

文章编号 : 0253-2409(2005)05-0540-04

# 中低变质程度煤显微组分结构的<sup>13</sup>C-NMR 研究

罗隰飞, 李文华, 陈亚飞

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘要: 利用<sup>13</sup>C-NMR 核磁共振技术对中低变质程度煤显微组分(镜质组和惰质组)的分子结构进行了研究, 计算了5种煤9个显微组分的<sup>13</sup>C-NMR 结构参数, 获得了样品的结构特征及变化规律。结果表明, 惰质组结构中芳构化程度要高于镜质组, 脂碳数量则少于镜质组, 芳环上的烷烃侧链也没有镜质组长, 随着煤变质程度的提高, 煤分子中芳构化程度不断提高, 但惰质组的芳香度随变质程度变化的规律明显不如镜质组; 在中低变质阶段, 对煤化进程起主导作用的的是芳构化作用而不是环缩合作用, 但在惰质组中脂碳断裂形成芳环的现象不明显。惰质组中含氧官能团的总量要低于同等变质程度的镜质组。

关键词: 煤显微组分; <sup>13</sup>C-NMR; 变质程度

中图分类号: TQ531 文献标识码: A

固体核磁共振技术(<sup>13</sup>C-NMR)是研究有机化合物结构和构象等的重要工具, 早在1955年核磁共振就开始用于煤的研究, 主要用来研究煤中碳、氢原子分布, 煤的芳香度及煤中缩合芳香结构等<sup>[1,2]</sup>。近年来, 随着实验技术的不断改进, 如交叉极化(CP)、魔角旋转(MAS)、偶极相移(DD)、旋转边带全抑制(TOSS)等技术的应用, 才使得煤的高分辨<sup>13</sup>C-NMR谱得以实现, 并很快成为研究煤和干酪根等含碳固体难溶有机物化学结构的工具之一<sup>[3~8]</sup>。

NMR技术在煤结构的研究中得到了广泛的应用, 但国内外已有的研究成果绝大部分都是以煤中

镜质组(或镜煤)为研究对象, 很少涉及到惰质组, 对不同变质程度煤中的惰质组分的研究也较少<sup>[9,10]</sup>。因此, 本文选择了5种不同变质程度的煤, 分别对其显微组分(镜质组和惰质组分)进行固体<sup>13</sup>C-NMR研究, 用测定出的结构参数来描述煤的结构变化特征, 并着重讨论了不同显微组分的结构差异及变化规律。

## 1 实验部分

1.1 样品的选择 按照变质程度变化的顺序, 选取了中低变质程度的5种代表性煤样, 霍林河(HLH)褐煤、马家塔(MJT)不黏煤、大同(DT)弱黏

表1 样品的煤质分析

Table 1 Data of coal property analyses

	Proximate analysis <i>w</i> / %			Ultimate analysis <i>w</i> <sub>daf</sub> / %					Petrological analysis <i>w</i> / %				
	<i>M</i> <sub>ad</sub>	<i>A</i> <sub>d</sub>	<i>V</i> <sub>daf</sub>	C	H	O	N	S	V	I	E	M	<i>R</i> <sub>v,max</sub> <sup>o</sup>
HLH-V	10.54	0.92	45.45	68.90	5.38	23.44	1.62	0.66	87.43	6.77	3.87	1.93	0.33
MJT-V	1.07	0.97	39.53	76.52	5.40	16.32	1.43	0.33	85.44	11.52	1.76	1.28	0.51
DT-V	0.92	0.35	37.73	79.94	5.23	13.21	1.34	0.28	76.72	20.33	2.40	0.55	0.73
HZ-V	1.34	0.48	34.51	84.72	5.33	7.66	1.85	0.44	85.69	11.56	1.28	1.47	0.95
LS-V	0.71	0.26	28.42	88.40	5.09	4.11	1.91	0.49	89.74	8.58	0.19	1.49	1.41
MJT-I	1.59	0.73	26.37	79.92	4.07	14.78	1.11	0.12	11.43	87.81	0.19	0.57	
DT-I	0.79	0.39	28.81	81.87	4.29	12.51	1.17	0.16	18.06	79.61	1.36	0.97	
HZ-I	1.10	0.61	27.62	86.53	4.51	6.89	1.71	0.36	22.63	62.16	11.50	3.71	
LS-I	0.47	1.32	20.85	90.57	4.21	3.52	1.33	0.37	16.22	81.83	0	1.95	

notes: *A*<sub>d</sub>—ash yield after demineralization by acid treatment. V, I, E, M—the content of vitrinite, inertinite, exinite and mineral. *R*<sub>v,max</sub><sup>o</sup> is the maximum reflectance of vitrinite. The ultimate analysis is conducted by Exploration and Production Research Institute through the Elemental vario-EL analysis instrument. The content of oxygen is usually calculated by subtracting the contents of other elements, otherwise, it is determined separately in this test referring to Standard SY/T 5122-1999 Determination of carbon, hydrogen and oxygen in organic matters of rock.

