

华北晚古生代煤的交叉极化/魔角 自旋碳-13 核磁共振研究

汤达祯 杨 起 潘治贵

(中国地质大学, 北京)

W. Fermont

(荷兰国家地质调查所)

汪本善 张丽洁

(中国科学院地球化学研究所, 广州)

用固体高分辨 ^{13}C 核磁共振技术, 研究不同变质程度的天然煤样和人工模拟煤样的化学结构演化规律, 揭示了煤化过程中煤的结构演变控制着烃类生成的机理。

关键词 核磁共振 结构演化 脂族碳结构 芳族碳结构

第一作者简介 汤达祯 男 29岁 讲师(博士) 煤田地质学

^1H 核磁共振和 ^{13}C 核磁共振方法在化石燃料及其产品的研究中已经获得普遍应用。与 ^1H 核磁共振比较, ^{13}C 化学位移涉及的范围更广, 偶极宽化作用小, 不产生自旋——自旋引起的谱图严重简化。10多年来交叉极化和魔角自旋(CP/MAS)波谱技术发展迅速, 高分辨率 ^{13}C 核磁共振, 已成为化石燃料化学结构研究的重要手段之一^[1-6]。

在我国煤炭资源中占有重要地位的华北晚古生代煤, 通常以优势镜质组含量和相对较少的情质组、壳质组含量显示其典型的腐殖煤特征。本区广泛变化的煤阶和物质起源相近的煤种为系统研究煤化过程中煤的组成、结构和性质变化提供了条件。我们采用先进的固态 ^{13}C 核磁共振技术, 力求通过不同变质程度镜煤及人工模拟煤化产物的对比分析, 对煤化过程中主要地球化学反应机制和煤的主要结构演化途径提供一些信息。

一、样品和实验

1. 样品制备

自然变质系列煤样均为人工剥离, SY-1型重液浮选, 经机械方式提纯的镜煤(表1)。

2. 人工模拟煤化试验

样品置于金属热胀自闭式加热釜中, 单向机械加压, 立式筒状电炉加热。中间气体产物

本文1990年12月27日收到。

* 本文系中国科学院有机地球化学开放实验室课题, 编号: DGL-87-29。

表1 自然变质系列煤样品表

样号	时代	产地	$R_{\max}$ (%)	化学组成 (wt%)				显微组成 (%)			
				C	H	O	N	V	I	E	M
T-1	C ₃ l	河东煤田磁窑沟矿	0.59	73.54	5.09	12.32	1.40	93	3	1	3
HO	P ₁ s	河东煤田火山矿	0.65					94	3	2	1
T-2	C ₃ l	河东煤田扒楼沟矿	0.74	76.85	5.20	10.03	1.38	90	7	2	1
T-3	P ₁ s	河东煤田黑龙关矿	0.97	79.56	5.24	5.74	1.62	92	7	0	1
T-4	P ₁ s	河东煤田柳林矿	1.28	85.84	5.16	3.88	1.78	98	2	0	0
T-5	P ₁ s	河东煤田台头矿	1.56	87.20	4.89	2.99	1.66	89	6		5
T-6	P ₁ s	淮北煤田刘桥矿	1.94	83.37	4.11	3.05	1.54	89	7		4
T-7	P ₁ s	永城煤田葛店矿	2.69	86.31	3.62	2.78	1.54	93	2		5
T-8	C ₃ l	山西晋城	4.68	91.38	2.85	2.85	1.23	95	1		4

由导管引流收集并经气相色谱分析。最终对固体产物进行高分辨固态¹³C核磁共振测试。

3. 核磁共振实验

样品采用 Bruker MSL-400 超导 NMR 谱仪进行分析。¹³C 共振频率为 100.63 MHz, 双空气轴承型的 MAS 探头, 样品体积 0.3 cm³ 左右。转速 4.0 kHz 左右, 质子去耦场强约 60 kHz, 交叉极化接触时间为 1 ms, 循环时间间隔 1s, 并采用 Toss 序列消边带。

