

关于煤结构的近代概念

斯米尔諾夫

Р. Н. Смирнов, *Успехи химии*, т. XXVIII, вып. 7, 826—849 (1959)

在煤結構的研究工作中所闡述的煤的特征,对于不熟悉煤化学的化学家来说,看起来是很奇怪的。在化学数据中一般是元素組成(偶而有灰分組成和比重);其次是引述煤地質、煤岩学、地理及成因学等方面的資料。按我們的看法,其所以如此复杂地对待煤化学結構这一問題可以有兩種解釋:1)煤是具有长期而复杂历史的矿物,2)我們关于煤化学結構的知識不足,这就使得研究者不得不注意那些来自其他学科和科学的資料。因此,虽然本文基本上是闡述有关煤有机物质結構和性质的主要近代理論和假說,但是,作者在文中也不能不注意到其他科学和学科的資料。

从化学观点看来,煤是一种由无机和有机两部分組成的极其复杂的地質生成物。近代元素分析方法表明,門捷列夫周期表中的大部分元素实际上在煤中都有,只是含量多少不一,这种情况使我們在研究时不得不将构成煤主体的有机质同无机质分离。尽管煤的无机质部分在許多情况下是以細分散状态分布在煤的有机质中,但是还能够很好地分离。Юровский^[1]等制定了用机械方法分割矿物质和洗选有机质的理論基础。因此,机械洗选的可能性以及显微鏡下的研究說明了,无机质的主要部分是在成煤条件下和在地 下 矿层埋藏时与有机质机械混合的。这两种矿物在成百上千万年过程中紧密接触的条件下,必然会彼此产生化学影响,这一理論是由 Титов^[2]及其同事提出的。象 Юровский^[3]指出的那样,与黃鉄矿紧密毗連的煤有机质部分所含有的有机硫要比距黃鉄矿远的煤的其他有机质部分多得多。

Стадников^[4]引述了得自哈哈列依藻煤的抽出物中灰分含量数据:汽油抽出物量——0.5%,苯抽出物量——1%,乙醇抽出物量——5.62%,最后,醇-苯抽出物量——21.5%。直到如今,还没有人証实煤中是否有金属有机化合物存在,虽然一般认为在某些煤中很有可能存在鋇、釷及其他元素的金属有机化合物。

煤依据成因的不同分成三大类——腐植煤、腐泥煤和混合煤,仍然有它的意义,尽管大多数研究者并不承認众所熟知的所謂 Fischer—Стадников 成因理論^[4]。

在显微鏡下可以明显地看出煤結構的不均一性。Stopes 首先提出了划分煤中有机物质的个别微成分(见图 1)。煤岩学家們在煤中划分出的微成分达 40—50 种之多。虽然在命名上有各种不同,但其基本組別有三个^[6]:1)鏡煤化物质(煤的凝胶化基质);2)絲炭化物质;3)角質化物质,包括大孢子、小孢子、树脂体和角質层等等。煤有机物质的各微成分在元素組成、比重、反射率和微硬度上彼此皆有所不同,这无疑地表明了它們在化学結構上的差异。在用电子显微鏡摄下的照片上清楚可見,煤的有机物质具有海綿状构造(见图 2),这种构造是由大小极端不同的开孔和闭孔构成的。这种結果同样也由气孔計測量数



据所证实。这一事实可以解释煤的不良导热性,而且说明了,通常用比重瓶方法测量的所谓煤的真比重并不是真比重,得到的比重值偏低。目前直接测定真比重的方法尚未制定。

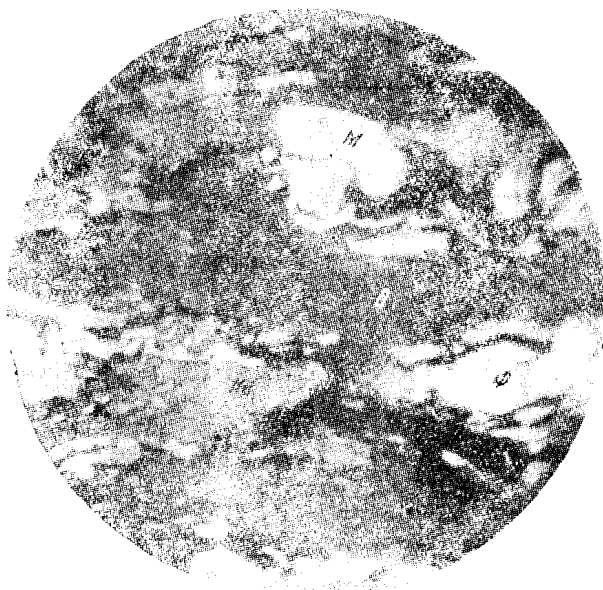


图1. 放大600倍的烟煤(庫茲巴斯)的显微结构
(И. И. Аммосов)
B——鏡煤質, KB——半鏡煤質, M——不透
明質, Φ——絲炭質。

煤的最初X射綫图譜是Debye和Scherrer^[7]得到的,他們发现在图譜上仅有两条寬的干扰譜帶。Debye和Scherrer把这些結果同煤和石墨結構有某种类似这一点联系了起来。随着我們关于物体的无定形状态的知識的日益积累,这样来解释X射綫結構分析結果就越来越不能令人滿意。Riley^[8]提出了小晶片状假說,說明煤的大分子堆聚体和装在口袋內的金属币的不規則堆积一样。大分子堆聚体的各向异性在电子图譜和X射綫图譜上得到了証实,同时也能很好地解释煤物質之所以具有黑色。目前,大多数物理学家和化学家都認為煤是无定形物体。随着煤化程度的增长(煤中含碳量增加),无定形状态越来越規則,

而到无烟煤时,就已接近結晶状态。在图3上介紹的Касаточкин^[9]的結果就很好地說明了这一点。

但是物理学家常常在沒有足够的化学特性依据的情况下就做出关于煤化学結構的深遠結論,这就必然会引起来自化学家方面的一系列严重的反对意見,例如象Стадников^[10]所提出的反对意見那样。

如Пикте^[11]所指出,煤在用苯处理时可抽出0.1—14%低分子物質;在使用某些其他溶剂作用时亦可得到类似的抽出物。抽出物中含有比原煤更富于氮的碱性成分、酸性成分及中性成分。它們在化学方面基本上是脂肪族化合物及脂环化合物,帶有側鏈以及含氧、含氮功能团。抽提作为研究煤化学結構的一种方法有着很大的意义,但遺憾的是煤中一般含有的抽出物很少。因此近15—18年来,研究者们提出了各种在較高温度和压力下与煤強烈作用的溶剂^[12,13]。在所提出的溶剂当中,以吡啶、乙二胺、松脂酸、松丙菲、蕙油、苯酚、萘酚,以及吡啶、乙二醇—甲酯、乙醇和苯等同碱的碱解混合物为最有意义。在某些情况下,可以使溶解产物达到煤有机物質的85—90%。由于采用这样的“溶剂”和碱解剂使煤受到破坏的結果,溶液中得到了多种多样的中性和酸性产物混合物,它們的分子量由160到650,含有从C₁₀起到C₄₅的化合物,各組分很难进行分离和提純(現时尚未分离出任何一种純的組分)。这种“热溶解”和碱解作用的化学机理非常复杂,反应剂部分地发生胶质化,或与原煤及其破坏产物相互作用,这就自然使得解释所得結果发生困难^[14]。这些方法的优点是所得破坏产物产率較高。根据“热溶解”和碱解方法的发展、所得产物混合物的研究及分离方法的改进等情况,可以認為这些方法是有前途的。

