

峨山褐煤的分子结构和分子模拟

张殿凯¹, 李艳红^{1*}, 訾昌毓¹, 张远琴¹, 杨 荣¹, 田国才², 赵文波¹

1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500

2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

摘要 作为重要的化石能源, 褐煤资源潜力巨大、分布广泛但综合利用率低。研究褐煤的分子结构模型, 有助于预测褐煤在热解、液化和气化过程中的化学反应机理及反应路径, 进而提高褐煤的综合应用水平。以云南峨山褐煤为研究对象, 利用傅里叶变换红外光谱、¹³C 核磁共振波谱及 X 射线光电子能谱等分析测试方法, 获取了峨山褐煤的含碳、含氧及含氮结构参数。在此基础上, 借助 Gaussian 09 计算平台, 采用量子化学建模的方法构建并优化了峨山褐煤的分子结构模型。研究结果表明: 峨山褐煤的芳碳率为 39.20%, 芳香碳结构主要为苯和萘, 且芳香桥头碳与周边碳的比值 χ_b 为 0.07; 脂碳率为 49.51%, 脂肪碳结构主要为亚甲基, 季碳和氧接脂碳; 氧原子主要存在于羟基、醚氧、羰基和羧基结构中; 含氮结构则以吡啶为主。基于元素分析、¹³C 核磁共振波谱分析, 又经过热重实验消除褐煤中残余水分的影响后, 计算出峨山褐煤的分子式为 C₁₅₃H₁₃₇O₃₅N₂。依据分子式及分析结果计算出峨山褐煤的结构单元含量并构建出其初始结构模型, 采用半经验法 PM3 基组及密度泛函理论 M06-2X/3-21G 基组对初始分子构型进行优化。优化后的分子模型具有明显的三维立体特征, 芳香环之间较为分散且在空间中排列不规则, 芳香簇主要通过亚甲基、醚氧基、羰基、酯基和脂肪环连接, 含氧官能团主要分布在分子边缘, 脂肪族侧链较多。对优化后的分子模型进行振动频率计算进而获得了分子模型的模拟红外光谱, 其与实验红外谱图吻合度良好, 证明了峨山褐煤分子结构模型的准确性、合理性。分子结构模型的构建有利于直观地了解峨山褐煤的分子结构特征, 从而有助于从微观分子角度研究峨山褐煤的宏观性质。同时, 峨山褐煤分子结构模型可为其在热解、液化和气化等领域研究中提供理论指导。

关键词 峨山褐煤; 光谱分析; 量子化学计算; 分子模型; 模拟 FTIR

中图分类号: TQ536.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1293-06

引言

中国褐煤储量丰富, 其开采成本低、反应活性高、硫和氮等有害元素含量较少^[1]。然而, 高水分、低热值和易自燃等缺点极大地限制了褐煤的应用^[2]。褐煤是由一系列有机结构单元通过共价键和非共价键连接而成的大分子网络, 其分子的结构特性决定了化学反应机理及反应路径^[3]。因此, 研究褐煤的结构特性, 特别是从分子水平上研究其有机质的组成及结构, 能最大程度地促进褐煤的综合利用。

利用光谱学分析与量子化学模拟来构建分子结构模型, 是从微观角度揭示宏观体系性质的有效方法^[4]。Yan^[5]等利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、¹³C 核磁共振波谱(NMR)、

X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等分析手段, 对煤的结构特征进行综合分析, 证明了多种光谱表征联用技术是研究煤结构的有效方法。Liu^[6]、马汝嘉、张帅^[7]和 Bi-an^[8]等在光谱分析的基础上, 借助量子化学模拟, 构建出了无烟煤的分子结构模型。然而, 由于褐煤具有高度复杂性和非均质性, 其分子结构研究还处于探索阶段^[9]。此外, 采用热重分析(TG/DTG)可定量分析褐煤样品中残余水的含量, 进而消除水分对 FTIR 谱图的干扰, 但很少有研究注意到这一点。基于此, 本研究以云南峨山褐煤为研究对象, 采用 FTIR、¹³C NMR 和 XPS 对峨山褐煤的结构特征进行分析, 并利用 TG/DTG 消除水分的影响。然后借助 Gaussian 09 计算平台, 通过量子化学建模的方法构建峨山褐煤的分子结构模型, 再对比实验 FTIR 与模拟 FTIR, 验证模型的合理性。