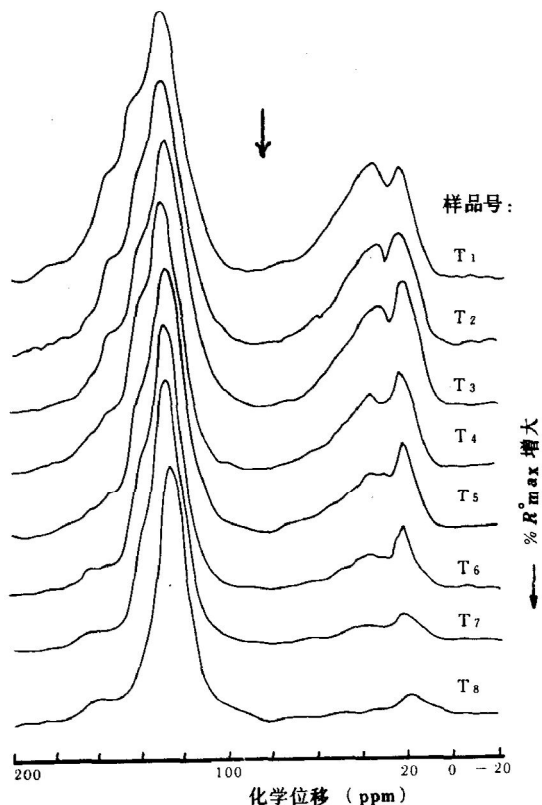


图1 自然变质系列煤¹³C-CP/MAS NMR谱

二、自然变质系列煤的核磁共振分析

核磁共振过程中, 尽管煤的¹³C化学位移与碳的化学环境中许多典型性质(如电负性、共轭、取代基增量和官能团位移等)相联系,¹³C信号出现的范围则在很大程度上取决于碳的杂化形式。通常SP³杂化中心碳的共振出现在最高场, 继之为SP碳, SP²杂化中心总是处在最远的低场。煤的主要共振产生于脂族的SP³碳和芳族的SP²碳, 相对于六甲苯标准, 这两种信号区间分别为0—90 ppm和100—170 ppm。位于最低场的杂原子官能团中SP²碳在150—240 ppm之间产生一定强度的吸收。SP碳的共振可能出现在70—110 ppm之间, 但本文所测样品均未检测出这类结构类型碳(图1)。

随着煤阶的增加, 芳族碳的吸收增强, 脂族碳的吸收减弱, 杂原子官能团有关的信号递减迅速; 峰形越来越圆滑, 波谱信号趋于简单

化。

1. 脂族碳结构

0—25 ppm 的共振吸收归因于芳甲基、脂甲基、末端甲基及与其邻接的亚甲基的贡献，最强信号位于 20.5 ppm 左右。25—40 ppm 处主要为脂肪族和脂环族的亚甲基、次亚甲基的共振，最强信号位于 31.5 ppm 左右。后一组信号的变化十分引人注目。继 Wilson 等^[5]提出这类结构成分可能具有相当大的活性之后，Pugmire 等^[7]又通过弛豫时间的研究，进一步区分出两种不同的组分：快速弛豫组分为非活性组分，出现在大部分煤的脂族带中；具较长时间因子的慢速弛豫组分为活性组分，频繁出现在孢子体和低变质煤中，随着煤阶的增加或伴随煤中氧的损失而减少；但亚甲基、次亚甲基整体上所表现出的化学活性及其与煤阶的关系仍然十分明显。在低-中变质烟煤阶段 ($R_{\max}$ 0.59—1.28%)，亚甲基、次亚甲基的吸收信号强度与甲基为主的信号强弱相当，两组共振以重叠的双峰波谱形式出现。在较低的煤阶中，亚甲基、次亚甲基共振强度甚至大于各类甲基。在进入更高的煤阶之前，煤的氧含量迅速由 12.32% 降至 3.83%，随后已无明显变化。在中变质烟煤—低级无烟煤阶段 ($R_{\max}$ 1.28—2.69%)，亚甲基、次亚甲基的共振明显变弱，吸收信号呈肩峰形式出现。至中级无烟煤阶段 ($R_{\max}$ 4.68%) 亚甲基、次亚甲基的共振消失。

已有的波谱知识指出高度分岔的中心季碳和高度取代的脂环或脂肪碳的共振出现在 40 ppm 以外的低场^[8]。在自然变质系列煤中这类结构共振较弱，信号始终没有显示独立的峰形，而被包容在亚甲基、次亚甲基宽延的峰基中。

