

文章编号: 0253-2409(2003)05-0420-04

镜煤抽提物热解特性的实验研究

刘生玉, 王宝俊, 谢克昌

(太原理工大学 煤科学与技术山西省和教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用热重分析仪和热解/红外联用仪(Py-FTIR)考察了镜煤四氢呋喃抽提物的热解过程。热重的研究结果表明:抽提物的热解失重行为与镜煤的热解失重行为有很大不同,前者有两个明显的DTG峰,190左右时出现一个DTG峰,在439出现第二个DTG峰,与镜煤相比,抽提物的失重速率显著高于镜煤,且最大失重峰向低温区移动。抽提物的热解产物中脂肪烃的释放量多于镜煤,而且脂肪烃类产物释放的温度区间小,说明脂肪烃的释放更集中和快速,但是甲烷的生成量明显少于镜煤;抽提物热解产物中有少量的CO₂生成,几乎没有产生CO。

关键词: 镜煤; 抽提物; 热解; 低分子化合物

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

溶剂抽提是研究煤的最早方法之一,早在上个世纪初 Fischer、Bonn 和 Wheeler 等相继采用溶剂抽提方法企图从炼焦煤中分离出结焦要素。随后的一些研究工作转向通过研究溶剂抽提物来阐明煤的结构^[1]。目前,对煤中低分子化合物的组成性质存在形态及其对煤热解过程的影响还不十分清楚,相关方面的研究较少,但从已有的研究可以肯定这部分低分子化合物对热解等过程有重要影响。Jianli Yang 等对煤抽提物的研究表明^[2],抽提物在 H/C 原子比上与石油沥青是相似的,所以煤中低分子化合物对煤热解过程中胶质体的产生和煤的粘结性好坏起着至关重要的作用。陈莞等利用环己酮对兖州煤进行抽提,抽提物的热重实验结果与煤的热解结果有很大的不同^[3]。

本文通过对镜煤进行溶剂抽提的方法获得煤中的低分子化合物,利用热重分析仪和 CDS2000 热丝裂解器与 Bio-RAD-165 红外光谱联用仪(Py/FTIR),考察了镜煤溶剂抽提物的热解特性,推断煤中的低分子化合物对煤热解的影响,进一步完善煤的热解机理。

1 实验部分

1.1 煤样溶剂抽提 将粉碎至 100 目以下的手选神府镜煤,放置 110 烘箱内干燥 5 h。对干燥后的镜煤用四氢呋喃进行索氏抽提。四氢呋喃浴控制温度为 85,抽提 60 h 后用四氢呋喃更换初次加入的溶剂,至回流液无色停止抽提。抽提率 10.18%。

抽出液旋转蒸发近干,65 下真空干燥后备用。

1.2 镜煤抽提物的热重(TG)实验 实验采用德国 NETZSCH STA409C 型热分析仪。样品量为 30 mg 左右,升温速率 15 /min,常压,氮气气氛,气体流量 60 mL/min。

1.3 镜煤抽提物的热解/红外(Py-FTIR)实验

1.3.1 实验装置 实验采用 CDS2000-Bio-rad FTS165 热解/红外联用仪。带有热解样品的热解探头 CDS2000 热丝裂解器直接置于 FTIR 红外池中,对热解产物可直接、快速检测,选用 ZnSe 为热解室红外窗片,光谱分辨率为 8 cm⁻¹,每个光谱的扫描累计次数为 4,参比光谱是 N₂ 气氛下两边载有 Brill Cell ZnSe 窗片的气体室。

1.3.2 抽提物的热解试验 将镜煤抽提物和镜煤样品装在石英管中,样品量约 8 mg。接口温度为 180,用 N₂ 作为吹扫气体,气体流速为 30 mL/min,采用 5 /s 的程序升温的方法,由此可以根据实验时间推断热解温度,在 4 000 cm⁻¹到 600 cm⁻¹范围扫描,配合使用的 WIN-IR 软件,对热解产物进行实时连续红外光谱数据采集。

2 结果与讨论

2.1 镜煤抽提物热重曲线的定性分析 图 1 和图 2 分别为镜煤及其抽提物的 TG 曲线和 DTG 曲线。二者的 TG 曲线和 DTG 曲线相比有很大不同。镜煤在 100 左右出现水的失重峰,而抽提物在 100 没有水的失重峰。抽提物的 DTG 曲线明显有两个失重

收稿日期: 2002-09-26; 修回日期: 2003-06-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999022101)

