

煤的溶剂萃取研究进展

王晓华¹ 魏贤勇²

(1. 西安科技学院化学与化工系, 陕西 西安 710054; 2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:综述了近年来溶剂萃取煤的研究进展,讨论了影响萃取率的主要因素,包括溶剂、煤阶、煤岩组分及辅助手段等以及单一及混合溶剂的萃取机理。指出从分子水平上对煤进行分离进而分析是确定煤的化学结构的关键,而可溶化是从分子水平上分离煤的必要条件。溶剂分级萃取是一种行之有效的萃取方法,并提出了煤的溶剂萃取技术的若干研究方向。

关键词:煤;溶剂萃取;分子结构

中图分类号:TQ028.96;TQ531.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)07-0019-04

Advances in coal solvent extraction

WANG Xiao-hua¹, WEI Xian-yong²

(1. Department of Chemical and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;
2. Institute of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Research progress in coal solvent extraction in past few years is reviewed. The main influence factors on extraction including solvent type, coal rank, lithotypes and assistant methods are discussed. The mechanism of coal solvent extraction is analyzed. It is pointed out that the key to confirm the coal chemical structure is to separate and analyze the coal from molecule degree and unfreezing is the premise of coal separation, and it is effective to study coal structure by fractionated extraction method. And several research directions are mentioned.

Key words: coal; solvent extraction; molecule structure

煤的溶剂萃取,尤其是温和条件下对煤进行萃取是研究煤的组成和结构必要而有效的手段。萃取率高的萃取物能够较真实地反映煤的化学结构,而萃取过程中表现出的一些现象则可反映出煤分子之间相互作用的本性及煤与溶剂间相互作用的信息。

煤的溶剂萃取是通过溶剂具有的授-受电子能力将煤中小分子相释放出来的过程。通过逐级萃取对不同溶剂中可溶物和不溶物的分析,一则可为煤结构的建立和验证提供大量依据,二则萃取物中小分子数量在一定程度上代表了煤反应性的强弱。一般认为,煤的溶剂萃取是通过溶剂扩散渗透—交联键断裂—煤网络结构打开—有机质溶解的过程进行的。因此,能对这几个中间过程产生影响的试剂或操作均可以影响萃取率及萃取速率。

1 煤的溶剂萃取影响因素

1.1 溶剂的选择

溶剂萃取物的结构可近似反映煤的结构,但这种近似程度取决于萃取率的高低。因此,在不破坏共价键的前提下选择合适的萃取溶剂是关键问题之一。人们在煤的常温溶剂萃取方面做了大量的工作,然而由于煤分子间有很强的相互作用力,使得一般有机溶剂对煤的萃取率都很低。因此寻找温和条件下对煤有较高萃取率的溶剂体系一直是煤化学家们努力的方向。迄今为止,人们已试验了几十种溶剂及其 2 种或 2 种以上的混合物对煤的萃取性能,但仅吡啶、乙二胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等少数几种溶剂的萃取率较高,并且发现混合溶剂往往具

收稿日期:2003-02-14;修回日期:2003-04-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20076051)、国家重点基础研究专项经费(G1999022101)、高校博士学科点专项科研基金资助项目(98029016)

作者简介:王晓华(1973-),女,博士,讲师,主要从事煤的非燃料转化利用方面的研究,通讯联系人,029-5587386,wxiaohua@vip.sina.com。

有比单一溶剂好得多的溶解性能。

一般来说,含氮的供电子能力较强的溶剂对煤有较高的萃取率。在发现含伯胺基的脂肪族极性溶剂对褐煤有较强的选择性溶解能力之后,不少研究者^[1-3]用乙二胺、二甲基甲酰胺等含氮极性溶剂萃取褐煤和次烟煤,发现溶剂与煤分子发生了很强的化学作用。吡啶一直被认为是良好的氢键受体,可以有效地削弱煤分子间的氢键力^[4],因而对煤有较高的萃取率。环己酮也是一种良好的氢键受体,其中的羰基氧有比氮更强的电负性,可与煤分子中的羟基等形成很强的氢键,从而削弱煤分子间的相互作用力。陈莞等^[5]研究了环己酮在索氏萃取和回流萃取等条件下对不同煤阶煤样的萃取行为,结果发现:环己酮对低阶煤有较高的萃取率,萃取率大致随 C/H 比的降低和萃取温度的升高而增高。

