# 煤精制软沥青庚烷不溶甲苯 可溶族结构的光谱分析<sup>①</sup>

高丽娟<sup>a,b</sup> 赵雪飞<sup>a</sup> 赖仕全<sup>a</sup> 程俊霞<sup>a</sup> 鲁毅强<sup>b</sup> a(辽宁科技大学化工学院 辽宁省鞍山市高新区千山中路185号 114051) b(北京科技大学应用科学学院 北京市学院路化工学院 30号 100083)

摘 要 以高温煤焦油为原料制备软化点为 32℃煤焦油精制软沥青,再以庚烷、甲苯为溶剂超声萃取 得庚烷不溶甲苯可溶物。蒸气压渗透法测定庚烷不溶甲苯可溶物平均分子量为 349; 元素分析与平均分子量结合得平均分子式 C<sub>26 65</sub>H<sub>17.62</sub>N<sub>0.12</sub>S<sub>0.06</sub>O<sub>0.51</sub>, 平均分子中杂原子 总数 0.68; 红外分析结果表明: 其杂原子 氧以 R-O-R, Ar-O-R 结构存在, 氮以 R-NH-R 和-N ==结构存在, 且以-N ==为主; 采用改进的 Brow n-Lander 模型得其平均结构是六环稠环; 紫外分析表明, 线性排列为主、面性排列为辅, 即庚烷不溶甲 苯可溶族的化学结构以渺位缩合为主, 迫位缩合为辅。

关键词 煤焦油精制软沥青; 庚烷不溶甲苯可溶物; 平均分子结构; Brown-Lander 模型 中图分类号: 0657.33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009) 03-0578-05

1 前言

煤焦油沥青是煤焦油蒸馏提取馏分后的残留物,是由 10000 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<sup>[1]</sup>。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,常常是采取平均的表征方法。表征沥青平均组成结构的方法从 1958 年 R. B. Williams 在 AST M Spee. Tech. Publ. 上发表文章<sup>[2]</sup>以来,有 Brown 和 Lander 提出的 <sup>1</sup>HNMR 法<sup>[3]</sup>、Knight 提出的<sup>13</sup>CNMR 法<sup>[4]</sup>、以及最近提出的<sup>1</sup>HNMR 与<sup>13</sup>CNMR 联合法<sup>[5]</sup>,钱树安 课题组提出结合 IR 的<sup>1</sup>HNMR 法并用于煤沥青族组成的平均结构分析<sup>[6]</sup>,等等。研究者们采用不 同的模型<sup>[5-9]</sup>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<sup>[1]</sup>,而将沥青用溶剂萃取法分成不同的 物质群,即为沥青的族组成<sup>[1]</sup>。沥青的族组成取决于萃取剂的性质,通常选用的萃取剂有庚烷(或戊 烷)、甲苯(或苯)和喹啉,将煤焦油沥青分成庚烷可溶组(HS)、庚烷不溶甲苯可溶组(HI-TS)、甲苯 不溶喹啉可溶组(TI-QS)和喹啉不溶组(QI)<sup>[1]</sup>,然后对各族进行理化性质检测。本文以 Brown 和 Lander 的<sup>1</sup>HNMR 模型为主,结合[6]的煤沥青相关参数,研究煤精制软沥青庚烷不溶甲苯可溶物 (HI-TS)的组成结构。

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

② 联系人,手机: 13681493901(鲁); (0) 15909801106(高); E ¬mail: luyq@ sas. ustb. edu. cn; Glj62@ sina. com

