

文章编号: 0253-2409(2014)07-0779-06

煤液化沥青分析表征及结构模型

蔺华林, 李克健, 章序文, 王洪学, 程时富

(中国神华煤制油化工有限公司上海研究院, 上海 201108)

摘要: 对从煤液化残渣中萃取出的沥青类物质进行了固体 ^{13}C -CP/MAS NMR 分析、元素分析、红外光谱分析(FT-IR)和光电子能谱(XPS)分析, 得到煤液化沥青的芳香结构单元信息及相关结构参数信息。结果表明, 煤液化沥青芳香桥碳与周碳之比为 0.115, 芳香碳原子的存在形式以苯结构为主; 脂肪结构多以甲基和环状亚甲基形式存在; 氧主要以羰基、酯基的形式存在; 氮主要以吡咯的形式存在。利用结构参数和分析表征结果构建了煤液化沥青的大分子结构模型, 并运用 ^{13}C -NMR 预测软件 ACD/CNMR Predictor 计算了煤精制沥青大分子结构模型的 ^{13}C 化学位移。根据计算结果对大分子结构模型进行了修正, 获得了与实验谱图吻合较好的大分子结构模型。

关键词: 煤液化沥青; ^{13}C -NMR; 结构模型; 煤液化残渣

中图分类号: TQ529.1 文献标识码: A

Analysis and structural model of coal liquefaction asphaltene

LIN Hua-lin, LI Ke-jian, ZHANG Xu-wen, WANG Hong-xue, CHENG Shi-fu

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute, Shanghai 201108, China)

Abstract: The asphaltene extracted from coal liquefaction residue was studied by ^{13}C -CP/MAS NMR, elemental analysis, FT-IR and XPS to reveal its aromatic unit structure and relative structural parameters. The results show that the ratio of bridged carbon to the surrounding carbon of asphaltene is 0.115. Benzene is the main form of aromatic carbon, and aliphatic structure exists mainly in the forms of alkanes and cyclic-methylene. Oxygen atoms present as carboxyl and ester group and nitrogen atom exists in the form of pyrrole. Based on structural parameters and analytic characterization, macromolecular structure model of refined asphaltene is constructed. ^{13}C chemical shift of refined asphaltene is calculated by ACD/CNMR predictor. According to the calculation results, macromolecular structure model of refined asphaltene is corrected, and finally the calculated chemical shift diagram of model can tally well with the experimental result.

Key words: coal liquefaction asphaltene; ^{13}C -NMR; structural model; coal liquefaction residue

随着国民经济的飞速发展和人民生活水平的提高, 对能源的需求越来越多。通过煤直接液化技术生产油品可以有效发挥煤炭资源优势, 优化了能源结构, 解决石油短缺及由此造成的能源安全问题。神华集团从 20 世纪末开始煤直接液化产业化技术开发工作, 目前, 神华已在内蒙鄂尔多斯自主进行了百万吨级煤直接液化示范项目的建设及稳定运行^[1,2]。煤液化残渣是煤直接液化示范装置固液分离过程中减压蒸馏塔底排出物, 约占投煤量的 30%^[3]。如何高效利用煤液化残渣对液化过程效率、全厂经济性和环境保护等均有重要影响。世界各国学者对煤液化残渣的热解性能^[4-6]和转化利用^[7-12]进行了大量的研究, 主要集中在燃烧、气化和加氢转化上。而煤液化残渣中含有大约 50% (质量分数) 沥青类物质(四氢吡喃可溶物)、其余为未

转化煤和无机物, 煤液化沥青类物质主要由多环缩合芳烃组成, 具有芳香度高、碳含量高、容易聚合或交联的特点, 非常适合作为制备炭材料的原料和用作黏合剂^[13-15]。因此, 开发煤液化沥青类物质高附加值利用技术, 不仅可以提高煤液化过程的经济性, 还可以为新型炭材料的开发和沥青黏结剂开辟一条新途径, 具有重要的经济价值和环境效益。

为了更好地利用煤液化沥青类物质, 需要对其组成结构有比较全面的认识, 到目前为止, 这方面的研究报道较少。上湾煤是内蒙示范厂液化所用原料煤之一, 其惰质组含量高且波动大, 煤源分布广, 实验对采自示范厂上湾煤液化残渣, 经溶剂萃取、固液分离溶剂回收等步骤得到煤液化精制沥青, 并对沥青类物质进行了 ^{13}C -NMR、FT-IR、XPS 分析表征, 取得了煤液化沥青类物质的组成、结构