收稿日期: 2005-02-27; 修回日期: 2005-07-20。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973计划, G1999022102)。

作者简介: 罗隰飞(1976-), 女, 湖北襄阳人, 硕士, 从事煤质研究工作。E-mail: efei7695@sina.com。

煤、霍州(HZ)1/3 焦煤以及灵石(LS)焦煤,各煤样均在现场手工剥离了少量镜煤和丝炭样品,使镜质组和惰质组得到较高程度的富集。为尽量消除煤中矿物质对核磁谱的影响,各显微组分样品经过脱灰处理使灰分降到 1% 以下(本实验中采用盐酸和氢氟酸混合酸处理的脱灰方法)<sup>[11]</sup>,烘干后用玛瑙研钵快速研磨,再在真空烘箱内 105 °C 保持 24 h 供测谱用。样品的煤质分析见表 1。

**1.2 高分辨固体<sup>13</sup>C-NMR 实验** 实验在 Bruker-MSL-400 核磁共振仪上完成。<sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H 共振频率分别为 100.63 MHz 和 400 MHz,实验时,照射<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C 核的射频场强均为 64 kHz,转子工作转速为 4.0 kHz,交叉极化接触时间为 1.5 ms,重复延迟 3 s,偶极相移时间取 40 μs。

## 2 结果与讨论

图 1 显示了不同煤显微组分的<sup>13</sup>C-NMR 谱图(以马家塔煤为例)。样品的<sup>13</sup>C-NMR 结构参数见表 2。

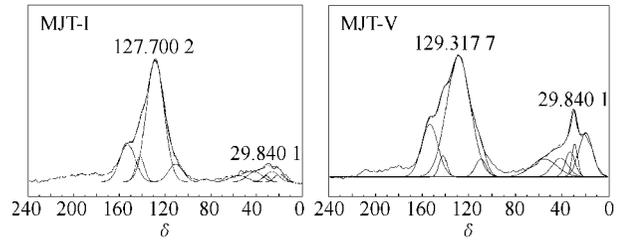


图 1 马家塔煤惰质组(MJT-I)及镜质组(MJT-V)的<sup>13</sup>C-NMR 谱图

Figure 1 <sup>13</sup>C-NMR spectra of inertinite and vitrinite of MJT coal

表 2 样品的<sup>13</sup>C-NMR 结构参数

Table 2 <sup>13</sup>C-NMR parameters of coal samples

	$f_a$	$f_{al}$	$f_a^C$	$f_a'$	$f_a^H$	$f_a^N$	$f_a^P$	$f_a^S$	$f_a^B$	$f_{al}^*$	$f_{al}^H$	$f_{al}^O$	$H_a$	$X_b$
HLH-V	0.708	0.292	0.072	0.636	0.125	0.511	0.138	0.038	0.335	0.075	0.144	0.073	0.134	0.527
MJT-V	0.724	0.276	0.053	0.671	0.088	0.583	0.142	0.027	0.414	0.081	0.131	0.063	0.104	0.616
DT-V	0.728	0.272	0.059	0.669	0.115	0.554	0.107	0.062	0.385	0.080	0.136	0.056	0.146	0.576
HX-V	0.780	0.220	0.015	0.765	0.172	0.593	0.104	0.061	0.428	0.084	0.089	0.046	0.228	0.559
LS-V	0.801	0.199	0.027	0.774	0.184	0.590	0.078	0.073	0.439	0.071	0.085	0.043	0.266	0.567
MJT-I	0.874	0.126	0.071	0.803	0.150	0.653	0.147	0.057	0.449	0.031	0.060	0.036	0.245	0.558
DT-I	0.801	0.199	0.032	0.769	0.157	0.612	0.123	0.073	0.416	0.066	0.093	0.040	0.250	0.542
HX-I	0.804	0.196	0.025	0.779	0.174	0.605	0.116	0.082	0.407	0.055	0.097	0.044	0.278	0.522
LS-I	0.854	0.146	0.020	0.834	0.177	0.657	0.083	0.072	0.502	0.055	0.058	0.033	0.317	0.602

notes:  $f_a$ —total aromatic carbon;  $f_{al}$ —total aliphatic carbon;  $f_a^C$ —carbonyl,  $\delta$ (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,  $\delta = 150 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6}$ ;  $f_a^S$ —alkylated aromatic,  $\delta = 135 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$ ;  $f_a^B$ —aromatic bridgehead;  $f_{al}^*$ —CH<sub>3</sub>;  $f_{al}^H$ —CH, CH<sub>2</sub> or nonprotonated;  $f_{al}^O$ —bonded to oxygen;  $H_a$ —aromatic hydrogen;  $X_b$ —percentage of aromatic bridgehead carbon in aromatic carbon.

