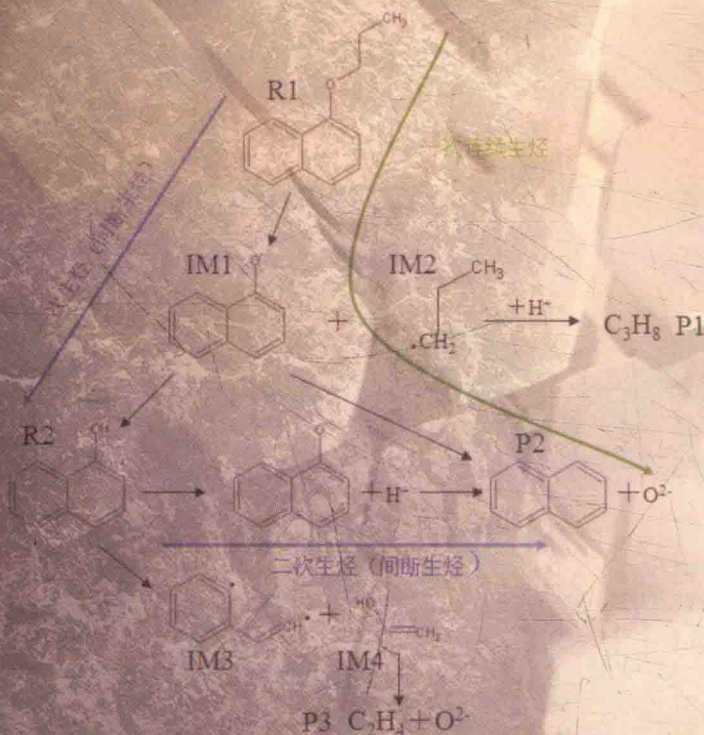


国家自然科学基金面上项目 (41472135、41072117) 资助
中国博士后科学基金面上项目 (2015M581878) 资助
江苏高校优势学科建设工程资助项目资助

镜质组大分子生烃结构演化 及其对能垒控制机理

李伍 朱炎铭 刘宇 著

Study of Coal Vitrinite Macromolecular Structure Evolution and Control Mechanism of the Energy Barrier in Hydrocarbon Generation



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金面上项目(41472135、41072117)资助
中国博士后科学基金面上项目(2015M581878)资助
江苏高校优势学科建设工程资助项目资助

镜质组大分子生烃结构演化及其对能垒控制机理

李 伍 朱炎铭 刘 宇 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书依托国家自然科学基金项目,对镜质组大分子生烃过程中结构演化及其存在的能垒现象进行了相关研究方法和成果总结,确定了开放和封闭体系的生烃动力学参数,建立了镜质组二次生烃动力学数学模型。同时,根据不同煤级镜质组结构指标体系,揭示了镜质组分子结构演化进程,提出了镜质组结构演化模式。结合不同成熟度镜质组单分子结构的三维模型和生烃演化序列镜质组大分子结构模型,发现了镜质组二次生烃过程中能垒的分子结构控制规律,从镜质组分子结构演化角度阐述了煤化作用机理。

本书适合于煤地质学及油气地质研究人员和相关专业人员阅读,也可作为有关院校地质类专业学生、研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

镜质组大分子生烃结构演化及其对能垒控制机理/
李伍,朱炎铭,刘宇著. —徐州:中国矿业大学出版社,
2016.6

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3107 - 9

I. ① 镜… II. ① 李… ② 朱… ③ 刘… III. ① 煤—分子结构—
结构模型—研究 IV. ① TQ530

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 105571 号

书 名 镜质组大分子生烃结构演化及其对能垒控制机理
著 者 李 伍 朱炎铭 刘 宇
责任编辑 周 红
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×960 1/16 印张 14 彩插 1 字数 251 千字
版次印次 2016 年 6 月第 1 版 2016 年 6 月第 1 次印刷
定 价 38.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

叠合盆地受多期构造叠加作用,导致煤系受热历史呈非连续的阶段性发展,引发煤中有机质二次生烃。二次生烃过程中的滞后性主要受控于“能垒”,作为煤成烃领域重点科学问题,能垒特征已被前人初步揭示。“能垒”是指有机质发生再次演化,所需温度比上次终止温度高得多,也即需要更大的活化能,才能促使有机质进一步演化。但其能垒机理尚不明确。随着大分子结构表征、分子模拟技术和量子化学计算等发展,揭示镜质组二次生烃结构演化的能垒机理成为可能,特别是大分子裂解生烃机理和反应动力学机制。

