

DOI:10.16452/j.cnki.sdkjzk.2020.06.006

文章编号:1672-3767(2020)06-0049-07

引用格式:贾瑞,李晓峰,杨建丽,等.煤焦油加氢产物的全二维气相色谱-质谱分析[J].山东科技大学学报(自然科学版),2020,39(6):49-55.

JIA Rui, LI Xiaofeng, YANG Jianli, et al. Analysis of coal tar hydrogenation product by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2020, 39(6): 49-55.

## 煤焦油加氢产物的全二维气相色谱-质谱分析

贾 瑞<sup>1,2,3</sup>, 李晓峰<sup>3</sup>, 杨建丽<sup>3,4</sup>, 郭 强<sup>3</sup>, 李 莹<sup>3</sup>, 许光文<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中科合成油技术有限公司, 北京 101407;

4. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

**摘 要:**建立了全二维气相色谱-质谱分析煤焦油加氢产物石脑油馏分的方法。使用美国国家标准与技术研究院标准谱库并结合全二维谱图特征, 定性了样品中 140 个组分, 芳烃、环烷烃、链烷烃按照极性和沸点的规律在谱图中呈瓦片状分布。实验使用双检测器, 质谱结果用于定性, 火焰离子化检测器结果用于定量。采用校正面积归一法计算得到样品的碳数分布结果, 样品中环烷烃和芳烃含量最丰, 相对质量分数分别为 62.78% 和 17.97%。结果表明, 该方法为研究者深入认识煤焦油加氢规律提供了技术支持。与普通一维色谱相比, 全二维气相色谱具有峰容量大、分辨率高等特点, 在复杂化合物的分离方面展现出巨大潜力。

**关键词:**煤焦油; 加氢产物; 全二维气相色谱; 质谱; 调制器

**中图分类号:**TQ53

**文献标志码:**A

### Analysis of coal tar hydrogenation product by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry

JIA Rui<sup>1,2,3</sup>, LI Xiaofeng<sup>3</sup>, YANG Jianli<sup>3,4</sup>,

GUO Qiang<sup>3</sup>, LI Ying<sup>3</sup>, XU Guangwen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Synfuels China Technology Co. Ltd, Beijing 101407, China;

4. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

**Abstract:** An analytical method for separation and identification of naphtha cut in coal tar hydrogenation product by comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry was established. By using the spectral library of National Institute of Standards and Technology (NIST) in combination with the characteristics of the comprehensive two-dimensional spectrogram, 140 individual compounds were identified, among which aromatics, cycloalkanes and alkanes distributed as groups in the GC×GC chromatograms such as tiles. Two different detectors were used in this study. Mass spectrometry (MS) detector was employed for qualitative analysis and flame ionization

收稿日期:2019-10-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0602400)

作者简介:贾 瑞(1980—),女,内蒙古鄂尔多斯人,硕士研究生,工程师,从事煤液化产物组成分析方面的研究。

许光文(1967—),男,四川达州人,教授,博士生导师,从事能源转换过程中多相流、热物理和炭化学等方面的研究,

本文通信作者.E-mail:gw Xu@ipe.ac.cn

detector (FID) was used for quantitative analysis. The carbon number distribution of the sample was obtained by adopting the corrected area normalization method. Cycloalkanes and aromatics were the most abundant in the samples, the relative mass fractions of which were 62.78% and 17.97% respectively. Results show that the proposed method can provide technical support for the investigation of hydrogenation mechanism of coal tar. In addition, compared with the conventional single column chromatography, the comprehensive GC×GC has larger peak capacity and higher resolution, and thus is a powerful tool in the separation of complex compounds.

**Key words:** coal tar; hydrogenation product; comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC); mass spectrometry; modulator

我国的能源结构决定了煤炭的主体地位,煤炭一直占据着一次能源消费总量的 2/3 强。国家一直致力于推动以煤为主的多元化发展,希望借此调整和优化能源结构。煤焦油是煤热解和煤气化过程中的液体产物,中国是世界煤焦油产量最多的国家,2018 年全国煤焦油产量超过 2 000 万吨。对煤焦油的利用,除经过分离、提纯得到萘、蒽、菲等化工产品外,加氢制燃料油也是现阶段的主流研究方向。煤焦油组成复杂,人们尝试通过多种方式了解其化学组成从而更好利用煤焦油。多年来,研究者<sup>[1-2]</sup>通过抽提、柱层析等方式得到煤焦油的族类组成信息,也有研究者<sup>[3-5]</sup>使用气质联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对不同类型的煤焦油进行了详细组成分析。

