

Study on FTIR of coal two step extraction

Yuanyu Tian¹, YingyunQiao¹, Kechang Xie²

Chemical and environment engineering institute, Shandong university of science and technology, Qingdao, 266510, China
 Shanxi Key Lab. of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China
 tianyy1008@126.com, qiao_yingyun@126.com, 2. xieswork@tyut.edu.cn

Abstract: The two step extraction of the five different metamorphic rank coals (Yima, Houlingele, Shenfu, Pinshuo, and Yangcheng) is put up by the extraction way which the coal is extracted firstly by CHO reflux consecution extraction and the extraction remain coals is extracted secondly by CS_2 -NMP(1:1,v/v)intermission extraction, and FTIR of every coal and extraction is token. The result show the component and structure of first extraction is very great different with that of second extraction. There are large numbers of alkyl and oxygenated compositions and less of aroma compositions in first extraction. But there are large numbers of aroma compositions in second extraction. By contrasting and analyzing the FIRT spectra of first step extraction of different metamorphic rank coals, it is gained that the character apices figure and location of every FIRT spectra is same basically and the apices intension has biggish difference. This result show the first extraction constitutes of different metamorphic rank coals is basically same, but the content of every composition is distinctness. The second step extraction of different metamorphic rank coals have resemble rule. But the FIRT spectra character apices of coal are found without exception in the FIRT spectra of the first and second extraction. These results provide a very important theory foundation for the coal chemical group research.

Keyword: coal, two step extraction, FTIR, soluble

煤的两步溶剂抽提产物 FTIR 研究

田原宇¹,乔英云¹,谢克昌²

山东科技大学化学与环境工程学院,山东青岛,266510
 太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室,山西太原,030024
 tianyy1008@126.com, qiao yingyun@126.com, 2. xieswork@tyut.edu.cn

摘 要: 以义马褐煤、霍林格勒褐煤、神府烟煤、平朔烟煤、阳城煤五种不同变质程度的煤种为原料,先 用环己酮回流连续抽提,抽余物然后再用 CS₂-NMP(1:1,v/v)复合溶剂超声波室温间歇抽提,对各步抽提 产物进行 FTIR 表征并比较。结果表明一级抽出物与二级抽出物在组分结构上有很大区别,一级抽出物中 烷基结构成分和含氧成分占主体,芳香结构成分较少;二级抽出物中芳香结构组分占主体。对不同变质程 度的煤种的一级抽出物红外谱图对比分析,发现各谱图的特征峰形、峰位相同、峰的强弱有较大的差别, 说明各煤种的一级抽出物组成基本相同,只是各成分含量有所不同,各煤样的二级抽出物红外谱图也具有 相似规律;但将各煤样一级抽出物和二级抽出物的红外谱图结合起来,原煤的红外谱图的特征峰均能在抽 出物的谱图中找到,这为煤的化学族组成研究提供了重要的依据。

关键词: 煤; 两步溶剂抽提; FTIR 可溶化

溶剂抽提是煤的组成和结构研究中必要而有效的 手段。煤在大多数有机溶剂中是难溶解的,这一特点 给煤的组成和结构研究带来了困难,从而也使煤的结 构与反应性的研究难以深入,最终影响了煤的优化利 用。 由于抽提率高的抽提物能较真实的反映煤的化学 结构,本文利用在温和条件下对不同煤阶、不同产地 和不同成煤年代的各种煤种都具有较高的溶解性的两 步抽提可溶化溶剂体系^[1],即先用环己酮回流连续抽 提,抽余物然后再用 CS₂-NMP(1:1,v/v)复合溶剂超 声波室温间歇抽提,对不同变质程度的煤种进行分步

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (19935010); 国家重点基 础研究发展规划项目 (G1999022106)。

抽提,并对各步抽提产物进行 FTIR 表征和分析比较, 对不同变质程度的煤的各步抽提产物结构和组成进行 了探讨。

1 实验部分

1.1 煤样和试剂的准备

煤样选取了义马褐煤、霍林格勒褐煤、神府烟煤、 平朔烟煤、阳城煤五种不同变质程度的煤。煤样粉碎 后取 100~200 目部分,80℃真空干燥 5 小时后备用。 煤样的工业及元素分析数据见表 1。

	Tuble 1 1 Follinate and Orthinate analysis of could											
表 1 煤的工业分析和元素分析												
煤样	工业分析,%			元素分析,%								
	Moisture(ad)	Ash(ad)	V(daf)	C(daf)	H(daf)	N(daf)	O(daf)					
平朔	3.1	14.7	34.1	79.6	5.37	1.47	12.88					
神府	2.37	5.56	39.9	79.53	5.03	0.92	13.9					
阳城	2.95	9.49	6.94	94.47	3.19	1.12	0.00					
义马	9.03	18.58	40.2	70.62	6.28	1.28	17.7					
霍林	20.63	23.86	49.52	67	5.19	1.53	25.2					