收稿日期: 2021-03-15, 修订日期: 2021-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21766013), 昆明理工大学分析测试基金项目(2020M20192208021)资助

作者简介: 张殿凯, 1996 年生, 昆明理工大学化学工程学院硕士研究生 e-mail: 273163280@qq.com

* 通讯作者 e-mail: liyh_2004@163.com

1 实验部分

1.1 煤质分析

煤样取自云南省峨山县, 根据国家标准 GB/T474—2008 制样, 样品通氮气密封保存。按照国家标准 GB/T212—

2008, GB/T19227—2008, GB/T214—2007, GB/T476—2008, 对峨山褐煤(Eshan lignite, EL)进行工业分析和元素分析(表 1)。依据国家标准 GB/T1575—2018 和 GB/T11957—2001 测得 EL 中腐植酸和苯萃取物含量分别为 46.26%, 7.08%。

表 1 EL 的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis results of EL

煤样	工业分析/(Wt%)			元素分析/(Wt%)					原子比		
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	H/C	O/C	N/C
EL	12.06	11.64	56.53	66.78	5.60	26.18	1.22	0.22	1.01	0.29	0.016

1.2 光谱分析

FTIR, XPS 和 ^{13}C NMR 分别采用 ALPHA 傅里叶变换红外光谱仪、PE PHI 5400 型 X 射线光电子能谱分析仪和 Bruker Avance III 型核磁共振波谱仪测试。

1.3 模型构建及光谱模拟

如图 1 所示, 构建褐煤分子结构模型主要包括光谱分析和量子化学计算两大部分。其中, 量子化学计算在 Gaussian 09 计算平台上进行。

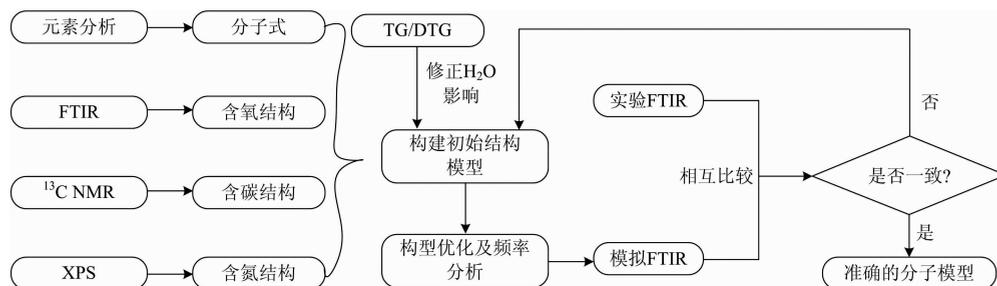


图 1 分子结构模型构建流程图

Fig. 1 Flow chart of molecular structure model construction

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C NMR 分析

图 2 为 EL 的 ^{13}C NMR 峰拟合曲线, 共分为 18 个峰, 分别代表 EL 分子结构中不同形式的碳, 其中, 特征峰及其化学位移的判断参考了相关文献^[9-11]。

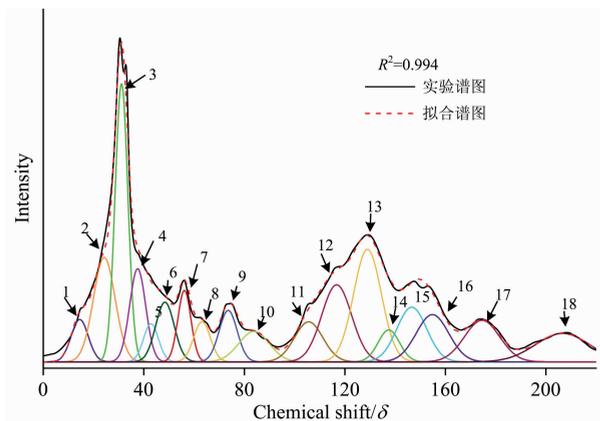


图 2 EL 的 ^{13}C NMR 峰拟合曲线

Fig. 2 ^{13}C NMR peak fitting curve of EL

表 2 为特征峰所对应的碳结构、化学位移及相对含量。经计算, EL 芳碳率($f_a^H + f_a^b + f_a^s + f_a^{s2}$)为 39.20%, 脂碳率($f_{al}^1 + f_{al}^a + f_{al}^o + f_{al}^s + f_{al}^{s2}$)为 49.51%, 其余为羧基/羰基碳。

