

文章编号:0253-9993(2007)01-0085-05

FTIR 法对准格尔煤两级分次萃取物的分析

江 春, 孙 昊, 张 迪, 胡卫新, 秦志宏

(中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 采用石油醚和 CS_2 溶剂进行两级分次萃取的方法, 以 FTIR 为分析测试手段, 研究了准格尔煤中可溶分子的溶出行为. 研究表明: 两种溶剂的累积萃取率曲线在特殊时间段均存在两个梯级; 由红外谱图和萃取率曲线可基本判别出特定分子的溶出时间; 石油醚萃取物谱图中表征脂肪族 $2\,951 \sim 2\,858 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰总体呈大小交替变化; 而 CS_2 萃取阶段萃取物的红外谱图可分为 3 个部分, 每一部分谱图在 $3\,410 \text{ cm}^{-1}$ 处反映氢键缔合的 $-\text{OH}$ (或 $-\text{NH}$) 及酚、醇、羧酸和过氧化物等的吸收峰总体变化不大, 而 $1\,300 \sim 1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 处的酚、醇和醚组分以及 $860, 750 \text{ cm}^{-1}$ 处的取代芳烃和 $1\,730 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰变化明显, 总体都呈减小的趋势; CS_2 与石油醚萃取煤作用 36 h 后, 某段特定链长的脂肪烃爆发性大量溶出.

关键词: 煤; 分级分次萃取; 石油醚; CS_2 ; FTIR

中图分类号: TQ530, TQ531.5 **文献标识码:** A

FTIR analysis of fractional extracts from Zhunge'er bituminous coal

JIANG Chun, SUN Hao, ZHANG DI, HU Wei-xin, QIN Zhi-hong

(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: To investigate the universalism and specialty of the solubilization behavior of small organic molecules in coal, Zhunge'er coal was extracted with petroleum ether (PE) and sampled in batches, and then the PE-residue was extracted with CS_2 and sampled in batches. The PE and CS_2 soluble components were analyzed using FTIR. Then, peak area ratios of some typical FTIR absorption peaks were schemed against extraction time. The results show that the curves of accumulative extraction yield presents two ladders in specific time quantum. Seen from the FTIR spectra and extraction yield curves, it can be clearly estimated the time coal and solvents reacted. Specific small molecules will dissolve in special time intervals explosively and massively. It is interesting that the peaks near $2\,951 \sim 2\,858 \text{ cm}^{-1}$ represented aliphatics change alternately in the FTIR spectra of extract extracted with PE. The FTIR spectra of the second stage can be divided into three parts, absorption peaks change obviously and reduce successively except the peaks near $3\,410 \text{ cm}^{-1}$ represented associated hydrogen bond $-\text{OH}$ (or $-\text{NH}$), phenols, alcohols, carboxylic acid and peroxidates, etc. in each part. After CS_2 and the PE-residue reacted for 36 h, some specific long-chain alkanes dissolve explosively.

Key words: coal; fractional extraction; petroleum ether; CS_2 ; FTIR

在未发生化学反应的条件下, 对煤进行溶剂萃取是煤的组成、结构研究中必要而有效的手段, 通过分

析萃取物中分子组成和结构可获得关于煤的认识和概念^[1], 萃取过程可反映出煤分子之间相互作用及煤与溶剂(和添加剂)间相互作用的信息^[2~7]. 煤的溶剂萃取具有时序性^[8,9], 由这种时序性可推测可溶物在煤中的存在方式、析出行为和析出规律, 对童亭煤和柴里煤的研究表明: 煤中的小分子主要以“游离态”、“微孔嵌入态”和“网络嵌入态”3种形式存在, 波形曲线是萃取物溶出时一些重要吸收峰面积随时间变化的典型特征^[9,10].

为进一步探索煤中可溶物质溶出规律的普遍性和特殊性, 本实验用石油醚(PE)和CS₂对准格尔煤(ZG)进行两级分次萃取, 并用FTIR对两级分次萃取物进行分析.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BP110S型电子天平(德国Sartorius公司); HH-S型恒温水浴锅(江苏国胜实验仪器厂); R-205型旋转蒸发器(上海申胜生物技术有限公司); magna-IR560型傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet公司). PE分析纯试剂(60~90℃; 天津市大茂化学试剂厂); CS₂分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司). 其它试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

煤样的工业分析和元素分析数据见表1.