Table 1 Provimate and Illtimate analysis of coals

1.2 实验方法

环己酮回流连续抽提, 抽余物然后再用 CS₂-NMP (1:1,v/v) 复合溶剂超声波室温间歇抽提, 回流抽提 和超声波室温抽提的流程参见文献[1, 2, 3]。

1.3 红外光谱(FTIR)分析

取 0.5mg 煤样、抽提物或抽余物和 160mg 干燥的 KBr,用玛瑙研钵在红外灯照射下充分混合研磨,制 得煤样、抽提物与 KBr 混合压片。用 BIO-RAD WIN-IR 红外分光光度仪在 400~4000cm⁻¹的波数范围内对其扫

描 32 次,同时对比空白 KBr 片 32 次扫描背景。

2 结果与讨论

2.1. 煤的红外光谱

煤中的主要基团有芳香氢(Ar-H)和烷基氢 (R-H),孤立的和氢键化的-OH与-NH2,羰基(C=O), 酚、醚键、芳环,未发现有独立的C=C和C≡C等不 饱和键,煤的红外光谱特征的各吸收峰归属列于表2。

Table2 Band assignments in FTIR spectra of coal 表 2 煤主要红外光谱吸收峰^[4]

峰位 / cm ⁻¹	峰形	强度	归属
3430~3400	宽	较强一强	-ОН
2960	复合于 2920 峰	较强一强	烷基链上的 CH3 不对称伸缩振动
$2940 \sim 2950$	复合于 2920 峰	较强一强	芳环上的 CH3 伸缩振动
2920	尖高峰	弱	烷基链或烷基环中的 CH 伸缩振动
2900	肩峰	弱	烷基链或烷基环中的 CH 伸缩振动
2870	肩峰	弱	CH3伸缩振动
2850	窄一宽	强度不等	CH2伸缩振动
$2400 \sim 2250$	尖高峰	中等	CO₂或 C≡N 基的伸缩振动
1740~1730	肩峰	强度不等	烷基族中 C-O 伸缩振动(酸、酮、醛)
$1720 \sim 1690$	肩峰或单峰	强度不等	芳香族中 C-O 伸缩振动(酸、酮、醛)
$1600 {\sim} 1670$	高、单峰	强	芳环上的 C-C 伸展振动,主要反映多环结构的共轭双键
1460	窄、单峰	中等	烷基链中的 CH2、CH3 变形振动
1380	窄一宽	弱一中等	烷基链中的 CH2 剪式振动和 CH3 变形振动
$1300 \sim 1100$	宽	弱一中等	酚、醚的 C-O 伸缩振动,C-C 伸缩及一OH 面外弯曲振动
$880 {\sim} 860$	宽	弱	芳烃中同一芳核上(单核或多核)2个邻近的氢原子面外变形振动
810	宽	弱	芳烃中同一芳核上(单核或多核)3个邻近的氢原子面外变形振动
$770 \sim 730$	宽	弱	芳烃中同一芳核上(单核或多核)4-5个邻近的氢原子面外变形振动
$720 \sim 700$	窄	弱一中等	正烷烃侧链(CH2)n 骨架振动(n 大于 4)

