

褐煤的结构与热降解模型初探

——兼与杨文宽同志商榷

秦 匡 宗

(华东石油学院北京研究生部)

现代研究煤的结构模型的特点,是用一系列化学与仪器分析测定的结构参数来进行表述。据此对杨文宽提出的褐煤模型用文献中的参数进行了校核,认为芳氢率偏低,环缩合指数偏高,官能团分布需作适当调整。在热降解的机理中,为数不多的甲氧基在最初阶段即已脱落,对生烃的贡献不大;芳环上取代基的 β 位化学键的解离在热降解过程中起了重要作用。芳环上的甲基参与了脱氢与环化,生成的甲烷不多,而与芳环骈合的脂环容易开裂生成烃类,不可低估它的贡献。文中还讨论了化学结构模型与热降解步骤之间的各种关系。

干酪根与煤的热降解生烃学说的理论基础,在于人们对干酪根与煤的化学与物理结构以及热降解机理的认识。因此从结构的变化来研究干酪根与煤的生烃规律,无疑是一条十分有效与可靠的途径。从这个角度来评价杨文宽同志不久前发表的论文《腐殖煤的热降解机理与生烃率》^[1],就能够得到不少启发与收获。尽管文章并没有提供新的实验数据,一些观点作者认为不尽正确,但是它的价值在于所提出的研究方法:一是根据实际数据建立褐煤的平均分子结构模型;二是根据该分子模型与煤化学知识建立热降解步骤模型与生烃率的数学模型。这种通过模型来研究某一化学反应过程规律的方法,是当代化学与化学工程中常用的行之有效的研究方法。将它应用于地球化学领域中干酪根与煤的热降解过程的研究,这个方向与方法是应予肯定的。

本文的目的是希望能对杨文宽的前一部分提出的褐煤结构模型与热降解模型作一些补充与修正,对其中某些不同看法与杨文宽同志商榷,并以此就教于海内方家。

一、褐煤的结构模型

确立一个有代表性的煤的化学结构模型,是一个既有理论意义又有实际价值的化学难题。40年代,以Fuchs为代表提出的烟煤化学结构模型^[2],以大块蜂巢状的环境结构为主体,加上各种环周的官能团。60年代对煤结构的研究水平,集中反映在van Krevelen的著名代表作《煤》^[3]一书之中。这时已经发现并提出了烟煤镜质组是由一些结构不同的基本单元组成的多聚体,抛弃了大块芳环结构的概念,而由为数不多的芳环或脂环系通过桥接成为单元,例如Given提出的模型^[4]。到了80年代,煤结构研究的宝库中

又增添了有如固体碳13核磁共振(交叉极化、魔角自旋)、富利叶变换红外、色质联用等有力工具。由此获得了各种演化程度煤的一系列结构参数,从而有可能定量或半定量地描述煤的结构及其在演化过程中的变化。这样,结构模式的随意性大大减少,提出的模型必须符合一系列结构参数的要求。这种方法亦已应用于各型干酪根化学模型的研究,Behar等^[5]最近的工作即为一例。

用各种现代分析技术来研究我国各地煤的化学结构,是一项重要的基础性研究课题。但是由于各种原因,我国煤的这种基础研究,基本上还是一片空白,或刚刚起步。这也许正是杨文宽同志在撰写论文时所遇到的最大困难,有如我今天所面临的境况一样。我们的实验室近年来开始从事这方面的工作,但还未能积累足够可供发表的参考资料。尽管如此,我们已经发现我国某些煤的结构特征,例如从碳13固体核磁共振与富利叶红外分析、X射线衍射分析等的初步结果来看,许多情况与国外同类研究的结果是相似的。因之本文还只能应用国外资料中带有共性的一些规律与概念,作为撰写本文的基础。

1. 模型的结构参数

杨文中提出的褐煤模型的分子式为 $C_{102}H_{96}O_{26}$,分子量为1736单位, R_o 为0.36%, H/C 为0.941, O/C 为0.255。是一种含碳约70%的较年青的褐煤。此外,未提供其他结构参数的指标。

