

煤的萃取脱硫及煤萃取物中有机含硫化合物的研究进展

刘振学¹, 宋庆峰², 徐怀浩¹, 付宇平¹

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510; 2. 新奥科技发展有限公司, 河北 廊坊 065001)

摘要:综述了最近20年国内煤中有机硫脱除的技术和效果,并对国外的相关研究进行了简要介绍。在借鉴国外研究的基础上,国内多位学者对有机溶剂萃取脱除煤中有机硫做了大量研究,得出很多具有重要意义的结论,主要有:全氯乙烯在超声强化条件下可以脱除大量有机硫,同时使硫铁矿硫得到富集,而且全氯乙烯可以实现完全循环;碘甲烷或正丙醇也可用于溶剂萃取脱硫;通过气相色谱-质谱联用仪对萃取物进行分析发现,萃取物中有60多种有机硫化物,其中40多种为噻吩类有机硫。亦指出了目前研究工作中存在的问题。

关键词:煤;有机硫;噻吩;全氯乙烯;萃取物;气相色谱-质谱联用仪

中图分类号:TQ531.5

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2011)03-0054-12

Research Progress in Extractive Desulfurization of Coal and Organic Sulfur-bearing Compounds in Extracts

LIU Zhenxue¹, SONG Qingfeng², XU Huaihao¹, FU Yuping¹

(1. College of Chemical & Environmental Engineering, Shandong University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266510, China; 2. ENN Research & Development Co., Ltd, Langfang, Hebei 065001, China)

Abstract: The technologies and results of coal desulfurization in China in recent two decades were summarized and the previous researches in foreign countries were briefly introduced. On the basis of abroad researches, Chinese researchers have made significant efforts to study the removal techniques of organic sulfur from coal through organic solvent extraction, and obtained many significant conclusions and the mains are the perchloroethylene, especially under ultrasonic irradiation, can be used to remove a large amount of organic sulfur; at the same time, the pyrite can be enriched in extraction, and the perchloroethylene can be reused totally; methyl iodide or normal propyl alcohol can be used to remove sulfur from coal through extraction, too. The analysis of extracts was made by gas chromatograph/mass spectrometer and more than 60 sulfur-bearing compounds were discovered, among them, more than 40 compounds contained thiophene structure. The authors pointed out some problems existed in current researches.

Key words: coal; organic sulfur; thiophene; perchloroethylene; extraction; gas chromatography combined with mass spectrometry (GC-MS)

煤在我国能源结构中一直占据特别重要的地位。由于煤本身的复杂性,无论是直接燃烧,还是气化、液化,总是带来诸多问题,如矿物质带来的杂质、含硫化合物以及排出气中的污染物等。因此,煤也是造成我国环境问题的最大污染源之一。硫污染控制是我国洁净煤技术的主题^[1],因此,煤炭利用过程中硫的脱除一直是研究热点。

收稿日期:2010-12-20

基金项目:河北省重大专项项目(09213914Z)。

作者简介:刘振学(1963—),男,山东安丘人,教授,博士,主要从事煤高附加值利用等方面的研究。

E-mail:liuzhx1982@163.com

煤中硫的存在状态不同,脱除方法也不同。对于硫酸盐硫和黄铁矿硫,由于其密度、表面性质、电磁性质及水溶性等特性,可以通过传统的煤炭洗选方法将其大量脱除^[1]。但对于以有机状态存在的硫,硫碳以共价键连接,物理脱硫方法便无能为力了。有机硫的脱除方法有化学法、生物法等。在化学法中,由于萃取法对煤的破坏较小且比较经济^[2],在最近 20 年发展较快。本文主要介绍萃取法脱硫的研究进展,讨论萃取脱硫的研究成果和存在的问题。

1 有机硫的萃取脱除方法

1.1 超临界萃取脱硫研究

超临界煤萃取技术研究较早^[3],由于超临界流体的特点,煤的超临界萃取实质上是一种在超临界流体保护下的煤热解^[4],它并不是真正意义上的煤萃取。超临界二氧化碳萃取处于较低温度,但由于超临界二氧化碳仍处于一种非气非液的状态,与真正的液体溶剂萃取有着本质区别,因此不对其进行过多讨论。

超临界脱硫的报道近年不多。齐素芳等^[5]发现,超临界水中有空气存在时,在 250~400 °C 和 15~25 MPa 条件下,煤中硫被氧化成硫酸盐,成为无机质沉淀分离;添加催化剂可降低反应温度和压力,脱硫效率可超过 90%。20 世纪 90 年代,国内学者对超临界脱硫技术研究较多。樊文苓等^[6]发现,超临界水中相同反应时间下,无烟煤脱硫效率高于炼焦煤。郭树才等^[7]发现超临界介质对有机硫的脱除有影响。袁庆春等^[8]研究了煤在超临界醇中各种含硫化合物的变化与脱除情况及各种操作参数对脱硫效果的影响。李文等^[9-13]系统地研究了超临界醇对煤中有机硫的脱除,发现实验条件、添加剂等对有机硫的脱除具有一定的作用。但迄今为止,没有关于超临界脱硫过程中含硫有机物的详细研究报告。

1.2 弱酸性或弱碱性溶剂脱硫研究

1984 年,罗疑都、李忠民^[14]在《煤的化学和物理脱硫》中,对早期溶剂萃取脱硫进行了简单介绍。如早在 20 世纪 80 年代,包威尔(Powell)尝试用酚溶解一些煤中的有机硫,发现在 150 °C 的酚中处理超过 20 h 时,煤中有机硫有 4%~43% 被溶解,并且固定碳越低,能溶解的有机硫的百分数就越高。书中亦提及非森何(Fisenko)等发现吡啶和酚均会引起煤大分子的一些破坏,促使部分有机硫化物被溶解;西尔代(Heredy)和纽沃斯(Neuworth)发现 100 °C 的甲醇可溶馏分中硫的含量比其它馏分高 50%,但仅占被萃取煤的 1.8%。