备注:由于在 2400 cm⁻¹~2250 cm⁻¹ 处的尖锐峰通常是 CO₂等噪音物质引起的,以后各红外谱图分析均不作讨论。

2.2.义马煤及其抽提物红外分析

由义马煤、义马煤环己酮抽出物(简称一级抽出物)和环己酮抽余物的CS₂-NMP(1:1,v/v)复合溶剂 超声波辅助抽提物(简称二级抽出物)的红外谱图(图 1 至图 3) 可以看出,义马原煤的红外光谱中明显地存 在羧基、酮基和醛基特征峰(3400,1420,1250, 910cm⁻¹)。在 3436cm⁻¹处有宽而强的吸收峰,表明其 中含有相当多的-OH 官能团结构;在 2920 cm⁻¹与 2860 cm⁻¹处与1440 cm⁻¹、1380 cm⁻¹处也有中等强度目尖锐 的吸收峰,说明义马原煤中含有一定量的烷基结构成 分: 1600 cm⁻¹ 有较强的吸收峰,表明义马原煤中的芳 香结构成分在有机组分中占较大比例:在1100~1330 cm⁻¹之间呈现一宽的吸收峰,是由 C-O 伸缩振动或 C-O-C 伸缩振动引起的, 1012cm⁻¹处出现的肩峰是由 -OH 的面外变形振动引起的: 在 720cm⁻¹ 范围内吸收 强度较大,表明义马原煤中含有较多的烷基侧链。义 马煤一级抽出物的红外光谱中,反映烷基结构成分中 C-H 伸缩振动的 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处吸收峰强度较 大,1440cm⁻¹、1380cm⁻¹ 处吸收峰也十分明显,说明 义马煤一级抽出物中烷基结构成分较高;其次 1700cm⁻¹处吸收峰强,1420cm⁻¹、1250cm⁻¹和910cm⁻¹ 吸收峰也较明显,表明一级抽出物中含有相当多的 -OH 官能团结构和 C-O 官能团结构; 1600cm⁻¹ 吸收峰 不明显,表明义马煤一级抽出物中芳香结构成分较少。 在义马煤二级抽出物的红外光谱图中,反映芳香结构 成分中 C-C 伸缩振动的 1600cm⁻¹ 处吸收峰极强, 表明 义马煤二级抽出物中芳香结构成分在有机组分中占比 例最大;在2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处与1460cm⁻¹、1380cm⁻¹ 处有较强的吸收峰,说明在义马煤二级抽出物中含有 一定量的烷基结构成分; 在 3436cm⁻¹、1250cm⁻¹ 和 910cm⁻¹处有十分明显的吸收峰,说明在义马煤二级抽 出物中含有大量的羧基、酮基和醛基结构成分;在 720cm⁻¹处有十分明显的吸收峰,说明存在着长链烷基 结构。





2.3.霍林格勒煤及其抽提物红外分析

对霍林格勒煤、霍林格勒煤一级抽出物和简称二 级抽出物的红外谱图(图4至图6)进行分析,发现 霍林格勒原煤的红外光谱中 3400cm⁻¹、1420cm⁻¹、1250 cm⁻¹、910cm⁻¹处的羧基、酮基和醛基吸收峰极强。在 3400cm⁻¹ 处有宽而强的吸收峰,表明其中含有大量的 -OH 官能团结构; 在 2920cm⁻¹ 与 2860cm⁻¹ 处与 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处有明显的吸收峰,说明霍林格 勒原煤中含一定量的烷基结构成分:1600cm⁻¹有较强 且尖锐的吸收峰,表明霍林格勒原煤中的芳香结构成 分在有机组分中占较大比例 ; 在 1100~1330cm⁻¹之 间呈现一宽的吸收峰,是由 C-O 伸缩振动或 C-O-C 伸缩振动引起的,1012cm⁻¹处出现的肩峰是由-OH的 面外变形振动引起的;在 720cm⁻¹范围内吸收强度较 大,表明霍林格勒原煤中含有较多的烷基侧链。霍林 格勒煤一级抽出物的红外光谱中,反映烷基结构成分 中 C-H 伸缩振动的 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹ 处吸收峰强度 较大,1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处吸收峰也十分明显,说 明霍林格勒煤一级抽出物中烷基结构成分较高;其次 1700cm⁻¹处吸收峰强,1420cm⁻¹、1250cm⁻¹和910cm⁻¹ 吸收峰也较明显,表明一级抽出物中含有相当多的 -OH 官能团结构和 C-O 官能团结构;1600cm⁻¹吸收峰 不明显,表明霍林格勒煤一级抽出物中芳香结构成分 较少。在霍林格勒煤二级抽出物的红外光谱图中,反 映芳香结构成分中 C-C 伸缩振动的 1600cm⁻¹处吸收 峰极强,表明霍林格勒煤二级抽出物中芳香结构成分 在有机组分中占比例最大;在 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处 与 1460cm⁻¹、1380cm⁻¹处有较强的吸收峰,说明在霍 林格勒煤二级抽出物中含有一定量的烷基结构成分; 在 3436cm⁻¹、1250cm⁻¹和910cm⁻¹处有十分明显的吸 收峰,说明在霍林格勒煤二级抽出物中含有大量的羧 基、酮基和醛基结构成分;在 720cm⁻¹处有十分明显 的吸收峰,说明存在着长链烷基结构。



