**第三章 东曲2号镜煤结构参数表征及大分子模型的构建**

3.1 东曲2号镜煤结构参数表征

本论文通过对东曲2号镜煤进行FTIR、XPS、13C-NMR、XRD测试数据进行分析，表征此样品的结构并以此来构建其大分子结构模型。

3.1.1 FTIR测试结果分析

图3-1 东曲2号镜煤的红外光谱图

Figure 3-1 the FTIR spectrum of Dongqu No.2 coal

对于煤的红外光谱图大致可以分为四个区域，其区域分别是位于700~900cm-1的芳香烃吸收带，位于1000~1800cm-1的各种含氧官能团和部分脂肪烃吸收带，位于2800~3000cm-1的脂肪烃吸收带，位于3000~3600cm-1的羟基吸收带。

由上图3-1可以看出，东曲2号原煤的红外光谱图中位于400~600cm-1和910~1040cm-1段有吸收强度很弱的峰，且峰型为扁平状，对此峰型产生影响的主要为煤中的灰分。

3.1.1.1 芳香烃吸收带

利用数据分析软件Oringin(Version:7.5)截取700~900cm-1段的红外光谱后，利用插件PFM重新校订此段基线，并参考煤的红外光谱归属进行分峰拟合处理。分峰拟合如图3-2所示，分峰拟合参数详见表3-1。

图3-2 700~900cm-1波段分峰拟合图

Figure 3-2 Curve fitted of 700~900cm-1 wave number

表3-1 700~900cm-1波段分峰参数表

Table3-1 Parameters of 700~900cm-1 FTIR absorbance by curve-fitting

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 峰位/cm-1 | 半峰宽 | 面积百分比/% | 峰位归属 |
| 1 | 721.75 | 12.18 | 0.80 | 灰分 |
| 2 | 750.69 | 29.49 | 23.45 | 一取代芳烃 |
| 3 | 788.22 | 36.72 | 12.70 | 二取代芳烃 |
| 4 | 810.68 | 30.05 | 18.75 | 三取代芳烃 |
| 5 | 836.55 | 34.32 | 13.74 | 三取代芳烃 |
| 6 | 868.47 | 29.86 | 22.07 | 四取代芳烃 |
| 7 | 887.47 | 27.39 | 8.09 | 五取代芳烃 |
| 8 | 915.90 | 10.61 | 0.41 | 五取代芳烃 |

由图3-2知700~900cm-1段的芳香烃吸收带包含三个吸收峰，峰位分别为750cm-1、820cm-1和875cm-1，由表3-1知东曲2#煤原煤苯环氢原子可由五种取代方式取代，其中三取代芳烃和四取代芳烃所占比例最大，约为55%。

3.1.1.2 含氧官能团吸收带

1000~1800cm-1波段红外光谱反映煤中各种含氧官能团的振动，同时还包括少量脂肪烃的伸缩振动以及芳香烃中C=C双键的伸缩振动。煤中的含氧官能团主要有羧基、酚羟基、羰基、甲氧基和醚氧键，甲氧基在早期煤变质作用过程中就已消失，羧基主要存在于褐煤中，东曲2#煤变质程度达到了烟煤阶段因此不含有羧基和甲氧基。由于1000~1800cm-1波段红外谱图吸收峰比较多，因此该吸收带分为16~19个拟合峰比较合适。

利用数据分析软件Oringin(Version:7.5)对东曲2#煤原煤1000~1800cm-1含氧官能团吸收带进行分峰拟合处理，分峰拟合如图3-2所示，分峰拟合参数详见表3-2。



图3-2 1000-1800cm-1波段分峰拟合

Figure 3-2 Curve-fitted of FTIR during1000-1800cm-1

表3-2 1000~1800cm-1段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-2 Peaks parameters of 1000~1800cm-1 FTIR absorbance by curve-fitting

