

# 泥炭藓煤及其热模拟固体产物的 高分辨 NMR 研究<sup>1</sup>

胡建治 李丽云 叶朝辉<sup>2</sup>

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室)

陈德玉 刘德汉

(中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室)

**提要** 本文报道了应用多种固体高分辨 NMR 新技术 ( $^1\text{H}$  CRAMPS— $T_1$ ,  $T_{DD}$ ;  $^{13}\text{C}$  CPMAS— $T_1$ ,  $T_{DD}$ ), 对我国云南第三纪泥炭藓煤及其人工热模拟固体产物的化学结构进行了研究。从所获谱图及各种数据清楚地展示了泥炭藓煤热演化过程中气态、液态烃的生成和排放机理。

**关键词** 泥炭藓煤 固态核磁共振 生烃排烃

**第一作者简介** 胡建治 男 29岁 助理研究员 (在职博士) 波谱学

## 引言

固体高分辨 NMR 技术是研究固体矿物燃料的有力手段 (Axelson, 1985; Solum, 1989)。近年来用磁共振方法研究中国煤的工作已有开展, 例如不同变质程度的煤 (叶朝辉等, 1985; 叶朝辉等, 1988; 陈德玉等, 1988), 油页岩热解固体产物 (秦匡宗等, 1988) 以及富氢煤热模拟固体产物 (陈德玉等, 1988) 的工作。这些研究可以为煤成烃过程中的生油生气机理提供实验依据。固体燃料样品内很强的质子 ( $^1\text{H}$ ) 偶极相互作用通常不能由 MAS 方法消除, 因此, 通常采用静态固体自旋回波方法测量  $^1\text{H}$  的自旋晶格弛豫时间  $T_1$  (Wind, et al, 1989), 然而这只能得到所测样品中质子的平均的  $T_1$ , 并不能区分某一特定基团中的质子的弛豫时间。 $^1\text{H}$  多脉冲与样品的魔角旋转相结合  $<^1\text{H}$  CRAMPS (Combined rotational and multiple pulse spectroscopy)  $>$  技术可以获得脂质子和芳质子部分可分辨的谱 (Gerstein. et al, 1985; Bronnimconn et al. 1988), 使得人们可能分别测量这两部分质子的弛豫行为, 并使之与煤的结构相联系。本文运用  $^1\text{H}$  CRAMPS 技术对我国云南第三纪泥炭藓煤及其热模拟固体产物进行了研究, 分别测得了芳氢与脂氢的自旋晶格弛豫时间  $T_1$  及  $^1\text{H}$  同核偶极去相时间常数  $T_{DD}^H$ , 并结合  $^{13}\text{C}$  CPMAS (Cross polarization and magic angle spinning) TOSS 谱  $^{13}\text{C}$  异核偶极去相等研究, 对泥炭藓煤的热演化成烃机理进行了探讨。

<sup>1</sup> 国家自然科学基金部分资助项目。

<sup>2</sup> 通信联系人

## 一、样品及实验

### 1. 样品

泥炭藓煤采于云南金所, 是一种特殊成固类型的煤, 也是一种良好的煤成油、煤成气的母质。热模拟样品制备方法如下: 原样抽真空后密封于石英玻璃管内, 然后恒温于各热模拟温度热解 100 小时, 热解结束后取得产气数据, 固体残余物则用来进行 NMR 研究。产气数据, 各温度下样品的 ESR 数据及元素分析数据列于表 1 (陈德玉等, 1988)。

表 1 云南泥炭藓煤及其热解样品的分析测试数据

Table 1 Analytical results of Yunan sphugnum brown coal and its solid state thirmo-simulated products

| 热解<br>温度 (°C) | 自由基浓度<br>Ng ( $10^{19}g^{-1}$ ) | H/C<br>(原子比) | O/C<br>(原子比) | 产气试验                           |                                  |
|---------------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------------------------|----------------------------------|
|               |                                 |              |              | 烃 ( $C_1-C_3$ )<br>ml/g (Corg) | 重烃 甲烷<br>( $C_2-C_4$ ) · $C_1^0$ |
| 原样            | 0.10                            | 1.38         | 0.148        |                                |                                  |
| 200           | 0.37                            | 1.34         | 0.141        | 0.62                           | 18.30                            |
| 250           | 0.73                            | 1.18         | 0.122        | 4.44                           | 15.28                            |
| 300           | 3.18                            | 1.07         | 0.122        | 27.56                          | 34.69                            |
| 350           | 4.18                            | 0.80         | 0.126        | 70.36                          | 58.80                            |
| 400           | 6.28                            | 0.56         | 0.148        | 252.67                         | 62.34                            |
| 450           | 9.08                            | 0.53         | 0.13         | 385.36                         | 32.96                            |
| 500           | 6.29                            | 0.43         | 0.12         | 427.09                         | 11.80                            |