無論在有机化学上,或是在煤化学上,煤中功能团的研究皆占有相当的地位。同时人

們对于含氧功能团給予了特殊的重視,因为它在許多方面决定着煤的粘結性和动力特性。研究者們在研究功能团方面遇到了一系列困难,例如反应非均相特性、煤中閉孔之存在、吸



图2. 放大26000倍的烟煤(頓巴斯)显微結構
(Э. И. Золотаревская)

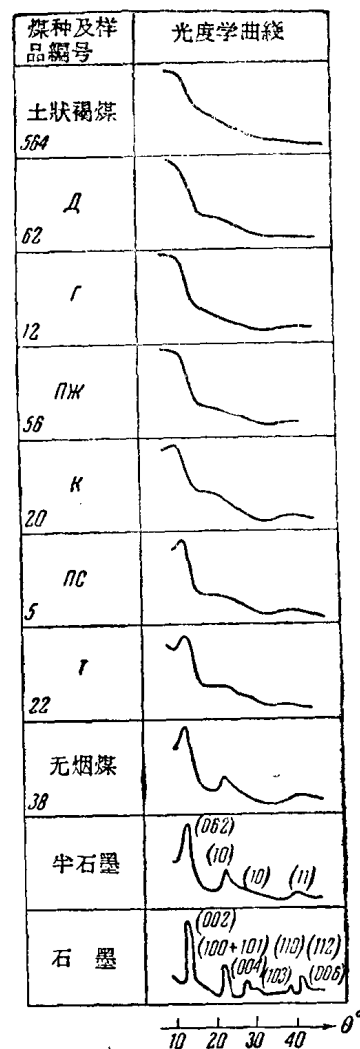


图3. 各种苏联煤和石墨 X 射线
图譜光度测定时得到的显微光度
学曲线(В. И. Касаточкин)

附傾向、有关功能团相互配置的資料之缺乏、煤的多种多样以及选择模型物質上的困难等等。許多作者在不同的煤中发现了如下的功能团: 1) 羧基, 2) 羟基(酸性的和中性的), 3) 羰基, 4) 醚基, 5) 环状基(显然是杂环形式), 6) 在氧化的烟煤中的氢化过氧化物或过氧化物基。此外, Fuchs^[15] 和 Кухаренко^[16] 分别在褐煤和腐植酸中用間接的方法发现了醌型基互变現象。近年来, Blom^[17] 提出了根据在还原条件下乙酰化和普通乙酰化时所得到的乙酰值差数来直接定量测定醌型基的方法。

如表1所列, Blom^[17] 选择了一系列彼此在元素組成上有很大差异的煤, 并用不同的方法研究了各种含氧基的存在情况。今将其工作的若干結果介紹于表2。

从表1和表2可見, 煤化过程中, 碳的百分比增加, 氧的百分比下降, 而且首先消失的是甲氧基, 随后按次序为: 羧基、羰基、酸性羟基、弱酸性或中性基。醌型基和过氧化物基

在煤中甚少,通常只是在氧化的煤中为量才比较可观。

表 1. 各种煤样中鏡煤質部分的元素組成(重量%)
(按 Blom^[17] 数据)

煤 种	煤 产 地	No	可 燃 基				
			C	H	O*	N	S
褐 煤	美 国 Berau Borneo Ribola Clarenthal Limburg (Manrits mine) Limburg (Emma mine) Limburg (Emma mine) Limburg (Emma mine)	1	65.5	5.1	27.8	0.9	0.2
柴 煤		2	71.7	4.9	22.6	0.8	0.4
柴 煤		3	75.9	5.3	16.2	1.6	1.1
柴 煤		4	79.5	5.5	11.1	3.2	0.8
暗 煤		5	85.5	5.3	7.9	0.6	0.5
暗 煤		6	87.0	5.3	5.1	1.9	0.7
暗 煤		7	88.6	5.0	3.0	2.3	0.8
暗 煤		8	90.3	4.7	2.9	1.7	1.0
暗 煤		9	90.9	4.1	2.0	1.7	0.9

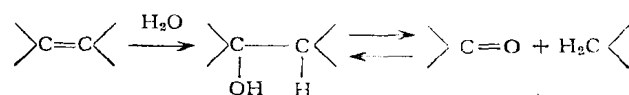
* 氧是直接测定的。

表 2.

煤样 编号	羧 基		羟 基		酚 羟 基		羰 基		甲 氧 基	
	化学吸着法		乙酰化法		甲基化法		羟氨吸收法		蔡捷尔-席盖阿法	
	毫克当量/克	%O	毫克当量/克	%O	毫克当量/克	%O	毫克当量/克	%O	毫克当量/克	%O
1	2.51	8.0	4.5	7.2	2.6—2.7	4.2	3.5	5.6	0.64	1.0
2	1.59—1.61	5.1	4.9	7.8	3.1	5.0	5.0	8.0	0.23	0.3
3	0.18—0.12	0.6	4.7	7.5	3.4	5.4	4.9	7.8	0.18	0.3
4	0.09—0.06	0.2	3.7—3.9	6.1	2.2—2.3	3.6	2.5	4.0	0.02	0.1
5	0.02—0.05	0.0	3.3—3.7	5.6	1.9	3.0	4.4	7.0	—	—
6	—	—	2.0	3.2	0.7—0.8	1.2	0.8	1.3	—	—
7	—	—	1.0—1.4	1.9	0.4	0.6	1.5	2.4	—	—
8	—	—	0.3	0.5	0.3—0.4	0.6	0.1—0.9	1.6	—	—
9	—	—	0.3—0.5	0.6	0.4	0.7	0.5	0.8	—	—

Кухаренко^[18,19] 以腐植酸为例指出了,用金属钠在液态氨中作用煤时[肖雷金(Шо-рыгин)反应]可以分阶段地破坏煤中醚键。按照 Кухаренко 的意见,残留产物和所得低分子物质基本部分的分析结果表明了:在氧化煤中醚键是处在煤的基本结构单元之间的,而煤本身的构造形式为非均一聚缩物。后来,Кухаренко^[20] 在自己的工作中又按肖雷金反应详细地研究了已经除掉了腐植酸的残煤。但遗憾的是,谁也没有采用肖雷金反应来研究未氧化煤,因此关于煤中基本结构单元之间存在醚键的结论并未完全得到证实。

虽然在 Кухаренко 工作之前,醚键在煤中的存在对于煤化学家来说似已不成疑问,而且煤在水的和非水的碱液中的碱解能力也可做为证明,但是仅在 Кухаренко 的工作之后,关于煤中有醚键存在这一点才可以认为是确实的。事实上,在研究煤的碱解时,一般忽略了双键水解(溶剂离解)分裂的可能性,如:



这种裂解的可能性在强烈碱解条件下特别大。应当指出，由于在两个方法条件下都可能伴随一系列副反应，所以要得到煤中醚键的正确定量数值是不大可能的。因此，研究者在总结含氧功能团的总平衡时，得不到100%，余下来的差额一般都归之于含氧杂环。尽管谁也没有证实含氧杂环的存在，但是这是可能的。

