

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

能源化学进展

Advances in Energy Chemistry

袁 权 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

能源化学进展/袁权主编. —北京: 化学工业出版社,
2005. 6

(化学进展丛书)

ISBN 7-5025-7359-3

I. 能… II. 袁… III. 能源-应用化学-研究-进展-
世界 IV. TK01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 063093 号

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

能源化学进展

袁 权 主编

责任编辑: 梁 虹 成荣霞

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 李 林

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 24 $\frac{1}{4}$ 字数 482 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7359-3

定 价: 55.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

进入 21 世纪后，人类对化学世界的探索和认识不断向新的深度和广度延伸和拓展，化学学科的发展将迎来新的飞跃，它必将对人类社会的进步产生更大影响。

近 20 多年来，我国化学研究的发展取得了显著成绩，正步入最好的发展时期。化学研究整体水平明显提升，2002 年 SCI 论文数量已居世界第三位，论文引用率也在快速增长。我国已组成了具有相当规模的老、中、青相结合的科研人员队伍，建立了上百个国家和部门重点实验室，涌现出一批能与国际化学界对话的研究群体。当然，我们清醒地认识到，与国际先进水平以及国家经济社会持续快速发展的需求相比，我们仍存在着不小差距，面临着极大挑战。在今后 20 年，我国化学应大幅度提高自主创新能力，加快提高综合实力，这样才有可能跻身于化学大国的前列。

为了实现上述目标，中国的化学界和出版界都在努力做出新的贡献，化学工业出版社推出的这套《化学进展丛书》就是这种努力的一个部分。“丛书”从化学发展趋势和国家持续发展的需求出发，选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者广泛关注的重要研究领域，组织编写并出版《化学学科进展》、《化学生物学进展》、《功能材料化学进展》、《结构材料化学进展》、《能源化学进展》、《环境化学进展》、《天然产物化学进展》、《药物化学进展》、《海洋化学进展》、《地球化学进展》等十本书。希望该“丛书”的出版有助于科研工作者更多地了解和掌握相关学科和领域的发展现状与未来，能对开展创新性研究工作有所指导；同时也希望“丛书”有助于青年学生增长更多的近代化学知识，以适应时代的需求。

为本“丛书”撰稿的专家学者以无私的奉献精神，付出了辛勤的劳动，在此对他们表示衷心的感谢。化学工业出版社的编辑同志认真审阅、精心编排和修改，做了大量工作，在此对他们一并表示诚挚的谢意。

朱道本
2005 年 3 月

前 言

本书是《化学进展丛书》分册之一，着重介绍了近年来能源科学和技术发展中的化学问题。

能源是人类社会发展的支柱，能源科学技术的每一次重大突破都给生产力的发展和人类文明的进步带来重大而深远的影响，而化学则是各类能源技术的重要科学基础。

目前，化石燃料是人类使用的主要能源，这在今后相当长的时期内仍难以改变。在由煤、原油、天然气、油页岩等天然原料制取适合人类使用的产品的过程中，也就是物质的结构和组成的转化过程中，化学扮演着核心的角色。能源物质所含的化学能转化成热、电、机械、光等形式，这些过程大都经由化学反应而完成。此外，化石燃料的大量应用，又不可避免地增加了环境的负担，如何降低能源利用对生态的影响，减少污染物排放以及如何有效地进行污染治理，都离不开化学过程的使用。各类可再生能源技术已作为能源技术新的发展方向之一，如生物质和太阳能大规模利用等，其中所涉及的化学问题也是不可或缺的。所以，能源过程中涉及的化学问题的研究进展，必将有效地推动能源技术的进步。

按照《化学进展丛书》的宗旨，本书由国内著名的专家通过7章内容分别介绍了近年来世界能源技术发展中的若干重要方向和热点问题。即介绍了“煤化学”（陈皓侃、刘振宇研究员）、“石油生成化学”（郭绍辉教授）、“燃料电池”（孙公权研究员）、“生物质能与生物制氢”（虞星炬、赵宗保研究员）、“储氢研究进展”（周理教授）、“太阳能利用的化学”（李灿院士）、“化石能源转化利用中污染物的化学治理”（吴迪镛研究员、程昊、介新明博士）等领域中的最新发展趋势和重要研究成果。希望能对读者了解和把握能源化学研究中的前沿和动态有所帮助。

由于《化学进展丛书》的性质和篇幅所限，书中不能全面涉及能源发展的各方面，希望将在《化学进展丛书》再版时得以丰富和补充。编写中的不足之处也在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