Chuang 等^[15]在搅拌高压釜内,用含溶解氧的热稀碱溶液对烟煤进行沥滤,发现不但可以除去大部分无机硫、还能有效除去有机硫,其中碱液以碳酸钠或碳酸氢钠效果最好。Hagen 等^[16]发现,三氟乙酸可大量溶解次烟煤、低挥发分烟煤及高挥发分烟煤中的有机硫,三氟乙酸还能同时脱除硫铁矿和灰分。

1.3 全氯乙烯脱硫研究

美国学者首先进行了全氯乙烯(即四氯乙烯)脱除煤中有机硫及黄铁矿等矿物质的研究^[17]。用全氯乙烯萃取煤中有机硫,可脱除煤中 30%~70% 的有机硫。全氯乙烯同时还用作重介质,浮选煤中黄铁矿和矿物质,可脱除 90% 以上的黄铁矿,该过程热值回收率在 86.35%~96.5% 之间。由于脱除了煤中的矿物质和水分,洁净煤的热值比原煤高 40%~50%。全氯乙烯脱硫工艺具有操作条件温和、效率高、能量回收率高和选择性好的优点。该工艺除了可得到低硫低灰的洁净煤外,元素硫可以以硫磺的形式回收;经过多级全氯乙烯浮选,黄铁矿可浓缩到 80% 以上;与其他脱除煤中有机硫的方法比较,加工费用低、脱除效率较高,已引起学术界和工业界的注意。全氯乙烯全部循环使用,因而不会对环境造成新的污染^[18-19]。

国内学者也从 20 世纪 90 年代开始对全氯乙烯脱硫工艺和机理进行了研究。王峰等^[20]研究了不同变质程度的 4 种高硫煤样利用全氯乙烯(perchloroethylene, PCE)溶液在常压、120 °C 条件下脱除有机硫的效果,研究了有机硫的脱除率与反应时间、煤样粒度、混合比(PCE/煤)、煤阶及煤在 PCE 中的溶解度参数的关系,并且根据电子能谱仪分析结果探讨了全氯乙烯脱硫机理^[21]。

于慧梅等^[22]在搅拌和超声辐照两种作用下,对柳湾高硫煤进行了全氯乙烯(PCE)选择性脱硫研究,并对两种结果进行了比较。结果表明:在超声作用下,较低反应温度下就能获得高的有机硫脱除率,热过滤方法的有机硫脱除率要高于冷过滤法,长时间的萃取(超过 30 min)不利于有机硫的脱除;在搅拌条件下,PCE

萃取脱除有机硫的效率随着温度的升高而增加,而经过超声预处理后,有机硫的脱除率进一步提高。用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对产物进行分析,发现主要抽提产物为元素 S₈,还有少量的 S₇和 S₆,以及一系列烷烃。赵景联等^[23-24]研究了超声波辐射强化四氯乙烯溶剂萃取法脱除煤炭有机硫的技术,煤样有机硫的脱除率可达到 59.1%。研究表明:超声波辐射下全氯乙烯溶剂萃取是脱除煤中有机硫的一种有效方法。与四氯乙烯溶剂萃取法相比,能够显著缩短反应时间,提高脱除率。超声技术为实现温和洁净煤技术开辟了一条新的途径。王建成^[25]、杨永清等^[26]发现,超声波和微波联合全氯乙烯萃取可以有效脱除煤中的有机硫,是一种比较温和的原煤脱硫方法;他们还在全氯乙烯萃取物中发现了多种含硫有机物。

以上研究均未对全氯乙烯萃取脱硫进行深层次研究,在脱硫机理方面也未进行深入探讨。虽然王峰等^[6]对脱硫机理进行了分析,也只是从溶剂的分子结构方面进行了推测,没有产物中含硫成分鉴定结果的直接证据。

1.4 碘甲烷脱硫研究

许忻等^[27]研究了超声波辐射/热处理条件下,碘甲烷/甲醇对煤中有机硫的脱除效果,对碘甲烷和甲醇在煤中有机硫的脱除过程中的协同作用也进行了考察。随着碘甲烷用量的增加和加热时间的延长,有机硫的脱除率也随之增加;用 GC-MS 对脱除下来的有机硫化物进行了检测,发现了四种含有机硫的化合物:2-硫氢基苯基萘基硫醚、二苯并噻吩、4-甲基二苯并噻吩和苯并二萘[2,1-二]噻吩,这是较早的萃取脱硫产物中有机硫化物的报道。

江传力等^[28]研究发现煤中有机硫的脱除率随着碘甲烷用量和超声波辐射时间的延长而增加。根据红外光谱仪和 GC-MS 分析结果,被脱除的有机硫包括硫醚和二硫化物;检测出四种含有机硫的混合物,除了第四种为苯并二萘[2,1-di]噻吩外,其余跟许忻等^[27]的结果相同;同时发现,应用此工艺从青海煤和伊朗煤中还可脱除噻吩形态的有机硫。

