

煤液化沥青烯的荧光光谱表征及缔合结构研究

王知彩, 崔雪萍, 水恒福, 王祖山, 雷智平, 康士刚

安徽工业大学化学与化工学院, 安徽省煤洁净转化与利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002

摘要 通过分子荧光光谱和紫外可见吸收光谱表征, 研究了煤液化沥青烯结构及缔合行为。结果发现: 煤液化沥青烯属于萘环结构为主的芳香化合物混合体系, 具有强的荧光效应; 溶剂与沥青烯分子能够形成激发态复合物, 导致沥青烯荧光峰红移和荧光猝灭; 沥青烯分子间存在非共价键缔合作用, 高温液化沥青烯芳香度高, 缔合作用强; 沥青烯分子间缔合属于逐步缔合过程, 不存在“临界缔合浓度”, 其表观荧光强度随浓度变化的临界浓度受激发波长影响。

关键词 煤液化; 沥青烯; 荧光光谱; 缔合结构

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1530-05

引言

沥青烯是煤经高温加氢裂解生成的芳香性有机混合物, 是煤直接液化时的重要中间体和最终产物之一, 组成复杂。研究沥青烯结构特点不仅有利于探索提高煤液化效率的有效措施, 而且有助于深入认识复杂的煤分子结构。虽然 ^{13}C 核磁共振^[1-3]、色谱和质谱联用^[4-6]和分子吸收光谱^[7-9]等被应用于对沥青烯结构与组成分析, 但是目前国内外对沥青烯结构的认识尚未统一。

分子荧光光谱是含芳环发色体的有机大分子重要表征手段, 具有灵敏度高、选择性好的特点, 尤其适用于稀溶液中复杂物质间的缔合过程表征^[10, 11]。Yokota等^[12]通过不同石油沥青烯的荧光光谱分析发现, 石油沥青烯分子中平均芳环数为2~3; Schneider等^[13]利用荧光相关谱(fluorescence correlation spectroscopy)研究发现原油沥青烯分子中含有1~2个多环芳烃结构; Albuquerque等^[10]测定了不同溶液中沥青烯荧光光谱, 研究了沥青烯缔合作用及其对荧光猝灭效应的影响; Goncalves等^[11]利用荧光光谱研究了石油沥青烯在甲苯溶液中的缔合行为, 测定了沥青烯的临界缔合浓度。虽然煤液化沥青烯不同于石油沥青烯, 但是都含有芳环等荧光发色体。Ghosh等^[14]通过荧光光谱研究了不同溶剂中煤焦油沥青烯缔合行为, 测定了沥青烯起始缔合浓度。本文研究了神府煤液化沥青烯的分子荧光光谱及其缔合结构特征。

1 试验部分

1.1 试剂及煤液化沥青烯

试验所用试剂均为市售分析纯试剂, 除四氢呋喃使用前经蒸馏处理以外, 其他试剂未经进一步提纯。

沥青烯(AS)由神府次烟煤加氢液化后溶剂抽提分离得到。液化条件: 5% (Wt) FeS, 四氢萘/煤 2, H_2 初压 5.0 MPa, 液化时间 30 min。液化产液化产物经索氏抽提, 截取甲苯可溶正己烷不溶物作为试验沥青烯。不同温度下液化AS的元素分析列于表1。AS首先溶解于一定溶剂, 超声处理 30 min, 配制成一定浓度储备液。然后, 逐级稀释至所需浓度, 超声处理 30 min 后静置过夜, 用于光谱测定。

Table 1 Results of element analysis of asphaltenes (% Wt)

Sample	N	C	S	H	O
390 °C asphaltene	1.61	83.72	0.73	6.23	7.81
420 °C asphaltene	1.40	85.38	0.44	5.91	6.86
435 °C asphaltene	1.94	85.66	0.66	5.25	6.44

