

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скочинский А.А., Ходот В.В. и др. Метан в угольных пластах. М.: Углетехиздат, 1958. – 256 с.
2. Малышев Ю.Н., Трубецкой К.Н., Айруни А.Т. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. М.: Изд-во АГН, 2000.
3. John Squarek and Mike Dawson, Coalbed methane expands in Canada, Oil & Gas Journal, 24 July 2006. – P. 37 – 40.
4. Ayers Walter B. (Jr). Coalbed gas systems, resources, and production and a review of contrasting cases from the San Juan and Powder River basins //AAPG Bull. 2002, 86. – № 11. – P. 1853 – 1890.
5. Забурдяев В.С. Обоснование способов и параметров извлечения метана при высокоинтенсивной обработке газоносных угольных пластов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва. – 2007.
6. Физический энциклопедический словарь. Под редакцией Прохорова А.М. – М.: Советская Энциклопедия, 1983.
7. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность // Соросовский образовательный журнал, 1998. – № 2.

УДК 539.143.43:552.574

Чл.- корр. НАНУ А.Д. Алексеев,
канд. физ.-мат. наук Е.В. Ульянова (ИФГП НАН Украины),
канд. хим. наук В.В. Трачевский (ИМФ НАН Украины),
инж. С.В. Зимина (Технический центр НАН Украины)

ИЗУЧЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП В УГЛЯХ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА МЕТОДОМ ^{13}C ЯМР

Розроблено методологію проведення якісної та кількісної оцінки характеру розподілу атомів вуглецю між фрагментами різної функціональної належності у вугільних композиціях, що відрізняються ступенем метаморфізму, методом ЯМР/MAS та ЯМР/CPMAS ^{13}C .

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FRACTIONS DISTRIBUTION IN COALS AT VARIOUS STAGES OF METAMORPHISM USING ^{13}C NMR TECHNIQUE

The procedure was developed allowing both qualitative and quantitative estimation of carbons distribution between fractions with various functional relations in coal compositions differing in metamorphism level based on NMR/MAS and NMR/CPMAS ^{13}C techniques.

Уголь является сложным многокомпонентным с широким спектром химического состава и физических свойств. Модели структуры углей, которые существуют на данный момент, не объясняют всех различий в свойствах углей, наблюдаемых при переходе от одной марки к другой, а так же в углях одной марки, взятых из разных шахтопластов. В связи с этим все большее внимание уделяется данным о распределении углерода, водорода, кислорода между структурными и функциональными группами, расположении структурных единиц и связях между ними [1]. Органическая составляющая углей представляет собой композицию, составленную молекулами с различными химическими функциями, объединенных множественными связями, основными среди которых являются электронно-донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия.

Эти взаимодействия определяются неравномерностью распределения электронной плотности в цепях макромолекул, обусловленной наличием в углях разнообразных функциональных групп с участием гетероатомов (O, N, S) и атомов углерода с различной гибридизацией валентных электронов. Отдельные структурные единицы обладают различным набором участков, отличающихся проявлением электронно-донорных и электронно-акцепторных свойств. Морфология этих участков определяется строением групп, их окружения, степенью ароматичности макромолекул и конденсированности ароматических структур. Одни и те же функциональные группы могут быть как донорами, так и акцепторами электронов. Это обуславливает многообразие ЭДА связей в угле.

С конца 70-х [2-7] для изучения углей используется спектроскопия ^{13}C ЯМР высокого разрешения. Это информативный метод неразрушающего контроля, позволяющий определять структуру и функциональную принадлежность органических веществ. С помощью исследований, проведенных этим методом на изотопе углерода ^{13}C можно различать близкие по химическому составу угли, так как даже при одинаковом петрографическом и элементном составе угли могут различаться по содержанию функциональных групп. Первые спектры ^{13}C ЯМР с применением техник вращения под магическим углом и с подавлением сверхтонкого взаимодействия с протонами (ЯМР/MAS), были получены на спектрометрах с напряженностью магнитных полей 1,4-2,3 Тл. Они представляли суперпозицию двух широких, в различной степени перекрывающихся сигналов, и это позволяло лишь приблизительно оценивать распределение углерода между алифатическими и ароматическими фрагментами.

