

煤焦油精制软沥青组成及结构的表征

高丽娟^{1,2}, 赵雪飞², 赖仕全², 程俊霞², 鲁毅强^{1*}

1. 北京科技大学, 北京 100083

2. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051

摘要 以高温煤焦油为原料, 蒸馏至 280℃ 后得到煤焦油软沥青, 经溶剂萃取沉降方法获得精制软沥青, 软化点为 32℃ (环法)。索氏抽提法测得的族组成为: 庚烷可溶物 53.67%, 庚烷不溶甲苯可溶物 39.47%, 甲苯不溶物 6.86%, 喹啉不溶物 0.06%。相对平均分子量是 292, 平均分子式为 $C_{22.22}H_{16.32}N_{0.12}S_{0.06}O_{0.33}$, 杂原子含量总和小于 1。红外分析结果表明: 其杂原子氧以 R—O—R, Ar—O—R 结构存在, 杂原子氮以 R—NH—R 和 —N— 结构存在, 且以 —N= 为主。采用改进的 Brown-Lander 模型得其平均结构为五元稠环; 紫外分析表明, 线性排列为主、面性排列为辅, 即样品的化学结构应以渺位缩合为主, 迫位缩合为辅。

关键词 煤焦油精制软沥青; 族组成; 平均结构

中图分类号: TQ52 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2152-05

引言

煤焦油沥青因其具有资源丰富、价格低廉、含炭量高、流动性好、残炭易石墨化等特点成为制备各种炭素材料的最基本前驱体之一。煤焦油沥青是煤焦油蒸馏提取馏分后的残留物, 是由 10 000 多种三环以上多环芳香族化合物和少量与炭黑相似的高分子物质构成的多相体系, 至今仍不能对沥青中的各化学组成进行一一表征来确定沥青的组成及理化性质, 为此提出“平均分子结构”的概念以表征沥青的综合结构性质^[1]。

表征沥青平均组成结构的方法从 1958 年 Williams 发表文章以来^[2], Brown 等提出了¹H NMR 法^[3], 接着 Knight 又提出的¹³C NMR 法^[4], 后来提出¹H NMR 与¹³C NMR 联合法^[5, 6], 钱树安等把结合 IR 的¹H NMR 法用于煤沥青族组成的平均结构分析^[6]。文献^[5-13]分别采用不同的模型对各种沥青进行平均结构表征。无论用何种方法表征沥青的平均结构, 都因煤焦油沥青体系的复杂性, 不能全溶于迄今为止已知的任何一种溶剂, 研究过程中都是采用不同的溶剂将沥青萃取分成不同的物质群, 即沥青的族组成^[1]。本文对自制煤焦油精制软沥青采用溶剂分离和平均分子结构法对其组成进行了结构表征研究。

1 实验部分

1.1 煤精制软沥青及各族组成的制备

以高温煤焦油为原料, 经蒸馏至 280℃ 后得到煤焦油软沥青, 通过溶剂萃取沉降方法获得精制软沥青(B)。

煤焦油精制软沥青依次用庚烷、甲苯和喹啉作萃取剂, 超声萃取得到。庚烷可溶组分(HS)和庚烷不溶组分(HI); 庚烷不溶甲苯可溶组分(HI-TS)和甲苯不溶组分(TI); 甲苯不溶喹啉可溶组分(TI-QS)和喹啉不溶组分(QI)。各族组分含量见表 1。

1.2 煤焦油精制软沥青及各族组成参数测定方法

1.2.1 元素分析

碳和氢在 CLCH-1 全自动氢/碳测定仪上完成, 硫在 SDSM 2000 定硫仪上完成, 氮采用 GB476—79 开氏定氮测定, 氧用差量法确定。

1.2.2 平均分子量

采用热电测量蒸气压法, 在 K-700 型蒸气压渗透仪(德国 KNAUER)上完成, 甲苯为溶剂。

1.2.3 紫外分析

用美国 P.E 公司的 Lambda900 紫外分光光度计测定, 溶剂为甲醇。

收稿日期: 2008-05-08, 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20407003), 2007 年辽宁省微纳米技术及系统重点实验室开放基金项目(2007-5)和 2007 年辽宁省教育厅科学技术基金项目(20060433)资助

作者简介: 高丽娟, 女, 1962 年生, 辽宁科技大学副教授 e-mail: Glij62@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: luyq@sas.ustb.edu.cn

