

文章编号: 0253-2409(2013)06-0641-08

上湾煤及其惰质组富集物的结构表征与模型构建

蔺华林, 李克健, 章序文

(中国神华煤制油化工有限公司 上海研究院, 上海 201108)

摘要: 对神东上湾煤(SDR)及其岩相分离所得惰质组富集物(SDI)分别进行核磁($^{13}\text{C-NMR}$)、红外光谱(FT-IR)和X射线光电子能谱(XPS)表征,得到煤结构单元信息,与元素分析数据相结合构建了SDR和SDI的结构模型,用ACD/CNMR predictor软件计算结构模型的 ^{13}C 化学位移。结果表明,SDR芳香结构主要是缩合程度为2的萘,SDI主要是菲和萘,SDI较SDR结构芳香度较高,两个结构中氧主要以羰基氧和羟基氧的形式存在,氮主要以吡咯和吡啶形式存在,两个结构模型计算得到核磁谱图与实验谱图吻合较好,结构式分别为 $\text{C}_{181}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_{24}$ 和 $\text{C}_{186}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_{22}$ 。

关键词: 煤; 惰质组富集物; $^{13}\text{C-NMR}$; 芳香度; 模型构建

中图分类号: T530 文献标识码: A

Structure characterization and model construction of Shangwan coal and its inertinite concentrated

LIN Hua-lin, LI Ke-jian, ZHANG Xu-wen

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Shanghai Research Institute, Shanghai 201108, China)

Abstract: Shendong Shangwan coal (SDR) and its inertinite concentrated (SDI) from petrographical separation were characterized by $^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$, FT-IR and XPS and their structure unit information was obtained. Based on structure parameters and elemental analysis, macromolecular structure models of SDR and SDI were constructed and ^{13}C chemical shift of the two models was calculated by ACD/CNMR predictor. The results indicate that naphthalene with condensation degrees of 2 is the main form of aromatic carbon in SDR, naphthalene and phenanthrene are those in SDI. The aromaticity of SDI is greater than that of SDR. For SDR and SDI, oxygen atoms are present as carbonyl groups and nitrogen atoms exist in the forms of pyridine and pyrrole. The calculated chemical shift spectrogram of model is well consistent with that of the experimental results. The structural formulas calculated for SDR and SDI are $\text{C}_{181}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_{24}$ and $\text{C}_{186}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_{22}$, respectively.

Key words: coal; inertinite concentrated; $^{13}\text{C-NMR}$; aromaticity; model construction

煤的组成结构是研究煤化学性质的重要基础,而煤的高效利用和洁净技术开发与煤的微观组成和结构密不可分。煤是由多种显微组分组成的混合物,不同显微组分在性质上存在较大差异,从而影响煤的整体性质。神东上湾煤是神华内蒙大厂目前采用的直接液化的主要煤种,其显著特点之一就是惰质组含量偏高。一般认为,惰质组在煤液化反应过程中难液化^[1]。而Li等^[2]对内蒙马家塔煤及其分离出的纯惰质组高压釜实验表明,“纯惰质组”的转化率也达到62%,说明惰质组也有反应活性;基于现代分析方法而提出的煤分子结构模型能够在一定程度上反映煤结构的性质,可为煤的物理结构特征和化学反应性提供丰富信息,因此,有必要对神东上湾煤及其惰质组富集物从分子组成结构进行研究。目前,世界各国许多研究学者对煤的大分子结构特征进行了研究^[3-6],但针对惰质组结构模型的构建

研究较少^[7,8]。

本实验对神东上湾煤(SDR)采用手选和浮沉分离相结合方法获得高惰质组富集物(SDI),并对其核磁碳谱交叉极化($^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和X射线光电子能谱(XPS)分析表征确定其结构单元信息及氮原子分布,构建了原煤和惰质组富集物的结构模型,并用ACD $^{13}\text{C-NMR Predictor}$ 软件对其进行 $^{13}\text{C-NMR}$ 化学位移计算,获得与实验谱图吻合度较好的结构模型。

1 实验部分

1.1 样品及处理

原煤(SDR)采自内蒙神东上湾煤。惰质组分富集物(SDI)的分离是采用手选和浮沉分离相结合而得到的,具体的岩相分离参见GB/T478。原煤及惰质组富集物的工业分析和元素分析见表1,岩相分析见表2。

表1 煤样的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

Sample	Proximate analysis $w/\%$			Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					H/C
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C	H	N	S	O*	
SDR	8.45	17.03	38.19	79.29	4.30	0.86	0.47	15.08	0.7031
SDI	10.96	5.27	30.59	82.12	3.79	0.86	0.40	12.83	0.5538

* by difference

表2 煤样的岩相分析

Table 2 Petrographical analysis

Sample	Content $w/\%$				R_{max}
	vitrinite	inertinite	exinite	mineral	
SDR	42.5	52.3	0.8	4.4	0.519
SDI	17.8	80.1	0.5	1.6	-