我们先从芳碳率与芳氢率这两个重要结构参数来核对杨文提出的模型。

从模型可以算出它的芳碳率为0.50。Wilson等^[6]对美国、澳大利亚和欧洲的许多煤样用碳13核磁共振法测定了演化程度与芳碳率的关系。对于含碳约70%的煤,芳碳率在0.50至0.60之间,因之可以说与杨文的模型大致相符。

但是芳氢率存在较大问题。从杨文模型图中算得的是0.125,根据核磁共振分析的文献平均值应在0.25—0.30左右^[6]。芳氢率关系着氢原子的结构归属,芳环上取代基的多寡,与热降解过程中的生烃机理与生烃率密切相关。芳氢率偏低,有可能使生烃率估计偏高。

再来考察一下结构中的环缩合系数。以van Krevelen推荐的 $2(R-1)/C$ 的指标计算, R 为总环数, C 为总碳原子数。它反映了煤分子中稠环缩合的程度。文献[3]中关联了镜质组的环缩合系数与煤演化程度的关系,对含碳70%左右的褐煤镜质组来说,此值应在0.30左右。但从杨文中的模型计算,此值约为0.40,则已接近相应于贫煤与无烟煤的数值,相差过于悬殊。

问题在于杨文的模型(一半)把11个芳环与脂环骈合成为一个整体的缩合结构,其中还有约7个环是呈迫位缩合(pericondensed)的,这与现代褐煤结构模型的概念不一致。一般认为:年青褐煤芳碳结构中环核由1—3个环呈渺位缩合,Behar的Ⅲ型干酪根($H/C=1.06$, $O/C=0.281$)模型取平均环数为3^[5]。Wender提出的褐煤模型取1—2,其局部结构表示如图1。

杨文的模型中还出现了三个环相接的迫碳原子达6

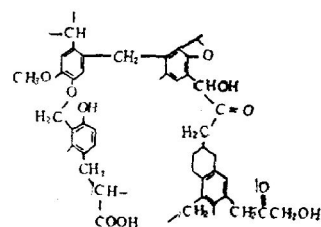


图1 褐煤的局部结构
(据Wender)

个之多, 这个结构的碳原子不应在褐煤结构模型中大量出现, 而是半无烟煤阶段左右结构的主要特征。

松散的开式结构与紧密的块式结构对煤的热降解机理有重要影响。开式结构中芳环共轭对 β 位碳键的解离影响要比块式的大得多, 它可以解释为什么低级煤热降解的起始温度以及在岩石评价试验中 T_{max} 偏低等多种现象。这些将在下文中作进一步的讨论。

2. 含氧官能团的分布

杨文的模型设定了羧基、甲氧基、酚羟基、醇羟基、醚基(环内)等共5种含氧官能团。这些都是褐煤中确实存在的, 但不知何故忽略了羰基 $>C=O$ 。它可用盐酸存在下加 NH_2OH 进行肟化反应来直接测定, 并反映在红外光谱的 $1710cm^{-1}$ 吸收带中。我们曾对它进行过测定, 在我国一些褐煤中也是存在的。醚基通常作为氧桥出现, 它是纤维素的环结构在煤化作用中被破坏后的残留物。

不同演化程度的煤中各种含氧官能团的分布规律如何? Attar 等^[8]总结了文献中的大量数据, 提出如下的数学关联式:

$$\text{对醚基, } Z_{\text{醚}} = 17.83u^{-0.6483}$$

$$\text{对酚基, } Z_{\text{酚}} = 2.083u^{-0.604}$$

$$\text{对羰基, } Z_{\text{羰}} = 2.8138u^{-0.4334}$$

$$\text{对羧基, } Z_{\text{羧}} = 0.1835 + 0.0185u - 0.000119u^2$$

式中 Z_j 为该 j 官能团的总氧量, u 为与元素分析值有关的关联变数, 其值为:

$$u = \left(\frac{100 X_o}{X_c} \right)^2 \frac{1}{MW}$$

上式中 X_o 为氧的原子分数, X_c 为碳的原子分数, MW 为根据元素分析计算的假想分子量。这组公式中羧基计算式的相关系数较差。好处是可以从元素组成来估计含氧原子团的分布, 缺点是缺少醇羟基、甲氧基等官能团的数据。