Iino 等^[6]发现 CS₂ 与另一种溶剂的 1:1 的混合溶剂(体积比,下同)比单一溶剂有更高的萃取率,尤其是 CS₂-NMP 混合溶剂对某些烟煤具有很高的萃取率(40%~80%),他们用该混合溶剂对 2 种中国山东枣庄煤进行了萃取,其萃取率分别达 63.0% 和 77.9%^[7]。Takanohashi 等^[8]使用 NMP 及其混合溶剂在室温下对低阶煤进行萃取研究,结果显示:NMP 单一溶剂对澳大利亚 Loy Yang 煤的最高萃取率是 14.3%,而 NMP-甲醇(8:2)和 NMP-水(3:1)混合溶剂的萃取率则分别是 15.3% 和 15.1%,NMP-苯(8:2)和 NMP-二甲基亚砷(1:1)混合溶剂的萃取率次之,均为 13.4%,NMP-CS₂(1:1)混合溶剂对低阶煤并不有效,萃取率仅为 10.9%。Painter 等^[9]发现南非 Upper Freeport 煤在 CS₂-NMP、甲苯-NMP 和环己酮-NMP 混合溶剂中的萃取率分别为 53%、46% 和 59%,而其在 NMP 单一溶剂中的萃取率为 18%。由上述结果对比可知,CS₂-NMP 对煤样的萃取是有选择的,并不是任何煤都能得到高萃取率;而借助 2 种以上溶剂间的协同作用,其他混合溶剂也可以获得较高的萃取率。

1.2 煤种和煤岩组分的影响

煤是复杂的有机岩,随着变质程度以及所含有机显微组分不同,其在溶剂中的溶解性也大不相同。

用 CS₂-NMP 混合溶剂在室温下对煤进行萃取研究表明:含 C 质量分数小于 86% 的煤,萃取率随 C 的质量分数升高而增加;含 C 质量分数大于 86% 的煤,萃取率反而随 C 的质量分数增加而急剧下降;一般以 C 质量分数在 86% 左右的煤萃取率最高。

据报道,C 质量分数在 86% 左右的烟煤,其分子间的交联作用最弱,溶剂最容易破坏分子间的相互作用力,从而导致烟煤在某些有机溶剂中有较高的萃取率。

萃取率的高低除了与 C 含量(煤阶)有关外,还与煤的显微结构组成有关。Takanohashi 等^[10]研究了室温下用 CS₂-NMP 萃取烟煤时显微组分的影响,指出当萃取率小于 30%(干燥无灰基)时,大量的半丝质体和假镜质体被萃取出来,丝质体、粗粒体、碎片体因很难被溶剂穿透而几乎萃取不出来;当萃取率大于 50%(干燥无灰基)时,镜质体优先被萃取出来。袁新华等^[11]分别研究了 5 种煤样的镜煤、亮煤、暗煤和丝炭等宏观煤岩组分室温条件下在 CS₂-NMP 混合溶剂中的溶解性,发现不同煤岩组分的溶解率相差很大,而不同变质程度的煤岩组分的萃取率也不同。其中,对于淮北、徐州煤,其宏观煤岩组分的萃取率顺序为:镜煤>亮煤>暗煤>丝炭,龙口和枣庄煤则是:亮煤>镜煤>暗煤>丝炭;而显微煤岩组分的溶解性顺序依次为:镜质组>壳质组>惰性组。舒新前等^[12]用 CH₂Cl₂ 对神府大柳塔煤及各煤岩组分进行索氏萃取,结果显示:镜煤与亮煤的萃取率较高,其中烷烃及沥青质的含量较高,丝炭的萃取率较低,其中芳烃含量相对较多。李凡等^[13]用吡啶在温和条件下对平朔气煤 3 种显微组分进行了萃取,结果表明:3 种显微组分的吡啶萃取率大小与其芳香缩聚程度高低顺序相反,即萃取率顺序为:稳定组>镜质组>丝质组。

1.3 辅助手段及预处理对煤溶解性的影响

为了最大限度地提高煤的萃取率并得到尽可能多的结构信息,人们采取了许多方式来改变煤在溶剂中的溶解性。

研究^[14-16]表明:添加少量的四氟乙烯(TCNE)、四氰基对醌二甲烷(TCNQ)或 *p*-对苯二胺(PDA)等均能明显提高煤在 CS₂-NMP 混合溶剂中的溶解性。