2005年5月

目 录

第 1 章 煤化学	陈皓侃, 刘振宇	1
1.1 绪论		1
1.2 煤结构的认识和发展		2
1.2.1 引言		2
1.2.2 煤的化学结构和结构模型		2
1.2.3 构成“网络结构模型”作用力本质的不同认识		6
1.2.4 煤的溶剂抽提		18
1.2.5 煤中非共价键		22
1.2.6 其他网络模型		27
1.2.7 计算机模拟技术在煤结构中的应用		34
1.2.8 小结		35
1.3 煤中硫和氮的变迁行为		36
1.3.1 引言		36
1.3.2 煤中硫的变迁形为		36
1.3.3 煤中氮的变迁行为		48
1.3.4 结论		54
1.4 煤中的矿物质及其反应行为		55
1.4.1 引言		55
1.4.2 煤中矿物质的本质		55
1.4.3 煤中矿物质的分析		56
1.4.4 矿物质在热反应中的行为		58
1.4.5 小结		65
1.5 煤中微量元素的研究		65
1.5.1 引言		65
1.5.2 煤中微量元素的含量和赋存形态		66
1.5.3 微量元素在煤转化过程中的变迁规律		77
1.5.4 小结		82
1.6 总结		83
参考文献		83
第 2 章 石油生成化学	郭绍辉	89
2.1 引言		89
2.2 沉积有机质化学结构及非常规油气成因研究概况		89
2.3 沉积有机大分子的化学结构研究现状		92

2.4	沉积有机质大分子的非化学键研究概况	98
2.5	沉积有机质化学结构的新概念	100
2.5.1	沉积有机质的平均分子结构单元	100
2.5.2	沉积有机质的结构模型	101
2.5.3	复合结构概念模型	105
2.5.4	复合结构概念模型的地球化学意义	108
	参考文献	110
第3章	燃料电池	孙公权 113
3.1	绪论	113
3.2	电催化剂	115
3.2.1	引言	115
3.2.2	阳极电催化反应与电催化剂	116
3.2.3	氧阴极还原电催化剂	123
3.2.4	新型电催化剂载体材料	126
3.2.5	Pt 基电催化剂的制备与表征技术	128
3.3	电解质膜材料	133
3.3.1	引言	133
3.3.2	含氟固态聚合物电解质膜	135
3.3.3	复合电解质膜	137
3.3.4	非氟固态聚合物电解质膜	141
3.3.5	聚合物电解质膜的结构与表征	146
3.4	电极与膜电极	148
3.4.1	引言	148
3.4.2	膜电极的制备与优化	149
3.4.3	电极与膜电极的表征	151
3.4.4	MEA 的稳定性与使用寿命	154
3.5	燃料电池系统简介	156
3.5.1	碱性燃料电池	156
3.5.2	磷酸燃料电池	156
3.5.3	熔融碳酸盐燃料电池	157
3.5.4	固体氧化物燃料电池	158
3.5.5	聚合物电解质膜燃料电池	159
3.5.6	直接甲醇燃料电池	160
	参考文献	161
第4章	生物质能和生物制氢	虞星炬, 赵宗保 165
4.1	引言	165
4.1.1	能源研究领域生物与化学学科的交叉和渗透	165
4.1.2	生物质及其现代化利用概述	166

4.1.3	能源生物技术概述	172
4.2	生物质气化技术	175
4.2.1	生物质气化发电技术概述	175
4.2.2	生物质气化的物理化学原理	176
4.2.3	生物质气化的最新进展	181
4.2.4	生物质气化技术展望	185
4.3	生物质液化技术	185
4.3.1	生物质液化概述	185
4.3.2	生物质热裂解制燃料油	186
4.3.3	生物质液化产品的特性	188
4.3.4	生物质高压液化	189
4.3.5	生物油应用技术	190
4.3.6	生物质液化的最新进展	191
4.3.7	生物质液化技术展望	193
4.4	生物质燃料乙醇	193
4.4.1	燃料乙醇概述	193
4.4.2	生物质燃料乙醇	194
4.4.3	生物质燃料乙醇的最新进展	201
4.4.4	生物质燃料乙醇展望	203
4.5	生物制氢	204
4.5.1	概述	204
4.5.2	微藻光生物水解制氢	210
4.5.3	光合细菌制氢	216
4.5.4	有机物暗发酵制氢	218
4.5.5	生物水气转换 (BWGS) 制氢	222
4.6	生物柴油简介	226
4.6.1	生物柴油的定义	226
4.6.2	生物柴油的生产技术现状及进展	226
4.6.3	生物柴油产业化的关键	228
4.6.4	生物柴油展望	229
	参考文献	230
第5章	储氢研究进展	周理 237
5.1	概述	237
5.1.1	氢气燃料	237
5.1.2	氢化学能的释放	238
5.1.3	氢能的闭合循环	239
5.2	储氢原理	241
5.3	高压压缩	243