本书依托国家自然科学基金项目“煤中镜质组大分子结构演化与二次生烃动力学研究”(NO:41072117)和“镜质组大分子结构演化对甲烷吸附的分子级作用机理研究”(NO:41472135),选择合适的热模拟模型再现煤中镜质组演化、生烃与排烃作用过程,选取合适的温压条件使其更接近实际地质状况,并选择恰当的方法使之相对准确地描述和计算源岩的生烃。以现代煤地质学、有机地球化学、石油(天然气)地质学和煤化学等理论为基础,选取华北晚古生界巨型聚煤盆地中带下二叠统山西组和侏罗系延安组不同热演化程度的煤样为研究对象,通过煤岩显微组分分离,对镜质组进行系列实验,目的在于解决“镜质组大分子生烃结构演化”这一科学问题,丰富煤化作用机理,为煤层气成藏机理和煤型气生成提供理论基础,为煤层气成藏的煤级效应提供研究方法,对镜质组煤化作用中化学反应微观机理有着重要理论意义。

本专著着重反映了以下研究成果:① 确定了开放和封闭体系的生烃动力学参数,建立了镜质组二次生烃动力学数学模型。② 建立了不同煤级镜质组结构指标体系,揭示了镜质组分子结构演化进程,提出了镜质组结构演化模式。③ 构建了不同成熟度镜质组单分子结构的三维模型和生烃演化序列镜质组大分子结构模型。④ 发现了镜质组二次生烃过程中能垒的分子结构控制规律,从镜质组分子结构演化角度阐释了煤化作用机理。

全书共分五个章节,第一章介绍了相关领域研究成果及现状;第二章介绍了样品特征及研究方法,给出了研究区的地质背景;第三章着重介绍了镜质组二次生烃动力学特征及地质外推;第四章介绍了生烃过程中镜质组大分子结构演化表征结果;第五章在第三章和第四章研究成果的基础上进行深入讨论,提出二次生烃的分子结构控制机理;第六章对研究结论进行总结。

研究工作得到了澳大利亚昆士兰大学 Geoff Wang 教授、中国科学院广州地化所邹艳荣研究员、太原理工大学曾凡桂教授的指导,中国矿业大学秦勇教授、姜波教授、郭英海教授、韦重韬教授、傅雪海教授、王文峰教授、汪吉林教授、吴财芳教授、李壮福副教授、王继尧副教授、王猛副教授、陈尚斌副教授等提供了宝贵建议。孟娜博士对镜质组组分分离工作提供了帮助。王阳、付常青、宋昱、唐鑫、侯晓伟、冯光俊等对样品采集测试、图件绘制提供帮助,谨向以上给予帮助的单位和个人表示诚挚的感谢。

最后,由于著者水平所限,书中不足之处难免,敬请专家、同行和广大读者批评指正。

著 者

2016 年 1 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 镜质组大分子生烃结构演化及其研究意义	1
第二节 煤分子结构与二次生烃动力学研究现状	2
第三节 目前存在的问题及研究内容	27
第二章 样品的采集、制备及其研究方法	31
第一节 地质背景	31
第二节 样品采集	36
第三节 样品制备	40
第四节 分析测试方法	45
第五节 数据处理	55
第六节 小结	58
第三章 镜质组二次生烃动力学特征	59
第一节 封闭体系热解产物分布	59
第二节 开放体系热解生烃特征	71
第三节 二次生烃化学动力学模型	75
第四节 二次生烃动力学参数	83
第五节 热解实验地质外推	92
第六节 小结	96
第四章 镜质组大分子结构演化表征	98
第一节 热解前结构特征	98
第二节 光学性质演化	107
第三节 结构演化规律	108

第四节	大分子结构参数.....	139
第五节	含氧官能团演化特征.....	143
第六节	镜质组大分子结构建模.....	147
第七节	小结.....	161
第五章	二次生烃的分子结构控制机理.....	163
第一节	结构演化与生烃耦合机理.....	163
第二节	大分子裂解机理.....	165
第三节	反应机理理论分析.....	174
第四节	二次生烃滞后性的能垒机理.....	180
第五节	小结.....	182
参考文献		184
附图		210