收稿日期: 2014-01-15; 修回日期: 2014-04-15。

基金项目: 煤炭直接液化国家工程实验室资助(MZY-16)。

联系作者: 蔺华林(1978-), 女, 山西洪洞人, 博士, 高级工程师。Tel: 021-64340708, E-mail: linhualin@csccl.com。

单元信息及结构参数,并构建煤液化沥青的结构模型,为其更好的开发利用提供了基础数据。

1 实验部分

煤液化沥青样品的制备工艺路线见图1。煤液化残渣来自于神华鄂尔多斯煤制油分公司,以上湾

煤为原料煤。将该煤液化残渣与溶剂按一定比例混合,搅拌,加热至一定温度完成萃取,萃取混合液通过固液分离,将固体不溶物分离出来后得到萃取液,再通过减压蒸馏溶剂回收等方法,将萃取溶剂回收利用后,最终得到煤液化沥青。

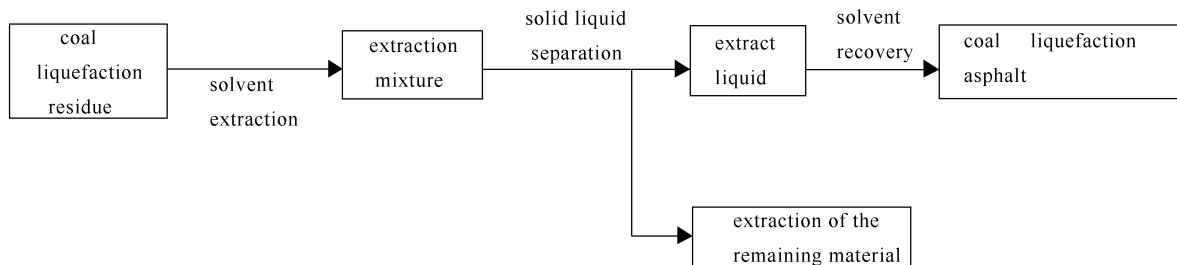


图1 煤液化沥青的制备工艺示意图

Figure 1 Preparation process schematic diagram of coal liquefaction asphaltene

1.2 元素分析与工业分析

煤液化沥青的工业分析和元素分析见表1。

表1 煤液化沥青的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal liquefaction asphaltene

Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Proximate analysis $w/\%$		
C	H	S	N	O*	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}
89.45	5.95	0.05	1.02	3.53	0.29	0.06	59.20

* : by difference

1.3 ^{13}C -CP/MAS NMR 测试

所采用的核磁共振仪器为 Bruker 公司的 AVANCE400 型超导核磁共振仪,采用固体双共振探头,采用 4 mm ZrO_2 转子,魔角转速为 8 000 Hz,共振频率为 100.13 MHz,采样时间为 0.05 s,脉宽 4 μs ,循环延迟时间为 5 s,扫描 7 000 次。采用交叉极化(CP)技术。

1.4 FT-IR 测试

仪器型号:美国 Nicolet 6700 FT-IR;测试条件:波长:4 000 ~ 400 cm^{-1} ,准确度:波数 $\leq 0.1 \text{ cm}^{-1}$;透过率 ≤ 0.1 ,分辨率:4 cm^{-1} ,扫描:32 次。

1.5 XPS 分析表征

XPS 测定是在 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪上完成的。使用 Al $K\alpha$ 阳极,功率为 200 W。全扫描透过能为 150 eV,步长 0.5 eV;窄扫描透过能为 60 eV,步长为 0.05 eV。基础真空为 10 ~ 7 Pa。以 C 1s(284.6 eV)为定标准进行校正。

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C -CP/MAS NMR 谱图

图2为煤液化沥青的 ^{13}C -CP/MAS NMR 分峰拟合谱图,核磁谱图中化学位移的结构归属参见文

献^[16~18],由图2可知,样品的 ^{13}C -NMR 谱图分为三个峰,一个是化学位移在 0 ~ 90 的脂碳区;第二个是化学位移在 90 ~ 165 的芳香区;第三个是化学位移在 165 ~ 220 的羰基峰。

