

牛泽世,王玉高,申峻,等. 煤沥青溶解性及可溶物中的多环芳烃分布[J]. 煤炭学报, 2017, 42(5): 1311-1318. doi: 10. 13225/j. cnki. jccs. 2016. 0990

Niu Zeshi, Wang Yugao, Shen Jun, et al. Solubility of a coal tar pitch and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soluble portion [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(5): 1311-1318. doi: 10. 13225/j. cnki. jccs. 2016. 0990

煤沥青溶解性及可溶物中的多环芳烃分布

牛泽世¹, 王玉高¹, 申峻¹, 刘刚¹, 牛艳霞¹, 盛清涛¹, 李瑞丰¹, 杜建奎², 杨志峰³, 徐青柏⁴

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 山西路路佳科技有限公司, 山西 太原 030002; 3. 交通运输部公路科学研究院, 北京 100088; 4. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 选用石油醚、甲醇和二硫化碳等9种常见有机溶剂对山西某厂所产煤沥青(简称CTP)进行超声萃取, 对比萃取率和溶剂溶解度参数, 发现溶解度参数在 $9 \sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶剂对CTP煤沥青有较好的溶解性。采用气相色谱仪(GC)定量分析各萃取物中多环芳烃的含量, 然后对各萃取物进行红外光谱(FTIR)测试, 并且对FTIR光谱图进行分峰拟合, 以此来研究煤沥青中芳环结构在不同溶剂中的分布特征。结果表明: 在9种溶剂的萃取物中均检测到了美国环保署优先监控的除蒽烯外的有毒多环芳烃; 各萃取物中荧蒽的含量均为最高, 且石油醚和正己烷对荧蒽的萃取选择性较好, 通过后续分离手段有望获得荧蒽纯品; 各萃取物中检测到的多环芳烃主要以高致癌的苯并芘和二苯蒽等环数为4或5的芳烃为主, 且环己烷可高选择性地萃取这些芳烃, 因此在对CTP进行脱毒时, 可选择环己烷作为介质, 以实现煤沥青高效脱毒的目的。根据红外拟合参数结果, 对比了各萃取物的芳香度和芳环的缩合程度, 发现二硫化碳和甲苯等萃取物的芳香度和芳环缩合度较大, 可作为生产炭材料的前驱体。

关键词: 煤沥青; 多环芳烃; GC分析; FTIR分析; 分峰拟合

中图分类号: TQ522. 65 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2017)05-1311-08

Solubility of a coal tar pitch and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soluble portion

NIU Ze-shi¹, WANG Yu-gao¹, SHEN Jun¹, LIU Gang¹, NIU Yan-xia¹, SHENG Qing-tao¹,
LI Rui-feng¹, DU Jian-kui², YANG Zhi-feng³, XU Qing-bai⁴

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Luluji Science & Technology Co., Ltd., Taiyuan 030002, China; 3. Research Institute of Highway Ministry of Transport, Beijing 100088, China; 4. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, China Petroleum & Chemical Corporation, Fushun 113001, China)

Abstract: In this study, the coal tar pitch (CTP) from a coking factory of Shanxi was extracted with nine organic solvents including petroleum ether, methanol and carbon disulfide under ultrasonic wave condition. Comparing the extract yield and solubility parameter of solvents, it could be found that the solvent with solubility parameter of $9 \sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ have a good solubility for CTP. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the extracts were quantitatively analyzed using gas chromatography (GC). Furthermore, the extracts were examined by FTIR spectrometry, and the spectra were fitted, in order to investigate the dissolution characteristics of coal tar pitch in organic solvents. The results indicated that toxic PAHs except acenaphthylene preferentially monitored by Environmental Protection Agency (EPA)

收稿日期: 2016-07-18 修回日期: 2016-10-17 责任编辑: 许书阁

基金项目: NSFC-山西煤基低碳联合基金重点资助项目(U1610223); 山西省科技攻关资助项目(20150313014-4); 中国石油化工股份有限公司资助项目(115084)

作者简介: 牛泽世(1989—), 男, 山西朔州人, 硕士研究生。E-mail: 350335701@qq.com. 通讯作者: 王玉高(1988—), 男, 山西晋城人, 讲师。E-mail: wangyugao@tyut.edu.cn

were detected in each extract. Moreover, the content of fluoranthene was the highest, and petroleum ether and hexane had a good extraction selectivity for fluoranthene, suggesting that pure fluoranthene may be obtained by next separation. PAHs in each extract mainly consisted of highly carcinogenic PAHs with 4–5 rings, such as benzopyrene and dibenzanthracene, and cyclohexane could extract these PAHs with high selectivity, indicating that cyclohexane could be used as the solvent for achieving the effective detoxification of CTP. According to the fitted peaks of the FTIR spectra, the aromaticity of each extract, and the condensed degrees of aromatic rings were compared, respectively, and it could be concluded that the carbon disulfide and toluene extracts have a high aromaticity and these aromatic rings have a high condensed degree, suggesting these extracts may be a good precursor for producing carbon materials.

