高有机硫煤抽提物中含硫化合物的组成与热演化特征①

雷加锦[1] 盛国英[2] 彭平安[2]
1(中国科学院地质研究所 北京 100029) 2(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

提 要 高有机硫煤是一种十分特殊的煤种,其特点之一是抽提物芳烃馏分中含丰富的含硫化合物。在我国西南地区晚二叠世碳酸盐台地潮坪成因、具不同煤化程度的四种高有机硫煤中均检测出了四种系列的含硫化合物,它们分别为二苯并噻吩系列、苯并萘并噻吩系列、菲并噻吩系列和苯并二苯半噻吩系列。含硫化合物的类型组成虽然相似,但它们的相互比例关系与煤化程度和具体的沉积环境密切相关。分析发现,随煤化程度增加:(1)具三环结构的二苯并噻吩相对于四、五环结构的化合物数量减少;(2)具稳定甲基取代位的含硫化合物数量不断增加,同时还发现含硫化合物与同环数的常规芳烃间的比值可反映碳酸盐台地受局限的程度

关键词 高有机硫煤 含硫化合物 碳酸盐台地 煤化程度

第一作者简介 雷加锦 男 32岁 副研究员 沉积地球化学

研究煤中硫有极重要的意义,有机硫是煤中硫的重要组成之一,但在一般的煤中由于它的含量较低,难于集中分离而成为研究工作的难点。高有机硫煤为这一研究提供了便利。高有机硫煤(So>5.0%,daf)为一典型的特殊煤种,其性质和组成倍受煤地质学家和煤化学家的关注。包括煤的形成条件、有机硫的富集过程、赋存形式及结构特征在内的所有特点,都有待深入揭示。煤中的抽提物从一个侧面反映了煤的组成特征,其中的含硫化合物在一定程度上表征了有机硫的结构形式,并且这些小分子化合物容易富集分离与鉴定,有利于现有条件的研究工作。同时,这些可抽提的有机硫化合物的类型、组成与分布是沉积环境、有机母质及煤热演化作用的重要标示物[1]。所以研究煤中的可溶含硫化合物对揭示这一特殊煤种的形成与演化十分关键。国内外以往对煤中有机硫的研究多注重于煤的热解产物与煤焦油,而对温和条件下煤抽提物中硫的存在形态研究较少,特别是结合煤化程度研究高有机硫煤的工作报道更少。我国南方晚二叠世含煤岩系中赋存有众多的高有机硫煤,它们的形成背景大体相似。本文选用了不同煤化程度的四种高有机硫煤,对其索氏抽提物中的含硫化合物进行了鉴定与对比,并探讨了其中的地球化学意义。

1 样品与实验

四种高有机硫煤分别采自云南干河、广西合山、贵州贵定和四川安县,其形成环境虽不尽一致,但皆为碳酸盐台地潮坪。煤的有机硫含量(无水无灰基)都在9%以上。它们的煤化程度略有不同,根据镜质组反射率测定结果,干河煤为2.00%、合山煤为1.86%、贵定煤为1.48%、安县煤为1.18%。

高有机硫煤索氏抽提物中的含硫化合物主要集中于芳烃馏分中。对芳烃馏分和经配体交换色谱分离后所得的纯含硫化合物色谱分析比较后,发现芳烃馏分中的含硫化合物的峰绝大部分分离较好,只有少量较弱的峰有重叠现象[2]。这对确定主要含硫化合物的类型与分布影响不大。含硫化合物的鉴定主要使用色谱-质谱-计算机联用仪,仪器型号为Finigan-MAT515型,其色谱条件:SE-54熔融弹性石英毛细管柱(50 m×0.32 mm),程序升温:80℃~280℃,2℃/min;质谱条件:EI源,70 eV,离子化电流250μA