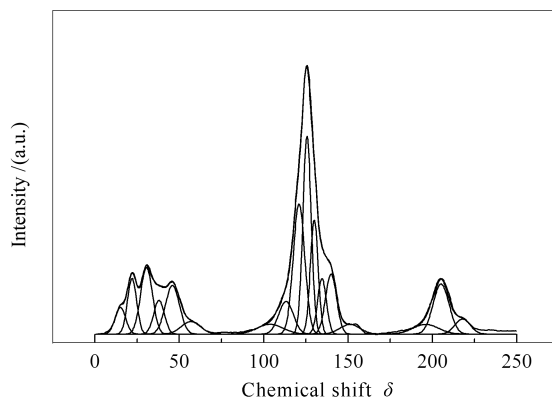


图2 煤液化沥青的 ^{13}C -CP/MAS NMR 谱图

Figure 2 ^{13}C -CP/MAS NMR

spectrum of coal liquefaction asphaltene

由图2还可知,芳香区峰的强度要比脂肪区的大很多,说明在煤液化沥青的大分子结构中芳香碳原子是主要的组成部分,而脂肪碳在结构中则起到联结这些芳香结构单元的作用。

使用 NUTS98 软件对样品的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图进行分峰拟合, 结果见图 2。利用分峰结果求得煤液化沥青的结构参数见表 2。 f_{al}^{H} 代表煤中季碳、CH、

CH_2 基团的相对含量, f_{al}^* 代表煤中 CH_3 的相对含量, 这两个参数代表脂肪碳在煤大分子结构中的分布形式象链状烷烃、环状烷烃和端甲基等^[19]。

表 2 样品的结构参数

Table 2 Structural parameters of coal liquefaction asphaltene

Sample	Parameters /%										
	f_{a}	f_{a}^{c}	$f_{\text{a}}^{\text{'}}$	f_{a}^{H}	f_{a}^{P}	f_{a}^{S}	f_{a}^{B}	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^{H}	f_{al}^{O}
Asphaltene	71.95	11.65	60.3	43.62	0.75	9.57	6.32	28.10	8.25	16.93	2.92

f_{a} : total aromatic carbon; f_{al} : total aliphatic carbon; f_{a}^{c} : carbonyl δ (chemical shift) > 165; $f_{\text{a}}^{\text{'}}$: in an aromatic ring; f_{a}^{H} : protonated and aromatic; f_{a}^{N} : nonprotonated and aromatic; f_{a}^{P} : phenolic or phenolic ether; f_{a}^{S} : alkylated aromatic; f_{a}^{B} : aromatic bridgehead; f_{al}^* : CH_3 or nonprotonated; f_{al}^{H} : (CH or CH_2); f_{al}^{O} : bonded to oxygen

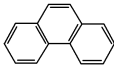



芳香桥碳与周碳之比 $X_{\text{b}} = f_{\text{a}}^{\text{B}} / (f_{\text{a}}^{\text{H}} + f_{\text{a}}^{\text{P}} + f_{\text{a}}^{\text{S}})$ 是研究精制沥青分子结构的重要参数, 可以用来计算结构芳香簇的尺寸^[20], 根据该参数大致可以确定煤液化沥青分子结构中芳香结构单元的类型和数量。根据表 3 中的数据可得芳香桥碳与周碳之比 $X_{\text{b}} = f_{\text{a}}^{\text{B}} / (f_{\text{a}}^{\text{H}} + f_{\text{a}}^{\text{P}} + f_{\text{a}}^{\text{S}}) = 0.115$ 。

2.2 芳香结构单元的确定

根据芳香桥碳与周碳之比 0.115, 可以得到煤液化沥青的结构单元信息, 具体见表 3。根据结构单元信息可以确定芳碳数为 80, 结合芳香度为 0.603, 因此, 总碳数为 133, 饱和碳数为 53。根据元素分析可以得出结构中氧为 4 个、氮为 1 个、S 为 0 个。

表 3 芳香结构单元的类型和数量

Table 3 Types and numbers of aromatic unit structures

Aromatic unit structure	Number
	1
	2
	7
	1

2.3 红外光谱表征 (FT-IR)

图 3 为煤液化沥青的红外光谱谱图。由图 3 可知, 3400 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 峰形宽而尖锐, 说明结构中有羟基存在。 3041 cm^{-1} 处是芳环的 C-H 伸缩振动吸收峰, 峰的强度代表了芳环取代程度及分子缩合程度, 一般该处强度越弱, 芳环取代程度越高或者分子缩合程度越高。