第一章 绪 论

第一节 镜质组大分子生烃结构演化及其研究意义

赋存在叠合盆地中的煤系烃源岩,经多期构造叠加作用,受到了多次热力作用而经历了复杂的生烃历程。随着鄂尔多斯盆地、塔里木盆地和四川盆地煤成气田的勘探开发进程^[1],煤层气和煤型气成藏地质理论有所突显,特别是生烃微观化学反应机理。烟煤有机显微组分包含镜质组、壳质组和惰质组。镜质组作为煤中的重要显微组分,在煤生烃过程中起着主导作用,是主要生烃母质^[2-4],与煤层气/煤型气成藏有着密切关系。镜质组由高等植物的木质纤维组织经腐殖凝胶化作用,形成以腐殖酸和沥青质为主要成分的凝胶化物质,再经煤化作用形成^[5],其前身为植物体木质素,具备大分子结构特征。不同煤级的镜质组,其大分子结构也各不相同。煤化作用是泥炭转变为褐煤、烟煤、无烟煤、超无烟煤,或腐泥转化为腐泥褐煤、腐泥烟煤、腐泥无烟煤和腐泥超无烟煤的过程^[6]。煤系烃源岩在煤化作用地质过程中发生一次生烃和二次生烃(二次生烃作用是指烃源岩在地质历史过程中所受温度降低以后,导致生烃作用(一次生烃作用)停止,当所受温度再次升高,并达到合适的热动力学条件时,烃源岩再次生烃的过程)^[7]。随着煤化程度的不断深入,镜质组反射率逐渐增大,而镜质组反射率的增大是由于煤中有机分子缩合成更大的芳香结构的结果,构成镜质组的大分子不断裂解出烃类物质,而自身发生芳构化、环缩合和拼叠作用^[8-11],其大分子结构发生变化。二次生烃过程中的滞后性主要受控于能垒(“能垒”指有机质发生再次演化,需要比上次终止温度高得多,也即需要更大的活化能,才能促使有机质进一步演化),且能垒特征已被初步揭示^[12],但其能垒机理尚不明确。随着大分子结构表征、分子模拟技术和量子化学计算等发展,揭示镜质组二次生烃结构演化的能垒机理成为可能,特别是

大分子裂解生烃机理和反应动力学机制。

选择合适的热模拟模型再现煤中镜质组演化、生烃与排烃作用过程,选取合适的温压条件使其更接近实际地质状况,并选择恰当的方法使之相对准确地描述和计算源岩的生烃是十分必要的。本书依托朱炎铭教授承担的国家自然科学基金项目“煤中镜质组大分子结构演化与二次生烃动力学研究”,以现代煤地质学、有机地球化学、石油(天然气)地质学和煤化学等理论为基础,选取华北晚古生界巨型聚煤盆地中带($NE35^{\circ}30' \sim 38^{\circ}30'$ 之间)下二叠统山西组 and 侏罗系延安组不同热演化程度的煤样为研究对象,通过煤岩显微组分分离,对研究镜质组进行实验模拟(热模拟实验及热解气相色谱,结合傅立叶红外光谱和固体核磁共振实验)和数值模拟(分子模拟和量子化学计算),深入研究镜质组大分子生烃结构演化规律及裂解缩合机理,探讨镜质组生烃动力学模型和地质外推,建立大分子结构模型,分析煤化作用过程中镜质组大分子官能团和碳类型演化规律。目的在于解决“镜质组大分子生烃结构演化”这一科学问题,丰富煤化作用机理,为煤层气成藏机理和煤型气生成提供理论基础,为煤层气成藏的煤级效应提供研究方法,对研究镜质组煤化作用中化学反应微观机理有着重要理论意义。研究成果对进一步阐明煤系烃源岩生排烃机制、揭示烃源岩的生烃过程,并进一步研究油气运聚机理与成藏模式具有重要的理论价值,同时,对油气勘探实践,特别是煤型气的研究与勘探具有重要的现实意义。

第二节 煤分子结构与二次生烃动力学研究现状

煤的地质储量远远地高于石油、天然气,而且其本身又是生油、生气的重要母质。煤成烃研究无疑对于有效地开发利用煤炭资源本身以及对于扩大基础能源的勘探开发具有十分重要的意义。

煤成烃特别是煤成气已经有较长的研究历史,并且取得了不少认识。总的来看,煤成烃研究主要集中在成烃母质性质、煤成烃特征以及煤成烃机理等三个方面,其中母质性质和成烃机理与煤成烃资源的判识评价关系更为密切^[13,14]。同样,煤分子结构研究一直是煤化工的核心问题,煤的两相结构概念已得到普遍的认可^[15],即煤的有机质由分子量较小的活动相和三维交联的大分子刚性相组成。当煤在热力作用下,大分子结构单元间化学共价键或物理缔结力裂解,并发生生烃作用。

