

Study on the Chemistry Group Composition of a Few Bituminous Coals

Yuanyu Tian¹, Yingyun Qiao¹, Kechang Xie²

1. Chemical and environment engineering institute, Shandong university of science and technology, Qingdao, 266510, China

2. Shanxi Key Lab. of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China

1. E-mail: tianyy1008@126.com, 2. xieswork@tyut.edu.cn

Abstract: First the coal chemical group compositions are gained by the separation way of six group compositions with the four different metamorphic rank coals (shenfu, datong, pinshuo and zichang) and Shenghua heavy oil. Every coal group composition is token by FIRT, and the IR spectra of these four coals is contrast with the IR spectra of the corresponding heavy oil group composition. The result show that the separation way of six group compositions is feasible, the coal chemical group compositions is similitude with the corresponding heavy oil group composition, and the chemical processes of the coal pyrogenation, coking, gasification, liquefaction are explained and researched with the base research theory of heavy oil pyrogenation, coking and hydrogenation.

Keyword: coal; the separation of coal six group compositions; the coal chemical group composition; FIRT

几种烟煤的化学族组成研究

田原宇¹, 乔英云¹, 谢克昌²

1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东青岛, 中国, 266510

2. 太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室, 山西太原, 中国, 030024

1. E-mail: tianyy1008@126.com, 2. xieswork@tyut.edu.cn

摘要: 以神府、大同、平朔、子长四种不同变质程度的烟煤和胜华重油为原料, 首次利用煤的六组分分离法进行了煤化学族组成分离, 对各个煤的族组分进行了红外表征, 并和重油各对应族组分的红外谱图进行了对比。结果表明煤六组分分离方法切实可行, 煤的各化学族组分与对应的石油的各化学族组分相似, 可借鉴重油热裂化、焦化、加氢中一些比较成熟的基础研究理论来解释和研究煤的热解、液化、气化、焦化等化学加工过程。

关键词: 煤; 煤六组分分离; 煤化学族组成; FIRT 表征

煤化学的研究已有 150 年的历史, 煤的分子结构研究已有 80 年的历史。但目前人们除了可以从元素分析和工业分析了解煤的主要元素组成 (C、H、O、N、S) 及水分、挥发分、固定碳和灰分以及可以通过煤的萃取产物了解煤的部分组成外, 尚未深入了解煤的总体组成和结构, 对组成煤的不同分子的认识仍然是零散、模糊的。人们在煤的岩相组成 (如镜质组、丝质组、稳定组) 及其反应性认识方面取得了一些进展, 能够通过煤的岩相组分分析解释煤的反应性。但由于煤中不同岩相组分的区别在于其宏观结构和光学性质, 难以形成具有工业意义的岩相分离, 而且由于不

同煤种的相同岩相组分并不具有相同的化学组成, 因此通过岩相组成研究煤的化学反应虽然比将煤看作单一物质深了一个层次, 但仍然是宏观的, 其应用范围是有限的。

作者在现有煤的可溶化技术的基础上, 在文献[1、2、3]中提出了煤的化学族组成研究概念, 建立了煤的六组分分离法, 优化了可溶化体系, 为从分子水平研究煤的结构和化学转化规律提供了一种新的方法。本文以神府、大同、平朔、子长煤为例, 进行煤的六组分分离, 并对各族组成进行 FIRT 表征, 结果表明, 该分离法可以从分子水平对煤进行分离。

1. 实验部分

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)

1.1 原料

本实验所采用的煤样为神府煤、平朔煤、大同煤和子长煤四种不同变质程度的烟煤，煤质分析见表 1。重油油样选取胜华炼油厂常压渣油，分析数据见表 2。

Table 1. Proximate and ultimate analysis of coals

表 1. 煤样的工业分析和元素分析

Sample	Proximate w _{ad} /%			ultimate w _{daf} /%			
	M	A	V _{daf}	C	H	N	O
Pingshuo	3.1	14.7	34.1	79.6	5.37	1.47	12.88
Shengfu	2.37	5.56	39.9	79.53	5.03	0.92	13.9
Datong	2.51	7.6	29.9	75.52	4.63	0.79	16.40
Zichang	1.80	5.60	42.33	83.43	5.81	2.07	8.21