1.2.4 红外分析

采用北京第二光学仪器厂的傅里叶变换红外光谱仪(IR)WQF-200, 纯 KBr 压片为载体, 样品涂在 KBr 压片上。

1.2.5 核磁共振波谱

用 BRUKER AVANCE500 核磁共振仪, 四甲基硅烷(TMS)做内标。¹H NMR 谱溶剂为 CDCl₃。

1.2.6 HPLC 测定

在配有反相 ODS 分析柱(0.46×15 cm, Agilent)、紫外

检测器(UV, SHIMADZU)的 HPLC 系统上完成。流动相为甲醇:水=9:1, 流速为 1 mL·min⁻¹, 室温。

2 结果与讨论

2.1 平均分子式

煤焦油精制软沥青及族组成的元素分析及平均分子量测定结果见表 1。

Table 1 Element analysis and average molecular weight of coal tar refined soft pitch and group compositions

	元素分析					族组成含量/%	平均分子量(VPO)
	W _C %/N _C	W _H %/N _H	W _N %/N _N	W _S %/N _S	W _O %/N _O		
B	91.39/22.22	5.59/16.32	0.58/0.12	0.64/0.06	1.80/0.33	100	292
HS	93.06/15.65	5.48/11.07	0.38/0.05	0.69/0.04	0.39/0.05	53.67	202
HI-TS	91.65/26.65	5.05/17.62	0.47/0.12	0.51/0.06	2.32/0.51	39.47	349
TI-QS	93.31	4.49	1.36	0.37	0.47	6.86	—
QI	—	—	—	—	—	0.06	—

注: W%-质量百分数, N-每摩尔原子个数; 因 QI 的含量甚小, 以后的研究中忽略

由表 1 可见, 杂原子(O+N+S)质量含量≤3.02%、原子含量≤1.31%, 平均每一个分子中含有(O+N+S)杂原子少于 0.5 个。说明杂原子 O, N, S 含量较低, 且各族组成中杂原子含量小于原料精制软沥青; 又氢碳原子数比小于 1, 说明样品的构成是多芳环化合物为主, 饱和烷烃和环烷烃为辅。由元素分析结果和相对平均分子量测定结果计算可得, 精制软沥青及其族组成 HS 和 HI-TS 的平均分子式分别为: C_{22.22}H_{16.32}N_{0.12}S_{0.06}O_{0.33}, C_{15.65}H_{11.07}N_{0.05}S_{0.04}O_{0.05}, C_{26.65}H_{17.62}N_{0.12}S_{0.06}O_{0.51}。

2.2 主要官能团

从 B, HS, HI-TS 的 IR 谱图可以看出: ①在 3 700~3 200 cm⁻¹, 1 690~1 650 cm⁻¹, 1 700~1 760 cm⁻¹ 范围无强吸收峰, 而在 1 300~1 000 cm⁻¹ 处有强、中、弱吸收峰, 又由元素分析可知样品中含有氧(O), 表明样品中杂原子 O 以醚类结构(R—O—R, Ar—O—R)形式存在; ②在 3 500~3 300 cm⁻¹ 处有一中等强度的吸收峰, 在 1 340~1 360 cm⁻¹ 间无强吸收峰, 在 1 220~1 020 cm⁻¹ 间有中强、弱吸收峰, 又由元素分析可知样品中含有氮(N), 表明样品中杂原子 N 以脂肪族仲胺类结构(R—NH—R)形式存在; ③在(3 050±50)cm⁻¹ 处有强吸收峰, 1 650~1 450 cm⁻¹ 间有两个强、两个中强四个吸收峰, 表明样品中含有苯环结构单元; ④在 2 000~1 900 cm⁻¹ 有中等强度的吸收, 表明样品中含有累积双烯类结构单元; ⑤在 718 和 727 cm⁻¹ 均没有明显吸收峰, 说明样品中不存在 n≥4 的长链烷烃结构; ⑥在(2926±5)cm⁻¹ 和(2 853±5)cm⁻¹ 处有强吸收峰, 表明样品中含有一 CH₂—和—CH₃ 结构单元。

在 TI-QS 的 IR 谱图中, 仅具有苯环结构 1 568 和 1 510 cm⁻¹ 处的峰, 结合 806 和 785 cm⁻¹ 处的强峰可以推断出苯环的邻双取代; 由元素分析可知, TI-QS 样品中含有氮(N), 而在其 IR 谱图中无氮(N)可表征, 说明样品中的 N 可能是以叔胺或亚胺(—N=C)的形式存在。

由 IR 峰强可知: 3 050 cm⁻¹ (代表芳烃—CH 伸缩振动)