表1 实验煤样的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of ZG coal

%

工业分析			元素分析					
M_{ad}	A_d	V_{daf}	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(S_{t,d})$	$w(O_{daf})$	$n(C)/n(H)$
6.23	24.06	35.88	77.42	4.39	1.31	0.51	16.21	17.64

萃取率按下式进行计算, 即

$$Y = \frac{100 W_1}{(100 - A_{ad} - M_{ad}) W / 100}$$

式中, Y 为萃取率, %; W_1 为萃取物重, g; W 为煤样重, g; A_{ad} 为原煤分析基灰分, g; M_{ad} 为原煤分析基水分, g.

称取约15g已磨至200目以下的煤样置于改良型索氏萃取器中, 用PE在室温下萃取288h, 按时间段进行10次取样, 累积萃取率为0.316%. 换用CS₂继续进行15次108h萃取, 累积萃取率为3.541%. 总萃取率为3.857%. 利用FTIR对萃取物进行分析.

1.3 红外光谱分析条件

在4000~500cm⁻¹区间内进行红外光谱扫描, 累加扫描32次, 分辨率为4cm⁻¹. KBr压片制样.

2 结果与讨论

2.1 萃取率随萃取时间的变化

图1为用PE(a)和CS₂(b)萃取时的累积萃取率与萃取时间的关系. 两曲线表明, 不同溶剂的可溶分子的释放有着相似的溶出规律.

2.2 萃取物的FTIR分析

2.2.1 萃取物FTIR的定性分析

图2(a)为PE萃取物的FTIR谱图. 可以看出3410cm⁻¹处反映氢键缔合的—OH(或—NH)及酚、醇、羧酸和过氧化物等的吸收峰强度除第1次和第3次较小外, 其余吸收峰大小基本一致. 表征脂肪族的

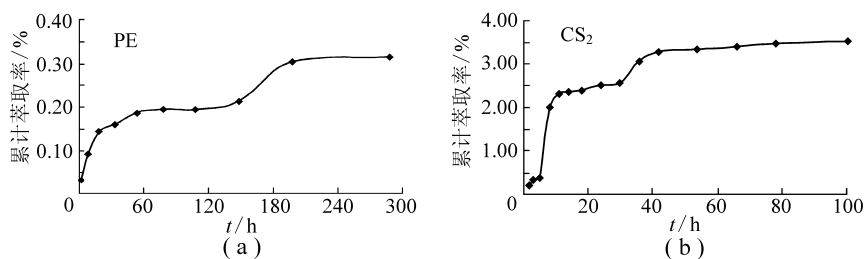
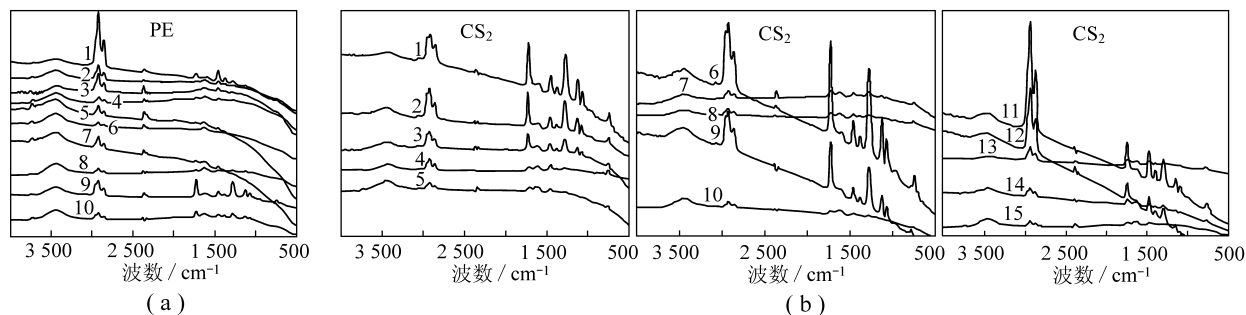


图1 煤样的石油醚与二硫化碳萃取率曲线

Fig. 1 Relationship between accumulative yields and time of ZG coal extracted with PE and CS₂图2 PE 和 CS₂ 分次萃取物的 FTIR 谱图Fig. 2 FTIR spectra of extracts from PE and PE-residue extracted with CS₂