一、单显微组分分离方法

对煤岩有机显微组分的分离富集,国内外已经做了不少工作^[16-23]。前人系统总结了煤岩组分分离研究现状与存在问题,认为基于煤岩组分间的密度差异是进行组分分离的有效方法,用肉眼、双目镜下挑选主要用于分离在煤岩中所占比例较大的组分,如镜质组、惰质组或其他藻质体、木栓质体大量富集的样品。而对于所占比例较小,相对较为分散的组分^[24-28],分离与富集以浮选试验和离心分离试验为主^[17,19-21,23,29-31]。一般使用的重液分为无机溶液(如氯化锌、氯化铯溶液、无机络合物溶液(如吉林冶金所开发的SY-1型重液))和有机溶液(如苯、四氯化碳、三氯乙烯或混合液等)。煤岩组分分离与富集限于各煤岩单组分性质,尚未涉及工程应用^[32,33]。重液离心分离方法只限于实验室试验,难以大规模进行,在筛选重液,完善分离过程的同时,不断寻求诸如磁选、静电选、旋流器分选等物理方法,以有效分离和富集煤岩组分。重液离心分离法依然是目前应用最广泛的煤岩分离方法^[34,35]。

二、煤及显微单组分结构表征

本节主要介绍了分子模型建立和表征等静态研究,生烃结构演化表征和过程动态模拟,将在下一节进行综述。前人从煤岩学和物理化学两个角度对煤结构进行了定义。煤岩学中的煤结构是指煤岩组分的大小,形态及空间配置关系;物理化学意义上的煤结构又可分为物理结构和化学结构。前者是指煤大分子、小分子的空间排列;后者是指组成煤大分子或小分子的原子种类以及键合方式、空间构型等。Oberlin的“基本结构单元”曾被用以表征煤物理结构^[36]。

1. 国外煤分子结构表征和模型建立

针对煤结构方面的研究,国外起步较早,Jonathan P. Mathews (2012)对国外研究者关于煤分子结构表征进行了全面的描述。1942~2012年间,研究者提出了134种煤分子水平模型,包括的煤级范围较大,从低煤级到高煤级煤,已经从二维表征向三维计算机模型结构过渡。随着分析建模软件的改进,量子化学计算实现了煤体结构的局部表征,计算机辅助设计的引入使得模型建立更进了一步,克服了一些具有挑战性模型的建立。

本节给出了褐煤、次烟煤、烟煤和无烟煤较具代表的煤分子结构模型图(图1-1)^[41]。早期模型只限于化学性质预测,后期引进了物理参数,较好地表示了煤三维结构参数。考虑到结构异构体和统计抽样,结合物质的元素组成和核磁共振参数对物质进行了建模。结构碎片通过快速热解和化学方法得