5.4	氢气液化	244
5.5	吸附储氢原理	245
5.6	纳米碳材料储氢	248
5.7	金属氢化物	254
5.8	复合氢化物	257
5.9	现状与前景小结	259
	参考文献	260
第6章	太阳能利用的化学	李灿 265
6.1	引言	265
6.1.1	太阳能利用的化学	265
6.1.2	太阳能转化为其他能源的化学过程	270
6.2	植物的光合作用及其在氢能源利用中的化学	271
6.2.1	光合作用的化学过程	271
6.2.2	光催化降解生物质制氢	272
6.2.3	光自养微生物产氢	274
6.2.4	光异养细菌分解有机物制氢	277
6.3	太阳能光催化分解水制氢	278
6.3.1	太阳能光催化分解水制氢的基本原理和途径	278
6.3.2	直接光电化学法分解水制氢	279
6.3.3	光催化分解水制氢	280
6.3.4	直接利用太阳可见光催化分解水制氢	284
6.4	太阳能光合成化学品	291
6.4.1	概述	291
6.4.2	合成甲醇	291
6.4.3	合成氨	292
6.4.4	其他化学品	293
6.5	太阳能转化光伏电池中的化学	293
6.5.1	概述	293
6.5.2	光伏电池材料的制备及性质	294
6.6	太阳能与环境化学过程	299
6.6.1	概述	299
6.6.2	光催化消除环境污染物	300
6.6.3	光催化消除环境污染物制氢	304
6.7	其他	305
6.7.1	太阳能在航空航天方面的应用	305
6.7.2	光合仿生农膜	305
6.7.3	纳米技术和太阳能利用	306
	参考文献	306

第7章 化石能源转化利用中污染物的化学

治理	吴迪镛, 程昊, 介兴明	310
7.1 引言		310
7.2 SO ₂ 污染治理		311
7.2.1 SO ₂ 的危害和治理		311
7.2.2 湿法烟气脱硫技术		313
7.2.3 干法烟气脱硫技术		315
7.2.4 电子束法等离子烟气脱硫技术		319
7.2.5 SO ₂ 的催化还原		321
7.2.6 SO ₂ 污染治理的发展趋势		323
7.3 还原性硫化物的治理		323
7.3.1 还原性硫的形态及其危害		323
7.3.2 不同形态硫化物之间的转化		324
7.3.3 硫化氢的脱除方法		325
7.3.4 有机硫的脱除		329
7.3.5 还原态硫治理的发展趋势		331
7.4 NO _x 污染治理		332
7.4.1 引言		332
7.4.2 NO _x 的选择性催化还原(SCR)		334
7.4.3 NO _x 直接分解		344
7.4.4 NO _x 的存储-还原(NSR)		348
7.4.5 NO _x 污染治理的发展趋势		350
7.5 二氧化碳的治理和利用		351
7.5.1 二氧化碳的温室效应和利用潜力		351
7.5.2 二氧化碳的分离回收		352
7.5.3 二氧化碳的埋存		357
7.5.4 二氧化碳的化学利用		360
7.5.5 二氧化碳治理与利用的发展趋势		364
参考文献		365

第 1 章 煤 化 学

陈皓侃, 刘振宇

(中国科学院山西煤炭化学研究所)

1.1 绪论

在中国乃至全世界, 煤炭是最丰富的化石燃料, 约占世界化石燃料资源的 75%。目前煤炭约占世界一次能源消耗的 30%。

目前, 我国煤炭剩余探明可采储量在 1100 亿吨左右, 石油剩余探明可采储量不足 30 亿吨, 天然气为 1.7 万亿立方米 (相当于 15 亿吨石油)。这种煤炭储量相对丰富, 石油、天然气资源明显不足的国情, 决定了我国是世界上少有的几个以煤炭为主要能源的国家。长期以来, 煤炭在我国一次能源生产和消耗方面的比例均在 70% 左右。2003 年我国煤炭产量约为 13 亿吨, 原油产量约为 1.6 亿吨, 进口油品达 1 亿吨。预计到 2050 年, 煤炭在我国一次能源构成中的比例仍将在 50% 以上。因此, 在未来的几十年内, 煤炭在我国能源结构中的主导地位不会发生根本的改变。

煤炭的能源利用方式很多, 但从社会需求、技术发展和经济承受能力来看, 在未来的几十年内, 煤炭的主要利用方式仍将是燃烧。直接燃烧仍将为, 但其比例可能会逐步下降, 通过焦化、气化、液化、热解将煤转化为洁净气体、液体、固体燃料和化学原料的比例会逐步增加。煤中的有效组分在这些过程中转化为不同的能源形态, 煤中的污染组分也同时发生着复杂的化学反应和形态变化。由于社会生态环境意识的逐步增强, 环境因素已成为制约和影响煤炭能源利用的重要因素。因此, 煤炭能源利用的发展方向是煤的高效洁净转化, 而煤炭能源中的主要化学问题是以解决效率、污染和能源形式转化问题为核心的。

煤化学研究大约已有 170 年的历史, 然而目前总体来说, 煤化学还处于半理论、半经验状态, 是一门不成熟的科学。煤组成结构是煤炭能源利用的基石, 人们对煤组成结构的认识还是零散的、模糊的、宏观的, 人们对煤极其复杂组成结构的研究, 还停留在对其外部特征和个别性质的定性描述水平。现在主要的煤炭能源利用过程如燃烧、焦化、气化, 主要依靠的还是煤炭的宏观和平均性质。现有有限的煤结构和反应性、煤中污染组分赋存状况和变迁规律的认识, 还不足以在指导煤炭能源过程的技术进步方面产生显著的作用。煤化学研究还处在资料积累、信息收集和规律归纳的阶段。

