

高磁场固态碳¹³核磁共振法 研究干酪根的热降解成烃机理^①

秦匡宗

(华东石油学院北京研究生部)

吴肖令

(华东师范大学物理系)

提要 用高磁场 (75.46MHz) 固态碳¹³核磁共振 (NMR) 波谱仪研究了抚顺油页岩在热降解模拟试验中干酪根的化学结构变化。为了消除旋转边带的干扰, 在应用交叉极化与魔角自旋 (CP/MAS) 技术的同时, 采用了 Dixon TOSS 技术, 从而得到高分辨的波谱图。据此测定了热降解过程中干酪根各种碳结构组成的变化, 计算了芳碳率、亚甲基基团平均碳原子数、环缩合指数等一系列干酪根的结构参数, 并与干酪根的相对产油潜力相关联。发现干酪根的产油潜力直接与亚甲基基团的含量有关, 而芳碳以及与芳碳相连的甲基碳则贡献甚微。文中还对干酪根的热降解成烃机理作了探讨。

主题词 干酪根 核磁共振 产油潜力

第一作者简介 秦匡宗 男 59 岁 教授 燃料化学

一、前 言

固态碳¹³核磁共振洪谱分析是研究煤和干酪根等难溶或不溶性复杂有机物化学结构的一种重要新方法。自从 Bartsuka 等 (1977) 应用交叉极化 (Cross polarization) 与魔角自旋 (Magic Angle Spinning) 技术 (简称 CP/MAS), 测定煤的芳碳率以来, 近 10 年中已在煤与干酪根的化学结构研究方面得到广泛应用与新的进展 (Wilson *et al.*, 1985; Trehwella *et al.*, 1986)。新一代的核磁共振波谱仪已采用超导高磁场, 将碳¹³的工作频率提高到 75MHz 甚至更高, 从而大大提高了谱图的分辨率。例如 Ohtsuka (1984) 等曾用 75MHz 的高磁场核磁仪研究了一种褐煤的化学结构, 取得了有关褐煤化学结构的新的信息。

随着核磁共振仪所用静磁场的提高, 但样品管的旋转速度, 由于受材料与加工技术的限制, 目前还只能达到 4—5KHz, 固而造成芳碳原子产生的旋转边带, 出现在脂碳原子的讯号区内, 导致对被测样品结构解析的困难。为此, 需要采用相应的抑制旋转边带的措施, 例如 Dixon (1981) 提出的 TOSS (Total Suppression of Spinnig Sidebands), 它采用了四个宽度为 180° 的一组脉冲, 使磁化矢量经历一系列的特定运动, 能够给出基本上消除了旋转边带的核磁共振波谱图。

本工作应用了高磁场下 (75.46MHz) 碳¹³的 NMR (CP/MAS+TOSS) 技术, 研究了抚顺油页岩干酪根在人工模拟热降解过程中化学结构的变化, 进而探讨了生烃母质的结构与成烃化学机理的关系。

①国家自然科学基金委员会研究项目

二、实验方法

1. 试样

抚顺油页岩采自抚顺西露天矿上层富矿, 属新生代第三纪淡水湖泊沉积。样品含有机碳 15.5%, 干酪根的 H/C 原子比为 1.47, O/C 原子比为 0.066, R_o% 为 0.33。详细的分析数据, 可参见已发表的文献 (秦匡宗等, 1985)。

油页岩或热降解试验后的固体残留物, 先用氧仿抽出可溶部分, 抽余物经真空干燥后, 用 HCl 与 HF 除去矿物质。由于抚顺油页岩中 FeS₂ 的含量甚微, 约占矿物质总量的 1—2% (秦匡宗等, 1987), 在干酪根制备中略去了脱 FeS₂ 的操作; 同时由于 FeS₂ 在干酪根中分布较为均匀, 实验证明它并不影响核磁共振波谱的定量解析。