Появление многоимпульсных спектрометров ЯМР с фурье-преобразованием способствовало реализации более корректной качественной и количественной оценки содержания ароматических и алифатических атомов углерода по спектрам ^{13}C ЯМР [5-8]. Практически все последующие работы в области ЯМР/MAS углей посвящены определению двух характеристик – ароматичности (f) и алифатичности (f_{al}) [9-12].

Совершенствование техники ЯМР спектроскопии в твердых телах улучшило качество спектров: высокое соотношение сигнал/шум и разрешение даже близких сигналов. Однако при использовании криомагнитов и методик вращения образцов под магическим углом выявился усложняющий эффект: наложение на реальные сигналы спутников вращения [6-14]. Такое явление затруднило получение однозначной информации для интерпретации спектров.

С использованием специально разработанных приемов в работах [13, 14] оценено относительное содержание ароматических, алифатических [13], а также фенольных, карбоксильных и спиртовых групп при исследовании ряда новозеландских углей (от торфа до полуантрацита) [14]. Соответствующие параметры f_a , S_{ox} , f_{CO_2H} , и f_{COH} несут информацию о состоянии атомов углерода в углях разных марок. Использованный авторами режим съёмки (скорость вращения ротора ≤ 12 кГц) обусловил получение спектров, выделение информации из которых все же затруднено суперпозицией полезных сигналов и спутников (рис. 1).

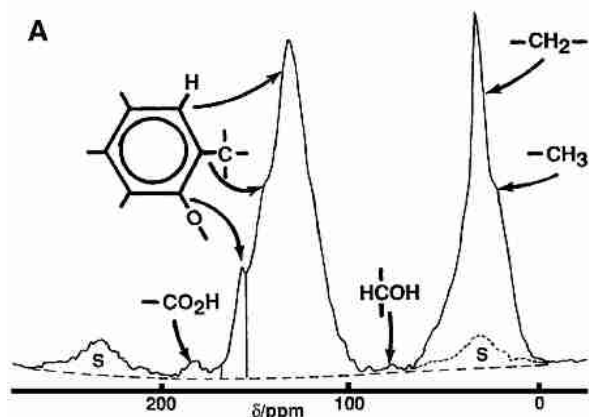


Рис. 1 – ^{13}C ЯМР спектр новозеландского угля, скорость вращения ротора 12 кГц, полоса S – спутник [14]

В представляемой работе проведены методические исследования с целью усовершенствования методик получения спектров ^{13}C ЯМР углей разных марок (от длиннопламенных до антрацитов), имея ввиду, что отработка методики получения первичного спектра, неискаженного в процессе Фурье-преобразования временного спектра (спада свободной индукции, FID), по-прежнему, является актуальной задачей.

В экспериментах использован многоцелевой спектрометр AVANCE-400 (Bruker, Германия). В ходе работы спектры ЯМР/MAS ^{13}C снимались с применением двух методик: 1) с целью сужения сигнала применена методика получения ЯМР спектров со спиновой развязкой от протонов; 2) с применением кросс-поляризации (техника переноса поляризации с протонов).

Образцы углей помещались в ZrO_2 – ротор диаметром 4 мм. Резонансная частота ядер ^{13}C составила 100,613 МГц. Основные приборные параметры эксперимента имели следующие значения: для методики MAS – длительность аналитического импульса составляла 4 μs , задержка между импульсами выбиралась равной 40, 60, 300 с, ширина спектрального окна (SW) – 50000 Hz, количество точек в спектре – 16К, уширение спектральной линии (LB) – 50 Hz, количество сканов (накоплений) – от 1024 до 3072. В методике CP/MAS контактное время кросс-поляризации составляло 1-4 ms, длительность задержки между импульсами – 4 с, остальные параметры не изменялись. Химические сдвиги (мД, ppm) определены относительно сигнала тетраметилсилана.

Опытным путём установлено, что изменение скорости вращения ротора определяет положение спутников и оптимальной является скорость 14 кГц. При такой скорости вращения ротора спутники в спектре выходят за пределы области полезных сигналов. При вращении ротора со скоростями меньшими, чем 14 кГц наблюдалась суперпозиция информативных сигналов и спутников. Согласно полученным таким образом спектроскопическим данным, и используя известные по литературным данным корреляции, можно идентифицировать атомы углерода различной функциональной принадлежности.