全二维气相色谱法起源于上世纪九十年代,该方法的分离功能由两根色谱柱通过某种接口连接而实现。全二维气相色谱中的接口将一维柱分离后的所有组分以固定时间间隔捕集并传送至二维柱重新分离,因此系统的峰容量为两色谱柱峰容量的乘积,称为全二维气相色谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC×GC),接口称为调制器,该方法固定的时间间隔称为调制周期<sup>[6-7]</sup>。众多调制方式中,阀调制因其存在明显缺陷而未被广泛应用,热调制方式是当前商用全二维仪器采用的主流调制方式,该方式通过改变温度从而使挥发性物质在固定相上完成吸附和脱附<sup>[8]</sup>。热调制技术先后经历了纵向调制冷却系统、双冷热喷嘴系统和固态热调制器等多个发展阶段。固态热调制器是近几年实现工艺突破并被商业化的一种调制技术,这款调制器基于半导体制冷技术,利用加热片加热以及移动毛细色谱柱实现调制<sup>[9]</sup>。其优点在于不使用任何制冷剂即可完成调制,降低了全二维技术的使用门槛和运行成本。

全二维气相色谱法近年来被广泛应用于香料<sup>[10]</sup>、烟草<sup>[11]</sup>、石化<sup>[12]</sup>等领域的研究中。为了进一步考察不同加氢工艺对产物组成的影响,研究团队希望得到产物更加详细的分子组成信息,鉴于全二维色谱法在复杂化合物分离方面的优势,可在一定程度上满足研究需求。本工作尝试使用全二维气相色谱-质谱联用(comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry, GC×GC-MS)对一种煤焦油加氢产物的初馏点(initial boiling point, IBP)~180 °C 馏分段(样品 A)进行组成分析,并与 GC-MS 分析结果进行比较,希望通过本工作探索全二维气相色谱在煤焦油组成分析中广泛应用的可能。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源

中科合成油技术有限公司研发中心对一种低温煤焦油进行温和加氢处理后所得产物,通过实沸点蒸馏得到的石脑油馏分(样品 A),其基本性质见表 1。

表 1 样品 A 的基本性质  
Tab. 1 Properties of sample A

样品名称	密度(20 °C) /(g/cm <sup>3</sup> )	溴价 /(gBr/100g)	元素/%				<i>n</i> (C)/ <i>n</i> (H)
			C	H	N	S	
A	0.877 7	2.00	87.49	12.36	—	—	1.69

## 1.2 实验仪器和分析条件

### 1.2.1 GC×GC-MS

实验用气相色谱为 Agilent 7890A, 装配 7693 自动进样器, 质谱为美国安捷伦公司生产的四级杆质谱 Agilent 5977B, 调制器使用雪景电子科技有限公司的 SSM1800 固态热调制器。这款调制器的调制过程通过调制柱在不同温区之间来回移动而实现(如图 1), 调制柱向右移动时, 一维柱中馏出组分在冷区中被富集, 调制柱向左移动时冷区富集后的组分在出口热区被加热后释放, 进入二维柱进行分离。调制器驱动调制柱以设定的调制周期在冷热区之间往复运动, 实现调制柱两端的高速温度切换。样品经二维柱分离后被分流至质谱(mass spectrometry, MS)和氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID), 所得结果分别用于定性和定量。