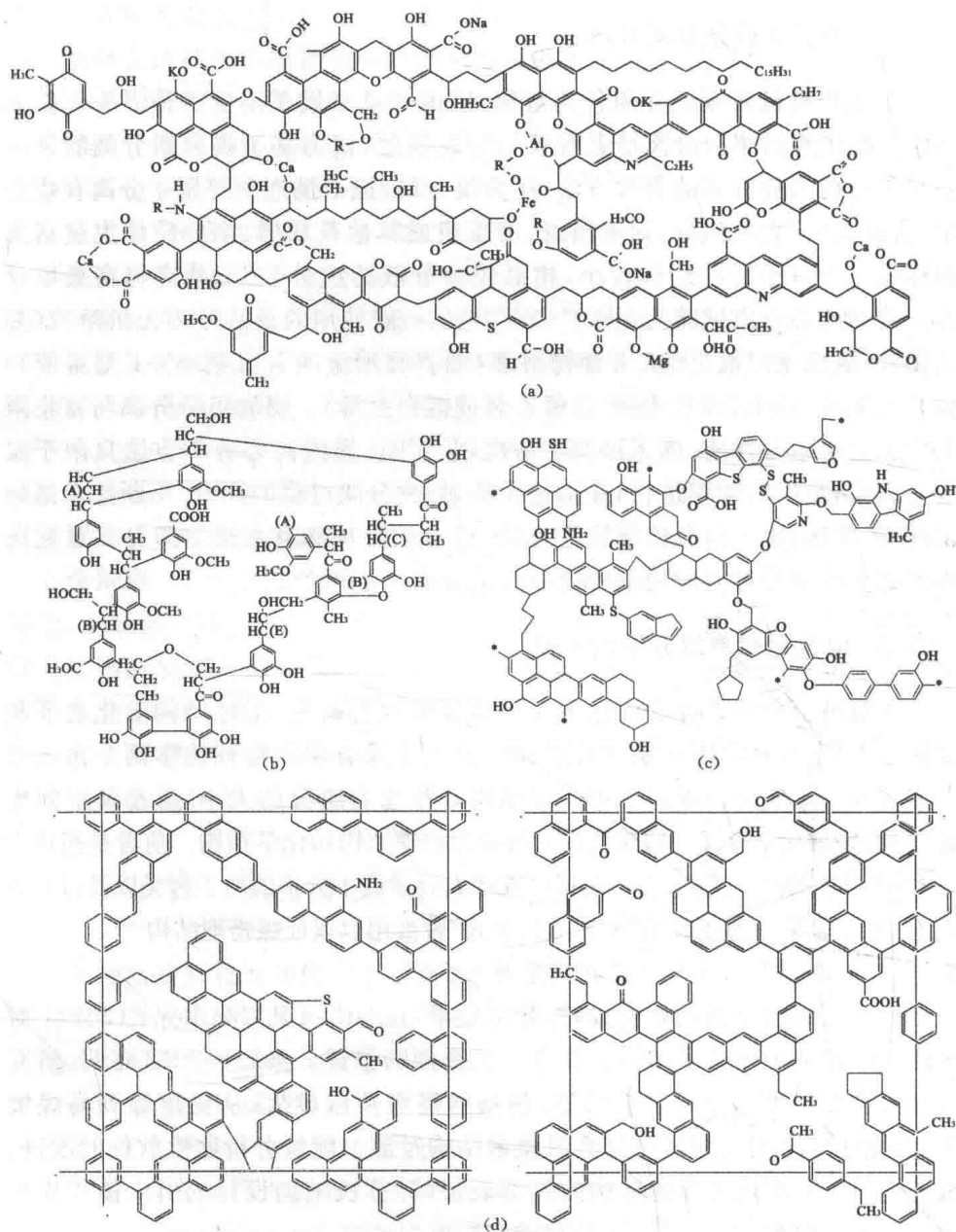


图 1-1 经典煤分子结构模型

- (a) 褐煤分子模型, Hutter and Michenfelder^[37]; (b) 亚烟煤分子模型, Hatcher^[38];
 (c) 烟煤分子模型, adapted from Wiser^[39]; (d) 无烟煤分子模型, Vishnyakov et al 无烟煤模型的不同芳碳率结构单元^[40]

到,模型结构存在多样性。

Nielerk, et al 进行了富镜质组和惰质组煤分子结构研究,得到的富镜质组煤分子模型包含 18 572 个原子和 191 个独立分子(图 1-2);富惰质组煤分子模型包含 14 242 个原子、158 个独立分子^[42]。

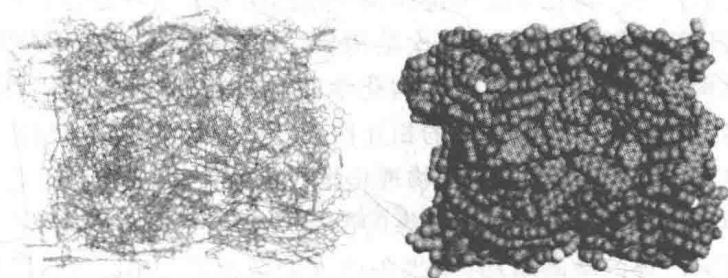


图 1-2 富镜质组 Waterberg 煤分子结构

Kidena, et al 提出一种关于煤分子两相结构模型和单相结构模型的新观点^[43],通过密度模拟来控制芳香碎片结构的理论密度与真实密度相接近(图 1-3),而后获取接近实际测试数据的分子模型。另外,其他学者也从不同角度对分子结构模型的建立过程进行了阐述和验证^[44],较为常用的建模方法有分子辅助设计^[45-50]。而固体核磁共振参数成为验证分子模型可靠性的参数之一^[51]。