Table 2. Proximate and ultimate analysis of Shenghua heavy oil

表 2. 胜华重油的组成分析

C%	H %	N %	S %	H/C	Saturates %	Aromatics %	Coll oid %	Asphaltene %
86.36	11.77	0.8	1.06	1.62	42.12	30.53	21.78	5.53

化学试剂主要有二硫化碳 (CS₂)、N-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP)、环己酮 (CHO)、丙酮、四氯化碳、正庚烷、石油醚、苯、乙醇、活性氧化铝等，均为化学纯 (CP)。

1.2 实验方法及装置

煤的可溶化处理采用优化后的可溶化体系，即先用环己酮回流抽提，抽余物再用 CS₂-NMP (1:1, V/V) 混合溶剂室温超声波抽提；煤的化学族组成分离具体实验方法及设备见文献[2]、[3]。

1.3 族组成 FRIT 分析

取 0.5mg 试样和 160mg 干燥的 KBr，用玛瑙研钵在红外灯照射下充分混合研磨，制得组分与 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，同时对空白 KBr 片 32 次扫描背景。

2. 结果与讨论

2.1 煤化学族组成分离结果

对神府、平朔、东山和子长四种煤和胜华重油按照煤的六组分分离法进行煤化学族组成分离。表 3 为四种煤和重油化学族组成的分离结果。

Table 3. Chemistry group composition of the four coal and the heavy oil(%)

表 3. 四种煤和胜华重油的化学族组成(%)

Saturates	Aromatics	Coll oid	Asphalt ene	Carb enes	Carbo ids
2.12	28.36	2.50	17.41	17.09	32.52
1.858	19.64	3.05	35.33	7.94	39.04
0.28	34.15	2.80	20.60	2.43	39.75
0.69	7.81	2.02	11.43	5.15	73.58
42.12	30.53	21.78	5.53	—	—

Shengfu	2.12	28.36	2.50	17.41	17.09	32.52
Pingshuo	1.858	19.64	3.05	35.33	7.94	39.04
Zichang	0.28	34.15	2.80	20.60	2.43	39.75
Dongshan	0.69	7.81	2.02	11.43	5.15	73.58
Heavy oil	42.12	30.53	21.78	5.53	—	—

从表 3 可以看出，随着煤化程度的提高，可溶质含量（饱和分+芳香分+胶质）逐渐降低，并与煤的挥发分变化规律有相似性；焦质含量逐渐增加。烟煤的六组分中芳香分和沥青质含量较高，这与热解中烟煤的焦油生成量较大相符合。神府煤的饱和分相对较高，子长煤的芳香分高达 34.15%，这些结论对研究煤的液化、生烃、热解和焦化过程的研究提供了参考。

2.2 四种煤和胜华重油化学族组成的 FRIT 表征

通常红外光谱以 1500cm⁻¹ 处为界将谱图分成高频区和低频区。前者是化学键和官能团的特征频率区，吸收峰不多；后者反映了整个分子由于振动、转动的特征吸收峰，煤的各化学族组分红外光谱特征吸收峰主要分布在低频区。根据红外光谱学和有机化学原理，煤和重油各化学族的红外光谱主要存在 3 种类型吸收峰：(1) 烷基结构吸收峰，主要有 720、1380、1460、2800~3000cm⁻¹；(2) 芳香结构吸收峰，主要有 750、810、870、1500、1600、3035cm⁻¹；(3) 杂原子基团吸收峰，主要由 950、1084、1112、1182、1243、1321、1680、1700、1745、3400cm⁻¹。由于焦主要是以碳为主含有很少的碳氢化合物，本文未做分析。