### 2. 实验条件:

NMR 实验在 Bruker MSL—400NMR 谱仪上完成, 恒定磁场  $H_0 = 9.4$  Tesla, 相应的  $^1H$  与  $^{13}C$  共振频率分别为  $400.13MHz$  和  $100.63MHz$ 。

1.  $^1H$  CRAMPS 实验采用 MREY—8 多脉冲序列 (Cerstein et.al, 1985),  $^1H90^\circ C$  脉冲宽度  $1.95\mu s$ , MREY—8 循环周期  $48\mu s$ , 每周期内采样两次, 单相检测, 样品旋转速率  $4.3KHz$ , 重复延迟 2s, 累加 2 次, 时域采样 512 点, 充零到 2048 点进行付氏变换。测量  $^1H$  的  $T_1$  及偶极去相所用脉冲序列同陆杰等 (1986), 化学位移以 TKS (四 (三甲基) 硅基硅烷) 为标准  $0.27ppm$ 。

2.  $^{13}C$  CPMAS 实验中采用 TOSS 脉冲序列 (Bronniman etal, 1988) 消除芳碳部分所产生的旋转边带。样品转速  $4KHz$  左右, 质子去耦场强  $50KHz$ , CP 接触时间 1ms, 重复延迟 1s。由于 9.4 Tesla 磁场下,  $4KHz$  转速时, TOSS 谱芳碳信号强度相对脂碳信号强度显著减小, 造成由  $^{13}C$  CPMAS TOSS 谱获得的  $^{13}C$  芳香度  $f_a$  严重失真。我们采用静态  $^{13}C$  CCP 差谱法 (胡建治等, 1991) 测量碳的芳香度  $f_a$ , 而由  $^{13}C$  CPMAS TOSS 谱作结构的辨认。 $^{13}C$  化学位移以六甲基苯 (HMB) 的甲基峰 ( $16.9ppm$ ) 为参考。

## 二、结果与讨论

### 1、泥炭藓煤及各热模拟温度固体样品的<sup>1</sup>H CRAMPS 谱

示于图 1, 明显看出可分为脂肪<sup>1</sup>H (0—6ppm) 和芳香<sup>1</sup>H (6—18ppm) 两部分。采用差谱分峰法 (胡建治等, 1991) 测量出<sup>1</sup>H 芳香度 (Ha), 其结果绘于图 2。表 2 和表 3 是由<sup>1</sup>H CRAMPS 反转恢复法测得的各热模拟固体样品的自旋—晶格弛豫时间 T<sub>1</sub>, 及由<sup>13</sup>C CPMAS 谱间接法 (Sullivan et al., 1982) 探测的 300℃ 和 350℃ 时固体残渣的 T<sub>1</sub> 数据。表 4 给出了<sup>1</sup>H CRAMPS 同核偶极去相实验结果。

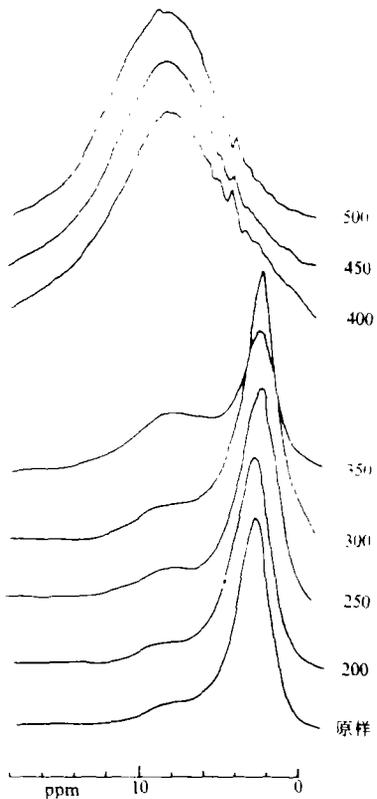


图 1 泥炭藓煤热模拟实验所得固体样品的<sup>1</sup>H CRAMPS 谱

Fig. 1 <sup>1</sup>H CRAMPS spectra of Yunan sphugnum brown coal and its solid state thermo-simulated products at various temperatures. The plotting sequence was from the bottom with low simulating temperature to the top with high simulating temperature.