1.5 正丙醇脱硫研究

徐龙君等^[29]研究发现,用 1:4 硝酸脱除无机硫后的煤样,用 1:1 正丙醇水溶液对高硫煤中有机硫的脱除率高,反应条件温和,容易实现,有机硫脱除率最高可达 52.29%。崔才喜等^[30]采用 GC-MS 对脱无机硫高硫煤样的正丙醇萃取液进行了分析,检测出 2-氨基苯硫醇、4-甲基二苯并噻吩、2-巯基苯并噻唑和苯乙硫醚等硫化物;发现正丙醇主要是通过渗透和萃取作用来脱除煤中的有机硫。正丙醇中略带正电性的碳原子与各硫化物中略带负电性的氧原子或硫原子易生成某种络合物,正丙醇的醇羟基键能够破坏煤样中有机硫结构,也可能对脱硫有辅助作用。

2 有机溶剂萃取出的含硫化合物

煤中有机硫有多种形态,如果能被溶剂溶解,则该溶剂就具有一定的脱硫能力。反之,如果萃取物中没有检测到任何含硫化合物,其脱硫能力自然值得怀疑。随着现代测试技术的发展,有机硫的不同存在形态也被逐步发现,有机硫存在形式的发现对于硫脱除的研究及煤的综合利用都有重要意义。

迄今已经有许多学者从煤萃取物中检测到了含硫有机物,表 1 列出了不同研究者报道的从煤萃取物中检测出的有机硫化物。这些含硫有机物,有些是从萃取脱硫产物中发现的,有些是进行一般煤萃取研究时发现的。

从 1994 年到 2008 年,文献中报道了 61 种有机硫化物,其中 42 种含噻吩结构,这与噻吩结构的稳定性是密切相关的。另外,这 42 种噻吩系化合物中,最后 5 种(57—61 号)由于名称不规范,难以判断它们到底具有怎样的结构。

国内对煤萃取物组成的系统研究是在大量引进 GC-MS 后才开始的,因此早期虽然对煤有机硫萃取有一些研究,但对其化学组成却了解不多。当然,由于存在同分异构体,而且在质谱图解析上也可能存在一些偏差,所以这些有机硫化物是否准确还需进行验证。但从文献报道本身看,在含硫化合物的结构解析和确认方面却存在着明显的问题。

表 1 不同研究者从煤萃取物中检测到的有机硫化物表(按分子式和时间顺序)

Tab. 1 Organic sulfur compounds detected in coal extracts by researchers (ordered by molecular formula and time reported)

序号	名称	分子式	溶剂	文献
1	二硫代碳酸-O,S-二甲酯	$C_3H_6OS_2$	THF/ CS_2	[31]
2	二硫代碳酸-S,S-二甲酯	$C_3H_6OS_2$	THF/ CS_2	[31]
3	1-甲基-联胺二硫代羧酸甲酯	$C_5H_8N_2S_2$	丙酮	[31]
4	2-氨基苯硫醇	C_6H_7NS	正丙醇	[30,32]
5	噻克索酮	$C_7H_4O_3S$	四氯乙烯 四氯乙烯	[25] [26]
6	苯并噻唑	C_7H_5NS	THF/甲醇 四氯乙烯 四氯乙烯	[33] [25] [26]
7	异噻氧基苯	C_7H_5NS	CS_2	[33]
8	2-巯基苯并噻唑	$C_7H_5NS_2$	正丙醇 正丙醇	[34] [30,32]
9	5-乙氨基噻唑基嘧啶	$C_7H_8N_4S$	四氯乙烯	[25]
10	苯并噻吩	C_8H_6S	四氯乙烯	[26]
11	苯乙硫醚	$C_8H_{10}S$	正丙醇 正丙醇	[34] [30,32]
12	2-甲硫醚基-苯甲酸甲酯	$C_9H_{10}O_2S$	四氯乙烯 四氯乙烯	[25] [26]
13	4-甲氧基-2-甲基-1-甲硫基苯	$C_9H_{12}OS$	四氯乙烯 四氯乙烯	[25] [26]
14	4-甲氧基-2-甲基-1-甲硫基苯	$C_9H_{12}OS$	四氯乙烯 四氯乙烯	[25] [26]
15	2,6-二氯苯氨基-4-氨基噻唑	$C_{10}H_{10}Cl_2N_2S$	四氯乙烯 四氯乙烯	[25] [26]
16	2-甲基-4-叔丁基苯硫酚	$C_{11}H_{16}S$	四氯乙烯 四氯乙烯	[25] [26]
17	二苯并噻吩	$C_{12}H_8S$	氯仿 未知 碘甲烷 碘甲烷 二氯甲烷	[35] [36] [27] [28] [37]
18	对二硝基苯硫醚	$C_{12}H_8N_2O_4S$	正丙醇	[34]
19	甲苯唾噻	$C_{12}H_{16}N_2S$	四氯乙烯	[25]
20	5-[5-噻吩基-2-噻吩]噻吩甲醛	$C_{13}H_8OS_3$	正丙醇	[34]
21	甲基二苯并噻吩	$C_{13}H_{10}S$	氯仿 氯仿 CS_2	[35] [38] [33]
22	1-甲基二苯并噻吩	$C_{13}H_{10}S$	未知 二氯甲烷	[36] [37]
23	3-甲基二苯并噻吩	$C_{13}H_{10}S$	氯仿 未知 二氯甲烷	[35] [36] [37]
24	4-甲基二苯并噻吩	$C_{13}H_{10}S$	未知 CS_2 碘甲烷 碘甲烷 正丙醇 二氯甲烷 正丙醇	[36] [33,39] [27] [28] [34] [37] [30,32]
25	菲并[4,5-bcd]噻吩	$C_{14}H_8S$	氯仿 未知	[35] [36]
26	二苯并[c,e]硫杂(+卓)	$C_{14}H_{10}S$	CS_2	[31]