作者简介: 刘生玉(1969-),男,山西临县人,博士研究生,讲师,化学工艺专业。E-mail: Liushengyu @tyut.edu.cn

峰,第一个 DTG 峰大致出现在 190,这可能是抽提物中的小分子物质的蒸发或升华。随着温度的升高,在 439 左右出现第二个失重峰。镜煤在初始的水分蒸发过程结束后,在 452 左右出现最大失重峰。通过与镜煤 DTG 曲线比较可以发现,抽提物的最大 DTG 峰要比镜煤 DTG 峰大的多,而且向低温区移动。抽提物是各种低分子化合物的集合,其热解反应性要比煤大的多。

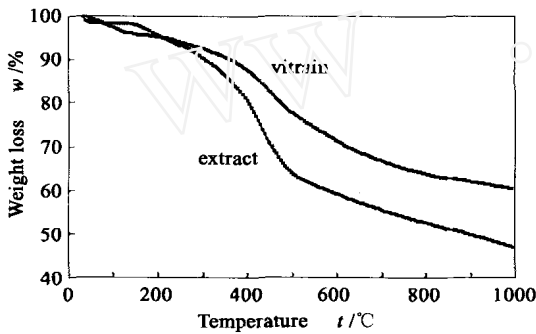


图 1 抽提物和镜煤的 TG 曲线

Figure 1 TG curves for extract and vitrain

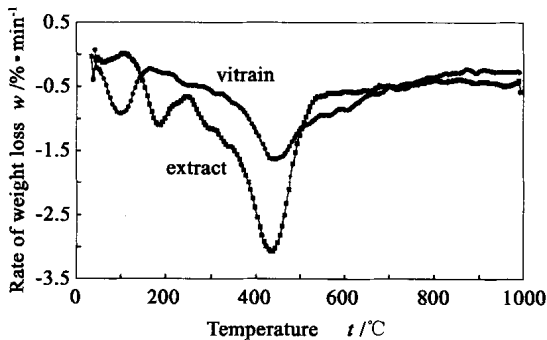


图 2 抽提物和镜煤的 DTG 曲线

Figure 2 DTG curves for extract and vitrain

2.2 抽提物和镜煤热解产物的释放规律 图 3 是抽提物和镜煤热解过程中脂肪烃类产物的红外吸收强度随热解温度的变化规律曲线。通过比较抽提物和镜煤热解产物中烃类的释放过程可以发现有以下特点。首先,镜煤抽提物热解产物中的脂肪烃含量要大于镜煤,说明相对于镜煤,抽提物中含有较多脂肪烃物质;第二,与镜煤相比,抽提物热解过程中脂肪烃类产物释放的温度区间小,其较尖锐的峰形说明其脂肪烃类产物的释放更集中和快速。

另外,抽提物的热解固体残留沿石英管内壁形成环状形态,轻磕可倒出与石英管形状相同的环状形态物,说明抽提物在受热过程中形成液态流动物,冷却后形成环状物。上述现象说明煤结构中存