在 2922 和 2857 cm^{-1} 处两个较强的吸收峰是脂肪族的甲基、亚甲基以及次甲基的 C-H 面内对称和不对称振动峰, 结构中两处峰形尖锐, 因此, 结构中含有较多的甲基和亚甲基, 同时, 1450 cm^{-1} 处的峰很强, 说明亚甲基是以环状形式存在; 1260 cm^{-1} 处是芳环或脂肪环 C-O-C 的伸缩振动, 说明存在芳醚和环醚, 而 1032 cm^{-1} 处的吸收峰进一步证明存在 Ar-O-C 结构。 1600 cm^{-1} 左右是芳环碳骨架伸缩振动峰; $900 \sim 700\text{ cm}^{-1}$ 有很多较强的吸收峰, 这些峰是与芳环碳相连的氢被取代后的面外弯曲振动吸收峰, 由此可用来鉴别芳环上氢原子被取代的情况; $900 \sim 850\text{ cm}^{-1}$ 是单个氢原子被取代后苯环的面外弯曲振动吸收峰; 而 $850 \sim 790\text{ cm}^{-1}$ 以及 750 cm^{-1} 左右的吸收峰则分别为两个和三个相邻氢原子被取代后苯环的面外弯曲振动峰。

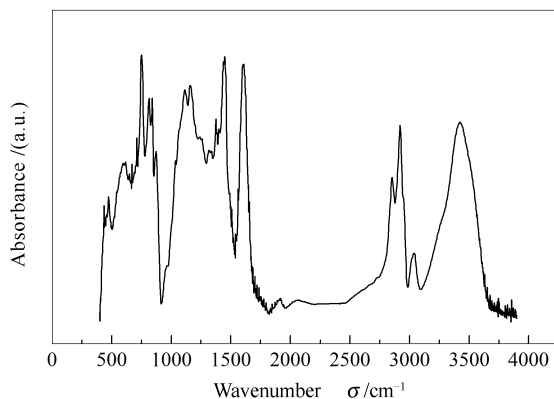


图 3 煤液化沥青的 FT-IR 谱图

Figure 3 FT-IR spectrum of coal liquefaction asphaltene

2.4 XPS 分析表征

2.4.1 O 1s XPS 分峰拟合谱图

XPS 分析表征可以得到煤液化沥青结构中的杂原子氧和氮存在形态。结构中氮和氧原子数目分别为 1 和 4, 因此, 个数的确定就是往结构中添加氧

和氮。

煤中含氧官能团有羧基、酚羟基、醌基、甲氧基和醚键等^[21]。煤液化沥青 O 1s XPS 分峰拟合谱图见图4, 各种氧的含量见表4。由表4可知, 煤液化沥青的氧主要以羧基的形式存在。

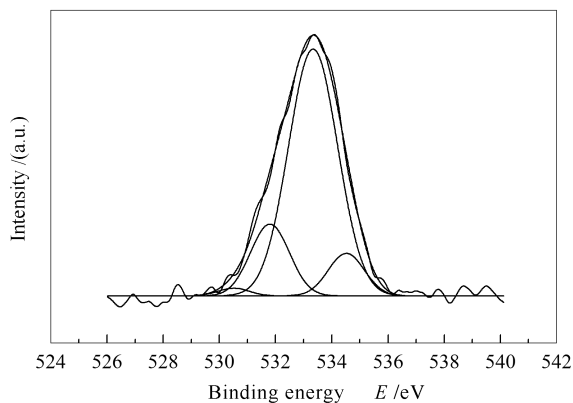


图4 煤液化沥青 XPS O 1s 分峰拟合谱图

Figure 4 XPS O 1s spectrum of coal liquefaction asphaltene

表4 煤液化沥青的 XPS O 1s 分析

Table 4 XPS O 1s data of coal liquefaction asphaltene

E_B/eV	Oxygen form	Content $w_{mol}/\%$
530.5	inorg. oxygen	1.45
531.7	C-O	16.68
532.8	C=O	72.70
534.0	COO-	9.22
535.6	absorbed oxygen	-

2.4.2 N 1s XPS 分峰拟合谱图

煤结构中氮以4种形态存在^[22], 结合能398.8 eV的氮归属于吡啶型氮, 400.2 eV归属于吡咯型氮, 401.4和402.9 eV分别归属于季氮和氮氧化物。煤液化沥青的N 1s谱图及其分峰拟合见图5, 各种氮的含量参见表5。