1.2 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征

采用的核磁共振仪器为 Bruker 公司的 AVANCE400 型超导核磁共振仪,采用固体双共振探头,4 mm ZrO_2 转子,魔角转速为 8 000 Hz,共振频率为 100.13 MHz,采样时间为 0.05 s,脉宽 4 μs ,循环延迟时间为 5 s,扫描 7 000 次。采用交叉极化 (CP) 技术。

1.3 FT-IR 表征

仪器型号:美国 Nicolet 6700 FT-IR。波长 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,准确度波数 $\leq 0.1 \text{ cm}^{-1}$,透过率 ≤ 0.1 ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 32 次。

1.4 XPS 表征

XPS 测定是在 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪上完成的。使用 Al $K\alpha$ 阳极,功率为 200 W。

全扫描透过能为 150 eV,步长 0.5 eV;窄扫描透过能为 60 eV,步长为 0.05 eV。基础真空为 10^{-7} Pa 。以 C 1s(284.6 eV) 为定标标准进行校正。各结合能的归属见文献^[9~11]。

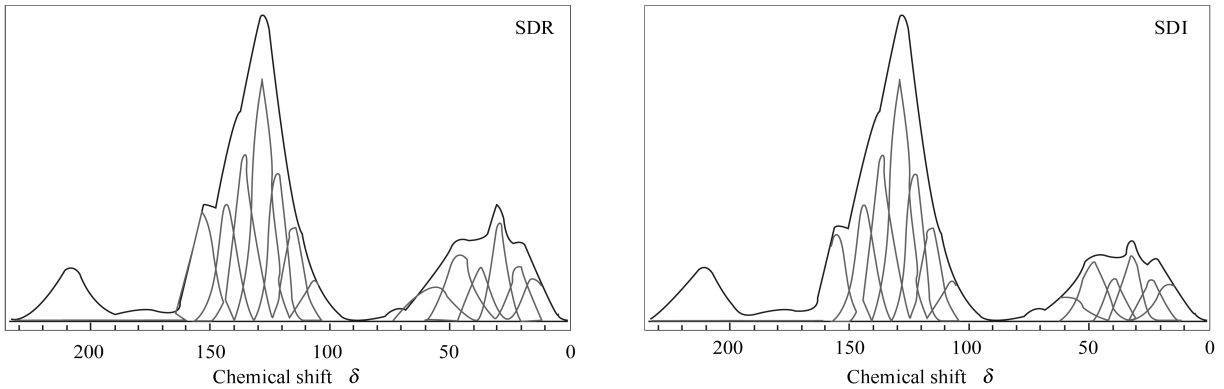
1.5 $^{13}\text{C-NMR}$ 化学位移计算

$^{13}\text{C-NMR}$ 化学位移计算是在 Advanced Chemistry Development 公司开发的 ACD/CNMR Predictor 软件上进行的,该软件目前最多可以对 256 个碳原子的化学位移进行预测。该软件已经被广泛地应用于煤结构中化学位移预测^[12,13]。

2 结果与讨论

2.1 $^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$ 谱图

图 1 为神东上湾原煤 (SDR) 和惰质组富集物 (SDI) 的 $^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$ 分峰拟合谱图,核磁归属参见文献^[14,15],其结构参数见表 2。由图 1 可知,煤的固体 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图主要由两大部分构成:脂碳部分(δ 为 0 ~ 90) 和芳碳部分(δ 为 90 ~ 165),SDR 和 SDI 中脂碳部分化学位移强度明显低于芳碳,说明结构中有较多的芳香结构。

图1 SDR及SDI的 $^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$ 谱图Figure 1 $^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$ spectra of SDI and SDR

芳香度(f_a')是煤结构的重要参数之一。表3为煤的结构参数。由表3可知,SDI的芳香度较大,为67.47%,SDR为63.42%;SDI羰基碳(f_a^c)含量为9.24%,比SDR的8.69%大; f_a^h 代表煤结构中季碳、CH和 CH_2 基团的相对含量,SDI的该含量较

高为38.97%,原煤为35.10%,占芳香碳的一半还多,说明结构中的芳碳主要以该种形式存在;其次, f_a^N 含量仅次于 f_a^h ,SDR和SDI相差不大,说明结构中非质子化芳碳也较多,而烷基化取代芳碳(f_a^s)和接氧芳碳(f_a^p)相对较少,并且SDI均小于SDR;非

质子化芳碳中桥头芳碳 f_a^B 含量最多,说明大分子结构中的芳碳聚合度较高。SDR 结构的脂肪碳含量为 27.89%,SDI 脂肪碳的含量为 23.29%,其中,非甲基碳 f_{al}^H 含量最高,而甲基碳的含量相对较少,为 7.05%,表明脂肪碳在煤大分子结构中主要连接在芳环结构之间,侧链相对较少,并且脂肪碳中各种

碳 SDR 均比 SDI 高。芳香桥碳与周碳之比 $X_b = f_a^B / (f_a^H + f_a^P + f_a^S)$ 是研究煤大分子结构的重要参数,可以用来计算煤结构芳香簇的尺寸^[16]。根据上述公式计算可以得到 SDR 和 SDI 芳香桥碳与周碳之比分别为 0.307,原煤该参数值为 0.236。