从测得各显微组分样品的核磁共振谱来看,煤的固体<sup>13</sup>C-NMR 谱主要由两大部分构成:脂碳部分(0 ~ 90 × 10<sup>-6</sup>)和芳碳部分(90 × 10<sup>-6</sup> ~ 165 × 10<sup>-6</sup>)。在低变质程度煤(如霍林河煤,马家塔煤)中,还包含一定数量的羰基和羧基碳(165 × 10<sup>-6</sup> ~ 220 × 10<sup>-6</sup>),而在较高变质程度煤(如霍州煤和灵石煤)中,这部分碳的比例明显减小。

从图 1 可以看出,比较同一煤样的不同显微组分,惰质组中脂碳部分化学位移强度明显低于镜质组,说明惰质组中芳构化程度高于同等变质程度镜质组。随着煤变质程度的提高,惰质组和镜质组均表现出脂碳部分 NMR 化学位移的强度在逐渐减小,这说明随着煤变质程度的升高,脂碳部分在煤分

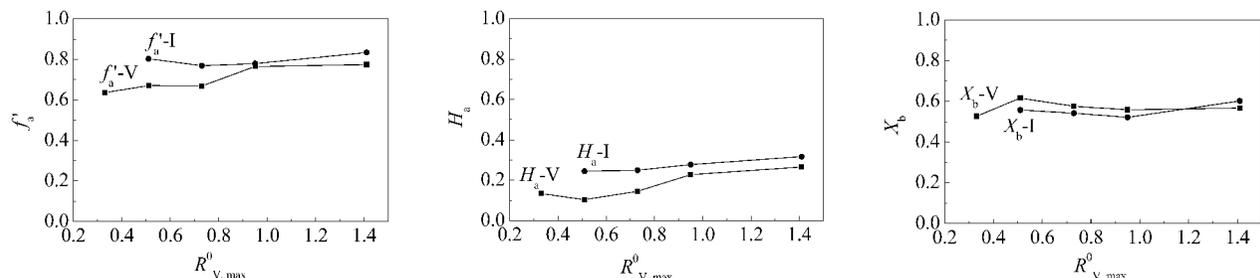
子结构中的比例逐渐减小,而芳香结构的比例却在逐步提高。

(1) 利用 NMR 结构参数研究煤分子中的芳香结构

与煤芳香度有关的结构参数( $f_a'$ 、 $H_a$ 、 $X_b$ )与显微组分及变质程度之间的关系见图 2。

由图 2 和表 2 可知,惰质组的芳香度  $f_a'$ 、芳氢率  $H_a$  和取代芳碳含量  $f_a^S$  均高于同一煤样的镜质组,这可以说明同一煤样的惰质组的芳构化程度要高于镜质组。

随着煤变质程度的提高,惰质组和镜质组的与芳香程度有关的参数均呈一定规律的变化:芳香度  $f_a'$ 、芳氢率  $H_a$  和取代芳碳含量  $f_a^S$  均增加,这说明随

图 2 不同显微组分  $f_a'$ 、 $H_a$ 、 $X_b$  与煤变质程度之间的关系Figure 2 Relationship curves of metamorphic grade and  $f_a'$ 、 $H_a$ 、 $X_b$ 

着煤变质程度的提高,煤分子中芳构化程度不断提高,只是惰质组随变质程度变化的规律不如镜质组明显。马家塔煤例外,它的情质组的芳香度比变质程度高于它的煤样还要高,初步研究认为,这可能是受马家塔煤弱的还原程度的影响。

$X_b$  是指桥头芳碳在芳碳原子中所占的百分数,它表征了煤分子中芳香簇的大小。实验所选的煤样虽然在煤的变质程度上有差异,但仍属于中低变质程度的煤。因此,它们在芳核平均尺寸上的差别并不大,较合理的解释是:在中低变质阶段,较高变质程度煤中只是含有更多数量的芳香层片(表现为  $f_a'$ 、 $H_a$  和  $f_a^S$  增加),但这些芳香层片的尺寸并不一定比低变质阶段的煤大很多(表现为  $X_b$  差别不大)。传统的煤化进程理论认为煤在中低变质阶段,主要发生长链脂碳断裂形成芳环的过程,即芳构化作用,而在中高变质阶段起主导作用的主要是环缩合作用,即芳环进一步缩合成大分子的多核芳烃的过程。对样品  $X_b$  参数的分析结果进一步说明在中低变质阶段,对煤化进程起主导作用的主要是芳构化作用,而不是环缩合作用。