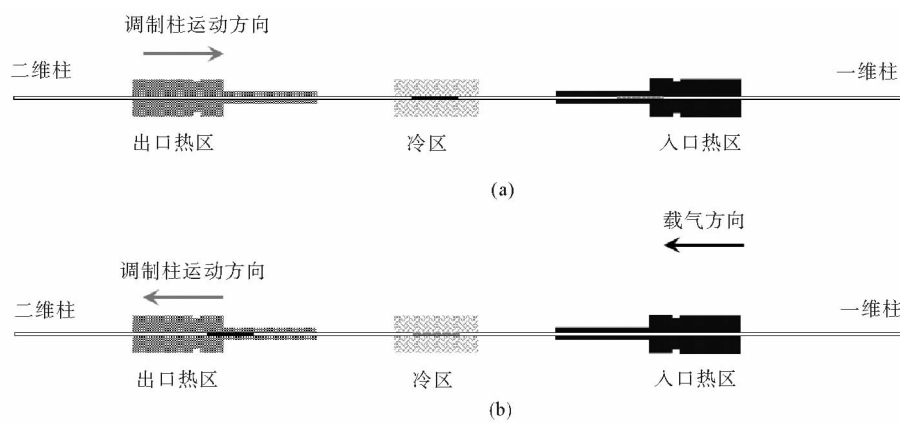


图 1 固态调制器调制过程示意图

Fig. 1 Modulation process of solid-state modulator

色谱柱方面, 一维柱采用弱极性柱(HP-5 MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm), 二维柱采用强极性柱(DM-WAX, 1.3 m×0.25 mm×0.25 μm)<sup>[13]</sup>。He 作载气, 一维柱流量 0.42 mL/min, 二维柱流量 2 mL/min。初始柱箱温度 30 °C 并保留 3 min, 随后以 2 °C/min 的速率升温至 150 °C 并保留 2 min。进样量 0.5 μL, 分流比 400 : 1。质谱使用电子轰击电离源(electron ionization, EI), 离子源能量 70 eV, 电子倍增器(electron multiplier, EM)电压 1 083 V, 离子源和四级杆温度分别为 230 和 150 °C。FID 温度设置为 300 °C, 氢气流量 40 mL/min, 空气流量 350 mL/min, 辅助气为氮气(25 mL/min)。

### 1.2.2 GC-MS

仪器使用 Agilent 5973-6890N 色谱-质谱联用仪, 搭配 Agilent 7683 自动进样器。色谱柱使用 PONA 分析专用柱(50 m×0.2 mm×0.5 μm), He 载气, 初始温度 35 °C 并保持 15 min, 以 2 °C/min 升温至 180 °C 并保持 10 min, 然后以 5 °C/min 升温至 220 °C 并保持 60 min<sup>[14]</sup>。进样口温度 250 °C, 进样量 0.1 μL, 分流比 100 : 1。质谱使用电子点火(electronic ignition, EI)源, 轰击能量 70 eV, EM 电压 2 141 V, 离子源和四级杆温度分别为 230 和 150 °C。

## 1.3 数据处理

实验所得全二维数据使用 Canvas W1.0(雪景科技)进行处理, 可分离组分对照 NIST14 谱库定性, 采用校正面积归一法(公式(1))<sup>[15]</sup>计算得到各组分相对质量分数, 式中相对质量校正因子由公式(2)计算得到。

$$\omega_i = \frac{A_i \times f_{i/s}}{\sum (A_i \times f_{i/s})} \times 100, \quad (1)$$

$$f_{i/s} = \frac{\sum n_{\text{有效}i}}{\sum n_{\text{有效}s}} \times \frac{M_s}{M_i} \quad (2)$$

式中:  $\omega_i$ — $i$  组分的质量分数, %;  $A_i$ — $i$  组分峰的面积;  $f_{i/s}$ — $i$  组分的相对质量校正因子;  $\sum n_{\text{有效}}$ —化合物  $i$  或基准物  $s$  的总有效碳数;  $M$ —化合物  $i$  或基准物  $s$  的摩尔质量, g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 组分分离与定性

通过比较 3D 谱图和其在一维时间轴上的投影图(图 2)可以看出,全二维色谱显著提升了峰容量,一维色谱中的共馏出峰可在二维空间中被进一步分开从而使定性更加准确。

从样品 A 的二维谱图(图 3)可以看出,各组分在一维时间轴上以碳数从低到高的规律分布,在二维时间轴上则以极性从低到高的规律分布,整体上呈现瓦片状规律分布,称为瓦片效应<sup>[16]</sup>。样品 A 中极性最强的是芳香烃,多环次之,再次为环烷烃,链状烷烃极性最弱,以上组分按照极性由强到弱在谱图中呈顺时针方向分布。二维保留时间大于正构烷烃、小于双环烷烃且具有明显分布规律的这部分化合物的不饱和度为 1,即其分子通式为  $C_n H_{2n}$ 。因为所用样品是煤焦油经加氢处理后的产物,根据加氢规律并结合样品 A 的溴价结果判断这部分化合物主要为环烷烃。样品中环烷烃多由芳烃加氢生成且六元环的结构比五元环更加稳定,样品中环烷烃以烷基环己烷为主,取代基碳数随一维保留时间的增加而增加。