在定数量的流动相,这部分流动相可用溶剂抽提的方法与煤主体大分子结构分离。而且,这部分流动相在热解过程中是易于分解和融化,是煤热解产生胶质体的重要原因之一。

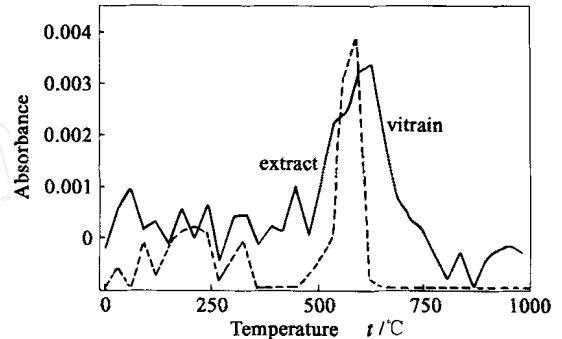


图 3 抽提物和镜煤热解产物中脂肪烃随热解温度的变化

Figure 3 Changes of IR absorbance of aliphatics during pyrolysis

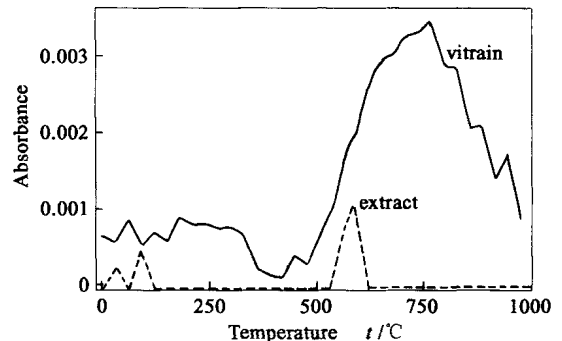


图 4 抽提物和镜煤热解过程中甲烷随热解温度的变化

Figure 4 Changes of IR absorbance of methane during pyrolysis

图 4 是镜煤抽提物和镜煤热解过程中甲烷的红外吸收强度随热解温度的变化规律曲线。值得注意的是,比较抽提物与镜煤热解产物可以发现,甲烷的生成量很少,且温度分布区间小。除了对抽提物进行的红外分析的结果可以证明抽提物中含有丰富的脂肪烃,对于抽提物中的脂肪烃的定量研究也有许多报道,中国矿业大学的魏贤勇对平朔、神府、大同和龙口煤分别进行溶剂的分级萃取,通过对抽提物的 GC/MS 检测发现^[4,5],抽提物中的主要成分是 $C_{14} \sim C_{27}$ 的长链烷烃和 $C_1 \sim C_6$ 环的芳烃。由于抽提物中有丰富的脂肪烃,主要是 $C_{14} \sim C_{27}$ 的长链烷烃,不难理解其热解产物释放出较多的脂肪烃,但是抽提物热解放出的甲烷却很少,对此可能有以下几方面的原因:甲烷不仅来源于煤结构中残余脂肪烃的裂解,还来源于煤结构中芳烃烷基侧链的分解。另外,值得注意的是煤中矿物质的催化热解。本课题以及相关的研究结果发现^[6,7],蒙脱石、高岭土等

粘土矿物质对脂肪烃的催化作用是明显的,由于有高岭土、蒙脱石等粘土矿物对脂肪烃的催化作用,热解产物中甲烷的生成量大大提高。所以在对镜煤的热解研究中可以发现,虽然热解产物中脂肪烃的含量少于抽提物,但其甲烷的释放量大于抽提物,其中镜煤中矿物质对脂肪烃的催化作用可能是一个原因。

图 5 是镜煤抽提物和镜煤热解过程中 CO_2 的红外吸收强度随热解温度的变化曲线。从镜煤抽提物热解-红外实验结果看,有一定量的 CO_2 的生成,但其释放量明显小于镜煤。一般认为 CO_2 来源于煤中的羧基结构。煤分子中羧基结构有芳香羧基结构和脂肪羧基结构。通过对煤抽提物的组分分析发现,抽提物含有一定量的脂肪酸和脂肪酸酯,可以认为镜煤抽提物热解产物中的 CO_2 来源于脂肪羧基结构的脱羧反应。但从与镜煤热解产物中 CO_2 生成量的比较推断,煤热解产生的 CO_2 主要是由芳香羧基结构产生,也说明通过溶剂抽提的方法无法将煤中的芳香羧基结构抽提出,换言之煤通过溶剂抽提处理后,其芳香羧基结构的绝大部分仍然残留在煤的主体大分子结构中。

从许多研究的结果和本课题对相关含氧模型化合物研究结果可知^[8,9], CO 来源于煤结构中的酚羟基、羰基等官能团和杂环氧的分解,而且热解所需要

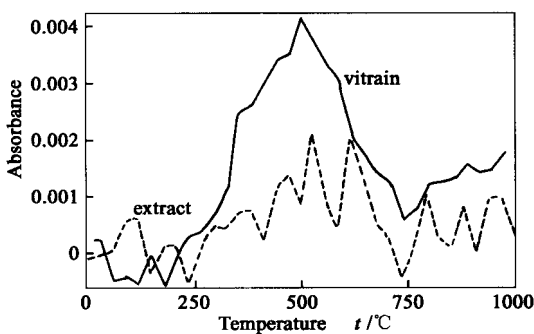


图 5 抽提物和镜煤热解过程中 CO_2 随热解温度的变化
Figure 5 Changes of IR absorbance of CO_2 during pyrolysis

的温度较高。从镜煤抽提物热解-红外的结果发现挥发分中几乎没有 CO 的生成(图 6),可以推测能够产生 CO 的这部分含氧结构在煤中处于芳香大分子结构中,利用溶剂抽提的方法难以从煤结构中分离出来。

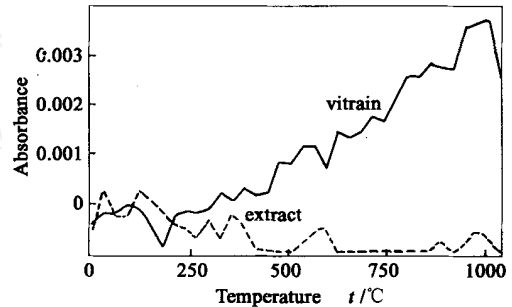


图 6 抽提物和镜煤热解过程中 CO 随热解温度的变化
Figure 6 Changes of IR absorbance of CO during pyrolysis

3 结论

热重实验的结果表明,抽提物分别在 190 和 439 出现两个失重峰,抽提物的最大 DTG 峰明显要大于镜煤 DTG 峰,而且向低温区移动。表明抽提物的热解反应性要比镜煤大的多。

