

评价煤大分子结构芳香性 及缩合程度的研究

A STUDY ON THE EVALUATION OF THE AROMATICITY AND CONDENSATIONAL DEGREE OF COAL MACROMOLECULAR STRUCTURE

张代钧 鲜学福

Zhang Daijun Xian Xuefu

(重庆大学资源及环境工程系)

摘 要 通过对煤大分子中脂肪边基和杂原子的校正,使煤大分子与氢化芳香碳氢化合物等效,研究了煤大分子结构的芳香性和缩合程度,得到了与煤大分子结构性质基本吻合的结果。

关键词 煤; 煤大分子; 煤的结构

中国图书资料分类法分类号 TQ530

ABSTRACT The aromaticity and condensational degree of coal macromolecular structure are studied through the correction for the presence of aliphatic side chains and hetero-atoms in coal macromolecule, which enables the coal structure to be considered as the purely hydro-aromatic hydrocarbon. The results agree with the properties of coal macromolecule.

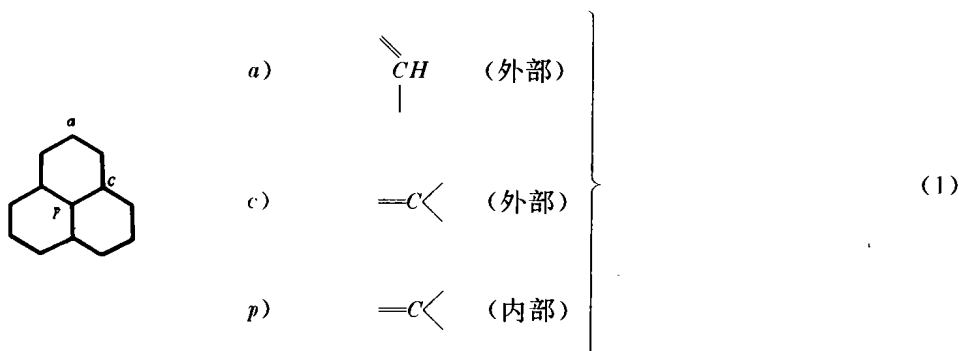
KEY WORDS coal; coal macromolecule; coal structure

0 引 言

一般认为,煤大分子是由缩聚芳香核和氢化芳香核(统称为煤大分子基本结构单元)通过亚甲基、醚键、亚甲基醚键、芳香碳—碳键等连结而成。关于煤大分子结构的芳香性和缩合程度的评价,历来都受到广大煤化学家的高度重视,曾经用结构统计分析法、化学方法、物理方法以及物理化学方法等进行过研究。本文陈述了一种通过让煤大分子与氢化芳香碳氢化合物等效来评价煤大分子结构芳香性和缩合程度的方法。运用这一方法,能对煤大分子结构基本单元的许多参数进行研究。

1 芳香族碳氢化合物的摩尔体积与其氢碳原子比的关系

根据碳原子在分子中的位置,如下图所示,可将芳香族碳氢化合物中的碳原子分为三类:



假设这3类碳原子对分子摩尔体积的贡献分别为 k_a , k_c 和 k_p , 则分子的摩尔体积可由分子中各类碳原子数目进行计算。

对于苯、萘和蒽等渺位缩合的芳香族碳氢化合物,其分子中各类碳原子数分别为:

$$\left. \begin{array}{l} C_a = 2(R_a - 1) + 6 \\ C_c = 2(R_a - 1) \\ C_p = 0 \end{array} \right\} \quad (2)$$

这里, R_a 为分子中的芳香环数; 这样,

$$H/C = \frac{2(R_a - 1) + 6}{4(R_a - 1) + 6} \quad (3)$$

$$V_m/C = (K_a - K_c)H/C + K_c \quad (4)$$

这里, V_m/C 为分子的折合摩尔体积, H, C 分别为分子中的氢碳原子数, 以下同。可见, 对于渺位缩合芳香族碳氢化合物, 其折合摩尔体积与氢碳原子比呈线性关系。

对于晕苯、卵苯和循环蒽等迫位缩合的芳香族碳氢化合物, 其分子中各类碳原子数分别为:

$$\left. \begin{array}{l} C_a = 10 + \frac{2}{3}(R_a - 4) \\ C_c = 4 + \frac{2}{3}(R_a - 4) \\ C_p = 2 + \frac{4}{3}(R_a - 4) \end{array} \right\} \quad (5)$$