2.2.1. 饱和分的红外谱图分析

对神府煤、子长煤、东山煤和胜华重油的饱和分的红外谱图（图 1 至图 4）进行比较和分析，可以看出各饱和分的红外谱图具有较大的相似性，在 2920cm⁻¹ 与 2860cm⁻¹ 处与 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹ 处有强度极大且尖锐的吸收峰；在 1600cm⁻¹ 处吸收峰不明显；在 3436cm⁻¹ 处有宽而强的吸收，表明其中含有相当多的 -OH 官能团结构。这也说明各饱和分组成的化学性质相似，主要含有烷基结构成分，几乎无芳香结构，另外饱和分中含有相当多的杂原子官能团结构。

对于神府煤饱和分的红外谱图，除了在 2920cm⁻¹、2860cm⁻¹ 处和 1440cm⁻¹、1380cm⁻¹ 处有强度大且尖锐的吸收峰以外，在 720 cm⁻¹ 范围内吸收峰强度也较大，

表明神府煤饱和分中含有烷基长链较多； 1700cm^{-1} 处吸收峰强，表明神府煤饱和分中含有相当多的-OH官能团结构和C-O官能团结构；在 $1100\sim 1330\text{cm}^{-1}$ 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。然而子长煤饱和分的红外谱图就相对较为简单，除了在 2920cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 处与 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有强度极大且尖锐的吸收峰以外，在 720cm^{-1} 范围内吸收峰强度较大，表明子长煤饱和分中含有烷基长链较多； 1700cm^{-1} 处吸收峰强，表明子长煤饱和分中含有相当多的-OH官能团结构和C-O官能团结构，其他峰位均无明显的吸收峰。东山煤饱和分红外谱图更为简单，除了在 2920cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 处与 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有强度极大且尖锐的吸收峰以外， 1700cm^{-1} 处有一很弱的吸收峰，表明东山煤饱和分中含有少量的-OH官能团结构和C-O官能团结构，其他峰位均无明显的吸收峰。重油饱和分红外谱图与神府煤饱和分红外谱图接近。饱和分在红外谱图上的这些差别，说明了煤的各饱和分尽管化学性质相似，但其组成物质的含量存在着差别。

