

文章编号: 0253 - 9993 (2006) 06 - 0785 - 06

神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的 分子结构研究

谷小会, 史士东, 周 铭

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

摘 要: 对神华煤直接液化残渣的己烷不溶苯可溶物——沥青烯组分——进行了分子结构特性的研究。分析得到其平均分子量为 1 387, 平均分子式可写成为 $C_{101}H_{90.7}O_{3.6}N_2$ 。从其分子内部结构来看: 它的主要结构由多环稠合芳香烃和芳环上存在的烷基取代基组成, 其中少量芳香烃已部分饱和, 取代基的链长不一, 平均为 13 个碳原子。此外, 沥青烯还含有少量氧和氮原子处在环上形成杂环, 并存在少量羟基和醚基。

关键词: 神华煤; 直接液化; 残渣; 沥青烯组分; 分子结构

中图分类号: TQ529.1 **文献标识码:** A

Study on the molecular structure of asphaltene fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue

GU Xiao-hui, SHI Shi-dong, ZHOU Ming

(Beijing Coal Chemistry Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The structure characters of asphaltene fraction in the Shenhua coal direct liquefaction residue were studied. Its average molecular weight is 1 387, and average molecular formula is $C_{101}H_{90.7}O_{3.6}N_2$. So far as character of intra-molecule is concerned, asphaltene fraction is made up of polycyclic aromatic hydrocarbon and a series of n-alkane chains that are linked with aromatic structure. Some polycyclic aromatic hydrocarbons have been partially hydrogenated and average n-alkane chain has 13 carbon atoms. In addition, asphaltene has a few oxygen and nitrogen atoms that are in aromatic rings and form heterocyclic structure, some hydroxy groups and ether groups.

Key words: Shenhua coal; direct liquefaction; residue; asphaltene fraction; molecular structure

1 实 验

1.1 实验样品

本试验所选取的液化残渣样品是在煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院的 0.1 t/d 煤直接液化连续实验装置中获取的, 所选用的液化原料煤是神华煤, 试验运转的条件见文献 [1]。液化残渣来源于高温分离器排出物料经减压蒸馏后的塔底物料, 室温下的真密度为 1.43 g/cm^3 , 软化点为 193。样品粉碎至 0.175 mm, 然后在 Soxhlet 萃取器内用正己烷萃取 48 h, 萃取后的固体物质再经四氢呋喃萃取, 得到的四氢呋喃可溶物溶液经旋转蒸发器蒸去挥发性四氢呋喃溶剂, 得到棕黑色固体, 此固体再用苯萃取, 得到的

收稿日期: 2006-03-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”基金资助项目 (2004CB217600)

作者简介: 谷小会 (1979-), 女, 四川阆中人, 硕士。Tel: 010-84262962, E-mail: affection_79@hotmail.com

苯可溶物溶液再用旋转蒸发器蒸去苯,即得到本文的研究对象,称为煤液化残渣的沥青烯组分.从神华煤液化残渣的溶剂萃取分析结果可以得知:沥青烯组分占残渣的 23.78%.

1.2 分析方法

沥青烯样品的分析项目有碳、氢、氮、氧元素分析,分子量测定,红外光谱分析,裂解色谱质谱和核磁共振,所用仪器及具体分析方法见文献 [1].

2 结果与讨论

2.1 沥青烯组分的平均分子式

元素分析得到沥青烯组分中 C, H, O, N, S 各元素含量(质量百分数)(表 1),因为该组分是大量不同分子的混合物,分子量测定只能测得平均分子量,其值为 1 387,由元素分析和平均分子量数据计算得到重质油组分的平均分子式为 $C_{101}H_{90.6}O_{3.6}N_2$,因硫含量很低,在平均分子式中略去.

表 1 元素分析结果

Table 1 The data of element analysis

项 目	w (C) / %	w (H) / %	w (O) / %	w (N) / %	w (S) / %	n (H) / n (C)	n (O) / n (C)
原残渣 (daf)	84.08	6.40	4.97	1.46	3.07	0.91	0.04
沥青烯 (daf)	87.19	6.53	4.17	2.08	0.03	0.90	0.04

2.2 各种官能团的结构特点

图 1 为沥青烯组分的全反射 FTR 谱,图 2 为该组分的 PyGC-MS 谱图,表 2 为图 2 中各离子峰通过质谱鉴定发现的化合物,他们都是样品分子热解产生的结构单元碎片.