尽管如此, 近几十年来随着新技术和新方法的应用, 以及社会发展和环境保护

要求的推动,煤化学的研究还是取得了迅速发展,人们更加注重对煤组成结构、污染组分和有害元素的认识,以及这些组分在不同转化过程和阶段中的变化行为。本章力图对这些方面的新进展进行介绍性的描述。

1.2 煤结构的认识和发展

1.2.1 引言

把对煤的研究作为一个科学问题来对待,大约可以追溯到煤开始用于工业的工业革命时期(1780年)^[1],至今有220多年的历史。煤科学并不是像物理学或化学那样的用以指导人们认识世界和改造世界的方法论,而是针对于煤这一特定目标的研究。研究内容主要包括:煤的起源;煤的初级转化产物以及在开采和转化利用过程中产生的有害物等。这也就是说,在煤科学领域很难区分基础研究、应用研究和过程开发^[2]。

在煤科学研究的早期阶段,人们争论的焦点在于煤的起源问题。至1830年左右,人们普遍接受了煤是由植物生成的,并且主要是由陆生植物形成的观点^[3]。在解决了煤的起源问题之后,煤科学家的目光就逐步转向了煤结构的研究。尽管对于煤结构的研究已经进行了一个多世纪,然而目前真正解决的问题并不多,煤的分子结构到底是什么仍然很模糊。人们经常用煤分子结构特性的差异来解释煤在热解、气化、液化、燃烧和溶剂处理等化学物理过程中所表现的不同反应活性和对反应产物的选择性,但对这种结构差异的真正本质并不是十分清楚。和探询所有事物的结构相类似,煤科学家也不外乎用两种方法来研究煤分子的结构。一是碎片信息重组法;二是物理仪器直接分析法,而后一种方法往往提供的信息更准确、更直观。近年来,随着分析技术的飞速发展,高效色谱、高分辨质谱等获取各种碎片信息的分析手段,在煤转化产物的研究中已普遍应用。非损伤分析探测技术,如高分辨电镜、固体核磁、X射线光电子能谱、X射线吸收谱等,也广泛应用于煤化学的各个领域。所有这些,都使得人们对煤结构的认识取得了长足的进步。

1.2.2 煤的化学结构和结构模型

在20世纪初,“煤结构”一词就经常出现在众多文章的题目中,但相比于今天的知识状况,它们所提供的信息价值不高^[2]。在这些研究中,人们总是试图把煤结构和它的起源相联系。试图在纤维素和木质素的基础上,加上一些理论假设和实验参数来构造煤结构,因为至少纤维素的结构人们是清楚的。尽管当时的研究所提供的信息非常有限,但当时的一些著名煤化学家已经意识到,获得精细的煤分子结构特征是极端困难的。早期得到的一些论断,可以清楚地反映出当时煤科学家对煤结构所表现出的迷茫。例如“研究煤的相关方法应当更精确,以至于要分清起源植物的种类,才能确定它们对煤结构的贡献”,“存在于煤中的物质是如此复杂,它们之间的差别如此细微,是现在技术所无法揭示的”等。另一方面,从一些反应的产物推断煤的结构同样被证明是非常困难的。因为这些产物也是非常难于分析的,几

乎和煤本身一样复杂。早期的这些研究都揭示了煤科学研究的困难之处：缺乏可能的实验在温和条件下断裂煤结构，缺乏必要的手段分析所得到的产物。因此在 20 世纪中叶以前所说的煤化学结构，其实是煤的元素分析和煤中主要有机官能团的分析。

早期煤科学家所遇到的这些困难，即使对于今天的煤科学家来说，也是非常具有挑战意味的。以至于人们现在也经常引用这些早期得到的一些有关煤的经典描述：煤是结构不均一的有机物和无机物的混合物。煤是经过几百万年生长、演化而来的，它表现出惰性的化学结构。煤不易溶于一般溶剂，只能与强的反应物或在苛刻条件下进行反应等。

20 世纪 60 年代后，随着新分析技术和新实验方法在煤化学中的应用，人们对煤结构的认识逐渐深入，总结提出了两类煤分子的结构模型，一类是“平均结构单元模型”，一类是“网络结构模型”。