2 951 ~ 2 858 cm⁻¹的吸收峰第1次最大, 总体呈大小交替变化. 第1次、第9次和第10次取样在 1 730, 1 463, 1 380, 1 286, 1 128 cm⁻¹的吸收峰较明显, 而其余取样中几乎不可见. 位于 700 ~ 900 cm⁻¹间的芳烃 C—H 面外弯曲振动与 3 040 cm⁻¹基本无吸收峰, 表明石油醚萃取较少触及结构单元芳核. 第9次萃取物谱图除 3 410 cm⁻¹外, 其余峰明显比相邻的前几次取样的峰大许多, 说明石油醚与煤作用一段时间后, 破坏了煤中的非共价键, 小分子在此次萃取时大量溶出. 这与萃取率曲线显示的结果一致.

图2 (b) 为石油醚萃取物经 CS₂ 萃取 15 次取样萃取物的 FTIR 谱图. 变化规律可以分为3部分: 1 ~ 5 次萃取物为第1部分, 其特点是 2 951 ~ 2 858 cm⁻¹的吸收峰先增强后减弱; 而 3 410 cm⁻¹处吸收峰先增大后减小再增大. 6 ~ 10 次萃取物为第2部分, 特点是 3 410 cm⁻¹处吸收峰第6, 9, 10次较大, 7, 8两次较小. 第6和9次萃取物在 2 951 ~ 2 858 处吸收峰比7, 8和10次的吸收峰明显高出许多. 11 ~ 15 次萃取物为第3部分, 其特点是 2 951 ~ 2 858 cm⁻¹脂肪族的吸收峰依次减弱, 且第11次在整个15次取样中最大, 3 410 cm⁻¹处吸收峰11和12次大小一致, 第13次较小, 14和15次较大. 2 951 ~ 2 858 cm⁻¹处吸收峰依次减小. 3 040 cm⁻¹和 700 ~ 900 cm⁻¹处有吸收峰出现, 表明 CS₂ 对芳香族组分有一定的萃取能力. 在每部分中, 连接芳基的桥键溶出量都依次减少.

综观准格尔煤 CS₂ 萃取物的 FTIR 谱图, 1 730 cm⁻¹处吸收峰、1 300 ~ 1 100 cm⁻¹处的酚、醇和醚组分以及 860, 750 cm⁻¹处的取代芳烃的吸收峰变化明显, 总体都呈减小的趋势. 3 040 cm⁻¹处吸收峰略有出现, 而在石油醚萃取物中几乎不可见, 说明芳香化合物在 CS₂ 萃取时溶出量比石油醚萃取时的多; 在 815 cm⁻¹处的吸收峰与石油醚萃取中的趋势一样, 波峰几乎不可见, 说明用 CS₂ 和石油醚萃取被两个相邻氢原子芳烃取代的芳环结构的萃取率都很低. CS₂ 萃取物的 FTIR 图谱明显比石油醚萃取时的复杂, 吸收峰的变化更加明显.

由以上可知, 石油醚和 CS₂ 都溶解了带有烷基侧链的组分. 谱图中 2 847 cm⁻¹处有弱峰出现, 可推断萃取物中有醛、酮基团存在.

2.2.2 萃取物 FTIR 的定量分析

在煤的 FTIR 研究中, 常以某些典型吸收峰的面积比定量研究煤中的相关基团在煤中的存在规律^[11].

本文分别以 A_R/A_{A1} , A_R/A_{A2} , A_{A3}/A_{A1} , A_{A4}/A_{A1} , A_{A5}/A_{A1} , A_{O-N}/A_{A2} 六种峰面积^[9] 比值随时间的变化关系, 来对煤的各分级萃取物进行定量分析, 从而描述一些典型基团在煤分级分次萃取时的溶解行为及其相应规律。