(2) 利用 NMR 结构参数研究煤分子中的脂碳结构

$f_{al}^H$  代表了煤中季碳、CH、CH<sub>2</sub> 基团的相对含量,  $f_{al}^*$  则代表煤中 CH<sub>3</sub> 的相对含量,从这两个参数的变化可以看出煤中脂碳部分(链状烷烃、环状烷烃、端甲基等)的变化规律。

由表 2 可以看出,惰质组中  $f_{al}^H$  和  $f_{al}^*$  均小于同一煤样的镜质组,这说明惰质组中脂碳数量少于镜质组,芳环上的烷基侧链也没有镜质组长。镜质组中  $f_{al}^H$  随煤变质程度的升高而逐渐下降,到一定变质程度的下降的幅度变小,而  $f_{al}^*$  随煤变质程度的变化则不明显,这说明随着煤变质程度的提高,镜质组中长链脂碳断裂并缩合形成芳环,造成 CH 和 CH<sub>2</sub> 数量

下降,而 CH<sub>3</sub> 数量变化不大,表明芳构化作用在此阶段的镜质组煤化进程中起了主导作用。而惰质组中  $f_{al}^H$  和  $f_{al}^*$  变化规律均不明显,说明惰质组中脂碳断裂形成芳环的现象不太明显,传统的煤化进程理论并不太适合于惰质组。

(3) 利用 NMR 结构参数研究煤分子中含氧官能团的变化规律

与煤中含氧官能团结构有关的参数有:  $f_a^C$  (化学位移  $> 165 \times 10^{-6}$  的羰基碳的含量)、 $f_a^P$  ( $150 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6}$  的酚或芳醚碳)和  $f_{al}^O$  (氧接脂碳)。

由表 2 可以看出,惰质组中含氧官能团的总量 ( $f_a^C + f_a^P + f_{al}^O$ ) 要低于同等变质程度的镜质组。比较同一煤样的不同显微组分,惰质组的  $f_a^P$  (酚或芳醚) 高于镜质组,而  $f_{al}^O$  (氧接脂碳) 则低于镜质组。无论在镜质组或是惰质组中,煤中的氧主要以酚或芳醚的形式存在 ( $f_a^P$  的数值要高于  $f_a^C$  和  $f_{al}^O$ )。

### 3 结 语

高分辨固体 <sup>13</sup>C-NMR 实验能够为研究者揭示大量煤结构参数和结构特征。

煤不同显微组分的 <sup>13</sup>C-NMR 谱图和结构参数有较大差异,惰质组结构中含有较多的芳香成分,其芳构化程度要高于镜质组,脂碳数量则少于镜质组,芳环上的烷基侧链也没有镜质组长。随着煤变质程度的提高,煤分子中芳构化程度不断提高,但惰质组的芳香度随变质程度变化的规律不如镜质组明显。随着煤变质程度的提高,镜质组中长链脂碳断裂或脂碳环打开并缩合形成芳环,进一步说明了在中低变质阶段,镜质组在煤化进程中的变化主要是芳构化作用,而不是环缩合作用,而惰质组中这种作用并不明显。核磁共振谱还能给出含氧官能团方面的信息,惰质组中含氧官能团的总量要低于同等变质程度的镜质组,其中,酚或芳醚相对含量高于镜质组,而脂醚相对含量则低于镜质组。