表3 样品的结构参数

Table 3 Structural parameters of the samples

Sample	/%											
	f_a	f_a^c	f_a'	f_a^N	f_a^H	f_a^P	f_a^S	f_a^B	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^H	f_{al}^O
SDR	72.11	8.69	63.42	28.31	35.10	8.46	7.75	12.1	27.89	7.37	15.94	4.58
SDI	76.71	9.24	67.47	28.5	38.97	7.15	5.49	15.87	23.29	7.05	13.38	2.86

note: f_a : total aromatic carbon; f_{al} : total aliphatic carbon; f_a^c : carbonyl δ (chemical shift) $> 165 \times 10^{-6}$; f_a' : in an aromatic ring; f_a^H : protonated and aromatic; f_a^N : nonprotonated and aromatic; f_a^P : phenolic or phenolic ether; f_a^S : alkylated aromatic; f_a^B : aromatic bridgehead; f_{al}^* : $-\text{CH}_3$ or nonprotonated; f_{al}^H : CH or CH_2 ; f_{al}^O : bonded to oxygen

2.2 红外光谱表征

图2为神东上湾煤(SDR)和惰质组富集物(SDI)的红外光谱图,从图2中可以看出,SDR和SDI红外光谱图最大区别处在 $900 \sim 1310 \text{ cm}^{-1}$,SDI比SDR强度有明显地减少,该部分主要归因于煤大分子结构中芳基醚、苯氧基、醚或醇的 C-O 伸缩振

动;其次, $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ SDR 在 $750, 800, 870$ 和 912 cm^{-1} 分别均强于 SDI,这些分别归因于结构中苯环上二取代(含4个氢原子)、三取代(含3个氢原子)、四取代(含2个氢原子)和五取代(含1个氢原子)结构,且此部分含量 SDR 高于 SDI。

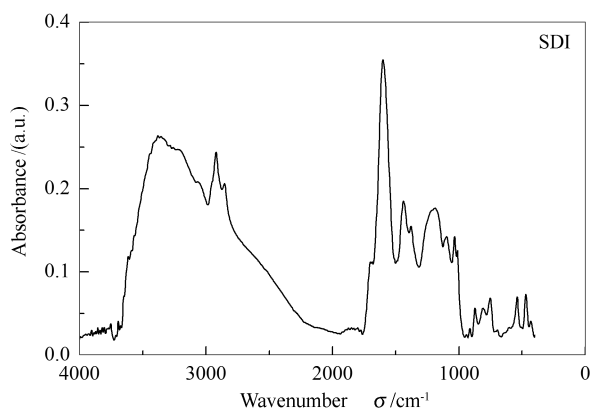
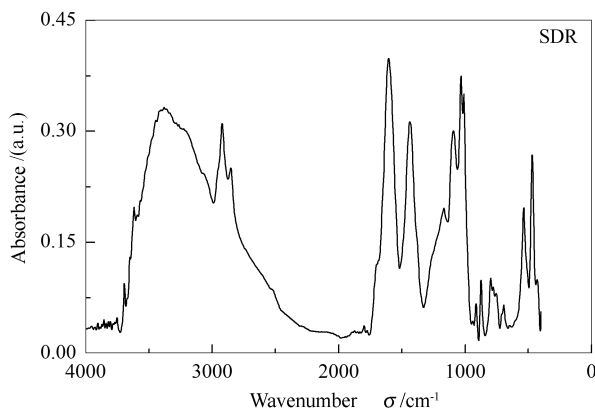


图2 SDR和SDI的FT-IR谱图

Figure 2 FT-IR of SDI and SDR

由图2还可知,SDR和SDI芳香 C=C 伸缩振动的吸收峰位最强,在 1600 cm^{-1} 左右,说明结构中有较多的芳香结构存在;饱和 CH_2 伸缩振动吸收峰在 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 有较强吸收,说明结构中有较多的饱和环或者侧链,其弯曲振动也有较强的峰位出现在 $1450 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1380 \sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ 。 $1700 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 主要为 C=O 基团的吸收峰,对于煤的显微组分,这部分的吸收峰主要在 1600 cm^{-1} 附近以一个肩峰的形式出现,这与 Sun 等^[17] 得到的结论一致,说明结构中 C=O 官能团较多。

煤中脂肪氢(H_{al})和芳香氢(H_{ar})比例是研究煤结构的重要参数,一般将 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的脂肪-CH伸缩振动吸收面积与 $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 的芳香-CH的面外弯曲振动吸收面积之比来表征脂肪氢与芳香氢的比例^[16]。表4为SDR和SDI三个样品的相关参数。由表4可知,SDI的 H_{al}/H_{ar} 为 1.36,说明其结构中芳香骨架较多;由 $\nu(\text{CH}_2)/\nu(\text{CH}_3)$ 比值可以看出,SDI结构中伸缩振动的 $\nu(\text{CH}_2)$ 是 $\nu(\text{CH}_3)$ 的3倍还多。这些为煤大分子结构的搭建提供了信息。