1.2 荧光光谱分析

样品的荧光光谱分析测定在 Hitachi F-4600 型荧光光谱分析仪上完成。使用 150 W 氙弧灯为激发光源, PMT 电压: 700 V; 带通(bandpass): $\text{Ex} = 5 \text{ nm}$, $\text{Em} = 5 \text{ nm}$; 波长扫描范围: $\text{Ex} = 200 \sim 900 \text{ nm}$, $\text{Em} = 200 \sim 900 \text{ nm}$; 响应时间: 自动; 扫描速度: $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$; 扫描光谱进行仪器自动校

收稿日期: 2009-08-02, 修订日期: 2009-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20776001, 20876001), 安徽省国际合作项目(07080703001)和安徽工业大学创新团队建设计划项目资助

作者简介: 王知彩, 1968年生, 安徽工业大学化学化工学院教授, e-mail: zhicaiw@ahut.edu.cn; wzc0101@sina.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

正, 样品装入 1 cm 石英荧光样品池。

1.3 紫外光谱分析

紫外可见光谱由 PE Lambda 35 紫外-可见光谱仪测定。扫描范围 200~600 nm; 扫描速度: $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$; 1.0 cm 比色皿。用空气做参比, 对 UV-Vis 进行基线调整。

2 结果讨论

2.1 不同溶剂中沥青烯荧光光谱

考虑到煤液化沥青烯溶解性能差, 选择了四氢呋喃 (THF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和 NMP/CS₂ 混合溶剂考察了 AS 的荧光光谱特征。由图 1 显示, THF 溶剂中 AS 荧光强度大大高于 NMP 和 NMP/CS₂ 混合溶剂。3 种溶剂中荧光光谱结构特征相似, 450 nm 激发产生的发射光谱位于 450~600 nm 范围内, 其峰值分别在 489, 492 和 517 nm。同时, 450 nm 处呈现一定的瑞利散射峰。由此表明, NMP 和 NMP/CS₂ 混合溶剂对 AS 具有明显的荧光猝灭作用, 并且溶剂与 AS 分子间不同程度的相互作用导致荧光峰值呈现一定差异。由于 AS 结构特征主要为芳香环和羟基、醚键等含氧官能团, 分子间作用主要是芳环 π 电子和氢键作用^[15]。与 THF 相比, NMP 不仅是强的氢键受体, 而且具有非常强的偶极作用^[16]。所以, NMP 溶剂中更有利于 AS 与溶剂形成氢键作用, 从而导致荧光量子产率降低和荧光峰红移。由于 NMP 中添加一定量 CS₂ 能够破坏 NMP 分子间偶极作用所形成的齐聚结构, 降低溶剂粘度, 并显著提高其溶解能力^[16]。所以, 混合溶剂粘度降低及 NMP 齐聚结构的解缔合都将有利于 NMP 与 AS 分子间的氢键作用, 从而进一步降低 AS 的荧光量子产率, 促进荧光峰红移。此外, 图 1 显示 THF 溶液中 AS 的瑞利散射峰强度大大高于 NMP 和 NMP/CS₂ 溶剂, 且 THF 和 NMP/CS₂ 溶剂中瑞利散射峰形, 与 AS 荧光峰交盖。据此可以推测 THF 溶剂氢键等非共价键作用相对较弱, 有利于 AS 分子缔合, 形成较大缔合体; NMP 和 NMP/CS₂ 有利于形成溶剂和 AS 间的缔合结构, 使得 AS 分子间解缔合。溶剂的氢键作用能力越强, AS 缔合体越小。由此发现 AS 分子间存在明显的氢键等非共价键缔合作用。

