

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170609

反气相色谱法与汉森溶解度参数软件测定原煤的三维溶解度参数

潘薪羽^{1,2}, 赵丽^{1,2}, 马空军², 王强^{1,2}

(¹新疆大学理化测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830046; ²新疆大学化学化工学院, 煤炭清洁转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用反气相色谱法 (IGC) 研究原煤在温度 433.15、443.15、453.15、463.15 和 473.15 K 时的三维溶解度参数 (HSP), 并使用外推法得到原煤室温 (298.15 K) 时 HSP 的色散力分量 (δ_d)、极性力分量 (δ_p)、氢键力分量 (δ_h) 以及校正溶解度参数 (δ_t) 分别为 $\delta_d=20.83(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p=11.95(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h=11.08(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_t=26.44(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。同时, 采用汉森三维溶解度参数软件 (HSPiP) 模拟原煤在室温下的 HSP, 得到 $\delta_d=19.92(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p=11.18(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h=11.47(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_t=25.56(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。IGC 与 HSPiP 得出的数据一致, 研究结果为煤的热力学性质研究及其溶剂的选择等应用提供了参考。

关键词: 煤; 热力学性质; 溶解度参数; 反气相色谱技术; 汉森三维溶解度参数软件

中图分类号: TQ 511

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 12—4494—06

Determination of three-dimensional solubility parameters using IGC and HSPiP

PAN Xinyu^{1,2}, ZHAO Li^{1,2}, MA Kongjun², WANG Qiang^{1,2}

(¹Center for Physical and Chemical Analysis, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; ²Key Laboratory of Coal Cleaning Conversion and Chemical Engineering Process, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China)

Abstract: The three-dimensional solubility parameters (HSP) of raw coal were determined by inverse gas chromatography (IGC) in the temperature range 433.15 to 473.15 K. The HSP concept was applied to determine components (δ_d , δ_p and δ_h) of corrected solubility parameter (δ_t), and the HSP of raw coal was derived as $\delta_d=20.83(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p=11.95(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h=11.08(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ and $\delta_t=26.44(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ by extrapolation method at room temperature (298.15 K), the HSP of raw coal that was measured as $\delta_d=19.92(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p=11.18(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h=11.47(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ and $\delta_t=25.56(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ by the HSPiP method at room temperature. The results are consistent through two approaches. The results of the study provide a reference for the study of the thermodynamic properties of coal and the choice of its swelling agent.

Key words: coal; thermodynamic properties; solubility parameters; inverse gas chromatography; HSPiP

引言

煤经溶胀后可改善煤化产品质量并提高液化转化率^[1-2], 但煤作为一种复杂的交联体系, 其溶胀 (溶解) 过程表征及机理阐述一直以来都是该领域

研究的难题。于是, 传统上用于表征聚合物与溶剂间相互作用^[3-4]的溶解度理论就被引入用来理解煤在溶剂中的溶胀 (溶解) 行为^[5]。一些研究^[6-7]使用 Hildebrand 一维溶解度参数来推断煤的溶解性, 但该方法由于采用非极性、非交联系统的相互作用体

2017-05-12 收到初稿, 2017-09-09 收到修改稿。

联系人: 王强。第一作者: 潘薪羽 (1992—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21366029, 21566036)。

Received date: 2017-05-12.

Corresponding author: Prof. WANG Qiang, xjuwq@sina.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21366029, 21566036).

系, 对实际体系判断存在较大误差^[8]。Baltisberger 等^[9]使用二维溶解度参数解释煤中氢键、 π - π 键和分散力的相互作用。期间, 材料在溶解过程中存在各种附加影响因素使得多维溶解度概念逐步形成^[10-11]。Hansen^[10]将溶解度理论扩充至三维, 由分散力(δ_d)、极性力(δ_p)和氢键力(δ_h)3 种类型构成 Hansen 溶解度参数(HSP)。