1.2.2.1 “平均结构单元” (average structure unit) 模型

随着新的光谱分析技术在煤化学中的不断应用和分析精度的逐步提高，煤化学家手中掌握了越来越多的煤结构碎片信息。根据这些碎片特征和分子成键的知识，煤科学家们开始试图构造一种反映煤有机物主要特征的模型，也就是煤的“平均结构单元”分子模型^[3]。煤分子的“平均结构单元”按经典的化学方法被描述为原子、化学键和官能团的组合。

van Krevelen 将“统计结构分析”的方法用于煤结构研究，导致了煤结构研究的第一次突破^[2]。1954 年，van Krevelen 在分析了大量煤元素分析数据的基础上，定量描述了煤结构中的芳香和脂肪簇，提出了煤分子的结构模型，并第一次引入 X 射线分析和红外光谱的结果来证明他们的结论，其模型的特点是具有较多的缩合芳环。1960 年，Given 第一次提出了当时获得公认的煤分子的“结构单元”模型^[4]。模型首次提出煤具有三维空间结构，结构单元的核心为缩合芳香环，缩合芳香结构的主体是萘环，煤分子结构中含有了已确定的各种官能团以及氢键和含氮杂环。随着科学技术的发展，这种“结构单元”模型不断更新，在此基础上又形成了诸如 Wisser、Shinn^[5]（图 1-1）等的模型。在 Wisser 的模型中，引入了用以解释煤热解、加氢、氧化等化学反应的弱键和桥键。Shinn 的模型是根据煤液化产物提出的，又称为反应结构模型。这些“结构单元”模型在文献中引用较多，可以用于解释煤的许多化学反应现象，帮助建立反应机理，预测和解释实验结果。

所有这些模型都具有以下这些特点：煤大分子是由结构单元聚集而成的，结构单元的核心平均是由 3~5 个芳香或者氢化芳香环组成，这些环状结构以短的脂肪链或者醚桥相连；硫、氮主要以杂原子环的形式存在；氧以酚和醚的形式存在。随着煤阶的增加，芳香碳的比例增加，氧和氢的含量下降。芳香核的平均大小随煤阶的增加而缓慢地增加，碳含量 70%~83% 时的平均缩合芳香环数为 2，83%~90% 时为 3~5。但到无烟煤时芳香核的平均大小显著增加，碳含量大于 95% 时环数大于 40。在煤结构的缝隙和孔洞中镶嵌着一些小分子，小分子和煤主结构间的结合

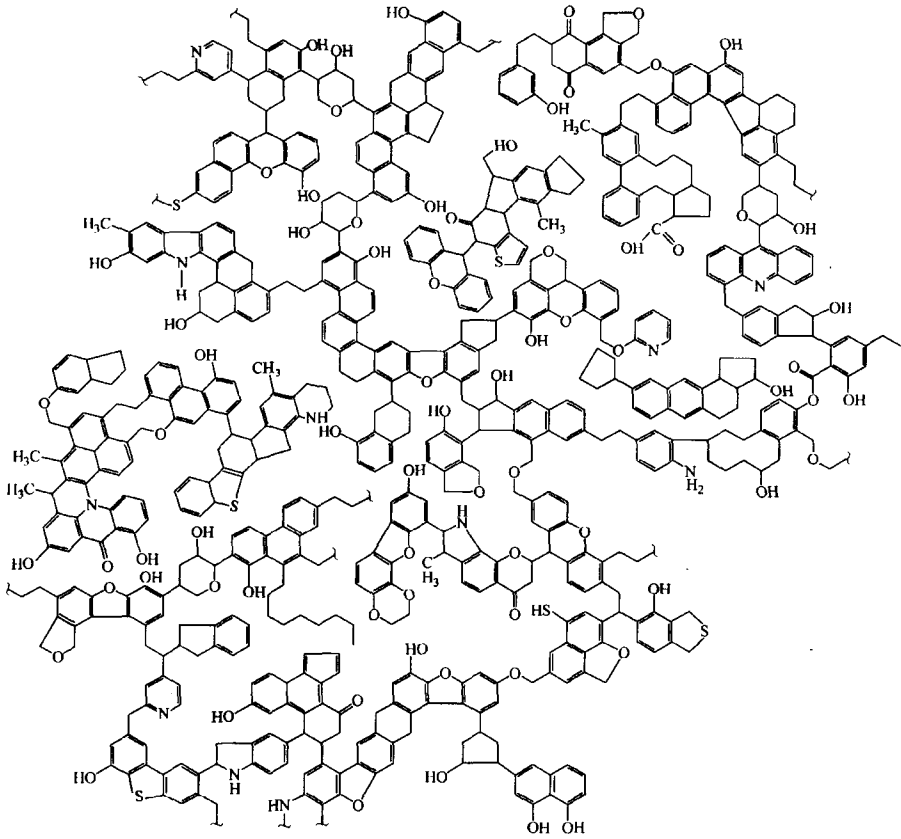


图 1-1 Shinn 的高挥发性烟煤结构模型^[5]