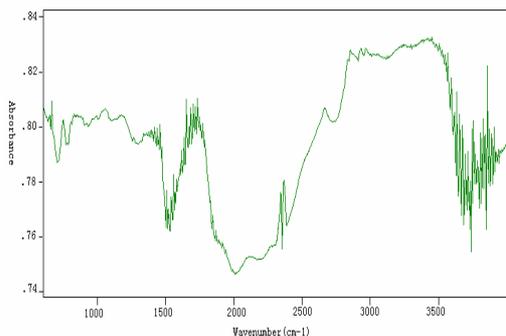


Figure 1. FIRT spectra of Shenfu saturation
图 1. 神府煤饱和分红外谱图

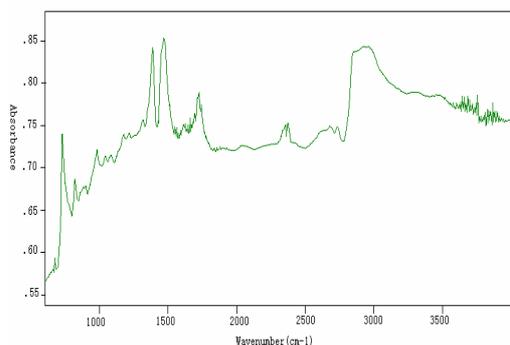


Figure 2. FIRT spectra of heavy oil saturation
图 2. 重油饱和分红外谱图

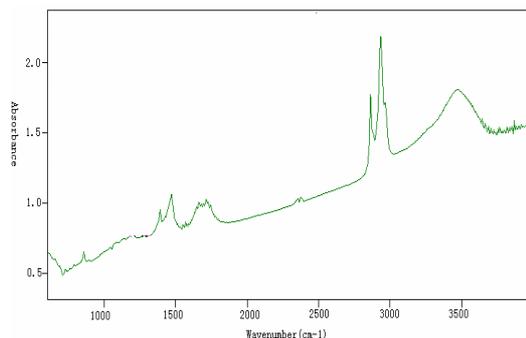


Figure 3. FIRT spectra of Zicheng saturation
图 3. 子长煤饱和分红外谱图

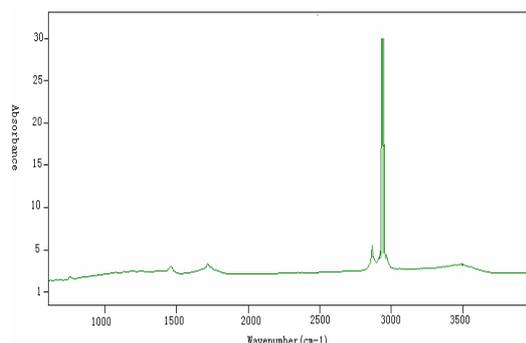


Figure 4. FIRT spectra of Dongshan saturation
图 4. 东山煤饱和分红外谱图

2.2.2 芳香分的红外谱图分析

由平朔煤、子长煤、东山煤和胜华重油的芳香分的红外谱图（图 5 至图 8）进行比较和分析，可以看出各芳香分的红外谱图具有较大的相似性，在表明芳香结构特征的 1600cm^{-1} 处吸收峰宽而较强；在 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处有中等强度且尖锐的吸收峰， 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有一弱的吸收峰，表明其中含有大量的烷基侧链；在 3436cm^{-1} 处有一弱的吸收峰，表明其中含有一定量的-OH官能团结构。说明各芳香分组成的化学性质相似，主要含有芳香结构和烷基侧链，另外芳香分中含有一定量的杂原子官能团结构。这些芳香分红外谱图峰位一致，其差别是各吸收峰的强度不同，反映了组成含量的差别。如东山煤芳香分的 1600cm^{-1} 处吸收峰相对强度最大，表明东山煤芳香分芳香化程度高；重油芳香分的 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处1处吸收峰和 1440cm^{-1} 与 1380cm^{-1} 处吸收峰相对强度较大，表明重油芳香分中烷基侧链十分丰富。