Key words: coal tar pitch; polycyclic aromatic hydrocarbons; GC analysis; FTIR analysis; peak fitting

煤沥青是指高温煤焦油蒸馏提取馏分后的残留物,占煤焦油总量的 50% 以上,是一种重要的重质碳资源,其利用水平的高低对整个焦油行业发展具有重要影响。煤沥青主要成分是多环芳烃(PAHs),含碳量高达 90%,可作为生产电极和涂料等的基本原料^[1],特别是其经过处理后产生的中间相是生产多种高价值碳材料的前驱体^[2-3];煤沥青也可用于筑路,不仅具有润湿、黏附和抗油侵蚀等优点,而且可使路面摩擦因数增大,是路用沥青的备选材料^[4-6]。但由于煤沥青加工和应用过程中会释放或溶解出一些具有高致癌性的 PAHs,这使得煤沥青的应用受到了极大的限制^[7-8]。因此,深入了解煤沥青中可溶性 PAHs 的分布特征,不仅有利于煤沥青中有害芳烃的高选择性和高经济性的脱除,更有利于煤沥青制备高性能炭材料工艺的科学调控及其中高含量和具有高附加值 PAHs 的有效分离,以此来实现煤沥青的高效利用。

煤沥青研究中常用喹啉和甲苯两种溶剂将煤沥青分成甲苯可溶物、喹啉可溶甲苯不溶物和喹啉不溶物 3 种成分(分别称为 γ 树脂、 β 树脂和 α 树脂)^[9-10],但这种溶剂萃取方式主要用于煤沥青制备炭材料的研究。为了更有效地脱除煤沥青中的苯并芘,孙昱等^[11]详细考察了某中温煤沥青在多种溶剂中的溶解性能及不同溶剂对苯并芘的溶解选择性。但他们未深入研究煤沥青的溶解能力与溶剂性质的对应关系,也未关注其他有毒 PAHs 在溶剂中的分布规律。超声萃取法是一种快速、简便的提取方法。华宗琪等^[12]对比了童亭亮煤索氏萃取和超声萃取,发

现超声波在液体中产生的空化作用和强烈震动可促进煤样和溶剂的传质作用,故在极短的时间内能有效地萃取出煤样中的可溶物。PAHs 的测定分析方法较多^[13-15],如 GC 法、HPLC 法和荧光光谱法等。其中,GC 分析 PAHs 具有快速简便的优点。张秋民等^[16]采用 GC 法定量地分析了煤焦油和煤焦油沥青中的不同 PAHs 的分布情况。但 GC 只能分析热稳定的且易挥发的组分,而傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术则可从整体上对混合物进行结构分析。魏贤勇等^[17]采用 FTIR 分析结合分峰拟合技术研究了霍林郭勒褐煤及其超临界乙醇解所得萃取物和萃余物中的醚氧桥键的变化情况。秦志宏等^[18]亦通过 FTIR 分析和分峰拟合研究了焦煤黏结性和其脂肪族结构的关系。

本文选用 9 种性质差异较大的溶剂对煤沥青进行萃取,考察煤沥青在不同溶剂中的溶解性,采用 GC 定性和定量分析各萃取物中美国环保署(EPA)优先监控的有毒 PAHs。同时采用 FTIR 光谱技术和 PeakFit 分峰拟合软件来研究煤沥青萃取物的缩合芳环结构信息,从而深入了解煤沥青中可溶性 PAHs 的分布规律,为煤沥青的绿色和高效利用提供基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

实验原料为山西某有限公司生产的煤沥青。用粉碎机将 CTP 粉碎,过 80 目筛,得筛下组分置于干燥器中备用。CTP 的工业分析、元素分析及软化点见表 1。

表 1 煤沥青的工业分析、元素分析及软化点
Table 1 Proximate, ultimate analysis and softening point of CTP

工业分析/%			元素分析/%					软化点/℃
M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	N	S	O^a	
0.47	0.20	62.24	92.07	4.15	0.85	0.51	2.42	87.00

注:^a表示 by difference。

1.2 主要仪器和试剂

所用仪器有 SB25-12D 超声波清洗机,宁波新艺科技股份有限公司;800B 离心机,上海安亭科学仪器厂;BZF-50 真空干燥箱,上海博讯实业有限公司;RE-52AA 旋转蒸发仪,上海亚荣生物仪器有限公司;所用试剂包括甲醇、乙醇、石油醚、乙酸乙酯、二硫化碳、丙酮、甲苯、正己烷和环己烷等 9 种有机溶剂均为分析纯均经过旋转蒸发仪精制后使用。

1.3 实验方法

分别称取 9 只离心管的质量,各加入 1.00 g 煤沥青样品,再将精制后的 9 种有机溶剂各取 10 mL 加入离心管中,盖紧后放入室温下的超声波清洗机中超声震荡 40 min。然后在转速为 4 800 r/min 的离心机里离心 30 min,把离心管中的上层液相尽可能地转移到磨口试管中进行密封,观察 9 种萃取液的颜色。最后把萃取液转移到鸡心瓶中,在旋转蒸发仪上浓缩,再将其用二氯甲烷定容在 50 mL 的容量瓶中,密封低温保存。然后进行 GC 分析和 FTIR 分析。将剩余在离心管底部的残渣,置于 50 °C 下真空干燥箱内干燥至恒重,并通过差减法得到每种

溶剂的萃取率。

1.4 FTIR 分析

采用日本岛津傅里叶变换红外光谱仪(Shimadzu FTIR8000),测试条件:KBr 压片,在空白 KBr 片上均匀涂抹萃取物溶液,汞灯下烘干,扫描范围:400 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫描次数:36 次/s,扫描前先进进行 KBr 空白样背景扫描,使用 Omnic 软件对所得 FTIR 谱图修正处理。