超声振荡是人们在煤萃取中应用较多的物理辅助手段,研究结果表明^[17-18]:超声在煤-溶剂固液体体系中引起的特殊空化作用及附加产生的 4 个效应——湍动效应、微扰效应、界面效应、聚能效应,能大大加快传统溶剂萃取的速率并提高过程的收率,超声场的介入有可能削弱或断开网孔分子间键能为 $4.19 \times 10^3 \sim 4.19 \times 10^4$ J/mol 的氢键和范德华力,该法对分离和测定萃取物的组成及平均分子质量很有效。

微波辐射经常用来代替加热,因为它能使溶剂

快速升温,并且与极性分子的选择性作用而使萃取效率提高。Latellier等^[19]利用聚焦微波辅助萃取方法从沉积岩中萃取出多环芳烃和烷烃,并与索氏萃取方法进行对比,发现使用微波辐射萃取可以减少萃取时间和溶剂用量。

萃取率的提高主要还通过化学方法。化学处理一般包括酸洗、水解、醇解、烷基化、乙酰化和氧化等,其作用是消除或破坏煤结构单元之间的非共价键作用力,从而有利于提高煤的溶剂萃取率^[20-25]。此外,热解处理及溶剂溶胀作用也影响煤的萃取率。

2 溶剂萃取机理的研究

现代煤化学理论认为,煤是由空间网络构成的骨架结构,一些小分子与骨架发生相互作用,被“固定”在骨架上,或这些小分子自身相互作用形成较大的分子团镶嵌在网络骨架中。煤分子间相互作用力包括较强的离子间力(低阶煤中)、电荷转移力(高挥发分煤中)、 $\pi-\pi$ 作用力(高阶煤中),以及较弱的作用力,如氢键、范德华力等,这些作用力共同作用的结果使煤在大多数有机溶剂中不易溶解。对煤有较强能力的萃取溶剂应该能有效地削弱煤分子间的作用力,并对可萃取物有较强的溶解能力。

此外,渗透与扩散效应是影响萃取的主要物理因素。萃取溶剂必须首先渗透到煤的结构网络中去,才可能与可萃取物发生溶解作用(假定煤的网络骨架是不可萃取的);溶解于溶剂中的物质必须尽快向外扩散,新鲜溶剂继续渗透到孔中才能使溶解作用不断地进行。因此煤中孔隙的大小影响着溶剂向煤中渗透的难易,而溶剂的黏度则直接影响着溶剂和萃取物的渗透和扩散行为。

2.1 单一溶剂的萃取机理

溶剂与煤分子间发生什么样的作用,是否发生化学反应及强保留,一直是人们关心的一个问题。Hall等^[26]从高分子化学角度出发,研究了煤与溶剂间的结合,指出煤分子与吡啶、NMP在索氏萃取条件下可形成“亚稳凝胶”,使吡啶、NMP难以除去。NMP与煤分子之间的作用比吡啶强,更易形成“亚稳凝胶”。与NMP行为相似的溶剂还有氯化吡啶、戊胺、壬胺,与吡啶行为相似的有丁胺。

陈尧^[27]认为,煤片段之间通过非共价键直接连接,片段间也可能缠绕,溶剂萃取时部分非共价键被破坏,一些片段游离出来溶于溶剂,片段间的连接松动;环己酮萃取煤表现出一定的可溶胀性,说明可溶物也起到连接键的作用。环己酮通过羰基与煤分子

中羟基形成很强的氢键,可有效地削弱煤分子间的作用力,它对富含羟基、脂肪性强、芳香度和缩合度低的煤有良好的萃取性能^[5]。李凡等^[13]认为,吡啶具有很强的电子给予体性能和形成氢键的能力,它可以破坏煤分子间的供电-受电键,使小分子被溶解下来,即吡啶主要是将煤大分子网络结构中的含 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 脂肪侧链、 $\text{C}-\text{O}$ 官能团和 $-\text{OH}$ 等小分子化合物萃取出来。