在一些参考书中广泛引用了^[7,9] van Krevelen 的含氧官能团与煤的演化程度的关系图。我们据此^[7]估计了含碳为70%、含氧为25%的褐煤的含氧官能团的分布, 同时列出文献^[5]中 $O/C=0.281$ 的Ⅲ型干酪根的数据, 与杨文中的设想值相比较, 如表1。

表1 褐煤模型中含氧官能团的分布

含 氧 官 能 团	据文献 [1]	据文献 [7]	据文献 [5]
羧基—COOH/R	38.5	24	33
甲氧基—OCH ₃	11.5	4	3
酚羟基—Ar—OH	19.2	20	25
醇羟基—R—OH	15.4	11	6
羰基及羧基 $>C=O$	—	8	14
醚基及其他C—O—C	15.4	33	19

(以氧原子为100的百分数)

由表可见, 杨文模型中含氧官能团分布的特征是对甲氧基含量的估计偏高; 醚基的含量偏低, 后者与模型中缺少氧桥结构有关, 而环内的醚结构多达4个, 似已偏高。羰基在煤的降解后期生成 CO 与 CO_2 , 是不应被忽略的。而过高的甲氧基含量可能与对木质

素中甲氧基的稳定性估计偏高有关,这一点在下一节中将作进一步的讨论。

3. 关于脂族结构

褐煤模型中的脂族结构包括烃基侧链、脂环与亚甲基桥三部分。杨文模型忽略 C_4 以上的烃基,对镜质组来说,是合理的。在脂环结构上,可能考虑了一些多环类脂体先质结构的影响,虽然从褐煤中可以获得诸如甾、萜等脂环标志物,但是数量极少,正如直到 C_{32} 的直链烷烃系列一样,虽然存在,然而在考虑设计褐煤的分子模型时,也应如 C_4 以上烃基一样,以把它忽略为宜。这样,就不会在模型上过多出现骈合的脂环及其甲基侧链,整个模型的各种结构参数,就会更趋合理。亚甲基桥是构成褐煤脂族部分的重要结构形式,它为现代选择性氧化生成物中存在大量 C_1-C_4 二元酸的结果所证实^[10],它与热降解生烃关系甚大,应予充分考虑。

二、褐煤的热降解步骤模型

1. 关于建立热降解模型的依据

通常可以从三个方面来寻找建立热降解模型的依据。一是根据不同演化深度煤的元素分析、结构参数分析、官能团含量分析;二是根据与热降解反应有关的热力学与动力学数据,包括一些化学键的解离能,一些反应的活化能等;三是根据人工热模拟试验取得的煤的热解产物的组成与产率。建立了模型之后,反过来又可以由此估测热降解产物例如生烃的潜力。

由于可用的有关我国煤的化学结构分析资料太少,所以杨文不得不只能从元素分析参数 H/C 与 O/C 原子比的变化,按照 van Krevelen 图中的演化曲线作为推测热降解步骤的主要依据。但是由于煤的热解反应十分复杂,而元素平衡方程只有 C 、 H 、 O 三个元素,因而这种推测必然有相当大的主观随意性。

杨文中把褐煤的热降解过程用各种原子基团的脱落来描述,并大体上划分为五个阶段:(1)脱羟基与羧基阶段;(2)脱甲氧基阶段;(3)脱 C_3 烃基阶段;(4)脱 C_1 与 C_2 烃基阶段;(5)石墨化阶段。

为了证明上述顺序的合理性,文章引用了一些化学键断裂能的数据。这对研究煤的热解机理无疑是十分重要的资料,可惜数据太少;现从笔者历年来汇集的这方面的数据^[7,11-13],摘录一部分作为补充,列于表2。

2. 关于原子团的脱落顺序

煤的热降解反应,不能简单地看作是一些原子团从大块的环结构上脱落的过程,当然这也是其中的一个重要内容。杨文中提出的原子团脱落顺序,作为煤从褐煤到无烟煤不同演化阶段的热降解反应的特征,有不少值得商榷的地方。

(1) “第一阶段——脱羟基羧基”

作为褐煤向气煤转化的阶段,杨文认为该阶段将“脱落连接在碳环、杂环和侧链上的全部 $-OH$ 以及大部分 $-COOH$,生成 CO_2 与 H_2O 。”