1.5 GC 测试

采取安捷伦科技(中国)有限公司的 Agilent7802A 气相色谱仪对 9 种溶剂萃取物的定容溶液进行检测。选用 19091J-413HP-5 (30.0 m × 0.25 mmID × 0.25 μm df) 色谱柱,自动进样,检测器为 FID。具体操作条件为:进样量 1 μL ,分流比 10 : 1,载气为高纯氮,流量 4 mL/min。升温程序为:以 5 °C/min 升温速度,柱箱从 100 °C 升至 300 °C,恒温 10 min,进样口温度 300 °C,检测器温度 320 °C。采用外标法对样品进行定量分析。

实验的研究对象为美国环保署(EPA)列入优先考虑的 16 种 PAHs^[19](表 2)。

表 2 EPA 优先监控 16 种多环芳烃基础性质及相对毒性系数^[19]

Table 2 Principle properties and relative potency factor (RPF) of PAHs preferentially monitored by EPA^[19]

多环芳烃	化学式	芳环数	分子量	沸点/°C	RPF	缩写	多环芳烃	化学式	芳环数	分子量	沸点/°C	RPF	缩写
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	2	128.16	217.9	0	NAP	Benzo[<i>a</i>]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	4	228.29	438	0.033	BaA
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	3	152.20	275	—	ACY	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	4	228.29	448	—	CHR
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	3	154.21	279	—	ACP	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	5	252.30	481	0.010	BkF
Fluorene	C ₁₃ H ₈	3	166.22	298	0	FLR	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	5	252.30	481	0.100	BbF
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	3	178.23	340	0	PHE	Benzo[<i>a</i>]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	5	252.30	500	1.000	BaP
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	3	178.23	345	0	ANT	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	6	276.00	—	0.100	IcP
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	4	202.26	367	0.034	FLT	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	5	278.35	—	1.400	DhA
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	4	202.26	393.5	0	PYR	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	C ₂₂ H ₁₂	6	276.60	542	—	BgP

注: * RPF; *n* 苯并[*a*]芘当量相对毒性系数。

利用 GC 外标法建立了 16 种 PAHs 的标准曲线,具体过程如下:

(1) 将新购买的 200 mg/L 的 16 种 PAHs 混合标样进行稀释处理,依次逐级稀释配置 5 种质量浓度的分析标样,分别为 40, 20, 8, 3.2 和 1.6 mg/L;

(2) 在上述相同色谱条件下,将 5 种质量浓度的分析标样重复测定 5 次,对 5 次测定结果中 16 种 PAHs 对应的保留时间取平均值作为定性分析的参数;

(3) 对 5 次测定结果中 16 种 PAHs 对应的峰面积取平均值,建立峰面积值(y)与对应质量浓度(x , mg/L)的线性回归,得到峰面积与 16 种 PAHs 不同质量浓度之间对应的线性方程(表 3)。

2 结果与讨论

2.1 溶解性分析

相同条件下,9 种有机溶剂对 CTP 溶解能力差异较大,石油醚、正己烷和甲醇萃取液的颜色为淡黄色,乙醇和环己烷萃取液的颜色为橙黄色,而丙酮、甲苯、乙酸乙酯和二硫化碳萃取液的颜色逐渐加深变为褐色和黑色(图 1)。

由表 4 可知,溶剂萃取率和萃取液颜色相关,石油醚、正己烷和甲醇对 CTP 溶解性差,萃取率低于 7%,萃取液颜色较浅,环己烷和乙醇的萃取率在 8% 左右,萃取液颜色为橙黄色;丙酮、甲苯、乙酸乙酯和二硫化碳对煤沥青的溶解性较好,萃取率均超过

表 3 EPA 优先监控的 16 种多环芳烃的 GC 标准曲线

Table 3 GC analysis standard curves of 16 kinds of PAHs preferentially monitored by EPA

多环芳烃	线性方程	相关系数	保留时间/min	多环芳烃	线性方程	相关系数	保留时间/min
Naphthalene	$y = 17\ 568x + 80\ 225$	0.999 5	3.518	Chrysene	$y = 19\ 695x + 28\ 487$	0.998 4	27.298
Acenaphthylene	$y = 18\ 343x + 60\ 343$	0.999 4	8.526	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	$y = 18\ 628x + 1\ 450.6$	0.993 4	31.697
Acenaphthene	$y = 18\ 619x + 52\ 313$	0.999 3	9.294	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	$y = 20\ 209x + 40\ 018$	0.998 9	31.785
Fluorene	$y = 18\ 658x + 46\ 604$	0.999 2	11.406	Benzo[<i>a</i>]pyrene	$y = 19\ 397x + 19\ 379$	0.998 5	32.846
Phenanthrene	$y = 19\ 226x + 40\ 847$	0.999 4	15.437	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	$y = 19\ 587x + 12\ 480$	0.998 0	36.835
Anthracene	$y = 18\ 051x + 65\ 239$	0.999 3	15.630	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	$y = 19\ 817x + 27\ 794$	0.998 2	37.071
Fluoranthene	$y = 19\ 431x + 25\ 895$	0.998 6	20.714	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	$y = 19\ 175x + 41\ 256$	0.996 9	37.580
Pyrene	$y = 19\ 144x + 23\ 915$	0.998 9	21.587	Benzofluoranthene (mixed)	$y = 19\ 287x + 57\ 030$	0.998 0	32.128
Benzo[<i>a</i>]anthracene	$y = 19\ 267x + 12\ 604$	0.998 6	27.137				