力较弱，可以被溶剂溶解、抽提^[2,3,6]。

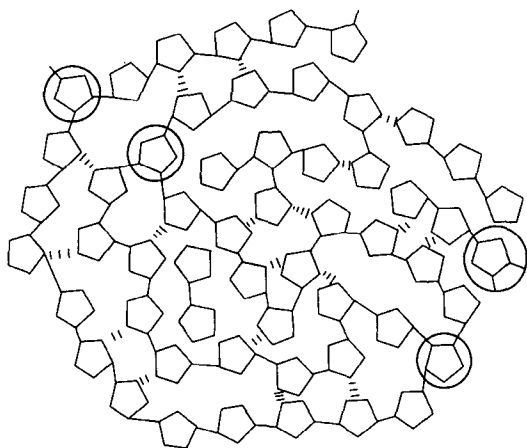
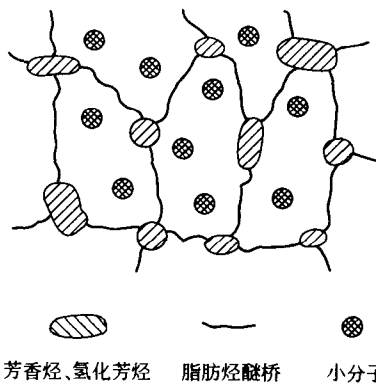
尽管这些煤结构模型向人们直观地展示了煤结构的可能形式，并解释了一定的反应现象，但煤的“平均结构单元”分子模型从诞生之日起，就伴随着批评和质疑之声。Given 首先认为从获得的基本分析参数（元素组成、碳氢芳香性、芳香簇的大小和环数等）可以提出许多的结构模型，认为煤的“平均结构单元”分子模型并不能反映真实的煤结构，仅反映了煤科学家的个人偏好，同时这种模型也不足以反映煤与煤之间的结构差异^[2,3,7]。另外，这种模型对于新出现的实验结果，也无法给出合理的解释。如：Given^[8,9]对煤的核磁共振氢谱研究时发现，煤中质子的弛豫时间有快和慢两种类型，显然煤中存在两种不同的结构，这是和“平均结构单元”模型相矛盾的。煤在有机溶剂中表现的溶胀现象，在特定溶剂中的高抽提率等现象，也是“平均结构单元”模型无法解释的。

1.2.2.2 “网络结构模型” (network structure model)

就在煤“平均结构单元”分子模型发展的同时，人们基于煤大分子的概念，将

高分子物理化学的理论和研究方法，逐步应用到了煤化学的研究之中。高分子交联聚合物是许多线型或支链型大分子由化学键连接而成的体型结构，适当溶剂可使交联程度浅的体型结构溶胀，但不溶解，交联程度深的体型结构不易被溶剂所溶胀。人们认识到煤在有机溶剂中的不溶性，可能也是由于其形成了三维交联网状体型结构。另外，煤在有机溶剂中表现的膨胀行为以及溶胀的煤像橡胶一样表现出弹性，都表明煤具有交联的网状体型结构。因此“网络结构模型”的概念，就逐步得到了大家的认同。

许多煤科学家根据一些实验现象分别提出了各自不同的“网络结构模型”。这些模型中比较有影响的，如 Larsen 的“交联模型” (cross-linked model)^[10,11] (图 1-2, 图中短线组表示氢键), Given 的“主客模型” (host/guest model) 或“两相模型” (immobile phase/mobile phase)^[8,9] (图 1-3)。Larsen 的模型认为, 非共价键力在煤的大分子结构中起着重要作用, 氢键在处于玻璃态的煤中可以起到交联的作用, 煤中存在的交联键可以很好地解释煤在有机溶剂中的不溶性。Given 的模型认为, 煤中存在被“主结构”收容的“客分子”流动相。煤中的大部分有机物——“主结构”是三维交联的网状大分子结构, 低分子是以非共价键被陷在大分子网状结构中。在低阶煤中, 非共价键以离子键和氢键为主。在高阶煤中, π - π 相互作用和电荷转移力起重要作用。这种结构很好地解释了煤在一些特定溶剂中所表现出的黏弹性、力学性能和溶胀行为。

图 1-2 Larsen 的煤交联模型^[11]

特征

两组分体系

- 大分子三维网络结构 (不流动相)

- 各种小分子束缚在网络中, 结构完全不同 (流动相)

比例: 10%~50%

图 1-3 Given 的煤两相模型^[8]

由于对煤中小分子物质的概念存在激烈争论，1992年 Nishioka 提出了完全不同的“网络结构模型”，即“缔合模型”（associated model）^[12]（图 1-4）。Nishioka 在煤的分步溶剂萃取实验中发现，煤中抽提物呈连续的分子量分布，由此提出了煤是单相的概念（monophase concept）。认为由于煤中存在相当强的分子内和分子间相互作用，煤分子簇间的连接是靠静电型和其他类型的非共价键作用力，使之堆积成更大的联合体，最终形成多孔的有机物，而不是传统意义上所认为的交联共价键。

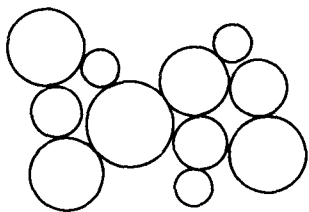


图 1-4 Nishioka 的煤物理缔合模型^[12]