Для предметного рассмотрения структурных аспектов, адекватного моделирования молекулярного состава углей и определения механизма формирования

углеводородных композиций рассмотрим спектр ^{13}C ЯМР (CP/MAS) полимера полиизопрена (рис. 2) [15]. Спектр демонстрирует влияние на величину химического сдвига углерода функциональных групп окружения.

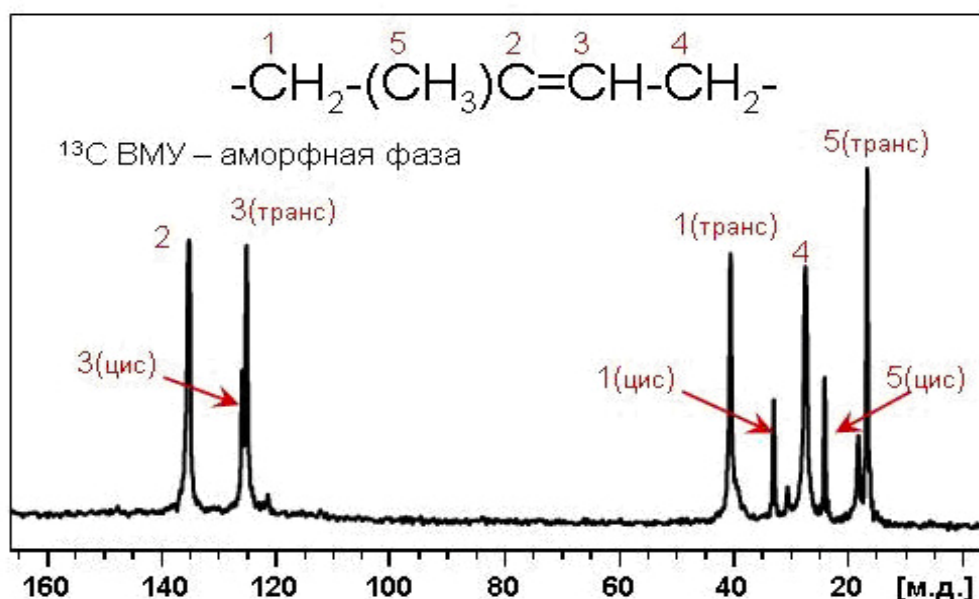
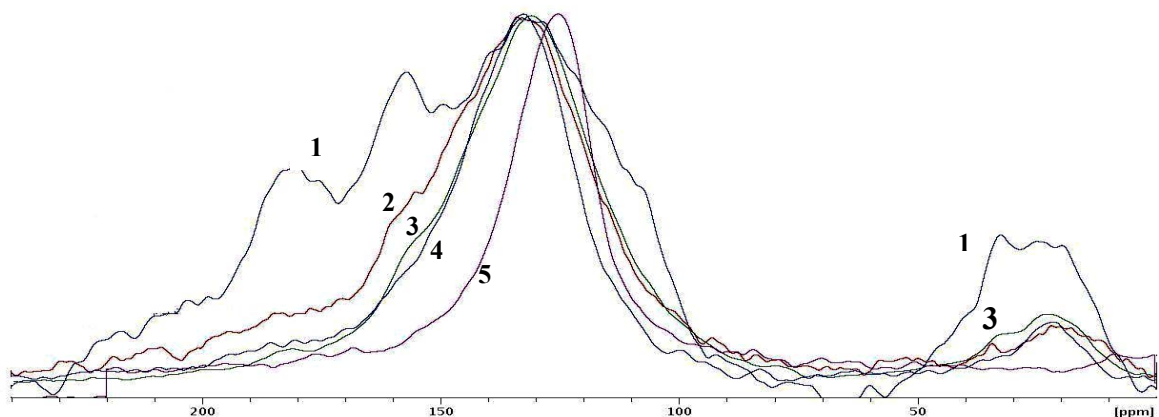


Рис. 2 – Спектр ^{13}C ЯМР/MAS полиизопрена

Результаты исследований, проведенные на пяти марках углей, представлены на рис. 3. Время накопления спектров с одинаковым соотношением сигнал/шум пропорционально содержанию атомов углерода в составе образцов генетического ряда (от бурого угля и до антрацита). Оно дополнительно увеличивалось при распределении атомов углерода между разными формами его состояния (по функциональному признаку и соответственно разным параметрам ЯМР).