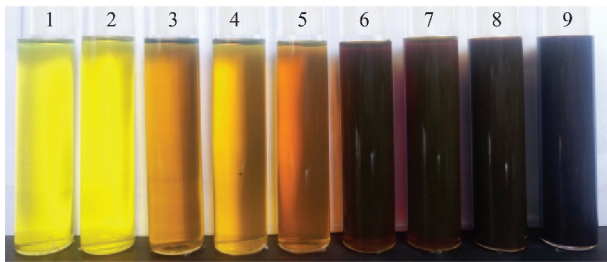


图 1 CTP 在不同溶剂中的萃取液

Fig. 1 Images of the extracts of CTP in different solvents

1—石油醚;2—正己烷;3—甲醇;4—乙醇;5—环己烷;
6—丙酮;7—甲苯;8—乙酸乙酯;9—二硫化碳

表 4 有机溶剂溶解度参数和对 CTP 的萃取率

Table 4 Solubility parameter and extract yield for CTP of organic solvents

溶剂类型	溶剂	萃取率/%	溶解度参数/ ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3}$) ^{1/2}
1	Cyclohexane	8.07	8.2
	Hexane	5.78	7.3
	Petroleum ether	3.86	—
2	Toluene	44.70	8.9
	Ethyl acetate	46.70	9.1
	Carbon disulfide	57.10	10.0
	Acetone	41.03	9.8
3	Ethanol	7.82	12.9
	Methanol	6.80	14.5

40%,二硫化碳的萃取率高达 57.10%,相应萃取液的颜色较深。

通过查找相关文献^[20]得到 8 种溶剂的溶解度参数(表 4),未查到石油醚的溶解度参数,根据石油醚是戊烷和己烷的混合物,推测它的溶解度参数应接近戊烷或己烷的溶解度参数(应该在 7.1 左右)。溶解度参数可用来表征溶剂对溶质的溶解能力。一般情况下,当溶质和溶剂的溶解度参数值越相近,则溶质

溶解到溶剂中的溶解热越小,溶解量越高^[21]。由表 4 可明显发现,CTP 在溶解度参数小于 9(cal/cm^3)^{1/2} 或大于 12(cal/cm^3)^{1/2} 的溶剂中的溶解效果很差,而当溶剂溶解度参数为 9~10(cal/cm^3)^{1/2} 时对煤沥青溶解效果很好。

根据溶解机理,可以近似推出 CTP 的溶解度参数在 9~10(cal/cm^3)^{1/2}。煤沥青中的 PAHs 会形成离域的大 π 键,丙酮和乙酸乙酯分子中有羰基存在即有定域的 π 键存在,而甲苯分子和二硫化碳分子中存在离域的 π 键,因此,这些溶剂可通过 π - π 相互作用将可溶性 PAHs 从煤沥青中萃取出来,从而使得其对煤沥青有较好的溶解效果。根据萃取率和溶解度参数,将 9 种有机溶剂分为 3 类,第 1 类是溶解度参数小于 9(cal/cm^3)^{1/2} 的溶剂包括环己烷、正己烷和石油醚;第 2 类为溶解度参数为 9~10(cal/cm^3)^{1/2} 的溶剂包括甲苯、乙酸乙酯、二硫化碳和丙酮;第 3 类为溶解度参数大于 10(cal/cm^3)^{1/2} 的溶剂包括乙醇和甲醇。然后对这 3 类溶剂萃取物进行 GC 和 FTIR 分析。实验所选的溶剂种类较少,在以后的研究中将尽可能多地选溶解度参数不同的有机溶剂,进一步研究溶剂溶解度参数和溶剂萃取率的关系。

2.2 气相色谱法(GC)分析

在各萃取物的 GC 分析中,未检测到萘烯;苯并[*k*]荧蒽和苯并[*b*]荧蒽互为同分异构体不能有效分离,所以将苯并[*k*]荧蒽和苯并[*b*]荧蒽合并在一起定量分析,这样在萃取物的 GC 分析中最终可得到 14 种 PAHs 的含量。

各萃取物中 PAHs 的总含量,与各自的萃取率成对应关系,即萃取率越高的萃取液中 PAHs 的总含量越高,如第 1 类和第 3 类溶剂的萃取率较低,PAHs 的总含量为 20 mg/g 左右;而第 2 类溶剂的萃取率较高,PAHs 的总含量可达 95 mg/g。由图 2 可知,在 3

类溶剂的萃取物中,14种PAHs中含量最高的是荧蒽。图3为9种萃取物中荧蒽的相对含量,可知石油醚及正己烷对荧蒽的选择性较好,但其对煤沥青的溶解效果差。因此,可以选择一种对荧蒽选择性好的溶剂(如石油醚、正己烷)和一种对煤沥青溶解性好的溶剂(如二硫化碳或乙酸乙酯等)按一定比例混合对煤沥青进行溶解,以获得更高含量的荧蒽,再进一步分离得到高纯度的荧蒽。