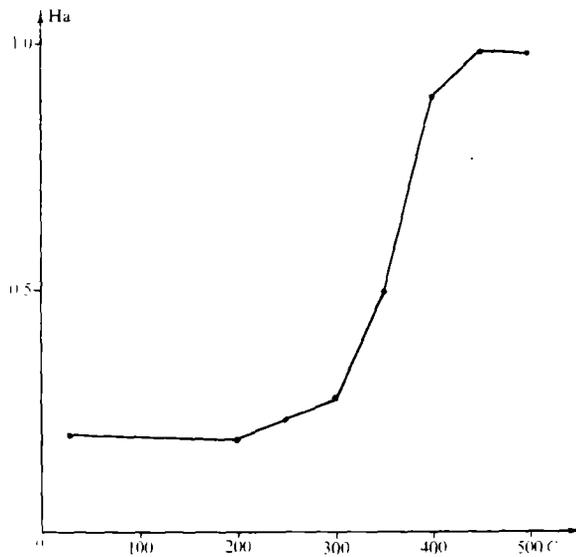


图 2 泥炭藓煤及热模拟实验所得固体样品的<sup>1</sup>H 芳香度 (Ha)

Fig. 2 <sup>1</sup>H aromaticity versus the thermo-simulating temperature for the sphugnum brown coal and its solid state thermo-simulated products.

众所周知<sup>1</sup>H T<sub>1</sub> 是反映分子运动的重要参量, 对固相分子, T<sub>1</sub> 越短分子运动越剧烈, 而对液相分子 T<sub>1</sub> 越短则分子运动越慢。同样, <sup>1</sup>H 之间的同核偶极相互作用也是表征<sup>1</sup>H 运动性的重要参量, 且<sup>1</sup>H 间的自旋扩散速率随<sup>1</sup>H 同核偶极相互作用的增强而增加。<sup>1</sup>H 运动性的增强将削弱<sup>1</sup>H 之间的偶极相互作用而使偶极去相时间常数增加。

表 2 云南泥炭藓煤及其热解固体产物<sup>1</sup>H 的自旋晶格弛豫时间 T<sub>1</sub>

Table 2 <sup>1</sup>H spin-lattice relaxation time T<sub>1</sub> of Yunan sphagnum brown coal and its solid state

| 热解温度<br>(C) | thermo-simulated products |                |                                   |                |
|-------------|---------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
|             | 芳质子                       |                | 脂质子                               |                |
|             | T <sub>1</sub> (ms)       | 拟合标准<br>偏差 STD | T <sub>1</sub> (ms)               | 拟合标准<br>偏差 STD |
| 原样          | 10.6                      | 0.03           | 43.8                              | 0.02           |
| 200         | 11.2                      | 0.03           | 39.2                              | 0.04           |
| 250         | 11.6                      | 0.04           | 23.0                              | 0.01           |
| 300         | 50.1                      | 0.03           | 70.0                              | 0.02           |
| 350         | 47.7                      | 0.01           | 528.5<br>(0.76)<br>43.6<br>(0.24) | 0.01           |
| 400         | 39.9                      | 0.01           |                                   |                |
| 450         | 43.7                      | 0.01           |                                   |                |
| 500         | 41.8                      | 0.01           |                                   |                |

<sup>1</sup>T<sub>1</sub> 为双弛豫指数, 括号中数据为相应指数成份所占比例。

表 3 由<sup>13</sup>C CPMAS 间接探测方法所获得的<sup>1</sup>H 自旋晶格弛豫时间 T<sub>1</sub>

Table 3 <sup>1</sup>H spin-lattice relaxation time T<sub>1</sub> by <sup>13</sup>C CPMS for Yunan sphagnum brown coal and its

| 热解温度<br>度 C | solid state thermo-simulated products      |      |      |      |       |      |      |      |
|-------------|--|------|------|------|-------|------|------|------|
|             | <sup>13</sup> C 峰位置<br>T <sub>1</sub> (ms) |      | 18   | 30.5 | 33.0  | 162  |      |      |
|             | ppm  | STD  | ppm  | STD  | ppm   | STD  | ppm  | STD  |
| 300         | 61.9                                       | 0.02 | 75.8 | 0.01 |       |      | 54.3 | 0.03 |
| 350         | 55.6                                       | 0.06 |      |      | 509.1 | 0.02 | 47.4 | 0.02 |

STD 表示拟合标准偏差

由实验结果可以看出:

(1) 热模拟温度 < 250℃ 时, Ha 变化不大 (图 1, 图 2); <sup>1</sup>H 同核偶极去相时间常数 (T<sub>DD</sub><sup>H</sup>) 对芳<sup>1</sup>H 变化不大, 而脂质子随温度上升略有增加, 且均呈单指数 (表 4); 另一方面, 芳质子的 T<sub>1</sub> 基本不变, 脂质子 T<sub>1</sub> 随热模拟温度升高略有下降, 在 250℃ 时二者数值更为接近 (表 2)。这可能是由于在 250℃ 时, 主要成烃母质长链亚甲基 (CH<sub>2</sub>) 由比较刚性的