Проведенные исследования показали, что спектры ЯМР ^{13}C образцов всех марок угля (кроме бурого) содержат линии с δ 150, 135, 120 и 21 мД. Интегральная интенсивность сигнала атомов алифатического углерода (δ 50 – 0 мД) уменьшается с ростом степени метаморфизма. Для антрацита сигнал в этой области практически не наблюдается, так же как и сигналы атомов углерода карбонильных ($=\text{C}=\text{O}$), карбоксильных ($-\text{COO}-$) δ и фенольных групп ($\equiv\text{C}-\text{OH}$). Интенсивность сигнала атомов ароматического и других атомов углерода с sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей (область δ 100-140 мД) возрастает.

Соотношения интегральных интенсивностей отдельных компонент спектров с достаточно высокой степенью достоверности могут использоваться для количественной оценки содержания фрагментов $\equiv\text{C}-\text{H}$ различной природы. В отличие от интуитивного прочерчивания на бумаге соответствующих компонент спектров, их последующего вырезания и взвешивания [9-13] нами применена методика интегрирования по точкам перегиба в области перекрывания функционально различных составляющих. Эта методика с удовлетворительной точностью передает реальное распределение атомов углерода в составе угольных матриц между различными формами. При обобщении и систематизации полученных результатов, нами определено распределение атомов (% атомн.) углерода между разными функциональными группами (таблица 1).



1 – бурый уголь; 2 – марка Д (шахта Трудовская); 3 – марка Г (шахта Абакумова); 4 – марка Ж (шахта им. А.Ф. Засядько); 5 – марка А (шахта «2, 2-бис»)

Рис. 3 – Спектры ^{13}C ЯМР/MAS углей разной степени метаморфизма

Сравнивая образцы угля, характеризующиеся разной степенью метаморфизма, можно наблюдать уменьшение доли как атомов углерода, связанных с атомами кислорода в группах $\text{C}=\text{O}$, COO^- , $\text{C}-\text{O}$ (ароматических и алифатических), так и атомов углерода в составе разного типа алкильных групп.

Обеспечение рациональной продолжительности эксперимента оказалось возможным при предпочтительном использовании методики кросс-поляризации (CP/MAS). Тем более, что метод ЯМР ^{13}C CP/MAS является источником получения дополнительной информации (рис. 4, 5).

Таблица 1 – Относительное содержание атомов углерода по функциональной принадлежности

δ , ppm	Марка Б $V^{\text{daf}}=58,7\%$	Марка Д $V^{\text{daf}}=42,9\%$	Марка Г $V^{\text{daf}}=37,6\%$	Марка Ж $V^{\text{daf}}=31,0\%$	Марка А $V^{\text{daf}}=7,0\%$
200	8,58	2,08	---	---	---
180	10,38	7,00	3,30	---	1,8
157	15,11	17,90	9,30	19,5	2,5
144	1,00	10,80	---	3,6	4,6
135	8,03	15,90	16,30	22,5	4,0
130	12,65	5,08	39,87	22,9	37,0
120	3,40	18,80	16,60	18,3	50,2
110	12,78	11,74	3,93	---	---
100	2,80	3,20	---	4,4	---
92	1,40	---	1,00	0,7	---
79	---	---	1,00	0,7	---
49	2,57	0,70	---	---	---
39	7,04	0,20	---	0,6	---
32	6,86	4,00	3,30	4,7	---
22	5,40	2,60	3,40	2,1	---
17	3,40	---	2,00	---	---