续表

序号	名称	分子式	溶剂	文献
27	硫代异氰酸对甲基苯硫酚酯	$C_{14}H_{11}NS_2$	正丙醇	[34]
28	4,6-二甲基二苯并噻吩	$C_{14}H_{12}S$	氯仿 未知	[35] [36]
29	2,6-二甲基二苯并噻吩	$C_{14}H_{12}S$	氯仿 未知	[35] [36]
30	3,6-二甲基二苯并噻吩	$C_{14}H_{12}S$	氯仿 未知	[35] [36]
31	3,8-二甲基二苯并噻吩	$C_{14}H_{12}S$	氯仿 未知	[35] [36]
32	2,8-二甲基二苯并噻吩	$C_{14}H_{12}S$	二氯甲烷	[37]
33	C_2 -二甲基二苯并噻吩	$C_{14}H_{12}S$	氯仿	[35]
34	C_2 -二甲基二苯并噻吩(2种同分异构体)	$C_{14}H_{12}S$	未知	[36]
35	C_1 -菲并噻吩	$C_{14}H_{10}S$	未知	[36]
36	C_3 -三甲基二苯并噻吩	$C_{15}H_{14}S$	氯仿 未知	[35] [36]
37	C_3 -二甲基二苯并噻吩(3种同分异构体)	$C_{15}H_{14}S$	未知	[36]
38	苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩	$C_{16}H_{10}S$	氯仿 CS_2 氯仿 二氯甲烷	[35] [33,39] [38] [37]
39	苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩	$C_{16}H_{10}S$	二氯甲烷	[37]
40	2-硫氢基苯基萘基硫醚	$C_{16}H_{10}S_2$	碘甲烷 碘甲烷	[27] [28]
41	C_2 -菲并[4,5-bcd]噻吩	$C_{16}H_{12}S$	氯仿	[35]
42	C_2 -菲并[4,5-bcd]噻吩	$C_{16}H_{12}S$	未知	[36]
43	甲基苯并萘并噻吩	$C_{17}H_{12}S$	氯仿	[35]
44	甲基苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩	$C_{17}H_{12}S$	氯仿	[38]
45	7-甲基苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩	$C_{17}H_{12}S$	CS_2	[33,39]
46	6-甲基苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩	$C_{17}H_{12}S$	二氯甲烷	[37]
47	7-甲基苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩	$C_{17}H_{12}S$	二氯甲烷	[37]
48	8-甲基苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩	$C_{17}H_{12}S$	CS_2	[33,39]
49	8-甲基苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩	$C_{17}H_{12}S$	二氯甲烷	[37]
50	苯并[1,2-b;5,4-b']双[1]苯并噻吩	$C_{18}H_{10}S_2$	CS_2	[31,40]
51	C_2 -苯并萘并噻吩/ C_2 -菲并噻吩	$C_{18}H_{14}S$	氯仿	[35]
52	6,8-二甲基苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩	$C_{18}H_{14}S$	二氯甲烷	[37]
53	7,8-二甲基苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩	$C_{18}H_{14}S$	CS_2	[31,41]
54	C_3 -苯并萘并噻吩/ C_2 -菲并噻吩	$C_{19}H_{16}S$	氯仿	[35]
55	二萘并[1,2-b;1',2'-d]噻吩	$C_{20}H_{12}S$	CS_2	[31]
56	4-甲基-5-十三烷基-2-噻吩羧酸甲酯	$C_{20}H_{34}O_2S$	CS_2	[41]
57	苯并二萘[2,1-二]噻吩	不知	碘甲烷	[27]
58	苯并二萘[2,1-di]噻吩	不知	碘甲烷	[28]
59	苯并二苯并噻吩	不知	未知	[36]
60	C_1 -苯并二苯并噻吩	不知	未知	[36]
61	C_2 -苯并二苯并噻吩	不知	未知	[36]

3 存在的问题

3.1 文献报道中含硫化合物确认方面存在的问题

文献中报道的有机硫化物基本上都是通过 GC-MS 确认的,许多报道同时给出了质谱图,为读者参考和研究煤中有机硫化物提供了很好的基础数据。但部分论文中对质谱图的解析和对化合物的匹配存在明显的错误。当然,到目前为止,还没有更好的手段对煤中的含硫有机物进行分析,这也是研究人员所面临的现实问题之一。

安捷伦公司的新色质联用仪(HP7890/5973)配备了中文工作站和强大的化合物检索功能(MS Search),可以根据化合物名称、分子式、分子量及色谱峰等进行检索。表 2 中列出了一些文献中有问题的化合物的质谱图,以及通过“MS Search”程序检索出的标准质谱图等。

表 2 文献中报道有问题的化合物的质谱图与标准质谱图的对比表(按分子式顺序)

Tab. 2 Contrast the problematical mass spectrogram of compounds reported in references with standard mass spectrogram from NIST-MS library (ordered by molecular formula)

序号	名称	文献	文献中有问题的质谱图	标准质谱图
1	2-巯基苯并噻唑 $C_7H_5NS_2$	[30] [32]		
2	苯并噻唑 C_7H_5NS	[25] [26]		
3	噻克索酮 $C_7H_4O_3S$	[25]		