2.2 混合溶剂的萃取机理

Paite等^[9]对NMP混合溶剂比单一溶剂具有更大的萃取率和混合溶剂中 CS_2 与NMP体积比为1:1时具有更高萃取率的现象进行了分析,在研究了NMP的结构后,他认为:与吡啶一样,NMP自己不形成氢键,却能与煤中酚羟基形成强的氢键。但由于它本身存在较强的偶极-偶极相互作用,使它与煤形成氢键的能力很低,因此,单独使用NMP时煤的萃取率并不高。加入 CS_2 使这种相互作用被减弱或打破,在合适的浓度时相互作用减弱至最低,可以最好地接受煤中的氢键,从而也使煤中的非共价键强度大大降低,因此具有良好的溶解性。除了 CS_2 ,其他溶剂也有类似的作用,如环己酮,实验证明NMP-环己酮混合溶剂具有更好的溶解性。

Iino等^[7]单独使用NMP对煤进行萃取时,室温下的萃取率仅为9.3%,而用 CS_2 -NMP(1:1)混合溶剂在相同条件下萃取,萃取率则达55.9%,其中一个重要因素是因为加入 CS_2 降低了溶剂的黏度,使溶剂的渗透、扩散变得较容易。

Li等^[28]在研究NMP-1,4,5,8,9,10六氢萘(HHA)混合溶剂对煤的溶解性时也发现了这2种溶剂间强烈的协同作用,他们认为HHA中的氢转移给煤自由基是关键因素。

Mae等^[22]对 H_2O_2 氧化煤在以醇为主体的二元溶剂中的萃取机理进行了研究,认为甲醇或乙醇很容易渗透进入煤基体,打破煤中的氢键或离子相互作用,并与含氧官能团紧密作用,这促进了非极性溶剂和醇的二元溶剂的渗透,被醇包围的大分子很容易被混合溶剂萃取出来。

3 结语与展望

由于煤结构的复杂性,传统的煤化学未能在分子水平上研究煤的结构及煤转化反应,致使煤转化技术难以取得根本性突破。分子煤化学认为^[29],从分子水平上对煤进行分离进而分析是确定煤的化学结构的关键。而在不破坏共价键的前提下,可溶化

是从分子水平上分离煤的必要条件。但是煤分子间非共价键的相互作用力有多种,单一溶剂常不能同时有效地削弱数种作用力,而这些作用力又因煤阶而异,因此采用溶剂分级萃取是一种较好的萃取方法,根据煤阶不同分别借助不同的溶剂(包括混合溶剂)及预处理方法进行分级萃取,来逐个破坏这些作用力,使煤中大部分有机物在保持共价键的条件下实现最大程度的可溶化,进而使可溶有机物中各组分有效分离,即采用可分离、非破坏性的分析方法得到煤中有机物各组分确切的分子结构,从而为煤转化工艺的突破提供理论依据。由于无法从分子水平上分离,煤中不溶物的确切分子结构也许永远不能为人们认知,但从煤中除去可溶成分后,剩余成分(不溶物)的组成比原煤简单,对其组成结构的表征也应比原煤容易。

基于上述原因,煤的溶剂萃取研究首先是要选用溶解性极强的溶剂体系在较为温和条件下,不破坏煤中共价键,而使煤中尽可能多的有机物以分子状态均匀地分散在溶剂中;其次还需要解决可溶物中各组分的有效分离和在线分析的问题。研究煤的萃取规律是开发煤的溶剂萃取技术的前提,而作为一种技术必须满足萃取率高、对煤种的要求不过于苛刻、溶剂回收容易、工艺条件温和、快捷方便及环境污染小等条件,因此对于煤的溶剂萃取,需要进一步研究的内容还很多,主要方向包括煤种和溶剂的选择、萃取过程中的化学问题、溶剂萃取作用机理和动力学、提高萃取率的方法以及开发溶剂萃取净化煤和煤制芳香族化学制品的工艺等。相信随着研究的深入,煤的溶剂萃取一定能够为实现煤的优化利用提供新的思路,并可望成为煤转化工艺的新技术。

