

煤在热演化过程中结构变化的核磁共振波谱

李岩^{1,2}, 王云鹏¹, 赵长毅³, 卢家烂¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640 2. 中国科学院 研究生院 北京 100049 ;
3. 中国石油 勘探开发研究院 北京 100083)

摘要 对塔里木盆地库车坳陷侏罗系阳霞组煤中的可溶有机质采用不同的抽提方法得到干酪根,并对干酪根在不同热模拟温度下的结构组成变化特征进行测定,得到核磁共振的相关数据。研究表明,干酪根的结构主要由三部分组成:脂族结构、芳香结构和含氧官能团。随热演化进行,脂族结构和含氧官能团不断脱落,芳香结构不断发生缩合。通过对三个系列的比较,可以得出不同的抽提方法,导致了初始状态烃类含量的不同,进而参数的变化趋势也有所不同。在热模拟过程中,随温度升高,脂族结构不断发生脱落,含氧集团因活化能较低而发生断裂,分解脱氧生成CO₂和H₂O,而芳核本身的性质与数量并无太大变化。

关键词 塔里木盆地 库车坳陷 煤 热演化 核磁共振 热模拟 干酪根

文章编号:1001-3873(2012)02-0175-04

中图分类号:TE112.113

文献标识码:A

煤在热演化过程中干酪根的结构及其演化特征是有机地球化学研究的重要课题之一。随着新的分析方法的出现,干酪根组成结构的研究已从基本的元素分析向官能团分析方向发展。干酪根中存在有自旋量子数不等于零的核,如¹³C和¹H,在外磁场作用下,通过适当频率的电磁波照射,产生核磁共振(CPMAS-TOSS)现象。固体¹³C核磁共振分析已成为研究干酪根结构及其演化的一种强有力的手段,可以测定不同类型含碳官能团的定量分布,从而计算各种结构参数,提供有关干酪根碳骨架最直接的重要信息^[1-4]。

选择低成熟的塔里木盆地库车坳陷侏罗系阳霞组煤样进行了生气模拟实验,在每个实验点将残渣样品进行氯仿及超强抽提,去除已生成的烃类组分,然后对其进行核磁共振波谱研究,更直观地表征煤中干酪根的结构变化。

1 实验

实验样品镜质体反射率约为0.6%,成熟度较低,经过镜下显微组分统计,主要由壳质组分组成,还含有少量的镜质组和惰性组。

实验时将样品破碎至0.3 mm以下,每次实验取样品不等,进行加热模拟实验^[5]。设置250,300,350,380,420,460,500和530℃等8个温度点。

分为3个系列(共24个点),A系列为原始样品,B系列在每个点都用氯仿抽提,残渣继续进行抽提,C系列每个点都用超强溶剂(二硫化碳-甲基吡咯烷酮,

即CS₂-NMP)抽提,残渣继续进行抽提,直到最后一个点。

每个温度点都由常温快速升到设定的温度,然后恒温72 h。对热模拟样品残渣再次抽提处理,低温烘干后用盐酸和氢氟酸除去绝大部分矿物质,作为固体¹³C核磁共振分析的试样。

固体¹³C核磁共振分析是在Bruker AVANCE AV 400核磁仪上进行的,其工作频率为100 MHz,接触时间1.5 ms,重复时间2 s,累加次数2 000~6 000次。转子转速为4 kHz。

2 干酪根¹³C核磁共振谱带的归属与参数选择

2.1 ¹³C官能团谱带的归属

根据文献中有关煤与干酪根¹³C核磁共振研究的有关资料^[5-8],可将干酪根¹³C核磁共振波谱归属汇总如表1。

表1 煤中干酪根¹³C核磁共振波谱图中各种碳官能团谱带的归属

序号	碳官能团	化学位移范围(10 ⁻⁶)
1	环上的甲基	16~22
2	亚甲基、次甲基	22~46
3	与氧相接的脂链碳	62~75
4	碳水化合物环内与氧相接的碳	75~90
5	非氧接芳碳	103~146
6	氧接芳碳	146~162
7	羧基碳	170~210

2.2 参数选择

根据干酪根热演化过程中的成烃特征和各官能

收稿日期 2011-06-11

修订日期 2011-08-25

基金项目 国家973项目(2007CB209501)、国家油气专项(2011ZX05008-002-13)及国家自然科学基金(40872091)资助

作者简介 李岩(1987-)男,山东泰安人,在读硕士研究生,有机地球化学 (Tel)15018739636(E-mail)wangyp@gig.ac.cn.