续表

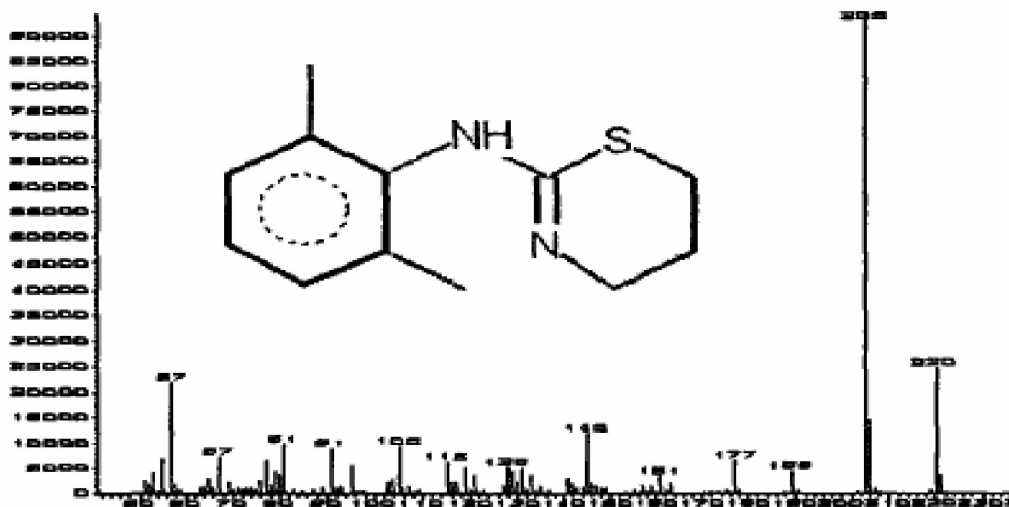
序号	名称	文献	文献中有问题的质谱图	标准质谱图
4	2-甲基-4-叔丁基苯硫酚 $C_{11}H_{16}S$	[25]		
5	5-乙氨基噻基嘧啶 $C_7H_8N_4S$	[25]		
6	甲苯噻嗪 $C_{12}H_{16}N_2S$ (名称错误)	[25]		
7	2,6-二氯苯氨基-4-氢基噻嗪 $C_{10}H_{10}Cl_2N_2S$ (名称错误)	[25]		
8	4-甲氧基-2-甲基-1-甲硫基苯 $C_9H_{12}OS$	[25]		

续表

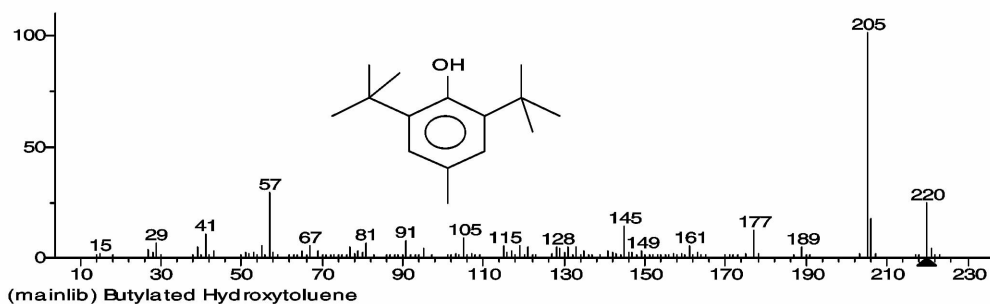
序号	名称	文献	文献中有问题的质谱图	标准质谱图
9	2-甲硫醚基-苯甲酸甲酯 $C_9H_{10}O_2S$	[25]		
10	对二硝基苯硫醚 $C_{12}H_8N_2O_4S$	[35]		
11	5-[5-噻吩基-2-噻吩]噻吩甲醛 $C_{13}H_8OS_3$	[35]		
12	硫代异氰酸-3-对甲基硫苯基苯酯 $C_{14}H_{11}NS_2$	[35]		

注:有的文献提供的质谱图不清晰,但能看出其同标准质谱图的差别。

从表 2 中明显看出,这些文献报道的化合物的质谱图与化合物的标准质谱图相差甚远。可以说,根据作者提供的谱图,是不能与其给出的名称适当匹配的。其中 6 号化合物不只是作者给出的谱图与标准谱图相差甚远,而且跟另一种化合物(抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚)的谱图极为接近,如图 1 所示。二者对比后很容易看出,它实际上就是这种抗氧化剂。抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚是为防止有机溶剂被氧化而加入的,如丙酮、甲醇、四氢呋喃等溶剂中均加入了这种抗氧化剂,由于其含量较大(与萃取物中的化合物比),为了避免它对萃取物成分分析的干扰,这些溶剂在使用前必须反复精馏将其除去。



(a) 文献[25]质谱图



(b) 标准质谱图

图1 文献[25]提供的甲苯噻嗪质谱图与抗氧化剂2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚标准质谱图对照图

Fig. 1 Contrast mass spectrogram of xylazine by of [25] with the antioxidant butylated hydroxytoluene from NIST-MS library

文献[25]提供的质谱图不很清晰,但仔细辨认还是能够分辨出相对峰强度和每个棒状峰所对应的 m/z (质荷比)。图2是通过“MS Search”软件检索出的甲苯噻嗪的标准质谱图,与文献[25]提供的甲苯噻嗪的质谱图比较可以明显看出,其质谱图离甲苯噻嗪标准质谱图相去甚远。