结构转化成比较柔软的  $\text{CH}_2$  结构, 使运动加快从而使脂质子弛豫时间  $T_1$  变短和脂质子偶极去相时间常数增加。

(2) 当热模拟温度为  $300^\circ\text{C}$  时, 芳香质子和脂肪质子  $T_1$  比  $250^\circ\text{C}$  时增加很多, 但都是单一弛豫指数, 且  $T_1$  (芳质子)  $< T_1$  (脂质子) (表 2)。这很可能是由于在同一种质子系统内部存在足够强的同核偶极相互作用, 质子间的自旋扩散消除了它们弛豫时间的差别; 而在这两类质子系统之间则因氧等隔离原子的存在和长链脂肪烃的存在使大部分脂质子远离芳质子, 至使  $^1\text{H}$   $T_{\text{DD}}^{\text{H}}$  脂肪部分双指数 ( $36.9\mu\text{s}$ ,  $546.0\mu\text{s}$ ) 的出现, 说明已产生一定数量的液态烃 (表 4), 且产生的液态烃分子首先占据了煤分子三维立体结构中的孔道, 由于煤中脂肪质子与液态烃分子中质子间存在一定程度的自旋扩散, 这种扩散作用不仅消除了位于刚性煤分子中的脂肪质子与液相脂肪质子之间的弛豫时间的差别 (即  $300^\circ\text{C}$  脂质子仍是单一弛豫指数), 且使得  $T_1$  比  $250^\circ\text{C}$  时大得多。脂肪部分  $^1\text{H}$   $T_{\text{DD}}^{\text{H}}$  双指数中弛豫长的部分 ( $546\mu\text{s}$ ) 与液态烃相对应, 因为液态烃分子具有多的运动自由度, 使得  $^1\text{H}$  间的偶极相互作用被有效削弱; 相反, 位于刚性三维大分子结构中的质子则由于缺乏运动平均, 同核偶极相互作用很强, 因而具有短的去相常数 ( $36\mu\text{s}$ )。

表 4  $^1\text{H}$  CRAMPS 同核偶极去相实验结果

Table 4  $^1\text{H}$  (CRAMPS) homo-nuclear dipolar dephasing decay constant  $T_{\text{DD}}$  of Yunan sphugnum brown coal and its solid state thermo-simulated products

| 热解 -<br>温度 ( $^\circ\text{C}$ ) | 芳质子 $T_{\text{DD}}^{\text{H}}$ |                              |      | 脂质子 $T_{\text{DD}}^{\text{H}}$ |                                |      |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|
|                                 | 函数                             | 去相时间<br>常数 ( $\mu\text{s}$ ) | STD  | 拟合<br>函数                       | 去相时间拟合<br>常数 ( $\mu\text{s}$ ) | STD  |
| 原样                              | G                              | 27.6                         | 0.02 | L                              | 16.0                           | 0.01 |
| 200                             | G                              | 26.6                         | 0.02 | L                              | 20.0                           | 0.01 |
| 250                             | G                              | 27.4                         | 0.02 | L                              | 22.0                           | 0.02 |
| 300                             | G                              | 27.8                         | 0.03 | $^1\text{L}$                   | 36.0<br>(0.84)                 | 0.01 |
|                                 |                                |                              |      | L                              | 546.0<br>(0.16)                |      |
| 350                             | G                              | 22.4                         | 0.02 | $^1\text{L}$                   | 36.0<br>(0.78)                 | 0.01 |
|                                 |                                |                              |      | L                              | 21724.0<br>(0.22)              |      |
| 400                             | G                              | 22.0                         | 0.03 |                                |                                |      |
| 450                             | G                              | 22.0                         | 0.03 |                                |                                |      |
| 500                             | G                              | 22.0                         | 0.03 |                                |                                |      |

$^1$  为双指数衰减, 括号中数据表示相应指数成份所占比例,  $G = G_0 e^{-t/T}$ ,  $L = L_0 e^{-t/T}$

(3) 热模拟温度  $350^\circ\text{C}$  时, 煤结构发生突变, 其固体产物  $^1\text{H}$  的  $T_{\text{DD}}^{\text{H}}$  与  $T_1$  均在脂肪区呈

