

低熟煤型气的成因化学^①

郭绍辉 秦匡宗 钱家麟

(石油大学化工学部,北京 102200)

提 要 用水介质热压模拟,¹³C nmr分析表明, $R_o = 0.7\%$ 以前,煤型有机质中的芳环结构的变化主要是官能团的变化,芳环仍然保留着单环的结构特征,并未发生明显的缩合作用。即在早期热演化过程中由邻甲氧基苯酚结构向邻苯二酚类结构转化,进而转化为烷基酚类结构,同时脱去甲氧基中的甲基。甲氧基含量从 $R_o < 0.3\%$ 开始迅速减少,到 $R_o = 0.7\%$ 时已基本脱除完毕。煤型有机质中的甲氧基在热演化早期通过自由基反应脱去甲基,对低熟煤型气有重要贡献。

关键词 煤型气 低熟气 成因化学 ¹³C nmr

分类号 p 618.11

第一作者简介 郭绍辉 男 38岁 博士(副教授) 应用化学 有机地球化学

1 前 言

天然气地球化学是一门天然气地质学与化学相结合的边缘科学,有关它的化学基础研究是一个薄弱环节。通常将腐植型有机质在成煤过程中的成气作用划分为生物成因和热成因两个阶段,普遍接受的观点是,热成因气是在有机质地球化学演化的后期形成。Galimov^[1]经理论计算和模拟实验,提出了腐植型有机质可以早期成气的产烃模式。王万春等^[2]也提出过渡带可以形成天然气的假说。近年来,徐永昌^[3]提出了天然气形成过程的多元复合,多阶连续的模式,即天然气的形成贯穿于有机质演化的各个阶段和成煤作用的整个过程,并指出生物-热催化过渡带成气作用是以低温化学反应为主,进一步揭示了自然界中天然气存在的一般规律和特殊规律,补充和完善了天然气成因和类型的理论基础。但对有关煤成气过程中化学机理的认识仍有许多问题有待于进一步的研究。本文旨在利用水介质热压模拟实验和固体¹³C nmr分析,从化学角度出发讨论煤系有机质在早期演化过程中化学结构参数的变化及对煤型气的贡献。

2 样品与实验

本文选取低成熟的山西繁峙褐煤进行不同温度

(250~310°C)下的水介质热压模拟实验,对原煤及热模拟残余固体样品以及具有不同成熟度的舒兰褐煤($R_o = 0.38$)和黄县褐煤($R_o = 0.68$)进行¹³C nmr分析,以研究在热演化早期有机大分子的化学结构以及演化特征。

热模拟实验: 100 ml的不锈钢高压釜中加入10 g经氯仿抽提(1~2 mm粒径)的煤样及50 ml蒸馏水,从室温快速升至200°C后以2.5°C/h升至设置温度(250°C、290°C、310°C),达到设置温度后停止加热。分离出气体和液体产物后的固体经真空烘干后备用。

¹³C nmr分析: ~100 mg <100目的煤及其热模拟固体产物在Bruker MSL-400 NMR仪器上进行常规CP/MAS分析。¹³C工作频率为100 MHz(9.4 Tesla),交叉极化时间为1.5 ms,转子工作转速为4 KHz,重复时间1 s,累加次数为600次。采用计算机分峰解叠的方法^[4]求取有关的大分子结构参数。

3 结果与讨论

表1为样品的基础性质数据和¹³C nmr分析结果。图1为繁峙褐煤及热模拟固体产物的¹³C nmr图。

镜质组是腐植型有机质的重要显微组分,在繁

① 国家自然科学基金资助项目(项目编号:49402031,项目名称:未熟-低熟石油成因的化学机理研究)成果之一

峙褐煤中占 84% ,木质素则是镜质组的生源母质。众所周知,木质素的基本结构单元有愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和 4-羟基苯丙烷。这些木质素单元结构间通过 β -O-4 α -O-4 β -5 β -1 5-5 4-O-5 β - β β -6 等各种生物学稳定的复杂键型相连接,其中 β -O-4 键型在木质素分子结构中最为重要(如花旗松的木

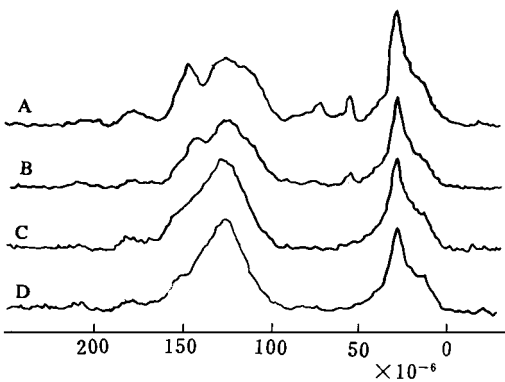
质素结构中, β -O-4键型约占 48%),并且含有丰富的以松树树脂酚为代表的 β - β 木酚素型结构。由于富含 C₃ 短侧链和甲氧基的木质素结构中含有上述生物学稳定的复杂键型,不易受到微生物的降解,在成煤过程中得以保存,为非生物成因的煤型低熟气提供了物质基础。