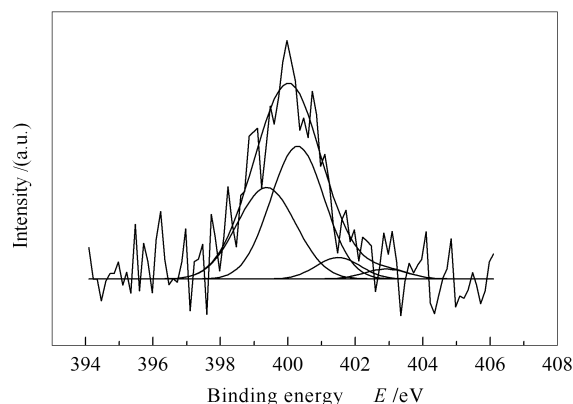


图5 煤液化沥青 XPS N 1s 分峰拟合谱图

Figure 5 XPS N 1s spectrum of coal liquefaction asphaltene

由表5可知, 煤液化沥青结构中吡咯氮含量为51.33%和吡啶氮38.58%, 而个数只有一个, 因此, 煤结构中的氮以吡咯氮的形式存在。

表5 煤液化沥青的 XPS N 1s 分析

Table 5 XPS N 1s data of coal liquefaction asphaltene

E_B/eV	Nitrogen form	Content $w_{mol}/\%$
399.5	pyridinic nitrogen N-6	38.58
400.46	pyrrolic nitrogen-5	51.33
401.7	quaternary nitrogen-Q	6.90
403.0	oxidised nitrogen-X	3.18

3 结构模型的搭建

在ACD/CNMR软件中搭建结构模型, 结构模型构建过程以结构单元为骨架, 饱和碳及其连接等参照其余分析表征。实验核磁谱图与计算核磁谱图见图6。将所构建的结构模型用ACD/CNMR Predictor软件预测其核磁谱图, 将计算的核磁谱图与实验谱图进行比较, 修正结构模型, 最终得到与核磁谱图吻合性较好的煤液化沥青结构模型见图7。

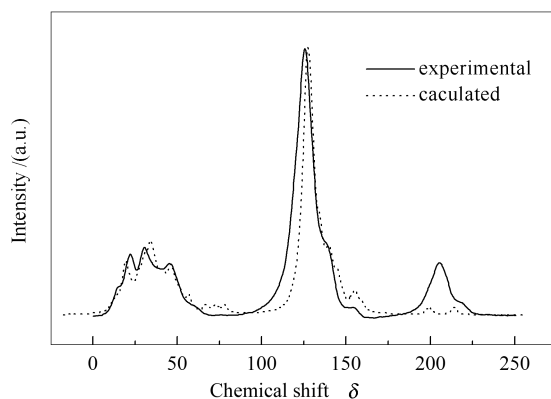


图6 煤液化沥青实验和计算得到的¹³C-NMR谱图

Figure 6 Experimental and calculated ¹³C-NMR spectra of coal liquefaction asphaltene

由确定的芳香结构单元个数得分子式中各元素原子的个数, 并得出其分子量。见表6。

表6 化学结构模型的结构参数

Table 6 Parameters of chemical structural model

Sample	Formula	Molecular weight
Coal liquefaction asphaltene	$C_{133}H_{106}O_4N_1$	1 780