关于煤有机物中硫的结合形态，虽然它在煤的利用问题上的意义很大，但目前知道的还很少。一般认为，煤中可能有巯基、硫化物、二硫化物等等基团。Постовский 和 Харлампович^[21] 认为，有机硫中有18—30%以硫醚桥的形态存在。Kavčič^[22] 借碘代甲烷反应研究了高硫的鲁申斯克（南斯拉夫）煤中硫的形态，并指出了，在鲁申斯克煤中有70%的有机硫不与碘代甲烷起反应。在这一基础上，他提出，这种硫是处在杂环之中。但是Постовский 和 Kavčič 的数据都不能被认为是正确的，因为 Илмук^[23] 曾经指出，目前测定煤中有机硫的方法是不可靠的，通常得出的结果偏高。关于煤中磷的结合形态，可以说一无所知，甚至连测定煤有机物中磷的方法也没有。

Wheeller^[24] 研究了英国煤中氮的结合形态，他发现大部分氮（~85%）的结合形态为杂环化合物，但这一结果尚未被实验数据完全可靠地证实。其余的15%氮在煤中以NH₂ 和 NHCH₃ 基的形态结合。Kirner^[25] 发现了，煤中约有10%的氮以酰氨基和氨基酸基形态结合。

Aschan^[26] 在比较了含O, N, S较多的煤和含这些元素较少的煤的吸着性能之后，做出了如下的结论，即这些元素主要是处在煤分子的外围，这一情况在研究O, S, N在煤中的结合形态时也得到了证实。

随着煤化程度的增长，分子外围的构造变得更简单化了。象在有机化学上一样，氧化法在煤化学上同样有着重大的意义。研究煤氧化所得数据的可靠性比研究低分子化合物氧化所得的类似数据要差，但比之研究高分子化合物所得资料会更好些。这些工作的主要结论叙述在 Horton, Randell 和 Aubrey^[27], Lowry^[28] 和 Gonzalez Sanchez^[29] 等人的总结性文章中。与煤和氧化剂的性质无关，氧化过程可大致分为三个阶段：

1. 表面氧化，此时产生新的酸性基，同时生成少量一氧化碳、二氧化碳和水。湿润性增加，结焦性能和发热量减低。
2. 继续氧化将生成可溶于碱的所谓“再生腐植酸”，以及附加量的二氧化碳、水和若干酸性的水溶性产物。
3. 最后的氧化生成水溶性产物，以及水和二氧化碳。在强烈的氧化条件下，只生成水和二氧化碳。

从研究煤结构来看，一般都希望氧化停留在腐植酸生成阶段，以研究腐植酸结构。腐植酸的平均分子量不超过1200—1300，它是含有羧基、羰基和羟基的多种多样产品混合物。腐植酸的构造甚为复杂，从这种酸的混合物中没有分出过单体化合物。所以通常氧化进行到生成低分子的水溶性产物，并以它们的组成作为研究的对象。这些低分子产物收率不超过50%，其余的50%是水和CO₂，因而这自然就降低了按氧化反应结果而做出的煤结构结论的价值。作为氧化剂，人们一般利用：空气、氧气、臭氧、过氧化氢、硫酸、发烟硫酸、三氧化硫、卡罗酸*、硝酸硫酸混合物、硝酸、铬酸盐、高锰酸盐、卤素、二氧化氯、次氯酸盐和次溴酸盐。其中最常用的是硝酸、高锰酸盐、氧气和空气，煤氧化方面的基本

* 即过氧硫酸——译者注。

工作就是用这些氧化剂完成的。今将用氧化法研究各种煤的结果列于表 3, 4 和 5。

表 3. 若干德国煤用硝酸氧化所得低分子酸的产率和组成 (占煤的百分比)
(按 Groskinsky^[30] 数据)。33% 的 HNO₃。煤:酸=1:10。110° 下 48 小时;
4—5 大气压; 160° 下 2 小时。

酸的名称	布拉赫斯特 拉塞煤层	必斯馬尔克 煤	布拉塞尔特 煤	茨維克 尔层	茨維克 尔层
无环酸	0.12	0.34	0.51	0.11	1.33
苯二甲酸	0.19	0.30	0.51	0.61	1.04
苯三甲酸	0.58	1.09	1.41	1.69	1.61
苯四甲酸	0.31	0.72	0.88	0.92	1.04
苯五甲酸	0.16	0.34	0.36	0.31	1.09
苯六甲酸	—	—	—	—	0.02
四、五、六甲酸混合物	1.03	2.62	3.18	2.62	4.39
苦味酸	0.39	0.99	1.75	1.85	1.04

* 通常煤的组成沿煤层走向发生变化。

表 4. 若干英国煤用高锰酸盐在碱性介质中氧化所得低分子酸产率和组成
(占碳的百分比)(按 Bone^[31,32] 和 Kent^[33] 数据)

元素分析, %	巴尔克斯 里 [31]	米切尔-梅 煤 [31]		布斯吉 煤 [32]		达尔顿-梅 煤 [32]		波罗别里 煤 [33]	
	輝煤	輝煤	暗煤	輝煤	絲炭	輝煤	暗煤	輝煤	絲炭
碳	82.4	88.85	86.30	85.85	89.30	84.70	86.45	76.1	78.6
氢	4.8	5.20	5.80	4.65	4.65	4.65	5.20	4.65	3.55
碳在下列物质中的分配%:									
二氧化碳	40.8	39.2	40.0	35.9	45.3	40.0	39.2	46.9	39.8
醋酸	2.0	1.6	1.7	1.6	1.4	1.9	2.0	1.4	0.2
草酸	14.2	12.1	15.9	12.9	10.3	15.1	11.9	9.9	5.6
苯羧酸类	39.0	46.0	41.0	46.7	41.6	39.9	45.1	40.8	53.5

表 5. 澳大利亚煤用高锰酸钾在碱性介质中氧化所得低分子酸产率和组成
(占煤百分比)(按 Kent^[34] 数据)

低分子酸	无环酸		苯羧酸类										
	草酸	琥珀酸	二-			三-		四-			混合物	五-	苯六甲酸
			邻位	间位	对位	1,2,3	1,2,4	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5			
产率	0.29	0.09	0.81	0.42	0.10	1.30	3.30	0.59	1.70	0.20	3.23	5.84	3.51

如自表 3 和表 5 所见, 所得到的整个氧化产物收率对原煤来说是很低的。煤化学家们曾以很大的努力去寻找那些可以提高脂肪酸和苯羧基收率的方法。用硝酸在第一阶段氧化、随后再将残留物用高锰酸盐碱溶液氧化的方法就是这些方法中的一个。在 Hame-TKHH 理论资料的基础上, 我们可以预料到, 这一方法可能提高低分子酸收率; 但是 50% 以上的有机质要被氧化成水和二氧化碳。

在煤进行氧化的时候, 得到由 5% 到 40—50% 低分子酸性产物, 这和所研究煤的煤

化程度有关,而与选择的氧化方法完全没有关系。这种混合物在用碱处理时表现出强的一元酸的特征。其平均分子量大约 220—280,当量为 70—80。不同的研究者在混合物的一元脂肪酸中发现了醋酸、丙酸、丁酸和己酸;从二元脂肪酸中发现了草酸、琥珀酸和己二酸。鉴别这些酸并不困难。在苯羧酸方面,把它们分纯和分离成单独的酸是相当困难的,但是已经找到 11 种酸(全部,除苯甲酸外*),同时在个别的一种情况下^[36],还发现了间位羟基苯甲酸和 1,3,5-羟基间苯二甲酸。煤氧化时所得苯羧酸的平均组成接近苯三甲酸,但对于碳化程度较高的烟煤、半焦、焦炭来说,氧化所得苯羧酸的平均组成则移向苯四甲酸、苯五甲酸和苯六甲酸方面。