2. 人工模拟热降解试验

热降解试验是在试样用量为 20g 的铝制费雪氏装置中进行的。升温速度为 5℃/min, 热降解终温分别取 400、430、450、480 与 510℃, 到达终温后, 恒温 10 分钟。在升温过程中, 分解的气液产品不断从上部的导管中排出并冷凝回收, 每次实验可以取得油水, 固体残留物与气体的产率与试样。两次平行的油产率误差小于 0.2%。这种仪器的油气产率与岩石评价仪试验结果的 (S₁+S₂) 有很好的线性对应关系 (Tissot *et al.*, 1983)。

3. 碳 13 核磁共振波谱分析

固体样品的碳 13 核磁共振分析是用 Bruker MSL300 核磁共振仪进行的。碳 13 的工作频率为 75.46MHz (6.9T)。取氨基乙酸 (NH₂CH₂COOH) 的羧基碳 (174.04ppm) 为化学位移的外标, 使与 Hartman Hahn 条件相匹配。被测样品用量约 200mg, 置于 Al₂O₃ 制的样品管内, 工作转速为 4KHz。旋转轴与静磁场之间的魔角大小以及磁场的均匀度, 是使标样氨基乙酸中羧基的碳 13 信号峰宽达到最小 (<30Hz) 来进行调整的。数据采集 1K 点, 补零至 8K。接触时间选用 1.5ms, 重复时间为 2 秒, 累加次数为 1000—6000 次不等。所有谱图便于比较, 统一为同一碳 13 的总结分值。旋转边带全抑制 (TOSS) 的工作条件, 取碳 13 的 180° 脉冲宽度为 9.0μs。

三、结果与讨论

1. 高磁场下旋转边带的抑制

旋转边带出现的位置与强弱, 与静磁场的强度以及转子的转速有关。例如当磁场强度约为 1.4T 时, 碳 13 工作频率为 15MHz, 此时如转子转速达到 2.5KHz, 即足以使芳碳原子的旋转边带出现在主谱带之外; 当碳 13 工作频率增至 25MHz 时, 相应的转子转速需达到 4KHz; 如碳 13 工作频率为 75MHz, 转子转速仍为 4KHz, 则芳碳的第一旋转边带, 高场区将出现在 70ppm 附近, 低场区将出现在 180ppm 附近, 它们分别与脂碳及羧基碳的频带重叠, 从而干扰谱图的分辨。

图 1 即为抚顺油页岩及经过不同终温热降解处理后的干酪根的 ¹³C NMR (CP/MAS) 波谱图。其工作频率为 75.46MHz, 转子转速为 4KHz。图中有 * 号的频带为芳碳原子的第一旋转边带, 分布在 70ppm 与 180ppm 附近。当样品的芳碳率较低时, 影响

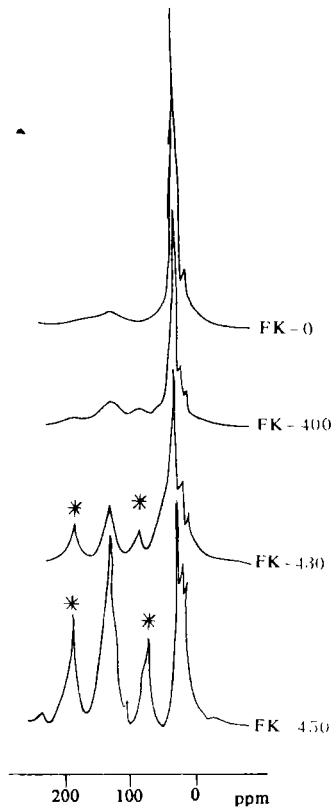


图1 抚顺油页岩及热降解后干酪根的
C-13 n.m.r. (CP/MAS) 波谱图
* 芳碳旋转边带

Fig.1 C-13 n.m.r. spectra of Fuchmn
oil shale original and pyrolysed
kerogens.

* spinning sidebands of aromatic
carbons.