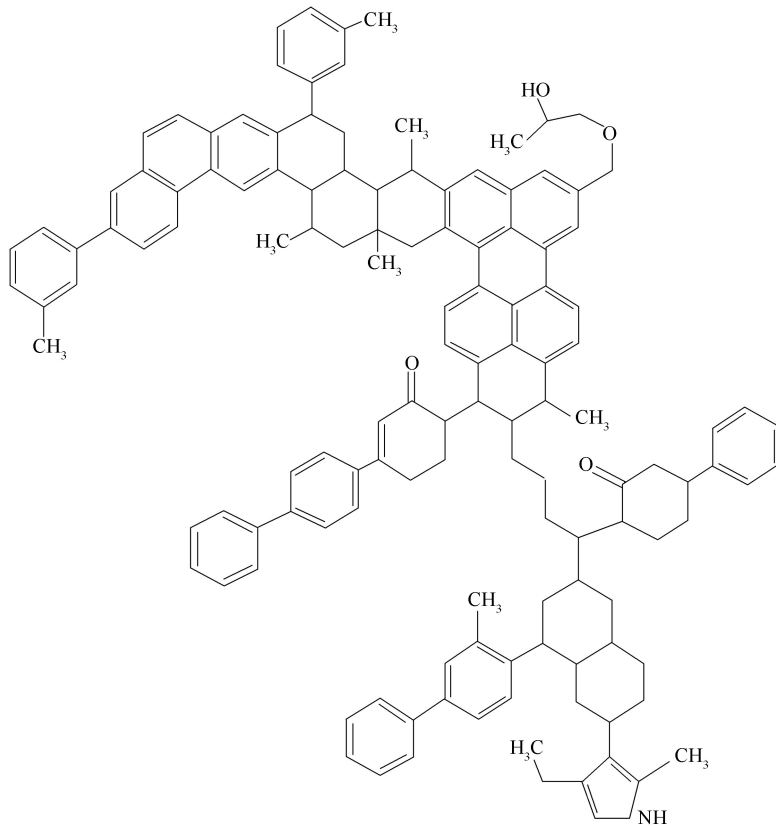


图7 煤液化沥青的化学结构模型

Figure 7 Chemical structure model of coal liquefaction asphaltene

4 结论

由煤精制沥青的分析表征结果可知,桥碳与周碳之比为0.115,氧主要以羰基和酯基的形式存在;氮元素主要以吡咯的形式存在,硫元素由于含量很低,在结构模型构建时不予考虑。

得到煤精制沥青的结构单元信息,结构中芳香

碳原子的存在形式主要以苯结构为主,脂肪碳原子在结构中多以甲基和环状亚甲基形式存在。

根据沥青的结构参数,结合元素分析结果,利用ACD/CNMR Predictor构建了能与 ^{13}C -CP/MAS NMR实验谱图拟合较好的煤化学结构模型,结构的分子式为 $\text{C}_{133}\text{H}_{106}\text{O}_4\text{N}_1$

参考文献

- [1] 李克健,吴秀章,舒歌平.煤直接液化技术在中国的发展[J].洁净煤技术,2014,20(2):39-43.
(LI Ke-jian, WU Xiu-zhang, SHU Ge-ping. Development of direct coal liquefaction technologies in China[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 39-43.)
- [2] 张玉卓.中国神华煤直接液化技术新进展[J].中国科技能源,2006,(2):32-35.
(ZHANG Yu-zhuo. The new progress of the Shenhua direct coal liquefaction technology Chinese[J]. China Energy Science & Technology, 2006, (2): 32-35.)
- [3] 舒歌平,史士东,李克健.煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社,2001:179-185.
(SHU Ge-ping, SHI Shi-dong, LI Ke-jian. Coal liquefaction technology[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2001: 179-185.)
- [4] 李军,杨建丽,刘振宇.煤直接液化残渣的热解特性研究[J].燃料化学学报,2010,38(4):385-390.
(LI Jun, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Pyrolysis behavior of direct coal liquefaction residues[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(4): 385-390.)
- [5] 周俊虎,方磊,程军,刘建忠,肖海平,岑可法.煤直接液化残渣的热解性能研究[J].煤炭学报,2005,30(3):349-352.
(ZHOU Jun-hu, FANG Lei, CHENG Jun, LIU Jian-zhong, XIAO Hai-ping, CEN Ke-fa. Study on pyrolysis performance of coal direct liquefaction residue[J]. Journal of Coal Science & Engineering, 2005, 30(3): 349-352.)
- [6] 楚希杰,李文,白宗庆,李保庆.神华煤直接液化残渣热解特性研究[J].燃料化学学报,2009,37(4):393-397.
(CHU Xi-jie, LI Wen, BAI Zong-qing, LI Bao-qing. Pyrolysis characteristics of Shenhua direct liquefaction residue[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(4): 393-397.)
- [7] 崔洪,杨建丽,刘振宇.煤液化残焦基本性质及气活化性的考察研究[J].燃料化学学报,1999,27(5): s15-s19.