和 2 924 cm⁻¹ (代表 CH₂ 反对称 CH 伸缩振动)吸收峰的峰强度比值, 在 HI-TS 中, 约为 3, 在 B 中约为 2, 在 HS 中约为 1, 这表明 HI-TS 的芳构化程度高于 HS。HS 和 HI-TS 两种物料在 816 cm⁻¹ 处都有明显的吸收峰, 表明两种物料中的直线状缩合多环芳烃结构都较少, 但 HI-TS 要比 HS 的峰强度弱, 这表明 HI-TS 所含的直线状缩合多环芳烃结构高于 HS。HS 在 1 444 cm⁻¹ 处的吸收峰强度与 HI-TS 相近, 表明二者所含的 CH₂ 结构约相等。

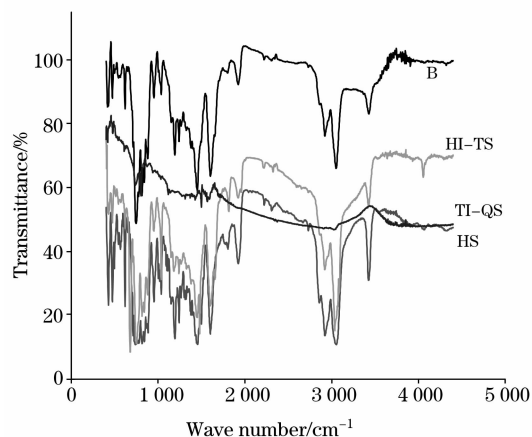


Fig. 1 IR of different pitches

2.3 稠环判定

图 2 是波长为 200~800 nm 的紫外谱图, 在 217, 224, 240, 250, 272, 286, 318, 333 nm 处有强紫外吸收; 图 3 是 HPLC 流出曲线, λ=250 nm, 保留时间为 11~12 min 组分吸收最强, λ=275 nm, 保留时间为 17 min 组分吸收最强, λ=330 nm, 保留时间为 15 min 组分吸收最强。说明 UV 谱图中的强吸收波长不是同种组分产生的。

结合模型化合物的紫外特征峰^[14]可以推断: 庚烷可溶物(HS)的紫外吸收峰在 220~330 nm 之间; HS 是由 3~4

环的化合物构成的,其平均相对分子量质量在 200 左右,330 nm 以上几乎不显示吸收峰,五环的化合物含量很少或者没有;而 HI-TS 中的紫外吸收除了 220~330 nm 之间,330 nm