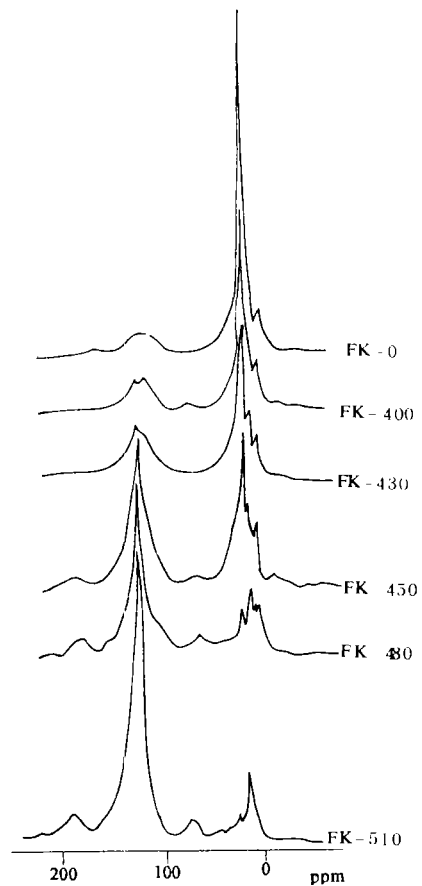


图2 抚顺油页岩及热降解后干酪根的
C-13 n.m.r. (CP/MAS+TOSS) 波谱图

Fig.2 C-13 n.m.r. (CP/MAS+TOSS)
spectra of Fushun oil shale original
and pyrolysed kerogens.

尚不明显 (例如 FK-0), 而随着芳碳率的增高, 影响就愈趋严重。

图 2 为采用 TOSS 技术后对与图 1 相同系列的抚顺油页岩干酪根及其热降解产物的 NMR 谱图, 其他工作条件与图 1 相同。将两图进行比较, 可以看出, 芳碳原子的旋转边带在图 2 中已得到相当完全的抑制。

采用 TOSS 技术后, 会使谱图的信噪比有所降低, 也可能使谱图中某些共振峰的强度发生畸变, 影响定量分析的精度。据文献资料报道 (Axelson, 1986), 当用 TOSS 技术测定煤的芳碳率时, 转子转速的影响很大。如转子转速从 1.5KHz 提高到 3KHz 时, 芳碳率的误差可从 27% 降到 4%。Axelson (1987) 研究的结果认为: 当转子转速达到 3—4KHz 时, 采用 TOSS 技术后测定的芳碳率, 已与常规 NMR (CP/MAS) 得到的结果基本一致, 有时会稍偏低。偏低的原因, 可能是由于芳碳原子自旋-自旋弛豫时间较脂碳原子为

表1 C-13NMR (CP/MAS) 采用 TOSS 技术前后油页岩干酪根“表现芳碳率”的比较

Table 1 Apparent carbon aromaticity of oil shale kerogen determined C-13 NMR (CP/MAS) with or without TOSS Technique

样品	表观芳碳率	
	NMR (CP/MAS)	NMR (CP/MAS+TOSS)
FK-0	0.25	0.24
FK-400	0.30	0.28
FK-430	0.48	0.47
FK-450	0.69	0.66

短。在笔者的实验中，转子转速均保持为 4KHz。

所谓“表现芳碳率” f_{ar} ，其定义为 SP^2 杂化碳原子对总碳原子之比。在 NMR 波谱图中，取 65ppm 至 80ppm 处的低谷为界，其低场部分积分面积与总面积之比，即可得到 f_{ar} 值。根据图 1 与图 2 中相应样品的测定结果，计算它们的 f_{ar} 值，列如表 1。由表 1 可见，使用 TOSS 技术后的 f_{ar} 值虽略有降低，但实际上已在 NMR 测定表现芳碳率时的误差范围 (0.05) 之内。而由于采用了高磁场的结果，使谱图的分辨率得以显著提高。特别是在高场的脂碳区，可以清晰分辨脂甲基碳、芳环相连的甲基碳、亚甲基碳以及 α 位碳、次甲基碳与季碳之和。而在使用低磁场 NMR 仪 (<25MHz) 时，通常只能得到一个总的脂碳峰。