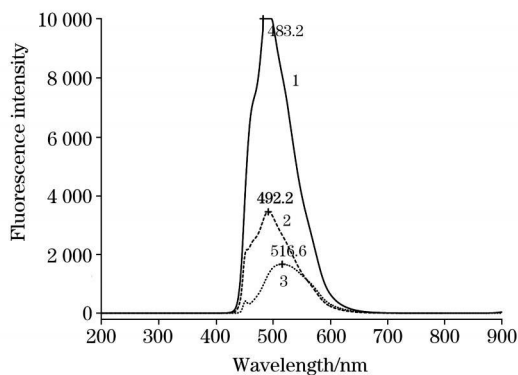


Fig 1 Fluorescence spectra of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ asphaltene in different solvents: Ex= 450 nm
1: THF; 2: NMP; 3: NMP/CS₂

进一步由图 2 三种溶剂中 AS 激发光谱显示, THF 溶剂中 AS 的 λ_{ex} 范围最宽, $\lambda_{\text{ex, max}}$ 位于 275 nm; NMP 溶剂中 λ_{ex} 范围小于 THF, $\lambda_{\text{ex, max}}$ 出现在 365 nm; NMP/CS₂ 溶剂中 λ_{ex} 范围最小, $\lambda_{\text{ex, max}}$ 位于 470 nm。同时, 由激发光谱形状可以发现, THF 中 AS 激发光谱结构较其他溶剂复杂, NMP/CS₂ 中 AS 激发光谱基本上呈现 390 和 470 nm 两个荧光激发峰。由此表明 THF 溶剂中 AS 结构组成较其他溶剂复杂, 以荧光激发能大的结构为主; NMP/CS₂ 中 AS 结构组成相对简单, 并且荧光激发能低。考虑到溶剂溶解过程并不能断裂共价键结构, AS 分子间缔合作用以及 AS 与溶剂间相互作用可能是导致荧光激发光谱差异的主要原因。由于 AS 芳环间 π 电子缔合作用仅仅降低了基态 π 能级, 而激发态沥青烯分子可能与溶剂分子作用形成激态复合物 (exciplex)^[12], 从而影响 π^* 能级能量。一般强的电子受体溶剂容易形成激态复合物, 降低 π^* 能级和 $\pi-\pi^*$ 能级差, 荧光峰红移, 并产生动态猝灭作用^[17]。因此, 极性相对较弱的电子给体溶剂 THF 中, AS 主要以缔合结构形式存在, π 能级低而 π^* 能级高, 激发能高; 极性强的电子受体溶剂 NMP 中, π^* 能级降低, 激发能相应减小; NMP/CS₂ 溶剂溶解能力最强, 能够有效破坏 AS 分子间缔合结构, 从而不仅 π 能级升高而且 π^* 能级降低, 所以 NMP/CS₂ 溶剂中 AS 激发能最低。同时, NMP 和 NMP/CS₂ 同属于电子受体溶剂, 且极性较强, 容易与激发态 AS 分子形成激态复合物, 从而导致 AS 荧光猝灭。

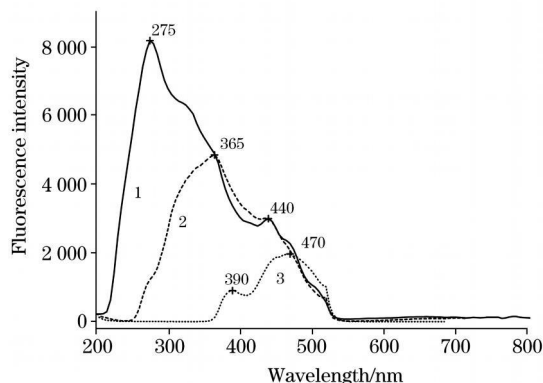


Fig 2 Fluorescence excitation spectra of asphaltene in different solvent: $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in NMP and NMP/CS₂ solutions respectively, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in THF solution