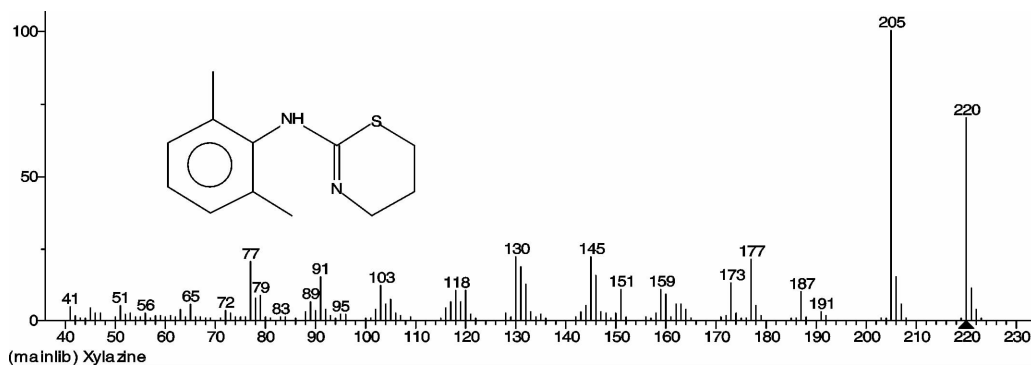


图2 通过“NIST MS Search”软件检索出的甲苯噻嗪的标准质谱图

Fig. 2 Mass spectrogram of xylazine searched from “NIST MS Search” software

文献[35]提供的10号化合物(对二硝基苯硫醚)谱图有四个强的峰(四强峰),但与该化合物的标准谱图及其同分异构体的标准谱图均无法匹配;根据该谱图,利用其中的四强峰(从强到弱顺序为: $m/z=82, 276, 216, 246$)也检索不到相应的化合物。

同样,文献[35]给出的 11 号化合物结构和分子式不符,其谱图中出现了三强峰,均与该化合物标准谱图的较强峰无法对应;同样,根据其谱图中的三强峰检索不到任何化合物。

类似的例子还有 12 号化合物。除了原文献中名称-分子式-谱图互相矛盾外(原文名称“苯基芥子油”、分子式“ $C_{14}H_{11}NOS$ ”都错),根据原文给出的结构是不可能得到作者给出的质谱图的。文献中质谱图的基峰($m/z=91$)应为苄基离子峰,但这种结构是不可能产生苄基离子的,或者产生的苄基离子不可能有如此高的丰度。该结构失去一个电子(即分子离子)是最稳定的离子,即 $m/z=257$ 的分子离子峰应为基峰。另外, $m/z=224$ 也不应该有如此强度。

这些报道中还有其他一些错误,此处不再一一讨论。

3.2 有机硫检测方面存在的问题

煤中硫以多种形态存在。迄今,无机硫的测定仍不完善。在煤中各形态硫测定的国家标准^[42]中,硫酸盐硫的测定原理是科学的,但由于一般煤中硫酸盐硫含量低,误差较大;硫化物硫目前只能通过间接测铁计算出硫铁矿硫,虽然铁含量测定可以做到准确,但却无法测定其它硫化物硫,所以硫化物硫的测定也存在不可避免的误差。根据误差传递理论^[43],导致根据差减法求得的有机硫结果误差很大。以具有很大误差的数据来表征一个问题的结果,其准确性可想而知。

如果直接测定萃取物中的硫含量,结果会可靠得多,因为萃取物中的硫基本都是有机硫,但迄今仍无人直接对萃取物中的含硫量进行测定。其实,用库伦定硫仪直接测定萃取物中的全硫也非常简单^[44]。

3.3 脱硫机理研究方面存在的问题

溶剂萃取脱硫机理的研究几乎是空白。虽然有人进行过萃取脱硫机理的推测,但这些推测缺乏事实根据。许多文献一致公认全氯乙烯脱硫具有特殊效果,但除了通过不准确的有机硫含量的数据计算出的脱硫率外,至今没有全氯乙烯萃取脱硫方面较深入的研究。

笔者进行过全氯乙烯萃取煤的研究,并用 GC-MS 对得到的萃取物进行了检测,未检测到含硫有机物,但同一煤样的苯萃取物中反而检测到了二苯并噻吩,说明苯能萃取出的含硫有机物全氯乙烯反而萃取不出。

由于煤中存在的含硫有机物(表 1)可以溶解于许多种有机溶剂,实际上没有哪种有机溶剂专门溶解含硫有机物而对不含硫有机物的溶解能力较差,所以在有机硫脱除溶剂的选择上还有更多的工作要做,其中当然也包括改性的有机溶剂。

4 结束语

通过低温温和的化学反应-溶剂萃取脱除煤中噻吩硫的技术目前正在开发、研究中。但从目前的情况看,在不影响煤的正常使用的情况下除去煤中的噻吩硫还存在很多问题。这些研究结果表明,要完成真正意义上的脱硫,达到煤或石油产品的无硫洁净,必须首先解决温和条件下噻吩系含硫化合物的脱除问题。对煤进行最低程度的温和转化,然后将其中的噻吩类化合物萃取入有机溶剂,浓缩、纯化后可作为噻吩类化合物的原料,在有机化工、医药、杀虫剂等领域将发挥巨大的作用。

迄今为止,煤中硫的脱除理论没有大的突破,这是煤脱硫技术进展缓慢的重要原因。希望本文给从事煤脱硫研究的科研人员以启发,能尽快在硫脱除直至煤转化过程中硫的固定方面从理论上有所突破,使煤中硫的问题能够更好地得以解决。

参考文献:

- [1]陈鹏. 中国煤中硫的赋存特征及脱硫[J]. 煤炭转化, 1994, 17(2): 1-9.
CHEN Peng. Characteristics and distribution of sulfur in chinese coals and desulfurization[J]. Coal Conversion, 1994, 17(2): 1-9.
- [2]常西亮,樊彩梅. 煤燃前脱硫新技术[J]. 山西化工, 2007, 27(5): 48-50.
CHANG Xiliang, FAN Caimei. A new technique about desulfurization of the coal before combusted[J]. Shanxi Chemical Industry, 2007, 27(5): 48-50.
- [3]ELLIOTT M A. 煤利用化学[M]. 徐晓,吴奇虎,译. 2版. 北京:化学工业出版社,1991.
- [4]王安杰,郭树才. 三种烟煤的超临界萃取研究[J]. 大连理工大学学报, 1992, 32(5): 520-525.