用硝酸氧化煤时所得数据有某些独特之处。依据反应条件(酸的浓度和量、氮的氧化物、催化剂、温度、压力和时间)为转移,在用硝酸氧化煤时,氧化、硝化和氧化硝化这三个反应中任何一个反应可能占优势。这可以解释在文献上有关用硝酸在不同条件下氧化含有不同灰分组成的各种煤时所得数据的彼此矛盾的原因。当用硝酸氧化时,除了得到脂肪酸和苯羧酸以外,还可得到硝基化合物。一部分硝基化合物可溶于水、丙酮、氯乙醇和醚中^[38];根据 Marcusson^[39]的意见,这一部分叫做“硝基酚类”。在硝基酚类中间,曾经发现了苦味酸^[40]和三硝基苯间二酚^[41]。看来也有多环的硝基酚类、硝基酸类和与其相似的化合物。在缓和的氧化条件下,不仅可得硝基化合物,而且也能得到亚硝基和异亚硝基(肟基)化合物。Charmbury^[42]用高锰酸盐氧化硝基酚类的办法说明了,在硝基酚类中不仅有硝基化合物,而且也有亚硝基和肟基化合物,他以此来证实 Fuchs^[43]的假设。Charmbury 指出,在硝基酚类中还有某一未知的氮的结合形态,当硝基酚类同碱一起煮沸时,这种形态的氮就以氨的形式排出。Sanchez^[29]指出,在得自木煤的“硝基酚类”中间,当其同浓盐酸一起加热时,约有三分之一的氮可被排出。由此曾做出了存在有弱的“氮锌键”的结论。尽管这一结论很近乎情理,但还没有实验的证明。硝基产物的另外一部分系由不溶的化合物组成,按 Marcusson 的意见,这一部分叫做“硝化煤”。从硝化煤中没有能分离出任何单体化合物,关于它的性质,除了已知它的高锰酸钾碱溶液中能够进一步氧化外,几乎再没有研究过什么。在研究煤的硝酸氧化反应及此时所得产物的组成这一重要而有意义的煤化学领域内,色谱法分离之应用具有很大的意义。这方面的工作是 Jüttner^[44]首先进行的。

另外,Dimroth 和 Kerkovius^[45]曾经提出,硝酸氧化煤所得酸的钼盐进行蒸馏时,得到了蒽、萘和苯。Belcher^[46]也用类似的方法得到了相近的数据,他在蒸馏产物中鉴别出蒽、萘、联苯、苯酮。Howard^[47]也同样地找到了内酯、2-羟基-2-联苯羧酸的内酯。在氧化煤所得酸的丁酯混合物的加氢产物中曾经发现了邻苯二甲酸酯^[48,49]。这些有趣的资料可以作为煤中有多环系统的证明。但是,各作者所采用的方法还不能使我们有根据地绝对相信在所研究的煤中一定有这样的结构,但也不能绝对地否定。

氧化产物中苯羧酸(特别是苯六甲酸)的存在,通常被用来证明煤结构中有六角碳网。为了严格对待这一事实,必须注意到,氧化产物中苯六甲酸的存在仅能说明煤结构中有六取代苯,而不能得出更多的结论。而且苯六甲酸的量得到的也很少,在有些情况下基本上得不到;因此,整个说来,关于煤结构中有六角碳网的说法,用氧化法尚未得到直接的证

* Holly 和 Montgomery^[57]用质谱法在煤的硝酸氧化产物中发现了苯甲酸和甲基苯甲酸(占原煤的 1/600)。按他们的意见,在分子酸中,环状系统超过 8 个核以上的化合物是没有的。

明。不但如此,而且所得到的平均值为苯三甲酸,如果象通常所认为的那样,苯核是系统的基础的话,那么上述事实说明了系统为少环系统更有可能。氧化产物中邻苯二甲酸的存在表明,煤的分子结构中有以两个键同分子主体相连接的苯核,而没有仅以一个碳-碳键相连接的边缘苯核。煤的硝酸氧化产物中苯甲酸、苦味酸和三硝基苯间二酚的存在表明,在某些煤中也能有仅以一个键同分子主体相连接的苯核。

近年来,对于用物理方法研究煤结构问题给予了很大的注意,也应当指出用来处理各煤产地各种牌号的千百个煤样元素分析结果的统计分析法。Apfelbek^[50]建立了一种把这些元素分析结果放到三角坐标系统(C, H, O)的方法。发现了,煤在这一系统中占有一定的位置,分佈区域呈扇形宽带状。Григорьев^[51]把这一方法叫做图解统计法;他在这方面采用了元素的原子比,还建立了组成-性质图作为辅助图。Григорьев^[52]在仔细分析了所得结果之后得出了如下的重要结论,即煤化过程不应看成为一直线过程,因为显然存在许多各种各样的煤物质化学转化的途径,以致在自然界中出现了大量的多种多样煤。自然,他所采用的计算方法会使他做出这样的结论,即“煤彼此间的不同主要表现在氢含量上”。必须指出,Григорьев是对的,因为他小心地对待了他所制定的方法,把它简单地看成为处理数据的方便工具,而不是作为深刻判断煤结构的工具。

Van Krevelen 为了得到煤结构的新材料,把图解统计法所得数据同两种结构分析法——密度计法^[53]和折射率测定法^[54]——所得到的结果联系了起来。密度计法的基础是利用原子体积或原子团体积的加成性定律。这个方法很广泛地被应用来研究石油的重质馏分及其加工产品的组成,在这里它与其他方法结合起来可以给出比较可靠的结果。

为了确定含在芳香化合物中的碳量部分,建立起一个图,图上横座标为原子体积的原子比 H/C,纵座标为相当每一碳原子占有的碳氢化合物的分子体积。这个值可按元素组成计算,同时用不太复杂的计算方法可以从研究结果中消除其他元素,如氧、氮和硫,这样就形成了某种条件性的碳氢化合物。图上建立了等芳香度线,这样可以确定结构的平均“环”指数和平均“芳香度”。作为密度计法基础的有一系列条件性:首先,如上所述,煤的真比重值是不知道的,一般所得到的数据偏低,其次,进行各种计算的碳氢化合物是有条件性的;再次,我们还完全不清楚,基于芳香缩聚碳氢化合物进行各种计算是否正确,要知道完全不能排斥如下的可能性,即煤中可能还会有其他芳香系统。

折射率测定法基于按奥维尔-艾间洛尔公式原子折射加成性定律。因为直接测定煤的折射率是不可能的,所以 van Krevelen 利用了反射率,而反射率的测定对于煤来说也是不大准确的(视野的不均匀性)。但在这里, van Krevelen 也不得不采纳关于煤芳香度、即关于煤结构中存在芳香缩聚碳氢化合物的假说,这自然使得他所得到的数据为之大大减色。但是 van Krevelen^[55]对一系列煤所进行的综合研究表明了,用这些不同方法所得到的数值非常令人满意地符合一致。这一事实是值得注意的,所以在我們关于煤结构知识的现代水平上, van Krevelen 的数据应当被考虑作为初步数据,因为这些数据还需要用有机化学的方法直接加以验证。

煤在红外光(波长自 2 到 15 μ 范围内)的吸收光谱具有很大的意义,因为它可以给出关于煤中功能团结构的知识。在表 7 中介绍 Cannon^[56]的解释煤的红外光吸收谱带的数