1: THF Em 520 nm; 2: NMP Em 520 nm;
3: NMP+ CS₂ Em 520 nm

此外, 由图 3 AS 荧光发射光谱显示, 除荧光强度随液化温度升高而增大以外, 荧光光谱结构非常相似。由表 1 可知, 液化温度升高, AS 中 H/C 降低。即, 液化温度升高, AS 芳香度增大, 脂肪侧链含量降低。由此推测不同温度液化 AS 中芳香发色体结构组成相似, 高温液化 AS 中脂肪结构含量降低, 芳香体含量增大, 从而导致相同质量浓度时荧光强度随液化温度升高而增大。同时, 荧光峰位置不变表明脂肪侧链含量降低并没有引起 AS 缔合结构变化。即, AS 浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AS 分子基本上都是以缔合状态存在。

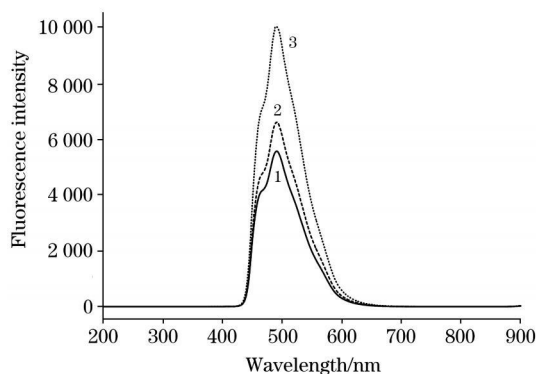


Fig 3 Fluorescence spectra of asphaltenes liquefied at different temperature in THF solution: Ex= 450 nm, 40 mg · L⁻¹

1: 390 °C; 2: 420 °C; 3: 435 °C

2.2 沥青烯溶液浓度对荧光光谱的影响

Goncalves 等^[11]研究发现, 甲苯溶液中石油沥青烯荧光强度随浓度增大存在最大值, 并认为该最大值对应于甲苯溶液中沥青烯的临界缔合浓度。为了选择合适的激发和发射波长, 首先对溶剂 THF 的荧光光谱进行了表征。图 4(a) 显示, λ_{ex} 为 220~270 nm 范围内 THF 在 290 nm 处存在明显荧光峰, 荧光强度随激发波长增大而急剧提高, 但是荧光峰位置基本不受 λ_{ex} 影响。当 λ_{ex} 达到 270 nm 后, THF 荧光迅速消失, 仅存在较强的瑞利散射峰及其倍频峰, 且瑞利散射效应随 E_x 增大逐渐降低。由此可知, λ_{ex} 大于 280 nm 时可避免溶

剂 THF 荧光对 AS 荧光光谱的影响。

由图 4(b)~(d) 显示, 对于 0.5 和 1.0 mg · L⁻¹ AS 溶液, λ_{ex} 在 240~420 nm 时可以观察到明显的 AS 荧光, 且荧光强度随 λ_{ex} 增大而增加; λ_{ex} = 280 nm 处 AS 荧光强度最大, 随 λ_{ex} 进一步增大, 荧光强度逐渐降低。同时, λ_{ex} 在 240~260 nm 范围内, AS 的荧光峰值在 380 nm 附近; 当 λ_{ex} 达到 280 nm 时 AS 荧光峰急剧红移至 410 nm 以上, 且随 λ_{ex} 增大缓慢红移。进一步观察可以发现, λ_{ex} = 320 nm 时 AS 的发射光谱存在明显的双峰结构, 即 λ_{ex} = 280 nm 时荧光峰值位置的急剧变化主要是双峰相对强度的变化所致。由此推测 AS 中主要存在两种结构的发色体。此外, λ_{ex} 小于 280 nm 时, 低浓度 AS 溶液中存在强的 THF 溶剂荧光, 其光谱特征类似于纯 THF 溶剂, 其中 0.5 mg · L⁻¹ 的 AS 溶液中 THF 荧光强度接近于纯 THF, 1.0 mg · L⁻¹ 的 AS 溶液中 THF 荧光强度明显降低。虽然, 10 mg · L⁻¹ 的 AS 溶液在 λ_{ex} = 220~500 nm 范围内具有非常强的荧光效应, 以至于部分荧光强度超出仪器测量范围。但是, 可以发现对应激发波长条件下荧光峰值位置明显低于低浓度溶液。同时, 溶剂 THF 荧光峰消失, 瑞利散射峰强度大大降低, 峰形变宽并与 AS 荧光峰交盖。由此表明, 随 AS 浓度升高, 荧光发色体浓度增大, 荧光强度增大; 低浓度时 AS 主要以单分子状态为主, 浓度对荧光光谱特征影响不明显, 从而与文献^[12]报道相一致; 当 AS 浓度增大到 10 mg · L⁻¹ 时, 溶液中出现明显的 AS 分子缔合结构, 相对于单个 AS 分子其 π 能级降低, 荧光峰蓝移。同时, AS 浓度增大抑制了溶剂 THF 的荧光效应和瑞利散射作用, 低浓度时瑞利散射来自于 THF 溶剂, 而 10 mg · L⁻¹ 的 AS 溶液的瑞利散射则来自于缔合态的 AS 分子^[11]。