羧基在煤热降解过程中早期即分解生成 CO_2 :

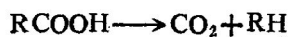


表2 一些化学键的解离能 (kJ/mol)

* HOOC—COOH	178	C ₆ H ₅ —OH	447
* CH ₃ O—CH ₃	335	C ₆ H ₅ O—CH ₃	255
* C ₆ H ₅ —CH ₃	414	C ₆ H ₅ —OCH ₃	359
* CH ₃ —C ₂ H ₅	353.5	C ₆ H ₅ CH ₂ —H	334
* CH ₃ —CH ₃	369	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	263
* CH ₃ —H(平均)	418	C ₆ H ₅ —CH ₂ CH ₂ CH ₃	368
		C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₂ CH ₃	259
		C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ —CH ₃	330
		C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₂ C ₆ H ₅	198
		C ₆ H ₅ O—CH ₂ C ₆ H ₅	217

(表中有 * 的数据是杨文中所引用的)

这一点无可异议。

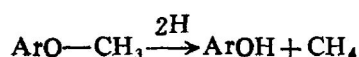
但是羟基的情况不同。煤中的羟基是对热很稳定的官能团之一。焦煤中还存有少量羟基，并在炼焦过程中生成大量的酚。甚至在高压加氢处理煤时，酚基都是不易脱尽的^[14]。表1列出的苯酚中氢氧基的解离能达447 kJ/mol，远高于烷烃碳—碳、碳—氢键的数值。实际上，羟基的脱尽远在甲氧基与羧基脱除之后^[17]。

有一部分与碳碳双键以β位连接的酚羟基有可能在热解初期即行脱落，例如杨文的模型中画出的ArCH₂—OH与C=CCH₂—OH，由于双键的共轭效应，这种结构中的β位的C—O键的解离能，有可能比苯酚中的降低三分之一或更多。

(2) “第二阶段——脱甲氧基”

将脱甲氧基列为次于羟基或羧基脱落的第二阶段，并以此作为气煤演化至焦煤期间生烃开始的主要标志，窃以为欠妥。

甲氧基在煤中是与芳环相连的，有如木质素中的情况。甲氧基脱落生成甲烷的反应主要是：



而不是：



由表1列出的数据可见，前一反应中O—C键的解离能仅为255 kJ/mol，而后一反应中C—O键的解离能达359 kJ/mol，两个反应孰先孰后，是很明显的。这一点也可以用芳环中碳碳双键的共轭效应来解释。

脱甲氧基在褐煤热降解的初期已经完成。木质素中的甲氧基在成岩作用过程中当泥炭转化为褐煤时即已开始分解。我们曾试测过H/C原子比为0.95的黄县褐煤，发现甲氧基的含量已接近于零。

因此，对甲氧基在褐煤以后的演化阶段中对生烃的贡献不能估计过高，把它作为“生烃开始的主要标志”的提法似乎不尽合适。

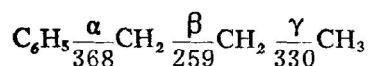
从气煤到焦煤这一阶段确实开始生成为数可观的甲烷，但这不是主要来自甲氧基的脱落，而很可能是由于芳环上的取代乙基与丙基或亚甲基桥等β位开裂所作的贡献。

例如表2中列出的乙基苯开裂脱落甲基时的解离能仅为263 kJ/mol，是较容易在煤

的热降解前期大量发生的。如果有两个以上的芳环同时对亚甲基桥起共轭作用, 例如联苯, 则解离能更低。

(3) “第三与四阶段——脱 C_3 烃基与 C_1 、 C_2 烃基”

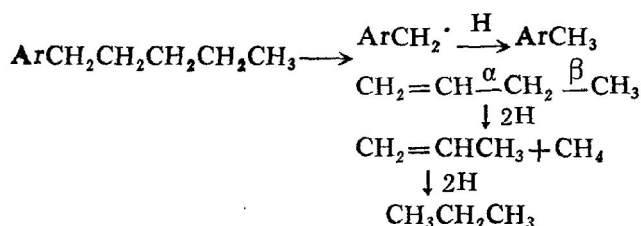
这两个阶段都与芳环上的烷基的分解有关。这里试以丙基苯中 α 、 β 、 γ 三个碳碳键的解离能作一比较:



它们的解离能分别为 368、259 与 330 kJ/mol, 与正丙烷的碳碳键解离能 353.5 kJ/mol 相比较, 丙基苯中的 β 键因受苯环双键的影响而使解离能显著降低, γ 键因位置稍远, 影响减小, 而 α 键则有所增强。因之芳环上的丙基开裂顺序应为 β 、 γ 、 α 。

在煤、干酪根、沥青质等热降解反应的研究中, 应对 β 开裂作用有充分的估计。

当烷基的碳链在 C_3 以上时, 这种作用有连锁性。在芳环的 β 位开裂之后, 脱落下的自由基重排为 α 烯烃, 烯烃的双键又使共轭键的解离能减弱, 导致再次裂解, 最后生成 C_1 — C_3 的烷烃。以正戊基为例:



β 开裂作用的结果, 在芳环大分子上的次甲基将产生自由电子对, 因受芳环中双键的影响, 它的性质相对稳定, 同时又由于大分子的活动性能差, 所以甲基的形成要比脱落的小分子生成气态烃滞后, 从而在煤或干酪根的演化过程中, 直到 $H/C=0.5$ 左右之前, 母质中的自由基浓度是不断增加的, 尔后才急剧降低^[15]。

再来考虑一下芳环上甲基在热降解过程中的行为。

芳环上甲基脱落生成甲烷的反应是较困难的, 因为 α 位的碳—碳键较坚固, 例如甲苯中甲基碳与苯环上碳的解离能达 414 kJ/mol, 比甲基上的碳—氢键的 336 kJ/mol 要高得多。因此芳环上甲基在热降解过程中的表现, 脱氢作用比脱甲基更为容易。其结果将导致亚甲基的环化 (例如图 2-A 所示)。

因此, 对煤中芳环上的烷基, 在考虑它在热降解过程中对生烃的贡献时, 不能对甲基与 C_2 以上烷基中 α 位碳寄有太大的希望。这部分碳的很大一部分最后将残留在固体残渣中, 或者归属于“无潜力碳”。

X射线衍射分析与碳13核磁共振分析的结果都表明^[16], 当煤的演化进入无烟煤以上的阶段时, 环化作用迅速加剧, 开始形成大块的稠环结构。在此之前, 主要的作用是裂解而不是缩聚。这一点与60年代的认识有所不同, 当时认为裂解与缩聚是接近同步的。

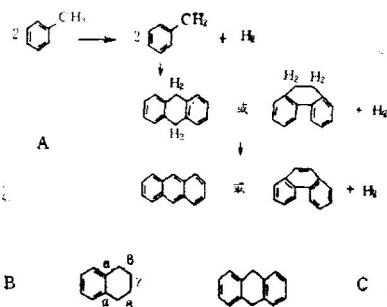


图2

3. 脂环结构的热降解

脂环结构在低演化程度的煤结构中有重要地位。杨文的褐煤模型中就给出了近10个左右的脂环, 超过芳环的数字。但杨文未对脂环的热降解进行讨论。这里试对这一问题作一补充。

脂环在热降解过程中的途径有二。一是开环裂解成为烷基, 这时将对生烃有较大贡献; 二是脱氢芳构化, 这时这部分碳的归宿将成为“无潜力碳”。

单纯就脂环而言, 碳碳键比碳氢键的解离能略低, 大致与同碳数的烷烃相似, 它的反应应发生在煤热降解的中后期。

对煤的降解产物用核磁共振等技术进行结构分析的结果表明, 煤中的脂环大多与芳环相联接。而它的结构方式与它的降解途径有关。

以四氢化萘的结构为例(图2-B): 脂环上的碳碳键的解离能因受苯环的影响而不一致, β 与 γ (同时受双键双重影响)键的解离能显著减弱, 就比较容易开裂, 形成乙基或甲基与丙基, 从而对生烃作出贡献。