据。

图 4 上引述 Зильбербранд 摄制的某些苏联煤的红外吸收光谱。从图 4 首先可以看

表 6. Van Krevelen^[55] 的结构分析研究结果

碳%	碳原子在结构单元中的数目	芳香碳原子数目	芳香环和非芳香环的数目	结构单元分子量
81.5	33	24	10	500
85.0	38	28	10	550
89.0	48	37	14	650
91.2	55	46	17	725
92.5	61	54	20	800
93.4	67	61	23	860
94.2	73	68	27	950
95.0	82	78	31	1050
96.0	101	99	40	1250

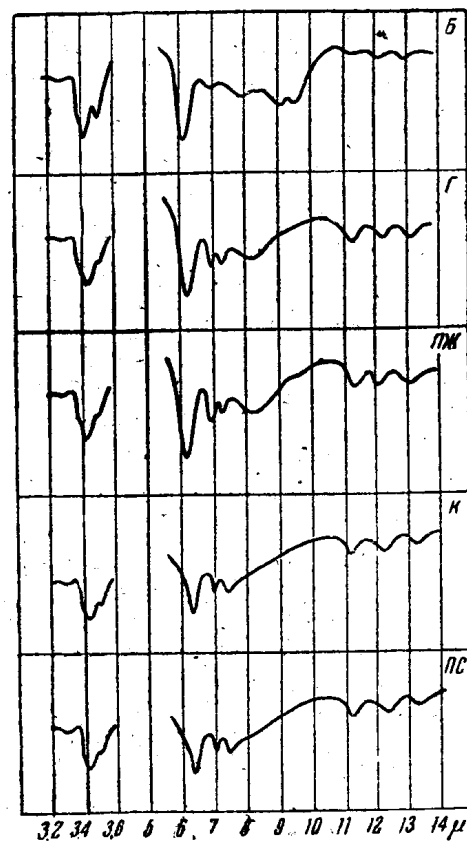
表 7. Cannon^[56] 对煤的红外光吸收谱带的解释

原子团	波长, μ
OH(-NH)	3.0
脂肪族的 CH	3.4
芳香骨架	6.3
CH ₂ ; CH ₃	6.7
CH ₃	7.3
C—O—C 或 —C—O	8.0—10
缩合芳香骨架	11.3—12.4—13.3

到少量的吸收谱带以及各种不同的煤的光谱彼此很少有所区别。这个事实已被所有发表过的煤的红外光谱所证实,这种情况或是由于妨碍发现原子团的谱线相互重叠作用,或是由于煤分子的简单结构所致。在光谱图上可以清楚看出芳香基,特别是脂肪基;缩合的多核芳香系统的吸收谱带也是明显的,但是当煤中碳含量大于 93% 时,这些谱线即行消失。Van Krevelen^[55] 认为,这些谱线被 π 电子的非特性吸收所掩盖,这种情况表明煤的结构已接近于石墨结构。虽然这种解释也很合乎情理,但它还不能认为是唯一的解释,因为谱带 11.3; 12.4; 13.3 的消失还能有另外的解释^[57,58]。煤中(其中碳含量约为 92.5%)很易觉察到的、属于 C—O 和 C—O—C 键频率的谱带也是很特征的,这表明煤中有醚桥的存在;但是根据我们的意见,查耳酮(即苯丙烯酰苯)、氧杂萘酮等等的典型谱线的不存在证实了谱线重叠的事实。烟煤中没有 5.8—6 μ 的谱线,这说明其中没有 C=O 基和非共轭双键。尽管我们对煤的红外光谱提出了如上的

的意见,但整个说来,它给煤化学,特别在脂肪基方面带来了一系列有益的資料,用此可以来解释煤氧化时得到的某些酸类,例如羧酸。在以不同方法研究煤结构的工作基础上,许多研究者把自己的煤结构概念模拟成为结构式。今将这些结构式和模型示于表 8。

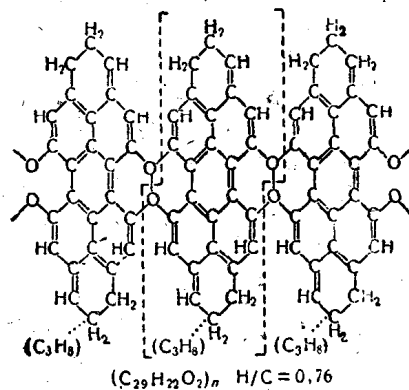
Dewar^[59] 的结构模型从有机化学结构理论看来是不值一驳的,但是它也有意义,因为它强调指出了煤有机物质具有特殊的“煤结构”的可能性。这种模型反映了当年把煤看成为碳的同素异形变体的广泛普及观点。值得指出的是,Д. И. 門捷列夫^[71] 非常确切地对这些观点作了简要的陈述。

图 4. 一系列苏联煤的红外吸收光谱
(根据 О. И. Зильбербранд)

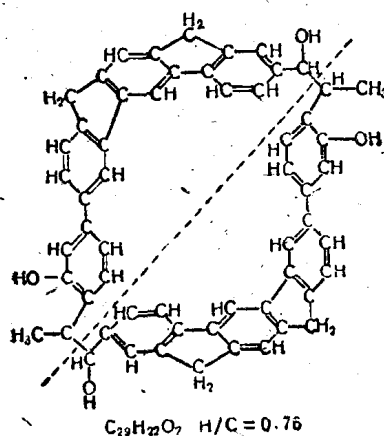
(續)