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 峰位/cm-1 | 半峰宽 | 面积百分比/% | 峰位归属 |
| 1 | 1008.16 | 22.58 | 0.81 | ash |
| 2 | 1033.83 | 29.54 | 1.81 | ash |
| 3 | 1073.60 | 99.86 | 5.69 | alkyl ethers |
| 4 | 1177.46 | 102.34 | 9.44 | aryl ethers |
| 5 | 1270.01 | 98.46 | 12.72 | aryl ethers |
| 6 | 1343.33 | 69.78 | 9.97 | C-O phenols |
| 7 | 1380.15 | 31.78 | 3.78 | C-O phenols |
| 8 | 1403.33 | 23.43 | 2.38 | CH2-C=O |
| 9 | 1425.16 | 33.87 | 4.97 | CH3-Ar |
| 10 | 1450.14 | 36.96 | 7.08 | CH3-Ar |
| 11 | 1480.34 | 56.86 | 4.87 | CH3-,CH2- |
| 12 | 1524.25 | 78.26 | 4.98 | CH3-,CH2- |
| 13 | 1583.51 | 56.84 | 8.91 | aromamic C=C |
| 14 | 1615.60 | 50.35 | 14.77 | aromamic C=C |
| 15 | 1658.26 | 42.84 | 6.46 | conjugated C=O |
| 16 | 1718.28 | 61.10 | 1.34 | carboxyl acids |

结合分峰拟合图与分峰参数表可知，1000~1300cm-1段吸收峰的出现归因于煤中含有C-O键的含氧官能团（酚羟基、醚氧基）的振动，1307.908 cm-1处吸收峰的出现归因于煤中羰基的振动，1354.31~1403cm-1段吸收峰的出现归因于脂肪烃CH的对称和不对称的变形振动，1489.92~1659.63cm-1段吸收峰的出现归因于煤中芳香族化合物C=C的伸缩振动。由吸收峰分峰参数表可知残煤和沥青质中氧元素的主要存在形式为羰基、酚羟基和醚氧基。

3.1.1.3 芳香烃吸收带

2800~3000cm-1波段的红外光谱反映的是煤中脂肪烃-CHx对称和不对称的伸缩振动[57]，该段吸收带分为5~8个拟合峰较为合适。残煤和沥青质2800~3000cm-1波段脂肪结构的分峰拟合图见图3-3，分峰参数表见表3-3。



图3-3 2800~3000cm-1波段分峰拟合图

Figure 3-3 Curve fitted of 2800~3000cm-1 wave number

表3-3 2800~3000cm-1段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-3 Peaks parameters of 2800~3000cm-1 FTIR absorbance by curve-fitting

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 峰位/cm-1 | 半峰宽 | 面积百分比/% | 峰位归属 |
| 1 | 2837.53 | 34.72 | 7.39 | 对称的CH2 |
| 2 | 2854.62 | 26.21 | 11.08 | 对称的CH2 |
| 3 | 2873.34 | 34.85 | 12.48 | 对称的CH2 |
| 4 | 2899.85 | 33.56 | 18.17 | CH |
| 5 | 2923.88 | 29.14 | 32.46 | 不对称的CH2 |
| 6 | 2954.18 | 28.92 | 18.42 | 不对称的CH3 |

由图3-3可知2800~3000cm-1段红外光谱包含三个显著的吸收峰，峰位分别为2850cm-1、2925 cm-1和2960 cm-1。2850cm-1吸收峰反映的是脂肪烃中对称的CH2的伸缩振动，2925 cm-1吸收峰反映的是脂肪烃中非对称的CH2的伸缩振动。2960 cm-1吸收峰反映了CH3的非对称伸缩振动。

煤中对称的CH2含量为30.95%，非对称的CH2含量为32.46%，CH3的含量为18.42%，而CH的含量为18.17%。**(继续分析…)**

3.1.1.4 羟基吸收带

羟基是煤中形成氢键的重要原因，对煤的反应性有重要影响。煤中的羟基类型包括五种：自由羟基、环状羟基、与醚形成氢键的羟基、与苯环形成氢键的羟基、羟基间形成氢键的羟基[58]。煤中羟基的类型决定3000~3600cm-1波段红外光谱分为5个拟合峰比较合适。