团的成烃演化规律,并结合前人的研究成果^[6-8],选择以下几个干酪根结构参数(表2)。

表2 煤中干酪根¹³C核磁共振结构参数

样品	最高热解峰温(°C)	表观芳碳率	表观脂碳率	芳氢率	氧接芳碳与非氧接芳碳比值	镜质体反射率(%)
A0	25	0.673 873	0.326 127	0.398 224	0.153 563	0.53
A1	250	0.692 410	0.307 590	0.492 156	0.166 303	0.58
A2	300	0.788 506	0.211 494	0.630 627	0.146 525	0.70
A3	350	0.906 833	0.093 167	0.736 841	0.116 133	0.94
A4	380	0.818 335	0.181 665	0.974 927	0.078 790	1.10
A5	420	0.888 814	0.111 186	0.984 867		1.40
A6	460	0.806 680	0.193 320	0.940 836		1.85
A7	500	0.733 396	0.266 604	0.912 457		2.40
A8	530	0.756 179	0.243 821	0.832 748		2.60
B1	250	0.727 823	0.272 177	0.480 367		0.58
B2	300	0.802 827	0.197 173	0.577 761	0.181 519	0.70
B3	350	0.813 687	0.186 313	0.764 135	0.159 503	0.94
B4	380	0.772 092	0.227 908	0.772 195	0.104 508	1.10
B5	420	0.887 698	0.112 302	0.696 325	0.163 474	1.40
B6	460	0.752 039	0.247 961	0.784 719	0.131 896	1.85
B7	500	0.750 800	0.249 200		0.103 447	2.40
B8	530	0.721 207	0.278 793			2.60
C1	250	0.696 602	0.303 398	0.350 338		0.58
C2	300	0.834 869	0.165 131	0.498 304	0.224 136	0.70
C3	350	0.931 434	0.068 566	0.614 696	0.147 828	0.94
C4	380	0.872 456	0.127 544	0.851 693	0.062 395	1.10
C5	420	0.885 420	0.114 58	0.875 839	0.054 465	1.40
C6	460	0.891 883	0.108 117	0.904 221		1.85
C7	500	0.889 476	0.110 524			2.40
C8	530	0.791 900	0.208 100			2.60

(1) 表观芳碳率(f_{ar}) 前期研究表明,从煤或干酪根的固体¹³C核磁共振谱图中至少可以将脂构碳与芳构碳得到较明确的区分,它们之间化学位移的分界大致为 $90 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 。可以得出干酪根一个重要化学结构参数,把分界点(如 90×10^{-6})左侧的信号强

度积分值与总信号强度值之比作为表观芳碳率。

(2) 表观脂碳率(f_{al}) 从煤或干酪根的固体¹³C核磁共振(CPMAS-TOSS)谱图中,将分界点(如 90×10^{-6})右侧的信号强度积分值与总信号强度值之比作为表观脂碳率。

(3) 芳氢率(H_a) 从芳核的结构可知芳碳中氢原子的个数与带质子芳碳的原子个数相等,因此可用带质子芳碳占总碳的分数去表征芳氢率,即

$$H_a \cdot n_H = n_C \cdot f_{ar}^H, H_a = (n_C/n_H) \cdot f_{ar}^H,$$

式中 n_H n_C 分别表示氢原子和碳原子的个数。

(4) 氧接芳碳与非氧接芳碳比值 一些学者在研究煤的¹³C核磁共振谱时发现,芳碳区内 154×10^{-6} 与 129×10^{-6} 处的强度比,是很好的煤化程度的参数。这是因为 154×10^{-6} 是氧接芳碳的化学位移, 129×10^{-6} 是非氧接芳碳的化学位移,随煤化程度的加深,这一比值将不断下降。

3 结果与讨论

3.1 谱图分析

在图1的 $0 \sim 90 \times 10^{-6}$ 的脂碳区内可以明显看到^[8-10],亚甲基碳($22 \times 10^{-6} \sim 46 \times 10^{-6}$)是母质的主要结构方式,随着煤化作用的进行,亚甲基峰逐渐减弱,当温度达到 380°C 时,峰趋于消失。主要是随温度的升高,脂肪结构不断脱落,脂肪长链逐渐断裂所致,表明这种结构碳对生烃贡献最大。在 $62 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$ 没有明显的共振峰,说明脂族含氧官能团的含量不高,在 $100 \times 10^{-6} \sim 162 \times 10^{-6}$ 的芳碳区内,主峰位于 129×10^{-6} 处,是非氧接芳碳的化学位移,在它的左侧低场方向, 154×10^{-6} 处是氧接芳碳的化学位移。从图1可知,随着热演化的进行, 154×10^{-6} 处的氧接芳碳峰逐渐减小并在成熟度较高的条件下趋于消失, 129×10^{-6} 处非氧接芳碳峰,占绝对优势。由于含氧集团活化能较低,故在热模拟过程