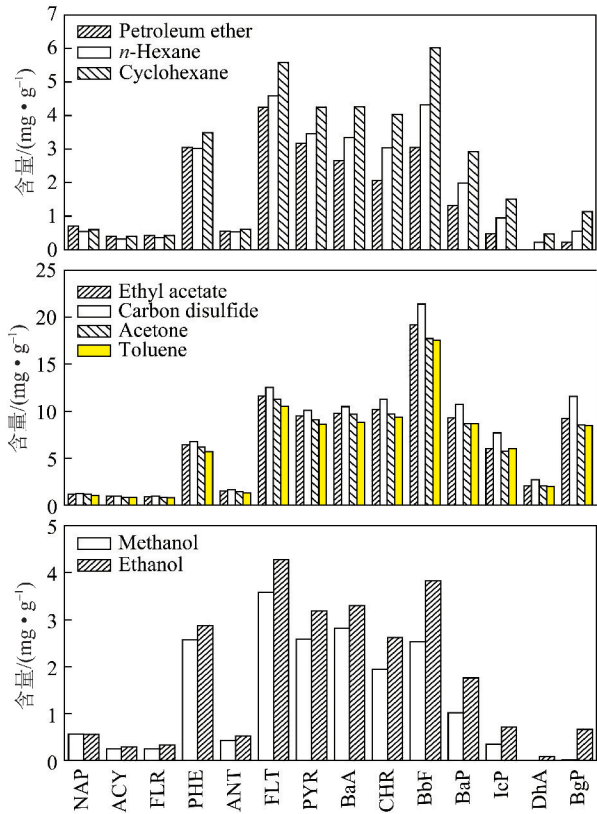


图2 3类溶剂萃取物中14种PAHs的绝对含量(以CTP质量为基准)

Fig. 2 Absolute content of 14 kinds of PAHs in three kinds of solvent extracts based on CTP mass

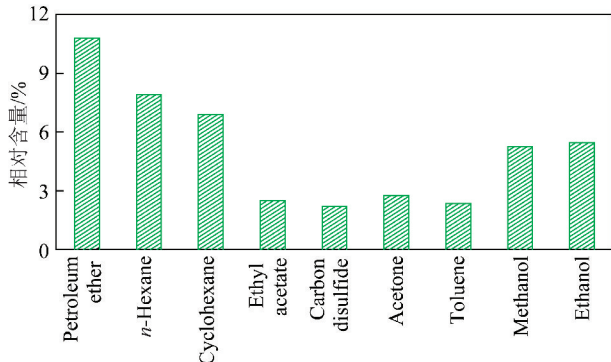


图3 各萃取物中荧蒽的相对含量(以萃取物质量为基准)
Fig. 3 Relative content of fluoranthene in each extract based on the mass of extract

危害是不同的,低分子量的PAHs致癌性相对较低,而分子量大的PAHs如苯并[a]芘则具有强致癌性。由图4可知,环己烷对荧蒽、苯并[a]芘、苯并荧蒽和二苯并[a,h]芘这5种致癌性较高的PAHs的萃取选择性最好。因此,在对CTP进行萃取或改性脱毒时,可以选择对这5种有毒芳烃溶解效果好的溶剂(如环己烷)作为萃取剂或反应介质,以达到煤沥青高效脱毒的目的。

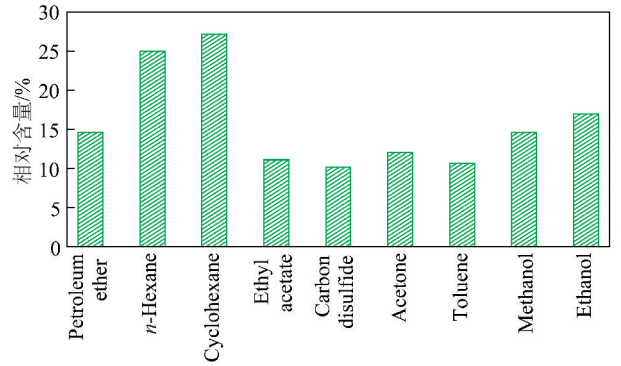


图4 各萃取物中5种高致癌芳烃的总相对含量(以萃取物质量为基准)

Fig. 4 Total relative content of five highly carcinogenic PAHs in each extract based on the mass of extract

图5为各萃取物中PAHs环数的分布情况,可知,3类溶剂萃取物中可测的14种PAHs中含有4和5环芳烃的相对含量最高;在第1类和第3类溶剂萃取物中含2和3环芳烃的相对含量较高;而在第2类溶剂萃取物中含6环芳烃的相对含量明显比含2和3环芳烃的含量要高,说明第2类溶剂萃取物中芳环缩合度较大,这可能是因为第2类溶剂可通过 $\pi-\pi$ 作用溶解煤沥青中环数较大的可溶性PAHs。

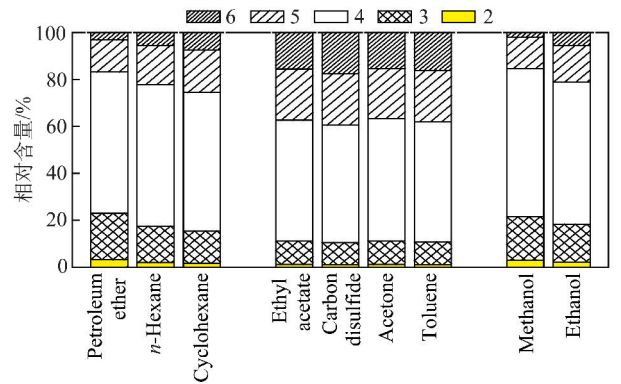


图5 各萃取物中PAHs环数分布情况(以14种PAHs的质量基准)

Fig. 5 Ring number distribution of PAHs in each extract based on the on the total mass of the 14 PAHs