残煤和沥青质3000~3600cm-1波段红外光谱分峰拟合图如图3-6所示，分峰参数表见表3-6。



图3-4 3000~3600cm-1波段分峰拟合图

Figure 3-4 Curve fitted of 3000~3600cm-1 wave number

表3-4 3000~3600cm-1段红外吸收峰分峰参数表

Table 3-4 Peaks parameters of 3000~3600cm-1 FTIR absorbance by curve-fitting

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 峰位/cm-1 | 半峰宽 | 面积百分比/% | 峰位归属 |
| 1 | 3040.18 | 55.64 | 2.33 | 苯环C-H |
| 2 | 3243.77 | 149.10 | 13.48 | 环状氢键 |
| 3 | 3401.19 | 169.02 | 48.25 | 羟基-醚氢键 |
| 4 | 3481.90 | 129.96 | 21.31 | 羟基-羟基氢键 |
| 5 | 3559.99 | 97.55 | 11.84 | 羟基-π氢键 |
| 6 | 3622.35 | 57.86 | 2.78 | 自由氢键 |

由表3-4可知东曲2#煤原煤中含量最多的氢键类型是羟基-醚氢键，其次是羟基-羟基氢键，主要原因是煤中含有较多的醚氧基和酚羟基，不同煤分子之间的酚羟基相互连接可以形成此类氢键。而羟基N氢键和羟基-π氢键含量则比较少。

3.1.2 XPS测试结果分析

X射线电子能谱为煤大分子结构模型的构建提供依据，通过X射线电子能谱这一重要手段能看出煤中氧、氮、硫等杂原子存在形式。本文通过 对东曲2号镜煤进行XPS测试，并利用测试数据对XPS谱图进行分峰拟合，来表征O、N、S三种元素在样品中的赋存形态。

3.1.2.1 氧元素

东曲2号镜煤的O1s XPS谱图及其分峰拟合图如图3-5所示。



图3-5 氧原子的XPS分峰拟合图

Figure 3-5 Curve-fitted of oxygen atom

表3-5氧原子的存在形式及含量

Table 3-5 Oxygen atom form and content

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| E/eV | Oxygen form | Content wmol% |
| 531.48 | 无机氧 | 13.58 |
| 533.19 | C=O | 48.26 |
| 534.43 | 吸附氧 | 38.16 |

张卫[59]认为无机氧、有机氧和吸附氧为煤中O元素的三种赋存形态，其中-COOH、C=O、-OH和C-O-C为有机氧的四种赋存形态。由表3-5可以看出，样品中无机氧的含量为13.58%，吸附氧的含量为38.16%，有机氧的含量为48.26%，三种氧元素存在形式的比例为1:3:4。由于东曲2号镜煤的变质程度较高，故此样品中已不含有羧基，氧元素主要存在于羰基中。

[59]张卫,曾凡桂. 中等变质程度煤中羟基的红外光谱分析[J].太原理工大学学报,2005(05):545-548.

3.1.2.2 氮元素

成煤植物、微生物含有的蛋白质、氨基酸、叶绿素及生物碱等[]是煤中的氮元素主要来源，且氮元素几乎全部以吡咯型氮（N-5）、吡啶型氮（N-6）、氮氧化物（N-X）和质子化氮（N-Q）[60]等有机物的形式存在，此外还有一定量的吡啶酮和不饱和芳香氨基。其中，吡啶与吡咯由于化学性质不活泼可在煤变质过程中保持稳定，因此煤中氮元素最主要的存在形式是吡咯型氮和吡啶型氮，氮氧化物和质子化氮的含量较少，东曲2号镜煤的N1s XPS分峰拟合如图3-8所示。

[]杨卉艳. 微生物法脱除煤中有机氮研究[D]. 太原理工大学, 2005.



图3-8氮原子的XPS分峰拟合

Figure 3-8 Curve-fitted of residue of nitrogen atom

表3-9 氮原子的存在形式及含量

Table 3-9 Nitrogen atom form and content

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| E/eV | Sulfur from | Content Wmol / % |
| 398.54 | 吡啶型氮（N-6） | 41.90 |
| 399.96 | 吡咯型氮（N-5） | 35.57 |
| 401.05 | 季氮（N-X） | 14.96 |
| 402.49 | 氮氧化物（N-Q） | 7.581 |

东曲2号镜煤的N1s XPS谱图中398ev和400ev附近存在两个明显的吸收峰，由表3-9可知分别归属于吡啶型氮（N-6）和吡咯型氮（N-5），两者的总含量超过了煤中氮元素总量的77%，吡咯型氮与吡啶型氮的含量之比为1:1。由元素分析，N元素的质量分数为1.56%，所以考虑在模型中加入一个吡啶和一个吡咯。