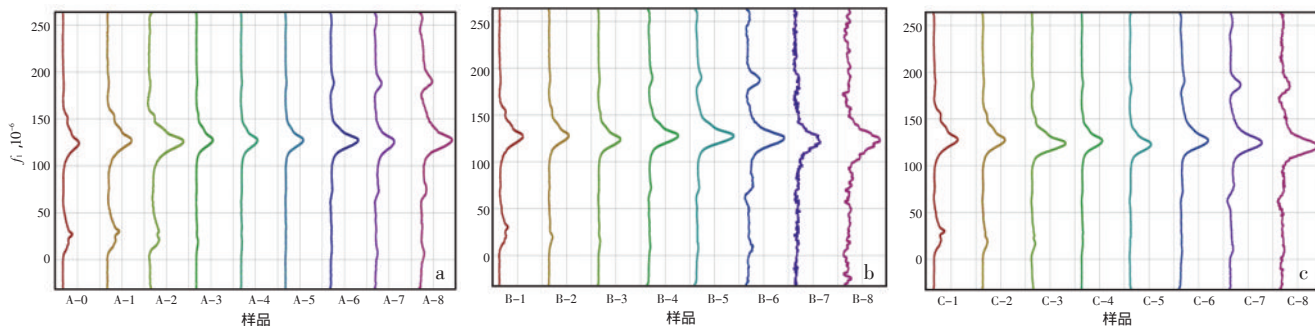


图1 A系列(a)、B系列(b)和C系列(c)¹³C核磁共振谱

中首先发生断裂,分解脱氧生成 CO_2 和 H_2O 。

3.2 参数分析

由图2a可知,表观芳碳率(f_{ar})随着热演化的进行不断升高,主要是脂构碳与氢的不断减少而引起的相

关现象^[11],而芳核本身的性质与数量则并未有太大的变化。而与之相对应的脂碳率则应随着模拟过程的进行呈现减小的趋势(图2b)。成熟度在 $0.7\% \sim 1.4\%$ 时,表观芳碳率随温度和成熟度的升高不断增加,表

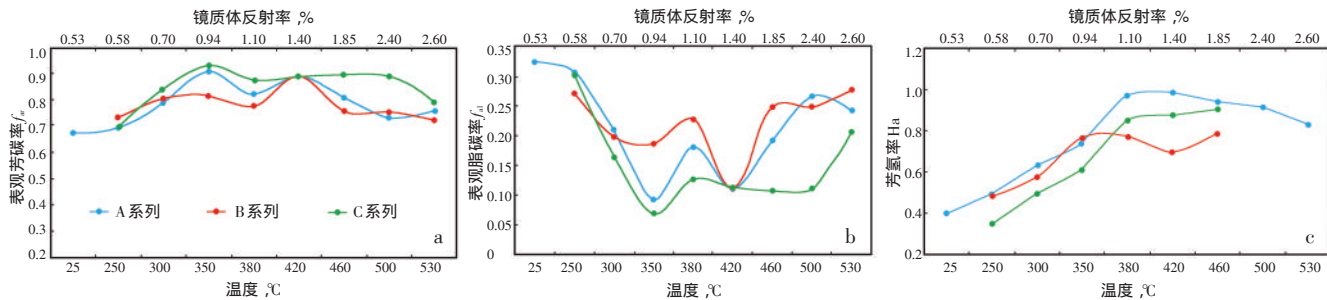


图2 表观芳碳率(a)、表观脂碳率(b)和芳氢率(c)与温度、成熟度相关关系

观芳碳率达到0.82左右,表观脂碳率降低到0.11左右。分析可知,此阶段为煤的沥青化作用阶段,也是干酪根的生油窗阶段,油气大量生成,表明脂碳含量在热演化过程中因不断生烃而减少,氢指数、氢碳原子比(图3)是表征烃源岩生烃潜力大小的指标,其与脂碳率呈一定相关关系(图4)。图3中,随演化进行,氢碳原子比逐渐降低,表观芳碳率逐步增大,当氢碳原子比降低至0.45左右,成熟度达到1.4%,之后开始呈现减小的趋势,而表观脂碳率随着温度、成熟度的提高,呈现出与表观芳碳率截然相反的变化趋势。烃源岩生烃潜力的大小决定于脂碳含量的高低,脂碳含量越高,生烃潜力越大,脂碳是油气的主要贡献者。初始阶段,断裂脂碳大量生烃,故芳碳率增高较快,而后在热演化过程中,干酪根演化达到过成熟阶段,芳构化程度提高,芳环稠合程度增加,而脂碳也消耗殆尽,出现芳碳率降低的趋势。值得注意的是,成