原煤溶解度参数测定方法传统上有溶胀法、基团贡献计算法等, Weinberg 等^[7]采用溶胀法测定了煤的溶解度参数范围为 $7.0 \sim 23.4$ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}。Hombach^[6]采用基团贡献计算法测定了 6 种煤的溶解度参数。Painter 等^[12]分别采用溶胀法和基团贡献计算法测定了伊利诺伊 6 号煤的溶解度参数。然而, 上述方法均存在耗时耗力、误差大等缺点。IGC 是利用已知物化性质的探针分子来研究待测材料的热力学性质的方法, 由于其所采用设备简单、操作简便、数据量大, 广泛应用于聚合物、氧化物、木质素、离子液体等的热力学性质研究^[13-16]。在 IGC 法中, 将待分析样品作为固定相装入色谱柱中, 将一定量低浓度的性质已知的挥发性溶剂的蒸气或液体(探针分子)通过惰性载气带入柱中, 使其通过色谱固定相。待测样品的性质可以通过分析已知性质探针溶剂与固定相之间的保留参数计算得出。测试出探针分子与固定相的相互作用。此外, 材料的三维溶解度参数还可以通过 Hansen 三维溶解度参数软件(HSPiP)模拟确定, 该软件由 Charles M. Hansen 发明, 采用溶剂对材料的溶胀效果来模拟计算其三维溶解度参数, 并对溶剂选择及溶剂相容性进行指导^[17]。

鉴于原煤溶解度参数对于选择合适的煤溶胀剂具有较强的指导作用, 及煤溶胀处理在提高煤液化效率等方面的重要作用, 研究拟采用 IGC 和 HSPiP 模拟测定煤的三维溶解度参数, 为煤溶胀及煤液化相关研究工作提供参考。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

选用新疆伊犁烟煤为研究对象。将原煤粉碎至 $120 \sim 150 \mu\text{m}$, 使用 HCl 和 HF 对粉碎后原煤进行脱灰处理后, 置于 80°C 条件下真空干燥 2 h, 避光封存备用。煤质分析结果见表 1。

实验所用正戊烷(n -C5)、正己烷(n -C6)、正庚烷(n -C7)、正辛烷(n -C8)、正壬烷(n -C9)、正癸烷(n -C10)、十一烷(n -C11)、十二烷(n -C12)、

甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙醚、丁醚、环己烷、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、己烯、辛烯、丙酮、丁酮、戊酮、环己酮、1,4-二氧六环、环氧丙烷、乙腈、噻吩、四氢呋喃、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯均为分析纯, 购于天津市百世化工有限公司, 使用前未经过纯化。

表 1 原煤的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of raw coal

Proximate analysis/%(mass)			Ultimate analysis/%(mass)					
M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	$O_{\text{daf}}^{①}$	H/C
8.41	2.88	38.58	63.46	2.54	0.74	0.39	23.87	0.62

① By difference.

1.2 仪器与方法

1.2.1 IGC 方法仪器及实验条件 使用 HCl 和 HF 对原煤进行脱灰, 将脱灰煤样使用抽吸法装入长度为 120 cm、内径为 1 mm 的不锈钢柱, 在 260°C 的条件下老化 10 h。

采用配有热导池检测器的 QP-2010 气相色谱仪(日本岛津公司), 载气为高纯氮气(99.999%), 流速为 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气流速由皂膜流量计标定。气化室温度及检测器温度均为 250°C 。色谱柱温度分别为 160 、 170 、 180 、 190 和 200°C , 进样量为 $0.2 \mu\text{l}$, 重复进样 3 次得到保留时间, 取平均值用于计算。

1.2.2 IGC 方法分析 HSP 的原理 采用 IGC 测定煤 HSP 的方法, 是将煤作为固定相填充到色谱柱中, 用已知性质有机小分子化合物作为探针, 将探针分子气化后通过色谱柱, 测试探针分子在不同温度、不同载气流速条件下的保留时间, 测定 3 次取平均值计算煤 HSP^[18]。比保留体积(V_g^0)用来表征探针溶剂的洗脱行为, 通过式(1)计算^[19-20]

$$V_g^0 = \frac{273.15}{mT_a} F \frac{P_o - P_w}{P_o} (t_r - t_0) \frac{3(P_i/P_o)^2 - 1}{2(P_i/P_o)^3 - 1} \quad (1)$$