3.1.3 13C核磁共振结果分析

13C核磁共振是一种表征有机材料结构组成的重要手段，是研究有机化合物结构和构象等的重要工具。早在1955年核磁共振就开始用于煤的研究，主要用来研究煤中碳、氢原子分布，煤的芳香度及煤中缩合芳香结构等[1,2]。近年来，随着实验技术的不断改进，如交叉极化(CP)、魔角旋转(MAS)、偶极相移(DD)、旋转边带全抑制(TOSS)等技术的应用，才使得煤的13C核磁共振技术广泛应用。13C核磁共振光谱可以直接提供煤大分子结构的骨架信息，反映煤芳香结构单元的连接方式，为煤大分子结构模型的构建提供重要依据。

[1] Yoshida T , Maekawa Y . Characterization of coal structure by CP/MAS carbon-13 NMR spectrometry[J]. Fuel Processing Technology, 1987, 15(none):385-395.

[2] 叶朝辉, 李新安. 煤的固体高分辨~(13)C-NMR谱[J]. 科学通报, 1985, 30(20):1545-1545.



图3-9 13CNMR核磁谱图

Figure 3-9 13CNMR spectrum

由图3-9可以看出13C核磁谱图的化学位移范围是0~250ppm，核磁图谱主要包括四个吸收峰，分别为位于0~25ppm的甲基、亚甲基峰；位于25~60ppm的季碳和次甲基峰；位于90~165ppm的芳香碳峰；位于175~220ppm的羰基碳峰[61]。90~165ppm的芳香碳峰的吸收强度明显大于脂肪碳吸收峰，表明煤结构中芳香碳原子占主导地位，脂肪碳起到连接芳香环的作用。

由于煤结构的复杂性，在13CNMR核磁谱图中，不同化学结构的特征峰出现重叠现象，参考13C核磁的碳化学位移归属，使用Origin7.5软件对东曲2号镜煤的13C核磁谱图进行分峰处理如图3-10所示，碳化学位移归属见表3-11。



图3-10 13CNMR分峰谱图

Figure 3-10 Curve-fitted 13CNMR spectrum

表3-11 13CNMR分峰模拟参数

Table 3-11 Parameters of 13CNMR by curve-fitting

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 峰位/ppm | 半峰宽 | 面积百分比/% | 峰位归属 |
| 1 | 15.16 | 8.35 | 1.84 | 脂甲基 |
| 2 | 21.01 | 7.11 | 4.01 | 芳甲基 |
| 3 | 29.88 | 10.85 | 4.06 | 与脂甲基相连的亚甲基 |
| 4 | 35.69 | 9.60 | 5.68 | 亚甲基 |
| 5 | 41.92 | 9.41 | 4.35 | 次甲基 |
| 6 | 51.18 | 16.62 | 5.06 | 氧接亚甲基碳 |
| 7 | 112.92 | 15.37 | 3.93 | 质子化芳碳 |
| 8 | 120.43 | 9.92 | 12.10 | 质子化芳碳 |
| 9 | 127.31 | 9.91 | 28.06 | 质子化芳碳 |
| 10 | 137.97 | 11.81 | 16.63 | 桥接芳碳 |
| 11 | 149.40 | 14.82 | 2.79 | 侧支芳碳 |
| 12 | 158.97 | 16.98 | 1.06 | 氧取代芳碳 |
| 13 | 207.59 | 13.16 | 3.44 | 羰基碳 |
| 14 | 214.11 | 10.10 | 4.08 | 羰基碳 |
| 15 | 223.92 | 14.33 | 2.93 | 羰基碳 |

