

中低温煤焦油沥青的性质与表征

李 亭 乔文强 贺波波 (陕西精益化工有限公司, 陕西 榆林 719319)

摘 要: 本文以中低温煤焦油沥青作为原料, 甲苯、正庚烷、乙醇等试剂作为辅料, 通过使用芳烃溶解烷烃沉淀法对中低温煤焦油沥青质做分离制备, 分离的主要萃取方式是超声波萃取法与索氏萃取法。结合元素分析法、元素平均分子量测定、核磁共振氢谱分析、IR 光谱分析、紫外光谱全波长分析、X 射线衍射分析等方法对分离制备后得到的中低温煤焦油沥青表面元素的族组成、相对含量以及晶体结构做了研究, 并着重分析了沥青质的主要组成结构, 最终总结了中低温煤焦油沥青的性质与表征。

关键词: 中低温煤焦油; 沥青; 性质与表征

0 引言

针对于中低温煤焦油沥青质, 本文利用几种研究方法, 对其分子元素组成与占比、有机物分子种类含量、杂原子官能团等结构进行系统的探究, 并分析其性质与表征, 为化工企业提高沥青质的轻质化转化率、避免缩合生焦反应、避免聚合现象等问题提供一定的理论基础。

1 中低温煤焦油的介绍与研究意义

常温煤焦油是一种黑色的膏状物, 70℃左右时保持着较好的流动性, 由于不同温度对应的生产方式的不同, 煤焦油可以分成三个种类: 高温、中低温和低温。高温煤焦油是由炼焦过程所得的副产物、中低温煤焦油是由低温干馏和低阶煤气化以及低阶煤改制加工过程所得的副产物, 相较于高温煤焦油沥青的性质在近几十年的研究工作之多, 中低温煤焦油沥青的性质表征研究较为稀少, 导致其经常因为企业了解不够被当做燃料燃烧掉, 造成一定的浪费和污染。因此本文希望通过研究, 对中低温煤焦油沥青的性质和表征做研究分析, 以便于帮助各企业对其形成新的认识, 减少不必要的浪费, 促进新的加工方案的形成。

2 中低温煤焦油沥青的制备方法

2.1 实验试剂与材料

实验主要试剂包括甲苯, 生产厂商为上海山浦化工有限公司, 纯度等级为化学纯; 正庚烷, 生产厂商为上海试剂一厂综合经营公司, 纯度等级为化学纯; 95% 乙醇, 生产厂商为浙江瑞邦药业有限公司, 纯度等级为化学纯。次要试剂包括四氢呋喃、无水乙醇、丙酮、二硫化碳等。材料包括石英砂、硅胶、氧化铝和定量滤纸。

2.2 实验仪器

实验主要使用索氏抽提器和旋转蒸发仪为核心实验仪器, 生产厂商分别为浙江大学医学仪器有限公司和重庆光电仪器总公司; 配合实验步骤的辅助仪器包括常压蒸馏装置、分析天平、恒温磁力加热搅拌器等。

2.3 中低温煤焦油沥青的分离步骤

本实验使用芳烃溶解烷烃沉淀法做为中低温煤焦油沥青质的分离方法, 主要使用超声波萃取法与索氏萃取法。分离步骤如下: 首先, 将 3g 试样与 100mL 甲苯混合,

利用超声萃取法反复萃取三次, 每次 40min, 然后静置冷却; 接着, 将常温的冷却物过滤, 得到滤饼和甲苯可溶物, 滤饼由滤纸包裹好后与 60mL 甲苯萃取液共同放置 1h 得到滤液, 甲苯可溶物与得到的滤液混合并利用旋转蒸发仪脱除甲苯, 得到浓缩液; 最后, 将 10mL 浓缩液与 200mL 正庚烷混合, 在超声萃取完全后得到最后的滤饼, 该滤饼再与 100mL 正庚烷混合并利用索氏萃取法萃取得到沥青质。经过上述方法, 中低温煤焦油沥青质便被分离出来。

3 中低温煤焦油沥青的性质表征

3.1 样品分析测试方法

①沥青质样品中的碳 (C)、氢 (H)、氮 (N)、硫 (S) 和氧 (O) 等元素的含量分析采用德国艾乐曼元素分析系统公司 VARIOEL III 型元素分析仪测定;

②沥青质样品元素平均分子量的测量使用美国 Dionex 公司的 UltiMate3000 型凝胶色谱仪测定, 采用凝胶渗透色谱法 (GPC);