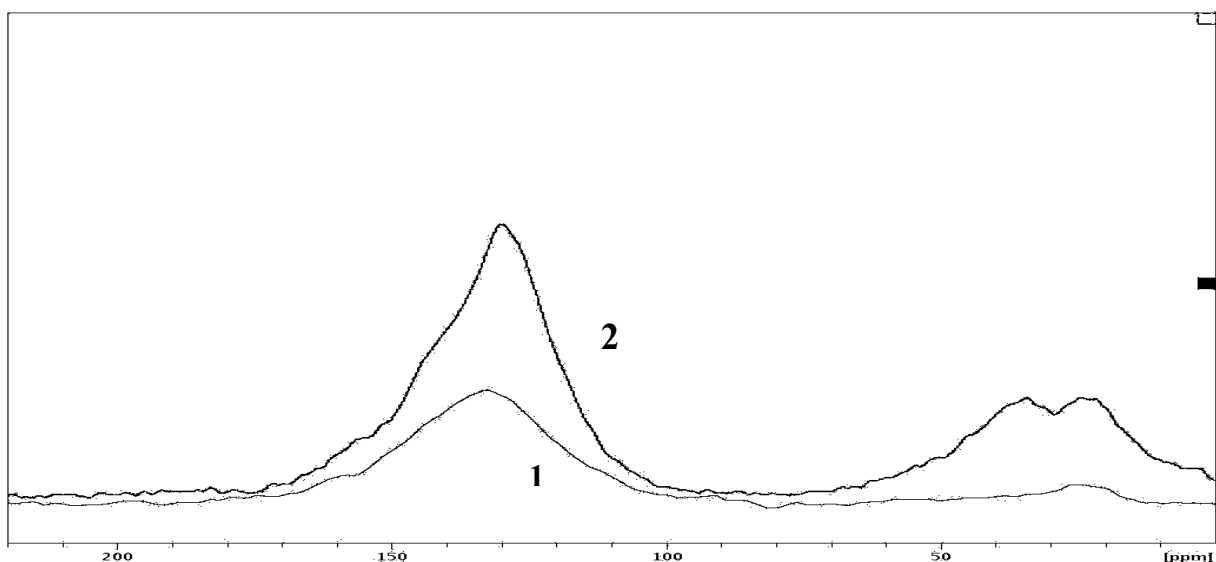


Рис. 4 – Спектры ЯМР ^{13}C MAS (1) и CP/MAS (2) угля марки К (шх. А.А. Скочинского)

Как видно из рис. 4, 5, при использовании этой методики значительно возрастает (в 2 и 10 раз соответственно) интегральная интенсивность сигналов в области спектров ЯМР ^{13}C для линий как атомов углерода с sp^2 -гибридизацией (ароматические и сопряженноцепные фрагменты – 120, 125, 135, 150 Д), так и с sp^3 -гибридизацией (алифатические фрагменты – 21, 32, 37 мД). Причем с ростом степени метаморфизма интегральная интенсивность сигналов в алифатической области уменьшается.

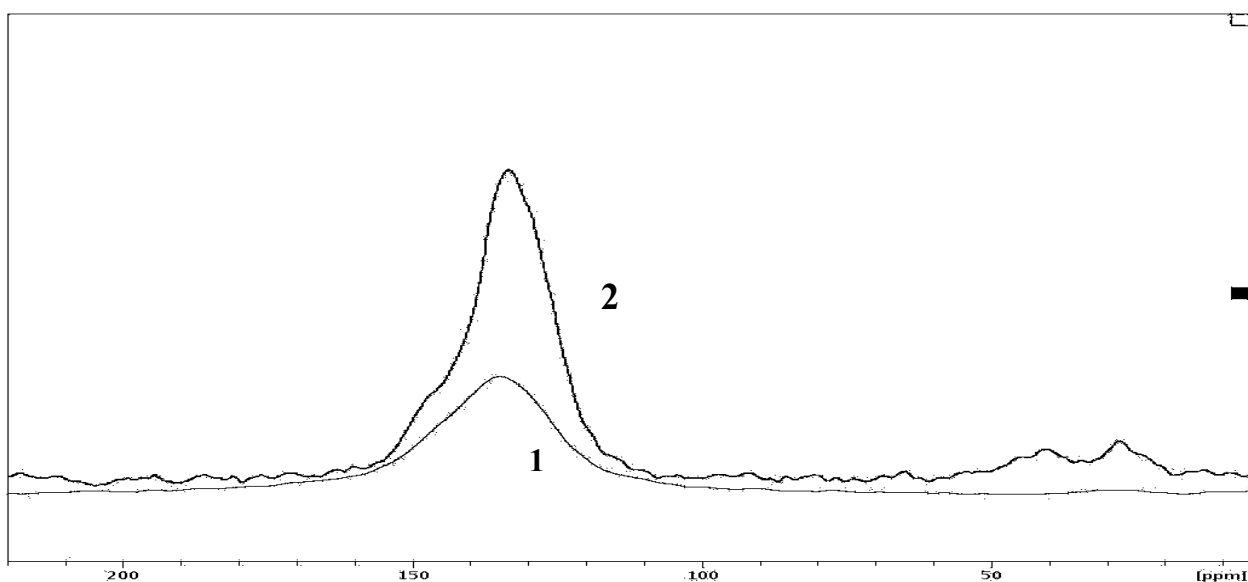


Рис. 5 – Спектры ЯМР ^{13}C MAS (1) и CP/MAS (2) угля марки Т (шх. Кирова)