表4 SDR和SDI三个样品的相关参数

Table 4 Relative indexes of SDR and SDI

Sample	Calaulation	SDR	SDI
H_{al}/H_{ar}	$A_{2800-3000}/A_{700-900}$	1.52	1.36
Aliphatics/aromatics	$A_{2800-3000}/A_{1600}$	0.30	0.23
$\nu(CH_2)/\nu(CH_3)$	$A_{2926+2854}/A_{2956+2875}$	2.78	3.62

2.3 XPS 分析氮的赋存形态

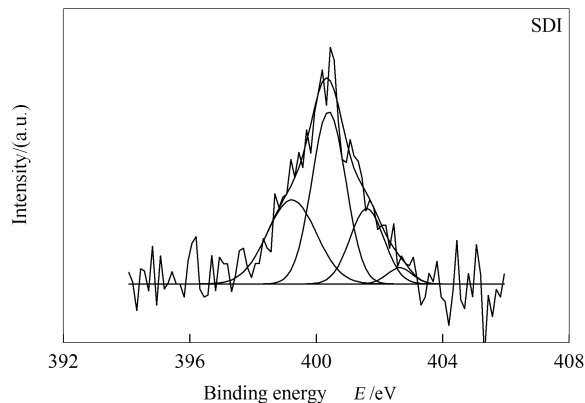
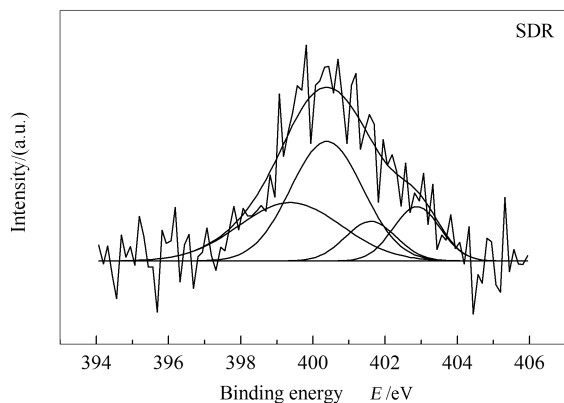


图3 SDR和SDI的XPS N 1s谱图

Figure 3 XPS N 1s spectra of SDR and SDI

表5 SDR和SDI的XPS N 1s分析

Table 5 XPS N 1s data of SDR and SDI

E_{BE}/eV	Carbon form	SDR		SDI	
		content w/% (mol ratio)	FWHM	content w/% (mol ratio)	FWHM
399.2	pyridinic nitrogen N-6	31.13	3.34	31.97	1.82
400.4	pyrrolic nitrogen N-5	45.02	2.36	45.06	1.25
401.6	quaternary nitrogen N-Q	10.53	1.67	19.81	1.26
402.6	oxidised nitrogen-X	13.32	1.54	3.16	0.93

2.4 XPS 分析硫的赋存形态

煤中硫通常以有机硫和无机硫的形态存在^[19]。煤表面结构硫的赋存形态主要有以下五种：163.3 eV为硫化物(包括黄铁矿硫和烷基硫化物硫)、硫醇、硫醚、双硫醚及 Ph-S-S-Ph 等二硫苯系物

的特征峰,164.1 eV为噻吩型硫,166.0 eV为亚砷型硫,168.2 eV为砷型硫,169.0~170.4 eV主要为硫酸盐和磺酸盐等无机硫特征峰。SDR和SDI中硫元素的XPS分析见图4,各种硫的含量见表6。

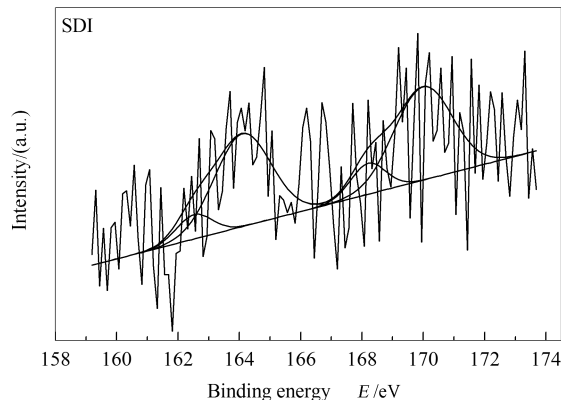
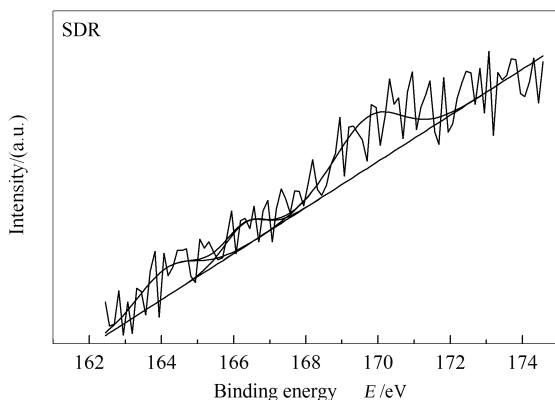