2.3 FTIR 分析

煤沥青可溶物组成复杂,无法通过GC获悉其所有的分子组成;FTIR可直接分析复杂混合物,从而获

得其整体的结构信息。图6为3类溶剂萃取物的FTIR谱图,可知,除第1类溶剂外,第2类溶剂中4个萃取物的FTIR光谱图具有相似性,而第3类溶剂中2个FTIR光谱图彼此间也具有相似性。复杂混合物的FTIR光谱图中各峰彼此间常会相互重叠,干扰了分析结果的准确性,因此本研究中,采用PeakFit软件对各萃取物的FTIR光谱图进行分峰拟合,并进行半定量分析,以获得各萃取物的结构信息。

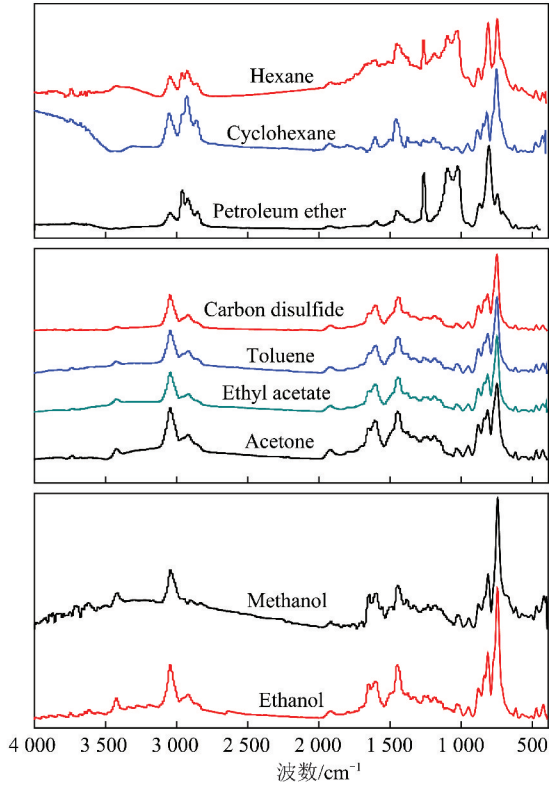


图6 3类溶剂萃取物的FTIR光谱

Fig. 6 FTIR spectra of extracts in three kinds of solvents

2.3.1 FTIR谱图的分峰拟合

FTIR谱图中 $3\ 000 \sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 为脂肪氢吸收峰, $900 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 为芳氢吸收峰,分析这两部分谱峰可获得煤沥青可溶物中芳环结构的部分信息,因此本研究对各萃取物的FTIR谱图中的脂肪族氢结构和芳氢结构进行分峰拟合。如图7所示,以石油醚萃取物为例,按表5中的红外峰为依据对石油醚萃取物的红外谱图进行分峰拟合^[22-23],其他8个萃取物的FTIR谱图按照同样的方法进行处理。

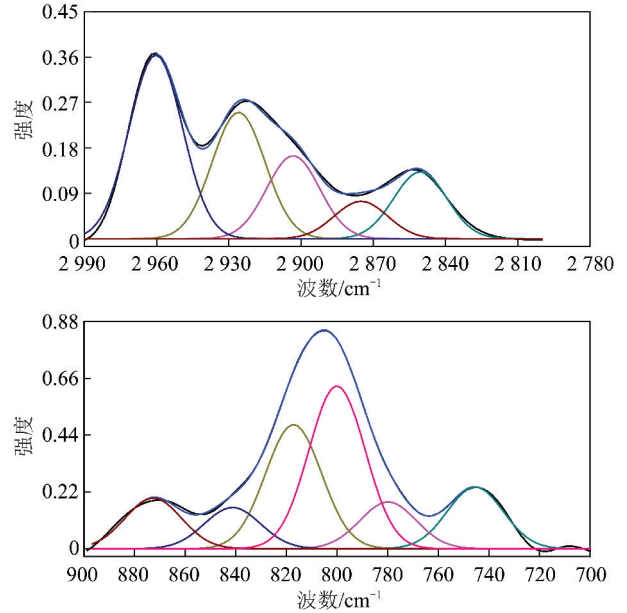


图7 石油醚萃取物红外光谱的曲线拟合

Fig. 7 Curve fitting of FTIR spectrum of petroleum ether extract

2.3.2 结构参数分析

参考相关文献^[24-25],引入红外特征参数,分别为(1) $I_{b1} = A_{1q} / A_{2q} = A_{7-12} / A_{1-5}$ 。 I_{b1} 为芳氢的峰面积

表5 石油醚萃取物的FTIR光谱图的拟合峰

Table 5 Fitting peaks of FTIR spectrum of petroleum ether extract

Peak	波数/ cm^{-1}	Assignment
1	2 960	Asymmetric stretching vibration of CH_3
2	2 925	Asymmetric stretching vibration of CH_2 in alkanes
3	2 903	Stretching vibration of CH in alkane
4	2 875	Stretching vibration of CH in alkane
5	2 850	Symmetric stretching vibration of CH_2 in alkanes
6	1 600	Stretching vibration of $\text{C}=\text{C}$ in aromatic rings
7	872	Out-of-plane deformation vibration of $=\text{C}-\text{H}$ in aromatic structures with isolated aromatic Hydrogens(1H)
8	828	Out-of-plane deformation vibration of $=\text{C}-\text{H}$ in aromatic structures with two adjacent Hydrogens per ring(2H)
9	818	Out-of-plane deformation vibration of $=\text{C}-\text{H}$ in aromatic structures with two adjacent Hydrogens per ring(2H)
10	804	Out-of-plane deformation vibration of $=\text{C}-\text{H}$ in aromatic structures with three adjacent Hydrogens per ring(3H)
11	788	Out-of-plane deformation vibration of $=\text{C}-\text{H}$ in aromatic structures with three adjacent Hydrogens per ring(3H)
12	744	Out-of-plane deformation vibration of $=\text{C}-\text{H}$ in aromatic structures with four adjacent Hydrogens per ring(4H)