抽提物的热解产物中脂肪烃类产量较多,而且脂肪烃类产物的释放更集中和快速;抽提物的热解固体残留形成环状形态物说明抽提物热解易融化。说明通过溶剂抽提的方法可以将煤分子结构中一部分的脂肪烃被分离出去。抽提物热解产生的甲烷的生成量很少,甲烷不仅来源于煤结构中脂肪烃的裂解,更多可能还来源于煤结构中芳烃烷基侧链的分解。另外,煤中矿物质的催化热解是造成镜煤热解产物中甲烷量明显多于其抽提物的原因之一。抽提物的热解产物有少量的 CO_2 生成,几乎没有产生 CO ,由此推测煤分子结构中热解产生 CO_2 和 CO 含氧结构存在于煤的大分子芳香结构中,难以通过溶剂抽提的方法将其分离出来。

参考文献

- [1] Masashi Iino. Review network structure of coals and association behavior of coal-derived materials[J]. Fuel Proc Technol, 2000, 62 (3): 207-215.
- [2] Jianli Yang, Peter G Stansberry, John W Zondlo. Characteristics and carbonization behaviors of coal extracts[J]. Fuel Proc Technol, 2002, 79 (3): 207-215.
- [3] 陈 菴,高晋生,颜勇捷. 兖州煤环己酮抽提物的组成、结构及性质研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(2): 135-138. (CHEN Chong, GAO Jin-sheng, YAN Yong-jie. Composition, structure and pyrolysis of cyclohexanone extracts of Yanzhou coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997, 25(2): 135-138.)

- [4] Zhimin Zong, Xiaohua Wang, Xianyong Wei. Fractional of organic matter in coals by solvent extraction and analysis of organic compounds in the resulting fractions[A]. Proceedings of the 7th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry[C]. Haikou of China, 2001:347-350.
- [5] 王晓华,熊玉春,顾晓华,等. 几种烟煤 CS₂ 萃取物的 GC/MS 分析[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1):72-77.
(WANG Xiao-hua, XIONG Yu-chun, GU Xiao-hua, *et al.* GC/MS analysis of CS₂-extracts from several bituminous coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(1):72-77.)
- [6] 张枝焕,高先志,方朝亮. 粘土矿物对干酪根热解产物的影响及其作用机理[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1995, 19(5):11-17.
(ZHANG Zhi-huan, GAO Xian-zhi, FANG Zhao-liang. Effects of clay minerals on kerogen pyrolysis and the reaction mechanism[J]. Journal of the University Petroleum, 1995, 19(5):11-17.)
- [7] 张 军,袁建伟,徐益谦. 矿物质对煤粉热解的影响[J]. 燃烧科学与技术, 1998, 4(1):63-68.
(ZHANG Jun, YUAN Jian-wei, XU Yi-qian. Effects of mineral matter on pyrolysis of pulverized coal[J]. Journal of Fuel Combustion Science and Technology, 1998, 4(1):63-68.)
- [8] van Heek K H, Hodek W. Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances[J]. Fuel, 1994, 73(6):886-896.
- [9] Edwin Dorrestijn, Lucas J J Laarhoven, Isabel W C E Arends, *et al.* The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2000, 54(5):153-192.

EXPERIMENTAL STUDY ON PYROLYSIS OF EXTRACT FROM VITRAIN

LIU Sheng-yu, WANG Bao-jun, XIE Ke-chang

(Key Laboratory for Coal Science and Technology of Shanxi Province and Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The compound with low molecular weight is thought to play a key role in the structure of coals and has a significant effect on the process of coal pyrolysis. The purpose of this paper is to describe the characteristic of pyrolytic process of extract. The sample was obtained from vitrain extracted by tetrahydrofuran. The thermal decomposition behavior of vitrain and its extract were investigated by TG and Py-FTIR, the latter can continuously obtain IR spectra of the volatiles as the sample is heated. The TG and DTG curves of extract are different from those of vitrain. The rate of weight loss of extract is higher than that of vitrain. Two peaks in DTG curve of extract were observed at 190 and 452 individually, while no peak was observed at 190 for vitrain. The maximum peak in DTG curve moves towards low temperature compared with vitrain. The results of Py-FTIR shows that the amounts of aliphatics evolution of extract is higher than those of vitrain, the evolution profile indicates the evolution of aliphatic compounds is fast. The amounts of methane and CO₂ evolution from extract were lower than those of vitrain, no CO was produced from extract.

Key words: vitrain; extract; pyrolysis; compound with low molecular weight

Foundation item: National Key Project for Basic Research (G1999022101)

Author introduction: LIU Sheng-yu(1969-), male, Ph. D. student, engaged in research of chemical process.

E-mail: liushengyu@tyut.edu.cn