参考文献

- [1] Barkowitz N. The Chemistry of Coal [M]. New York: Elsevier, 1985. 275.
- [2] Gemy J, Pavlicova H. [J]. Fuel Processing Technology, 1991, 27(4): 307.
- [3] Stefanove M, Simoneit B R T, Stojanova G, et al. [J]. Fuel, 1995, 74(5): 768 - 778.
- [4] Larsen J W, Mohammadi M. [J]. Energy & Fuels, 1990, 4(1): 107.
- [5] 陈堯, 高晋生, 颜涌捷. [J]. 燃料化学学报, 1997, 25(1): 60 - 64.
- [6] Iino M, Takanohashi T, Obsuga H, et al. [J]. Fuel, 1988, 67(12): 1639 - 1647.
- [7] Iino M, Takanohashi T, Ohkawa T, et al. [J]. Fuel, 1991, 70(10): 1236 - 1237.
- [8] Takanohashi T, Yanagida T, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(5): 1128 - 1132.
- [9] Painter P C, Sobkowiak M, Gamble V. [J]. Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1998, 43(4): 913 - 915.
- [10] Takanohashi T, Ohkawa T, Yanagida T, et al. [J]. Fuel, 1993, 72(1): 51 - 55.
- [11] 袁新华, 范健, 秦志宏. [J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 60 - 62.
- [12] 舒新前, 王祖衮, 徐精求, 等. [J]. 燃料化学学报, 1996, 24(5): 426 - 433.
- [13] 李凡, 吴东, 刘丽晨, 等. [J]. 煤炭转化, 1992, 15(2): 65 - 72.
- [14] Chen C, Kurose H, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1180 - 1183.
- [15] Chen C, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1105 - 1106.
- [16] Iino M, Takanohashi T, Giray F S, et al. [J]. Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1999, 44(3): 601 - 605.
- [17] 王娜, 孙成功, 李保庆. [J]. 煤炭转化, 1997, 20(3): 22.
- [18] Marta Krzesińska. [J]. Fuel, 1998, 77(6): 649 - 653.
- [19] Letellier M, Budzinski H, Bellocq J, et al. [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(11): 1353 - 1365.
- [20] Yunus Önal, Kadim Ceylan. [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 53(1 - 2): 81 - 97.
- [21] Bimer Jan, Salbut D, Berlozechi Stanislaw. [J]. Fuel, 1993, 72(10): 1063 - 1068.
- [22] Mae K, Maki T, Araki J, et al. [J]. Energy & Fuels, 1997, 11(4): 825 - 831.
- [23] Hayashi J I. [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(1): 69 - 76.
- [24] Miyake M, Stock L M. [J]. Energy & Fuels, 1988, 2(6): 815 - 818.
- [25] Takanohashi T, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1990, 4(3): 333 - 335.
- [26] Hall P J, Larsen J W. [J]. Energy & Fuels, 1993, 7(1): 47.
- [27] 陈堯. 煤中非共价键行为的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 1997.
- [28] Li C, Ashida S, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(1): 190 - 196.
- [29] 魏贤勇, 宗志敏, 秦志宏, 等. 分子煤化学的构想及其发展前景 [A]. 见: 中国工程院化工、冶金与材料学部. 第二届学术会议论文集 [C]. 北京: 清华大学出版社, 1999. 623 - 628. ■
- [30] Ulbricht M, Schwarz H-H. [J]. J Membr Sci, 1997, 136(1 - 2): 25 - 33.
- [31] 张玉忠, 张可达. [J]. 功能高分子学报, 1990, 3(2): 149 - 154.
- [32] 周继青, 叶匀分. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 301 - 305.
- [33] Yanagishita H, Kitamoto D, Ikegami T, et al. [J]. J Membr Sci, 2002, 203(1 - 2): 191 - 199.
- [34] Wenzel A, Yanagishita H, Kitamoto D, et al. [J]. J Membr Sci, 2000, 179(1 - 2): 69 - 77.
- [35] Gozzelino G, Priola A, Malucelli G, et al. [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 127(1 - 3): 83 - 88. ■

(上接第 18 页)

- [27] Wang H, Tanaka K, Kita H, et al. [J]. J Membr Sci, 1999, 154(2): 221 - 228.
- [28] Yamaguchi T, Suzuki T, Kai T, et al. [J]. J Membr Sci, 2001, 194(2): 217 - 228.
- [29] Kai T, Tsuru T, Nakao S-I, et al. [J]. J Membr Sci, 2000, 170(1): 61 - 70.
- [30] Ulbricht M, Schwarz H-H. [J]. J Membr Sci, 1997, 136(1 - 2): 25 - 33.