与杂原子相邻的脂碳的共振吸收位于 50—80 ppm，Zilm 等^[9]将其归属于分岔的醚、硫醚和胺类。这类结构热稳定性差，煤化过程中易于发生变化。除了在低级烟煤 ($R_{\max}$ 0.59%) 中见到十分微弱的吸收峰外 (70 ppm)，这类结构的信号只是前述脂碳共振信号向低场方向的延续。

2. 芳族碳结构

芳碳共振在不同煤阶均产生主要的和最强的吸收信号，表明芳族构成在腐殖煤的化学结构中占有绝对优势。

100—170 ppm 处，各种芳碳吸收信号组合成高突的重叠峰。大致位于 126 ppm 的主峰归属于单环或稠合芳环带质子的芳碳和环间桥连芳碳的共振。140 ppm 和 155 ppm 处分别出现两个不同级次的肩峰，前者起因于烷基取代的芳碳，后者与氧、氮等杂原子相邻的芳碳有关。140 ppm 处的肩峰在烟煤阶段逐渐减弱，在低—中级无烟煤阶段消失，与脂族结构中亚甲基、次亚甲基的消退历程相似，明显反映出煤的芳构化作用随煤阶增加而变化，至无烟煤阶段煤的结构已达到高度的芳构化水平。155 ppm 处的肩峰迹随煤阶

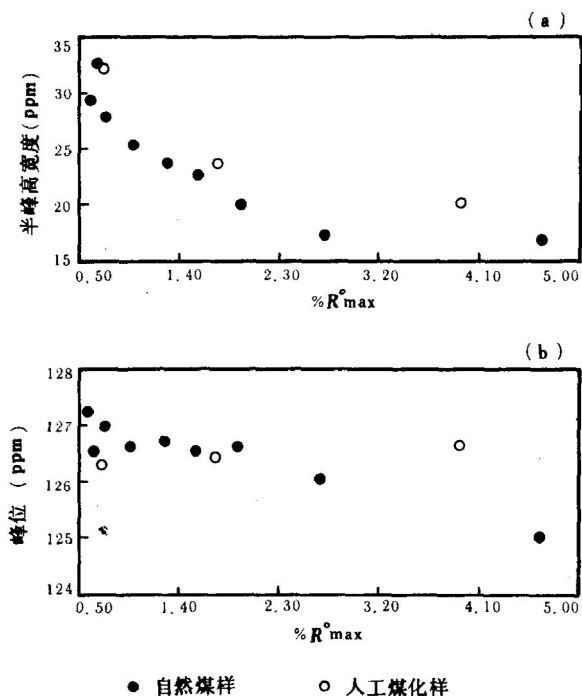


图2 芳族碳信号峰宽、峰位与煤级关系图

增加而减弱,低—中级烟煤阶段变化尤为显著,即使在高变质煤中仍然产生一定强度信号,表明某些与杂原子有关的结构具有较高的稳定性,人们早就注意到诸如酚类等结构可以持续存在于较高的煤阶^[10],我们所作的元素分析也表明,即便是变质程度较高的无烟煤也还具有2.85—4.54%的氧元素和0.98—1.23%的氮元素。

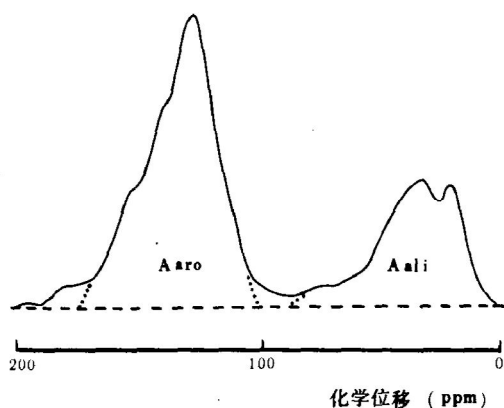


图3 波谱信号分区示意图

率^[11-13]。类似地将脂碳共振强度与总的信号强度之比记为视脂碳率。我们注意到其它类型碳的共振可以与脂碳、芳碳的信号重叠,尤其是在信号分区的边界谱段,比如芳碳信号的低场一边可能存在羰基共振,高场一边则可能存在呋喃、吡咯等杂环碳的共振。因此,我们在信号鉴别和强度计算过程中,过谱线最低点引出基线,分别作脂碳、芳碳吸收峰边坡趋势延伸线,脂碳信号分区(Aali)大约介于0—90 ppm,芳碳信号分区(Aaro)大约位于100—170 ppm (图3)。