2. 干酪根 ^{13}C NMR (CP/MAS+TOSS) 谱带的归属与热降解时不同结构碳的变化

根据文献中有关煤与干酪根碳 13 核磁共振研究的有关资料 (Trewbella *et al.*, 1986; Ohtsuka *et al.*, 1984; Wilson *et al.*, 1985) 以及对抚顺油页岩化学结构的研究 (秦匡宗, 1986)，可将干酪根的碳 13NMR (CP/MAS+TOSS) 波谱中的谱带归属汇总如表 2。

由图 2 及表 2 可以得到干酪根的不同结构碳的归属与分布。在高场部分的脂碳区，14--16ppm 处可能找到应归属于与亚甲基相连的脂甲基共振峰。当热降解温度不断增高时，该

表 2 油页岩干酪根 C-13NMR (CP/MAS+TOSS) 波谱图中各种碳官能团谱带的归属

Table 2 Assignment of carbon functionalities in C-13 NMR (CP/MAS+TOSS) spectra of oil shale kerogen

序号	碳官能团	符号*	化学位移范围, ppm
1	脂甲基	$-CH_2-CH_3$	14-16
2	芳甲基	$Ar-CH_3$	18-22
3	亚甲基	$-(CH_2)-$	24-30
4	α 亚甲基 次甲基 季碳	$Ar-CH_2-$ $-C-$ $-C$	33-40
5	甲氧基 亚甲基氧基	$-O-CH_3$ $-O-CH_2-$	50-70
6	带质子芳碳	$Ar(C)-H$	125-130
7	不带质子芳碳	$Ar(C)-C$	130-140
8	羧基	$COOR(H)$	170-190
9	羰基	$C=O$	200-220

* 符号中的 C 为表列化学位移范围的 C-13 原子

峰逐渐减弱, 最后削弱为一肩峰 (FK480 与 FK510), 说明脂甲基参与了生烃过程。与此不同, 位于 20ppm 附近的是归属于与芳环相连的芳甲基峰, 随着干酪根的热降解, 由开始的一个肩峰逐渐发展成为残留脂碳部分的主峰 (FK480 与 FK510)。这说明由于成烃过程中芳环上烷基的 β 键开裂, 使芳甲基在成烃过程中期的相对含量有所增加, 同时也说明芳甲基对成烃的贡献不大。在原页岩干酪根中, 亚甲基峰 (28.7ppm) 占绝对优势, 它的半高峰宽很窄, 约为 5ppm, 反映了抚顺油页岩干酪根中以直链脂构碳为其主要结构。在热降解过程中, 这部分结构碳大量转化为油气, 因此含量迅速降低, 至 FK510 的谱图中, 已接近消失。该峰的半高峰宽随着热降解而增大, 峰位也略向左移, 反映了亚甲基中碳数的减少。位于 35—40ppm 处的是芳环 α 位碳原子、次甲基与季碳原子的贡献。这三者的化学位移相近, 不易区分。据笔者用偶极相位分散 (Dipole Dephasing) 核磁技术对干酪根所作的初步研究, 抚顺干酪根中的季碳结构极少, 次甲基碳结构也不占重要地位 (秦匡宗, 1986), 所以此处主要应为 α 位亚甲基碳原子的贡献。与氧原子相连的亚甲基结构, 是干酪根中氧原子的重要结构形式之一。遗憾的是在芳碳含量较高的样品的谱图中, 50—70ppm 处的频带被芳碳原子第一旋转边带的残余回波所干扰。在 180—200ppm 处, 也有类似的情况, 影响了对含氧官能团羧基与羰基的观察。