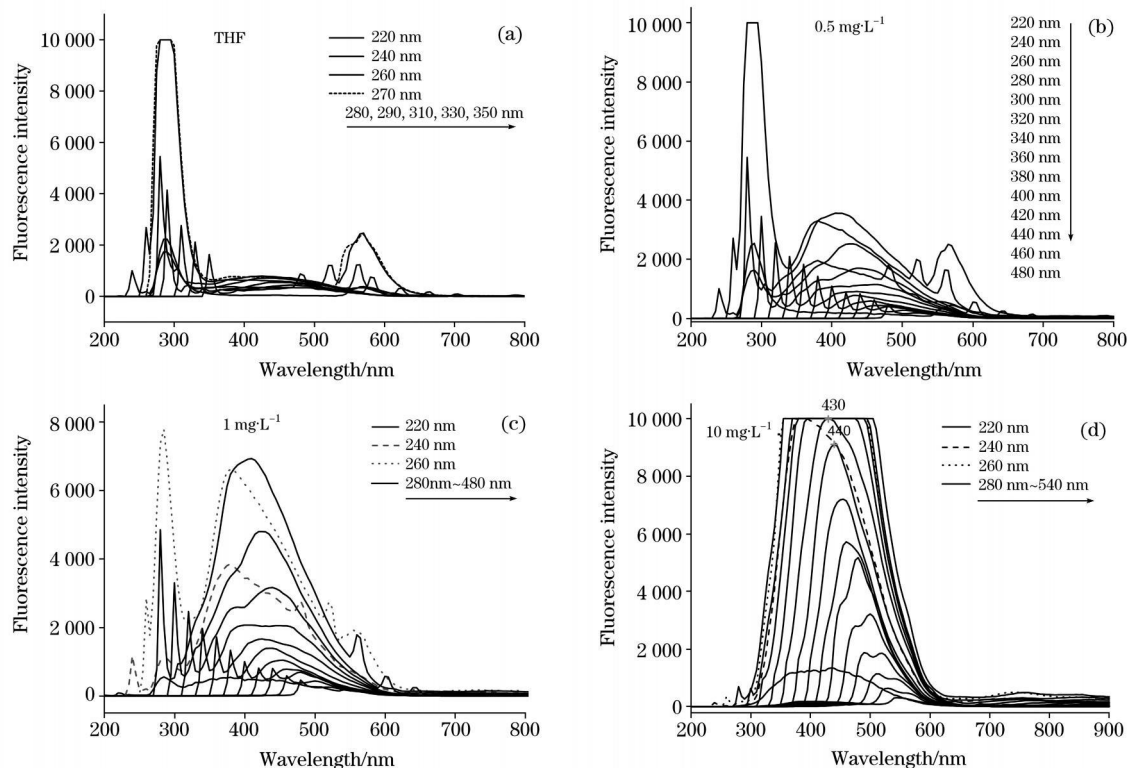


Fig 4 Fluorescence emission spectra of asphaltene with different concentration in THF solvent