結構式

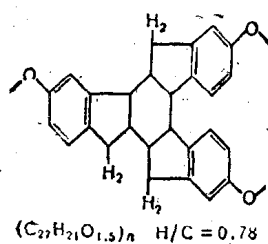
引自文獻



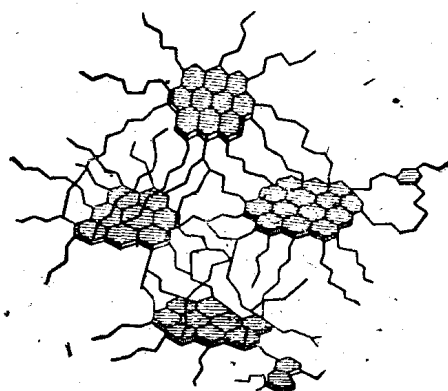
61,62



63



64

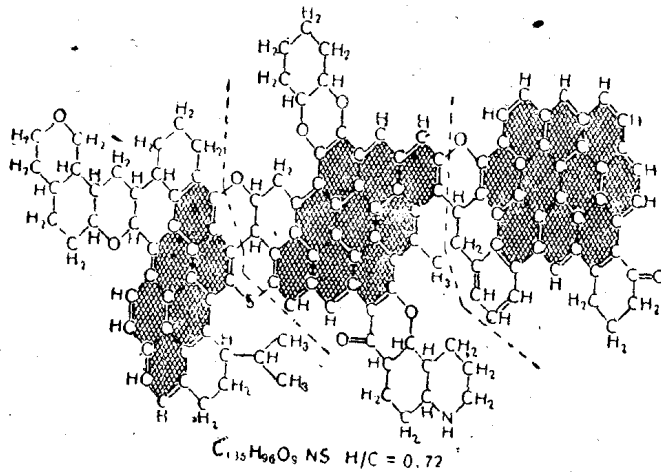
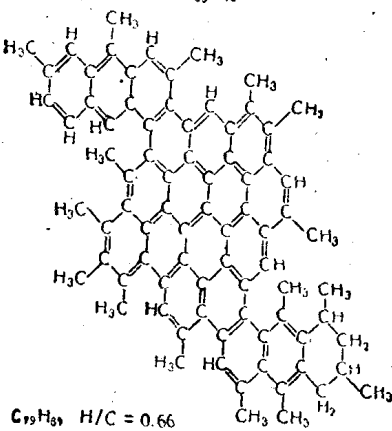
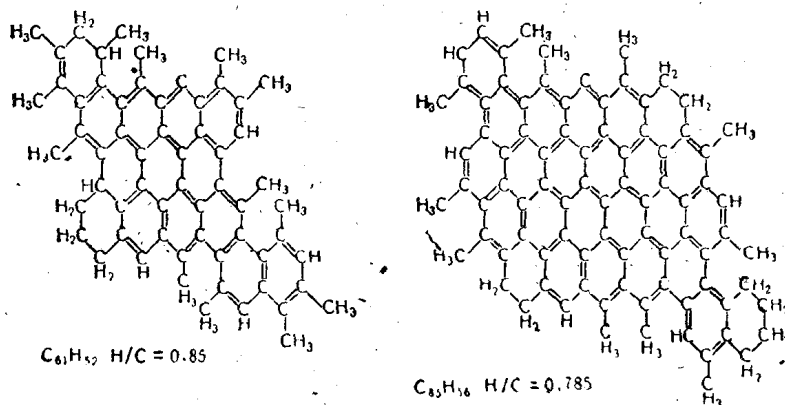
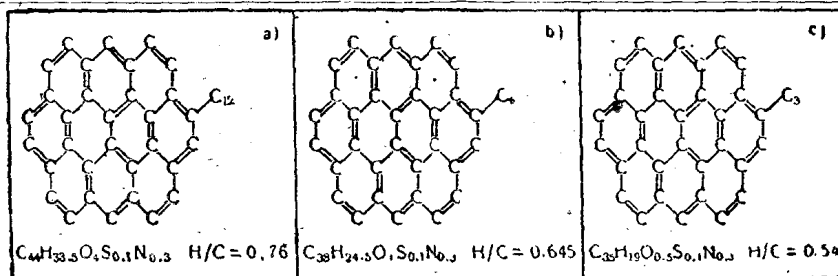


65

(續)

結構式

引自文獻



66

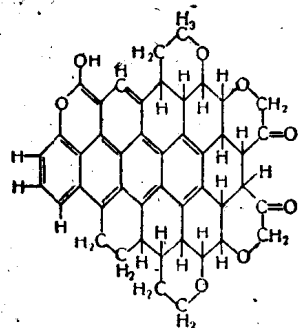
67

68, 69

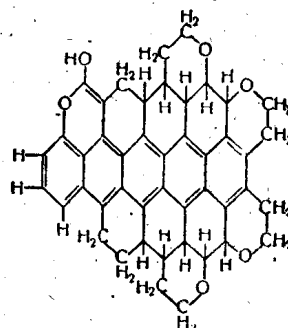
(續)

結構式

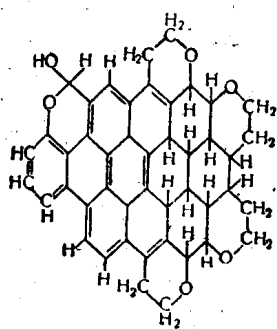
引自文獻



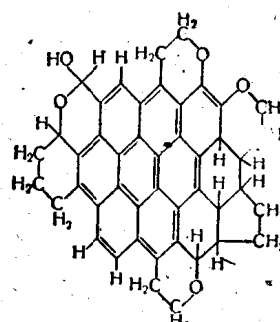
(I)
 $C_{45}H_{34}O_8$



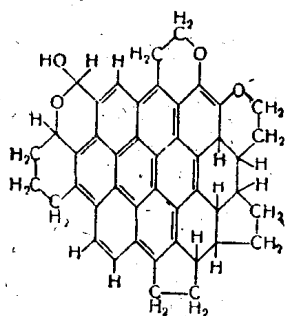
(IV)
 $C_{45}H_{36}O_8$



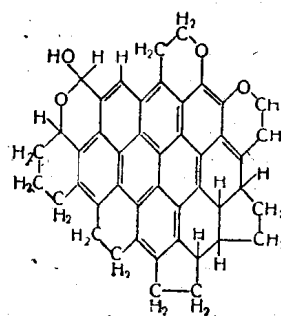
(II)
 $C_{45}H_{36}O_8$



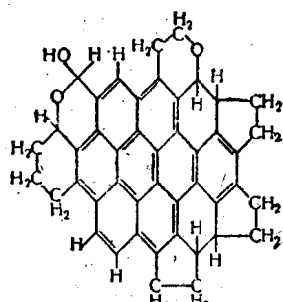
(V)
 $C_{45}H_{34}O_8$



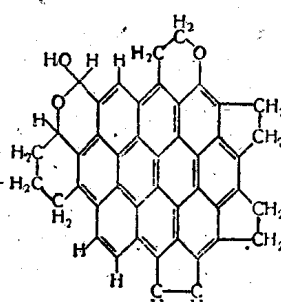
(III)
 $C_{45}H_{34}O_8$



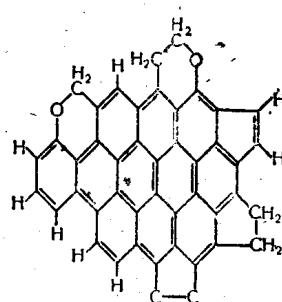
(VI)
 $C_{46}H_{34}O_{11}$



(VII)
 $C_{45}H_{32}O_8$



(VIII)
 $C_{46}H_{26}O_8$



(IX)
 $C_{45}H_{22}O_8$

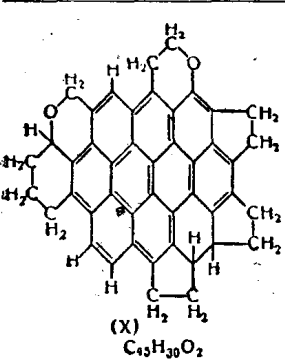
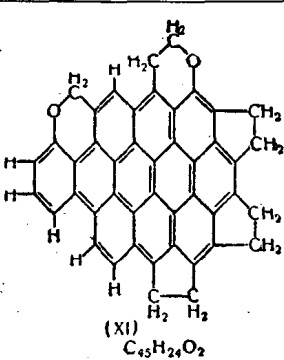
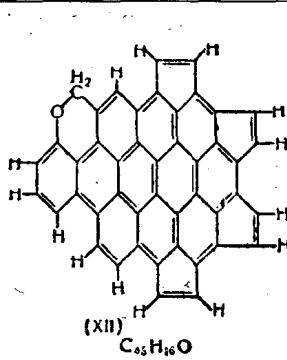
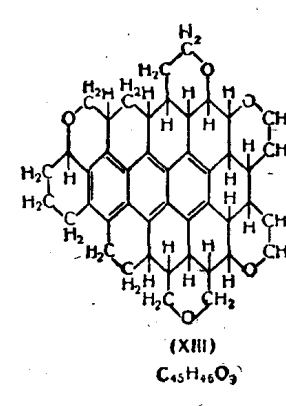
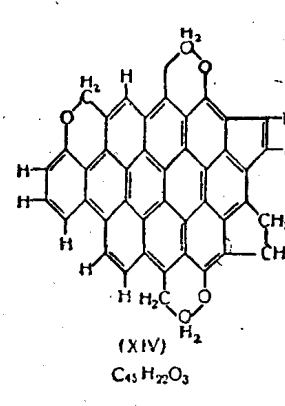
70

70

70

70

(續)