于是

$$H/C = \frac{30 + 2(R_a - 4)}{48 + 8(R_a - 4)} \quad (6)$$

$$V_m/C = (K_a - K_p)H/C + \frac{1}{4}(K_c + 3K_p) \quad (7)$$

其折合摩尔体积与氢碳原子比也呈线性关系。

对于缩合程度最大的迫位缩合芳香族碳氢化合物, 如果设 x 等于六边形花环数(苯为1. 晕苯

为2),那么这类分子的各类碳原子数可表为

$$\left. \begin{aligned} C_n &= 3 + 3[1 + 4(R_n - 1)/3]^{1/2} = 6r \\ C_t &= 3[1 + 4(R_n - 1)/3]^{1/2} - 3 = 6(r - 1) \\ C_p &= 3 + 2(R_n - 1) - 3[1 + 4(R_n - 1)/3]^{1/2} = 6(r - 1)^2 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\text{这样} \quad H/C = 6r/6r^2 = 1/r \quad (9)$$

$$R_n - 1 = 3r(r - 1) \quad (10)$$










$$V_m/C = (K_p - K_t)(H/C)^2 + (K_n + K_t - 2K_p)(H/C) + K_p \quad (11)$$

折合摩尔体积与氢碳原子比呈二次抛物线关系。

2 煤大分子的等效氢化芳香碳氢化合物

这里,我们视煤大分子的基本结构单元为含有烷基边链和杂原子的氢化芳香碳氢化合物,并对其进表1的校正,校正后的煤大分子基本结构单元与氢化芳香碳氢化合物等效。

表1 煤大分子结构单元的校正

结构因素	校正因子	摩尔体积校正
$R_n - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$	减去 $(\text{CH}_2)_n$	- 16.67ml/mol 烷基碳原子
$R_n - \text{COOH}$	减去 COO	- 6.64ml/mol 羧基氧原子
$R_n - \text{OH}$	减去 O	+ 1.34ml/mol 羟基氧原子
$R_n = \text{O}$	减去 O, 加上 H	- 2.14ml/mol 羰基氧原子
$R_n - \text{O} - \text{CH}_3$	减去 O, CH ₂	- 23.36ml/mol 甲氧基氧原子
	减去  , 加上 	+ 22.68ml/mol 醚氧原子
	减去  , 加上 	+ 7.68ml/mol 氮原子
	减去  , 加上 	+ 16.24ml/mol 硫原子

于是,等效分子中的氢碳原子数为

$$\left. \begin{aligned} H_{EH} &= H - 2C_s - 2O_M + 4O_E + O_Q + N + 4S \\ C_{EH} &= C - C_s - 1/2O_A - O_M + 2O_E + N + 2S \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

式中, C, H, O, N 和 S 是煤大分子中以各种形式存在的碳、氢、氧、氮和硫原子的数目,下标表示原子的存在形式:

S—烷基边链; A—羧基; M—甲氧基; E—环醚; Q—醌基;

假设煤的分子量为100,则其摩尔体积可表为

$$V_m = 100/d \quad (13)$$

式中, d 为煤的真密度。这样, 等效百分分子的摩尔体积可以写成

$$(\Gamma_m)_{EH} = \Gamma_m - 16.67C_s - 6.64O_s - 23.36O_M + 22.68O_E \\ - 2.14O_b + 1.34O_p + 7.68N + 16.24S \quad (14)$$

式中, O_p 是酚羟基氧原子数。

于是
$$\left(\frac{\Gamma_m}{C}\right)_{EH} = \frac{(\Gamma_m)_{EH}}{C_{EH}} \quad (15)$$

这里应当指出的是, 在上述校正过程中, 煤大分子结构单元的缩合环数保持不变。

3 等效化合物的芳构化

Van Krevelen 等^[1]曾指出, 煤大分子的 Γ_m/C 与 H/C 呈非线性关系。这里, 我们假设煤大分子结构具有最大迫位缩合特征。

让煤的等效化合物完全芳构化, 由式(11)知等效化合物的摩尔体积为

$$(\Gamma_m/C)_n = (k_p - k_r)(H/C)_n^2 + (k_n + k_A - 2k_p)(H/C)_n + k_p$$

上式中, n 表示完全芳构化。已知 $k_n = 14.88\text{ml/mol}$ 原子, $k_r = 3.00\text{ml/mol}$ 原子, $k_p = 5.34\text{ml/mol}$ 原子; 代入上式得

$$(\Gamma_m/C)_n = 2.34(H/C)_n^2 + 7.20(H/C)_n + 5.34 \quad (16)$$

已有的研究表明, 芳香族碳氢化合物在氢化过程中其摩尔体积的增加与加入氢的数量呈正比, 且脂环氢对分子的摩尔体积的贡献为 $K_{alc} = 3.19\text{ml/mol}$ 脂环氢原子。这样, 氢化芳香碳氢化合物的折合摩尔体积可写成

$$\Gamma_m/C = 3.19H/C + y \quad (17)$$

式中, y 为待定常数。所以, 对于煤的等效化合物有

$$y = \left(\frac{\Gamma_m}{C}\right)_{EH} - 3.19\left(\frac{H}{C}\right)_{EH} \\ \left(\frac{\Gamma_m}{C}\right)_n = 3.19\left(\frac{H}{C}\right)_n + y \quad (18)$$

联立解方程(16)和(18), 即可求得 $(H/C)_n$ 和 $(\Gamma_m/C)_n$ 。

煤等效化合物在芳构化过程中, 氢原子减小, 芳香碳原子增加, 且两者数目相同。这样, 煤等效化合物的芳香度可写成,

$$(f_c)_{EH} = 1.0 - \left[\left(\frac{H}{C}\right)_{EH} - \left(\frac{H}{C}\right)_n\right] \quad (19)$$