A_{fq} 与脂肪氢的峰面积 A_{zfq} 的比值,是芳氢相对脂肪氢的含量,可以很好反映萃取物的芳香度。

(2) $I_{\text{c1}} = A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3) = A_2/A_1$; $I_{\text{c2}} = A_{\text{fq}}/A_{\text{mc=c}} = A_{7-12}/A_6$ 。 I_{c1} 为脂肪结构中 CH_2 和 CH_3 峰面积的比值,这反映了脂肪族侧链和桥键长度。此值越大,表示直链越长,支链越少。 I_{c2} 为芳氢的峰面积与芳环碳骨架的峰面积 ($A_{\text{mc=c}}$) 的比值,反映了芳环结构上氢原子的情况,此值越高,表示芳环缩合度越低。

对比3类溶剂萃取物的 I_{bl} ,会发现第1类小于第2类,第3类最大(表6)。第2类有机溶剂溶解能力强,可以通过 $\pi-\pi$ 作用把煤沥青中的较多芳环溶解出来。第3类有机溶剂溶解能力虽小于第2类,但第3类溶剂萃取物的 I_{bl} 大于第2类的 I_{bl} ,有文献报道煤沥青的甲醇和乙醇可溶物中吡咯及其衍生物含量较高^[24],这些由于氢键作用被甲醇或乙醇萃取出的芳杂环化合物可能使得第3类溶剂萃取物的 I_{bl} 大于第2类的 I_{bl} 。对比3类溶剂萃取物的 I_{c1} ,会发现第1类小于第2类和第3类,这可能表明石油醚、环己烷和正己烷的萃取物中芳烃侧链或芳环间桥键等脂肪族结构的直链链长较短,而支链较多。 I_{c2} 可表征芳环的缩合程度,此值越小,表明芳环缩合度越高,即环数越多。由表6可知,3类溶剂萃取物中,第2类溶剂萃取物的 I_{c2} 最小,表明其缩合度最高,即含有较多芳环数大的芳烃,这与图5的分析结果相一致。

表6 3类溶剂萃取物的 FTIR 的拟合参数

Table 6 Fitting parameters for FTIR spectra of extracts in three kinds of solvents

溶剂类型	溶剂	I_{bl}	I_{c1}	I_{c2}
1	Petroleum ether	1.89	0.69	18.22
	Cyclohexane	1.25	1.81	9.75
	Hexane	1.84	1.16	13.82
2	Acetone	6.53	4.63	7.02
	Toluene	5.93	5.17	8.16
	Ethyl acetate	7.62	4.58	6.56
	Carbon disulfide	6.28	5.13	7.38
3	Methanol	9.80	4.31	9.62
	Ethanol	8.73	4.33	10.78

3 结 论

在 CTP 的各溶剂萃取物中,萃取液颜色由浅黄色到黑色,相对应的萃取率也从 3.86% 升高到最大的 57.10%;对比溶解度参数和萃取率,CTP 在溶解度参数为 $9 \sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶剂中的溶解效果较好。GC 测试的各可溶物的 16 种 PAHs 中,荧蒽的含量最高;石油醚和正己烷可高选择性地萃取出荧蒽,

故可考虑将石油醚和二硫化碳按一定比例混合起来,来分离出高含量的荧蒽;各萃取物中 PAHs 均以致癌性较高的 4 和 5 环芳烃为主,环己烷对这些 PAHs 的萃取选择性较好;在萃取率较低的第 1 类(如石油醚)和第 3 类溶剂(如甲醇)的萃取物中,2 和 3 环芳烃的相对含量较高,而在萃取率高的第 2 类溶剂(如二硫化碳)的萃取物中 6 环芳烃的相对含量较高。通过 FTIR 分析分峰拟合可发现第 2 类溶剂的萃取物中含有较多缩合度较高的芳香族化合物,可考虑作为生产炭材料的原料。

参考文献(References):