(1) 石油醚萃取时峰面积比与萃取时间的关系 A_R/A_{A2} 基本能够反应煤萃取物中脂肪族与芳香族组分含量的比值关系. 图 3 (a) 为石油醚萃取物的 A_R/A_{A2} 随时间的变化规律, 第 1 次的萃取物中主要是煤表面游离态脂肪族物质, 故其 A_R/A_{A2} 值最大. 曲线可分为 2 个阶段: 曲线一开始急剧下降, 30 h 后曲线呈波形变化, 波幅振荡变大. 结果与文献 [9] 中 CS_2 萃取柴里亮煤的 A_R/A_{A2} 曲线相似, 而与童亭亮煤的 A_R/A_{A2} 曲线差异较大, 这可能与准格尔煤和柴里亮煤的变质程度接近, 而与童亭亮煤的变质程度相差较远有关. 根据链长和多点联结的观点^[9], 波峰出现的时刻表征脂肪族链的长短, 波幅则反映脂肪族含量的多少. 因此, 在 200 h 左右萃取出来的脂肪族物质链长较刚开始萃取的脂肪族链更长, 分子量更大或者是它们的存在方式更复杂. 从图中还可以看出, 随着时间的推移, 萃取物以脂肪烃— CH_2 —, — CH_3 对称和不对称伸缩振动结构为主, 芳烃 $C=C$ 骨架结构含量相对较少.

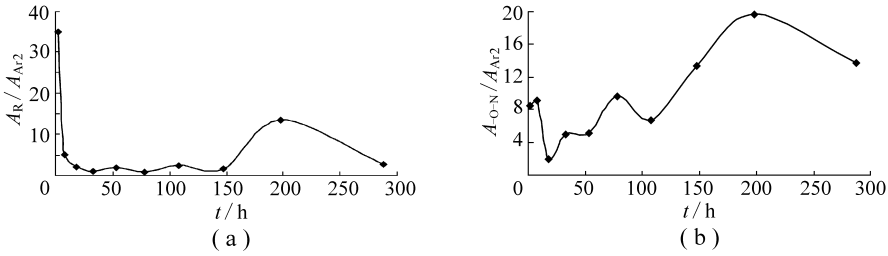


图 3 石油醚萃取物 A_R/A_{A2} 和 A_{O-N}/A_{A2} 与时间的关系

Fig. 3 Relationship between A_R/A_{A2} and A_{O-N}/A_{A2} and time of ZG coal extracted with PE

一般而言, 煤中的—OH (—NH) 都是氢键化的, 因此 A_{O-N}/A_{A2} 比值反映了煤的萃取物中氢键缔合的—OH (—NH) 及酚类含量情况. 图 3 (b) 为石油醚萃取物的 A_{O-N}/A_{A2} 随时间的变化规律. 开始时波峰较密, 波幅逐渐增大, 表明准格尔煤的萃取物中含—OH (—NH) 的组分比较复杂, 且短链的较少, 长链的较多, 大概在 200 h 左右大部分较长链的物质才释放出来.

(2) CS_2 萃取时峰面积比与萃取时间的关系 图 4 (a) 为 CS_2 萃取物的 A_R/A_{A2} 随时间的变化关系曲线. 曲线在刚开始的 38 h 内, 出现了 3 个小波峰. 说明在 CS_2 萃取初始阶段脂肪烃— CH_2 —, — CH_3 对称和不对称伸缩振动结构含量仍然占主导地位, 但相对都是一些短链结构. 大概在 45 h 左右出现一最高波峰, 比文献 [9] 中 CS_2 萃取童亭亮煤在 45 h 处的 A_R/A_{A2} 大了 40 多倍, 说明 CS_2 与煤作用 36 h 后某种特定链长的长链脂肪族组分在 36 ~ 78 h 爆发性大量溶出. 经 GC/MS 检测, 这些长链脂肪烃主要为二十烷到二十八烷. 文献 [12] 的研究表明, 煤中长链脂肪烃总是以链族的形式溶出, 这些链族系列包括低碳正构烷烃 (在 $C_{12} \sim C_{22}$ 之间, 其主峰碳位多变, 但多以 C_{16} 或 C_{17} 为主峰)、中碳正构烷烃 (多以 C_{26} 或 C_{27} 为主

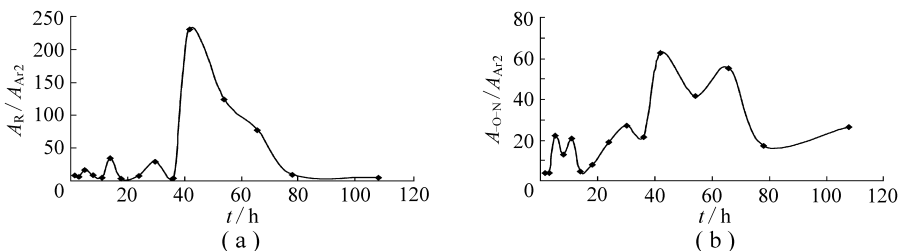


图 4 CS_2 萃取物 A_R/A_{A2} 和 A_{O-N}/A_{A2} 与时间的关系

Fig. 4 Relationship between A_R/A_{A2} and A_{O-N}/A_{A2} and time of PE-residue extracted with CS_2

