

煤液化油中碱性氮化合物组分分析研究

姜元博^{1*}, 李延红², 李克健¹, 邹滢²

(1. 中国神华煤制油化工有限公司上海研究院, 上海, 201108; 2. 华东理工大学, 上海, 200237)

1 引言

我国百万吨级煤直接液化装置的开车成功和长周期稳定运转, 每年生产上百万吨煤直接液化粗油和成品油。煤液化粗油中氮含量较高, 在进一步加氢改质生产合格的燃料油时, 粗油中氮化合物组分的监控对优化加氢改质工艺有重要意义, 煤液化粗油中的含氮化合物组分中很大一部分是有机化工工业中的基本原料, 可以广泛的应用于合成医药、农药、杀虫剂和植物生长激素等。因此准确获得煤液化粗油中含氮化合物组分结构与含量意义重大。煤液化油中含氮化合物主要分为碱性氮化合物和非碱性氮化合物, 碱性氮化合物具有一定的弱碱性, 本文采用酸洗+液液萃取的方法从煤液化全馏分油中提取出了碱性氮化合物, 再利用多维气相色谱/质谱仪对提取出的碱性氮化合物进行组分结构分析, 共鉴定出某全馏分油中碱性氮化合物六十多种。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890/5975 气相色谱/质谱联用仪, 实验所用的色谱分离柱为 HP-PONA (50m×0.20mm×0.5μm)。

试剂: 吡啶、苯胺、喹啉、二氯甲烷等, 均为分析纯。

2.2 样品

某煤直接液化全馏分油, 馏程范围: 74~420℃。

2.3 煤液化油中碱性氮化合物的提取浓缩

取煤液化油于分液漏斗中, 加入酸萃取液, 反复震荡 10min, 分出下层的酸液。萃取两次, 合并酸液。用碱中和至中性后用二氯甲烷反萃, 容量瓶定容。

2.3 色谱/质谱分析条件

GC 条件:

柱温升温程序: 初始温度为 80℃、保持 2min、以 2℃/min 升至 250℃、再以 20℃/min 升至 300℃, 进样口温度 300℃, 柱流速为 1.0mL/min, 分流比 30:1。

MS 条件:

EI 源、电子轰击能量: 70eV、四极杆温度 150℃、离子源温度 230℃、质量扫描范围 m/z 35~500、溶剂延迟为 3min。

3 结果与讨论

3.1 分离条件的优化

* 通讯联系人: 姜元博, 男, 工程师, 主要从事煤液化产品分析方法及标准化开发的研究工作。联系地址: 上海市闵行区双柏路 368 号, 中国神华煤制油化工有限公司上海研究院。201108。电子邮箱: jiangyuanbo@csccl.com。电话号码: 021-64340708-6893

以某全馏分油萃取液中碱性氮组分作为试样,考察色谱柱柱温、升温速率及进样量大小对煤液化油中各种含氮化合物分离的影响。色谱柱初始温度较低、程序升温较慢时碱性氮化合物组分分离度较好,但同时分析时间也越长,经综合考察,初始温度设为 80°C ,升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,氮化合物组分得到了较好的分离。

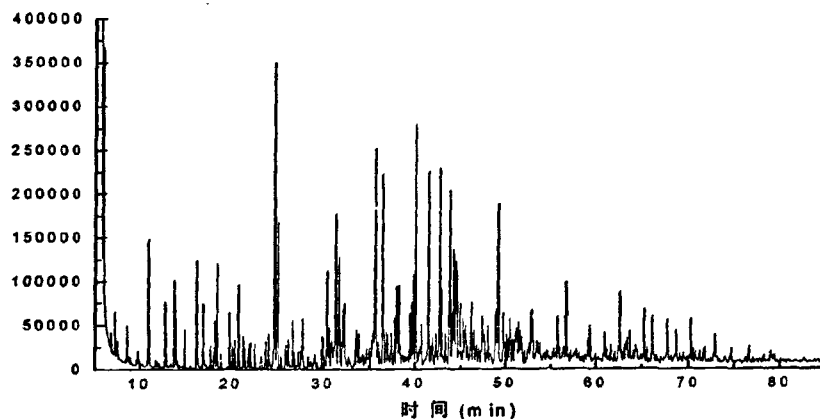


图1 某全馏分油碱性氮化合物组分 FID 谱图

3.2 碱性氮化物的定性分析

采用质谱检测器检测,根据 NIST08.L 标准谱图库以及现有的一些含氮化合物的标准样品,并参照含氮化合物的沸点变化规律,检索出了某全馏分油萃取液中 60 多种碱性氮化合物,主要含有吡啶类化合物、苯胺类化合物以及喹啉类化合物,还有少量的萘胺类。

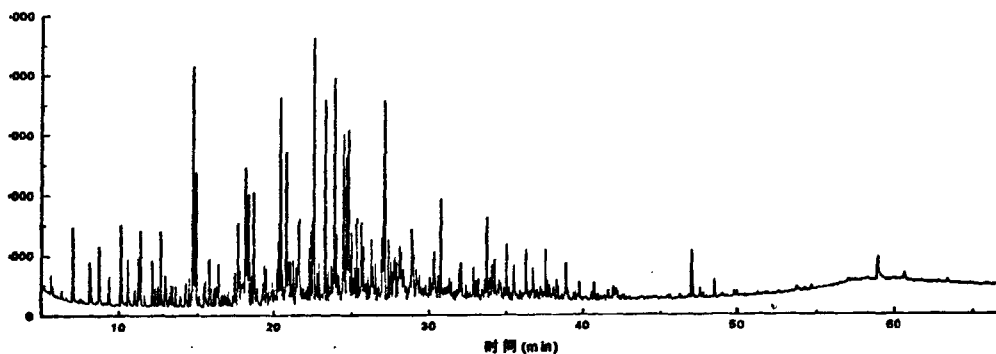


图2 某全馏分油碱性氮化合物组分总离子流图

参考文献

- [1] 李伟林,朱晓苏,钟金龙,等.煤直接液化油催化加氢脱硫脱氮的研究[J].洁净煤技术,2012,18(1): 53-57.
- [2] 谷小会,黄澎,李文博,等.液化油中含氮化合物的研究进展. [J].洁净煤技术,2011,17(4): 38-40.
- [3] 梁咏梅,刘文惠,史权,等.重油催化裂化汽油中含氮化合物的分析[J].分析测试学报,2002,21(1): 84-86.