图4 SDR和SDI的XPS S 2p谱图

Figure 4 XPS S 2p spectra of SDR and SDI

表6 SDR和SDI的XPS S 2p分析
Table 6 XPS S 2p data of SDR and SDI

E_{BE}/eV	Carbon form	SDR		SDI	
		content w/% (mol ratio)	FWHM	content w/% (mol ratio)	FWHM
163.3	pyrite	—	—	6.82	1.36
164.1	thiophenes	27.18	1.86	41.6	2.17
166.3	sulphoxides	15.59	1.26	—	—
168.2	sulfones	—	—	8.54	1.34
169.7	sulphonate and sulphate	57.23	2.16	43.04	2.23

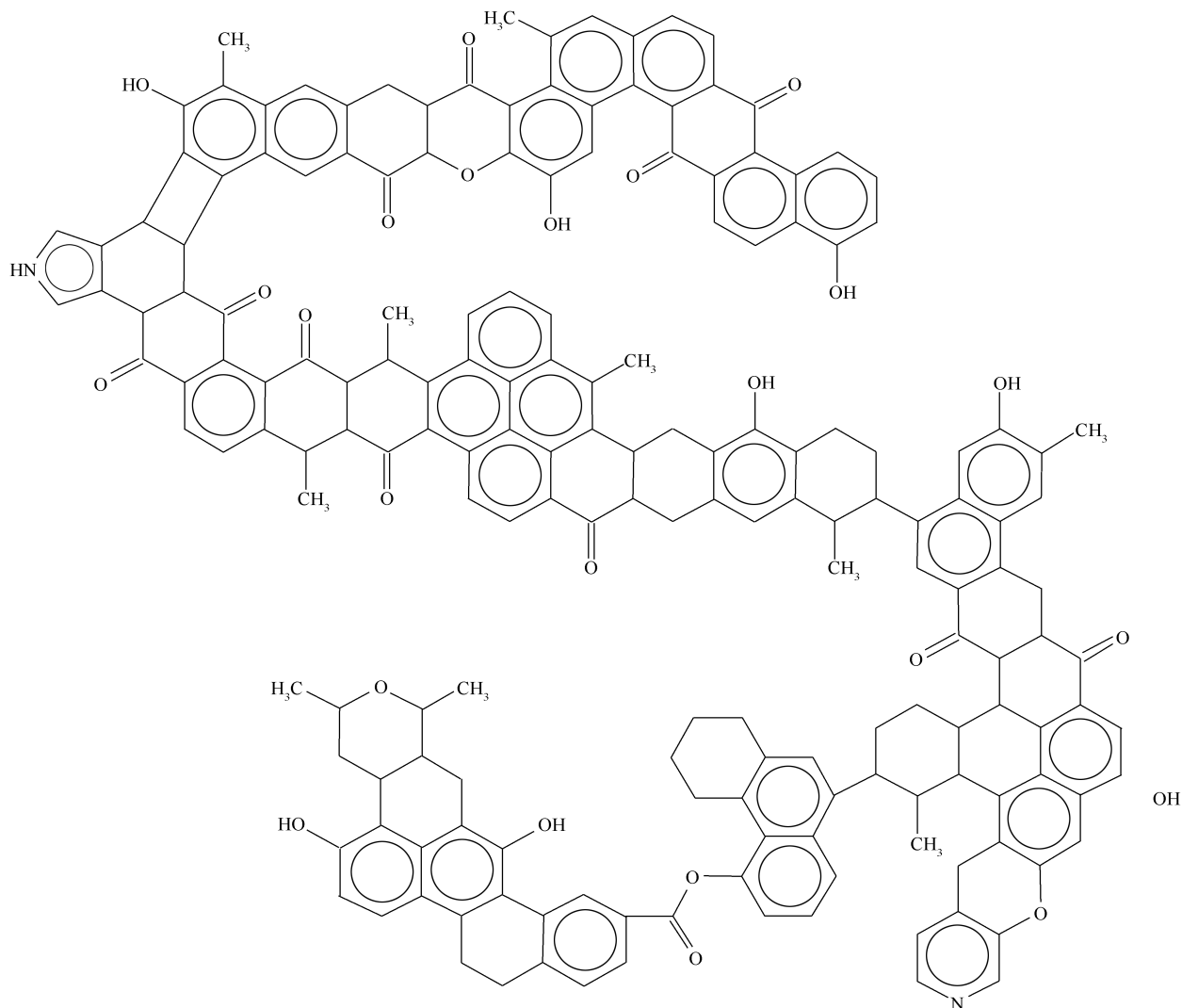


图5 SDR的化学结构模型

Figure 5 Chemical structure model of SDR

由表6可知,原煤和惰质组富集物中硫含量最多的均为磺酸盐和硫酸盐硫,而有机硫含量均很少。结合表1可知,原煤和惰质组富集物结构中硫含量很少。因此,在构建两者结构模型时不考虑硫的存在。

2.5 煤结构模型的构建

前人的研究^[20]发现,煤镜质组反射率在0.5%~2%时,芳香环的缩合程度为2~4个环。SDR和

SDI芳香桥碳与周碳之比分别为0.236和0.307,而芳香化合物苯的这一值为0,萘的为0.25,蒽或非为0.4。因此,可以推测出SDR结构中的芳香结构主要以苯和萘为主,而SDI以萘和蒽或非为主。通过不断调整芳香环的数量,使所构建模型的芳香桥碳与周碳之比接近实验值。表7为所构建的芳香结构单元的类型和数量。