现出明显的双指数；同 300℃ 时相比较，350℃ 时慢去相部分去相时间常数大幅度增加（为 21, 000 $\mu$ s）且所占的比例由 300℃ 时的 16% 上升到 22%，<sup>1</sup>H 的 T<sub>1</sub> 慢弛豫部分弛豫时间常数相对 300℃ 时脂肪部分的 T<sub>1</sub> 有较大增加，说明有大量的液态烃分子生成，生成的液态烃的一部分已足够占满煤分子三维结构中的孔隙，而剩余部分则很可能凝聚形成了油滴，这些油滴具有液体的性质，油滴中分子的剧烈分子运动不仅有效地平均了油滴内部分子的<sup>1</sup>H 同核偶极相互作用，也有效地消除了油滴分子与煤分子间的<sup>1</sup>H 同核偶极相互作用使得自旋扩散不能消除其弛豫时间的差别，因而 350℃ 时脂质子为双指数弛豫。

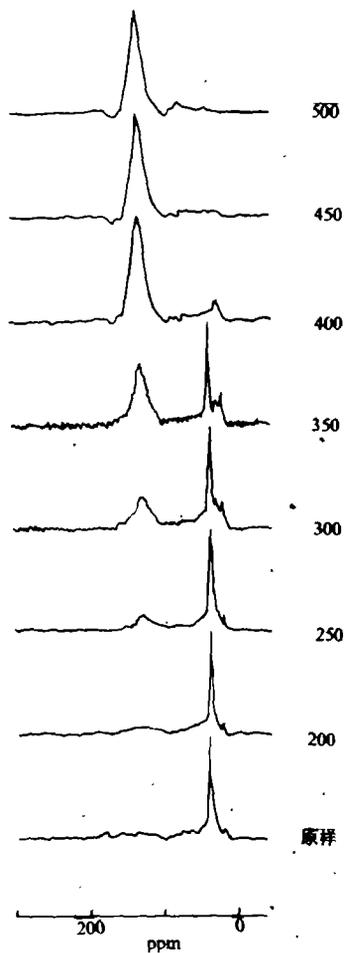


图 3 泥炭藓煤及热模拟实验所得固体样品的<sup>13</sup>C CPMAS TOSS 谱

Fig. 3 <sup>13</sup>C CPMAS TOSS spectra for the sphagnum brown coal and its solid state thermo-simulated products. The plotting sequence is the same as that in Figure 1.

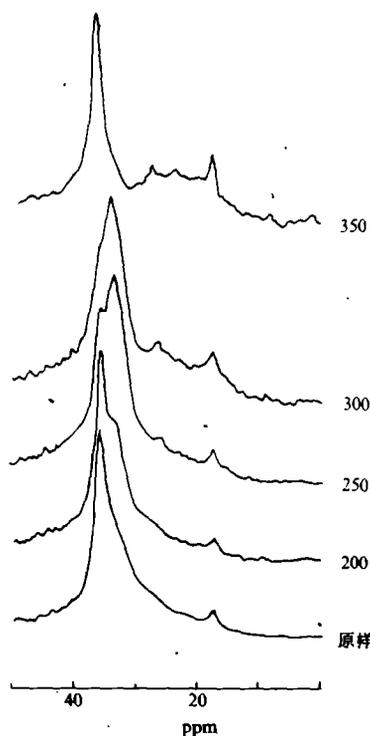


图 4 泥炭藓煤及热模拟实验所得固体样品<sup>13</sup>C CPMAS TOSS 谱中的脂碳部分的放大谱

Fig. 4 The expanded spectrum of Figure 3 for the aliphatic portion.

350℃样品通过 $^{13}\text{C}$  CPMAS 谱间接测量到的脂肪质子的弛豫时间也表明是双指数弛豫(表3)。其慢弛豫部分相应于33ppm碳所对应的质子。由 $^{13}\text{C}$ 谱间接测量得到的质子 $T_1$ 与 $^1\text{H}$  CRAMPS 测量结果相符。不过由于 $^{13}\text{C}$ 天然丰度仅有1.1%，探测灵敏度低，该方法测量非常耗时。

此外，热模拟温度低于300℃时，芳质子偶极去相时间常数基本不变；350℃以上时略有下降，这说明热解温度高于350℃时芳环明显缩合成较大尺寸，使得芳质子运动空间位阻增加，因而 $^1\text{H}$ 同核偶极相互作用增强。然而芳环本身是一大尺寸结构，空间位阻本身很大，尽管随热解温度升高，芳环尺寸不断增大，但 $^1\text{H}$ 间偶极相互作用的增强并不显著，因而偶极去相时间常数在350℃时只有小的降低。