位于 125—140ppm 处的宽峰是芳碳原子的共振频带。由图 2 可见, 芳碳结构在抚顺油页岩干酪根中不占重要地位, 反映了低成熟与 I 型干酪根的基本特征。随着热降解的进行, 该峰逐渐增大, 取代亚甲基峰成为全谱图的主峰。如将芳碳原子数按热降解失重率折合为以原始干酪根中的芳碳为基准, 则此芳碳数在热降解过程中接近为一恒值 (秦匡宗等, 1985), 即芳碳原子对生烃过程实际上并无贡献。Miknis (1982) 与 Wilson (1985) 曾分别用 NMR 分析法对美国缘河油页岩与澳大利亚 Rundle 油页岩进行的研究, 也得到类似的结果。他们对此的解释是: 热降解时从干酪根结构中逸出的芳碳数与脂碳芳构化形成且留在残余物中的芳碳数恰好相等。根据笔者对抚顺油页岩有机质芳碳部分的研究, 发现主要是 3—4 环的芳核结构 (秦匡宗等, 1985), 而页岩油中的芳构物主要为 1—2 环的轻质芳烃。因此笔者的解释是: 由于在通常的热降解条件下, 多环芳烃难以开裂形成的烃质芳烃, 由脂烃芳构化所形成的 1—2 环的芳烃在热解过程中及时逸出而成为页岩油的组分, 干酪根中残留的多环芳烃不断缩合, 但芳碳数则保持基本不变。

将图 2 中在不同热降解阶段的干酪根中各种结构的碳原子的分布状态, 与干酪根相应的 H/C 原子比相关联, 可以绘制成图 3。该图反映了在热降解过程中干酪根化学结构的演化。

3. 干酪根结构参数的演化及其与相对潜在产油率的关系

根据图 3 的结果, 可以计算得到不同演化阶段干酪根的一些结构参数, 均列于表 3 之中。表中的表现脂碳率 $f_{al} = (1 - f_{ar})$; 亚甲基基团平均碳原子数 n 为亚甲基、脂甲基与 α 亚甲基三者碳原子数之和, 除以 α 亚甲基的碳原子数, 它反映了脂碳的键长; 环缩合指数 I_r 是根据 Van Krevelen (1961) 提出的关系式计算得到的:

$$I_r = 2(R-1) / C = 2 - (H/C) - f_{ar}$$

它反映了干酪根环结构的缩合程度, 式中 R 为芳环与脂环的总环数, C 为碳原子数。

表 3 中还列出了干酪根的相对潜在产油率 T 。该值是以原页岩的产油率为 100, 经不同终温热降解后油页岩的相对产油率。以此与表 3 中的各结构参数进行标绘, 可以得到如图 4

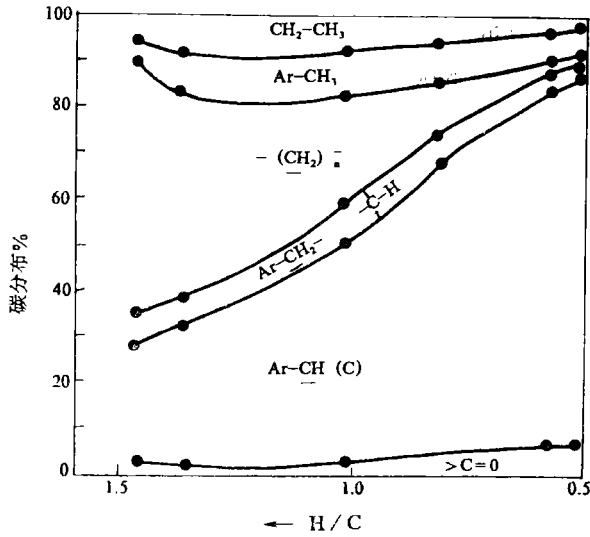


图3 油页岩干酪根中各类结构碳原子的演化

Fig.3 Plot of atomic ratio H/C versus carbon distribution of Fushun oil shale original and pyrolysed kerogens.

与图 5 的关系。

图 4 中的 A 线为干酪根的表现脂碳率与相对潜在产油率之间的关系。该直线与 Y 轴相交不在原点, 说明有一部分脂碳未参加生油。根据 FK-480 的 ¹³C NMR 波谱图来看, 这部分残留的脂碳中约有一半是与芳环相连的甲基, 其余为 C₂-C₄ 的烷基或亚甲基。它们在进一步热降解时, 有一部分可能转化成为以甲烷为主的气态烃, 而很大一部分则将缩合环化脱氢, 成为残留的芳构碳。

在脂碳总数中减去芳甲基 ¹α 位亚甲基碳, 即以亚甲基与脂甲基碳之和为参数, 代替图 4 中的 A 线进行标绘, 可以得到图中的 B 线。该直线与 A 线平行, 但通过原点。说明这部分脂碳, 是实际的