表 2 EL 的 ^{13}C NMR 谱图中含碳官能团的化学位移和含量
Table 2 Chemical shift and content of carbon-containing functional groups in ^{13}C NMR spectrum

峰	化学位移 δ	官能团	符号	相对含量/%
Aliphatic				
1	0~15	R-CH ₃	f_{al}^1	2.73
2	15~26	Ar-CH ₃	f_{al}^a	8.55
3	26~37	-CH ₂ -	f_{al}^o	13.36
4, 5, 6	37~50	-CH-C	f_{al}^s	11.92
7, 8, 9, 10	50~95	R-O-R	f_{al}^{s2}	12.95
Aromatic				
11, 12, 13	95~127	Ar-H	f_a^H	24.71
14	127~137	Bridgehead C	f_a^b	2.57
15	137~149	Ar-R	f_a^s	6.15
16	149~164	Ar-O-R	f_a^{s2}	5.77
Carbonyl				
17	164~195	RCOOH	f_c^1	5.51
18	195~220	RCOR	f_c^2	5.78

芳香桥头碳和周边碳比 $\chi_b [f_a^b / (f_a^H + f_a^s + f_a^{O2})]$ 为 0.07, 介于苯(0)和萘(0.25)之间, 表明了 EL 的芳香碳骨架主要为苯和萘。 $C_n (f_{al}^s / f_a^s)$ 为 2.17, 表明脂肪碳链中亚甲基平均个数为 2~3。

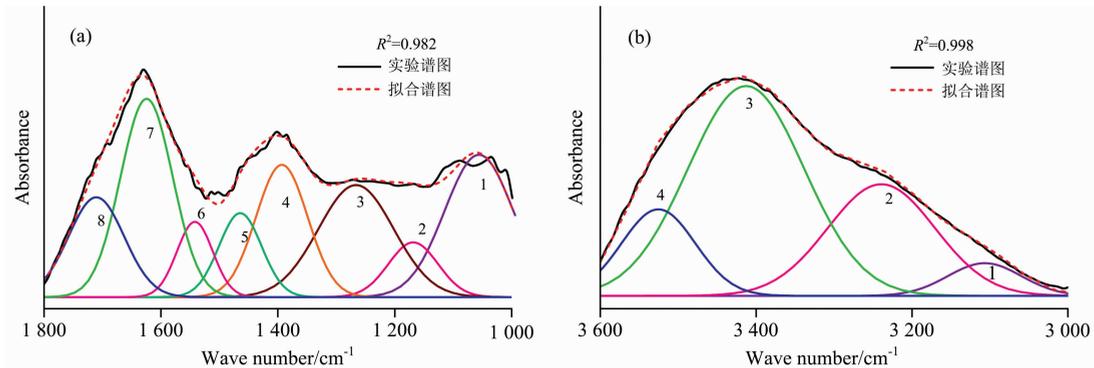


图 3 EL 的含氧官能团(a)和羟基官能团(b)的 FTIR 峰拟合谱图

Fig. 3 FTIR peak fitting spectra of the oxygen-containing functional group (a) and hydroxyl functional group (b) of EL

从图 3(a,b)和表 3 可以看出, EL 中的含氧官能团主要为烷基醚、芳基醚、酚羟基、羰基和羧基, 且烷基醚占比最大。羟基主要以自缔合氢键、羟基环氢键以及 OH- π 氢键的形式存在。此外, 虽然样品经过干燥预处理, 但其中仍存在部分自由水和结合水, 该部分水也吸收红外辐射并影响 FTIR 谱图中自缔合氢键的峰面积^[9]。