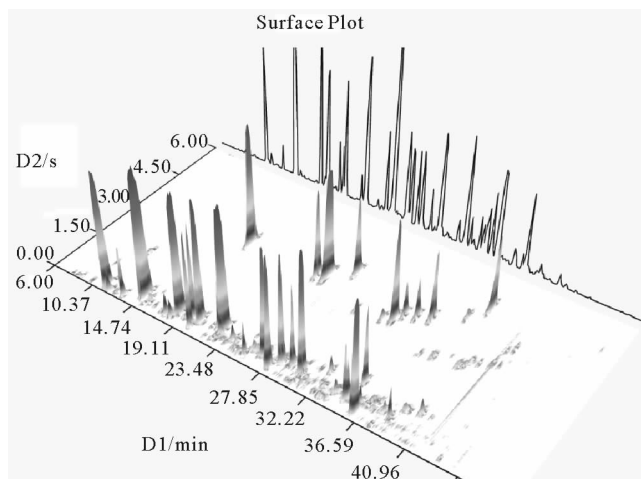


图 2 样品 A 的 3D 谱图

Fig. 2 Three-dimensional (3D) chromatogram of sample A

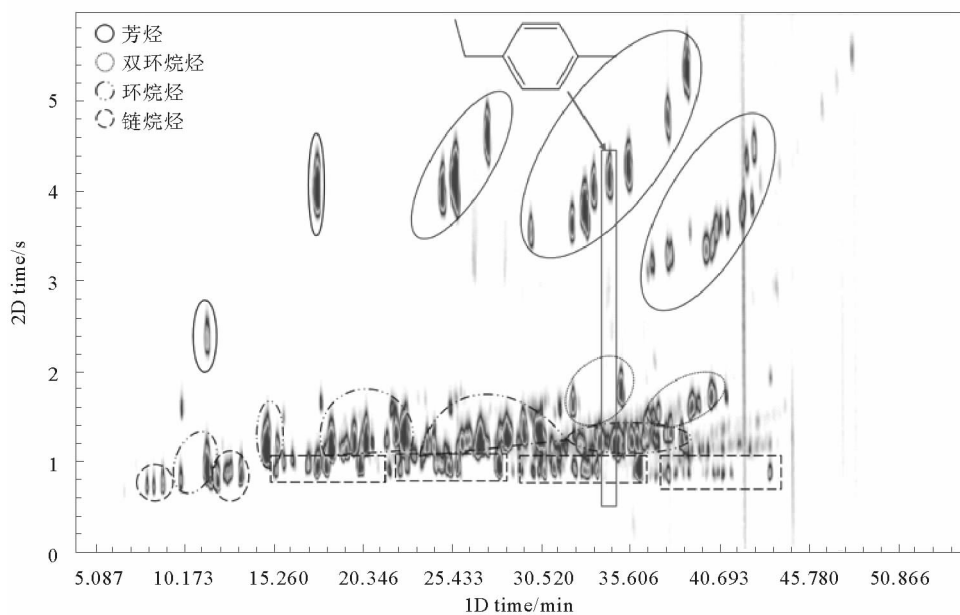


图 3 全二维分析的瓦片效应

Fig. 3 Tile effects of GC×GC chromatogram

## 2.2 全二维色谱法和一维色谱法对比

同一样品的 GC-MS 总离子流谱图见图 4, 积分结果显示, 一维色谱分离得到 102 个峰, 仅为全二维分离组分的 40%。

选取一维谱图中保留时间为 53.385 min 的谱峰为例进一步说明两种方法的分离能力(图 5)。软件定性结果显示该峰为对甲基乙基苯, 可以看出 NIST 谱库中对甲基乙基苯的特征离子是质荷比  $m/z=105$  和  $m/z=120$ , 而 GC-MS 谱图中还包含 55.20、69.2、97.2 以及 140.30 等质荷比的杂峰。这说明保留时间为 53.385 min 的谱峰是一个共馏出峰, 还包含其他化合物。观察 GC $\times$ GC-MS 谱图可以看出, 谱图与 NIST 标准谱库中谱图基本吻合, 质谱图匹配度非常高。对 GC $\times$ GC-MS 结果处理后可知(图 3 中一维时间 35.6 min 处), 有若干组分落在一维时间轴上对甲基乙基苯保留时间 $\pm 0.5$  min 的时间窗口内。