③沥青质样品的氢核磁共振 (H-NMR) 分析使用美国 Varian 公司的 INOVA-400MHz 型超导核磁共振仪测定, 其中使用 DMSO 作为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 作为内标;

④沥青质样品的红外光谱分析使用德国布鲁克公司 EQUINOX-55 型红外光谱仪测定, 主要做 FT-IR 分析, 扫描范围从 500-3500cm⁻¹, 并做校正分析;

⑤沥青质样品的紫外分析使用岛津 UV-2501PC 型紫外分光光度计测定, 参比液为苯, 沥青质浓度为 20mg/L;

⑥沥青质样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本理学公司 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪测定, 使用了 CuK α 光源, 2 θ 扫描范围 10° -80°、扫描速率为 8° / min, λ = 0.15406Nm。

3.2 样品分析结果与讨论

3.2.1 中低温煤焦油沥青的分子式

本实验的中低温煤焦油沥青样品使用元素分析仪测定了不同元素的组成与成分占比, 其族组成中包含了碳 (C)、氢 (H)、氮 (N)、硫 (S) 和氧 (O)。

接着由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得了本样品的

平均分子量为 652, 再根据上一步得到的不同元素的组成含量占比, 可分析得出本样品沥青的平均分子式为 $C_{40}H_{30}O_8N$ 。

3.2.2 中低温煤焦油沥青的核磁共振氢谱分析

氢原子由于其具有磁性的特性, 可以吸收电磁波的照射能量, 从而发生一定程度的跃迁变化, 因此核磁共振仪可以记录到不同化学环境下样品中氢原子不同的共振频率, 从而显示在核磁共振氢谱上的位置也不同, 在核磁共振氢谱中特征峰的数目能够有效的反映有机分子的氢原子种类, 从而体现出不同的数目比, 具体的划分大致可以分为四个化学位移区间, 也代表了氢的四个不同分布情况。比如芳香氢的氢分布被定义在 6.5–9.5ppm, 芳香侧链 α 氢被定义在 2.1–4.5ppm, 芳香侧链 β 氢被定义在 1.1–2.1ppm, 芳香侧链 γ 至更远的氢被定义在 0.4–1.1ppm。

经过分离后的沥青质在我们的测量中显示出了氢分布, 为了明确计算芳碳率, 我们可以根据参数公式芳碳率 $f_{Ar} = (C/H - H_{\alpha}/2 - H_{\beta}/2 - H_{\gamma}/3) / (C/H)$, 芳香环取代度 $\delta = (H_{\alpha}/2) / (H_{\alpha}/2 + H_{Ar})$ 与芳香环缩合度 $H_{Ar}/C_{Ar} = (H_{\alpha}/2 + H_{Ar}) / (C/H - H_{\alpha}/2 - H_{\beta}/2 - H_{\gamma}/3)$, 再加上其他计算结构参数的相关公式, 得到沥青质中各个结构的参数值。以上的计算公式在区分 β 位和 γ 位 (至更远的氢原子) 上有着明显的效果, 可以减少分析误差。

各结构参数值的具体数据, 其中 C_{Ar} = 芳香碳原子数, C_t = 总碳原子数, C_s = 饱和碳原子数, C_i = 芳香环系内碳原子数, C_n = 环烷碳原子数, C_p 为烷基碳原子数, C_{α} = 芳香环系的 α 碳原子数, C_{ap} = 芳环系外周碳原子数; R_{Ar} = 芳香环环数, R_t = 总环数, R_n = 环烷环数。