随着煤阶增高,视芳碳率增大,视脂碳率减小;脂碳丰度与芳碳丰度比值——脂芳比相随降低(图4)。至无烟煤阶段,各项结构参数的变化明显减缓,可能表明煤化过程中芳环的稠合反应已经取代芳构化反应,成为地球化学作用的主要内容。

三、人工模拟煤化样品 核磁共振分析

人工模拟煤化试验部分结果及固体样品核磁共振波谱分别见表2和图5。

在较低的实验温度条件下(160℃),模

正由于与烷基、杂原子取代成分有关的芳碳共振多出现在低场,随着煤级增加,取代成分的减少直接引起波谱中芳碳信号峰形变窄,半峰高的宽度减小,主峰位置明显向高场方向移动(图2)。

3. 煤的芳香性

煤的¹³C核磁共振主要结构参数之一是芳碳共振强度与总碳信号强度之比,通常记为视芳碳

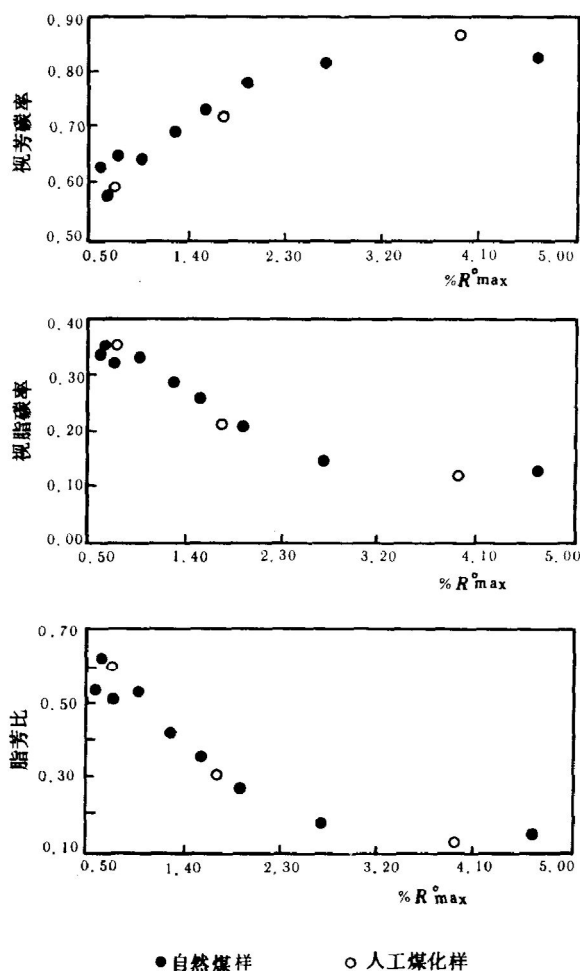


图4 煤的主要结构参数与煤级($R_{\max}$)关系图

表2 人工模拟煤化作用实验样品、条件及分析结果

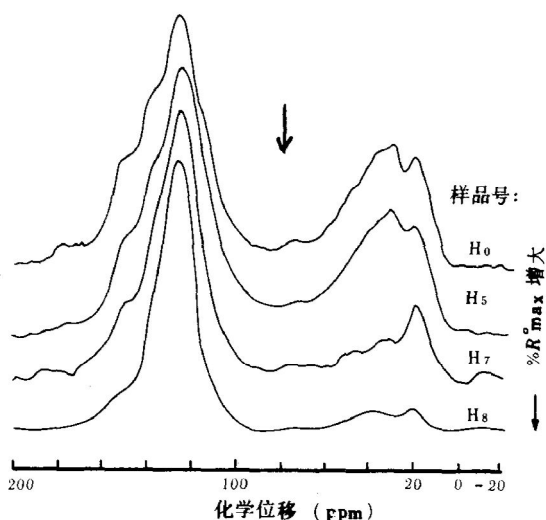
样号	时间 (h)	压力 (kg/cm ²)	温度 (℃)	R _{0max} (%)	气 态 产 物 组 成 (%)										煤的显 微特征	
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	H ₂	CO ₂	N ₂		O ₂
H0	原样	原样		0.65												
H5	150	1000	160	0.72	—	0.05	0.02	—	—	—	—	0.29	3.11	76.8	19.9	油迹
H6	150	1000	260	0.79	—	—	0.09	微	—	—	—	0.07	1.81	86.0	9.37	油迹
H7	150	1000	380	1.74	6.91	1.19	0.14	微	0.004	—	—	0.06	1.94	76.4	13.5	气孔
H8	150	1000	500	3.93	52.30	6.75	1.66	0.19	0.126	>0.005	>0.005	4.41	16.6	13.7	4.08	气孔、各 向异性碳