等效化合物在芳构过程中, 其芳香环数和碳原子数不变, 由式(9)和(10), 等效化合物的缩合环数由下式决定

$$(R_n - 1)_{EH} = 3 \frac{1 - (H/C)_n}{(H/C)_n^2} \quad (20)$$

等效化合物的总碳原子数

$$C_{EH} = 6 \frac{1}{(H/C)_n^2} \quad (21)$$

这样,等效化合物中的芳香碳原子数

$$(C_a)_{EH} = (f_a)_{EH} \cdot C_{EH} \quad (22)$$

相类似地,与煤百分分子等效的分子中的芳香碳原子数可写成

$$(C_a)_{EH} = (f_a)_{EH} \cdot C_{EH} \quad (23)$$

4 煤大分子的结构参数

对煤大分子结构进行校正时,只有相对于氮原子多引入了一个芳香碳原子。于是,煤大分子的芳香度可写成

$$f_a = [(C_a)_{EH} - N]/C \quad (24)$$

同样,煤大分子基本结构单元的芳香碳原子数也要对氮原子进行校正;可写成

$$C_a = (C_a)_{EH} [1 - N/(C_a)_{EH}] \quad (25)$$

所以,结构单元中的总碳原子数 C_a 为

$$C_a = \frac{C_a}{f_a} = \frac{C(C_a)_{EH} [1 - N/(C_a)_{EH}]}{(C_a)_{EH} - N} \quad (26)$$

煤结构单元中的缩合环数可写成

$$R_n = 3 \frac{1 - (H/C)_n}{(H/C)_n^2} + 1 \quad (27)$$

于是,煤大分子结构的缩合环指数

$$2 \frac{R_n - 1}{C_a} = \frac{6[1 - (H/C)_n][(C_a)_{EH} - N]}{(H/C)_n^2 C (C_a)_{EH} [1 - N/(C_a)_{EH}]} \quad (28)$$

已有大量文献资料报道了煤阶与煤的化学组成和性质的关系,本文从文献[1]和文献[2]选取了几个典型镜质组煤的分析数据,见表2。表中煤的真密度运用文献[3]中所述方法,通过煤的化学组成予以估计。应用本文所述方法,计算镜质组煤的大分子结构参数,示于表3。为便于检验该方法的准确性,表3中给出从文献[1]中获得的相应参数。由表3我们可以发现,用本文所述方法评价煤大分子结构的芳香性和缩合程度,是比较准确可信的。特别是对高变质程度煤,这一方法的正确性不容怀疑。

表2 镜质组煤的分析数据

编号	元素分析(有机基)					%氧的分析			%烷基碳	真密度 (g/cm ³)
	C	H	N	S	O	COOH	OH	CO		
1	80.0	5.1	1.5	0.8	12.6	0.6	6.7	5.3	6.4	1.353
2	82.5	5.2	1.6	0.8	9.9	0.2	5.7	4.0	5.9	1.329
3	85.0	5.3	1.8	0.8	7.1	0.0	4.5	2.6	5.3	1.304
4	87.5	5.2	1.7	0.8	4.8	0.0	2.9	1.9	4.6	1.288
5	90.0	4.8	1.6	0.8	2.8	0.0	1.0	1.8	3.9	1.313
6	92.5	3.8	1.3	0.8	1.6	0.0	0.0	1.6	2.8	1.412
7	95.0	2.5	1.0	0.7	0.8	0.0	0.0	0.8	1.5	1.628

表 3 镜质组煤大分子结构参数

编号	C%	C ₀	R	f _a	2(R-1)/C	其 它 方 法	
						2(R-1)/C ¹⁾	f _a ¹⁾
1	80.0	16.4	5.7	0.75	0.43	0.43	0.67
2	82.5	16.8	5.8	0.77	0.44	0.42	0.68
3	85.0	17.1	5.8	0.79	0.44	0.41	0.70
4	87.5	18.0	6.1	0.81	0.46	0.43	0.73
5	90.0	21.7	7.4	0.85	0.50	0.47	0.81
6	92.5	32.5	11.3	0.91	0.58	0.54	0.91
7	95.0	76.5	30.0	0.95	0.72	0.69	0.98

5 结 论

1) 应用本文所述方法评价煤大分子结构的芳香性和缩合程度有其理论基础, 实践也证明了它的正确性。该方法所需的实验工作较简单, 有利于开展煤大分子结构的研究工作。

2) 本文的研究表明, 煤大分子结构具有迫位缩合特征, 特别是对于高变质程度的煤, 芳香环间的缩合是最大迫位缩合, 这与现代煤大分子结构观点是相吻合的。

3) 该方法可同时获得煤大分子结构单元的多个结构参数, 这往往是其它方法难以实现的。

参 考 文 献

- 1 Van Krevelen D W, Chermin H A G and Schuyer J. Chemical Structure and Properties of Coal XIX—Revaluation of the Structural Parameters of Vitrinites. Fuel, 1957, 36: 313
- 2 朱之培, 高晋生. 煤化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1984, 122
- 3 张代钧, 鲜学福. 煤大分子结构与煤变质程度关系的实验研究. 重庆大学学报, 1990, 13(1): 78