式中, t_r 为探针溶剂的保留时间; t_0 为死时间; $t_r - t_0$ 为净保留时间; P_w 表示室温下水的饱和蒸气压; F 为载气流速; T_a 为室温; m 为固定相中煤的质量; P_i 和 P_o 分别代表色谱柱进口与出口的压力。

根据 Flory-Huggin 理论, 无限稀释状态下溶剂 1 在固定相 2 中的相互作用参数可通过式(2)得出^[21-22]

$$\chi_{12}^\infty = \ln(273.15RV_2/P_1^0V_g^0V_1) - 1 - P_1^0(B_{11} - V_1)/RT \quad (2)$$

式中, R 为气体常数; T 为柱温; V_2 为色谱固定相中待测物的比体积; V_1 为探针溶剂的摩尔体积; P_1^0 为探针溶剂在气相状态下的饱和蒸气压, 可通过 $\lg P_1^0 = A - B/(t+C)$ 计算所得, 其中 t 是柱温, A 、 B 、 C 均为常数; B_{11} 是探针溶剂的第二 Virial 系数, 可通过 $B_{11}/V_c = 0.430 - 0.886(T_c/T) - 0.694(T_c/T)^2 - 0.0375(n-1)(T_c/T)^{4.5}$ 计算得到, 其中 V_c 和 T_c 是溶剂的临界摩尔体积和临界温度, n 是溶剂的有效碳原子数。

溶解度参数是物质内聚能密度的平方根, 是物质固有性质。探针溶剂溶解度参数 δ_1 可通过式(3)计算^[23-24]

$$\delta_1 = \left(\frac{\Delta E_v}{V_1} \right)^{0.5} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_1} \right)^{0.5} = \text{CED}^{0.5} \quad (3)$$

式中, CED 是内聚能密度; ΔH_v 是溶剂蒸发焓; ΔE_v 是内聚能。

煤的一维溶解度参数 δ_2 可通过式(4)计算^[25-26]

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \chi_{12}^\infty = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \quad (4)$$

式中, 探针溶剂溶解度参数 δ_1 可从物理化学手册^[27]中查询得到, 根据式(4), 左侧 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图可得到一条直线, 从斜率 $2\delta_2/(RT)$ 或截距 $\delta_2^2/(RT)$ 可计算出 δ_2 。

煤的 HSP 各分量可以根据式(4)中不同探针溶剂组的直线斜率进行计算, 计算式如下

$$\delta_d = \frac{m_{n\text{-alkanes}} RT}{2} \quad (5)$$

$$\delta_p = \frac{(m_1 - m_{n\text{-alkanes}}) RT}{2} \quad (6)$$

$$\delta_h = \frac{(m_2 - m_{n\text{-alkanes}}) RT}{2} \quad (7)$$

式中, $m_{n\text{-alkanes}}$, m_1 , m_2 分别为正构烷烃系列、芳烃系列、醇系列利用 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图得到的直线斜率。

1.2.3 HSPiP 方法实验条件 煤溶胀度测定采用体积法测定^[19]。取 2 g 干燥煤样置于离心管中, 在室温下以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min 后, 测量煤的初始高度 h_1 。加入 10 ml 溶剂, 边加溶剂边搅拌使煤和溶剂充分接触。

垂直静置 24 h 后, 再次将离心管以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 得到溶胀煤, 测量煤层高度 h_2 。溶胀度(Q)计算式为 $Q = h_1/h_2$ 。 $Q > 1$ 的记为“1”, $Q = 1$ 的记为“0”。将记录的数据录入由 Hansen 团队开发的软件 HSPiP, 软件根据录入数据绘制“Hansen 三维溶剂球”, 模拟计算结果使所有溶剂和原煤的 HSP