2.2.3 胶质的红外谱图分析

对平朔煤、子长煤、东山煤和胜华重油的胶质的

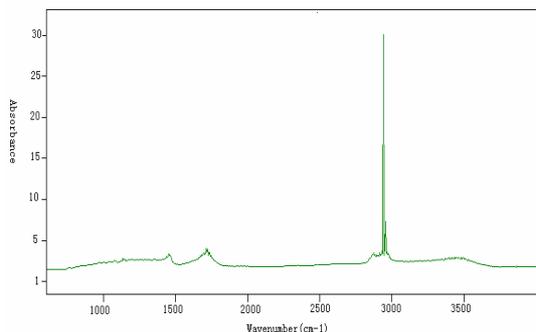


Figure 5. FIRT spectra of Pingshuo aromatic
图 5. 平朔煤芳香分红外谱图

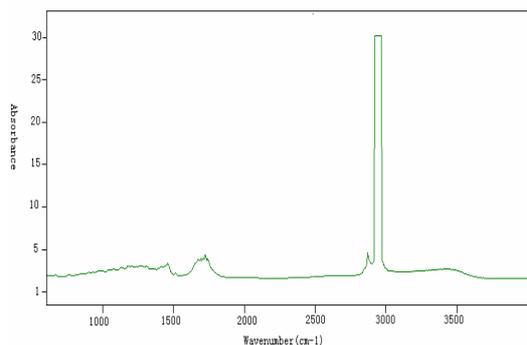


Figure 6. FIRT spectra of Zichang aromatic
图 6. 子长煤芳香分红外谱图

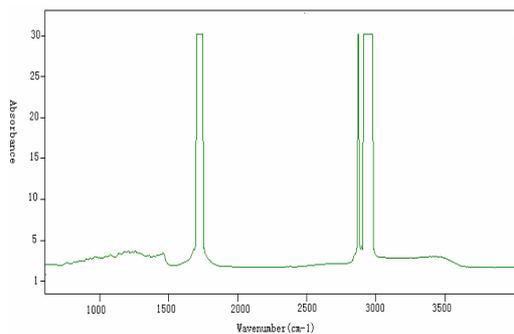


Figure 7. FIRT spectra of Dongshan aromatic
图 7. 东山煤芳香分红外谱图

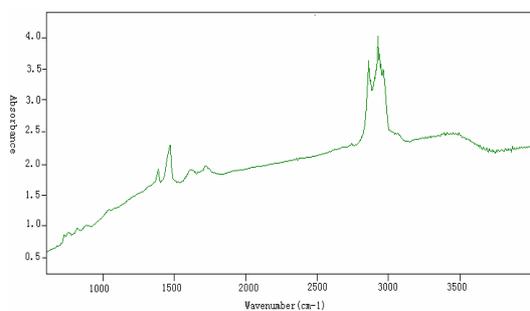


Figure 8. FIRT spectra of heavy oil aromatic
图 8. 重油芳香分红外谱图

红外谱图(图 9 至图 12)进行比较和分析,可以看出各胶质的红外谱图具有较大的相似性,在表明芳香结构特征的 1600cm^{-1} 处有宽而尖锐的强吸收峰;在 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处有较强且尖锐的吸收峰, 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有一强的吸收峰,表明其中含有大量的烷基侧链;在 3436cm^{-1} 处有较强的吸收峰,表明其中含有一定量的-OH 官能团结构;在 720cm^{-1} 范围内吸收强度较大,表明各胶质中含有较多的烷基侧链。说明各胶质组成的化学性质相似,主要含有芳香结构和烷基侧链,另外胶质中含有一定量的杂原子官能团结构。