在红外光谱的 $3\ 330\text{ cm}^{-1}$ 处的扁平且宽的吸收谱峰是沥青烯中多缩合体羟基或者分子内氢键(共轭六元环)的伸缩振动吸收峰^[2],这说明沥青烯中含有羟基.另外还有少量氧原子的存在形式可能是芳醚或环醚类(如 $1\ 261, 1\ 027\text{ cm}^{-1}$)^[3],PyGC-MS 谱的离子峰鉴定发现有二苯并呋喃(氧芴)存在,也说明了氧原子以杂环形式存在于样品中.

红外谱图的 $\sim 3\ 040\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 两个峰分别是芳环的 C—H 伸缩振动和 C=C 骨架的伸缩振动吸收峰, $\sim 1\ 449\text{ cm}^{-1}$ 以及其肩峰也是芳环或带有氮的芳环骨架的震动峰,由此说明样品分子中存在芳烃结构^[4~6].在 $910\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 之间有多个很强的吸收峰,这些峰是被取代芳环上的 C—H 面外弯曲振动峰,说明芳香环有较多的取代基.

从 PyGC-MS 谱图的离子鉴定发现这些芳香环结构以 1~4 环的缩合结构居多,也有少量更多环的稠环结构存在. PyGC-MS 谱图的离子鉴定还发现一些部分氢化的芳烃结构,如四氢萘、八氢蒽和菲等,这是煤加氢液化后通常存在的结构形式.

从红外谱图的 $\sim 2\ 924\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 2\ 860\text{ cm}^{-1}$ 两个很强的 C—H 面内对称和不对称振动峰以及表 2 的 PyGC-MS 谱的离子鉴定可得出样品含有相当数量的碳链长度不等的烷烃,如果沥青烯中的这些烷烃是游