均分布在球中, 其中心位置即为模拟计算所得的最优原煤三维溶解度参数。

1.2.4 HSPiP 方法实验原理 相对能量差(RED)用来确定所选有机溶剂对原煤的溶胀性, 由式(8)计算得到

$$\text{RED} = R_a/R_0 \quad (8)$$

式中, R_0 是模拟计算优化后的“Hansen 三维溶解球”半径; R_a 为有机溶剂与聚合物在“Hansen 三维溶解球”中的距离, R_a 由式(9)确定。

$$R_a^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (9)$$

式中, 下角标“1”为有机溶剂的相关参数; “2”为聚合物的相关参数。理论上计算得到最小 RED 的溶剂即为溶胀原煤的最佳溶剂。

2 结果与讨论

2.1 IGC 测定原煤三维溶解度参数

原煤与探针分子间的 χ_{12}^∞ , 可根据式(2)计算得到, 计算结果列于表 2。

χ_{12}^∞ 常被用来判定溶剂与物质是否相容, χ_{12}^∞ 越小两者间相容性就越好。根据文献[28], 当 $\chi_{12}^\infty < 0.5$ 时, 选用溶剂为物质的良溶剂; 当 $0.5 < \chi_{12}^\infty < 1$ 时, 溶剂为物质的一般溶剂; 当 $\chi_{12}^\infty > 1$ 时, 溶剂为物质的不良溶剂。由表 2 可知, 在 160°C 时, 所选的探针溶剂中 $n\text{-C6}$ 、 $n\text{-C7}$ 、 $n\text{-C8}$ 、 $n\text{-C9}$ 、 $n\text{-C10}$ 、 $n\text{-C11}$ 、 $n\text{-C12}$ 、苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、丙苯、丁苯、己烯、辛烯、环己酮、丁醚、叔丁醇、丙酸乙酯为原煤的不良溶剂; 丙酮、丁酮、戊酮、乙醚、异丙醇、仲丁醇、异丁醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、噻吩、四氢呋喃、1,4-二氧六环、环氧丙烷、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙腈、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯为煤的良溶剂, 其余为一般溶剂。

根据式(4)左侧 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图可得到一条直线, 以正构烷烃系列、芳烃系列和醇类的 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图得直线斜率, 根据式(5)~式(7)可以计算出原煤的 HSP。图 1 为不同温度时正构烷烃系列、芳烃系列、醇类的 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图。

表 3 为不同温度时 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图所得斜率, 以及所计算出原煤 HSP。

采用 IGC 不能直接得到室温煤三维溶解度参数, 而研究报道多为室温时 HSP。为了便于比较, 采用外推法^[29]得到室温煤的 HSP 为 $26.44(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$, 各分量为 $\delta_d = 20.83(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p =$

表 2 不同温度原煤与探针溶剂的相互作用参数

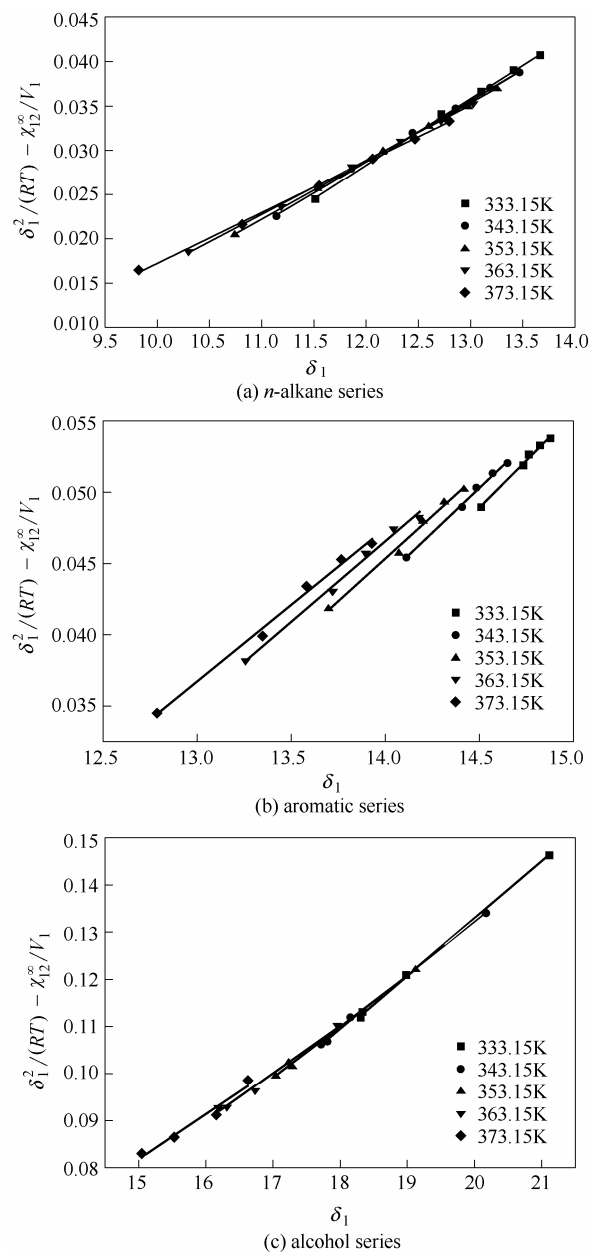
Table 2 Interaction parameter between probes and raw coal at various temperatures