有效生油母质。

图 5 中的 A 线, 表示相对潜在产油率与亚甲基基团平均碳原子数 n 的关系。由图可见, 脂碳中具有高生油能力的是平均碳原子数大于 5 的亚甲基基团。当 n 小于 3 时, 对生油已无多大贡献。

图 5 中的 B 线表示环缩合指数与生油的关系。在生油初期, 由于一些长键脂烃转化为油, 干酪根中环缩合指数有所增大; 但在主要产油阶段, I_r 值相对稳定, 这可能是在失去

表 3 从固态 C-13NMR (CP/MAS+TOSS) 波谱与元素分析求得的不同演化程度的干酪根的化学结构参数

Table 3 Chemical structural parameters of qifferent evolution stage kerogens from solid state C-13 NMR (CP/MAS+TOSS) spectra and ultimate analysis.

结构参数	干酪根样品					
	FK-0	FK-400	FK-480	FK-450	FK-430	FK-510
H/C 原子比	1.46	1.37	1.02	0.82	0.58	0.52
表观芳碳率, f _{ar}	0.24	0.28	0.47	0.65	0.79	0.85
表观脂碳率, f _{al}	0.76	0.72	0.53	0.35	0.21	0.15
亚甲基基团平均碳原子数, n	11.2	8.4	5.3	4.6	3.2	3.0
环缩合指数, I _r	0.30	0.35	0.51	0.53	0.63	0.63
相对潜在产油率, T%	100	96	58	20	2	0.5

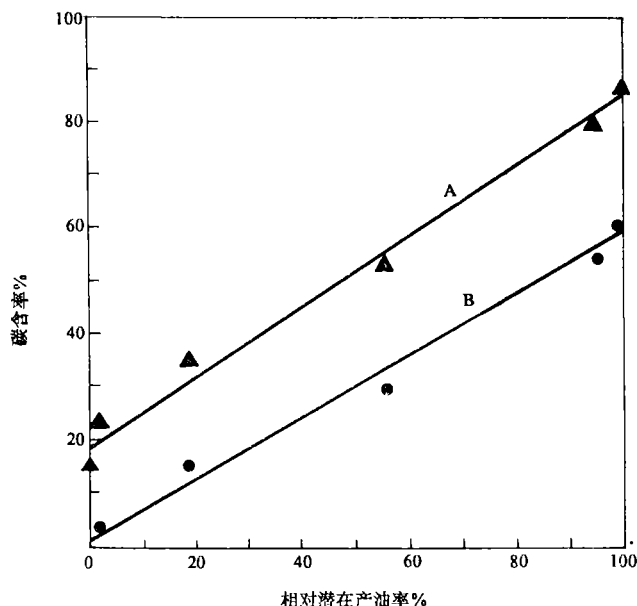


图4 相对潜在产油率与 A) 表现脂碳率的关系
B) 亚甲基及脂甲基碳之和的关系

Fig.4 Plot of relative oil yield versus A) apparent aliphatic carbon fraction; B) sum of methylene and aliphatic terminal methyl carbon fraction.