結構式	引自文献
 (X) $C_{49}H_{30}O_2$	70
 (XI) $C_{45}H_{24}O_2$	
 (XII) $C_{45}H_{16}O$	
 (XIII) $C_{45}H_{16}O_3$	70
 (XIV) $C_{45}H_{22}O_3$	

Aschan^[26] 的模型是由两种环:“a”——苯环和“G”——三酞型环组成的,按他的意見,这样就保证了分子具有相当大的化学稳定性及其化学转化的特殊形式。氢、氧、硫和氮处于大分子的外围。Aschan 推导这个模型的根据是木炭的元素组成、各种煤吸附性能的比較結果以及所研究的样品组成与石墨的接近性,尽管作者本人并未直接說出后一事实。美国研究者 Lowry^[72] 在 1937 年也得出了类似的概念。Dewar, Aschan 和 Lowry 等人都指出了煤的结构比之其他已知有机化合物具有不同的特征。

Fuchs^[60] 的模型是根据煤的元素组成及其热解产品组成推导出来的。功能团和侧链的分布及其组成是任意做出的。但是这一模型和前述模型一样,不能解释煤被金属钠的裂解、碱解和“热溶解”等作用。在氧化这种形式的化合物时,应该得到很多苯六甲酸,而实际上并不这样。对这种化合物进行热作用时,本来推想会得到很少的焦油和很多的优质石墨,但实际上也并非如此。

Gillet^[61, 62] 的第一个模型是许多可能对下述試驗进行解释中的一个。曾在蒽油中进行了煤的“热溶解”試驗。繼而将所得产品混合物与丁酸相互作用,此时得到了可溶于苯的产品,其分子量和化学组成也进行了测定。测定了丁酸的当量,此后计算出单位分子值为 $C_{29}H_{22}O_2$ 。但是 Gillet 所建立的这个模型不能解释“热溶解”本身,此时所得到的产品组成的多样性以及煤氧化和热解产品组成的多样性。这些缺点使得 Gillet 本人也不得不在经过两年之后放弃了这个模型,又提出了另一新的鐳环模型(торондная модель)。双键交替的系统指出了煤的芳香特性。Gillet 在推导结构式时利用了煤的元素组成,同时认为煤

是由木质素生成的。一方面以 Фрейденберг 的木质素结构式为基础，另一方面根据自己对价角和元素组成的计算数据，Gillet^[63] 推算了自己的新模型。这个模型对煤氧化产品的组成也同样无法解释。

按 Storch^[64] 意见，煤的大分子的单位晶格是彼此以醚桥相连的茛的三聚物。Storch 及其同事根据煤的元素组成以及对煤的挥发物产率及其机械性质等等的解释证明了所提出的模型的正确性。但是这个模型亦应予以废弃，因为它与煤氧化时和用金属钠按肖雷金反应进行裂解时所得到的结果不相符合^[18,19]。Huck 和 Karweil^[66] 的模型实质上与 Storch 的模型很少差别。用二苯并茛 (дибензокоронен) (茛亦有译名，叫做六苯绕苯——译者) 代替茛的三聚物并不能使 Huck 和 Karweil 的模型摆脱 Storch 模型和 Gillet 的第一个模型所存在的缺点。两位作者在推导他们的模型的时候也利用了与 Gillet 和 Storch 相同的数。Dryden 和 Griffith^[67] 的模型与 Fuchs 的模型近似，但与其不同的是在论据方面更差。所以 Dryden 本人在下一期杂志上就急急忙忙地废弃了自己的模型^[73]。Касаточкин^[65] 的模型的推导是基于煤热解之研究，并考虑到煤的各种不同的化学转化。Касаточкин 这一模型正确性的主要论据是它利用解释各种煤及其热解残留物的 X 射线图谱。实际上，这种如此不完善的模型对于某种转化的不同解释都可能很方便，但由于同样的原因，用这一模型可能对同一试验做出不同的解释。日本的研究者北崎梅香^[74]和香坂要三郎^[75]支持与 Касаточкин 类似的观点。

Van Krevelen^[68,69] 的模型的推导，考虑到了极其大量的物理、物理化学和化学的数据。考虑了吸收光谱、反射率、机械性质、元素组成、氧化产品，等等。Van Krevelen 画出了“分子中的芳香结构部分”，并指出了，煤的分子不是平面的，其结构晶格不象均整结构聚合物那样彼此准确相似。这就部分地使 van Krevelen 的模型摆脱了它的前身——Fuchs 模型^[60] 的缺点，它比其他模型可以认为是最完善的。然而由于推导这一模型时采用的证明方法是间接的，而不是直接的方法，因此这个模型应该认为仅是用类似方法可能推导出来的许多可能的图式中的一个。

Медведев 的结构概念亦有其独特之处，他认为腐植煤是结构上彼此很相似的低分子物质 (C_{45})，区别只在于环的数量和形式。

Медведев^[70] 建立自己结构式的实验基础是根据 Gillet 推导第一个模型所提出的原则，不过有以下的差别，就是他在计算时假定经验式大致接近，并利用了其他研究者做出的有关顿巴斯煤的“热溶解”方面的数据。Медведев 的模型不能解释煤的无定形特性，因为在所述的化合物中有许多化合物应该是结晶的和可溶的物质。在氧化产品的组成中，基本上不应有苯羧酸，而应有并四苯、嵌二萘，等等。因此所提出的结构式中任何一个都是不能接受的。所有结构式和模型或多或少地反映了试验的结果，但无法解释在煤的化学、物理化学、物理和化学工艺学方面的综合试验数据。显然，结构式各作者本人也意识到这一点，因为其中任何人也没试图合成这些化合物，甚至没有想用同样的同系物列的较简单的代表物来模拟自己的概念。所有这些都说明了我們对于煤有机物化学结构的知識之不足。

煤的化学结构概念大体上可以归纳为三种基本假说：低分子假说、高分子假说和胶体假说。这三种假说都承认煤结构中存在有芳香缩聚碳氢化合物这样的组成部分。同时也都承认，氢、氧、硫和氮的原子占据着分子边缘的位置。

煤有机物质构造的低分子假說的拥护者正确地指出了, 煤的分子量是未知的, 目前沒有一种方法可以測定不熔的和不可溶的固体的分子量, 所以还不能提出直接測定煤分子量的問題。所有煤的无定形状态也可如下解释, 即它們是各种物质混合物, 例如阿拉氯 (арахлор) [多氯萘类 (полихлорнафталины)] 型物质混合物。也不能排除如下可能性, 即煤中会存在妨碍混合物結晶化的微杂质。它們从“热溶解”产品的分子量数据出发, 认为組成 $C_{45}-C_{65}$ 的化合物为結構的基本单元。他們依据腐植酸及其他氧化产品的分子量和当量証实这个概念。根据这一理由, 必然得出这样一种意見, 即“热溶解”产品不是溶解的产品, 而是破坏的产品。因此, 原始物质最少是三聚物, 最可能是四聚物, 故其分子量不低于 2400—3200。在腐植酸分子量測定的基础上进行类似的推断也得出大致接近 3000 的数字。这个假說的拥护者在明确表明自己关于煤結構的概念时陷入于上述的錯誤。但是在一般情况下, 这个假說能够解释在煤的科学上所积累的基本数据。