2 实验结果与讨论

煤抽提物中含硫化合物的研究是认识煤中有机硫结构的途径之一,和地质体中的其它含硫有机质

① 有机地球化学国家重点实验室基金和博士后基金资助课题
收稿日期:1997-03-31 收修改稿日期:1997-09-19

一样,煤中的有机硫化合物的组成与分布受二方面的影响,一是沉积环境与母质来源;二是煤化程度[3]。认识它们间的相互关系,可揭示众多的地球化学信息。

2.1 含硫化合物的组成与变化

色谱分析表明,四种高有机硫煤抽提物中的含硫化合物组成相似,用 GC-MS鉴别出了四种系列的化合物,它们分别为:二苯并噻吩系列;苯并萘并噻吩系列;菲并〔4,5-a,c,d〕噻吩系列和苯并二苯并噻吩系列。图 1为贵定煤芳烃含硫化合物的色谱图(其它样品的峰形类似),名峰号鉴定见表 1。由此可见,具三个环的二苯并噻吩及其烷基衍生物占据了绝大部分。随化合物环数的增加,其数量锐减。化合物的取代基由 C_1 到 C_4,也具随取代基碳数增加化合物数量递减的规律,到 C_4 取代时含量已极微。化合物的质谱特征表明,取代基团以甲基为主,仅个别化合物可能含有乙基。对各样品的含硫化合物进行比较,各系列化合物间的比例关系与煤化程度相关,即随煤化程度增加,二苯并噻吩系列/其它含硫化合物(根据分子离子强度)比值逐步减小,由安县煤的 2.88,到贵定煤的 2.41,到合山煤的 1.61再到干河煤的 0.83。这表明随煤化度的增加,抽提物中四环和五环含硫化合物的相对比例变大。事实上二苯并噻吩具有较高的热稳定性,所以这种比例关系的变化主要起因于四环和五环化合物的变化。热力作用使得原来以—S—为桥键与煤大分子网络相联接的小单元不断脱落,在煤的中高变质阶段(R_o> 1.0%)脱落产生的四、五环体的数量多于三环体,由此导致四、五环化合物的相对量不断增多。这一现象的出现与煤大分子网络内存在较多的芳香型硫化物硫(Phenyl Sulphide)有关,已经证实高有机硫煤中确实存在大量的这种结构形成的硫。[4]。

表 1　含硫化合物色谱峰号鉴定表

Table 1　Assigned SCC for corresponding peaks in Fig. 1

峰号	分子量	化合物名称	峰号	分子量	化合物名称
1	184	二苯并噻吩	11	226	C_3-三甲基二苯并噻吩
2	198	4甲基二苯并噻吩	12	226	C_3-三甲基二苯并噻吩
3	198	3甲基二苯并噻吩	13	226	C_3-三甲基二苯并噻吩
4	198	1甲基二苯并噻吩	14	208	菲并〔4,5-b,c,d〕噻吩
5	212	4,6二甲基二苯并噻吩	15	222	C_1-菲并噻吩
6	212	2,6二甲基二苯并噻吩	16	226	C_3-三甲基二苯并噻吩
7	212	3,6二甲基二苯并噻吩	17	236	C_2-菲并噻吩
8	212	3,8二甲基二苯并噻吩	18	290	苯并二苯并噻吩
9	212	C_2-二甲基二苯并噻吩	19	304	C_1-苯并二苯并噻吩
10	212	C_2-二甲基二苯并噻吩	20	318	C_2-苯并二苯并噻吩

2.2 含硫化合物同分异构的组成与变化

煤抽提物含硫化合物的取代基以甲基为主,其取代位置不同便产生了众多的同分异构体,化合物取代基数增加,异构体的数目亦增加。但鉴定每一个异构体的准确结构十分困难,特别是对环数和取代基数都较多的化合物。根据质谱图并参考有关文献,在本项研究中只对二苯并噻吩系列的少数几个化合物进行了结构定性和定量分析。图 2为一些化合物的异构体的质量色谱图。结构鉴定见表 1。