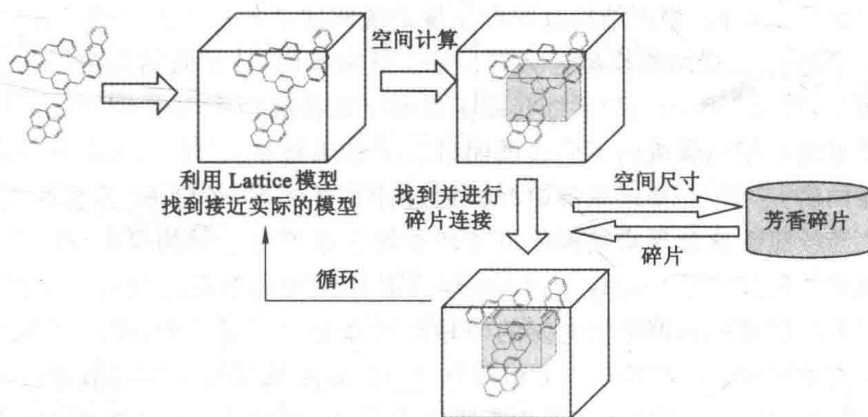


图 1-3 Lattice 煤分子结构模型建立流程

分子结构模型建立主要从结构表征方面来构建,针对干酪根分子元素分布、官能团含量、碳类型等化学性质的表征开展工作,但较少集中在镜质组大

分子结构表征。表征方法主要采用了 HRTEM^[41]、FTIR^[52-58] 和 NMR^[59-65] 等,其中 HRTEM^[41] 用来确定分子的尺寸。

2. 国内煤分子结构表征

国内近年来煤科学的进展主要集中在对煤结构化学概念、理论体系及其方法论的研究。煤结构化学的理论体系根据其研究方法可分为实验煤结构化学和计算煤结构化学;根据煤的层次结构特征,煤结构化学可分为煤分子、煤超分子和煤聚集态结构化学。煤结构化学的方法论应从煤的基本特征出发,注重煤的多组成性以及它们之间的相互作用、煤非晶态性、结构层次性以及煤演化阶段性,揭示煤结构特征与其物理化学性质的关系,其前提是建立先进的煤结构化学概念^[66],后期又提出了煤的微晶结构和煤化度概念,采用 X 射线衍射方法研究了煤的微晶结构,结果表明煤的微晶参数 d_{002} , L_c , L_a 随煤化过程呈阶段性变化,从而导致煤物理、化学性质也表现出类似关系,低阶煤微晶结构特征则与纤维素结构有关,提出了煤化度概念和计算式定量描述煤化过程中煤的微晶结构变化^[67]。

前人对煤结构有了较深入的研究并取得了不少成果,韩峰等(2014)利用 FTIR 对云南褐煤结构进行了深入分析^[68];王永刚等(2013)利用 ^{13}C 固体核磁共振和化学分析方法获取了煤中官能团含量的分布规律^[69];马伦等(2013)发现神华长焰煤大分子结构含有 C_{2-20} 烷基侧链, C_{2-22} 为连接芳环烷基桥链,有相对较多的醚键链接的芳环结构存在,芳环缩合程度相对较低^[70];华宗琪等(2011)从化学结构、物理结构及综合角度系统阐述了各种结构模型,提出了嵌布结构模型^[71]。煤结构模型包括煤大分子结构模型、分子间结构模型和复合结构模型,陈德仁等(2011)详细介绍了煤的十几种典型结构模型^[72]。采用不同测试方法对不同煤级的不同官能团进行了精细解析,主要文献集中在褐煤的官能团研究^[73-80]。秦匡宗等(1990)通过计算芳碳率、芳氢率、芳氢取代率、未取代芳核氢碳比和平均结构单位芳环数等一系列化学结构参数,提出了褐煤有机质的假想化学结构模型,1998 年又对煤结构的新概念进行了再认识,以能强力溶解煤的新型溶剂对煤的两相结构概念进行了修正,提出了包含物理缔合力的煤的复合结构^[81];王知彩等(2011)对先锋褐煤热熔残渣进行了红外光谱表征,认为先锋褐煤以化学交联的大分子结构为主,含有丰富的脂肪结构和羧酸酯,羧基和芳香结构含量较低^[79],探讨了煤结构的影响因素^[73]。构造煤作为一种特殊结构煤类,其分布控制着瓦斯赋存,对煤矿安全有着重要意义,受到研究者重视,侯泉林等(2012)对构造煤的结构与煤层气赋存研究进展进行了评述^[82],指出构造变形对煤显微结构、超显微结构乃至化学大分子结

构都有深刻影响,应力缩聚和应力降解作用是煤变形变质作用的主要方式^[83,84]。最后指出,从煤变形机制角度出发探讨变形作用对煤的结构及成分的制约机理,以及探索超量煤层气生成条件和赋存状态是构造煤研究的重要方向^[85-87]。相建华等结合元素分析、核磁共振提出了兖州和成庄煤分子结构模型,引入了分子密度动力学曲线,获取了符合实际情况的分子结构模型(图 1-4)^[88,89],张莉等在此基础上,采用 FTIR 和 XPS 剖析了含氧官能团类型和氮原子存在形式^[90]。