Выводы. Очевидно, что это явление обусловлено наличием в вещественной композиции угля связей С-Н, отличающихся при дефиците водорода (соотношение С/Н=0,7-0,8) высокой лабильностью. Возникают структурные ситуации с

одновременной принадлежностью атомов водорода как минимум двум полисопряженным цепям. Такая структурная делокализация протонов объясняет отсутствие соответствующих линий в спектрах ЯМР/MAS и появление поглощения в случае переноса поляризации протонов на атомы углерода, попадающие в зону их влияния.

Таким образом, для корректной интерпретации данных ЯМР спектроскопии и установления реальной природы углей необходимо обобщение информации, выделенной с применением различных экспериментальных методик.

Работа выполнена в рамках проекта УТНЦ, № 4202.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русьянова Н.Д. Углехимия. – М.: Наука, 2003. – 317 с.
2. Vander Hart D.L., Retcofsky H.L. Estimation of coal aromatic ties by proton-decoupled carbon-13 magnetic resonance spectra of whole coals // *Fuel*. – 1976. – Vol. 55 (3). – P. 202 – 204.
3. Maciel, G.E., Bartuska, V.J., Miknis, F.P. Characterization of organic matter in coal by proton-decoupled ^{13}C nuclear magnetic resonance with magic angle spinning // *Fuel*. – 1979. – Vol. 58. – P. 391 – 394.
4. Miknis, F.P., Sullivan, M., Bartuska, V.J., Maciel, G.E. Cross-polarization magic-angle spinning ^{13}C NMR spectra of coals of varying rank // *Org. Geochem.* – 1981. – №3. – P. 19 – 28.
5. Miknis, F.P. NMR studies of fossil solid fuels // *Magn. Reson. Rev.* – 1982. – № 7. – P. 87 – 121.
6. Nowman R.H., Sim M.N., Johnston J.H., Collen J.D. Comparison of aromaticity and phenolic content as parameters for characterization of coal by ^{13}C n.m.r. spectroscopy // *Fuel*. – 1982. – Vol. 67. – P. 420 – 425.
7. Deno N.C., Curry K.W., Greigier B. A., Jones A.D., Keegan K.R., Rakitsky W. G., Richter C.A., Minard R.D. Linear alkane chains in coals // *Fuel*. – 1981. – Vol. 60. (3). – P. 210 – 212.
8. Ohtsuka Y., Nozawa T., Tomita Y., Hatano M. Application of high-field, high-resolution ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy to the structural analysis of Yallourn coal // *Fuel*. – 1984. – Vol. 83. – P. 1363 – 1366.
9. Алексеев А. Д., Сереброва Н. Н., Ульянова Е. В., Прошко В. Я. Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения ископаемых углей//*ДАН УССР*. – 1987. – № 3. – С. 3 – 6.
10. Newman, R.H., Sim, M.N., Johnston, J.H., Collen, J.D. Comparison of aromaticity and phenolic content as parameters for characterization of coal by ^{13}C n.m.r. spectroscopy // *Fuel*. – 1988. – Vol. 67. – P. 420 – 425.
11. Pa'nek, P., Scheler, G., Neiser, J. Characterization of Czechoslovak coals from Ostrava-Karvina' basin by means of solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy// *Fuel*. – 1990. – Vol. 69. – P. 813 – 817.
12. Newman, J., Price, L.C., Johnston, J.H., 1994. Variations in source potential and maturation of New Zealand coals, based on relationships between conventional coal chemistry// *Rock-Eval pyrolysis and GCMS biomarkers. Proc. 1994 New Zealand Oil Explor. Conf.* – 1994. – P. 370 – 384.
13. Straka P., Brus J., Endrysova J. Solid-State NMR Spectroscopy of Ostrava-Karvina Coals// *Chem Pap* – 2002. – Vol. 56 (3). – P. 182 – 187.
14. Suggate R.P., Dickinson W.W. Carbon NMR of coal: the effects of coal type and rank//*Coal Geology*. – 2004. – Vol. 57. – P. 1 – 22.
15. Fessenden R.J., Fessenden J.S. *Organic Chemistry*. – 2Ed Willard Grant Press. – Boston, Mass 1982.