对13CNMR核磁谱图分峰处理之后，根据各个官能团的峰位归属和面积百分比计算出表征煤化学结构信息的12个结构参数，见表3-13。

表3-13 结构参数表

Table 3-13 Parameters

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 芳香碳部分 | 芳香碳类型 |  | 脂肪碳部分 | 脂肪碳类型 |  |
| *fa* (100-220) | 总碳 | 0.75 | *fal* (-90) | 总碳 | 0.25 |
| *fa’*(100-165) | 芳环碳 | 0.65 | *falH* (-36) | 亚甲基或次甲基碳 | 0.10 |
| *faC*(165-) | 羧基碳 | 0.10 | *fal\**(36-50) | 甲基碳或季碳 | 0.10 |
| *faH*(100-129) | 质子化芳碳 | 0.44 | *falO*(50-90) | 氧连碳 | 0.05 |
| *faN*(129-165) | 非质子化芳碳 | 0.21 |  |  |  |
| *faP*(150-165) | 酚羟基或醚氧连碳 | 0.01 |  |  |  |
| *faS*(135-150) | 烷基取代碳 | 0.03 |  |  |  |
| *faB*(129-137) | 芳香桥碳 | 0.17 |  |  |  |

由表3-13可知，东曲2号镜煤的*fa’*为0.65即此样品的核磁芳碳率为0.65，此结果与FTIR所计算得到的红外芳碳率0.67对应一致，验证了此次数据拟合处理的正确性。

3.1.4 X射线衍射结果分析

对材料进行X射线衍射测试，可以获得材料内部的成分构成、原子和分子的形态等信息，特别是对由多种晶体组成的混合物质。由于煤结构成分的复杂特征，具有非晶质性和非均一性，因此XRD已经成为研究煤聚集态结构的一种重要手段，XRD对煤结构的研究主要体现在两个方面：一是鉴定煤中各种矿物质的种类和含量，二是表征煤大分子结构的聚集态结构特征。



图3-12 东曲2号煤XRD原始谱图

Figure 3-12 XRD original spectrum of Dongqu No.2 coal

由图3-12可知，图谱中均包含两个明显的衍射峰，2θ=25°的002峰衍射强度很大，2θ=43°左右的100峰衍射强度则比较弱，峰型比较低缓。002峰实际是由002带和γ带叠加形成的，002带与芳香层片的堆垛有关，γ带则是由煤中脂肪烃引起的，受煤脂肪侧链、环烷烃含量的影响。

将的XRD谱图测试数据导入Origin7.5中，并对其进行重叠峰解析，分峰处理主要选取了5°~35°的002峰部分和35°~50°的100峰两部分， 002峰和100峰分峰拟合如图3-13所示，分峰参数见表3-14。





图3-13 XRD图谱分峰拟合，a-5°~35°的002峰，b-35°~50°的100峰

Figure 3-13 Curve-fitted of asphaltene XRD spectrum, a-5°~35° diffraction peak，b-35°~50° diffraction peak

表3-14 分峰参数表

Table 3-14 parameters by curve-fitting

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Number | 2θ/° | FWHM | Peak Type |
| γ Band | 19.58 | 12.57 | Gaussian |
| 002 Peak | 24.96 | 4.27 | Gaussian |
| 100 Peak | 43.42 | 9.00 | Gaussian |

所要计算的XRD参数有芳香层间距（d002）、芳香层片的延展度（La）、堆砌高度（Lc）、堆砌层数（N）和层间距d002可通过式（3-1）~（3-4）得出[63]。

d002= （3-1）

Lc= （3-2）

La= （3-3）

Nave=+1 （3-4）

式中:

λ—X射线的波长，（nm）

θ002、θ100—002峰和100峰所对应的衍射角度，（°）

β002、β100—002峰和100峰所对应的半峰宽值，（rad）

K1、K2—微晶形状因子，K1=0.94，K2=1.84

将原煤、残煤和沥青质的XRD分峰参数代入到式（3-1）~（3-4），计算得出煤的结构参数，计算结果见表3-15，

表3-15 XRD结构参数表

Table 3-15 structure parameters of XRD

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 层间距d002/（Å） | 延展度La/（Å） | 堆砌高度Lc/（Å） | 堆砌层数/N |
| 3.55 | 19.62 | 21.32 | 6.01 |

由表3-15可知，此样品的层间距d002大小为3.55 Å略大于石墨的3.35 Å，由于堆砌层数为6.01层，故有堆砌高度为21.32 Å符合基本客观规律。由于此样品的变质程度较高，故与芳香环相连的脂肪侧链相对含量较高，所以造成延展度La较大。