- WANG Anjie, GUO Shucai. Supercritical extraction of three Chinese subbituminous coals[J]. Journal of Dalian University of Technology, 1992, 32(5): 520-525.
- [5] 齐素芳, 赖子尼, 余煌棉. 超临界流体技术在环境科学中的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(1): 10-13.
QI Sufang, LAI Zini, YU Huangmian. Application of the supercritical fluid technologies in the environmental science[J]. Journal of Chemical Industry Engineering, 2007, 28(1): 10-13.
- [6] 樊文苓, 田弋夫. 超临界水条件下煤的脱硫实验研究[J]. 矿物学报, 1998, 18(1): 55-61.
FAN Wenling, TIAN Yifu. Experimental study on the desulfurization of coal under supercritical water condition[J]. ACTA Mineralogica Sinica, 1998, 18(1): 55-61.
- [7] 郭树才, 李文. 煤的超临界萃取脱硫[J]. 洁净煤技术, 1997, 3(2): 21-26.
GUO Shucai, LI Wen. Supercritical desulfurization of coal with alcohol[J]. Clean Coal Technology, 1997, 3(2): 21-26.
- [8] 袁庆春, 张秀云. 煤的超临界醇萃取脱硫[J]. 洁净煤技术, 1996, 2(2): 19-22.
YUAN Qingchun, ZHANG Xiuyun. Sulfur removal of coal by supercritical alcohol extraction[J]. Clean Coal Technology, 1996, 2(2): 19-22.
- [9] 李文, 郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫[J]. 煤炭转化, 1992, 15(2): 28-25.
LI Wen, GUO Shucai. Supercritical extraction and desulfurization of coal with alcohols[J]. Coal Conversion, 1992, 15(2): 28-25.
- [10] 李文, 郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫 I. 间歇式反应器实验结果[J]. 燃料化学学报, 1994, 22(4): 439-443.
LI Wen, GUO Shucai. Supercritical desulfurization of coal with alcohols I. Results in batch reactor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, 22(4): 439-443.
- [11] 李文, 郭树才. 超临界醇萃取脱硫煤中有机硫[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(3): 325-329.
LI Wen, GUO Shucai. Supercritical desulfurization of coal with alcohols[J]. Journal of Dalian University of Technology, 1995, 35(3): 325-329.
- [12] 李文, 郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫 II. 碱处理及溶剂组成的影响[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1): 88-93.
LI Wen, GUO Shucai. Supercritical desulfurization of coal with alcohols II. Effect of KOH treatment and solvent composition[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1): 88-93.
- [13] 李文, 郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫 III. 形态硫的变化[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1): 95-99.
LI Wen, GUO Shucai. Supercritical desulfurization of coal with alcohols III. Variation of sulfur forms[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1): 95-99.
- [14] 罗疑都, 李忠民. 煤的化学和物理脱硫[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1984.
- [15] CHUANG K C, MARKUSZEWSKI R, WHEELLOCK T D. Desulfurization of coal by oxidation in alkaline solutions[J]. Fuel Processing Technology, 1983, 7(1): 43-57.
- [16] HAGEN A P, BYNUM R L, KAPILA V P, et al. Reactions of small covalent molecules with coal; trifluoroacetic acid[J]. Fuel, 1982, 61(9): 840-842.
- [17] STAIBUCK A E. Process for desulfurization of coal and ores[P]. US, 4213793/RE32454, 1980-05-28.
- [18] 李克建, 史士东. 高硫煤全氯乙烯脱硫新工艺[J]. 煤炭转化, 1992, 15(3): 16-21.
LI Kejian, SHI Shidong. Perchloroethylene coal cleaning process[J]. Coal Conversion, 1992, 15(3): 16-21.
- [19] 洪瑞燮. 用全氯乙烯萃取法脱除煤中有机硫[J]. 选煤技术, 1994(2): 22-24.
HONG Ruixie. Removal of organic sulfur from coal with perchloroethylene[J]. Coal Preparation Technology, 1994(2): 22-24.
- [20] 王峰, 宋恩民. 利用四氯乙烯脱除煤中的有机硫[J]. 煤炭加工与综合利用, 1997(5): 47-49.
WANG Feng, SONG Enmin. Removal of organic sulfur from coal by perchloroethylene[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 1997(5): 47-49.
- [21] 王峰, 宋恩民, 张莲影. 利用四氯乙烯脱除煤中有机硫的机理探讨[J]. 煤炭加工与综合利用, 1998(5): 12-14.
WANG Feng, SONG Enmin, ZHANG Lianying. Study the removal mechanism of organic sulfur from coal by perchloroethylene[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 1998(5): 12-14.
- [22] 于惠梅, 李文, 李保庆. 超声强化全氯乙烯脱除煤中有机硫[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(3): 289-292.
YU Huimei, LI Wen, LI Baoqing. Removal of organic sulfur from coal by perchloroethylene extraction and ultrasonic wave[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(3): 289-292.
- [23] 赵景联, 张银元, 王洪武, 等. 四氯乙烯溶剂法脱除煤中有机硫的研究[J]. 煤炭转化, 2002, 25(1): 48-51.
ZHAO Jinglian, ZHANG Yinyuan, WANG Hongwu, et al. Desulfurization of high organic sulfur coal by tetrachloroethylene extraction[J]. Coal Conversion, 2002, 25(1): 48-51.