表 3 EL 的含氧官能团峰拟合数据

Table 3 Peak fitting data of oxygen-containing functional groups of EL

波数范围 /cm ⁻¹	峰	峰位 /cm ⁻¹	峰面积	官能团类型
1 000~1 800	1	1 056	9.02	C—O—C alkyl ether
	2	1 168	2.50	C—O aryl ethers
	3	1 266	7.81	C—O phenols
	4	1 393	6.31	CH ₃ —Ar
	5	1 464	3.30	CH ₃ —, CH ₂ —
	6	1 542	2.49	Aromatic C=C
	7	1 625	9.56	Aromatic C=C
	8	1 711	5.14	CH ₃ COOAr, C=O
3 000~3 600	1	3 107	1.19	OH—N
	2	3 239	6.01	Cyclic OH
	3	3 413	12.20	OH—OH
	4	3 525	3.18	OH— π

2.3 XPS 分析

图 4 为 EL 的 N(1s)峰拟合曲线, 表 4 为其拟合结果。对于峰位及其结合能的判断参考了相关文献^[8, 12]。由表 4 可以看出, EL 中氮元素主要以吡啶、吡咯和氮氧化物等形式存在。其中, 吡啶含量最高(65.89%)。由于在元素分析中, 硫元素含量较低, 且其在 XPS 谱图中信号极弱。基于构建 EL 的平均结构模型的需要, 本研究中不考虑硫元素。

2.4 EL 分子结构模型化学式的确定及其修正

利用 Gaussian 09 进行计算之前, 首先要定量分析出煤

2.2 FTIR 分析

EL 的 FTIR 谱图的峰拟合曲线(含氧官能团、羟基)分别如图 3(a,b)所示, 表 3 为其拟合结果, 其中峰位的判断参考了前人的研究^[12-13]。

结构中碳、氢、氧和氮的原子数^[3]。通过总结相关文献^[14-15]可知, 褐煤分子总原子数的确定需先假定分子量, 一般认为褐煤的分子量为 2 500~3 000, 原子数目介于 300~500 之间。

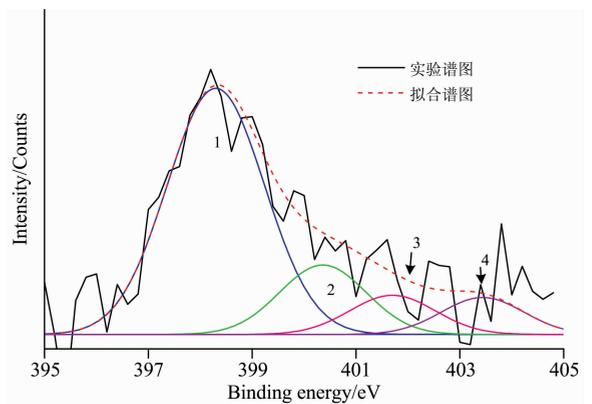


图 4 EL 的 XPS[N(1s)]分峰拟合谱图

Fig. 4 XPS [N(1s)] peak fitting of EL

表 4 EL 的 XPS 分析结果

Table 4 XPS analysis results of EL

峰	官能团	结合能 E/eV	相对含量/%	
N(1s)	1	Pyridine N-6	398.4	65.89
	2	Pyrrrole N-5	400.4	16.53
	3	Quaternary nitrogen N-Q	401.7	9.20
	4	Oxidized nitrogen-X	403.3	8.38

分子式的计算首先要分析出芳香碳原子数, 再结合¹³C NMR 确定的芳碳率, 进而求出分子中总的碳原子数, 最后根据元素分析得到的原子比, 即可获得其他原子的数量。其中, 芳香碳原子依据芳香桥头碳和周边碳的比值 χ_b 来计算。根据¹³C NMR 分析, 苯和萘是 EL 分子主要的芳香碳骨架。

XPS 分析结果(表 4)显示氮主要存在于吡啶中(65.89%),且氮原子总量极少。因此,基于构建平均结构模型的理念,选择吡啶作为煤中含氮结构的代表。通过不断调整苯、萘和吡啶的数量,使得芳香桥头碳与周边碳的比 χ_b 接近 0.07。最终得出苯、萘和吡啶的数目分别为 5, 2 和 2 个,芳香碳总数为 60 个。EL 的芳碳率为 39.20%,由此可得碳原子总量为 153 个。元素分析中, H/C, O/C 和 N/C 的原子比分别为 1.01, 0.29 和 0.016,计算可得 H, O 和 N 原子数目分别为 155, 44 和 2 个。基于此,可确定 EL 的分子式为 $C_{153}H_{155}O_{44}N_2$ 。