- [1] 马宇辉,苏伟,汪群慧.煤沥青资源化技术研究进展及污染防治[J].环境工程,2013,31(6):90-95.
Ma Yuhui, Su Wei, Wang Qunhui. Research progress and pollution control of coal tar pitch technology[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(6): 90-95.
- [2] 王剑,向柠.炭材料用前驱体煤沥青的改性[J].炭素技术,2009,28(4):28-34.
Wang Jian, Xiang Ning. Modification of precursor coal tar pitch for carbon materials[J]. Carbon Techniques, 2009, 28(4): 28-34.
- [3] 孙磊,郑长征,马丽斯,等.煤沥青及其改性后中间相的转化行为研究[J].煤炭转化,2010(1):82-85.
Sun Lei, Zheng Changzheng, Ma Lisi, et al. Study on the transformation behavior of coal tar pitch and its modified intermediate phase[J]. Coal Conversion, 2010(1): 82-85.
- [4] 李欣,徐国财,甘颖,等.浅析煤沥青在道路建设中的应用[J].安徽化工,2012,38(3):5-7.
Li Xin, Xu Guocai, Gan Ying, et al. The application of coal tar pitch in road construction[J]. Anhui Chemical Industry, 2012, 38(3): 5-7.
- [5] 穆建青,蔡丽娜,胡国鹏.路用改性煤沥青的研究进展[J].山西交通科技,2016(1):17-19.
Mu Jianqing, Cai Lina, Hu Guopeng. Research progress of modified coal tar pitch[J]. Shanxi Science & Technology of Communications, 2016(1): 17-19.
- [6] 曹东伟,张海燕,薛永兵,等.煤沥青与石油沥青混合调制道路沥青的研究[J].燃料化学学报,2012,40(6):680-684.
Cao Dongwei, Zhang Haiyan, Xue Yongbing, et al. Study on asphalt mixture of coal tar pitch and asphalt mixture[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(6): 680-684.
- [7] Zhang L F, Liu G, Wang Y G, et al. Modification of coal tar pitch with p-phthalaldehyde to reduce toxic PAH content [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2016, 38(5): 737-743.
- [8] Wang W, Liu G, Shen J, et al. Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons content in coal tar pitch by potassium permanganate oxidation and solvent extraction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1513-1521.
- [9] 陈青香,李铁虎,李凤娟,等.中间相沥青基泡沫炭的研究进展[J].炭素技术,2010,29(1):28-32.

- Chen Qingxiang, Li Tiehu, Li Fengjuan, et al. Research progress of mesophase pitch based carbon foam [J]. Carbon Techniques, 2010, 29(1): 28-32.
- [10] 高丽娟, 杨凯, 韩厚春, 等. 可纺性中温煤沥青的精制工艺[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 808-811.
Gao Lijuan, Yang Kai, Han Houchun, et al. Refining process of medium temperature coal tar pitch [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(2): 808-811.
- [11] 孙昱, 廖志远, 苏龙, 等. 溶剂效应对脱除煤沥青中3,4-苯并芘的影响[J]. 化工进展, 2014(8): 2211-2214.
Sun Yu, Liao Zhiyuan, Su Long, et al. Solvent effect on removal of coal tar in 3,4-benzopyrene [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014(8): 2211-2214.
- [12] 华宗琪, 秦志宏, 陈德仁, 等. 童亭亮煤索氏萃取和超声萃取的GC/MS分析[J]. 广州化工, 2011, 39(10): 1-4.
Hua Zongqi, Qin Zhihong, Chen Deren, et al. GC/MS analysis of the extraction and ultrasonic extraction of juvenile and juvenile coal [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(10): 1-4.
- [13] Moja S J, Mtunzi F, Mnisi J S. Determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with airborne particulate matter by high performance liquid chromatography (HPLC) method [J]. African Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 8(4): 210-218.
- [14] Poster D L, Schantz M M, Sander L C, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples; a critical review of gas chromatographic (GC) methods [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(4): 859-881.
- [15] 李秀英. 茶叶中多环芳烃的快速荧光检测方法研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2011.
Li Xiuying. Study on the method of rapid fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea [D]. Xiamen: Xiamen University, 2011.
- [16] 张秋民, 黄杨柳, 关珺, 等. 煤焦油沥青中致癌多环芳烃含量气相色谱法测定研究[J]. 大连理工大学学报, 2010, 50(4): 481-485.
Zhang Qiumin, Huang Yangliu, Guan Jun, et al. Determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar pitch by gas chromatography [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2010, 50(4): 481-485.
- [17] 王玉高, 魏贤勇, 李鹏, 等. 霍林郭勒褐煤超临界乙醇解机理分析[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(3): 263-266.
Wang Yugao, Wei Xianyong, Li Peng, et al. Analysis of supercritical ethanol solution mechanism of Huolinguo lignite [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(3): 263-266.
- [18] 李祥, 秦志宏, 卜良辉, 等. 炼焦煤的官能团结构分析及其黏结性产生机理[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(4): 385-393.
Li Xiang, Qin Zhihong, Bu Lianghui, et al. Functional group structure analysis of coking coal and its bonding mechanism [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(4): 385-393.
- [19] Huling S G, Pivetz B E. in-Situ chemical oxidation-Us EPA engineering issue [R]. EPA/600/R-06/072, Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, 2006.
- [20] 司徒勇. 溶解度参数的基本原理和应用(节选) [A]. 文物修复与研究 [C]. 2012: 242-251.
- [21] 何选明. 煤化学(2版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [22] Ibarra J V, Munoz E, Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6): 725-735.
- [23] Shu G, Zhang Y. Research on the maceral characteristics of Shenhua coal and efficient and directional direct coal liquefaction technology [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1): 46-55.
- [24] 张科, 姚素平, 胡文瑄, 等. 煤红外光谱的精细解析及其煤化作用机制[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(6): 8-13.
Zhang Ke, Yao Suping, Hu Wenxuan, et al. IR spectra of coal fine analytical and coalification mechanism [J]. Coal Geology & Exploration, 2009, 37(6): 8-13.
- [25] Guillén M D, Domínguez A, Iglesias M J, et al. Semiquantitative gas chromatographic analysis of the volatile fraction in several extracts obtained by treatment of coal tar pitches with different organic solvents [J]. Fuel, 1995, 74(2): 233-240.