- [24]赵景联,张银元,王洪武,等.超声波强化四氯乙烯溶剂法脱除煤中有机硫的研究[J].燃料化学学报,2002,30(3):234-238.
ZHAO Jinglian,ZHANG Yinyuan,WANG Hongwu,et al. Desulfurization of high organic sulfur coal by tetrachloroethylene extraction under ultrasonic field[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2002,30(3):234-238.
- [25]王建成.超声波和微波联合萃取和氧化脱除煤中硫[D].太原:太原理工大学,2004.
- [26]杨永清,崔林燕,米杰.超声波和微波辐射下萃取煤的有机硫形态分析[J].煤炭转化,2006,29(2):8-11.
YANG Yongqing,CUI Linyan,MI Jie. Analysis of organic sulfur forms in coals by extraction under ultrasonic and microwave[J]. Coal Conversion,2006,29(2):8-11.
- [27]许忻,齐祥明,宗志敏,等.温和条件下煤中有机硫的脱除[J].精细石油化工进展,2001,2(2):20-22.
XU Xin,QI Xiangming,ZONG Zhimin,et al. Removal of organic sulfur from coal under mild conditions[J]. Advances in Fine Petrochemical,2001,2(2):20-22.
- [28]江传力,刘勇健.超声波辐射下煤中有机硫的脱除[J].煤炭加工与综合利用,2002,2(2):31-33.
JIANG Chuanli,LIU Yongjian. Removal of organic sulfur from coal by ultra-sonic radiation[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization,2002,2(2):31-33.
- [29]徐龙君,崔才喜.硝酸预处理对正丙醇脱除煤中有机硫的影响[J].煤炭转化,2007,30(4):76-69.
XU Longjun,CUI Caixi. Effect of nitric acid pretreatment on organic sulfur removal of coal by 1-propyl alcohol[J]. Coal Conversion,2007,30(4):76-69.
- [30]崔才喜,徐龙君.正丙醇脱煤中有机硫的机理分析[J].煤炭转化,2008,31(3):55-58.
CUI Caixi,XU Longjun. Mechanism of removing organic sulfur in coal by 1-propyl alcohol[J]. Coal Conversion,2008,31(3):55-58.
- [31]王晓华.煤的溶剂分级萃取与萃取物的组成结构分析[D].徐州:中国矿业大学,2002.
- [32]崔才喜.正丙醇脱煤中有机硫的机理分析[D].重庆:重庆大学,2007.
- [33]刘振学.煤的温和氧化反应研究[D].徐州:中国矿业大学,2001.
- [34]刘静.我国特种煤——烛煤溶剂抽提物类型与工艺研究[D].西安:西安科技大学,2004.
- [35]王旭珍,薛文华,朱玖玖,等. GC/MS 分析煤抽出物中的含硫多环芳香化合物[J].燃料化学学报,1994,22(2):196-202.
WANG Xuzhen,XUE Wenhua,ZHU Jiujiu,et al. Characterization of polynuclear aromatic sulfur-heterocycles in a coal extract by GC/MS[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,1994,22(2):196-202.
- [36]雷加棉,盛国英,彭平安.高有机硫煤抽提物中含硫化合物的组成与热演化特征[J].沉积学报,1998,16(2):20-23.
LEI Jiamian,SHENG Guoying,PENG Pingan. Thermal evolution characteristics and sulphur-bearing compound composition in extract from high organosulphur coal[J]. Acta Sedimentologica Sinica,1998,16(2):20-23.
- [37]高连芬,刘桂建,薛翦,等.淮北煤田煤中有机硫的测定与分析[J].环境化学,2006,25(4):498-502.
GAO Lianfen,LIU Guijian,XUE Jian,et al. Determination of sulfur-containing organic compounds in coals from huabei coalfield[J]. Environmental Chemistry,2006,25(4):498-502.
- [38]顾永达,相宏伟,肖光明,等.伊敏煤田伍牧场矿区煤中多环芳烃分布特征[J].燃料化学学报,1996,24(4):335-340.
GU Yongda, XIANG Hongwei, XIAO Xianming, et al. Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in Yimin Wumuchang coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,1996,24(4):335-340.
- [39]刘振学,魏贤勇,宗志敏.东胜煤有机溶剂分级萃取物的 GC/MS 分析研究[J].煤炭转化,2003,26(1):37-40.
LIU Zhenxue,WEI Xianyong,ZONG Zhimin. GC/MS Analysis of step-by-step extracts using organic solvents from Dongsheng coal[J]. Coal Conversion,2003,26(1):37-40.
- [40]王晓华,熊玉春,顾晓华,等.几种烟煤 CS₂ 萃取物的 GC-MS 分析[J].燃料化学学报,2002,30(1):72-77.
WANG Xiaohua,XIONG Yuchun,GU Xiaohua,et al. GC/MS analysis of CS₂-extracts from several bituminous coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2002,30(1):72-77.
- [41]王晓华,魏贤勇. GC/MS 分析义马煤 CS₂ 萃取物化学组成[J].辽宁工程技术大学学报,2005,24(5):781-785.
WANG Xiaohua,WEI Xianyong. GC/MS analysis of chemical composition of CS₂ extracts from Yima coal[J]. Journal of Liaoning Technical University,2005,24(5):781-785.
- [42]中华人民共和国国家标准. GB/T 215-2003 煤中各种形态硫的测定方法[S].
- [43]刘振学,黄仁和,田爱民,等.实验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [44]中华人民共和国国家标准. GB/T 214-1996 煤中全硫的测定方法[S].