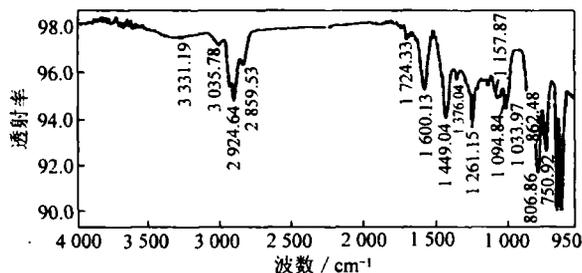


图 1 重质油组分的全反射 FTR 图

Fig. 1 The diffuse reflection FTIR spectra of asphaltene fraction

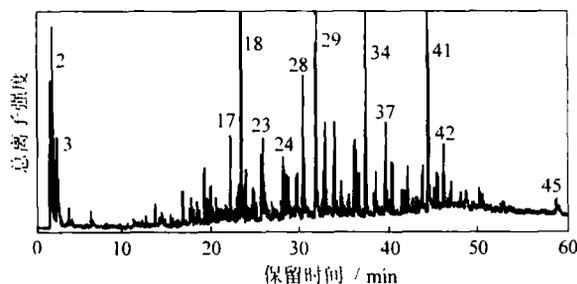


图 2 沥青烯组分的 PyGC-MS 总离子谱图

Fig. 2 The pyrograms of asphaltene fraction

表 2 PyGC - MS谱图中化合物结构单元的鉴定

Table 2 Compounds identified in the pyrogram s of a asphaltene fraction

峰号	化合物	分子式	分子量	峰号	化合物	分子式	分子量
1	甲基丙稀	C ₄ H ₈	56	24	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240
2	二氢呋喃	C ₄ H ₆ O	70	25	二甲苯联苯	C ₁₄ H ₁₄	182
3	苯	C ₆ H ₆	78	26	八氢萘	C ₁₄ H ₁₈	186
4	四氢呋喃二聚体	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	27	四氢萘	C ₁₄ H ₁₄	182
5	四氢萘	C ₁₀ H ₁₂	132	28	萘	C ₁₄ H ₁₀	178
6	壬烷	C ₉ H ₂₀	128	29	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278
7	甲基四氢萘	C ₁₁ H ₁₄	146	30	甲基萘或菲	C ₁₅ H ₁₂	192
8	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	156	31	四氢苊	C ₁₆ H ₁₄	206
9	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184	32	六氢苊	C ₁₆ H ₁₆	208
10	甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	33	二氢苊	C ₁₆ H ₁₂	204
11	联环己烷	C ₁₂ H ₁₂	166	34	苊	C ₁₆ H ₁₀	202
12	环己烷基苯	C ₁₂ H ₁₆	160	35	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282
13	四氢萘酚	C ₁₁ H ₁₆ O	164	36	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268
14	茈	C ₁₂ H ₁₄	158	37	甲基苊	C ₁₇ H ₁₂	216
15	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	38	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394
16	六氢苊	C ₁₃ H ₁₆	172	39	二甲基苊	C ₁₈ H ₁₄	230
17	聚四氢呋喃和苯基癸烷的混合物	C ₁₅ H ₂₂ O	218	40	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380
18	甲基异丁基苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	41	邻苯二甲酸二辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390
19	二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	168	42	甲基苯并菲	C ₁₉ H ₁₄	242
20	丁基四氢萘	C ₁₄ H ₂₀	188	43	二甲基苯并萘	C ₂₀ H ₁₆	256
21	苊	C ₁₃ H ₁₀	166	44	二萘嵌苯(苊)	C ₂₀ H ₁₂	252
22	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	45	二苯并屈	C ₂₂ H ₁₂	276
23	丙稀基萘	C ₁₃ H ₁₂	168				

离的, 那么它们是可以被己烷萃取掉的, 从而可以判断这些烷烃是以与芳烃结构键合的侧链形式存在于沥青烯中的。至于含氮官能团, 因胺类物质很容易加氢生成气态氨, 所以沥青烯中不会存在胺, 红外谱图中也未发现芳胺 C—H 伸缩振动的特征峰 (1 340 ~ 1 250 cm⁻¹)。沥青烯中的氮原子只能以杂环形式 (如吡啶、喹啉) 存在^[7], 而氮杂环的骨架振动峰在 1 660 ~ 1 415 cm⁻¹ 范围, 这与芳烃的骨架振动峰 (1 650 ~ 1 430 cm⁻¹) 范围重叠, 因此红外谱图中很难鉴别出吡啶、喹啉等氮杂环官能团。PyGC - MS 谱的离子峰也未鉴定出氮杂环是因他们可能与某些离子峰重叠在一起。

表 2 中的化合物是对图 2 中的所有峰通过与 NIST 标准谱库中的标准化化合物的质谱谱图相比较的方式而鉴定出来的, 它们匹配度基本都是在 85% 以上, 所以这些化合物的存在可信度是很高的。

从谱峰的分析结果来看, 沥青烯中含有 1 ~ 6 个环的芳香结构单元, 在谱图中也发现含有碳原子数目为 C₁₀ ~ C₂₈ 的完整系列正构烷烃, 由于样品是经过己烷萃取后的不溶物, 而游离的烷烃大部分应该是可以溶于己烷的, 所以沥青烯中的这些正构烷烃的存在形式只能是与芳香环键合的侧链形式。这种结构与煤本身的大分子结构特点也是相吻合的, 即神东煤的大分子主要是由 1 ~ 4 环的芳香结构组成的结构单元和脂肪结构的桥键组成 (有时带有杂原子)。

另外, 在沥青烯的热解色谱质谱图中, 发现的这些碳数高达 28 的正构烷烃, 比神东煤甲醇萃取物 GC - MS 定性分析的最大烷烃十九烷^[8]的碳数还要高出 9 个, 这说明了年轻的神东煤中本身含有相当数量的正构烷烃, 并且相当一部分正构烷烃是与芳香核键合在一起的, 而像甲醇萃取那样的纯物理溶解是不能分离它们的。至于大量存在的 1 ~ 6 个环的芳香核和氢化芳香类化合物结构, 应该是煤加氢的必然结果, 因为这无论是与煤的几种典型的化学结构模型 (Given 模型、Wiser 模型以及 Shinn 模型) 还是与其他学者研