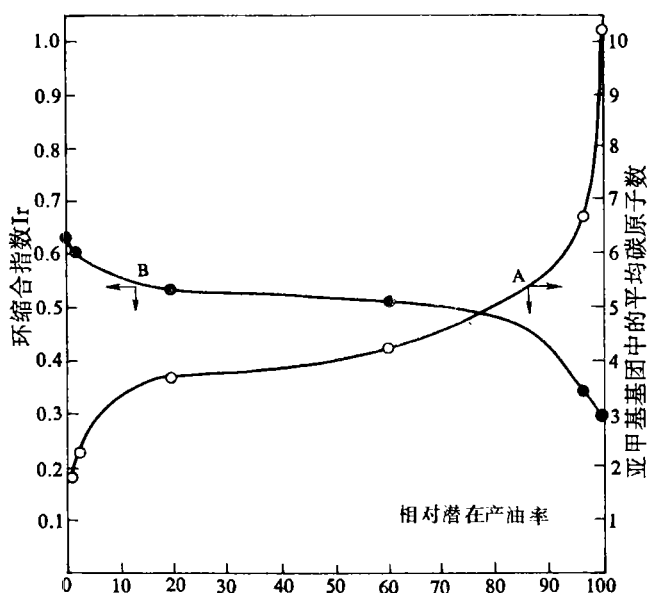


图5 相对潜在产油率与 A) 亚甲基基团平均碳原子数的关系 B) 环缩合指数的关系

Fig.5 Plot of relative oil yield versus A) average number of C atoms in methylene group B) ring condensation index.

直键脂烃的同时, 干酪根结构中的一些脂环相继开裂, 使总环数的相对变化不大; 而在热解后期, 则由于芳构化与转环化占有重要位置, 使 I_r 值又显增大的趋势。

四、结 论

1. 高磁场 (75.46MHz) 固态碳 13 核磁共振 (交叉极化与魔角自旋) 可以显著提高干酪根 NMR 波谱图的分辨率。干酪根的脂碳部分可以清晰分辨脂甲基、芳甲基、亚甲基与 α 位亚甲基等不同碳结构官能团的共振峰。采用 TOSS 技术, 能基本消除芳碳旋转边带对脂碳频带的干扰。

2. 对抚顺油页岩经不同终温热降解后的干酪根进行了碳 13 核磁共振 (CP/MAS+TOSS) 波谱分析。由此得到了热降解过程中干酪根的各种不同结构碳的变化规律。随着热降解的进行, 脂碳中的亚甲基消失最快, 其次为脂甲基, 而芳环上的甲基与 α 位亚甲基与次甲基的消失较缓慢。干酪根中的芳构碳基本上不参与油气的生成, 其相对丰度随着热降解而升高, 至产油结束, 表现芳碳率可达 0.85。

3. 根据碳 13NMR 谱图与元素分析值, 得出干酪根在热降解过程中的一系列结构参数——表现芳碳率、表现脂碳率、亚甲基基团平均碳原子数与环缩合指数等。将它们与干酪根的相对潜在产油率进行了关联, 表明生油的主要母质是平均碳原子数大于 5 的亚甲基基团。在芳碳结构部分, 本方法未能区分带质子与不带质子的芳碳原子。这种

区分需用偶极相位分散的技术, 研究结果, 将另行报告。

收稿日期 1987年12月7日

参 考 文 献

- (1) 秦匡宗、劳永新, 1985, 燃料化学学报, 13卷2期, 133-144页。
- (2) 秦匡宗、劳永新、黄醒汉, 1985, 油页6卷3期, 288-299页。
- (3) 秦匡宗, 1986, 燃料化学学报, 14卷1期, 1-10页。
- (4) 秦匡宗, 1987, 燃料化学学报, 15卷1期, 1-10页。
- (5) Axelson D.E., 1986, Fuel Science and Technology, Vol.4, No.1, p.45-85.
- (6) Axelson D.E., 1987, Fuel, Vol.66, No.2, p.195-199.
- (7) Bartuska V.J. *et al.*, 1977, Fuel, Vol.56, No.3, p.354-358.
- (8) Dixon W.T., 1981, J. Magnetic Resonance, Vol.44, No.2, p.220-223.
- (9) Miknis F.P. *et al.*, 1982, Magnetic Resonance Review, No.7, p.87-121.
- (10) Ohtsuka Yz, *et al.*, 1984, Fuel, Vol.63, No.10, p.1363-1366.
- (11) Tissot B.P. *et al.*, 1983, Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS, Vol.28, No.1, p.92-99.
- (12) Trewella M.J. *et al.*, 1986, Fuel, Vol.64, No.4, p.541-546.
- (13) van Krevelen D.W., 1961, "Coal" Elsevier, Amsterdam.
- (14) Wilson M.A. *et al.*, 1985, Organic Geochemistry, Vol.8, No.5, 299-312.
- (15) Wilson M.A. *et al.*, 1985, Fuel, Vol.64, No.12, p.1647-1654.