3.2东曲2号镜煤大分子模型的构建

3.2.1 芳香结构单元

碳含量为80%的烟煤中缩合芳环中苯环平均个数为2个，碳含量为85%的烟煤缩合芳环中苯环平均个数为3个，当烟煤中碳含量大于90%时，缩合芳香环中苯环的个数为3~5个。缩合程度为2的芳香化合物萘环X*BP*为0.25，缩合程度为3的芳香化合物蒽环的X*BP*为0.4。芳香桥碳与周碳之*XBP*=*faB*/（*faH*+*faP*+*faS*）是煤大分子模型构建过程中一个非常重要的参数[64]，由表3-13中的12个煤结构参数计算得出残煤和沥青质中芳香桥碳与周碳之比分别为0.336和0.28，因此残煤结构模型芳香骨架以蒽环为主，萘环和苯环为辅；沥青质结构模型芳香骨架以萘环为主，蒽环和苯环为辅。通过调整结构模型中苯环、萘环和蒽环的数学组合，使残煤和沥青质模型*XBP*接近0.336和0.28，并最终确定了结构模型中芳香骨架组合，结果见表4-1，

表4-1残煤和沥青质芳香结构类型和数量

Table 4-1 Types and quantities of aromatic unit structure of residue and asphaltene

表3 东曲2号煤芳香结构类型和数量

Table3 Types and quantities of aromatic unit structure of Dongqu No.2 coal

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 芳香结构类型 | | 数量 | 芳香结构类型 | | 数量 |
| 说明: 33 | 4 Ring | 3 |  | 1 Ring | 1 |
|  | 3 Ring | 2 |  | < 3.0 Å | 1 |
|  | 2 Ring | 2 |  | 1 |

3.2.2 脂肪结构

煤中脂肪烃以烷基侧链、环烷烃和氢化芳环等形式存在。碳含量为80.4%时，烷基侧链中含有的碳原子平均数目为2.2，碳含量为84.3%时，烷基侧链中含有的碳原子平均数目为1.8，烷基碳占碳原子总数的比例随着煤变质程度的增加而下降。

700~900cm-1段分峰结果显示残煤芳香环以二取代方式为主，其次是三取代和五取代方式；而沥青质中五取代和三取代方式占主导地位，二取代方式含量较少，表明沥青质中芳香结构中连接有更多的甲基和亚甲基。

2800~3000cm-1波段分峰模拟显示残煤中脂肪烃的主要为CH2，其次为甲基，次甲基含量最少；沥青质中亚甲基CH2也占据主导地位，且亚甲基的含量高于沥青质。

脂肪烃结构形式的确定还需要结合13CNMR碳核磁共振测试结果，由表3-13表可知，残煤中*fal*值为29.4%，沥青质中*fal*值为30%，表明沥青质中脂肪烃含量高于残煤。

综合以上分析得知，沥青质中脂肪烃含量高于残煤，两组分脂肪烃的主要存在形式为脂肪侧链和环烷烃，其中CH2的含量最多，其次为甲基和次甲基。

3.2.3 杂原子结构

由芳香结构单元的类型和数量，得样品中芳香族碳原子的个数为117，再根据芳碳率计算得出模型中碳原子总数为174。而元素分析可以确定各元素原子个数比，从而计算出O、N原子个数分别为5、2。

（1）氧原子

煤中含氧官能团包括羧基、羰基、羟基、甲氧基和醚氧键五种形式，中等变质程度焦煤中已不含有甲氧基和羧基，因此结构模型中不再添加甲氧基和羧基。羰基和羟基则存在于从泥炭至烟煤的整个变质过程[65]。

残煤和沥青质氧原子主要存在形式为C-O和C=O，并且含有少量的无机氧和吸附氧。对于531eV和533eV的官能团归属有不同的观点，有文献[66]认为531ev和533ev属于C-O和C=O,也有文献[67]认为531ev和533ev归属于C=O和C-O，本文持与前者一样的观点，在13CNMR核磁图谱中60~90ppm的氧接脂肪烃部分并没有明显的吸收峰，说明样品中醚氧键的含量很少，而在190~220ppm的羰基碳峰强度很大，说明羰基的含量比较高。由XPS分峰归属得出两种组分中C=O和C-O的含量之比为5:1和5:2，因此在残煤模型中添加1个酚羟基和5个羰基，在沥青质模型中添加1个醚氧键、1个酚羟基和4个羰基。