以上的吸收峰也明显存在,这说明 HI-TS 中五环化合物的含量要明显高于 HS 中的含量;在 B 中也存在少量的吸收峰,表明 B 中也含有少量的五环化合物。

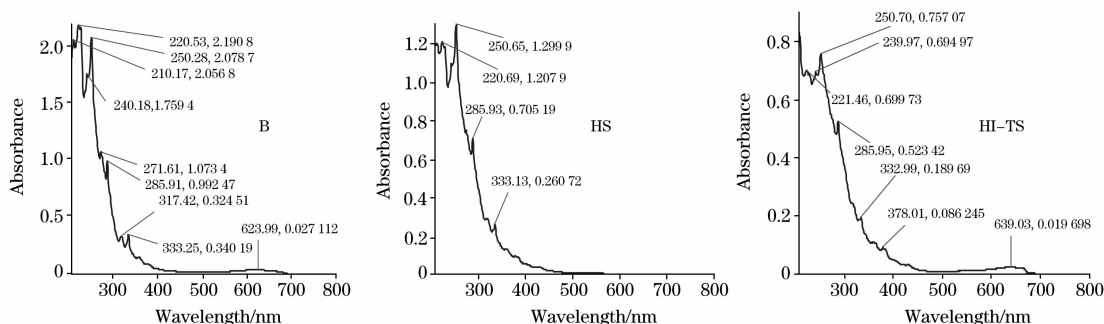


Fig. 2 UV spectra of coal tar refined soft pitch and group compositions

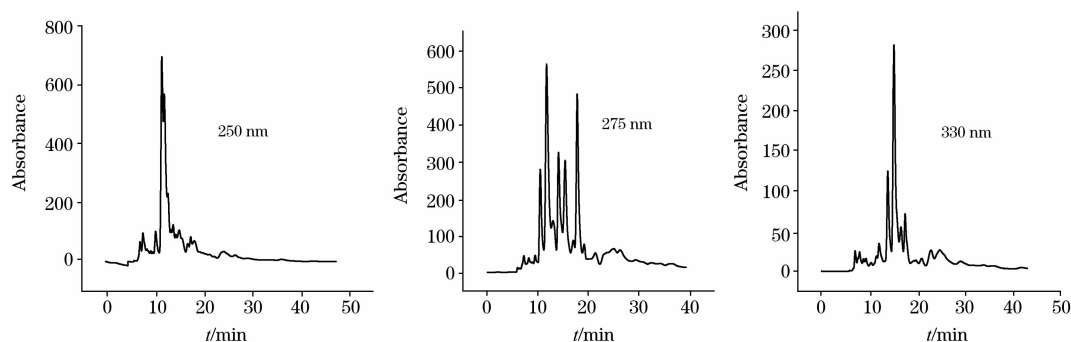


Fig. 3 HPLC flow curves of HS

2.4 平均分子结构

2.4.1 NMR 中 H 归属^[6]

¹H NMR 测试结果如表 2 所示。归属于 α 位的氢原子含量远大于归属于 β 位和 γ 位的氢原子总和。这进一步揭示了沥青及其族组成结构中所含的脂肪侧链主要是 α 甲基、 α 亚甲基、 α -次甲基,这与红外分析的结果是一致的。

2.4.2 平均结构推断依据及参数计算

采用改进的 Brown-Lander 模型,结合文献[4, 6]对精制

软沥青及族组成进行平均结构推断。

由表 3 可得,几种沥青芳香度: HI-TS>B>HS, 环烷单元不存在或很少,芳核缩合度很高,但脂肪结构较小,这与紫外分析相一致。

2.4.3 平均结构式推断

由表 3 结构参数推测煤焦油精制软沥青及其族组分的平均结构见表 4。

Table 2 Hydrogen chemical shift and its distributions

δ	0~1.0		1.0~2.0		2.0~4.5		7.0~9.5	
	H_γ	H_γ^*	H_β	H_β^*	H_α	H_α^*	H_A	H_A^*
B	0.101	0.24	1.00	2.40	6.688	16.03	33.935	81.33
HS	0.177	0.75	1.00	4.23	3.951	16.73	18.485	78.28
HI-TS	0.052	0.13	1.00	2.56	5.687	14.56	32.326	82.75

注: H-峰面积; H*-面积百分数

Table 3 Formula and results of calculating average structure parameter

参数及计算公式	B	HS	HI-TS
氢原子总数 $N_H = H\% \cdot M_W$	16.32	11.07	17.62
芳香氢原子数 $H_A = H_A^* \cdot N_H$	13.26	8.66	14.59
α 位炭上氢原子数 $H_\alpha = H_\alpha^* \cdot N_H$	2.62	1.85	2.57
β 位炭上氢原子数 $H_\beta = H_\beta^* \cdot N_H$	0.39	0.46	0.45
γ 位炭上氢原子数 $H_\gamma = H_\gamma^* \cdot N_H$	0.04	0.08	0.02

续表 3

总碳原子数 $C=C\% M_W/1200$	22.24	15.58	26.65
芳环上饱和取代侧链			
氢碳原子比 $X=H_S/C_S=2.4$	2.4	2.4	2.4
芳香度 $f_a=$			
$\frac{C/H-(H_a^*+H_\beta^*+H_\gamma^*)/X}{C/H}$	0.9428	0.9358	0.9581
取代度 $\sigma=\frac{H_a^*/X}{(H_a^*/X)+H_A}$	0.08	0.08	0.07
缩合度 $\frac{C_P}{C_A}=\frac{(H_a^*/X)+H_A}{C/H-(H_a^*+H_\beta^*+H_\gamma^*)/X}$	0.69	0.65	0.61
平均分子芳香炭原子数 $C_A=f_a C$	20.96	14.58	25.53
平均分子上芳环外周炭原子数 $C_P=$			
$(H_a^*/X)+H_A) \cdot H\% \cdot M_W$	14.36	9.43	15.66
平均分子总环数 $R=\frac{C(2-H/C-f_a)}{2}+1$	4.6	3.76	6.05
平均分子芳环总数 $R_A=$			
$[(C_A-C_P)/2]+M$ (M 为核片数)	4.3	3.58	5.94
平均分子环烷环数 $R_N=R-R_A$	0.3	0.18	0.11
芳环上总取代数 $n=H_a^* \cdot H\% \cdot M_W/X$	1.09	0.78	1.07
平均取代链长 $l=(H_a^*+H_\beta^*+H_\gamma^*)/H_a^*$	1.22	1.29	1.18

Table 4 Average molecular structures

B				
HS				
HI-TS				

注：分子式中原子含量小于 1 的原子，在平均分子结构式中可忽略[6]