(4) 热模拟温度400℃及以上时， $^1\text{H}$  CRAMPS 方法仅有芳香质子被观测到，说明脂肪结构基本裂解成气态或缩合成芳环，这也可从表1中所示产气实验中看出。芳质子 $T_1$ 随热解温度升高略有下降趋势，这可能是由于自由基浓度增加顺磁弛豫所致。400℃以上时， $^1\text{H}$ 偶极去相实验也同样只观察到单指数衰减，且脂质子与芳质子具有同样的去相常数，表明产液态过程基本结束，固体产物中尚存的少量脂质子因其与芳环靠近，运动受阻而具有较强的 $^1\text{H}$ 同核偶极相互作用而表现出与芳质子同样的去相常数。由此可见 $^1\text{H}$ 同核偶极光相实验结果同 $^1\text{H}$ 自旋晶格弛豫 $T_1$ 一样是反映热模拟成烃过程的灵敏参量。

## 2. 泥炭藓煤及其不同热模拟温度固体产物 $^{13}\text{C}$ CPMAS TOSS 谱

选绘于图3，图4是图3中脂碳部分的局部放大图。由静态 $^{13}\text{C}$  CP 差谱法所获得的 $^{13}\text{C}$   $f_a$  随热模拟温度的变化曲线绘于图5。比较图2与图5，显然可见 $f_a$ 与Ha二者是相似的，只是生烃、排烃的高峰期(300—400℃)时Ha突变更显著。这是因为脂碳部分每一个碳原子与1—3个质子相连，因此Ha是反映热演化成烃更为灵敏的参数。

$^{13}\text{C}$  CPMAS TOSS 异核偶极去相实验采用 TOSS 内中断去耦 (Raleigh et al. 1987)，即 TOSS 序列中最后一 $\pi$ 脉冲前后对称设置中断去耦期， $^{13}\text{C}$ 谱中不同化学位移区间所对应的 $^{13}\text{C}$ 的异核偶极去相时间常数及衰减快、慢两部分所占比例列于表5。由图4看出脂构碳中亚甲基( $\text{CH}_2$ )明显地分裂成两个峰，其中心位置分别位于30.5ppm与33.0ppm。由表5知：原样及热模拟温度分别为200、250、300℃的固体产物， $^{13}\text{C}$ 异核偶极去相实验信号强度随去相时间的衰减均出现双指数，如以 $T_{Df}$ 和 $T_{Ds}$ 分别表明衰减快

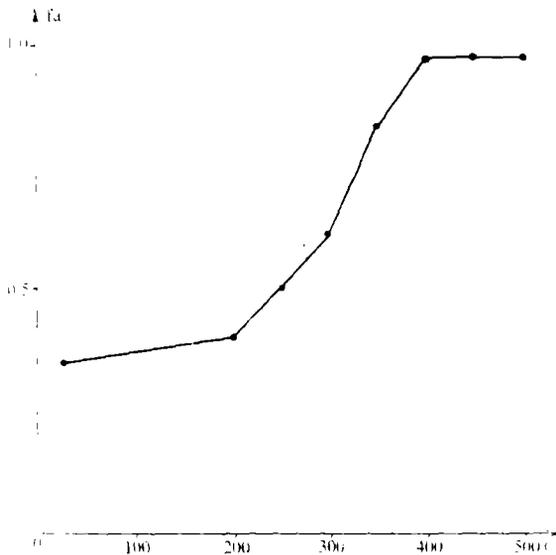


图5 泥炭藓煤及热模拟实验所得固体样品的 $^{13}\text{C}$ 的芳香度( $f_a$ )

Fig. 5  $^{13}\text{C}$  aromaticity versus the thermo-simulating temperature for the sphagnum brown coal and its solid state thermo-simulated products.



与衰减慢的成份的衰减常数, 可见  $T_{Df}$  (30.5ppm)  $>$   $T_{Df}$  (33.0ppm), 及  $T_{Ds}$  (30.5ppm)  $>$   $T_{Ds}$  (33.0ppm)。说明这两种亚甲基 ( $H_2$ ) 分子运动存在差异, 30.5ppm 的  $CH_2$  峰由于分子运动快, C—H 之间的偶极相互作用被有效地削弱而表现出较长的偶极衰减常数, 而 33.0ppm 处的亚甲基峰分子运动相对较慢, C—H 偶极相互作用较强表现出较短的衰减常数。