（2）氮原子

残煤和沥青质中N元素主要存在形式为吡啶型氮和吡咯型氮。其中吡咯型氮和吡啶型氮含量比值约为1:1，经计算残煤和沥青质模型中氮原子个数均为2，因此模型中均添加了1个吡咯环和1个吡啶环。

（3）硫原子

由样品的元素分析知在样品中的含量较低为0.57%，煤中硫元素的赋存形式有无机硫和有机硫，有机硫主要以硫醚和杂环醚的形式存在，在褐煤中的有机硫的存在形式为硫醇和脂肪硫醚，在烟煤中的存在形式是噻吩环。由碳原子总数计算出硫原子的个数小于1，又考虑到构建过程中ACD/CNMR Predictor软件的计算能力的限制，碳原子总数不能超过255个，因此残煤和沥青质模型中不再添加硫原子。

3.2.4 模型修正

使用ACD/Chem Sket软件构建初始平面模型，构建过程中主要参考了Wiser化学模型，Wiser模型是比较全面合理的煤化学结构模型，该模型主要反映了烟煤的结构特征，模型中存在氢化芳环和烷链桥结构。采用ACD/CNMR Predictor软件计算结构模型的13CNMR化学位移，将化学位移导入到gNMR软件计算模型13CNMR图谱，并与试验13CNMR图谱对比。由于同分异构体的存在，构建过程中需不断调整各结构单元的连接方式，使得13CNMR模拟图谱与实测图谱很好地吻合。

图4-2为东曲2号镜煤的初始平面结构模型，并将得到的13CNMR模拟图谱导入origin8.0软件中与实测图谱对比，如图4-3所示，

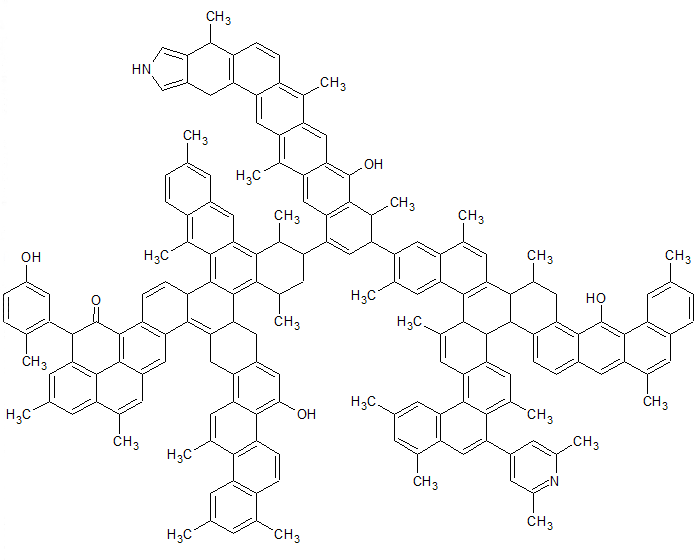


图4-2初始平面结构模型

Figure 4-2 Initial plain model



图4-3初始平面模型13CNMR计算图谱与试验图谱对比图

Figure 4-3 Comparison of calculated 13CNMR specturm with experimented of initial plain model

由图4-3可知，

沥青质模拟图谱与试验图谱并没有很好的吻合，25~55ppm的计算图谱低于试验图谱，表明沥青质模型中亚甲基、次甲基的含量低于真实含量；另外计算图谱100~129 ppm的芳香碳峰出现了右偏现象，说明芳香环之间的连接方式与真实煤结构有较大的差异，需要重新绘制平面模型。

由图4-7可知沥青质13CNMR计算图谱与试验图谱整体吻合程度较高，只是在190~220ppm区域相差较大，该区域碳化学位移归属于煤中的羰基碳原子，受试验过程中边带效应的影响[68]，试验图谱羰基碳峰吸收强度相较计算图谱偏大。

分子结构模型构建完成后，计算了两种模型的结构参数，结果见表4-2，

表4-2 模型结构参数

Table 4-2 parameters of structure model

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 分子式 | 元素含量/（*w*t/%） | | | | 相对分子量 | 芳香度/% |
| C | H | O | N |
| 沥青质 | C174H148O5N2 | 89.04 | 6.36 | 3.41 | 1.19 | 2347 | 66.5 |