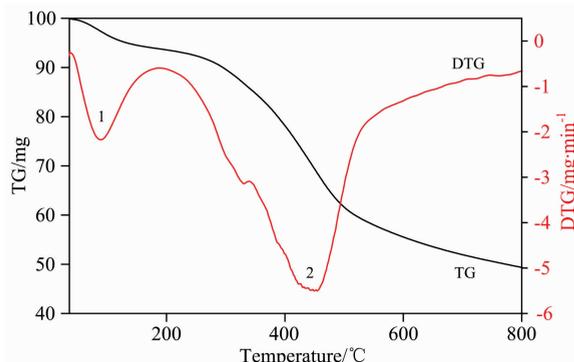


图 5 EL 的 TG/DTG 曲线
Fig. 5 TG/DTG curve of EL

由于煤中残留的自由水和结合水无法去除,因此需要通过修正来消除水分的影响^[9]。图 5 为 EL 的 TG/DTG 曲线。从中可以看出,褐煤的失重率分别在 90 和 450 °C 左右(见峰 1 和峰 2)达到最高点。在 30~200 °C 范围内,第一个强的吸热峰(见峰 1)是由于 EL 样品中水的损失(6.2%的质量损失)。基于此,原 EL 分子式经除去 6.2% 的水分后,修正为 $C_{153}H_{137}O_{35}N_2$ 。

2.5 EL 分子结构模型的构建及其光谱模拟

根据 ^{13}C NMR, FTIR 和 XPS 分析中各结构单元的相对含量,可分别计算出含碳、含氧及含氮结构的数量,并借助 ChemDraw 及 Chem 3D 软件绘制出 EL 分子的初始结构模型。由于褐煤结构形式的多样性及复杂性,不能保证绘制出的初始构型满足体系能量最低要求。因此,构建模型的重点是构型优化。利用半经验法及密度泛函理论,借助 Gaussian 09 计算平台进行大量反复运算,找到能量最低、能够代表整个体系的分子构型,进而保证 EL 的分子模型能够为后续研究提供指导意义。其中,构型优化首先采用半经验 PM 3 基组进行初步优化,再使用密度泛函理论框架下的全电子 M06-2X/3-21G 基组进一步优化,直到完全收敛。

经过优化,体系的总能量显著下降,分子构型达到稳定状态。图 6 为优化后的 EL 分子结构模型。从结构特征上看:EL 芳香环之间主要通过亚甲基、醚氧基、羰基、脂基和脂肪环连接;含氧官能团较多,且主要分布在分子边缘;脂肪族侧链较多;芳香环较为分散且在空间中排列不规则。

通过振动频率计算可模拟出红外光谱。图 7 为计算 FT-IR 与实验 FTIR 对比图,除了 3 000~3 600 cm^{-1} 范围内,二者总体吻合较好,证明了模型是准确的。在 3 000~3 600