表 1 样品的性质数据和 ¹³C nmr 分析结果

Table 1 Main properties and ¹³C nmr results of the samples studied

样品名称	标志结构	R%	H/C	O/C	fa	ArC-H	OCH ₃	ArC-O	Ra	σ
繁峙褐煤	邻甲氧基苯酚	0.28	1.47	0.51	0.50	1.60	0.96	1.89	8.37	0.73
250°C	邻苯二酚	0.32	1.21	0.39	0.59	1.70	0.38	1.80	9.90	0.72
290°C	邻苯二酚	0.54	1.05	0.25	0.62	1.67	0.10	1.36	10.27	0.72
310°C	烷基酚	0.68	1.05	0.21	0.63	1.73	<0.01	0.95	10.57	0.71
舒兰褐煤		0.38			0.43		0.79		7.10	
黄县褐煤		0.68			0.59	2.20	0.31	1.20	9.83	0.54

ArC-H 平均每个芳环中的质子数 OCH₃ 平均每个芳环中的甲氧基数 ArC-O 平均每个芳环中的醚键数
Ra 平均结构单元中的芳环数 σ 平均芳环取代率 ($\sigma = (6 - \text{ArC-H}) / 6$)



A. 原煤 B. 250°C C. 290°C D. 310°C

图 1 繁峙褐煤及其热解固体产物的 ¹³C nmr 谱图

Fig. 1 ¹³C nmr spectrum of the Fanzhi brown coal and its pyrolyzed residues

从表中可见,在煤的演化初期,化学结构的变化主要是含氧官能团如甲氧基、酚羟基、羧基与羰基的变化,其中甲氧基的消减最为明显。繁峙褐煤系列样品的 ¹³C nmr 分析结果表明:① 原煤中以富含甲氧基为特征,平均每个芳环有 0.96 个 OCH₃,② R% 为 0.32 时平均每个芳环甲氧基含量迅速下降到 0.38。芳醚键 ArC-O 在 R% 0.38 以前变化不大。甲氧基的分解使木质素结构单元从邻甲氧基苯酚结构向邻苯二酚类结构转化,即甲氧基脱去甲基形成邻苯二酚类结构。③ R% 达到 0.68 时,甲氧基已基本消失。R% 0.38~0.68 之间,ArC-O 明显下降。芳醚键断裂形成酚和活性碳阳离子,进一步将

邻苯二酚环烷基化。R% 0.68 时以邻苯二酚为主的结构脱水形成以烷基酚为主的结构。Hatcher^[5]的研究也表明,从泥炭到硬褐煤,甲氧基的量减少了约 3/4,即甲氧基的脱除从泥炭向褐煤演化的过程中就已开始,从泥炭、年轻褐煤、硬褐煤到次烟煤每一芳环平均含甲氧基数从 0.84 依次递减为 0.4, 0.22 与 <0.01,即甲氧基至次烟煤阶段已接近完全消失。值得注意的是,R% 0.7 以前平均芳环取代率 σ 和平均每个芳环上的质子数 ArC-H 基本不变,即芳环上的取代基发生变化,但芳环本身并未缩合。繁峙褐煤系列样品的钨离子催化氧化产物中均未检测到芳羧酸产物^①,也证明了繁峙褐煤系列样品在 R% 0.7 之前的演化过程中芳簇结构仍以木质素结构单元的单环结构形式存在,并未发生芳环的缩合,与 ¹³C nmr 分析结果是一致的。

从木质素结构单元的各种键能来看,甲氧基中的 O-CH₃ 键最弱(只有 255 KJ/mol),酚羟基中的 O-H 键能为 356 KJ/mol,酚类化合物中的芳醚键 Ar-O 键能为 428 KJ/mol,芳环中 C=C 键的键能则高达 615 KJ/mol 以上^[6]。因此从热稳定性来说,甲氧基中的 O-CH₃ 键最容易断裂。这也从热力学角度说明甲氧基是易于热解的含氧官能团,可以在煤的热演化早期脱去甲基。从繁峙褐煤、舒兰褐煤和