检验分子运动差异的另一有效方法是  $^{13}C$  自旋—晶格弛豫时间  $T_1$ , 表 6 列出了由  $^{13}C$  CP MAS TOSS 方法 (Sullivan et al, 1982) 获得的热模拟温度分别为 200、250、300 $^{\circ}C$  时固体产物  $^{13}C$   $T_1$  数据。显然  $T_1$  均呈现双指数, 弛豫快及弛豫慢的部分均有  $T_1$  (30.5ppm)  $<$   $T_1$  (33.0ppm), 弛豫快部分所占比例 30.5ppm 峰大于 33.0ppm 峰, 证明 33.0ppm 的亚甲基分子运动较慢, 而 30.5ppm 的亚甲基峰分子运动较快, 这一结果同 C—H 异核去相实验结果一致。

表 6  $^{13}C$  自旋晶格弛豫时间  $T_1$

Table 6  $^{13}C$  spin-lattice relaxation time  $T_1$  of Yunan sphugnum brown coal and its solid state thermo-simulated products

| 热解<br>温度 ( $^{\circ}C$ ) | 30.5ppm         |                 |      | 33.0ppm         |                 |      | 126.0ppm        |                 |      |
|--------------------------|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|
|                          | $T_{1f}$ (s)    | $T_{1s}$ (s)    | STD  | $T_{1f}$ (s)    | $T_{1s}$ (s)    | STD  | $T_{1f}$ (s)    | $T_{1s}$ (s)    | STD  |
| 200                      | 0.215<br>(0.72) | 1.823<br>(0.28) | 0.02 | 0.272<br>(0.54) | 2.218<br>(0.46) | 0.02 | 0.083<br>(0.72) | 1.571<br>(0.28) | 0.06 |
| 250                      | 0.208<br>(0.85) | 1.47<br>(0.15)  | 0.05 | 0.222<br>(0.60) | 1.64<br>(0.40)  | 0.02 | 0.1<br>(0.60)   | 1.56<br>(0.40)  | 0.07 |
| 300                      | 0.255<br>(0.8)  | 1.549<br>(0.20) | 0.02 | 0.274<br>(0.70) | 1.95<br>(0.30)  | 0.02 | 0.191<br>(0.27) | 2.52<br>(0.73)  | 0.02 |

注: 括号中数据表示相应成份所占比例

表 7  $^{13}C$  结构参数

Table 7 Structural distribution of  $^{13}C$  NMR for Yunan sphugnum brown coal and its solid state thermo-simulated products

| 热解<br>温度<br>( $^{\circ}C$ ) | $CH_3$<br>(0—25ppm) | $CH_2$<br>(25—40ppm) | OCR<br>(40—90ppm) | C—Ar<br>>90ppm | $C^*H_2$<br>30.5ppm | $C^*H_2$<br>33.0ppm | $C^*H_2+CH_3$ |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|----------------|---------------------|---------------------|---------------|
| 原样                          | 0.10                | 0.36                 | 0.19              | 0.35           | 0.11                | 0.25                | 0.21          |
| 200                         | 0.08                | 0.34                 | 0.18              | 0.40           | 0.13                | 0.21                | 0.21          |
| 250                         | 0.09                | 0.29                 | 0.14              | 0.50           | 0.21                | 0.08                | 0.30          |
| 300                         | 0.08                | 0.20                 | 0.11              | 0.61           | 0.15                | 0.05                | 0.23          |

注: OCR 表示氧接脂碳 C—Ar 表示芳香碳

由图 3 的  $^{13}C$  CPMAS TOSS 谱按化学位移区间经计算机模拟分峰所获得的各基团碳占

全部碳的比例列于表 7, 数据是由  $^{13}\text{C}$  静态 (CP) 谱计算的, 目的在于校正 CPMAS、TOSS 谱造成的  $f_a$  值误差。从  $\text{C}^*\text{H}_2+\text{CH}_3$  一栏中可以看出, 热解温度  $250^\circ\text{C}$  时所占比例最大, 从表 1 产气实验说明  $250^\circ\text{C}$  时生烃很少, 可见泥炭藓煤在热降解成烃之初, 确实存在主要生烃母质长链亚甲基  $(\text{CH}_2)_n$  有由分子运动慢向分子运动快的转化过程。在  $250^\circ\text{C}$  时分子运动快的成分所占比例最大, 由于运动基团提供了一个有效弛豫源, 自旋扩散的效果使得脂肪  $^1\text{H}$ 、 $T_1$  在  $250^\circ\text{C}$  时出现一极小值。

## 结 论

1. 本文应用了近年来才发展起来的  $^1\text{H}$  CRAMPS 新技术, 对泥炭藓煤及其热模拟固体产物进行了系统研究, 获得了芳氢与脂氢部分分辨的  $^1\text{H}$  谱, 从而分别测得了芳质子与脂质子的自旋晶弛豫时间  $T_1$  及质子同粒偶极去相时间常数。结果表明它们是反映煤热演化成烷的灵敏参量。