图 4. 霍林格勒原煤的红外光谱









2.4 平朔煤及其抽提物红外分析

由平朔煤、平朔煤简称一级抽出物和二级抽出物 的红外谱图(图7至图9)可以看出, 平朔原煤的 红外光谱中 3400cm⁻¹ 处有宽而强的吸收峰,表明其中 含有一定量的-OH 官能团结构:在 2920cm⁻¹ 与 2860cm⁻¹处与1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处也有强且尖锐的 吸收峰,说明平朔原煤中含相当多的烷基结构成分; 1600cm⁻¹有极强的吸收峰,表明平朔原煤中的芳香结 构成分在有机组分中占比例最大:在1100~1330cm⁻¹ 之间呈现一宽的吸收峰,是由 C-O 伸缩振动或 C-O-C 伸缩振动引起的,1012cm⁻¹处出现的肩峰是由-OH的 面外变形振动引起的;在 720cm⁻¹范围内吸收强度较 大,表明平朔原煤中含有较多的烷基侧链。平朔煤一 级抽出物的红外光谱中,反映烷基结构成分中 C-H 伸缩振动的 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处吸收峰强度较大, 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处吸收峰也十分明显,说明平朔 煤一级抽出物中烷基结构成分较高;其次 1700cm⁻¹ 处吸收峰强,1420cm⁻¹、1250cm⁻¹和 910cm⁻¹吸收峰 也较明显,表明一级抽出物中含有相当多的-OH 官能 团结构和 C-O 官能团结构: 1600cm⁻¹吸收峰不明显, 表明平朔煤一级抽出物中芳香结构成分较少。在平朔 煤二级抽出物的红外光谱图中,反映芳香结构成分中 C-C 伸缩振动的 1600cm⁻¹处吸收峰极强, 表明平朔煤 二级抽出物中芳香结构成分在有机组分中占比例最 大; 在 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处与 1460cm⁻¹、1380cm⁻¹ 处有较强的吸收峰,说明在平朔煤二级抽出物中含有 一定量的烷基结构成分; 在 3436cm⁻¹、1250cm⁻¹ 和 910cm⁻¹ 处有十分明显的吸收峰,说明在平朔煤二级 抽出物中含有大量的羧基、酮基和醛基结构成分:在 720cm⁻¹ 处有十分明显的吸收峰,说明存在着长链烷 基结构。





2.5 神府煤及其抽提物红外分析

由神府煤、神府煤一级抽出物和二级抽出物的红 外谱图(图 10 至图 12)可以看出, 神府原煤的红 外光谱中 3400cm⁻¹处有宽而强的吸收峰,表明其中含 有一定量的-OH 官能团结构;在 2920cm⁻¹与 2860cm⁻¹ 处与 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处也有强且尖锐的吸收峰, 说明神府原煤中含相当多的烷基结构成分; 1600cm⁻¹ 有极强的吸收峰,表明神府原煤中的芳香结构成分在 有机组分中占比例最大;在1100~1330cm⁻¹之间呈 现一宽的吸收峰,是由 C-O 伸缩振动或 C-O-C 伸缩 振动引起的,1012cm⁻¹处出现的肩峰是由-OH的面外 变形振动引起的;在 720cm⁻¹范围内吸收强度较大, 表明神府原煤中含有较多的烷基侧链。神府煤一级抽 出物的红外光谱中,反映烷基结构成分中 C-H 伸缩 振动的 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹ 处吸收峰强度极大, 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处吸收峰较强且尖锐,说明神府 煤一级抽出物中烷基结构成分较高;其次 3400cm⁻¹ 吸收峰较强,1420cm⁻¹、1250cm⁻¹和 910cm⁻¹吸收峰 也较明显,表明一级抽出物中含有相当多的-OH 官能 团结构和 C-O 官能团结构; 1600cm⁻¹ 处有一明显的吸 收峰,表明神府煤一级抽出物中含有少量的芳香结构 成分;在720cm⁻¹范围内吸收强度较大,表明神府煤 一级抽出物中含有较多的烷基侧链。在神府煤二级抽 出物的红外光谱图中,反映芳香结构成分中 C-C 伸缩 振动的1600cm⁻¹处吸收峰极强,表明神府煤二级抽出 物中芳香结构成分在有机组分中占比例最大;在 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处与 1460cm⁻¹、1380cm⁻¹处有较 强的吸收峰,说明在神府煤二级抽出物中含有一定量 的烷基结构成分;在 3436cm⁻¹、1250cm⁻¹和 910cm⁻¹ 处有十分明显的吸收峰,说明在神府煤二级抽出物中 含有大量的羧基、酮基和醛基结构成分;在 720cm⁻¹ 处有十分明显的吸收峰,说明存在着长链烷基结构。