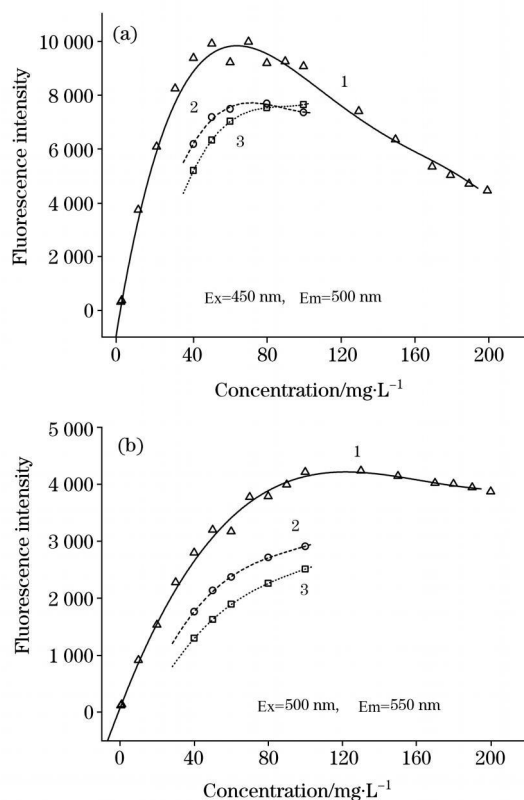


Fig 5 Plot of fluorescence intensity of different asphaltenes in THF solution at a particular wavelength as a function of concentration

(a): $E_x = 450 \text{ nm}$, $E_m = 500 \text{ nm}$; (b): $E_x = 500 \text{ nm}$, $E_m = 550 \text{ nm}$
1: 435 °C; 2: 420 °C; 3: 390 °C

为了考察 THF 溶液中 AS 的缔合过程, 图 5 分别显示了 λ_{ex} 在 450 和 500 nm 处 AS 荧光强度随浓度的变化关系。随 AS 浓度增大荧光强度迅速提高, 当 AS 浓度达到一定值以后荧光强度出现降低趋势。其中, 435 °C 液化 AS 在 λ_{ex} 在 450 和 500 nm 处测定的荧光强度随浓度变化曲线都存在明显的拐点, 分别为 50~70 和 100~120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; λ_{ex} 在 450 nm 处测定的 420 °C AS 荧光强度随浓度变化曲线在 60~80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处也出现了明显拐点; 由于试验条件限制, 虽然其他条件下测定的 AS 溶液荧光强度随浓度变化曲线尚未出现明显拐点, 但是其变化趋势类似。由此表明, 煤液化 AS 与石油和煤焦油沥青烯相似, 存在荧光强度随浓度变化的“临界浓度”^[11, 14]。煤液化温度提高, AS 芳香度增大, 分子间缔合趋势增大, “临界浓度”降低。然而, 上述研究已表明 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AS 溶液中已出现了明显的缔合结构, 所以测定的“临界浓度”虽然与 AS 分子间缔合作用有关, 但不是真正意义上的临界缔合浓度。由于 AS 是一种组成复杂的混合体系, 测得的只是 AS 溶液的表现荧光强度。所以, 不同分子结构和缔合结构的 AS 荧光特性不同, 以致荧光强度变化的“临界浓度”受 λ_{ex} 影响。由此可以进一步说明, 煤液化 AS 分子间缔合属于一种逐步缔合过程^[14], 不存在“临界缔合浓度”。荧光强度随浓度变化曲线的拐点与 AS 分子间缔合作用