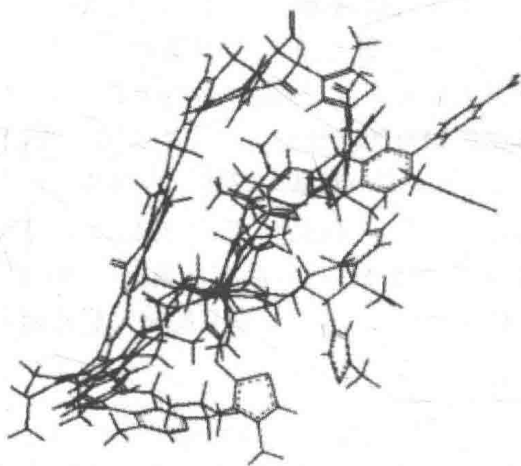


图 1-4 几何优化后最小能量下兖州煤分子结构

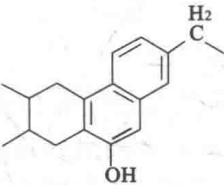
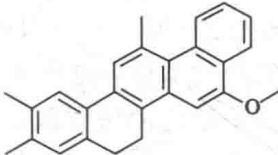
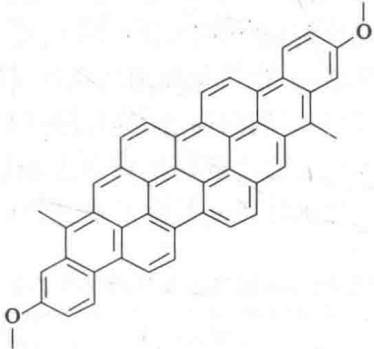
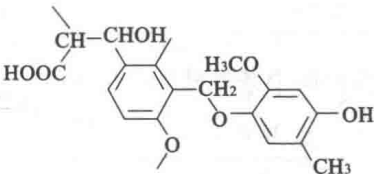
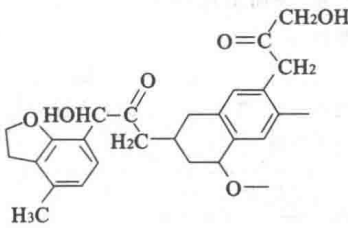
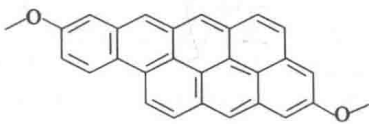
针对煤结构,早在 1992 年有学者就研究了平朔气煤的等密度梯度离心分离(DGC)显微组分富集物的结构,认为三种显微组分大分子结构是由结构相似而又不相同的结构单元所构成,镜质组和壳质组结构相似,含氧基团基本相同。镜质组和壳质组的单元核心主要为脂环、缩聚芳环,环数为 5~6 个;惰质组单元核心主要为缩聚芳环,环数为 7~8 个,环缩合程度最高,芳香层片在空间排列规则,相互定向程度大^[91]。谢克昌院士著有《煤的结构与反应性》一书,采用 NMR、HRTEM、XRD、XPS、FTIR 等多种测试技术,通过化学和物理结构分析测定建立煤在显微组分、大分子网络和小分子相三个微观层次上的结构模型,阐明了不同煤种共性的化学和物理本质^[92],奠定了煤质清洁利用的基础。煤转化国家重点实验室对煤大分子结构量子化学进行了研究,发现煤分子中的 C—C 单键, C—N 键和 C—O 键热解时容易断裂,并生成甲烷、乙烷、乙烯、苯等物质。而煤催化加氢时, C=C 双键易发生加氢反应,而苯环很稳定,证明了煤催化加氢产物大部分是芳香族和环烷族烃^[93]。

为了获取神府东胜煤镜质组和惰质组的液化差异性,李军等(2009)在建立两种煤岩显微组分平均分子模型基础上模拟了其生成气、油和焦的过程^[94],获得两种煤结构中大分子结构单元、芳香核和芳香层片大小。两种煤大分子芳香层片的尺寸为 3~3.95 nm,堆积高度为 0.8~1.2 nm,分子量分布范围在 400~1130 amu 之间,结构单元的缩合芳香环数为 3~7 个^[95]。针对典型煤种褐煤、次烟煤、高挥发分烟煤、低挥发分烟煤和无烟煤等 9 种分子结构模型(表 1-1)的稳定性、发热量和燃烧反应热力学函数等热化学性质的研究结果显示煤大分子在含碳量为 85% 附近具有较低的单位结合能、较高的发热量和反应活性^[96]。随着研究细化,煤显微组分热解过程中脂肪氢的演化特征及其动力学被作为研究对象,采用热台与 FTIR 考察了平朔煤和神东煤显微组分热解过程中脂肪氢的演化特征。结果表明,随着热解温度的升高,脂肪氢经历了快速减少、缓慢减少和基本不变三个阶段,揭示出煤大分子体系依次发生了脂肪碳氢链的裂解、环烷化反应、芳构化反应、芳香结构氢化反应以及芳香缩合反应等;动力学分析表明,脂肪氢脱除反应的活化能较低,与反应体系中存在大量自由基有关;甲基与亚甲基的相对脱除速率随温度呈现 M 型关系^[97]。