煤有机质的高分子結構假說的根据是, 煤存在的不熔和不可溶状态很象处在 B 阶段末和 C 阶段的許多縮聚树脂的状态。如所周知, 尽管对这种产品的分子量还不清楚, 但在高分子化合物化学上对它們是进行研究的^[76,77]。煤的无定形状态也能解释煤的高分子物质特性, 虽然无定形状态本身不能作为一个决定性的标志。煤在胶体状态状态的胶质层性质及其高度的粘滯性^[78]也說明了, 煤很象高分子化合物。为了使“热溶解”作用比較完全, 一般需要进行 5—8 个分解阶段, 同时所得到的殘煤和可溶性产品彼此在元素分析数据上很相近, 这是 Забавин^[79]在不久前指出的。Кухаренко^[18,19,20]在按肖雷金反应用金属鈉在液态氨中裂解腐植酸和殘煤的时候, 也得到类似的数据。以整块状形式存在的煤, 和所有固体一样, 具有无限大的分子量。但是这个事实不能作为解决分子結構問題的充分依据。在目前只能說煤的分子量可能大于 2500。因而煤的高分子結構假說虽然也有其严格根据, 但終究不能认为它已严格地被証明了。

关于烟煤的胶体結構假說, 有一个时期出現了很多拥护者, 他們从胶体化学观点解释了各种試驗 (从 X 射綫結構分析起直至煤的炼焦为止) 的結果。实际上的确应当承認这种解释的可能性, 但是在这些解释中找不到胶体状态的証明。某些样品在显微鏡的形状、煤中大結構胶凝化部分的存在、煤中少量抽出物 (分散介质) 的存在、煤在某些极性溶剂中的膨胀作用、煤的多孔和海綿状結構在解释問題上的方便等等, 是这一假說的根据。但是这些事实也同样可以从其他假說的观点得到解释; 而在抽出分散介质 (抽出物) 和水分之后仍然保持原来的物理状态这一事实, 一般講来, 用胶体化学的观点却是不好解释的。这样一来, 無論是最老的低分子結構假說^[59,60]也好, 無論是最流行的高分子^[71]及胶体結構假說^[81]也好, 都不是严格被証明了的, 而仅仅是或多或少可能的几种假說。在我們关于煤化学的近代知識水平上看来, 这些假說中任何一个都不能称之为理論, 因为首先它們不能給出关于煤結構的牢固的知識; 其次是不能預言煤的新的、前所未知的性质, 而这一点, 正如 Семенов^[82]所正确指出的, 是每一科学理論不可分割的准则。

因此, 在战后年代里, 表现出我們在煤結構知識方面是大大发展和深入了, 增加了研究方法并扩大了从事这一問題研究的各国学者队伍。煤結構問題之解决, 当然很少会影响到煤作为燃料的利用, 但对煤加工的化学工艺問題将会起到决定性的作用。

例如, 一方面煤的化学及热化学的发展和另一方面工业的发展, 已經很自然地影响到化学工艺的发展, 这可以用近年来所发生的一系列巨大事件予以說明之。

迄今为止已建立了 Чуханов 的煤动力化学利用流程^[83,84]; Сапожников 的按制取塑料制品原理来制备成型燃料的热压連續炼焦新技术^[85,86]; 利用煤氧化反应作为电能来源的 Justi 直流发电机^[87,88]; 化学催化法制备矿石煤粉团矿^[89,90]; 利用水作为煤和焦油的加氢剂^[91,92]; 炼焦化学产品的高温热解; 旨在制取化学产品(而不是馬达燃料)的破坏加氢^[96,97]。Каргин^[98] 关于利用煤来生产塑料的建議是很誘人的, 特别是如果考虑到 Цискаришвили^[99] 的文章中所引述的数据的話, 必須指出, 上述建議中大多数已在許多国家以工业規模形式付諸实现。

如本文开始所指出的那样, 煤化学一方面同地质学密切交織在一起, 另一方面也同有机化学和无机化学有密切联系。解决煤結構问题的意义与有机化学的整个发展有关。实际上, 問題涉及到岩石圈內的有机物质基本儲量。Степанов 和 Миронов^[100,101] 认为, 岩石圈内适于开采的可燃矿物的总儲量达 $7.7 \cdot 10^{12}$ 吨。Соколов^[102] 认为, 有机矿物总量可能有 $95 \cdot 10^{14}$ 吨, 但其中可采儲量不大于 1—1.2%, 而且固体燃料所占份数大于 90%。Van Krevelen 和 Schuyer^[69] 列举了勘探到 1.2 公里深的矿产地的数据: 煤为 $4950 \cdot 10^9$ 吨, 而石油仅 $25 \cdot 10^9$ 吨。Шабаров 和 Тыжнов^[103] 提出, 在苏联适于开采的矿产地, 固体燃料有 $8.7 \cdot 10^{12}$ 吨。Вернадский^[104,105] 提出如下数据, 仅仅有 $n \cdot 10^{12}$ 吨有机物质参加地球生物圈的碳的循环。按經濟学家数据^[69], 1953 年全世界动力平衡数据如下: 煤 37.5%, 柴煤 4.7%, 石油 25.1%, 天然气 10.1%, 水能 6.1%, 木柴 3.5%, 其他形式燃料 13%, 共为 $3974 \cdot 10^6$ 吨条件燃料。預計, 1963—1965 年間, 煤占平衡的比重将下降到 25—27%, 而石油和气体将上升到 50—53%, 但在绝对数字上, 煤的开采量将从 1955 年的 $2092 \cdot 10^6$ 吨增加到 1965 年的 $3000—3010 \cdot 10^6$ 吨。因此, 在生物圈将很快地(每年 0.2—0.3%)增加二氧化碳量, 这些二氧化碳将无法控制地分布在有机世界和可能主要在无机世界之間。由于这个緣故, 我們关于基本有机物质——煤——化学的知識的意义更加增长。要知道, 探索能使煤重新回到有机生命圈的正确途径是和我們的煤化学知識有关的。

目前我們对煤化学的知識尚未臻完善, 化学家还不能推导出煤的結構式。按照邏輯, 問題首先是关于不同煤的碳骨架建立原則, 亦即寻找有机化合物这种共同标志。随后将有可能逐渐解决各种煤在結構細节上的差异問題。

在二十世紀的 20—30 年代里完成了大量关于自煤中分出抽出物方面的工作^[106]。曾分离出一系列单体的脂肪系和脂环系化合物。但是这些工作做得很不系統, 这就使得总结这方面工作变成不可能了。根本还不清楚抽出物同煤的基本有机不熔物、不溶物的結合形态。在 Cramer^[107] 和 Конобеевский^[108] 的工作基础上, 可以推想, 抽出物是以夹杂体化合物形式同煤的基本物质相結合的。关于煤分子外围构造問題, 已得到很多数据: 已知有如下功能团: NH_2 , NHCH_3 , $\text{C}=\text{O}$, OH , COOH , OCH_3 , $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SH , 等等。已确定有芳香族和脂肪族的 CH , 以及 CH_2 和 CH_3 基。已經清楚, 氢和氧是处在分子的外围。而关于这些基团相互配置以及一系列其他有关氧、氮、硫和磷在煤中的某些結合形态等問題仍未得解决。Стадников^[1,109] 曾經指出, 煤中很有可能存在金属有机化合物, 这就提出了分离純金属有机化合物的問題。

根据氧化、硝化和鹵化方面数据, 腐植烟煤碳的基本物质显然具有环状的和芳香的特性。这个結論非常重要, 尽管它还不能普及于所有的煤种。腐植煤氧化时得到各种芳香酸, 这是和煤結構中含有克庫勒結構六角环的存在符合的。非克庫勒結構的存在也是完