图 10. 神府原煤的红外光谱

2.6 阳城煤及其抽提物红外分析

对阳城煤和阳城煤一级抽出物的红外谱图(图 13 至图 14)进行分析可以看出,阳城原煤的红外光 谱中 3400cm⁻¹处吸收峰较弱,表明其中含有少量的 -OH 官能团结构;在 2920cm⁻¹与 2860cm⁻¹处无明显 的吸收峰,1380cm⁻¹处有一小吸收峰,说明阳城原煤 中烷基结构成分相当少; 1600cm⁻¹有较强的吸收峰, 表明阳城原煤中含有一定量的芳香结构成分。阳城煤 一级抽出物的红外光谱中,反映烷基结构成分中 C-H 伸缩振动的 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹处吸收峰强度极大, 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹处吸收峰较强且尖锐,说明阳城 煤一级抽出物中烷基结构成分较高; 其次 3400cm⁻¹ 吸收峰较弱,1420cm⁻¹、1250cm⁻¹和 910cm⁻¹吸收峰 也不明显,表明一级抽出物中含氧结构成分较少; 1600cm⁻¹处吸收峰也不明显,表明阳城煤一级抽出物 中含有芳香结构成分的量较少; 在 720cm⁻¹范围内吸 收强度较大,表明阳城煤一级抽出物中含有较多的烷 基侧链。











Scientific

Research

Figure 14. FIRT spectra of Yangcheng first step extraction 图 14. 阳城煤一级抽出物的红外

2.7 各煤种及其一、二级抽提物的红外谱图比较

对原煤、一级抽出物和二级抽出物的各红外光谱 图比较可明显看出,一级抽出物和二级抽出物的峰形 有较大的差别,说明一级抽出物与二级抽出物在组分 结构上有很大区别。一级抽出物中烷基结构成分和含 氧成分占主体,芳香结构成分较少;而二级抽出物中 芳香结构组分占主体。说明环己酮对煤中的含氧结构 和烷基结构组分有较强的抽提能力;CS2-NMP (1:1,v/v)复合溶剂对煤中的芳香结构组分具有更强 的抽提能力。将各煤样的一级抽出物红外谱图对比分 析,发现各谱图的特征峰形、峰位相同、峰的强弱有 较大的差别,说明各煤种的一级抽出物组成基本相同, 只是各成分含量有所不同,各煤样的二级抽出物红外 谱图也具有相似规律。但将各煤样一级抽出物和二级 抽出物的红外谱图结合起来,原煤的红外谱图的特征 峰均能在抽出物的谱图中找到。

因此将环己酮回流抽提和 CS₂-NMP(1:1,v/v)复 合溶剂超声波辅助抽提相组合形成煤的可溶化溶剂体 系,分步(分级)对煤进行抽提,其相对抽提率大大 提高,抽提物混合后便能较真实的反映煤的化学组成 结构。

3.4 结论

(1)一级抽出物与二级抽出物在组分结构上有很 大区别,一级抽出物中烷基结构成分和含氧成分占主 体,芳香结构成分较少;二级抽出物中芳香结构组分 占主体。对不同变质程度的各煤种的一级抽出物组成 基本相同,只是各成分含量有所不同,各煤样的二级 抽出物也具有相似规律。但将各煤样一级抽出物和二 级抽出物的红外谱图结合起来,原煤的红外谱图的特 征峰均能在抽出物的谱图中找到,这为煤的化学族组 成提供了重要的依据。 (2)环己酮对煤中的含氧结构和烷基结构组分有 较强的抽提能力; CS₂-NMP(1:1,v/v)复合溶剂对煤 中的芳香结构组分具有更强的抽提能力。两者组合起 来,对不同煤化程度的各煤种均保持了较大的抽提率, 基本达到对不同煤种的可溶化要求,较好地实现对煤 的化学组成结构的研究。

References (参考文献)

 Tian Yuanyu, Tian Yajun, Huang Wei, Study of coal chemical group composition part(I)[J], *Coal Conversion*, 2001, 24(9), P7-9.

田原宇,田亚峻,黄伟等,煤的化学族组成研究(一),煤炭

转化,2001,24 (Sup) P7-9.

- [2] Tian Yuanyu, Tian Yajun, Huang Wei, Study of coal chemical group composition part(II) [J], *Coal Conversion*, 2002, 25(1).
 田原宇,田亚峻,黄伟等,煤的化学族组成研究(二),煤炭转化,2002,25(1).
- [3] Tian Yuanyu, Study of coal chemical group composition and its application in plasma pyrolysis of acetylene, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 2004.
 田原宇,煤的化学族组成研究及其在等离子体热解制乙炔中 的应用(博士论文),太原理工大学,太原,2004.
- [4] Ke-Chang Xie. Coal structure and its reactivity, Beijing, Science press, 2002, P115-129.
 谢克昌,煤的结构与反应性,北京科学出版社, 2002, P 115-129.