① 郭绍辉等,钨离子催化法研究繁峙褐煤的化学结构在热演化过程中的变化,待发表

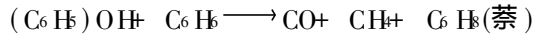
黄县褐煤的甲氧基含量来看,也是随着演化程度的增加而降低。在 $R_o < 0.7$ 以前,芳环上氢取代率(即芳环取代率 σ)的变化不大,繁峙褐煤系列样品的 σ 值基本不变, H/C 的降低主要是由于甲氧基中甲基的脱除, O/C 的降低主要是由于邻苯二酚类结构的脱水。这一规律反映了成煤有机质早期演化过程中的化学反应机理,主要反应是芳簇周围官能团的分解与脱落(主要是甲氧基),但芳簇结构本身并未发生明显的变化。可见甲氧基对甲烷的早期生成有贡献。来自木质素中甲氧基贡献的非生物成因低熟气可早在泥炭阶段 ($R_o < 0.3\%$) 就开始,并延续到次烟煤 ($R_o \sim 0.7\%$) 为止。秦匡宗等^[7]在考察黄县褐煤和抚顺油页岩干酪根在热演化过程中芳簇内部结构各组分的演化动态时,发现在干酪根的 H/C 比大概在 0.7 以上 ($R_o = 0.7 \sim 0.9\%$),芳簇结构的组成并无明显的变化。这说明芳构碳的高热稳定性,不仅数量变化小,内部结构也较稳定。进入大量成烃期后,芳环结构的脱氢、缩合、取代基的 α 开裂与环化、脱羟基等反应迅速增加,促使干酪根的芳簇增大及周围官能团的减少。表现为烷基连接芳碳与酚羟基的减少,芳簇内桥接芳碳与周边氢接芳碳的增大。

事实上煤化作用的成气范围较宽,在褐煤阶段即已生气,并在低演化阶段可以形成大量的煤成气。因此,煤成气的上界与生物成因气可能无法分开。煤型气的这种成气特征是由成煤母质的特殊化学结构所决定的。在地球上,木质素是在数量上仅次于纤维素的天然高分子化合物。许多研究表明,木质组中木质素的基本结构在泥炭阶段的早期降解过程中选择性地保留下来。从木质素的化学结构来看,以裸子植物木质素为例,平均每个芳环结构单元中有十个碳原子,其中就有一个甲氧基。因此从数量上来看,木质素中的甲氧基对煤系有机质的早期成气的贡献是不言而喻的。

有关煤系有机质的早期成气机理, Galimov^[1]曾提出含氧官能团的芳烃在成岩阶段,主要是在 $R_o = 0.5 \sim 0.7\%$ 的低熟阶段,伴随芳环的缩合,由芳环的开环,加氢反应生成甲烷,其依据主要是 Graber 等^[8]在研究 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 高温条件下煤气化时的模型化合物的少量实验结果,并引伸为煤化早期芳环与环的直接缩合生成大量甲烷,即腐植型有机质在较低温度下,通过热化学反应如芳环化合物缩合作用为主所形成:



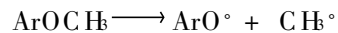
H) R_2 (二烷基萘)



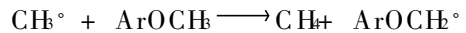
支持这一机理假设的证据是腐植型有机质的化学结构以富含芳环及杂原子为特征,煤型气中 CO 与 CH₄ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化相似。而 CO 与 CH₄ 也正是这一反应的产物。这一反应是吸热反应 ($\Delta H_c = 261.6 \text{ KJmol}^{-1}$),显然高温低压下才有利于这一反应的进行。在成岩阶段实际的地质条件则是低温高压,与 Galimov 提出的上述反应条件不符。根据有机化学基本规律以及上述研究分析和近年来大量根据 ¹³C nmr 技术的煤化学研究^[5,7]证明,在 $R_o = 0.7\%$ 之前,煤型有机质结构中的芳环不可能大量直接缩合与脱氢反应。在此阶段木质素结构仍保留着单环的结构特征。因此 Galimov 提出的腐植型有机质在较低温度下,通过如芳环化合物缩合作用为主的热化学反应形成低熟气的机理尚有可商榷之处。

Vuori^[9]对邻、间、对位羟基甲氧基苯的热解反应机理研究表明,主要产物为二元酚与甲烷,热解的表观活化能为 $240 \pm 20 \text{ KJ/mol}$,与甲氧基中的 O—CH₃ 键分解能相当。Suryan 等^[10]的研究表明,苯甲醚和羟基苯甲醚类化合物的热解主要是以单分子的 O—CH₃ 键均裂为主。

根据实验结果与上述分析,热成因(thermogenic)CH₄ 可以在低温浅层条件下形成。根据基本有机化学规律判断,这一热反应过程主要为自由基反应,引发反应首先是 β 位的甲基碳与氧键断裂:



然后是生成甲烷与酚的相继反应:



除木质素中的甲氧基外,氨基酸和脂肪酸对低熟煤型气也有重要贡献。过渡带气的生成阶段相当于有机质正处于生物化学分解作用基本消失,深成作用开始前的阶段。在此阶段,组成生物的脂肪和蛋白质大部分已分解,产生大量的氨基酸和脂肪酸并进一步转化结合形成的腐植物质,为生成过渡带气提供了物质基础。在早期成岩阶段,沉积物中由蛋白质,氨基酸产生的烃数量是相当可观的^[11]。脂肪酸,尤其是低碳数脂肪酸不稳定,在早期演化阶段可以脱羧产生低碳数烃,对天然气,尤其是过渡带气的形成会有一定的贡献。

四 结 论

煤系有机质的早期演化过程中木质素结构中的

甲氧基对低熟煤型气的形成有重要贡献,非生物成因的低熟煤型气早在泥炭向褐煤转化的阶段就已开始,并延续到次烟煤阶段。在早期演化过程中,木质素结构中的化学演化特征为:①邻甲氧基苯酚类脱甲基转化为邻苯二酚类结构,②芳醚键断裂形成酚类和活性烷基正碳离子,同时将邻苯二酚烷基化,③烷基化邻苯二酚类结构脱水进一步转化为烷基苯酚类结构。在这一过程中芳环结构仍以单环结构为特征,未发生明显的芳环缩合作用。甲氧基的脱除以自由基机理进行。

参 考 文 献

- [1] Galimov E M, Source and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rock, *Chem. Geology*, 1988, (71): 77- 95.
- [2] 王万春,刘文汇,徐永昌等.辽河盆地天然气地球化学特征.中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室年报(1987),兰州:甘肃科学技术出版社,1988,30- 46.
- [3] 徐永昌.天然气形成的新认识,.第五届全国有机地球化学会

- 议论文集,南京:江苏科学技术出版社,1994,123- 128.
- [4] Trehella M J, Poplett I J F and Grint A. Structure of Green River oil shale kerogen: determination using solid state ^{13}C nmr spectroscopy. *Fuel* 1986, (65): 541- 546.
- [5] Hatcher P G Chemical structure models for coalified wood in lowrank coal *Org. Geochem.* 1990, (16): 959- 968.
- [6] 秦匡宗.干酪根热演化反应的物理化学基础.见:傅家谟,秦匡宗.干酪根地球化学.广州:广东科技出版社,1995,254.
- [7] 秦匡宗,陈德玉,李振广等.用有机碳结构组成表征干酪根的演化—固体 C-13 核磁技术的应用.第四届全国有机地球化学会议论文集,武汉:中国地质大学出版社,1990,164- 174.
- [8] Graber, W D and Huttinger, K J. Methanbildung bei Wasserstoffvergasung und Gasphasenpyrolyse definierter Aromaten-Erdöl, Kohle, Erdgas *Petrochem*, 1980, (33): 416- 420.
- [9] Vuori A, Pyrolysis studies of some simple coal related aromatic methyl ethers. *Fuel* 1986, (65): 1575.
- [10] Suryan M M, Kafafi S A and Stein S E. The thermal decomposition of hydroxy- and methyl-substituted anisoles. *J Am Chem Soc.* 1989, (11): 1423- 1429.
- [11] 史继扬,向明菊,屈定创等.氨基酸、脂肪酸对过渡带气、低熟油形成的意义.沉积学报 1995. 13(2), 33- 42.

Formation Chemistry of the Immature coal gas

Guo Shaohui Qin Kuangzong and Qian Jialin

(University of Petroleum, Beijing 102200)

Abstract

The Fanzhi brown coal ($R_o\%$ 0.28) was subjected to hydrous pyrolysis. The brown coal and solid pyrolyzed residues ($R_o\%$ 0.32- 0.68) were studied by ^{13}C nmr. The Shulan ($R_o\%$ 0.32) and Huangxian brown coal ($R_o\%$ 0.68) were also analyzed by ^{13}C nmr. The results indicated that progressive changes in the chemistry of early coal evolution are likely: (1) demethylation of guaiacyl units to form catechol-like structures that are dominant components of the brown coal, (2) cleavage of aryl ether linkages to form phenols and reactive carbocations that alkylate the catechol rings and (3) dehydration of the catechol-like structures to form alkyl phenols. Aromatic ring substitution index(σ) was nearly constant in the early evolution. The results suggested that aromatic ring in lignin structure did not fuse to form polycyclic aromatic rings before $R_o\%$ 0.7 and C_6H_6 was one of the main products in the early coalification process.

Key Words coal gas immature gas formation chemistry ^{13}C nmr.