究的神东煤 750 热解色谱的分析结果都是基本一致的。

从谱图的分析结果还可以看出, 含杂原子 N, S等的结构单元相对较少, 一方面是由于沥青烯本身含有的 N, S杂原子数目较少, 另一方面也是由于裂解后对这些结构的分离鉴定有些困难。这是因为煤大分子中的杂原子大部分位于芳香环的外侧, 以取代基或桥键的形式存在, 通过加氢他们已转化成低分子的 H_2O , H_2S , NH_3 等化合物, 保留下来的杂原子都是处于相对稳定的结构中, 例如表中的含氧结构。氮一般都是存在于稳定的芳香结构中, 所以氮的脱出通常是比较困难的, 本文检测到含氧的结构而没有检测到含氮的结构, 原因可能是含氮的结构太少, 现有的条件难以鉴定。

当然, 谱图中的 4 个总离子强度最大的峰——18, 29, 34, 41号是非常值得关注的。其中 18号峰的质谱谱图与甲基异丁基苯酚的标准质谱图的匹配结果也是非常好的, 但是从液化机理和热裂解的角度来考虑, 这种结构的存在可能性不大, 而它是谱图中最强的峰, 所以其存在的可能性和合理性还需要在以后的工作中继续探讨。

从色谱柱的分离原理和样品的性质分析来看, 29号和 41号峰的质谱鉴定结果有些不太合理, 因为这两个峰与标准谱图中的含氧化合物邻苯二甲酸酯 ($C_{16}H_{22}O_4$ 和 $C_{24}H_{38}O_4$) 的标准谱图的匹配度都达到 90 以上, 二者质谱图中的 m/z 为 149 的这个稳定的基峰也是邻苯二甲酸酯的特征吸收峰, 所以这个物质的鉴定结果是正确的, 它们是质谱中普遍存在的杂质, 仪器的附件垫圈或螺帽衬垫的主要组分——邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的吸收峰。34号峰的质谱谱图与 NIST标准谱图的鉴定结果是茈, 它们的质谱谱图是非常吻合的。17号峰也是一个比较强的峰, 它的质谱图中有很多碎片峰, 分析发现这应该是苯基癸烷和四氢喹啉三聚体两种物质的混合峰。

值得注意的是在沥青烯的谱图中发现了四氢喹啉的多聚体, 其来源可能是溶剂萃取过程中四氢喹啉的聚合。这一发现也可以解释以四氢喹啉作萃取溶剂时, 经常会出现样品增重的试验现象。

2.3 平均结构参数

图 3 为该组分的 1H -NMR 谱图。采用文献 [1] 同样的方法, 利用 1H -NMR 谱图计算沥青烯的氢分布和主要结构参数, 结果见表 3。

表 3 中的 3 种类型脂肪氢与残渣重质油组分的数据比较发现, H^* 高于重质油, 而其它两项低于重质油, 说明沥青烯含有相对较多的甲基侧链^[9,10]。

再利用文献 [1] 同样的计算结构参数的公式, 求出样品的

各种结构参数, 即: C/H , H_t , C_t , C_a , C_s , C , C_{ap} , C_i , R_a , R_t , R_n , C_{n1} , C_{n2} , C_{p1} , C_{p2} 分别为 1.112 7, 90.7, 101.0, 74.7, 16.3, 10.2, 44.8, 29.9, 16.0, 19.3, 3.3, 13.2, 9.9, 13.1, 13.4 (其中 C_t 为总碳原子数; C_a 为芳香碳原子数目; C_s 为饱和碳原子数; C 为芳香环系的碳原子数; C_{ap} 为芳环系外周的碳原子数; C_i 为芳香环系内碳原子数; R_a 为芳香环环数; R_t 为总环数; R_n 为环烷环数; C_n 为环烷碳原子数; C_p 为烷基碳原子数。由此看出, 样品的平均芳香环数是 16 个, 饱和环数为 3.3 个, 芳环或饱和环上的烷基取代基的碳链平均长度是 13 个碳原子。