cm^{-1} 处,实验谱图是宽而强的峰,而计算谱图为尖峰且弱于实验谱图。主要原因有两点:一是由于计算的是单个分子,

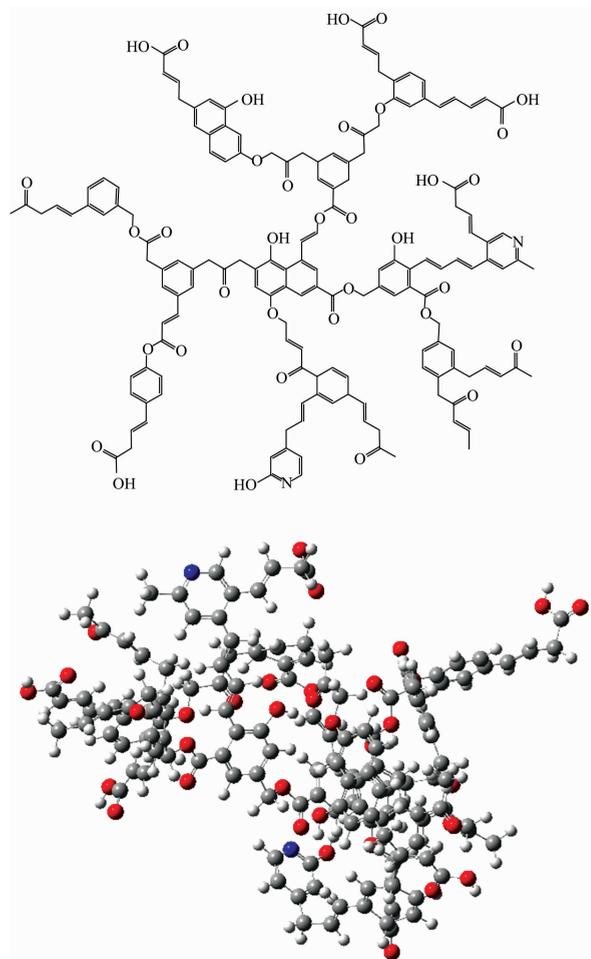


图 6 EL 的分子结构模型

灰、银、红、蓝分别表示碳、氢、氧、氮

Fig. 6 Molecular structure model of EL

gray, silver, red and blue represents carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen, respectively

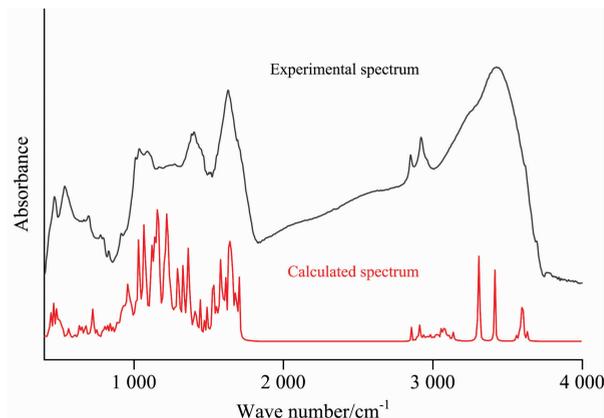


图 7 EL 的模拟 FTIR 与实验 FTIR 对比图

Fig. 7 Comparison of simulated FTIR and experimental FTIR of EL

分子之间缔合氢键无法计算到；二是煤样中残留的自由水和结合水也体现在实验 FTIR 谱图中，造成 $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 峰面积偏大。因此，该现象是正常情况。

3 结 论

EL 的芳碳率为 39.20%，脂碳率为 49.51%，芳香碳骨架为苯和萘，脂肪碳链中亚甲基平均个数为 2~3；含氧官能

团主要为羟基、醚氧、羰基和羧基；氮元素主要存在于吡啶中。构建并优化了 EL 的分子结构模型，分子式为 $\text{C}_{153}\text{H}_{137}\text{O}_{35}\text{N}_2$ 。EL 分子中芳香结构主要通过亚甲基、醚氧基、羰基、酯基和脂肪环连接；含氧官能团较多，且主要分布在分子边缘；脂肪族侧链较多；芳香环较为分散且在空间中不规则排列。实验 FTIR 谱图与模拟 FTIR 谱图的良好吻合，验证了 EL 分子结构模型的准确、合理。