Probe	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃
<i>n</i> -C6	2.026	1.963	1.916	1.785	1.657
<i>n</i> -C7	2.141	2.100	1.967	1.806	1.682
<i>n</i> -C8	2.249	2.134	1.970	1.831	1.765
<i>n</i> -C9	2.333	2.231	2.088	1.904	1.814
<i>n</i> -C10	2.568	2.405	2.236	2.056	1.947
<i>n</i> -C11	2.754	2.567	2.435	2.242	2.155
<i>n</i> -C12	2.980	2.797	2.622	2.428	2.321
benzene	1.197	1.105	1.018	0.8817	0.7119
toluene	1.229	1.164	1.052	0.9091	0.7985
<i>o</i> -xylene	2.533	2.303	2.084	1.877	1.679
<i>m</i> -xylene	3.084	3.066	2.991	2.875	2.686
<i>p</i> -xylene	1.929	1.866	1.833	1.674	1.486
ethylbenzene	2.336	2.203	2.079	1.900	1.696
propyl benzene	2.616	2.438	2.264	2.077	1.991
butylbenzene	3.427	3.344	3.235	3.108	3.034
hexene	3.380	3.217	3.067	2.916	2.785
octene	2.060	1.877	1.714	1.572	1.463
acetone	0.107	0.123	0.372	0.562	0.857
butanone	0.941	1.156	1.488	1.960	3.027
pentanone	-0.790	-0.862	-0.941	-1.018	-1.189
cyclohexanone	3.643	3.596	3.446	3.294	3.163
diethyl ether	-0.446	-0.465	-0.562	-0.621	-0.665
butyl ether	1.982	1.802	1.666	1.560	1.391
isopropanol	-1.128	-1.063	-0.974	-0.938	-0.910
2-butanol	-0.529	-0.483	-0.468	-0.438	-0.425
isobutanol	0.487	0.504	0.526	0.545	0.561
<i>tert</i> -butyl alcohol	3.820	4.056	4.214	4.434	4.616
dichloromethane	-1.934	-1.413	-1.304	-1.267	-1.247
chloroform	-0.919	-0.922	-1.056	-1.198	-1.303
carbon tetrachloride	-0.395	-0.528	-0.687	-0.830	-0.985
thiophene	0.611	0.760	0.805	0.830	0.857
tetrahydrofuran	0.683	0.674	0.642	0.613	0.603
1,4-dioxane	-0.045	-0.109	-0.185	-0.257	-0.337
epoxypropane	-0.305	-0.167	-0.147	-0.131	-0.124
methanol	-2.840	-2.643	-2.519	-2.409	-2.312
alcohol	-1.703	-1.663	-1.587	-1.498	-1.381
propanol	-0.896	-0.762	-0.739	-0.710	-0.688
butanol	-0.128	-0.079	-0.034	-0.005	0.016
acetonitrile	-3.309	-3.262	-3.116	-2.943	-2.796
methyl formate	-1.348	-1.274	-1.144	-1.079	-0.995
methyl acetate	-1.605	-0.974	-0.638	-0.547	-0.505
ethyl acetate	0.284	0.592	0.732	0.815	0.853
methyl propionate	0.297	0.431	0.541	0.579	0.678
ethyl propionate	1.541	1.681	1.807	1.863	1.898

$11.95 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_{\text{h}}=11.08 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。

2.2 HSPiP 软件模拟原煤的三维溶解度参数

表 4 为不同溶剂对原煤的溶胀度, 将溶胀度数据输入 HSPiP 软件, 软件系统自动计算所输入的溶

图 1 不同温度时 $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$ 对 δ_1 作图Fig.1 Relation between δ_1 and $[\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1]$