从图 3 可以看出这些组分属于 C<sub>10</sub> 环烷烃族群, 定性结果显示这些组分的结构式为 1-甲基-2-丙基环己烷和其同分异构体, 此类化合物的不饱和度为 1, 其特征离子为  $m/z=41$ 、 $m/z=55$ 、 $m/z=69$ 、 $m/z=97$ , 分子离子峰为  $m/z=140$ , 这也解释了前述 GC-MS 中杂峰的来源。由此认为, 全二维方法可以在一定程度上解决一维色谱分离时共馏出峰问题, 在诸如煤焦油及其加氢产物等复杂化合物的分离方面具有显著优势。

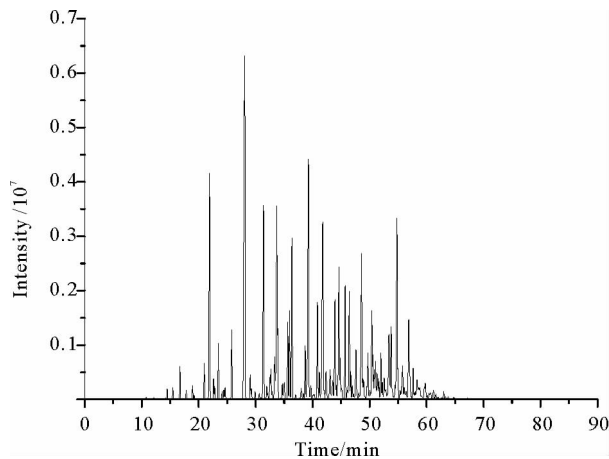


图 4 样品 A 的 GC-MS 总离子流图

Fig. 4 Total ion current chromatograms of sample A by GC-MS

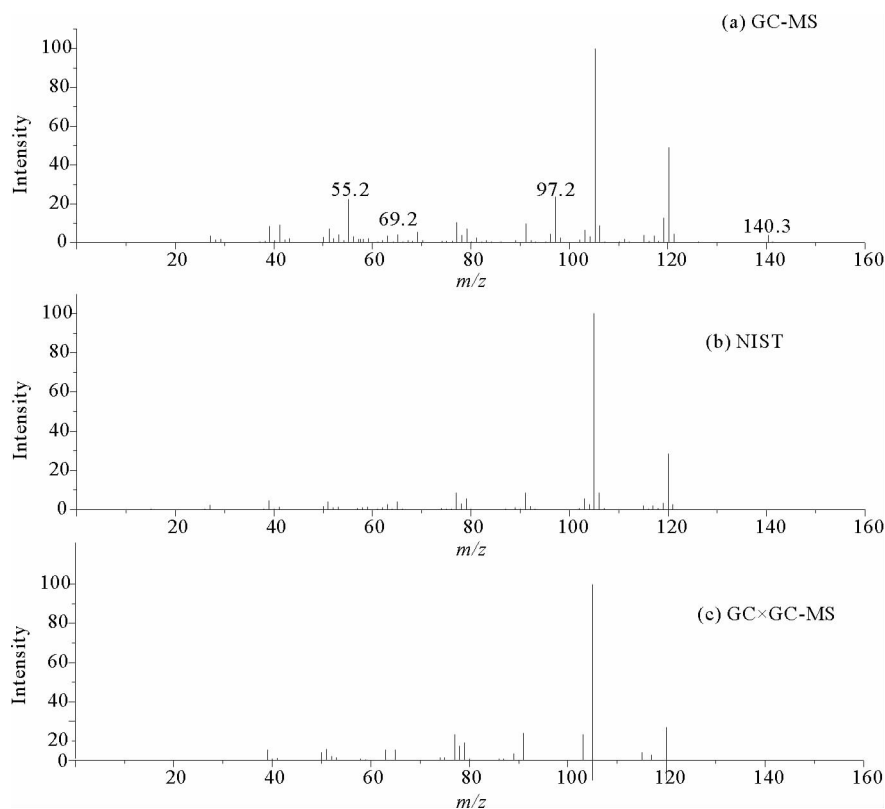


图 5 GC-MS 和 GC $\times$ GC-MS 中对甲基乙基苯与 NIST 标准谱库对比

Fig. 5 Comparison of p-methyl-ethyl benzene in GC-MS and GC  $\times$  GC-MS with it in NIST standard library