有关, 但主要为荧光体浓度提高导致的荧光强度增大和荧光体缔合结构增大引起的猝灭效应增大的综合作用结果^[11]。

2.3 沥青烯溶液的紫外可见吸收光谱分析

尽管很多文献^[11, 14]都报道了不同 AS 的紫外可见吸收光谱, 但是波长范围都是在 300 nm 以上, 测得紫外光谱为末端吸收, 究其原因可能是为了消除溶剂影响。我们实验结果发现, AS 溶液在低波长范围内的吸收很不稳定(图 6 中 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 390 °C 液化 AS 溶液吸收光谱), 并且随 AS 浓度增大吸收稳定性变差。为此, 本文通过 Origin 6.0 软件对紫外吸收光谱 280 nm 以下谱线进行了拟合处理, 结果如图 6 所示。结果表明, THF 溶剂中 AS 在 500 nm 下都存在明显的紫外吸收, 吸收峰呈现末端吸收特征, 其强的吸收边位于 275~350 nm 范围内, 从而与图 2 THF 溶液液中 AS 的激发光谱相一致。由此表明, 煤液化 AS 主要以萘环结构为主。随溶液浓度增大紫外吸收边逐渐红移, 其中 420 和 435 °C 液

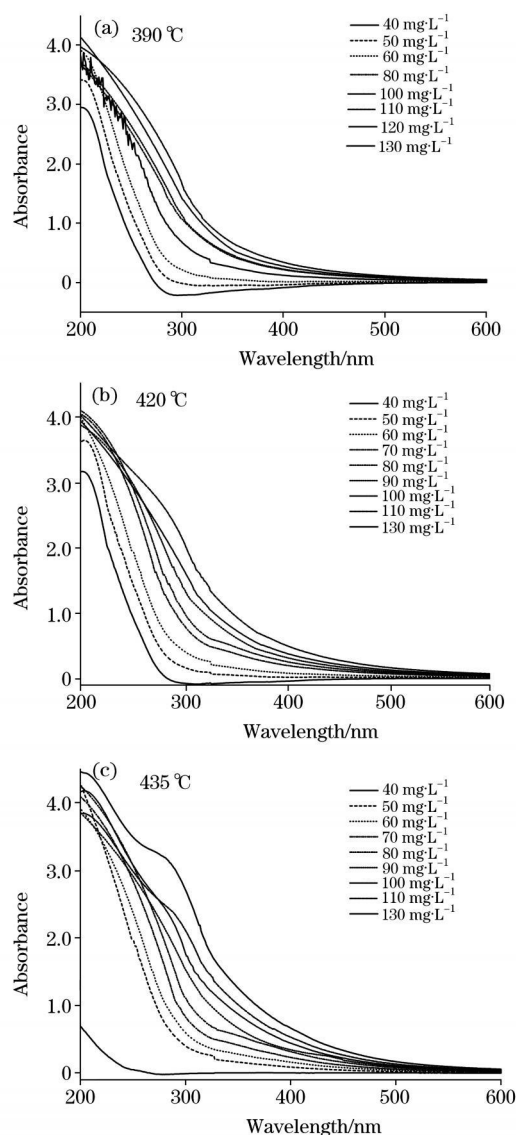


Fig 6 UV-Vis absorption spectra of asphaltenes in THF solution

化 AS 浓度较高时, 在 300 nm 处出现以末端吸收带的肩峰形式存在的新吸收带。由于激态复合物的形成只影响荧光发射光谱, 不影响吸收光谱, 所以随浓度增大缔合程度提高吸收带边红移; 较高温度下液化 AS 芳香度高, 缔合作用强, 从而在高浓度时于 300 nm 处产生新的缔合体吸收带。此外, 按文献方法^[14], 450 nm 处吸光度基本与 AS 浓度成正比, 未发现明显的转折点。由此进一步表明 AS 分子间缔合是一个逐步缔合过程, 不存在临界缔合浓度。