胀度数据, 并得出原煤三维溶解度参数和对应的三维图和二维图, 如图 2 所示, 其中三维坐标轴分别为色散力、极性力和氢键力溶解度参数分量。模拟结果的 DATA FIT 的值越接近于 1, 说明实验结果越精确, 即所有良溶剂都在溶解度参数球内, 不良溶剂都在球外。 R_0 表示能溶解原煤 R_a 的最大值, 理论上当有机溶剂的 RED 大于 1 时, 表明此溶剂在室温下为原煤不良溶剂。

图 2 中体积最大球体 (绿色) 代表原煤溶解度参数球, 较小实心球体 (蓝色) 代表良溶剂, 位于原煤溶解度参数球内; 较小实心正方体 (红色) 代

表 3 斜率以及原煤的 HSP

Table 3 Slope and HSP of raw coal

Item	T/K	Slope	R^2	δ
<i>n</i> -alkanes	433.15	0.0075	0.9983	13.50
	443.15	0.00698	0.9997	12.86
	453.15	0.00658	0.99996	12.40
	463.15	0.00619	0.99946	11.92
	473.15	0.00572	0.99881	11.25
aromatics	433.15	0.01324	0.99125	10.33
	443.15	0.01253	0.98877	10.22
	453.15	0.01196	0.99331	10.13
	463.15	0.01136	0.99142	9.95
	473.15	0.01074	0.99065	9.87
alcohols	433.15	0.01211	0.99954	8.30
	443.15	0.01139	0.99797	8.12
	453.15	0.01079	0.99617	7.93
	463.15	0.01014	0.98339	7.60
	473.15	0.00955	0.94816	7.53

表 4 原煤溶胀度数据

Table 4 Swelling ratio for raw coal

Solvent	Swelling ratio	Solvent	Swelling ratio
<i>n</i> -C6	1	benzene	1
<i>n</i> -C7	1	toluene	1
<i>n</i> -C8	1	<i>o</i> -xylene	1
<i>n</i> -C9	1	<i>m</i> -xylene	1
<i>n</i> -C10	1	<i>p</i> -xylene	1
<i>n</i> -C11	1	ethylbenzene	1
<i>n</i> -C12	1	propyl benzene	1
dichloromethane	1.09	butylbenzene	1
chloroform	1.08	acetone	1.35
carbon tetrachloride	1	butanone	1.28
diethyl ether	1.12	pentanone	1.39
butyl ether	1	cyclohexanone	1
hexene	1	1,4-dioxane	1.74
octene	1	acetonitrile	1.21
tetrahydrofuran	1.48	thiophene	1.11
methanol	1.28	methyl formate	1.21
alcohol	1.26	methyl acetate	1.22
propanol	1.23	ethyl acetate	1.22
butanol	1.22	methyl propionate	1.2
isopropanol	1.4	ethyl propionate	1.18
2-butanol	1.43	epoxypropane	1.23
isobutanol	1.12	<i>tert</i> -butyl alcohol	1

表不良溶剂,位于原煤的溶解度参数球外。由原煤溶胀实验和 Hansen 软件模拟原煤在室温下的 HSP 为 $25.56(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, 各分量为 $\delta_d=19.92(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p=11.18(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h=11.47(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $R=9.3$, DATA FIT=0.951。结果与采用 IGC 方法测定的 $\delta_d=20.83(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_p=11.95(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h=11.08(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_t=26.44(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 相一致。

$Dw^{[30]}$ 采用基团贡献计算法测定了煤的溶解度参数的范围为 $11\sim 12(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ [$22.5\sim 24.55(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$]。Weinberg 等^[7]采用溶胀法测定了煤的溶解度参数的范围为 $14.3\sim 47.9\text{ MPa}^{0.5}$ [$7.0\sim 23.4(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$]。Painter 等^[12]分别采用溶胀法和基团贡献计算法测定了伊利诺伊 6 号煤的溶解度参数,两种方法得出的结果均为 $11.4(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ [$23.3(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$]。本实验得出的溶解度参数与文献值相近,说明使用 IGC 测定和 HSPiP 软件模拟均可得到准确的溶解度参数值。