3 结 论

(1) 自制煤焦油精制软沥青的相对平均分子量是 300 左右(VPO 法测得 292, GPC 法测得 308); 平均分子式为 $C_{22.22}H_{16.32}N_{0.12}S_{0.06}O_{0.33}$; 杂原子含量总和小于 1。

(2) 煤焦油精制软沥青的族组成以庚烷溶物为主, 占 53.67%; 次之是庚烷不溶甲苯可溶, 占 39.47%; 甲苯不溶

较少, 占 6.86%; 喹啉不溶物则更少, 仅占 0.06%。

(3) 红外分析结果表明, 煤焦油精制软沥青中, 杂原子氧以 $R-O-R$, $Ar-O-R$ 结构存在; 杂原子氮以 $R-NH-R$ 和 $-N=$ 结构存在, 且以 $-N=$ 为主。

(4) 煤焦油精制软沥青的平均分子结构为五环稠环; 紫外分析表明, 线性排列为辅、面性排列为辅, 即样品的化学结构应以蒞位缩合为主, 迫位缩合为辅。

参 考 文 献

- [1] Williams R B. ASTM Spec. Tech. Publ. , 1958, 224: 167.
- [2] Brown J K, Ladner W R, Sheppard N. Fuel. , 1960, 39(1): 79.
- [3] SHUI Heng-fu, ZHANG De-xiang, ZHANG Cao-qun(水恒福, 张德祥, 张超群). Separation and Refine of Coal Tar(煤焦油分离与精制). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2007. 18.
- [4] Knight S A. Chemistry and Industry, 1967, 11: 1920.
- [5] Clutter D R, Petrakis Leonidas, Stenger R L, et al. Analytical Chemistry, 1972, 44(8): 1395.
- [6] LI Chun-feng, ZHANG Peng-zhou, QIAN Shu-an(李春锋, 张蓬洲, 钱树安). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 1981, 4: 353.
- [7] John M Andresen, Carlos A Luengo, Sabino R Moinelo, et al. Energy & Fuels. , 1998, 12: 524.
- [8] Eiman M Al-Muhareb, Fatma Karaca, Trevor J Morgan, et al. Energy & Fuels, 2006, 20: 1165.
- [9] Xu Zhiming, Zhao Suoqi, Woods J R, et al. Petroleum Science, 2004, 1(3): 72.
- [10] Cookson D J, Smith B E. Energy Fuels, 1987, 1: 111.
- [11] Menendez R, Blanco C, Santamaria R, et al. Energy & Fuels, 2001, 15: 214.
- [12] SONG Huai-hei, LIU Lang, WANG Mao-zhang(宋怀河, 刘 朗, 王茂章). Carbon(炭素), 1992, 4: 1.
- [13] QIAN Shu-an, LI Chun-feng, ZHOU Guo-ying(钱树安, 李春锋, 周国英). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 1981, 12: 348.
- [14] GUAN Run-ling, ZHU Hong(关润伶, 朱 红). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(11): 2270.
- [15] ZHAO Yao-xing, SUN Xiang-yu(赵瑶兴, 孙祥玉). Spectral Inderminetion of Organic Structure(有机分子结构光谱鉴定). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 5.

Compositions and Structure Characterizations of Coal Tar Refined Soft Pitch

GAO Li-juan^{1, 2}, ZHAO Xue-fei², LAI Shi-quan², CHENG Jun-xia², LU Yi-qiang^{1*}

1. Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China

2. University of Science and Technology of Liaoning, Anshan 114051, China

Abstract High temperature coal tar was used as raw materials, and was distilled to 280 °C for getting coal tar soft pitch. Then refined soft pitch was obtained by solvent extracting and subsequent settlement method. Its soft point was 32 °C; the group compositions consisted of 53.67% heptane soluble, 39.47% heptane insoluble but toluene soluble, 6.86% toluene insoluble and 0.06% quinoline insoluble. The relative average molecular weight was about 292. Its average molecular formula was $C_{22.22}H_{16.32}N_{0.12}S_{0.06}O_{0.33}$; the total content of heteroatom was less than 1. IR analytic results showed that its heteroatom O existed in the R—O—R and Ar—O—R structure; its heteroatom N existed in the R—NH—R and —N=, with the latter being primary. Its average structure was obtained by improved Brown-Lander model; five-membered condensed rings. UV analysis indicated that the majority was linear arrangement, and the minority was surface arrangement; namely, the chemical structure of the samples was mainly the cata-condensed structure, while the minority was peri-condensation.

Keywords Coal tar refined soft pitch; Group compositions; Average structure

(Received May 8, 2008; accepted Aug. 12, 2008)

* Corresponding author