3 结 论

通过沥青烯溶液的荧光光谱表征可以发现: 煤液化沥青烯溶液具有强的荧光效应, 沥青烯分子间缔合引起荧光峰蓝移, 但是沥青烯与溶剂的缔合作用导致荧光峰红移, 并伴随强的荧光猝灭作用, 这种分子间作用越强荧光猝灭程度越大; 煤液化沥青烯分子复杂、多样, 且存在明显的分子间缔合趋势, 缔合作用以 π 电子作用为主, 芳香度高缔合作用强。

参 考 文 献

- [1] XU Xirfeng, ZHANG Pengzhou, YANG Baolian, et al(徐秀峰, 张蓬洲, 杨保联, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 1995, 23(4): 410.
- [2] ZHANG Ping, PAN Tieying, SHI Xir mei, et al(张 婷, 潘铁英, 史新梅, 等). Chinese Journal of Magnetic Resonance(波谱学杂志), 2006, 23(1): 41.
- [3] Kaoru M, Osamu O, Takashi N, et al. Fuel, 1996, 75(3): 295.
- [4] Alan A H, Brian J S, Roger E T, et al. Fuel, 1993, 72(9): 1317.
- [5] John E P, Chris A F J, Philip J, et al. Fuel, 1993, 72(10): 1381.
- [6] Ana R H, Paola H, Bruno M H, et al. Energy Fuels, 2007, 21(5): 2863.
- [7] Li C Z, Wu F, Xu B, et al. Fuel, 1995, 74(1): 37.
- [8] Scott R T, Norman C L. Fuel, 1978, 57(2): 117.
- [9] GU Xiao hui, SHI Shi dong, ZHOU Ming(谷小会, 史士东, 周 铭). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2006, 31(6): 785.
- [10] Albuquerque F C, Nicodem D E, Rajagopal K. Applied Spectroscopy, 2003, 57(7): 805.
- [11] Goncalves S, Castillo J, Fernandez A, et al. Fuel, 2004, 83(13): 1823.
- [12] Yokota T, Scriven F, Montgomery D S, et al. Fuel, 1986, 65(8): 1142.
- [13] Schneider M H, Andrews A B, Kirtley S M, et al. Energy and Fuels, 2007, 21(5): 2875.
- [14] Ghosh A K, Srivastava S K, Bagchi S. Fuel, 2007, 86(16): 2528.
- [15] Wang Z C, Shui H F, Zhang D X, et al. Fuel, 2007, 86(56): 835.
- [16] Dyrkacz G. Energy and Fuels, 2001, 15(4): 918.
- [17] CHEN Guo zhen, HUANG Xian zhi, ZHENG Zhu zi, et al(陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等). Fluorimetry(2nd ed)(荧光分析法·第2版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1990.

Fluorescence Spectroscopy Characterization of Asphaltene Liquefied from Coal and Study of Its Association Structure

WANG Zhi cai, CUI Xue ping, SHUI Heng fu, WANG Zu shan, LEI Zhi ping, KANG Shi gang

Anhui Key Laboratory of Clean Coal Conversion & Utilization, School of Chemistry and Chemical Engineering, and Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China

Abstract Structure and association of asphaltenes from coal direct hydroliquefaction were studied by fluorescence spectrometry and UV-Vis absorption spectrometry in this paper. The results indicate that asphaltene is aromatic mixtures mainly containing naphthalene nucleus and shows strong fluorescent characteristic. The forming of exciplex between asphaltene and solvent results in the red shift of fluorescence peak and fluorescence quenching of asphaltene that increases with the polarity and electron acceptability. The self aggregation of asphaltene is formed by non covalent bond interaction, so that the asphaltene liquefied at higher temperature that shows high aromaticity has stronger association than that liquefied at lower temperature. Aggregation of asphaltene has been found to be a gradual process, in which there is no critical aggregation constant observed, and the inflection point of the plot of apparent fluorescence intensity as a function of asphaltene concentration varies with the excitation wavelength.

Keywords Liquefaction of coal; Asphaltene; Fluorescence spectrometry; Association structure

(Received Aug. 2, 2009; accepted Nov. 8, 2009)