References

- [1] Wang Dandan, He Runxia, Wang Bin, et al. RSC Advances, 2017, 7: 19833.
- [2] Lv Jinghui, Wei Xianyong, Zhang Yangyang, et al. Fuel, 2019, 253: 1042.
- [3] Kaushik S, Pratik S D. Fuel, 2020, 279: 118539.
- [4] Lei Zhao, Yang Ding, Zhang Yunhe, et al. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2017, 7: 769.
- [5] Jiang Jingyu, Yang Weihua, Yuanping Chen, et al. Fuel, 2019, 239: 559.
- [6] Liu Jiayun, Jiang Yuanzhen, Yao Wang, et al. Energy & Fuels, 2019, 33(7): 6215.
- [7] MA Ru-jia, ZHANG Shuai, HOU Dan-dan, et al(马汝嘉, 张 帅, 侯丹丹, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2019, 44(6): 1827.
- [8] Bian Jiejing, Li Xia, Zeng Fangui, et al. Energy & Fuels, 2019, 33: 12905.
- [9] Feng L, Zhao Guangyao, Zhao Yingya, et al. Fuel, 2017, 203: 924.
- [10] Yan Jingchong, Lei Zhiping, Li Zhanku, et al. Fuel, 2020, 268: 117038.
- [11] Lv Jinghui, Wei Xianyong, Zhang Yangyang, et al. Fuel, 2019, 253: 1042.
- [12] Meng Xianliang, Gao Mingqiang, Chu Ruizhi, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(9): 1314.
- [13] Lu Youzhi, Feng Li, Jiang Xiangang, et al. Journal of Molecular Modeling, 2018, 24(6): 135.
- [14] Lin Hualin, Lian Jun, Liu Yeping, et al. Fuel, 2019, 240: 84.
- [15] FENG Wei, GAO Hong-feng, WANG Gui, et al(冯 炜, 高红凤, 王 贵, 等). CIESC Journal(化工学报), 2019, 70(4): 1522.

Molecular Structure and Molecular Simulation of Eshan Lignite

ZHANG Dian-kai¹, LI Yan-hong^{1*}, ZI Chang-yu¹, ZHANG Yuan-qin¹, YANG Rong¹, TIAN Guo-cai², ZHAO Wen-bo¹

1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract As a critical fossil energy, lignite has a huge resource, wide distribution, and a low comprehensive utilization rate. Investigations regarding the molecular structure model of lignite are beneficial for pre-judging the chemical reaction mechanism and reaction path of lignite in pyrolysis, liquefaction and gasification, thereby improving its comprehensive utilization. Eshan lignite was studied by Fourier transform infrared spectroscopy, ^{13}C Nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in this paper. Moreover, the structural unit parameters of carbon, oxygen and nitrogen of Eshan lignite were obtained. According to these parameters, the molecular structure model of Eshan lignite was established and optimized by using the quantum chemical modeling method in the Gaussian 09 computing platform. The results indicate that the content of aromatic carbon and aliphatic carbon is 39.20% and 49.51%, respectively. In detail, the aromatic carbon structure mainly includes benzene and naphthalene, and the ratio of aromatic bridgehead carbon to surrounding aromatic carbon is 0.07. The aliphatic carbon structure mainly contains methylene, methyl and oxy-aliphatic carbon. Furthermore, the oxygen atoms mainly exist in hydroxyl, ether oxygen, carboxyl and carbonyl. Moreover, the nitrogen structure mainly involves pyridine. Based on the results of ultimate analysis and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy analysis, the molecular formula of Eshan lignite was calculated as $\text{C}_{153}\text{H}_{137}\text{O}_{35}\text{N}_2$ after eliminating the influence of water by thermogravimetric experiment. The initial structural model of Eshan lignite was constructed via the connecting structural unit. The PM 3 basis set of semi-empirical method and density functional theory M06-2X/3-21G basis set were used to optimize the initial molecular configuration. The

optimized model has obvious three-dimensional characteristics. Among these, the aromatic rings arrange irregularly in space, and the distance between every aromatic ring is far. The aromatic carbon structures are mainly connected by methylene, ether oxygen, carbonyl ester and aliphatic ring. The oxygen functional groups mainly distributed at the edge of molecular and aliphatic structures possess many side chains. The simulated infrared spectrum of the molecular model was obtained by analyzing the vibration frequency of the optimized molecular model, and it agrees with the experimental infrared spectrum well, representing the accuracy and rationality of the molecular structure model of Eshan lignite. This molecular structure model is conducive to understanding the physicochemical properties of Eshan lignite more intuitively and revealing its macroscopic properties. Meanwhile, the molecular structure model can provide a theory basis for further research on lignite pyrolysis, liquefaction and gasification.

Keywords Eshan Lignite; Spectral analysis; Quantum chemical computation; Molecular model; Simulation FTIR

(Received Mar. 15, 2021; accepted May 10, 2021)

* Corresponding author

本 刊 声 明

近期以来, 一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义, 以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报, 现有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任, 维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通, 网址为

<http://www.gpxygpx.com/>

在此郑重声明, 本网站为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等项业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益, 防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日