熟度在0.7%~1.4%时,当其为1.1%,芳碳率突然出现异常的降低趋势,表观脂碳率也相应出现异常的增高峰,推测,藻类体和镜质体在区间内开始出现二次产烃高峰,使得脂肪碳有所增加。

芳氢率随温度、成熟度的提高,呈现逐渐增大的趋势(图2c),3个系列的芳氢率约从0.4升至0.8。芳氢率在热演化过程中受控于2个因素^[12,13]:一是由于芳核上键的不断断裂使带质子的芳碳含量增多,对应的芳碳中氢含量亦增多;二是面由于芳核的不断缩聚使芳碳氢含量减少。从实验的结果看,前者的影响程度大于后者,因此总体趋势是芳氢率随演化程度的增高而增大。

芳碳区^[7,8,14]($154 \times 10^{-6} / 129 \times 10^{-6}$), 154×10^{-6} 是氧接芳碳的化学位移, 129×10^{-6} 是非氧接芳碳的化学位移,他们的强度比,是很好的煤化程度参数。由图5很明显看出,随热模拟过程的进行,两者比值下降较快,主要原因为氧接芳碳不断发生断裂,分解脱氧生成CO₂和H₂O。图6中,氧碳原子比随成熟度的提高由0.17下降至0.056,芳碳区数值也由0.2左右逐步降低到0.05,体现了很好的正相关关系,进一步展示热模拟过程含氧原子团的演变趋势。