MECHANISM OF HYDROCARBON FORMATION FROM OIL SHALE KEROGEN VIEWED BY HIGH MAGNETIC FIELD SOLID STATE C-13 NMR SPECTROSCOPY

Qin Kuangzong

(Beijing Graduate School, China Petroleum University)

Mu Xiaoling

(Physics Department, East China Normal University)

ABSTRACT

Fushun oil shale was pyrolysed in Fischer Assay with heating rate of 5°C / min to different final temperatures ranged from 400 to 510°C. The raw oil shale and the pyrolyzed solid residues were extracted by chloroform and demineralized by hydrochloric acid and hydrofluoric acid. The chemical structure of these kerogen concentrates was investigated using the high field (75.46 MHz) solid state C-13 NMR spectroscopy with cross polarization and magic angle spinning. The Dixon TOSS technique combined with rotor spinning rate of 4 KHz suppressed the aromatic carbon spinning side-bands and provided satisfactory spectra of high resolution and low distortion. In the aliphatic carbon region, the peaks assigned to the terminal methyl carbons (14-16 ppm), the aromatic bonded methyl carbons (18-20 ppm), the

ethelene carbons (28–30 ppm) and the shoulder (35–40 ppm) likely assigned to the alpha methelene or methine carbons bonded to the aromatic rings, are founded to be distinguished distinctly. The resolution of the aromatic carbon region is limited perhaps due to the anisotropy of the aromatic structure. Generally, the high field solid state C-13 NMR (CP/MAS+TOSS) spectroscopy provided a direct method for detecting and measuring the carbon distribution of kerogen.

The aliphatic terminal methyl carbon is weakened gradually as the final temperature of degradation is increased, that implies it takes an active part in the oil and gas formation. On the contrary, the aromatic methyl carbons grow up from a shoulder in the original kerogen NMR spectra to a main peak of residue aliphatic carbons for the kerogens which had experienced the high degree thermal degradation. It supports the hypothesis that the beta bond scission is one of the essential reactions in the thermal degradation process. The most dominant resonance band of the original kerogen is the methelene carbons, which consume quickly throughout the process of oil and gas formation, and were depleted as the generation of oil had finished. The broad band of aromatic carbons becomes a dominant peak in the spectrum as the process is going on. It is found that the yield of aromatic carbon in the whole process of degradation is kept nearly constant. Since the aromatic cluster of the original kerogen had been recognized in the previous studies to be primary composed of 3–5 kata-condensed rings, yet most aromatic components of shale oil have only single and double rings, it reasonable to assume that as the simple aromatics were formed by aromatization of aliphatics, they are rather easy to migrate as components of oil, and merely the intrinsical aromatic carbons were left in the degraded kerogens. It sounds to be an answer that why the conservation of aromatic carbon is not an individual feature in many thermal degradation experiments for different types of kerogens. In general, the aomatic carbons contribute little to the generation of hydrocarbons.

Based on the NMR and ultimate analysis data of kerogens, a series of chemical structural parameters had been derived, including apparent carbon aromaticity, average carbon number of methelene groups and ring condensation index. They are correlated with the relative oil yields of the derogens where the original kerogen oil yield was taken as unit. A straight line is plotted to show the relation between relative oil yields and apparent aliphatic carbon fractions. It intersects with the axis of aliphatic carbon fraction at 0.17, indicates that this portion of aliphatic carbon have not taken part with oil generation. Another straight line plotted with the sum of methelene and terminal methyl carbon fractions instead of the aliphatic carbon fraction reaches the origin point. It means that they are the exact matrix of oil. The relation of relative oil yields and average number of carbon atoms in methelene groups of carbon number larger than 5 possess of high potential in generating oil, and those of less than 3 are insignificant to the oil formation. The curve of ring condensation index evolution path depicts different reaction stages of oil generation: in the initial stage, due to the break of weak linkages and escape of aliphatic species, the index increases quickly; it truns to flat in the main stage of oil generation because of the rupture of aliphatic rings balances the increment; as to the aromatization and condensation reactions, it becomes significant only in the stage that the oil formation is nearly finished.