拟煤化样品与原样的核磁共振特征相似，脂碳结构仍以亚甲基、次亚甲基为主。与原样比较，视芳碳率只略有增加，视脂碳率基本没变（图4）。直到260℃受热温度，煤的镜质组反射率才逐渐增大到 $R_{\max}$ 0.79%，煤化过程产生的气体物质中烃类比例极少，煤的孔隙、裂隙中常见到渗出油迹。人工模拟过程中，煤的物理变化包括内在水分和吸附烃类的释放；煤的化学变化则与原子官能团的减少有关。脂族成分显示出较高的化学活性，沥青化作用明显，液态烃的发生逐渐达到高潮。

在较高的受热状态下（380℃），煤的视芳碳率增加显著，脂族结构明显减少，亚甲基、次亚甲基的共振迅速减弱。煤的镜质组反射率迅速增大到 $R_{\max}$ 1.74%，气体产物中烃类的比例明显增加，煤化过程加速了烃类的形成和释放，煤中次生孔隙开始出现。煤的结构中烷基侧链断裂脱落，束缚的烃类发生了裂解，基本结构单元的芳构化和缩合程度得到加强。煤化过程穿越了烃类形成的“液态窗”和“凝析油+湿气”阶段^[14]。

剧烈的反应条件下（500℃），成煤物质快速达到高度碳化和芳构化水平，煤的视芳碳率高达0.87，视脂碳率降至0.12。煤的镜质组反射率达到 $R_{\max}$ 3.93%。由于进入“晚期裂解甲烷”阶段，甲烷的产率高于其它各种气态产物的总和。

与自然煤级比较，人工模拟煤化试验样品的核磁共振波谱分析，揭示了煤化过程中煤的组成和结构总的演化趋势，以及不同煤化阶段地球化学作用的特点。我们通过波谱参数详细对比发现，模拟样品的波谱峰宽系统大于自然煤阶样品，同时主峰位置的变化与煤级之间未显示规则关系。这两种参数显然易于受到煤的内部结构的影响，同时也提醒我们人工模拟与自然煤化过程在化学反应内容、煤化作用平衡和煤的结构上，都存在着不可避免的差别（图2）。

图5 人工模拟煤化样品 ¹³C-CP/MAS NMR 谱

四、认识和结论

由于实验所限,我们对煤的内部结构信息尚缺乏进一步的了解。尽管如此,固态核磁共振技术的采用使我们在无降解状态下,对煤的整体结构面貌及其演化规律,补充了证据并取得了新的认识。

1. 在腐殖煤化学结构中芳族成分居于重要地位。随着煤阶增加,芳环取代成分不断减少,煤的结构单元芳构化和缩合程度逐渐增加。

2. 结构演化内容的不同,显示了煤化作用的阶段性:(1)早期变质阶段($R_{\max}^0 < 1.28\%$),结构单元芳构化程度较低,取纯成分较多。亚甲基、次亚甲基在脂族构成中占有优势,并显示较强的化学活性;随着煤阶增加,特别是伴随着杂原子氧的明显减少,其递减迅速。(2)中期变质阶段($R_{\max}^0 1.28—2.69\%$),伴随着脂族构成数量和体积的减小,煤的芳香性迅速增强。(3)晚期变质阶段($R_{\max}^0 > 2.69\%$),除了少量的甲基和与其邻接的亚甲基外,脂族成分几乎消失。芳碳、脂碳的数量变化趋于平缓,反映出煤化过程的主要地球化学机制发生了由芳构化作用到芳环缩合作用的变化。

3. 煤的化学结构变化是煤的各种性质变化的主要原因。煤化过程中烃类的发生明显受控于结构的演变。变质早期活性杂原子官能团与活性较高的脂族结构的存在,为非烃气体和液态烃类的产生提供了化学物质基础;变质中期重烃裂解和脂族成分的减少引起轻烃产物明显增加;变质晚期具有高度芳构化和缩合程度的结构单元继续脱氢增碳,热裂解甲烷大量发生。本文述及的三个结构演化阶段恰好分别对应于源岩的油、凝析油+湿气和晚期热裂解甲烷发生阶段。

本文的固态核磁共振波谱分析和测试是在中国科学院有机地球化学开放实验室陈德玉和中国科学院武汉物理研究所波谱开放室胡建治同志热情指导和直接帮助下完成的,该室张惠之、邢福建两位同志指导并协助完成人工模拟煤化试验,中国地质大学(北京)图像分析室陈基娘高级工程师帮助完成波谱参数计算,特此致谢!