峰)和高碳正构烷烃(多以 C_{31} 或 C_{32} 为主峰)。这里爆发性溶出的是中碳正构烷烃系列。由于其链长较长,与煤中其它部分形成共价键的联接点较多,因此总体结合力较强,破坏该力相对较难,需要经过很长时间的溶剂作用才能离解这些结合力。所以,当达到该力能够被离解的那一时刻后,这部分链长的脂肪烃组分就会大量脱落而被萃取出来,于是就在这一时间段形成了波峰。又由于准格尔煤的变质程度低于童亭煤,脂肪族物质含量较多,因此其 A_R/A_{A2} 值更大。80 h后萃取物中脂肪族和芳香族含量基本相同。

图4(b)为 CS_2 萃取物的 A_{-O-N}/A_{A2} 随时间的变化规律。曲线呈波型变化,与石油醚萃取的形式相似。此曲线变化趋势较复杂,开始处波峰紧密,波幅逐渐增大,到80 h后波幅减小且频率增大。表明准格尔煤萃取物中含—OH(—NH)的组分比较复杂,且短链的较少,长链的较多。

3 结 论

(1)石油醚萃取准格尔煤和 CS_2 萃取石油醚萃取物的累积萃取率曲线未呈现出单一的对数曲线,而是在特殊时间段均存在两个梯级。

(2)石油醚萃取物谱图中表征脂肪族 $2951\sim 2858\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰总体呈大小交替变化。

(3) CS_2 萃取阶段萃取物的红外谱图可分为3个部分,每一部分谱图在 3410 cm^{-1} 处反映氢键缔合的—OH(或—NH)及酚、醇、羧酸和过氧化物等的吸收峰总体变化不大,而 $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的酚、醇和醚组分以及 $860, 750\text{ cm}^{-1}$ 处的取代芳烃和 1730 cm^{-1} 处的吸收峰变化明显,总体都呈减小的趋势。

(4) CS_2 与石油醚萃取余煤作用36 h后,某段特定链长的脂肪烃爆发性大量溶出。

(5)准格尔煤萃取物中含—OH(—NH)的组分比较复杂,且短链的较少,长链的较多。

参考文献:

- [1] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 94.
- [2] Iino M, Takanohashi T, Ohsuga H, et al. Extraction of coals with CS_2 -N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature [J]. Fuel, 1988, 67: 1 639 ~ 1 646.
- [3] Iino M, Takanohashi T, Obara S, et al. Characterisation of the extracts and residues from CS_2 -N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent extraction [J]. Fuel, 1989, 68: 1 588 ~ 1 593.
- [4] Takanohashi T, Iino M, Nishioka M. Investigation of the associated structure of upper freeport coal by solvent swelling [J]. Energy & Fuels, 1995, 9 (5): 788 ~ 793.
- [5] Sanokawa Y, Takanohashi T, Iino M, et al. Effect of additives on the solubility of pyridine insoluble, mixed solvent soluble fractions of bituminous coals [J]. Fuel, 1990, 69: 1 577.
- [6] Ishizuka T, Takanohashi T, Ito O, et al. Effects of additives and oxygen on extraction yield with CS_2 -NMP mixed solvent for Argonne premium coal samples [J]. Fuel, 1993, 72: 579 ~ 580.
- [7] Giray E S V, Chen C, Takanohashi T, et al. Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines [J]. Fuel, 2000, 79: 1 533 ~ 1 538.
- [8] Friedel R A, Shultz J L, Sharkey A G. Chemical composition of progressive pyridine extracts from coal [J]. Fuel, 1968, 47 (5): 403.
- [9] 秦志宏, 魏贤勇, 江 春, 等. 两种烟煤 CS_2 溶剂分次萃取物的 FTIR 分析 [J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34 (5): 580 ~ 583.
- [10] 秦志宏, 江 春, 孙 昊, 等. 童亭亮煤 CS_2 溶剂分次萃取物的 GC/MS 分析 [J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34 (6): 708 ~ 711.
- [11] 杨 起. 中国煤变质作用 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1996. 165 ~ 168.
- [12] 秦志宏. 煤中有机质溶出行为研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2004.