作者简介:高丽娟(1962一),女,辽宁省葫芦岛市人,在职博士研究生,副教授,主要从事连续液相制备色谱分离及煤焦油沥青组成 结构分析。

# 2 实验部分

# 2.1 原料、试剂及仪器

原料:高温煤焦油(本溪北台焦化厂)。

试剂: 庚烷、甲苯、喹啉(分析纯,北京化工厂)。

仪器: CLCH-1 全自动氢/碳测定仪(江苏江分电分析仪器有限公司), SDSM 2000 定硫仪(长沙三德实业有限公司), K-700 型蒸气压渗透仪(德国 Knauer 公司), 开氏定氮仪(自组装), RID-10A 视差检测器(日本岛津公司), UV-10A 紫外检测器(日本岛津公司), 反相 ODS 分析柱 (0.46×15cm,美国 Agilent 公司),高效液相色谱仪(自组装), K801-凝胶渗透色谱柱(日本岛津公司), Lambda900 紫外分光光度计(美国 P.E 公司), WQF-200 傅里叶变换红外光谱仪(北京第二光学仪器厂)。

#### 2.2 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℃后得煤焦油软沥青;经溶剂萃取沉降方法获得精制软沥 青;以庚烷为萃取剂,超声萃取得庚烷可溶组(HS)和庚烷不溶组(HI);庚烷不溶组(HI)用甲苯为溶 剂,超声萃取得庚烷不溶甲苯可溶(HI-TS)和甲苯不溶物(TI)。

### 2.3 HI-TS 参数测定法

元素分析:碳、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 开氏定氮仪测定,氧用差量法确定。

平均分子量及其分布:相对平均分子量在 K-700 型蒸气压渗透仪上完成,苯为溶剂;相对平均分子质量分布是采用 GPC 法,GPC-K801 柱,THF 流动相,1.0mL/min,视差(RI)检测器,聚苯乙烯为标品,GPC 软件处理。

紫外分析在 Lambda 900 紫外分光光度计上完成, 溶剂为甲醇。

红外光谱分析在傅里叶变换红外光谱仪上完成,纯KBr压片为载体,样品涂在KBr压片上。

核磁共振波谱用 BRUKER AVANCE 500 核磁共振仪,四甲基硅烷(TMS)作内标。<sup>1</sup>HNMR 谱 溶剂为 CDCb。

HPLC 测定在配有反相 ODS 分析柱、紫外检测器的 HPLC 系统上完成。流动相为 V(甲醇):V(水)=9:1, 流速为 1.0m L/min, 室温。

# 3 结果与讨论

#### 3.1 平均分子式

HI-TS的元素分析及平均分子量测定结果见表 1,相对分子量分布见表 2。

$W_{\rm C}\%$ / N $_{\rm C}$	$W_{\rm H}\%$ / N $_{\rm H}$	$W_{\rm N}\%$ / $N_{\rm N}$	$W_{\rm S}\%/N_{\rm S}$	$W_{0}\%/N_{0}$	( VPO)	
91.65/26.65	5.05/17.62	0. 47/ 0. 12	0.51/0.06	2.32/0.51	349	

表 1 元素分析和平均分子量

注: W% ——质量百分数, N —— 每摩尔原子个数。

从表1可见,杂原子(O+N+S)质量含量为1.46%、每个分子中杂原子总数为0.68,说明杂原子O、N、S含量较低;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质量测定结果计算可得,HI-TS的平均分子式为:C26.65H17.62N0.12S0.06O0.51。

由表 2 中 *D* = 1.04 可知, HI-TS 分子量分布很窄; 对比 GPC 和 VPO 法测得的数均分子量可知, 两种方法误差较小。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.

表 2 相灯平均分子质重分布									
M n	м	14	$D = \frac{M_w}{W_n}$	指定百分比时的分子量分布					
	M w	IVI z		10%	30%	50%	70%	90%	
342	364	411	1.04	277	303	344	380	449	