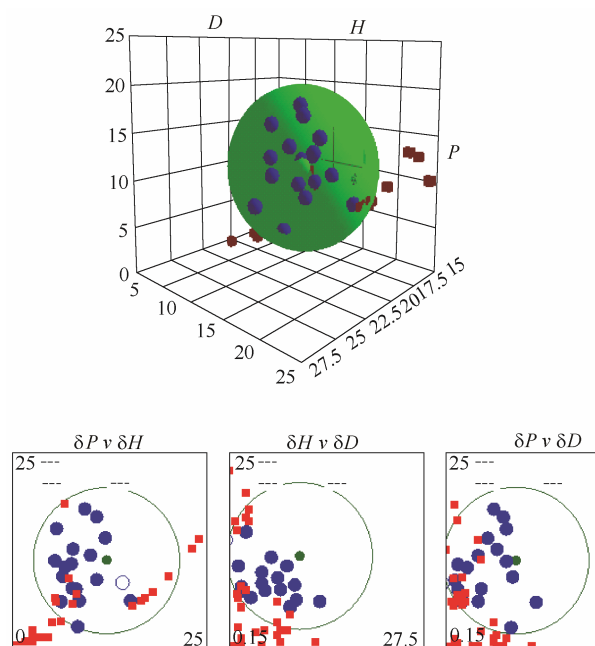


图 2 原煤的三维溶解度参数球及对应的二维参数

Fig.2 Three-dimensional solubility sphere and relevant two-dimensional graphs of raw coal

3 结 论

采用 IGC 测定和 HSPiP 软件模拟均可获得室温下原煤的三维溶解度参数,两种方法所得的测定结果基本一致,说明这两种方法均可以准确可靠地测定煤三维溶解度参数。IGC 方法测定数据量较大,过程稍繁复,需要时间较长,但可以同时得到不同温度下的煤三维溶解度参数,同时可以获得相互作用参数等热力学数据。HSPiP 方法过程简单快速易于推广,但一次仅能测定一个温度下的煤三维溶解度参数。本文通过对原煤三维溶解度参数测定方法研究,将两种方法进行综合,能够得到一种更为有效的选择煤溶胀剂的途径,减少不必要的溶胀实验探索。