如果结构如图2-C所示, 这时苯环之间的亚甲基的碳碳键比较稳定, 而碳氢键则处于 β 位置, 所以容易导致脱氢而芳构化。

绿河油页岩属典型的I型干酪根, 它含有丰富的脂环^[17], 是重要的生烃的一种母质结构。按照现代的褐煤结构模型, 脂环多与零散的芳环相连, 类似四氢萘的结构, 因之它们的生烃成气的潜力是不可低估的。

本文着重讨论了从结构参数出发来考虑煤的化学结构模型; 从化学键的解离能与 β 开裂的角度来分析煤的热降解反应步骤模型。

关于煤的结构模型, 最近又有人从煤的质子核磁共振的自由感应衰减(Free induction decay)曲线出发, 提出新的概念, 即由刚体部分(Rigid phase)与可动部分(Mobile phase)所组成^[18]。后者的分子量较小, 有可能存在于前者的大分子网络骨架之中。关于煤的热降解反应, 还应研究各种基团的热降解动力学, 同时考虑矿物质的催化影响。随着人们认识的不断深化, 对煤的成烃规律也一定会逐渐露出它的庐山真面目。这就需要我们积累我国各种煤的大量分析研究资料, 孜孜不倦地进行各种探索。本文虽然对杨文提出了一些不同的意见, 但对这个目标, 我想是一定与杨文宽同志以及广大煤化学工作者完全一致的。

参 考 文 献

- [1] 杨文宽, 1987, 石油与天然气地质, 第8卷, 第1期。
- [2] Fuchs, W. et al., 1942, Ind. Eng. Chem., Vol.34, P.587.
- [3] van Krevelen, D.W., 1961, Coal, Elsevier, Amsterdam.
- [4] Given, P.H., 1960, Fuel, Vol.39, P.147.
- [5] Behar, F. and Vandenbroucke, M., 1986, Revue de L'Institut Francais du petrole, Vol.41, P.173.
- [6] Wilson, M.A. et al., 1985, Org. Geochem., Vol.8, P.299.
- [7] 陶 著主编, 1984, 煤化学, 冶金工业出版社, 北京。
- [8] Attar, A. et al., 1982, Coal Structure, Ed. Meyers, R.A., P.131-198, Academic Press, New York.
- [9] Tissot, B.P. et al., 1978, Petroleum Formation and Occurrence, P.212, Springer-Verlag, Berlin.

- [10] Deno, N. et al., 1981, *Fuel*, Vol.60, P.210.
[11] Bamford et al., 1972, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol.5, Elsevier, Amsterdam.
[12] Benson, S.W., 1976, *Thermochemical Kinetics*, 2nd.ed., Wiley, New York.
[13] Gavalas, G.R., 1982, *Coal Pyrolysis*, Elsevier, Amsterdam.
[14] Messenger, L. et al., 1979, *Fuel*, Vol.58, P.655.
[15] Durand, B., 1980, *Kerogen*, Chap.8, I.F.P., Paris.
[16] Wilson, M.A. et al., 1984, *Anal. Chem.*, Vol. 56, P.933.
[17] Yen, T.F. et al., 1976, *Oil Shale*, Elsevier, Amsterdam.
[18] Given, P.H. et al., 1986, *Fuel*, Vol.65, P.155.

A DEBATE ON THE STRUCTURE AND THERMO-DEGRADATION MECHANISM OF BROWN COAL

Qin Kuangzhong

(*Beijing Graduate School of Huadong College of Petroleum*)

Abstract

The modern typical structural model of brown coal may be described by its structural parameters determined by various chemical and instrumental analyses, and the model suggested by Mr. Yang was so examined with current literature data. Higher hydrogen aromaticity, lower ring condensation index and an appropriate adjustment of the distribution of functional groups were proposed for the modification of the model. As for the mechanism of its thermodegradation, the methoxyl group seems to be dissociated readily during the initial stage and contributes only little of methane. The role of β -scission of the substituents on the aromatic rings is emphasized since the conjugation effect due to the aromatic double bonds lowered significantly the dissociation energy of the β -bond. The methyl group on the aromatic ring tends to the cyclization rather than demethylation, so limits the formation of methane from the methyl group. However, the naphthenic ring such as in the structure of tetralin, ruptures more easily than its dehydrogenation, its potential of hydrocarbon formation must not be underestimated. The relation between the structural model and the thermo-degradation mechanism is also approached.