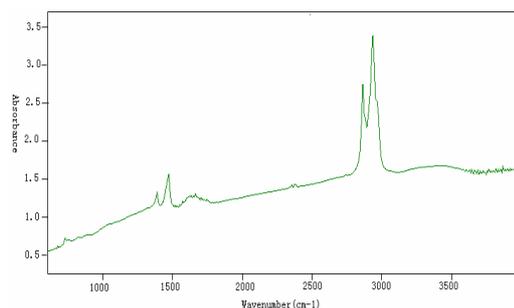


Figure 9. FIRT spectra of heavy oil colloid
图 9. 重油胶质红外谱图

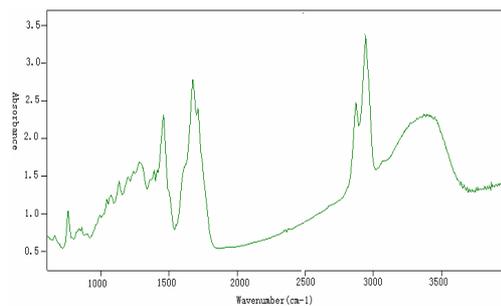


Figure 10. FIRT spectra of Pingshuo colloid
图 10. 平朔煤胶质红外谱图

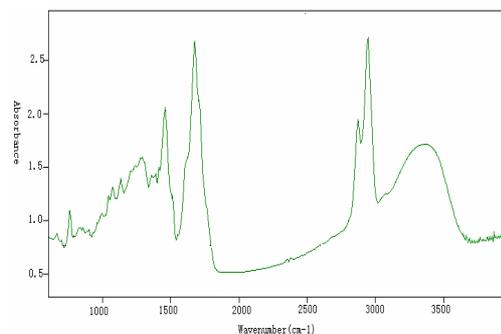


Figure 11. FIRT spectra of Zichang colloid

图 11. 子长煤胶质红外谱图

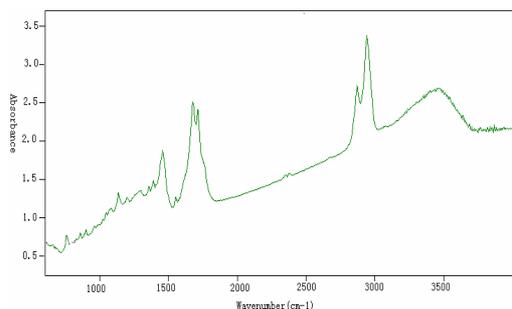


Figure 12. FIRT spectra of Dongshan colloid

图 12. 东山煤胶质红外谱图

这些胶质红外谱图峰位一致，其差别是各吸收峰的强度不同，反映了组成含量的差别。如子长煤胶质的 1600cm^{-1} 处吸收峰相对强度最大，表明子长煤胶质芳化程度高；重油胶质的 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处吸收峰和 1440cm^{-1} 与 1380cm^{-1} 处吸收峰相对强度较大，表明重油胶质中烷基侧链十分丰富。

对于平朔煤胶质和子长煤胶质的红外谱图，除了在 2920cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 处与 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有强度大且尖锐的吸收峰以外，在 720cm^{-1} 范围内吸收峰强度较大，表明平朔煤胶质中含有烷基长链较多； 1600cm^{-1} 有很强的吸收峰，表明平朔煤胶质中的芳香结构成分在有机组分中占较大比例； 3400cm^{-1} 处有宽而强的吸收，表明平朔煤胶质中含有相当多的-OH 官能团结构；在 $1100\sim 1330\text{cm}^{-1}$ 之间呈现一弱的吸收峰，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。东山煤胶质红外谱图除了在 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处与 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有强度极大且尖锐的吸收峰以外， 3400cm^{-1} 处有宽而强的吸收峰，表明东山煤胶质中含有大量的-OH 官能团结构； 1700cm^{-1} 吸收峰强， 1420cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 和 910cm^{-1} 吸收峰也较明显，表明东山煤胶质中含有相当多的-OH 官能团结构和 C-O 官能团结构； 1600cm^{-1} 有很强的吸收峰，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。相对而言，重油胶质红外谱图较为简单，除了在 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处和 1440cm^{-1} 与 1380cm^{-1} 处有强度极大且尖锐的烷基结构吸收峰以及 1600cm^{-1} 处有一较强的芳香结构吸收峰外，在 720cm^{-1} 有一强度不大的吸收峰，表明重油胶质中含有一定量的烷基长侧链；其他峰均不明显。

2.2.4 沥青质的红外谱图分析

对平朔煤、神府煤、东山煤和胜华重油的沥青质的红外谱图（图 13 至图 16）进行比较和分析，可以看出各沥青质的红外谱图具有较大的相似性。在表明芳香结构特征的 1600cm^{-1} 处有尖锐的强吸收峰；在 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处有强且尖锐的吸收峰， 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有一尖锐的强吸收峰，表明其中含有大量的烷基侧链；在 3436cm^{-1} 处有较强的吸收峰，表明其中含有一定量的-OH 官能团结构。