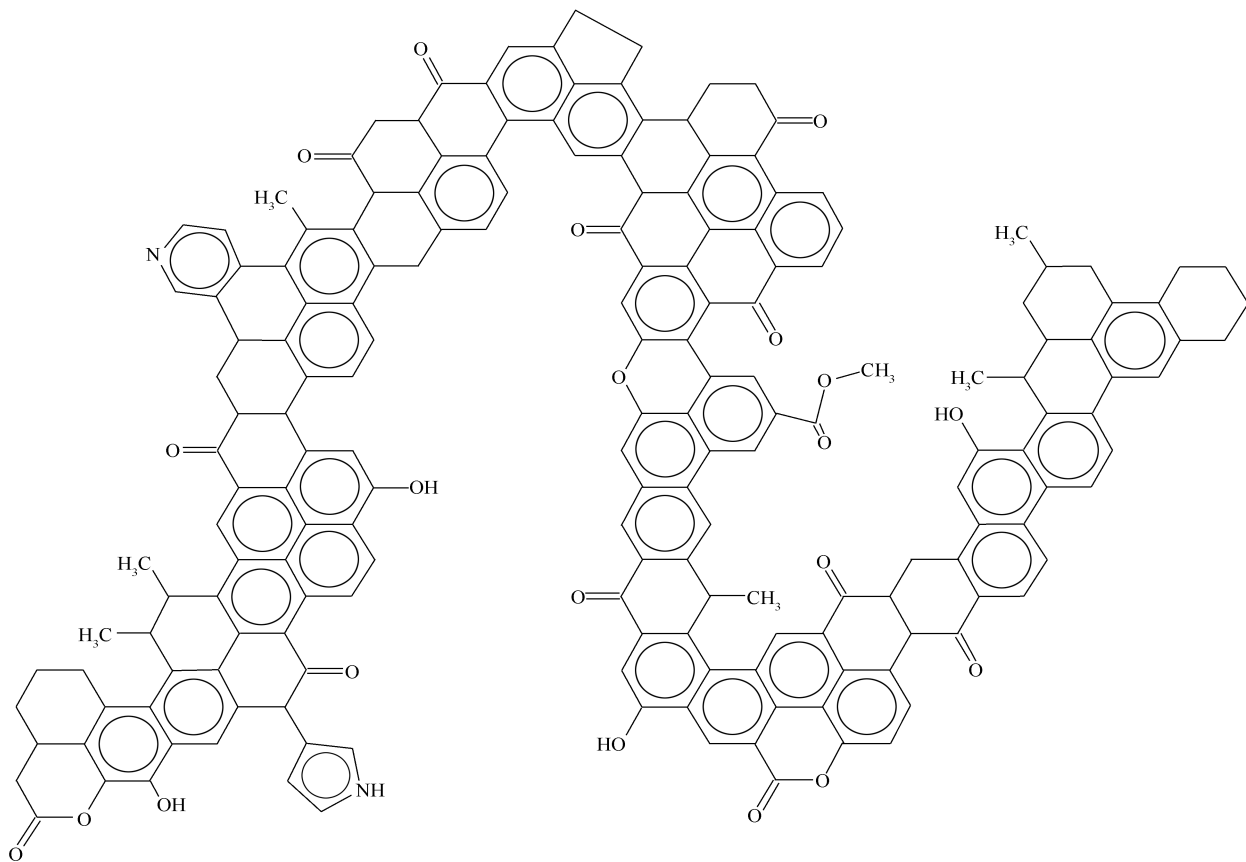


图6 SDI的化学结构模型

Figure 6 Chemical structure model of SDI

表7 芳香结构单元的类型和数量

Table 7 Types of aromatic unit structure and number

Aromatic unit structure	Number	
	SDR	SDI
	0	1
	1	1
	1	3
	6	3
	3	2
	1	1
	1	1

由表7可计算得到SDR和SDI结构中芳香碳的数目,而由表3可知,SDR和SDI的芳香度分别为63.42%和67.47%,那么就可以反推出SDR和SDI结构模型的总碳原子数,进而得到SDR和SDI结构模型中脂肪碳原子的数量;同时可以根据表3中各种碳的质量分数计算出各种碳的大致数目。由于上述芳香碳和脂肪碳数目已确定,氧和氮的数目需结合表1中元素分析数据,同时调整SDR和SDI结构模型中的元素含量使其与表1中的H和C原子比一致。

2.6 SDR和SDI大分子结构

依据所确定的各类结构单元、元素分析结果及H/C、O/C原子比和芳香度等结构参数,构建了SDR和SDI的大分子结构模型,应用ACD/CNMR Predictor软件计算其 ^{13}C -NMR谱,并与图1进行比较,使之与实验核磁共振碳谱吻合。结构模型的构建与修正程序见文献^[21]。最终的SDR和SDI结构模型见图5和图6,其化学式见表8。