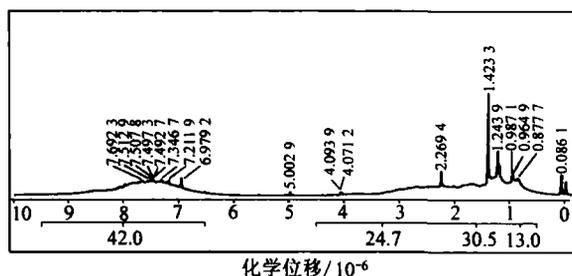


图 3 沥青烯组分的 1H -NMR 谱图

Fig. 3 The 1H -NMR spectrum of asphaltene fraction

表 3 样品的氢分布和主要结构参数

Table 3 Hydrogen distribution and main structure parameters of an asphaltene fraction

氢分布				结构参数		
H_{ar}^*	H^*	H^*	H^*	f_a	$n(H_{ar})$	$/n(C_{ar})$
0.381 1	0.224 1	0.276 8	0.118 0	0.738 9	0.285 1	0.649 1

2.4 平均分子结构式

根据以上官能团的鉴定和由元素分析及分子量测定所得的分子式，再根据 NMR 谱结果计算所得的结构参数，模拟绘制出以下两种煤液化残渣沥青烯组分的平均分子结构模型（图 4）。

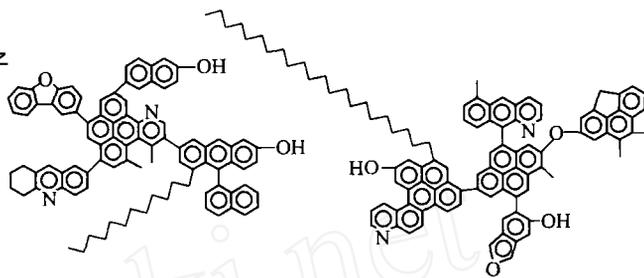


图 4 沥青烯组分的平均分子结构模型

Fig. 4 Proposed partial chemical structure for asphaltene fraction

神华煤直接液化残渣的己烷不溶苯可溶物——沥青烯组分——的平均分子量为 1 387，

它比重质油组分的平均分子量大许多，平均分子式可写成 $C_{101}H_{90.7}O_{3.6}N_2$ ，它的主要结构是多环稠合芳香烃和芳环上存在烷基取代基，其中少量芳香环已部分加氢饱和，芳香环上的取代烷基的链长不一，平均为 13 个碳原子，与重质油组分相比，甲基侧链相对较多。少量氧和氮原子处在环上形成杂环，并存在少量羟基和醚基。热解色谱质谱发现样品中存在四氢呋喃聚合物。

参考文献：

- [1] 谷小会, 周 铭, 史士东. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构研究 [J]. 煤炭学报, 2006, 31 (1): 76 ~ 80.
- [2] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 63 ~ 86.
- [3] 李润卿. 有机结构波谱分析 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [4] 张永发. 神府煤的结构及其在甲醇碱催化剂 (BC) 体系中的解聚反应性 [D]. 太原: 太原理工大学, 1999.
- [5] 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1996. 69 ~ 73.
- [6] Sobkowiak M, Reisser E. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR: 1. Studies of coal extracts [J]. Fuel, 1984, 63: 1 245 ~ 1 252.
- [7] 田中尚羲, 村田聡, 野村正藤, 等. 伊利诺 6 号在 NEDOL 工艺上的液化残渣的化学结构的研究 [J]. 日本能源协会誌, 1993, 172 (10): 935 ~ 942.
- [8] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 133 ~ 137.
- [9] Helena Wachowska, Antoni Andrzejak, Jacek Thiel. Structural studies of coal extracts [J]. Fuel, 1985, 64: 644 ~ 649.
- [10] 李春年. 渣油加工工艺 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002. 42 ~ 67.

重要启事

近几年，《煤炭学报》收到的论文越来越多，为了刊出更多的优秀论文，缩短出版周期，2007 年，《煤炭学报》将由双月刊（136 页）改为月刊（112 页）；《JOURNAL OF COAL SCIENCE & ENGINEERING (CHINA)》（《煤炭学报》英文版）由半年刊改为季刊，欢迎大家踊跃投稿。

本刊编辑部