总结, 可看出总芳香环数 R_{Ar} 为 8–9 个, 饱和环数为 1–2 个, 芳环或饱和环上的烷基取代基的碳链平均长度为 2–3 个。

3.2.3 中低温煤焦油沥青的 IR 光谱分析

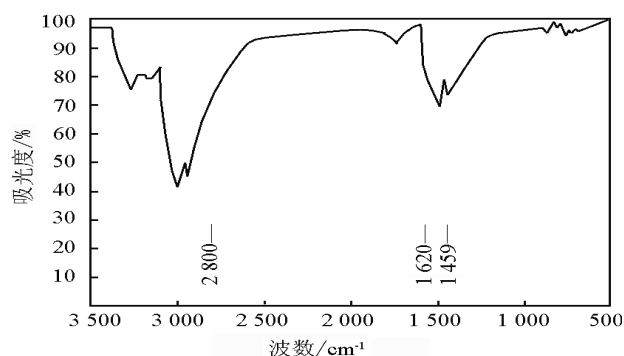


图 1 沥青质红外光谱图

当沥青质样品受到红外光照时 (频率连续变换的红外光), 会发生一定的变化, 使得沥青质样品的分子振动处于不同的剧烈程度, 这是因为分子会吸收一些频率的辐射, 引发偶极矩的净变化, 使得使振-转能级从基态跃迁到激发态, 导致红外光穿透沥青质样品的强弱出现了明显的区别, 这种区别可以通过记录波长的曲线来反映, 最终得到红外光谱。IR 光谱分析经常用来做定量

分析, 从而鉴定样品的分子结构表征。

如图 1 所示, 展示了中低温煤焦油沥青质的红外光谱曲线。从该图中的几个峰值可以大致推断出如下结论: 首先 3300cm^{-1} 处的吸收谱峰表示沥青质中含有多缩合体羟基; 其次 3000cm^{-1} 处的 C–H 伸缩震动峰和 1620cm^{-1} 到 1459cm^{-1} 处的 C=C 骨架伸缩震动吸收峰表明沥青质中含有芳烃结构; 最后 $800\text{--}700\text{cm}^{-1}$ 处的多个 C–H 面外弯曲震动吸收峰表示沥青质中的芳香环出现了不同种类的取代形式。可以看出红外光谱在分析本实验沥青质的分子结构上有着明显的作用。

3.2.4 中低温煤焦油沥青的 XRD 表征结果

沥青质的 XRD 谱主要有 γ 、(002) 和 (100) 三个特征峰, 分布在 2θ 为 20° 、 26° 、 43° 附近, 其中 γ 峰表示烷基侧链的堆积情况, (002) 峰表示了芳香碳的堆积结构, (100) 峰则与芳香单元片层的结构有关。经过 XRD 分析可以得到具体的结构模型, 并得出沥青质的 Bragg 角 2θ 公式, 然后综合 Senerer 公式得出分析结论, 包括烷基链间距 d_γ 、芳香层间距 d_m 、芳香片层直径 L_a 和芳香片层高度 L_c 等。沥青质的芳香度 f_a , XRD 可由 γ 带和 (002) 带面积 (A_γ 及 A_{002}) 的相对比例计算得到, 即 $f_a, \text{XRD} = A_{002} / (A_{002} + A_\gamma)$ 。

本样品在测试中的表现情况如下: 该样品无 (002) 峰, 因此只能得到烷基链间距 $d_\gamma = 0.262\text{Nm}$, 芳香片层直径 $L_a \in (0.340\text{--}0.370)\text{Nm}$, 由此可以得出结论, 沥青质的烷基侧链少且短, 直径较小很难形成堆积结构。

4 总结

①根据测得的中低温煤焦油沥青的平均分子量和各元素的占比可以得到沥青质的平均分子量为 652, 平均分子式为 $C_{40}H_{30}O_8N$;

②红外光谱分析和核磁共振氢谱分析可以互证沥青样品中分子结构包含有芳烃结构, 且芳香环上存在烷基取代基, 其碳链平均长度为 2–3 个, 氧原子和氮原子形成杂环, 并存在多缩合体羟基和醚基;

③紫外光谱结果对沥青质的分子组成结构做了分析, 主要为多环稠合芳香烃, 多数为四环稠合结构, 这些分子结构以线性排列为主, 面性排列为辅;

④XRD 表征结果能够作为第二点的佐证, 证实沥青质中存在烷基侧链, 但是数量较少, 且长度较短。

参考文献:

- [1] 陆阳. 重质油沥青质与结构的研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2010.
- [2] 裴贤丰. 低温煤焦油沥青质和胶质的分离与表征 [J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 43–45.
- [3] 吕君, 高丽娟, 朱亚明, 等. 中低温煤焦油沥青组成及结构的表征 [J]. 材料导报, 2016, 30(08): 127–131.
- [4] 朱永红, 黄江流, 淡勇, 等. 中低温煤焦油沥青质的分析表征 [J]. 石油学报 (石油加工), 2016, 32(02): 334–342.
- [5] 刘海丰, 郭明聪, 何莹, 等. 低温煤焦油沥青性质分析及应用初探 [J]. 炭素技术, 2017, 36(06): 65–68.