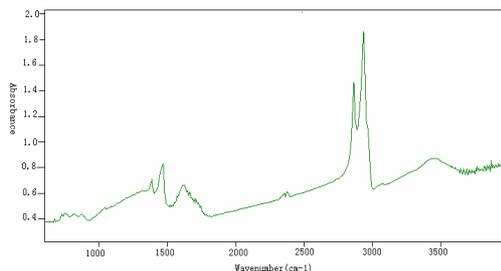


Figure 13. FIRT spectra of heavy oil asphaltene

图 13. 重油沥青质红外谱图

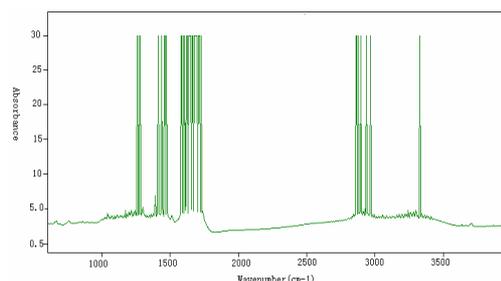


Figure 14. FIRT spectra of Pingshuo asphaltene

图 14. 平朔煤沥青质红外谱图

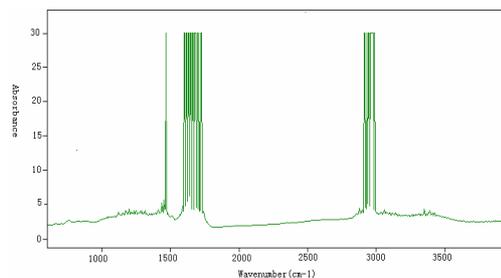


Figure 15. FIRT spectra of Shenfu asphaltene

图 15. 神府煤沥青质红外谱图

说明各沥青质组成的化学性质相似，主要含有芳香结构和烷基侧链，另外沥青质中含有一定量的杂原子官能团结构。这些沥青质红外谱图峰位一致，其差别是各吸收峰的强度不同，反映了组成含量的差别。如神府煤和平朔煤的沥青质的 1600cm^{-1} 处吸收峰相对强度最大，表明神府煤和平朔煤的沥青质芳化程度高；

重油和东山煤的沥青质的 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处吸收峰和 1440cm^{-1} 与 1380cm^{-1} 处吸收峰相对强度较大,表明重油和东山煤的沥青质中烷基侧链极其丰富。

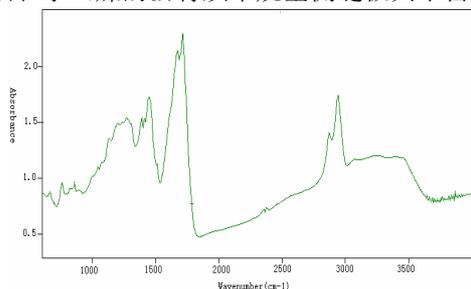


Figure 16. FIRT spectra of Dongshan asphaltene
图 16. 东山煤沥青质红外谱图

2.2.5 碳青质的红外谱图分析

由平朔煤、子长煤、东山煤和神府煤的碳青质的红外谱图(图 17 至图 20)进行比较和分析,可以看出各碳青质的红外谱图具有较大的相似性,在表明芳香结构特征的 1600cm^{-1} 处有宽而尖锐的强吸收峰;在 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处有强且尖锐的吸收峰, 1440cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 处有一强的吸收峰,表明其中含有大量的烷基侧链;在 3436cm^{-1} 处有较强的吸收峰,表明其中含有一定量的-OH 官能团结构;在 720cm^{-1} 范围内吸收强度较大,表明各碳青质中含有较多的烷基侧链。这说明各碳青质组成的化学性质相似,主要含有芳香结构和烷基侧链,另外碳青质中含有一定量的杂原子官能团结构。

这些碳青质红外谱图峰位一致,其差别是各吸收峰的强度不同,反映了组成含量的差别。如东山煤碳青质的 1600cm^{-1} 处吸收峰相对强度最大,表明东山煤碳青质芳化程度高;平朔煤碳青质的 2920cm^{-1} 与 2860cm^{-1} 处吸收峰和 1440cm^{-1} 与 1380cm^{-1} 处吸收峰相对强度较大,表明平朔煤碳青质中烷基侧链十分丰富。