比较图 2中各小图,发现各异构体间的相对比例也是变化的,比较明显的规律是,随煤化程度增高 1甲基二苯并噻吩数量下降;而 4甲基苯并噻吩增

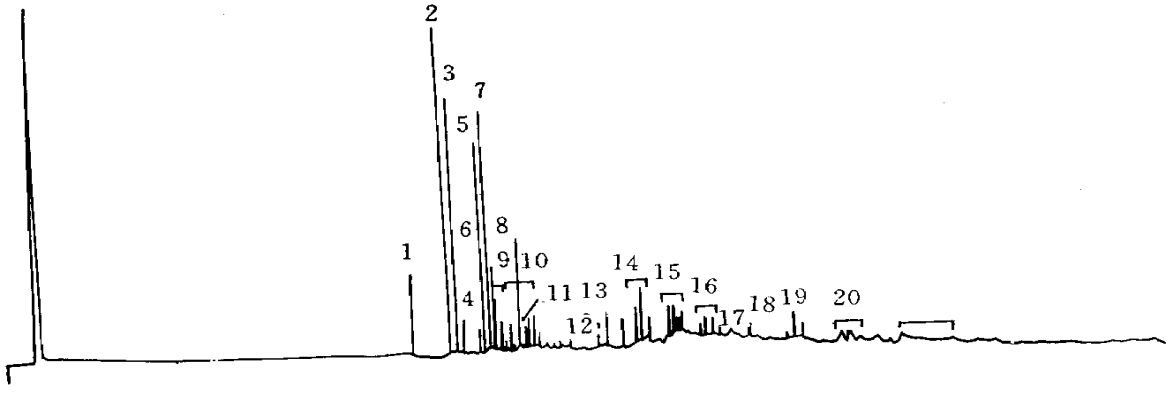

图 1　贵定煤含硫化合物色谱图

Fig. 1　Chromatogram of SCC from Guiding coal

多; 4, 6-二甲基苯并噻吩, 2, 6-二甲基苯并噻吩, 3, 6-二甲基苯并噻吩相对于其后流出的 C_2 二苯并噻吩略有增加。C_3 取代的异构体簇也有同样的趋势, 即先流出的异构体较后流出的异构体逐步增多。这是由于随煤化程度加深, 热力学稳定性大的化合物慢慢占据优势, 而稳定性小的发生选择性变化或互相转换的结果。表 2为各类含硫化合物母体与其 C_1-、C_2-取代合物的数量之比 (根据分子离子峰强度), 表中显示, 随着煤化程度的增加, 各种类型化合物的比值均减小, 意味着 C_1、C_2 取代的化合物的相对数量增多。已经知道低成熟沉积有机质中的含硫化合物有较多较长的烷基侧链[5], 随热演化度的增加侧链变短或脱落而只保留稳定碳位的甲基。本项研究所检测到的四类含硫化合物的母体均含有二个或二个以上的稳定碳位, 所以在成熟度增高的情况下, C_1、C_2 甲基取代化合物的相对数量增大。由此可见, 和菲一样, 含硫化合物的甲基取代指数也是样品成熟度的有效标志。

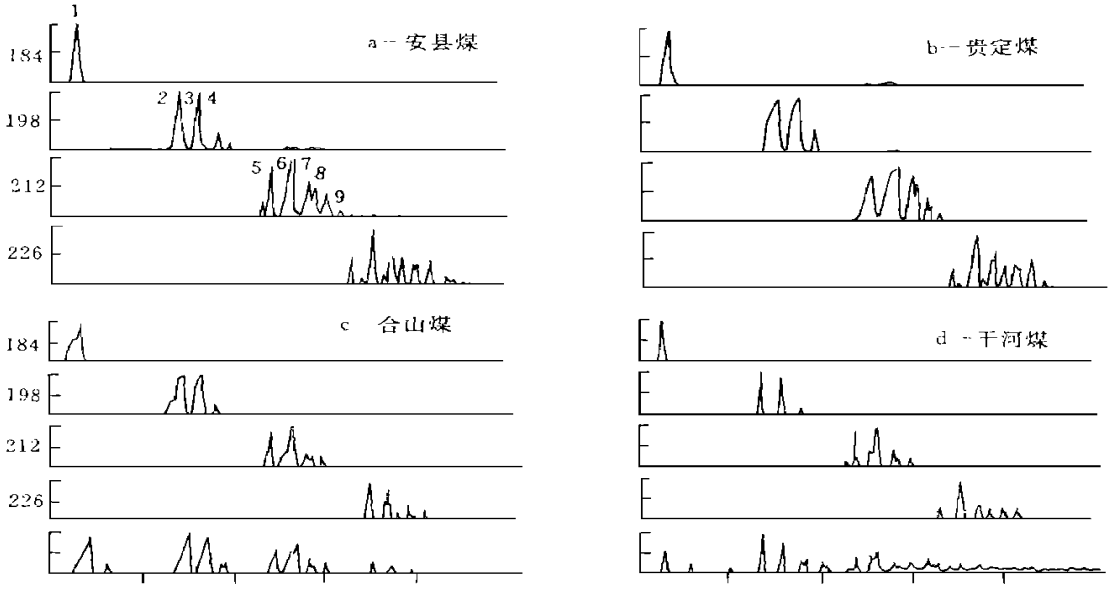

图 2 二苯并噻吩质量色谱图 (峰号鉴定见表 1)