References

- [1] JOSEPH J T. Liquefaction behaviour of solvent-swollen coals[J]. Fuel, 1991, **70**(2): 139-144.
- [2] SHUI H, WANG Z, CAO M. Effect of pre-swelling of coal on its solvent extraction and liquefaction properties[J]. Fuel, 2008, **87**(13): 2908-2913.
- [3] ZHANG Y, GANGWANI K K, LEMERT R M. Sorption and swelling of block copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 1997, **11**(1): 115-134.
- [4] ERTAS D, KELEMEN S R, HALSEY T C. Petroleum expulsion (I): Theory of kerogen swelling in multicomponent solvents[J]. Energy & Fuels, 2006, **20**(1): 295-300.
- [5] JONES M B, ARGASINSKI J K. Predictors of solvent effectiveness for dissolution of coal preasphaltenes[J]. Fuel, 1985, **64**(11): 1547-1551.
- [6] HOMBACH H P. General aspects of coal solubility[J]. Fuel, 1980, **59**(7): 465-470.
- [7] WEINBERG V L, YEN T F. 'Solubility parameters' in coal and coal liquefaction products[J]. Fuel, 1980, **59**(5): 287-289.
- [8] REDELIUS P. Solubility parameters and bitumen[J]. Fuel, 2000, **79**(1): 27-35.
- [9] BALTISBERGER R, WOOLSEY N, SCHWAN J, *et al.* Solubility parameter relationships between lignite derived asphaltenes and preasphaltenes[J]. American Chemical Society Advances in Fuel Chemistry Division Preprints, 1984, **29**:43-55.
- [10] HANSEN C M. Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook [M]. CRC Press, 2007: 2-6.
- [11] HUGHES J M, AHERNE D, COLEMAN J N. Generalizing solubility parameter theory to apply to one- and two-dimensional solutes and to incorporate dipolar interactions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, **127**(6): 4483-4491.
- [12] PAINTER P C, GRAF J, COLEMAN M M. Coal solubility and swelling(I): 1. Solubility parameters for coal and the Flory χ parameter[J]. Energy & Fuels, 1990, **4**(4): 379-384.
- [13] BUCKTON G, DOVE J W, DAVIES P. Isothermal microcalorimetry and inverse phase gas chromatography to study small changes in powder surface properties[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1999, **193**(1): 13-19.
- [14] CORDEIROA N, ORNELAS M, ASHORI A, *et al.* Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, **87**(4): 2367-2375.
- [15] DIECKMANN F, KLINGER C, UHLMANN P, *et al.* Surface properties of polyamides investigated by inverse gas chromatography[J]. Polymer, 2001, **42**(8): 3463-3466.
- [16] KOŁODZIEJEK J, GLÓWKA E, HYL A K, *et al.* Relationship between surface properties determined by inverse gas chromatography and ibuprofen release from hybrid materials based on fumed silica[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2013, **441**(1): 441-448.
- [17] LIU G Y, HOCH M, LIU S S, *et al.* Quantitative exploration of the swelling response for carbon black filled hydrogenated nitrile rubber with three-dimensional solubility parameters[J]. Polymer Bulletin, 2015, **72**(8): 1961-1974.
- [18] 倪海月, 任世学, 方桂珍, 等. 反气相色谱法与 Hansen 溶解度参数法测定聚乙烯醇溶解度参数及相关热力学性质[J]. 色谱, 2016, **34**(9): 933-939.
- NI H Y, REN S X, FANG G Z, *et al.* Determination of solubility parameters and the related thermodynamic properties of polyvinyl alcohol using inverse gas chromatography and Hansen solubility parameters[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, **34**(9): 933-939.
- [19] MUTELET F, BUTET V, JAUBERT J N. Application of inverse gas chromatography and regular solution theory for characterization of ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, **44**(11): 4120-4127.
- [20] WANG J, ZHANG Z, YANG X, *et al.* Determination of solubility parameter for dicationic ionic liquid by inverse gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2009, **27**(4): 480-483.
- [21] KAYA I S, İLTER Z, ŞENOL D. Thermodynamic interactions and characterisation of poly[(glycidyl methacrylate-co-methyl, ethyl, butyl) methacrylate] by inverse gas chromatography[J]. Polymer, 2002, **43**(24): 6455-6463.
- [22] NIEDERER B, LE A, CANTERGIANI E. Thermodynamic study of two different chewing-gum bases by inverse gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2003, **996**(1/2): 189-194.
- [23] OHTA M, OGUCHI T, YAMAMOTO K. Evaluation of solubility parameter to predict apparent solubility of amorphous and crystalline cefditoren pivoxil[J]. Pharmaceutica Acta Helvetiae, 1999, **74**(1): 59-64.
- [24] YAZICI O, SAKAR D, CANKURTARAN O, *et al.* Thermodynamical study of poly(*n*-hexyl methacrylate) with some solvents by inverse gas chromatography[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, **122**(3): 1815-1822.
- [25] BOUTBOUL A, LENFANT F, GIAMPAOLI P, *et al.* Use of inverse gas chromatography to determine thermodynamic parameters of aroma-starch interactions[J]. Journal of Chromatography A, 2002, **969**(1/2): 9-16.
- [26] PRICE G J, SHILLCOCK I M. Inverse gas chromatographic measurement of solubility parameters in liquid crystalline systems[J]. Journal of Chromatography A, 2002, **964**(1): 199-204.
- [27] BARTON A F M. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters[M]. 2nd ed. CRC Press, 1991:123-138
- [28] GUILLET J E, ROMANSKY M, PRICE G J, *et al.* Studies of polymer structure and interactions by automated inverse gas chromatography[M]// Inverse Gas Chromatography. American Chemical Society, 1989: 20-32.
- [29] YOO B, AFZAL W, PRAUSNITZ J M. Solubility parameters for nine ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(29): 9913-9917.
- [30] DW V K. Chemical structure and properties of coal (X X VII): Coal constitution and solvent extraction[J]. Fuel, 1966, **45**: 229.