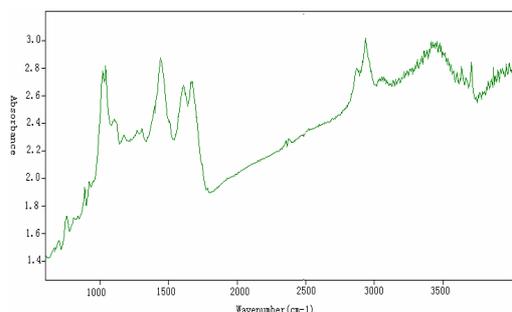


Figure 17. FIRT spectra of Dongshan carbonenes
图 17. 东山煤碳青质红外谱图

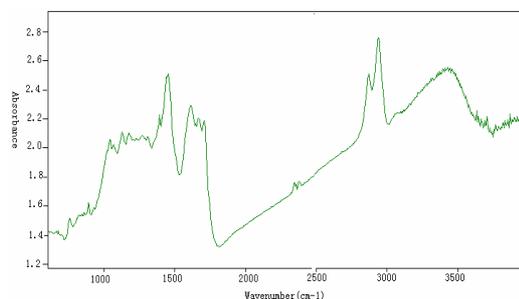


Figure 18. FIRT spectra of Zichang carbonenes
图 18. 子长煤碳青质红外谱图

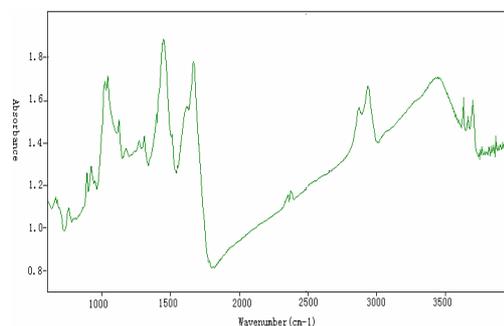


Figure 19. FIRT spectra of Pingshuo carbonenes
图 19. 平朔煤碳青质红外谱图

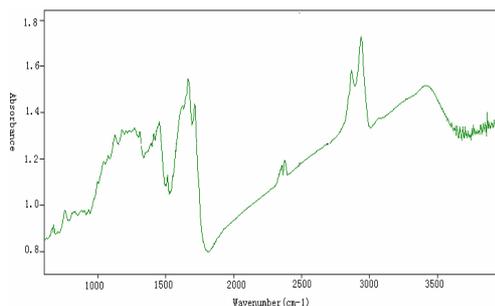


Figure 20. FIRT spectra of Shenfu carbonenes
图 20. 神府煤碳青质红外谱图

3. 结论

提出了利用化学族组成研究方法对煤进行分子水平研究的新思路,建立了煤六组分分离法,为煤的结构研究、液化、气化、焦化、热解的反应历程、反应机理以及反应动力学研究提供了一种新途径,有利于煤化学研究从宏观水平提高到分子水平。

利用煤的六组分分离法对神府、子长、东山、平朔煤进行化学族组成分离和红外表征的结果表明该分离方法可行,煤的各化学族组分与对应的石油的各化学族组分相似,可借鉴重油热裂化、焦化、加氢中一些比较成熟的基础研究理论来解释和研究煤的热解、液化、气化、焦化等化学加工过程。

References (参考文献)

- [1] Tian Yuanyu, Shen Shuguang, Tian Yajun, et al. Coal Unfreezing Extraction and Coal Chemical Group Composition [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2001, 23(6):555-558.
田原宇, 申曙光, 田亚峻等, 煤的可溶化技术与煤的化学族组成, 太原理工大学学报, 2001, 23(6): 555-558.
- [2] Tian Yuanyu, Tian Yajun, et al. Study of coal chemical group composition part (I)[J].*Coal Conversion*. 2001, 24(Sup) 7-9.
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) 7-9.
- [3] Tian Yuanyu, Tian Yajun, et al. 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) .
- [4] Ke-Chang Xie. Coal structure and its reactivity, Beijing, Science press, 2002, 115-129.
谢克昌, 煤的结构与反应性, 北京, 科学出版社, 2002, 115-129.