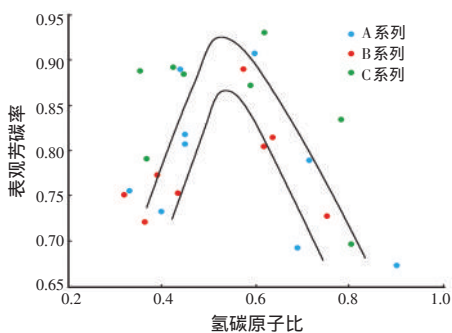


图3 氢碳原子比与表观芳碳率相关关系

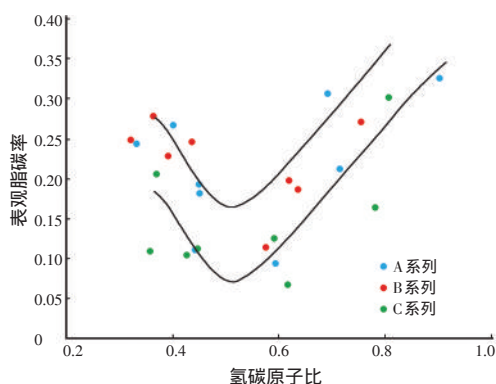


图4 氢碳原子比与表观脂碳率相关关系

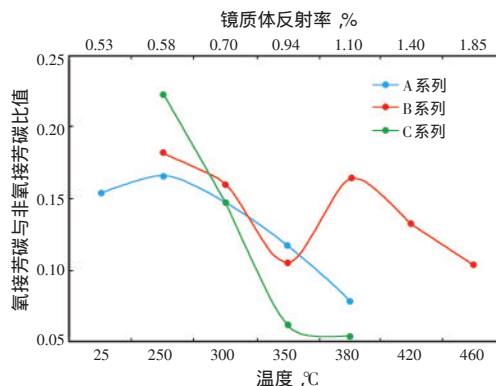


图5 氧接芳碳与非氧接芳碳比值与温度、成熟度相关关系

4 结论

(1) 用高磁场固体¹³C核磁共振仪分析测定了库车坳陷侏罗系阳霞组煤样在热解过程中不同类型结构碳的变化,研究表明,干酪根的结构主要由3部分

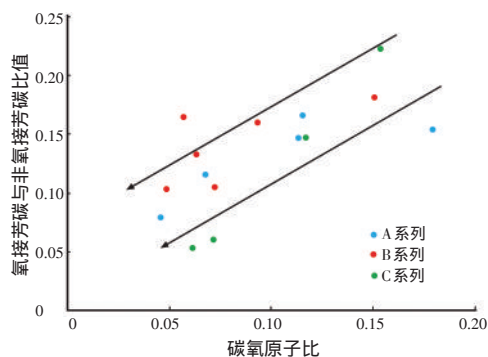


图6 碳氧原子比与氧接芳碳与非氧接芳碳比值相关关系

组成 脂族结构、芳香结构和含氧官能团。

(2) 母质中的芳碳对成烃的贡献较小, 烃源岩的生烃潜力决定于脂碳的含量, 脂碳含量越高, 生烃潜力越大, 脂碳是生成油气的主要贡献者。

(3) 芳碳率、脂碳率、芳氢率、芳碳区比值以及氢碳原子比与氧碳原子比随热演化的进行而发生相应的变化, 芳碳率、芳氢率随温度升高不断增大, 而脂碳率以及氧接芳碳与非氧接芳碳比值出现减小的趋势。这表明随温度的升高, 脂肪结构不断发生脱落, 含氧集团活化能较低, 故在热模拟过程中也随之发生断裂, 分解脱氧生成 CO_2 和 H_2O , 而芳核本身的性质与数量则并未有太大的变化。

参考文献:

[1] Trewhella M J, Poplett J F, Grint A. Structure of green river oil shale kerogen-determination using solid state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. Fuel, 1986, 65(4): 541-546.

[2] Boucher R J, Standen G, Patience R L, et al. Molecular characterization of kerogen from the Kimmeridge clay formation by mild selective chemical degradation and solid state ^{13}C NMR[J]. Org. Geochem., 1990, 16(4-6): 951-958.

[3] 李贤庆, 周强. 库车坳陷三叠-侏罗纪烃源岩生气特征与生气模式[J]. 煤田地质与勘探, 2007, 35(6): 18-22.

[4] 秦匡宗, 陈德裕, 李振广. 干酪根的 ^{13}C NMR 研究 用有机碳三种结构组成表征干酪根的演化[J]. 科学通报, 1990, 35(22): 1729-1733.

[5] 程顶胜, 郝石生. 烃源岩热模拟实验研究的进展[J]. 石油大学学报, 1995, 19(2): 107-116.

[6] 李鑫, 尚鸿群, 李继宏, 等. 烃源岩热演化指标研究现状[J]. 新疆石油地质, 2007, 28(3): 379-384.

[7] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995.

[8] 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990.

[9] 周炎如, 王为民. 煤成烃成因机理的微观物理解释[J]. 新疆石油地质, 2009, 30(4): 526-532.

[10] 秦匡宗. 高磁场固态碳 ^{13}C 核磁共振法研究干酪根的热降解成烃机理[J]. 沉积学报, 1990, 8(1): 19-26.

[11] 秦匡宗, 赵丕裕. 用固体 ^{13}C 核磁共振技术研究黄县褐煤的化学结构[J]. 燃料化学学报, 1990, 18(1): 1-7.

[12] 秦匡宗, 吴肖令. 抚顺油页岩热解成烃机理-固体 ^{13}C 核磁共振技术的应用[J]. 石油学报, 1990, 6(1): 36-44.

[13] 李振广, 秦匡宗. 用 ^{13}C NMR CP/MAS 波谱表征干酪根的性质[J]. 石油学报, 1990, 11(4): 25-32.

[14] Attar A, Headrickson G G. Functional groups and heteroatoms in coal[A]. Meyers R A. Coal structure[C]. New York: Academic Press, 1982: 132-198.

^{13}C NMR Study on the Chemical Structures of Kerogen from Coal

LI Yan^{1,2}, WANG Yun-peng¹, ZHAO Chang-yi³, LU Jia-lan¹

(1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China; 2.Graduate School, CAS, Beijing 100049, China; 3.Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: The characteristic of solid ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) was used for the study of the chemical structures of kerogen extracted from the Yangxia coal of Jurassic in Kuqa depression of Tarim basin by different methods at different temperatures. The results indicate that the chemical composition of the kerogen is composed of aliphatic structure, aromatic structure and oxygenated functional group, among which the aliphatic structure and oxygenated functional group are gradually separated out, while the aromatic structure occurs in condensation during the thermal evolution or simulation. The comparison of the chemical structures of kerogen in three series shows that using different extraction methods may result in different hydrocarbon contents under initial state and varied tendency of ^{13}C NMR parameter to some extent. During thermal simulation, the aliphatic structure is in separating out, the oxygenated functional group appears to be in cracking with temperature rising, due to low activation energy, followed by producing CO_2 and H_2O , among which the aromatic structure is not obviously changed in property and quantity.

Key Words: Tarim basin; Kuqa depression; thermal evolution; NMR; thermal simulation; kerogen