## 2.3 定量结果

经 GC $\times$ GC-MS 分析, 共有超过 220 个组分被软件识别, 其中可准确定性且相对质量分数超过 0.01%

的有 140 个,选取有代表性组分列出保留时间和含量(表 2)。

将定性组分按族类和碳数划分得到表 3 中碳数分布结果。样品 A 中主要组分集中于单环烷烃和烷基苯,脂肪族则以直链烷烃和支链烷烃为主。

表 2 样品 A 的全二维分析结果

Tab. 2 Analytical results of sample A by GC×GC-MS

编号	中文名称	英文名称	一维保留 时间/min	二维保留 时间/s	相对质量 分数/%
1	环己烷	cyclohexane	11.464	0.88	5.003
2	甲基环己烷	methyl-cyclohexane	14.964	1.12	14.543
3	甲苯	toluene	17.764	3.98	3.911
4	正-1,2-二甲基环己烷	cis-1,2-dimethyl-cyclohexane	22.264	1.24	1.030
5	反-1,2-二甲基环己烷	trans-1,2-dimethyl-cyclohexane	19.864	1.15	1.332
6	1,2-二甲基环己烷	1,2-dimethyl-cyclohexane	20.564	1.17	3.523
7	1,3-二甲基环己烷	1,3-dimethyl-cyclohexane	18.664	1.10	5.381
8	乙基环己烷	ethyl-cyclohexane	22.864	1.24	7.712
9	乙苯	ethylbenzene	24.964	3.90	1.859
10	4-甲基庚烷	4-methyl-heptane	17.764	0.89	1.175
11	辛烷	octane	20.264	0.90	1.411
12	对二甲苯	<i>p</i> -xylene	27.464	4.53	1.914
13	茚	indene	38.864	5.21	1.516
14	顺-氢化茚	cis-hydrindene	35.164	1.66	1.664
15	1-乙基-3-甲基环己烷	1-ethyl-3-methyl-cyclohexane	27.064	1.14	3.874
16	1-乙基-3-甲基苯	1-ethyl-3-methyl-benzene	33.064	3.66	2.432
17	1-乙基-4-甲基苯	1-ethyl-4-methyl-benzene	35.564	4.14	2.375
18	1,2,4-三甲基环己烷	1,2,4-trimethyl-cyclohexane	26.264	1.15	1.416
19	反-1-乙基-2-甲基环己烷	trans-1-ethyl-2-methyl-cyclohexane	28.564	1.18	2.550
20	丙基环己烷	propyl-cyclohexane	30.464	1.19	3.858
21	壬烷	nonane	28.164	0.86	1.987
22	1-甲基-3-丙基环己烷	1-methyl-3-propyl-cyclohexane	34.764	1.05	1.113
23	癸烷	decane	36.164	0.81	4.238

表 3 样品 A 的碳数分布

Tab. 3 Carbon distribution of sample A by GC×GC-MS

碳数	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃	含氧化合物
C5	0.01	—	—	—	—	—
C6	0.67	0.13	—	5.00	0.43	0.01
C7	0.93	0.74	0.05	15.37	3.91	0.07
C8	1.41	2.12	0.08	20.32	4.44	0.09
C9	1.99	1.94	0.17	15.55	7.70	0.44
C10	4.24	1.96	1.06	6.23	1.47	0.24
C11	0.12	0.30	—	0.29	0.02	—
C12	—	0.02	—	0.01	—	—
Sum	9.37	7.21	1.35	62.78	17.97	0.85

### 3 总结与展望

采用全二维气相色谱对一种煤焦油加氢产物的石脑油馏分段进行组成分析,可以看出全二维气相色谱技术在复杂化合物的分离方面具有显著优势。煤焦油中所含组分在二维谱图上的分布亦有规律可循,族分离特征和“瓦片效应”可用作定性辅助工具。在研究中可使用全二维气相色谱对煤焦油加氢的原料和产物分段进行组成分析,质谱检测结果作为定性依据,形成指纹图谱后可使用 FID 检测结果进行定量。