由图5和图6可知,SDR和SDI结构的芳香单元主要环通过脂肪环或桥键连接而成,主要是氢化芳环,氧主要以羰基氧的形式存在,也有部分羟基氧

存在,侧链含有较多的甲基官能团。SDR 结构较 SDI 结构桥键较多,脂肪链上的甲基和苯环上的甲基、环烷烃及氢化芳烃结构较多,而这些单元在加氢液化过程中容易断裂;而 SDI 相对 SDR 来说,缩合度较高,热解过程中饱和键断裂相对较难,自由基碎片较大,芳烃分子结构结合稳定,分子键断裂破坏较难,一般只在特殊高温下或在正常炭化温度加高压条件下才能进行。但从图 5 和图 6 也可以看出,SDI

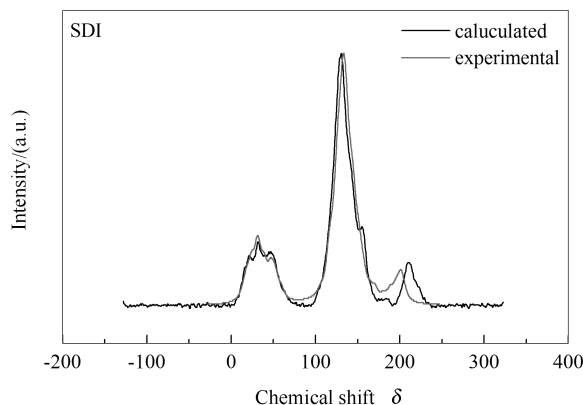
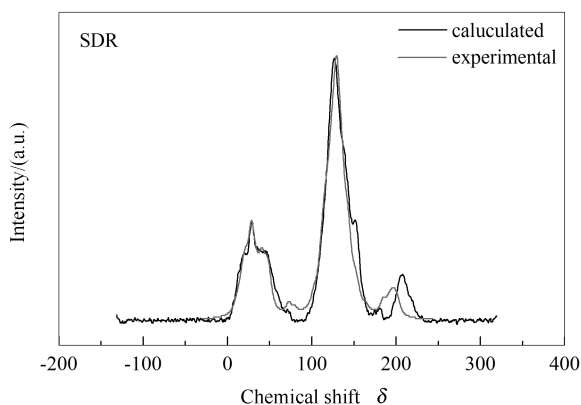
结构中的芳香单元主要是通过饱和环连接,这些饱和环在煤液化过程中比较容易断裂,断裂后生成油品等,因此,虽然神东煤惰质组含量较高,但其液化性能还是很好。

结构模型 $^{13}\text{C-NMR}$ 计算谱图与实验谱图的比较见图 7。由图 7 可知,实验谱图与计算谱图吻合性较好。

表 8 化学结构模型的结构参数

Table 8 Parameters of chemical structural model

Sample	Formula	Molecular weight	Ultimate analysis w/%				Aromaticity
			C	H	N	O	
SDR	$\text{C}_{181}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_{24}$	2 723.02	79.84	5.03	1.03	14.10	0.634 1
SDI	$\text{C}_{186}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_{22}$	2 763.17	80.85	5.40	1.01	12.74	0.674 7

图 7 SDR 和 SDI 实验和计算得到的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图比较Figure 7 Experimental and calculated $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of raw coal and inertinite

3 结论

由 SDR 和 SDI 的分析表征结果可以得出,其芳香度分别为 63.42% 和 67.47%,桥碳和周碳之比分别为 0.236 和 0.307;脂肪氢和芳香氢之比分别为 1.52 和 1.36;SDR 较 SDI 含有较多的脂肪侧链、饱和环结构,而 SDI 较 SDR 缩合程度高;SDR 和 SDI 的氧主要是以羰基氧和羟基氧的形式存在,SDI 结构中的羰基氧含量高于 SDR 结构;两者样品氮元素主要以吡啶和吡咯的形式存在,硫元素由于含量很低,在结构模型构建时不考虑。

得到 SDR 和 SDI 两个煤样的结构单元信息,

SDR 结构中芳香碳原子的存在形式主要以苯和萘为主,而 SDI 结构中芳香碳原子的存在形式主要以四环芳烃、菲和萘为主;脂肪碳原子在结构中主要起到联结芳香结构单元的作用,主要以氢化芳环的形式存在。

根据两个煤样的结构参数,结合元素分析结果,利用 ACD/CNMR Predictor 构建了能与 SDR 和 SDI 的 $^{13}\text{C-CP/MAS NMR}$ 实验谱图拟合较好的煤化学结构模型,两种煤大分子结构的分子式分别为 $\text{C}_{181}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_{24}$ 和 $\text{C}_{186}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_{22}$ 。