#### 3.2 IR 分析

从 HI-TS 的 IR 谱图(图 1)可以看出:在 1300—1000cm<sup>-1</sup>处有强、中、弱吸收峰,又由元素分析可知样品中含有氧(0),表明样品中氧以醚类结构(R—O—R,Ar—O—R)存在;在3500—3300cm<sup>-1</sup> 处有一中等强度的吸收峰,在 1340—1360cm<sup>-1</sup>间无强吸收峰,在 1220—1020cm<sup>-1</sup>间有中强、弱吸收峰,又由元素分析可知样品中含有氮(N),表明样品中氮以脂肪族仲胺结构(R—NH—R)存在,也可能有叔胺、亚胺(—N=C)存在;在 3050±50cm<sup>-1</sup>处有强吸收峰,在 1650—1450cm<sup>-1</sup>间有 2 强、2 中4 个吸收峰,表明样品中含有苯环结构单元;在 710—690cm<sup>-1</sup>无明显吸收峰,表明样品中不含或含微量的单取代苯、间二取代苯。在 675cm<sup>-1</sup>、900—900cm<sup>-1</sup>有系列强吸收峰,表明样品中含二、三、四、五等多取代苯和无取代苯。二取代以 1,2 和 1,4 为主;三取代以 1,2,3 和 1,2,4 为主;在 2000—1900cm<sup>-1</sup>有中等强度的吸收,表明样品中含有累积双烯结构;在 720cm<sup>-1</sup>附近没有明显吸收峰,说明样品中不含有  $n \ge 4$ 的烷烃;在 2500—2000cm<sup>-1</sup>有弱吸收峰,可能是三键和累计双键,也可能是空气中的 CO<sub>2</sub> 的干扰;在 2926±5 cm<sup>-1</sup>、2853 ±5cm<sup>-1</sup>处有吸收峰,表明样品中含有—CH<sub>2</sub>—和—CH<sub>3</sub>。

# 3.3 稠环判定

图 2 是波长为 200—800nm 的紫外谱图, 在 222、250、286、333、378nm 处有最大紫外吸收。图 3 是 HPLC 流出曲线, λ= 250nm, 保留时间为 11—12min 组分吸收最强; λ= 275nm, 保留时间为 17min 组分吸收最强; λ= 330nm, 保留时间为 15min 组分吸收最强。说明UV 谱图(图 2)中的最大 吸收波长不是同种组分产生的。



#### 图 1 HI-TS 红外谱图

图 2 HI-TS的UV 谱图

结合模型化合物的紫外特征峰<sup>[10]</sup>,根据 HI-TS 紫外最大吸收波长可推测:HI-TS 中稠环结构 以萘、蒽、菲、苯并蒽等 2、3、4 环稠环 "线性排列"为主,以 4、5 环稠环 "面性排列"为辅,即 HI-TS 的 化学结构应以渺位缩合为主,迫位缩合为辅。

### 3.4 平均分子结构

从表 3 数据可以表明, 归属于  $\alpha$  位的氢原子的含量要远大于归属于  $\beta$  位和  $\gamma$  位的氢原子总和。 这进一步揭示了脂肪侧链主要是  $\alpha$ --甲基、 $\alpha$ --亚甲基、 $\alpha$ -次甲基, 与红外分析的结构是一致的。

## 3.4.1 NMR 中H归属

由 HITS的 HNMR 谱图(图 4) 得氢的归属<sup>[6]</sup>见表 3。 © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.



图 4 HI-TS 的 HNMR 谱图

## 3.4.2 平均结构参数

用改进的 Brown-Lander 模型,结合文献[6] 对精制软沥青庚烷不溶甲苯可溶组(HI-TS) 进行 平均分子结构参数计算,结果见表 4。

表 4 平均结构参数

X	$f_{a}$	σ	$\frac{C_P}{C_A}$	$C_A$	$C_P$	R	$R_A$	$R_N$	l	n	М
2. 4[3]	0. 9581	0.07	0.61	25.53	15.66	6.05	5.94	0.11	1.18	1.07	1

注:各符号的意义同[6]。

由表4可得,芳香度很高,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。

由表 4 结构参数推测煤焦油精制软沥青庚烷不溶甲苯可溶组(HI-TS) 的平均结构如图 5 所示。

# 4 结论

(1) 煤精制软沥青庚烷不溶甲苯可溶物的相对平均分子量是 349(VPO 法测);平均分子式为 C26.65H17.62N0.12S0.06O0.51;杂原子含量总和小于 1。

