$ :  $\delta=6.0 \sim 9.0$ ;  $H_\alpha$ :  $\delta=2.0 \sim 4.0 \sim 2.5$  (DMSO);  $H_\beta$ :  $\delta=1.0 \sim 2.0$ ;  $H_\gamma$ :  $\delta=0.2 \sim 1.0$

## 3 结论

通过对不同褐煤在离子液体 [Bmim]Cl 中的解聚性能和先锋褐煤在离子液体 [Bmim]Cl 热溶解聚所得产物的分离与分析研究, 所得结论如下, 在相同条件下离子液体 [Bmim]Cl 对不同褐煤的萃取性能显著不同, 其顺序为先锋褐煤 > 胜利褐煤 > 锡林郭勒褐煤。先锋褐煤经离子液体萃取所得热溶物可分离为丙酮可溶物、吡啶可溶物和吡啶不溶物, 其中, 丙酮可溶物含量为 15.9%, 吡啶可溶物含量为 56.0%, 吡啶不溶物含量为 28.1%。红外表征结果表明, 先锋褐煤离子液体热溶物中存在着大量羟基、羧基等含氧官能团形成的氢键。核磁分析表明丙酮

可溶物含有长链的脂肪化合物及部分芳香化合物,吡啶可溶物和不溶物中大多以芳香化合物的形式存在。通过紫外漫反射表征得知,丙酮可溶物中主要

含有大量的三环、四环等化合物;吡啶不溶物中含有单环、二环、三环、四环、五环等结构;吡啶可溶物主要含有三环及五环结构。

### 参考文献

- [1] KOYANO K, TAKANOHASHI T, SAITO I. Catalytic hydrogenation of hypercoal (ashless coal) and reusability of catalyst[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(7): 3652-3657.
- [2] MIURA K, SHIMADA M, MAE K, SOCK H Y. Extraction of coal below 350 °C in flowing non-polar solvent[J]. Fuel, 2001, **80**(11): 1573-1582.
- [3] WIJAYA N, ZHANG L. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal[J]. Energy Fuels, 2011, **25**(1): 1-16.
- [4] PAINTER P, PULATI N, CETINER R, SOBKOWIAK M, MITCHELL G, MATHEWS J. Dissolution and dispersion of coal in ionic liquids[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(3): 1848-1853.
- [5] LEI Z, WU L, ZHANG Y, SHUI H, WANG Z, PAN C, LI H. Microwave-assisted extraction of xianfeng lignite in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Fuel, 2012, **95**: 630-633.
- [6] LEI Z, WU L, ZHANG Y, SHUI H, WANG Z, REN S. Effect of noncovalent bonds on the successive sequential extraction of Xianfeng lignite[J]. Fuel Process Technol, 2013, **111**: 118-122.
- [7] LEI Z, ZHANG Y, WU L, SHUI H, WANG Z, REN S. The dissolution of lignite in ionic liquids[J]. RSC Adv, 2013, **3**(7): 2385-2389.
- [8] MIURA K, MAE K, LI W, KUSAKAWA T, MOROZUMI F, KUMANO A. Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in-situ technique[J]. Energy Fuels, 2001, **15**(3): 599-610.
- [9] KISTER J, GIULIANO M, MILLE G, DOU H. Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatment; Analysis by FT-i. r. and u. v. fluorescence[J]. Fuel, 1988, **67**(8): 1076-1082.

---

## 欢迎订阅第42卷(2014年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物。创刊于1956年,公开发行人。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,既传播知识,交流学术思想,又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统,国外如:“CA”“Ei”“AJ”“International Chemical Engineering”“Fuel and Energy Abstract”“Coal Abstracts”美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services”“美国剑桥科技文摘(CSA)”等。国内如:《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等;连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊,2001年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊,A4开本,128页,全部为铜版纸印刷,每册定价25元,全年300元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号:22—50)。若需过刊或漏订,可随时与编辑部联系。

联系地址:太原市桃园南路27号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码:030001

电话:0351-2025214 4066044

传真:0351-2025214

电子信箱:rlhx@sxicc.ac.cn