从这几种模型可以看出，煤具有三维网络结构的大分子特性是被煤科学家所普遍接受的，但对构成这种网络结构的作用力的本质存在明显的分歧。因此这也就成为近年来煤结构研究的热点和争论的焦点。

1.2.3 构成“网络结构模型”作用力本质的不同认识

Iino^[13]在总结了已有的被普遍接受的“网络结构模型”后，采用结构示意图的形式，将这些模型从本质上分为两类。一类是共价键型“网络结构模型”，另一类是非共价键型“网络结构模型”（图 1-5）。

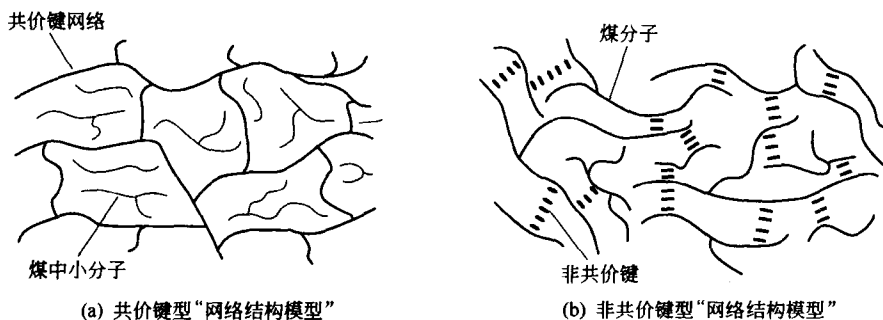


图 1-5 煤的共价和非共价网络模型^[13]

共价键型模型假定：煤具有通过共价键结合的巨大网络结构，它不溶于任何溶剂，同时含有一些溶剂可溶的低分子量物质，这些低分子量物质被束缚在大网络结构中。这种模型就是所说的“两相模型”（two phase model）。非共价键型模型认为：煤分子完全由非共价键结合在一起，煤是由煤分子靠物理力（分子间相互作用力）缔合堆积而成。这种模型也被称为“缔合网络模型”或“物理网络模型”（associated or physical network model）。

这两种网络模型哪一个更确切反映了煤的真实结构？或者说煤的网络结构是否随煤阶而改变？这个问题的核心可以归结为：形成煤聚合物网络的作用力的化学本质和形态。

1.2.3.1 共价键型模型对煤结构性质的解释

自从 van Krevelen 提出煤具有聚合物的性质以来,煤的三维大分子结构被人们所普遍接受,同时认为构成这种大分子结构的化学本质是交联共价键。另外煤分子内和分子间的非共价键对煤分子的结构也起着重要作用。这些非共价键包括离子键、电子转移相互作用 (charge-transfer interaction) 以及多环芳烃间的 π - π 相互作用,这些相互作用与煤阶有着紧密联系。早期认为氢键和范德华力在非共价键中的贡献比较小,近来研究认为氢键在煤分子结构中也起着重要作用^[14]。共价键型“网络结构模型”的主要实验证据有:①煤和橡胶一样,在和有机溶剂(如吡啶)接触时,表现出弹性;②煤的大分子部分是不溶于任何溶剂的,即使使用像吡啶这样溶解能力非常强的溶剂;③在溶剂溶胀煤的固体核磁共振氢谱(¹HNMR)中,对自旋-自旋弛豫时间的研究表明,煤中存在两种类型的质子,一种是煤网络结构中“不流动”的质子,另一种来自煤溶剂可溶分子的“流动”的质子^[15~17]。如果把煤在溶剂中的不溶部分和体型高分子聚合物相类比,可以认为交联键就是共价键相连的原子和官能团(醚键、亚甲基键等)。这也是共价键型模型较易被研究者认同的原因。

(1) 交联点间平均相对分子质量的测定 交联聚合物网络最基本的分子性质,就是交联点之间的平均相对分子质量 (M_c),它定量描述了网络中网格的大小,并决定了网络的物理性质。

M_c 可以通过测量网络在溶剂中的溶胀来计算。在溶胀平衡时,网络的弹性收缩力将和溶剂向网络的渗透力达到平衡。Larsen^[14]研究了 Illinois No. 6 和 Bruce-ton 两种烟煤及其预处理煤在一系列非极性溶剂中的溶胀行为。以煤的溶胀率对所用溶剂的 Hildebrand 溶解度参数作图,从图中发现,两种煤的溶胀行为都非常符合正规溶液理论。典型的结果如图 1-6 所示。根据“内聚能密度相近”的原则,当 Illinois No. 6 煤的大分子网络和溶剂有相同的溶解度参数时(约 $9.5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$),在溶胀度曲线图上,将表现为一个极大值。所谓内聚能密度,就是单位体积内液体的摩尔气化热。习惯上把液体的内聚能密度的平方根定义为溶解度参数。

上述实验结果表明,煤的确具有大分子网络结构的特征。Larsen 同时发现,与非极性溶剂相比,在极性溶剂中煤的溶胀率将显著增大 (Illinois No. 6 煤的结果如图 1-7 所示)。煤中的氢键是造成这种溶胀率有很大差别的主要原因(详细的说明见煤中非共价键一节)。