- (CUI Hong, YANG Jian-li, LIU Zhen-yu. Study on liquefaction of coal char property and gasification reactivity[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, **27**(5): s15-s19.)
- [8] CHU X J, LI W, LI B Q, CHEN H K. Gasification property of direct coal liquefaction residue with steam[J]. Process Saf Environ Prot, 2006, **4**(6): 440-445.
- [9] 楚希杰, 李文, 李保庆, 陈皓侃, 白宗庆. 煤直接液化残渣焦 CO₂ 气化反应性的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(2): 145-150.
(CHU Xi-jie, LI Wen, LI Bao-qing, CHEN Hao-kan, BAI Zong-qing. Gasification characteristics of coal liquefaction residues with carbon dioxide[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(2): 145-150.)
- [10] LI J, YANG J L, LIU Z Y. Hydro-treatment of a direct coal liquefaction residue and its components[J]. Catal Today, 2008, **130**(2/4): 389-394.
- [11] 王国龙, 徐蓉, 张德祥, 鲁锡兰. 煤液化残渣加氢性能[J]. 石油学报(石油加工), 2009, **25**(5): 747-751.
(WANG Guo-long, XU Rong, ZHANG De-xiang, LU Xi-lan. The hydrogenation of coal liquefaction residue[J]. Acta Oetrikeu Sunica (Petroleum Processing Section), 2009, **25**(5): 747-751.)
- [12] 高晋生, 吴幼青. 煤加氢液化研究-沥青烯的加氢裂解[J]. 燃料化学学报, 1989, **17**(1): 16-21.
(GAO Jin-sheng, WU You-qing. Research on coal liquefaction and hydrogen-hydrogenation cracking of asphaltene[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1989, **17**(1): 16-21.)
- [13] WAZIR A H, KAKAKHEL L. Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers[J]. New Carbon Mater, 2009, **24**(1): 83-88.
- [14] 高源, 何莹, 刘书林. 煤系通用级沥青基碳纤维的研究[J]. 炭素技术, 2010, **6**(29): 15-18.
(GAO Yuan, HE Ying, LIU Shu-lin. Preparation of general-performance carbon fibers from coal tar pitch[J]. Carbon Technology, 2010, **6**(29): 15-18.)
- [15] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001: 107-125.
(SHEN Jin-an. Asphalt and asphalt mixture road performance[M]. Beijing: China Communications Press, 2001: 107-125.)
- [16] TREWHELLA M T, POPLETT L J F, GRINT A. A structure of Green River oil shale kerogen: Determination using solid state ¹³C-NMR spectroscopy[J]. Fuel, 1986, **65**(4): 541-546.
- [17] 彭立才, 韩德馨, 邵文斌, 刘青文. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩干酪根 ¹³C 核磁共振研究[J]. 石油学报, 2002, **23**(2): 34-37.
(PENG Li-cai, HAN De-xin, SHAO Wen-bin, LIU Wen-qing. ¹³C-NMR analysis on the Jurassic source rock kerogen in northern margin of the Qaidam Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, **23**(2): 34-37.)
- [18] 宋瑞, 潘铁英, 史新梅, 周丽芳, 徐熠, 张德祥, 高晋生. 煤及其液化产物的 ¹³C CP/MAS/TOSS NMR 和 ESR 研究[J]. 波谱学杂志, 2010, **27**(2): 206-213.
(SONG Rui, PAN Tie-ying, SHI Xin-mei, ZHOU Li-fang, XU Yi, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng. Coal and its liquefaction products studied by NMR and ESR spectroscopy[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2010, **27**(2): 206-213.)
- [19] 罗隽飞, 李文华, 陈亚飞. 中低变质程度煤显微组分结构的 ¹³C-NMR 研究[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(5): 540-543.
(LUO Xu-fei, LI Wen-hua, CHEN Ya-fei. ¹³C-NMR analysis on different macerals of several low-to-medium rank coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(5): 540-543.)
- [20] 王丽, 张蓬洲, 郑敏. 用固体核磁共振和电子能谱研究我国高硫煤的结构[J]. 燃料化学学报, 1996, **24**(6): 539-543.
(WANG Li, ZHANG Peng-zhou, ZHEN Min. Study on structural characterization of three chinese coals of high organic sulphur content using XPS and solid-state NMR spectroscopy[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, **24**(6): 539-543.)
- [21] 常海洲, 王传格, 曾凡桂. 不同还原程度煤显微组分表面结构 XPS 对比分析[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(4): 389-394.
(CHANG Hai-zhou, WANG Chuan-ge, ZENG Fan-gui. XPS comparative analysis of coal macerals with different reducibility[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(4): 389-394.)
- [22] KELEMEN S R, AFEWOEKI M, GORBATY M L, KWIASTEK P J, SOLUM M S, HU J Z, PUGMIRE R J. XPS and ¹⁵N NMR study of nitrogen forms in carbonaceous solids[J]. Energy Fuels, 2002, **16**(6): 1507-1515.