2. 泥炭藓煤热降解成烃 (产油、产气) 之初主要成烃母质长链亚甲基  $(\text{CH}_2)_n$  存在一个由分子运动慢向分子运动快的转化过程, 当热解温度升到  $250^\circ\text{C}$  时, 这种转化达到最大。温度继续上升到  $300^\circ\text{C}$  时已有液态烃产生, 产生的液态烃首先充填在煤分子三维立体结构中的孔隙, 热解温度  $350^\circ\text{C}$  时, 液态烃大量产出, 产出的液态分子一部分占满了残余的孔隙, 另一部分则凝聚在一起形成游离的油滴, 随热解温度的进一步升高 ( $350\text{—}400^\circ\text{C}$  温度段), 残余的大分子结构中的芳环缩合成更大尺寸的芳环, 同时由于热解是在封闭的容器中进行的, 所生成的液态烃进一步裂解, 其一部分缩合成芳环, 一部分则成为气体。  $400^\circ\text{C}$  时产液态烃基本结束。

3. 质子芳香度  $H_a$ 、碳芳香度  $f_a$  随热解温度的升高而增加的规律十分相似, 它们的突变阶段均在  $300^\circ\text{C}\text{—}400^\circ\text{C}$  与热解成烃期相对应。比较起来  $H_a$  是比  $f_a$  更灵敏的反映成烃过程的参量。

## 参 考 文 献

- (1) Axelson, D. E., Solid state Nuclear Magnetic Resonance of Fossil Fuels, Multiscience, Edmonton, Canad, 1985.
- (2) Solum, M.S., Pugmire, R.J., and Grant, D.M., Energy and Fuels, 3 (1989), 187.
- (3) 叶朝辉, 李新安, 科学通报, 30 (1985), 242.
- (4) 叶朝辉, Wind, R.A., Maciel, G.E., 中国科学, A2 (1988), 163.
- (5) 陈德玉, 刘德汉, 叶朝辉, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报 (1987), 贵州人民出版社 1988, 55.
- (6) 秦匡宗, 吴肖令, 第五届全国波谱学学术会议论文集, 1988 福州, 394.
- (7) 陈德玉, 刘德汉, 叶朝辉, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报 (1988), 科学出版社, 1989, 北京, 164.
- (8) Wind, R.A., Jurkiewicz, A. and Maciel, G.E., Fuel, 68 (1989), 1189.
- (9) Gerstein, B.C., Dybowski, C.R., Transient Techniques in NMR of Solids, Academic Press INC., 1985 New York.

- (10) Bronnimann, C.E., Haukins, B.L., Zhang, M., and Maciel, G.E., *Analytical Chemistry*, 60 (1988), 17: 1743.
- (11) 陆杰, 张秀仪, 盛国英, 傅家横, 徐世平, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报 (1986), 贵州人民出版社 1987, 贵阳, 136.
- (12) Bronnimann, C.E., Zeigler, R.C., and Maciel, G.E., *J.Am. Chem. Soc.*, 110 (1988), 7: 2023.
- (13) Dixon, W.T., Schaefer, J., Sefcik, M.K., Stejskal, E.O., and McKay, R.A., *J.Magn. Reson.*, 45 (1981), 173.
- (14) 胡建治, 陈德玉, 叶朝辉, *波谱学杂志*, 8 (1991), 1.
- (15) Sullivan, M.J., and Maciel, G.E., *Anal. Chem.*, 54 (1982), 1615.
- (16) Raleigh, D.P., Olejniczak, E.T., Vega, S., and Griffin, R.G., *J.Magn. Reson.*, 72 (1987), 238.

## Study of High Resolution NMR of Yunan Sphugnum Brown Coal and Its Solid State Thermo-Simulated Products

Hu Jianzhi    Li Liyen    Ye Caohui

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wahan Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences)

Chen Deyu    Liu Dehan

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

### Abstract

The chemical structure of Yunan sphugnum brown coal and its solid state thermo-simulated products at various temperatures were investigated by the newest developed solid state high resolution NMR techniques (i.e.,  $^1\text{H}$  CRAMPS Spectrum,  $^1\text{H}$  spin-Lattice relaxation time  $T_1$  and  $^1\text{H}$  homo-nuclear dipolar dephasing decay constant  $T_{DD}$ ;  $^{13}\text{C}$  CPMAS spectrum,  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation time  $T_1$ , and  $^{13}\text{C}$  hetero-nuclear depolar dephasing decay constant  $T_{DD}$ ). The results clearly reveal the mechanism of generation and expulsion of gaseous and liquid hydrocarbons during the thermo-simulating process of Yunan sphugnum Brown coal.