表 1-1 不同煤阶煤的分子结构模型

煤种及分子式	结构单元	元素含量	分子计量
褐煤 $C_{42}H_{44}O_{13}$ (氢饱和)		C: 66.66% H: 5.86% O: 27.48%	原子个数: 99 化学键个数: 103 相对分子质量: 756.79
次烟煤 $C_{18}H_{26}O_2$ (甲基饱和)		C: 78.79% H: 9.55% O: 11.66%	原子个数: 46 化学键个数: 45 分子量: 274.40

续表 1-1

煤种及分子式	结构单元	元素含量	分子计量
高挥发分烟煤 $C_{18}H_{22}O$ (甲基饱和)		C: 84.99% H: 8.72% O: 6.29%	原子个数: 41 化学键个数: 43 分子量: 254.37
低挥发分烟煤 $C_{26}H_{24}O$ (甲基饱和)		C: 88.60% H: 6.86% O: 4.54%	原子个数: 51 化学键个数: 53 分子量: 352.47
无烟煤 $C_{42}H_{20}O_2$ (氢饱和)		C: 90.63% H: 3.62% O: 5.75%	原子个数: 64 化学键个数: 75 分子量: 556.61
褐煤 L $C_{18}H_{20}O_7$ (氢饱和)		C: 62.06% H: 5.79% O: 32.15%	原子个数: 45 化学键个数: 46 分子量: 348.35
褐煤 R $C_{25}H_{28}O_6$ (氢饱和)		C: 70.74% H: 6.65% O: 22.61%	原子个数: 59 化学键个数: 61 分子量: 424.49
无烟煤 S $C_{24}H_{14}O_2$ (氢饱和)		C: 87.13% H: 3.94% O: 8.93%	原子个数: 42 化学键个数: 47 分子量: 358.39

段春雷(2007)通过 TG-MS 分析了煤热解过程中甲烷、氢气的生成特征及生成动力学^[98]。马延平(2012)构建柳林 3[#] 煤的超分子,重点研究了非共价键在煤分子结构中的作用^[99]。

3. 单显微组分分子结构及表征方法

煤由多种有机显微组分组成,研究中受组分含量差别影响很大,为了更好地表征煤的结构,越来越多的学者从单显微组分角度去研究有机大分子结构的表征及演化。现代科学技术(见表 1-2)的发展为揭示镜质组大分子结构提供可能,特别是(显微)傅立叶红外光谱((Micro-)FTIR)、X 射线衍射(XRD)、核磁共振(NMR)、分子模拟与计算机辅助分子设计(CAMD)和量子化学计算等技术与方法的发展,使得煤大分子结构的研究取得了不少成果^[100-111]。先进的原子力显微镜被用于观察树皮煤中两种主要显微组分树皮体和镜质体表面纳米结构特征^[112],揭示了镜质组镜质体大分子团具有网状结构的特征,而类脂组树皮体大分子团具有纤维状、颗粒状和网络状排列结构,随煤化程度的增高,镜质体则由结构松散的网状结构向高度定向排列的规则网状结构演化。利用 AFM 的横切面分析工具可定量分析显微组分表面的大分子结构排列,为显微组分分子结构演化和成烃机理研究提供了重要的科学依据^[113]。

表 1-2 煤及显微组分结构的研究方法及其所提供的信息

方 法	可提供的信息	研究类型	本次研究
元素分析、工业分析	元素组成	化学结构	★
密度测定 比表面积测定 计算机断层扫描(CT)	孔结构、气体吸附与扩散、反应特性	物理结构	★
电子透射/扫描显微镜(TEM/SEM) 扫描隧道显微镜(STM) 原子力显微镜(AFM)	形貌、表面结构、孔结构、微晶石墨结构	物理结构	
X 射线衍射(XRD) 小角 X 射线衍射(SAXS)	纳米结构、微晶结构、芳香结构的大小与排列、键长、原子分布	物理结构	★
紫外-可见光谱(UV-vis)	芳香结构大小	化学结构	
红外光谱(IR)-Ran 光谱	官能团、脂肪和芳香结构、芳香度	化学结构	★
核磁共振谱(NMR)	碳、氢原子分布、芳香度、缩合芳香结构	化学结构	★