参 考 文 献

- [1] Bartuska V. J., Maciel G. E., Schaefer J. et al., *Fuel*, 1977; 56: 354—358.
- [2] Maciel G. E., Bartuska V. J., Miknis F. P., *Fuel*, 1979; 58: 155—156.
- [3] Miknis F. P., Maciel G. E., Bartuska V. J., *Org. Geochem.*, 1979; 1: 169—176.
- [4] Barron P. F., *Fuel*, 1982; 61: 1282.
- [5] Wilson M. A., Alemany L. B., Woolfenden W. R. et al., *J. Anal. Chem.*, 1984; 56: 933.
- [6] Pugmire R. J., Woolfenden W. R., Karas J. et al., In: Winans R. E., Crelling J. C. eds., ACS Symposium Series No. 252, 1984; Washington D. C.
- [7] Pugmire R. J., Soderquist A., Burton D. J. et al., In: proceedings-1985 international conference on coal science, Sydney, Pergamon Press, 1985; 774—777.
- [8] Breitmaier E., Voelter W. 著, 刘立新、田雅珍译, 碳-13 核磁共振波谱学, 大连工学院出版社, 1986; 57—108.
- [9] Zilm K. W., Pugmire R. J., Larter S. R. et al., *Fuel*, 1981; 60: 717—722.
- [10] Van Krevelen D. W., *Coal*, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company. 1961; 160—176, 433—439.
- [11] Miknis F. P., Smith J. W., Maughan E. K. et al., *Bull. AAPG*, 1982; 66 (9): 1396—1401.

- [12] Maciel G. E., Sullivan M. J., Petrakis L. et al., *Fuel*, 1982, 61, 411—414.
[13] Dennis L. W., Maciel G. E., Hatcher P. G. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46, 901—907.
[14] Teichmüller M., *Stack's Textbook of Coal Petrology*, Berlin, Gebrüder Borntraeger, 1974, 66—82.

CP/MAS C-13 NMR STUDIES OF LATE PALEOZOIC COALS FROM NORTH CHINA

Tang Dazhen Yang Qi Pan Zhigui

(China University of Geosciences, Beijing)

W. Fermont

(Geological Survey of The Netherlands, Heerlen)

Wang Benshan Zhang Lijie

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou)

ABSTRACT

During coalification, the chemical structure of coal is dramatically altered.

In order to establish a geochemical scheme for coalification pathways and to reconstruct the key structural transformations of coaly materials, a series of Late Palaeozoic coals from North China and some synthetically coalified samples were analyzed by means of C-13 cross-polarization, magic angle spinning (CP/MAS) NMR spectra. Besides observable changes in carbon aromaticity encountered in coals of different rank, the data revealed also significant changes in aromatic as well as aliphatic structural components.

At the early metamorphic stage (lower than 1.28% $R_{\max}^0$), the skeletal carbon structure shows relatively low aromatization and contains a relatively high amount of substituents. Methylenic and methinic groups are the dominant aliphatic components. With the increase of coal rank and, especially, in the range of major oxygen decrease, these components exhibit relatively high mobility and their amount is gradually reduced.

At the medium metamorphic stage (from 1.28 to 2.69% $R_{\max}^0$), there is a rapid increase in aromaticity. This is accompanied by a significant reduction in number and size of aliphatic components.

At the late metamorphic stage (higher than 2.65% $R_{\max}^0$), aliphatic carbon groups almost have disappeared, except for a small number of methyl and its adjacent methylene groups. The quantitative variations in the abundancy of the aromatic and aliphatic components tend to be quite moderate. We suggest that the predominant geochemical mechanism in the late metamorphic stage has changed from aromatization into ring condensation.

The changes in the geochemical structure of coal obviously result in differences of yield and composition of hydrocarbons with increasing coalification. The three structural evolutionary stages correspond with the generation stages of oil, condensate+wet gas and late catagenetic methane respectively.