## 参考文献:

- [1] YOSHIDA T, MAEKAWA Y. Characterization of coal structure by CP/MAS carbon-13 NMR spectroscopy[ J ]. Fuel Process Technol ,1987 , 15 :385-395.
- [2] 叶朝辉,李新安. 煤的固体高分辨<sup>13</sup>C-NMR谱[ J ]. 科学通报,1985,30(20):1545-1547.  
( YE Zhao-hui, LI Xin-an. High resolution solid state <sup>13</sup>C-NMR of coal[ J ]. Chinese Science Bulletin, 1985, 30(20):1545-1547. )
- [3] 陈鹏,陈明秀,陶玉灵. 汝箕沟无烟煤的分子结构——MAS/CP及偶极去相<sup>13</sup>C核磁共振法的应用[ J ]. 燃料化学学报,1988,16(3):260-265.  
( CHEN Peng, CHEN Ming-xiu, TAO Yu-ling. Molecular structure of Ruqigou coal-by <sup>13</sup>C NMR utilizing MAS/CP and dipolar dephasing techniques[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1988, 16(3):260-265. )
- [4] 马志茹,张蓬洲,赵秀荣,杨保联,李丽云,叶朝辉. 峰峰肥煤的固体高分辨核磁共振研究[ J ]. 燃料化学学报,1996,24(3):251-255.  
( MA Zhi-ru, ZHANG Peng-zhou, ZHAO Xiu-rong, YANG Bao-lian, LI Li-yun, YE Chao-hui. High resolution solid state <sup>13</sup>C-NMR study of Fengfeng fat coal[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(3):251-255. )
- [5] KAWASHIMA H, YAMADA O. A modified solid-state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR for the study of coal[ J ]. Fuel Process Technol ,1999, 61(3):279-287.
- [6] 胡海燕,邹胜利. <sup>13</sup>C-NMR波谱在表征干酪根性质中的应用[ J ]. 河南石油,2004,18(1):7-8.  
( HU Hai-yan, ZOU Sheng-li. Solid state <sup>13</sup>C-NMR study of kerogen[ J ]. Henan Petroleum, 2004, 18(1):7-8. )
- [7] 程克明,王兆云,钟宁宁,郝石生,汪本善,张爱云. 碳酸盐岩油气生成理论与实践[ M ]. 北京:石油工业出版社,1996. 176-184.  
( CHENG Ke-ming, WANG Zhao-yun, ZHONG Ning-ning, HAO Shi-sheng, WANG Ben-shan, ZHANG Ai-yun. Theory and practice of oil gas production of carbonate mineral[ M ]. Beijing:Petroleum Industry Press, 1996. 176-184. )
- [8] 孙庆雷,李文,李东涛,陈皓侃,李保庆,白向飞,李文华. 神木煤有机显微组分的结构特征与热转化性质的关系[ J ]. 燃料化学学报,2003,31(2):97-102.  
( SUN Qing-lei, LI Wen, LI Dong-tao, CHEN Hao-kan, LI Bao-qing, BAI Xiang-fei, LI Wen-hua. Relationship between structure characteristics and thermal conversion property of Shenmu maceral concentrates[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(2):97-102. )
- [9] 张蓬洲,李丽云,叶朝晖. 用固体高分辨核磁共振研究煤结构[ J ]. 燃料化学学报,1993,21(3):310-316.  
( ZHANG Peng-zhou, LI Li-yun, YE Zhao-hui. Solid state <sup>13</sup>C-NMR study of Chinese coals[ J ]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1993, 21(3):310-316. )
- [10] MAROTO-VALER M M, TAULBEE D N, ANDRESEN J M, HOWER J C, SNAPE C E. Quantitative <sup>13</sup>C NMR study of structural variations within the vitrinite and inertinite maceral groups for a semifusinite-rich bituminous coal[ J ]. Fuel, 1998, 77(8):805-813.
- [11] TEKELY P, NICOLE D, DELPUECH J-J, TOTINO E, MULLER J F. Chemical structure changes in coals after low-temperature oxidation and demineralization by acid treatment as revealed by high resolution solid state <sup>13</sup>C-NMR[ J ]. Fuel Process Technol, 1987, 15:225-231.

## <sup>13</sup>C-NMR analysis on different macerals of several low-to-medium rank coals

LUO Yun-fei, LI Wen-hua, CHEN Ya-fei

( Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China )

**Abstract:** Structure characteristics of the different macerals of 5 low-to-medium rank coals were studied by means of <sup>13</sup>C-NMR. The molecular structure characteristics and parameters of the macerals were discussed. The result indicates that the aromaticity of inertinite is higher than that of vitrinite. There is less aliphatic hydrocarbon in inertinite. The side chain of hydrocarbon in inertinite is shorter than that in vitrinite. With the increase of coal rank, the aromaticity of both inertinite and vitrinite increases, but the aromaticity of inertinite increases more slowly than that of vitrinite. The aromatization (not ring-condensation) is dominant in the period of coalification of low-to-medium rank, and this phenomenon is more remarkable in vitrinite than that in inertinite. Additionally, the result of <sup>13</sup>C-NMR also shows that the total oxygen content in inertinite is lower than that in vitrinite.

**Key words:** macerals; <sup>13</sup>C-NMR; coal rank

**Foundation item:** Major State Basic Research Development Program of China (973 Program, G1999022102).

**Author introduction:** LUO Yun-fei (1976-), female, Master, engaged in coal property research. E-mail: efei7695@sina.com.