(2) 红外分析结果表明,精制软沥青庚烷不溶甲苯可溶族中,杂原子氧以R—O—R,Ar—O—R 结构存在;杂原子氮以R—NH-LAT和LENet#结构存在;杂原子氮以R—NH-LAT和LENet#结构存在;外上的HTML和html和存在;外上的HTML和html和存在;外上的HTML和存在;外上的HTML和html和存在;外上的HTML和html和html和存在;外上的HTML和html和存在;外上的HTML和html和存在;外上的HTML和html和html和html和存在;



图 5 软沥青庚烷不溶甲苯可溶物平均结构图

(3) 精制软沥青庚烷不溶甲苯可溶族的平均分子结构为六环稠环;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。

# 参考文献

- [1] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] Williams R B. Symposium on Composition of Petroleum Oils, Determination and Evaluation. ASTM Spec. Tech. Publ., 1958, 224: 167–194.
- [3] Brown J K, Ladner W R, Sheppard N. A Study of the Hydrogen Distribution in Coal-Like Materials by High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy\* I-The Measurement and Interpretation of the Spectral J]. Fuel., 1960, 39(1):79-87.
- [4] Knight S A. Analysis of Aromatic Petroleum Fractions by Means of Absorption Mode Carbon-13N. M. R. Spectroscopy [J]. Chemistry and Industry., 1967, 11: 1920-1923.
- [5] Clutter D R, Petrakis L, Stenger R L et al. Nuclear M agnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Frantions Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in terms Average Molecule Parameters [J]. A naly tical Chemistry., 1972, 44(8): 1395-1405.
- [6] 李春锋,张蓬洲,钱树安.用 H-NMR结合 IR 光谱解析法对我国若干重质油组成结构的研究[J].燃料化学学报,1981,4:353-358.
- [7] Al-Muhareb M E, Karaca F, Morgan T J et al. Size Exclusion Chromatography for the UnambiguousDetection of Aliphatics in Fraction from Petroleu Vacuum Residues, Coal Liquids, and Standard M aterials, in the Presence of Aromatics [J]. Engergy & Fuels, 2006, 20: 1165—1174.
- [8] Xu Z M, Zhao S Q, Woods J R et al. Separation and Characterization of nitrogen-Rich Components in Coker Gas Oils from Athabasca Bitumen[J]. Petroleum Science., 2004, 1(3):72-76.
- [9] Menendez R, Blanco C, Santamaria R et al. On the Chemical Composition of Thermally Treated Coal-T ar Pitches [J]. Energy & Fuels., 2001, 15: 214-223.

[10] 关润伶. 稠油组分的结构分析及降粘剂的研制[D]. 北京交通大学博士学位论文, 2006.

# Spectral Analysis of Structural of Heptane–Insoluble Toluene–Soluble from Coal Tar Refined Soft Pitch

GAO Li-Juan<sup>a, b</sup> ZHAO Xue-Fei<sup>a</sup> LAI Shi-Quan<sup>a</sup> CHENG Jun-Xia<sup>a</sup> LU Yi-Qiang<sup>b</sup>

a(Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051, P.R. China)

b(Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, P. R. China))

**Abstract** A refined coal tar soft pitch was obtained from high temperature coal tar, of which the soft point is  $32^{\circ}$ C; it is a toluene-soluble but heptane insoluble (HI-TS) substance obtained by using heptane and toluene as solvents. The relative average molecular weight of HI-TS was about 349 by VPO, average molecular formula was  $C_{26.65}$  H<sub>17.62</sub> No. 12 So. 06 Oo. 51; the total number of heteroatom in a molecular was 0. 68. IR results showed that its heteroatom oxygen was existed in the R—O—R and Ar—O—R, nitrogen in the R—NH—R and —N —, and the latter was primary. Its average structure was six-rings condensed ring by improved Brown-Lander model. UV results indicated that majority was linear, the minority was plane in condensed ring arrangement; namely, the chemical structure of HI-TS was mainly the cata-condensed structure, the minority was peri-condensation.

Key words Coal Tar Refined Soft Pitch; Heptane-Insoluble-Toluene-Soluble; Average Molecular © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.com/structure; Brown-Lander Model