Fig. 2 Mass chromatograms of dibenzothiophens for four coal samples

表 2 含硫化合物母体与其 C_1、C_2 取代化合物数量比值

Table 2 Ratio of SCC parent to its C_1 and C_2 derivations

样 品	二苯并噻吩 / C_1-C_2-二苯并噻吩	苯并萘噻吩 / C_1-C_2-二苯并噻吩	菲并噻吩 / C_1-C_2-菲并噻吩	苯并二苯并噻吩 / C_1-C_2-苯并二苯噻吩
安县煤	0.58	1.11	0.62	1.22
贵定煤	0.44	0.87	0.59	1.23
合山煤	0.36	0.73	0.58	0.81
干河煤	0.34	0.56	0.56	0.51

表 3 二苯并噻吩系列与菲系列含量的比值

Table 3 Ratio of dibenzothiophene to phenanthrenes for different coal samples

样 品	贵定煤	合山煤	安县煤	干河煤
二苯并噻吩系列 / 菲系列	3.03	3.62	3.29	1.95

2.3 含硫化合物与其它芳烃的关系

与非杂原子芳烃化合物相比, 煤抽提物中的含硫化合物与之有极相似的一面, 经 GC-MS检测, 前者以菲、甲基菲、二甲基菲、三甲煤菲为主要成分, 而后者以二苯并噻吩、甲基二苯并噻吩、三甲基二苯并

噻吩为主。两类化合物环数相同,碳骨架相似。次要化合物也类似,如菲并〔4,5,-a,c,d〕噻吩与芘;苯并萘噻吩与屈。这种不仅在结构上相似而且在数量比例关系上也一致的特点,表明了煤化学结构上的趋同性质。这里应注意的是二苯并噻吩及其烷基取代衍生物与菲及其烷取代衍生物之间的比例关系。二苯并噻吩是还原环境中的产物,其指相意义已为人注意[6],在不同的煤抽提物中它与菲的数量比值不同(表 3),表 3显示这一比值与煤化程度关系并不紧密,而主要与具体的聚煤环境有关。从地质方面的资料可知,四种煤虽均聚集于碳酸盐局限台地潮上坪,但局限程度不同,贵定煤和合山煤受开阔海水影响最大,其次为安县煤,干河煤受局限程度较大。表 3说明,碳酸盐台地局限程度愈大,该比值越小。可见煤中含硫化合物的组成同时也是聚煤环境的良好标志。

致谢　感谢任德贻、金奎励二位教授的指导。

参　考　文　献

1 Sinninghe, Damste J S, *et al*. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulfur in the geosphere: state of the art and future research. Org Geochem, 1990, 16(4): 1077~1101

2 王旭珍,顾永达. GC/MS分析煤抽物中的含硫多环芳香化合物. 化学燃料学报, 1994, 22 196~202

3 William B Hughes. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In James G. Palacas ed. Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. AAPG Studies in Geology # 18, Oklahoma U. S. A. 1984. 181~196

4 Brown J R, *et al*. Direct identification of organic sulfur species in Rasa coal from sulfur L-edge X-ray absorption near-edge spectra. Fuel, 1992, 71: 649~653

5 盛国英,傅家谟, Brssell S C等. 陆相高有机硫未熟生油岩的异常生物标志物组成及其地球化学意义探讨. 中科院地球化学研究所有机地化开放实验室年报. 贵阳: 贵州人民出版社, 1987, 50~64

6 黄光辉. 矿物燃料中的芴及其衍生物的有机地球化学意义与成因初探. 中科院地球化学研究所有机地化开放实验室年报. 北京: 科学出版社, 1988. 211~228

Thermal Evolution Characteristics and Sulphur-bearing Compound Composition in Extract from High Organosulphur Coal

Lei Jiajing[1]　　Shen Guoying[2]　　Peng Pingan[2]

1(**Institute of Geology, chinese Academy of Sciences, Beijing**, 100028)

2(**Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou**, 510640)

Abstract

High organosulfur coal (HOSC) is very special in that it is rich in sulfur-containing compounds (SCC) in aromatic fraction of extract. Four series of SCC, i. e., dibenzothiophene, benzonaphthrathiophene, phenanthrathiophene and benzobisbenzothiophene, have been detected in four coal samples, which were formed on restricted carbonate platform, and have varied ranks. In spite of the similar constitutions with respect to SCC for four coal samples, their ratios between differnet series of SCC are closely related to coal rank and exact depositional environments. The results show that with increase of coal rank: (1) the relative amount of dibenzothiophene with 3-cycle structure decreases compared with other compounds with 4-, and 5-cycle structure and (2) those SCC with methy in stable positions of molecule increase. In the mean time, we also found that the amount ratio of SCC to normal aromatic hydrocarbon wth same cycles in molecule is a good indicatior of restricted extent of platform.

Key Words　HOSC　SCC　carbonate platform　coal rank