参考文献

- [1] GIVEN P H, CRONAUER D C, SPACKMAN W, LOVELL H L, DAVIS A, BISWAS B. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics; 2. Role of petrographic composition[J]. Fuel, 1975, 54(1): 40-49.
 - [2] LI W H, HUO W D, SHU G P, BAI X F, DAI H W. Hydroliquefaction characteristics of majiata coal and its macerals components[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(2): 104-107.
 - [3] 相建华, 曾凡桂, 梁虎珍, 孙蓓蕾, 张莉, 李美芬, 贾建波. 兖州煤大分子结构模型构建及其分子模拟[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(7): 481-488.
- (XIANG Jian-hua, ZENG Fan-gui, LIANG Hu-zhen, SUN Bei-lei, ZHANG Li, LI Mei-fen, JIA Jian-bo. Model construction of the

- macromolecular structure of Yanzhou coal and its molecular simulation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, **39**(7): 481-488.)
- [4] TAKANOHASHI T, KAWASHIMA H. Construction of a model structure for Upper Freeport coal ^{13}C NMR chemical shift calculation[J]. *Energy Fuels*, 2002, **16**(2): 379-387.
- [5] OHKAWA T, SASAI T, KOMODA N, MURATA S, NOMURA M. Computer-aided construction of coal molecular structure using construction knowledge and partial structure evaluation[J]. *Energy Fuels*, 1997, **11**(5): 937-944.
- [6] FAULON J L, CARLSON G A, HATCHER P G. Statistical models for bituminous coal: A three-dimensional evaluation of structural and physical properties based on computer-generated structures[J]. *Energy Fuels*, 1993, **7**(6): 1062-1072.
- [7] 罗隰飞, 李文华, 陈亚飞. 中低变质程度煤显微组分结构的 ^{13}C -NMR 研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(5): 540-543.
(LUO Yun-fei, LI Wen-hua, CHEN Ya-fei. ^{13}C -NMR analysis on different macerals of several low-to-medium rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(5): 540-543.)
- [8] 谷红伟. 神华煤及其显微组分的分子式探讨研究[J]. *煤质技术*, 2009, **15**(5): 71-73.
(GU Hong-wei. Study on the molecular formulas of Shenhua coal and its macerals[J]. *Clean Coal Technology*, 2009, **15**(5): 71-73.)
- [9] KOZLOWSKI M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals[J]. *Fuel*, 2004, **83**(3): 259-265.
- [10] GRZYBEK T, PIETRZAK R, WACHOWSKA H. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxidized coals with different sulphur content[J]. *Fuel Process Technol*, 2002, **77-78**: 1-7.
- [11] GARDNER S D, SINGAMSETTY C S K, BOOTH G L, HE G R. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS[J]. *Carbon*, 1995, **33**(5): 587-595.
- [12] THOMAS S, BRUHL I, HEILMANN D, KLEINPETER E. ^{13}C NMR chemical shift calculations for some substituted pyridines: A comparative consideration[J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 1997, **37**(4): 726-730.
- [13] KAWASHIMA H, TAKANOHASHI T. Modification of model structures of Upper Freeport coal extracts using ^{13}C NMR chemical shift calculation[J]. *Energy Fuels*, 2001, **15**(3): 591-598.
- [14] TREWHELLA M T, POPLETT L J F, GRINT A. A structure of Green River oil shale kerogen: Determination using solid state ^{13}C -NMR spectroscopy[J]. *Fuel*, 1986, **65**(4): 541-546.
- [15] 彭立才, 韩德馨, 邵文斌, 刘青文. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩干酪根 ^{13}C 核磁共振研究[J]. *石油学报*, 2002, **23**(2): 34-37.
(PENG Li-cai, HAN De-xin, SHAO Wen-bin, LIU Qing-wen. ^{13}C NMR research on the Kerogens of Jurassic hydrocarbon source rock in the northern edge, Qaidam Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2002, **23**(2): 34-37.)
- [16] 王丽, 张蓬洲, 郑敏. 用固体核磁共振和电子能谱研究我国高硫煤的结构[J]. *燃料化学学报*, 1996, **24**(6): 539-543.
(WANG Li, ZHANG Peng-zhou, ZHENG Min. Study on structural characterization of three Chinese coals of high organic sulphur content using XPS and solid-state NMR spectroscopy[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1996, **24**(6): 539-543.)
- [17] SUN X G. The investigation of chemical structure of coal macerals via transmitted-light FR-IR microspectroscopy[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2005, **62**(1-3): 557-564.
- [18] KELEMEN S R, AFEWOEKI M, GORBATY M L, KWIA TEK P J, SOLUM M S, HU J Z, PUGMIRE R J. XPS and ^{15}N NMR study of nitrogen forms in carbonaceous solids[J]. *Energy Fuels*, 2002, **16**(6): 1507-1515.
- [19] GORBATY M L, GEORGE G N, KELEMEN S R. Chemistry of organically bound sulphur forms during the mild oxidation of coal[J]. *Fuel*, 1990, **69**(8): 1065-1067.
- [20] VANDENBROUCKE M, LARGEAU C. Kerogen origin, evolution and structure[J]. *Org Geochem*, 2007, **38**(5): 719-833.
- [21] TAKANOHASHI T, IINO M, NAKAMURA K. Simulation of interaction of coal associates with solvents using the molecular dynamics calculation[J]. *Energy Fuels*, 1998, **12**(6): 1168-1173.