本工作是对全二维气相色谱应用的一次尝试,改进空间仍然很大,所用单四级杆质谱在分辨率方面略显不足,对于分子量相同且极性相近组分的辨析尚不能令人满意。此外,对于柴油馏分段以上( $>370\text{ }^{\circ}\text{C}$ )样品的分析方法也需要进一步的开发。

#### 参考文献:

- [1] YAO T, ZONG Z M, WEN Z, et al. Separation of arenols from a high-temperature coal tar[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(2): 243-244.
- [2] ZHOU J S, MA Q L, JI Y X. Investigation of solvent extraction with GC/MS and residue with TG-FTIR from high-temperature coal tar[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2014, 19(2): 137-143.
- [3] 姚婷, 杨宏伟, 赵鹏程, 等. 淮南中温煤焦油的分离及 GC/MS 分析[J]. 广州化工, 2013, 41(8): 113-118.  
YAO Ting, YANG Hongwei, ZHAO Pengcheng, et al. Separation and GC/MS analysis of Huainan medium coal tar[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(8): 113-118.
- [4] 杜鹏鹏, 孙鸣, 陈静, 等. 陕北中低温煤焦油常压重油馏分 GC-MS 分析[J]. 化学工程, 2014, 42(3): 59-63.  
DU Pengpeng, SUN Ming, CHEN Jing, et al. Vacuum distillation and GC-MS analysis of coal tar in low temperature from Northern Shaanxi[J]. Chemical Engineering (China), 2014, 42(3): 59-63.
- [5] 陈繁荣, 马晓迅, 曹巍, 等. 陕北中低温煤焦油常压馏分的 GC/MS 分析[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4): 52-56.  
CHEN Fanrong, MA Xiaoxun, CAO Wei, et al. Atmospheric distillation and GC/MS analysis of coal tar in low temperature from Northern Shaanxi[J]. Coal Conversion, 2013, 36(4): 52-56.
- [6] 汪正范, 杨树民, 吴侔天, 等. 色谱技术丛书—色谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 243-245.  
WANG Zhengfan, YANG Shumin, WU Moutian, et al. Series of chromatography technology: Chromatography combined technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 243-245.
- [7] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 246-249.  
XU Guowang. Modern practical gas chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 246-249.
- [8] 许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱, 2001(2): 132-136.  
XU Guowang, YE Fen, KONG Hongwei, et al. Technique and advance of comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2001(2): 132-136.
- [9] GUAN X S, XU Q. Thermal modulation device for two dimensional gas chromatography[P]. USA, 8277544B2, 2012-10-02.
- [10] 王辉, 赵之骏. 全二维气相色谱/质谱法分离分析国产玫瑰精油成分的研究[J]. 香料香精化妆品, 2016(4): 11-16.  
WANG Hui, ZHAO Zhijun. Research on separation and analysis of components in Chinese rose essential oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2016(4): 11-16.
- [11] 李海锋, 钟科军, 路鑫, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC $\times$ GC/TOFMS)用于烟叶中挥发、半挥发性碱性化合物的组成研究[J]. 化学学报, 2006, 64(18): 1897-1903.  
LI Haifeng, ZHONG Kejun, LU Xin, et al. Analysis of volatile and semi-volatile alkaline compounds in tobacco leaf by using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(18): 1897-1903.
- [12] SAZHIN S, AL QUBEISSI M, NASIRI R, et al. A multi-dimensional quasi-discrete model for the analysis of diesel fuel droplet heating and evaporation[J]. Fuel, 2014, 129: 238-266.
- [13] VENDEUVRE C, BERTONCINI F, DUVAL L, et al. Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1056(1/2): 155-162.
- [14] ASTM standards. ASTM D5134-13, Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography[S].
- [15] 汪正范. 色谱技术丛书—色谱定性定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 161-169.  
WANG Zhengfan. Series of chromatography technology: Qualitative and quantitative analysis of chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 161-169.
- [16] VENDEUVRE C, RUIZ-GUERRERO R, BERTONCINI F, et al. Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC $\times$ GC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1086(1): 21-28.

(责任编辑: 吕海亮)