在总结前人工作的基础上,Larsen^[7,14]认为应用聚合物统计理论,采用正规溶液理论模型的 Flory-Rehner 方程,来计算煤中两个交联点之间分子链的平均相对分子质量 M_c 是不合适的。这是因为煤不仅具有交联高聚物的特性,而且煤中含有大量的羟基官能团和氢键接受体,它们之间能够形成较强的相互作用,同时煤处于高度交联状态,分子链较短且具有很强的刚性。因而在计算煤的 M_c 时,应采用分

子链长度非高斯分布的模型和不形成氢键的非极性溶剂才是合适的。Larsen 认为在 Kovac 方程所应用的近似中, 考虑了链的刚性和网络结构有一定延展性的特征, 是较适宜于描述煤的溶胀行为的。

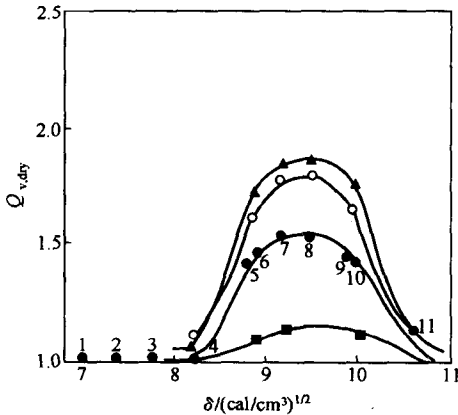


图 1-6 溶胀率 ($Q_{v, dry}$) 与溶剂的 Hildebrand 溶解度参数 (δ) 的关系^[14]

- Illinois No. 6 原煤; ● 吡啶抽提煤;
 - O-乙酰化煤未抽提煤; ▲ 吡啶抽提 O-乙酰化煤;
 - 1—正戊烷; 2—正庚烷; 3—甲基环己烷;
 - 4—环己烷; 5—邻二甲苯; 6—甲苯; 7—苯;
 - 8—1,2,3,4-四氢化萘; 9—萘;
 - 10—二硫化碳; 11—联苯
- 1cal=4.1868J

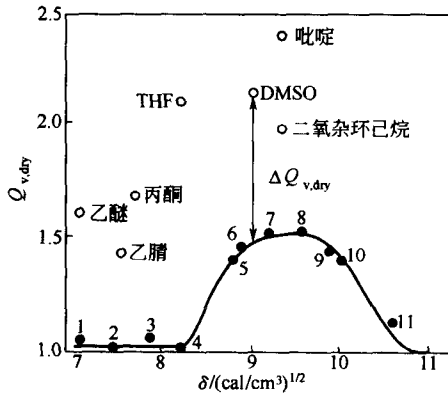


图 1-7 吡啶抽提 Illinois No. 6 煤的溶胀率 ($Q_{v, dry}$) 与溶剂的溶解度参数 (δ) 的关系^[14]

1~11 代表的溶剂同图 1-6;

- 非极性溶剂对应以 Hildebrand 溶解度参数;
 - 极性溶剂对应采用 Prausnitz 法计算的非极性溶解度参数
- 1cal=4.1868J

$$\text{Flory-Rehner 方程: } \bar{M}_c = \frac{\rho_c V_s V^{1/3}}{-[\ln(1-V) + V + \chi V^2]} \quad (1-1)$$

$$\text{Kovac 方程: } \bar{M}_c = \frac{\rho_c V_s V^{1/3} + \rho_c V_s / N V^{1/3}}{-[\ln(1-V) + V + \chi V^2]} \quad (1-2)$$

式中, V 为聚合物在溶胀平衡时的体积分数; ρ_c 为煤的密度 (近似取 1.3 g/cm^3); V_s 为溶剂的摩尔体积, cm^3/mol ; χ 为煤和溶剂对的 Flory 参数; N 为交联点间的“分子簇”重复数 (N 定义为 \bar{M}_c 与“分子簇”平均相对分子质量 M_0 的比)。

Larsen 分别采用 Flory-Rehner 方程和 Kovac 方程, 对比计算了两种烟煤原煤、吡啶抽提煤、吡啶抽提乙酰化煤的 \bar{M}_c , 认为采用 Flory-Rehner 方程的计算结果明显偏小。应用 Kovac 方程的典型计算结果见表 1-1。

Larsen 认为采用两种方程, 根据溶胀数据来计算原煤的 \bar{M}_c , 都可能有很大的误差, 这主要是因为, 采用这两种方法计算 \bar{M}_c , 高聚物都必须处于链段自由运动的高弹态。尽管有研究认为在碱性溶剂中溶胀的煤、羟基衍生处理的煤和吡啶抽提煤溶胀时都是处于高弹态的, 但对原煤在非极性溶剂中溶胀的状态是难于确定的。在非极性溶剂中, 原煤可能还是处于玻璃态。