

# 煤成烃反应机制的红外光谱证据

张爽, 姚素平, 尹宏伟

(南京大学地球科学与工程学院, 南京 210046)

**摘要:**应用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析及计算机分峰拟合技术, 对不同温度下热模拟煤样的脂肪族、芳香族官能团含量及其化学结构热演化特征进行了精细表征与分析。研究表明, 除了热裂解反应, 脂肪族芳构化反应与芳香族缩聚反应在煤成烃过程中同样占有重要地位。煤样脂肪氢及芳香氢的含量变化均为多种不同类型化学反应综合作用的结果, 单一的官能团含量分析并不能准确反映煤的成烃反应机制及潜力。进一步对煤样脂肪族及芳香族化学结构热演化特征分析发现, 煤成烃初期以活化能较低的长链脂肪族结构断裂脱落、生成液相产物为主, 并在 325 °C 到达生油高峰; 325~400 °C 阶段, 前期断裂脱落的长链脂肪族结构除了进一步热裂解生成气态烃产物, 还有相当一部分发生了芳构化反应, 导致煤样芳香氢含量升高。随着热模拟温度的升高, 芳环上的短链脂肪族取代基首先从苯环  $\beta$  位开始断裂脱落, 发生甲基化作用; 随后甲基、桥键等在高温作用下进一步从苯环上断裂脱落, 发生去甲基化作用。煤成烃过程中芳香族缩聚反应具有明显的阶段性, 其中 300~400 °C 阶段主要为脂肪族芳构化产物的缩聚。而煤样原有芳香族结构由于芳环取代基及桥键的阻碍作用, 其缩聚反应则依赖去甲基化作用的进行, 主要发生在 500~600 °C 高温阶段。

**关键词:** FTIR; 芳构化; 缩聚; 甲基化; 去甲基化; 煤成烃反应

中图分类号: TE135

文献标识码: A

## FTIR study of hydrocarbon generation reactions of coal

ZHANG Shuang, YAO Suping, YIN Hongwei

(School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210046, China)

**Abstract:** The thermal evolution characteristics of bulk coal as well as chemical structural characteristics of aliphatic and aromatic groups within an artificially matured coal series were characterized and analyzed combining the FTIR analysis with a computer curve-fitting method. The results showed that except for thermal cracking reactions, the aromatization reactions of aliphatic structures and the condensation reactions of aromatic structures also played important roles in the hydrocarbon formation of coal. Both contents of aliphatic hydrogen and aromatic hydrogen were subjected to more than one type of chemical reaction. Functional group analysis alone cannot accurately reflect the mechanism of hydrocarbon generation reactions and the hydrocarbon generation potential of coal. Further investigations on the thermal evolution characteristics of aliphatic and aromatic chemical structures indicated that the initial phase of hydrocarbon generation of coal is dominated by the formation of oil products due to the prior cleavage of long-chain aliphatic groups with lower bond energies. The highest yield of oil products is reached at 325 °C. Except for generating gaseous hydrocarbons via further thermal cracking, a significant proportion of long chain aliphatic structures are involved in aromatization reactions in the range of 325–400 °C, leading to the increased content of aromatic hydrogen of coal. With increasing temperature, the short chain aliphatic substituents begin to cleave from the  $\beta$ -position to aromatic rings, indicating the methylation of aliphatic substituents. At higher temperature stage further demethylation takes place with the breaking of methyl and bridged bonds connected to aromatic rings. The condensation reactions during hydrocarbon formation of coal take place in stages. The lower temperature phase in the range of 300–400 °C is dominated by the condensation of aromatization products. Due to the steric hindrance of substituents and bridged bonds, the condensation between the primary aromatic structures of coal mainly takes place along with the demethylation effect in the range of 500–600 °C.

**Key words:** FTIR; aromatization; condensation; methylation; demethylation; hydrocarbon generation reactions of coal

收稿日期: 2018-03-02; 修订日期: 2018-07-02。

作者简介: 张爽 (1993—), 男, 硕士研究生, 从事煤成烃模式及机制研究。E-mail: zsnju@foxmail.com。

通信作者: 姚素平 (1965—), 男, 教授, 从事油气地球化学、环境地球化学和煤地质学研究。E-mail: spyao@nju.edu.cn。

基金项目: “十三五” 国家科技重大专项“东濮凹陷油气富集规律与增储领域” (2016ZX05006-004) 资助。

红外光谱是研究煤化学结构的重要手段,目前已被广泛应用于煤和烃源岩干酪根结构、类型划分及生烃潜力评价等多项研究<sup>[1-6]</sup>。傅里叶自去卷积与计算机分峰拟合技术的发展极大地提高了红外光谱定量与半定量分析的准确度,并广泛应用于煤的成烃模式与机理研究<sup>[7-11]</sup>。IBRAAR等<sup>[7]</sup>对自然演化煤样红外光谱进行分峰拟合,研究了煤化过程中煤的化学结构演化特征。张科等<sup>[8]</sup>利用计算机分峰拟合对自然演化系列和人工模拟实验系列煤样的红外光谱进行精细解析,详细研究了煤化作用机制并探讨了煤化程度的红外定量表征。张蕤等<sup>[9]</sup>结合煤样显微组分镜下统计与红外吸收峰信息,初步确定了新疆吐哈盆地侏罗纪藻烛煤的生烃特征和模式。LI等<sup>[10]</sup>运用FTIR对热模拟煤样进行半定量结构分析,研究了煤的热演化机制,提出在470℃后( $R_o > 3.0\%$ )有一个新的热演化突变阶段。

由于煤的成烃过程及潜力主要取决于煤中脂肪族结构的含量及其热演化特征,前人研究大多局限于通过选择红外参数来表征煤中特定官能团间相对含量的热演化规律,进而研究煤的成烃演化特征。对于煤中各类结构特别是芳香族结构的具体化学结构特征及其热演化机制,则缺乏深入精细的表征与研究分析,因而难以全面反映煤成烃各阶段官能团含量演化特征背后的化学反应机制。研究表明,相对于芳构化反应与缩聚反应,脂肪族热裂解反应在煤成烃过程中所占的地位可能被过分高估了<sup>[12-13]</sup>。一方面,煤成烃过程中部分脂肪族结构可以通过芳构化反应转化为芳香族结构,导致煤的成烃潜力减小<sup>[12]</sup>;另一方面,芳构化反应与缩聚反应可以为脂肪族自由基成烃反应提供自由氢<sup>[14]</sup>。由此看来,深入研究煤成烃各热演化阶段发生的化学反应类型,对于煤的成烃机制研究及成烃潜力评价具有重要意义。

本文应用计算机分峰拟合,对热模拟煤样红外光谱进行了精细解析,精确表征了煤样中各类官能团含量的热演化特征。在此基础上,选定红外参数重点对煤样脂肪族与芳香族结构的化学结构特征进行了表征,进而通过分析其热演化特征,揭示了煤成烃各阶段发生的化学反应类型,旨在为煤的成烃反应机制及潜力提供更为全面的认识与评价。

## 1 实验样品及方法

实验样品采自山东省兖州煤田二叠系山西组3号煤层,其镜质体反射率为0.65%。镜下显微组

分统计分析显示,该煤样显微组成以镜质组(70%)为主,壳质组(14.5%)与惰质组(11.5%)次之,同时含有一定量矿物沥青基质组分(4%)。其中,壳质组分以孢子体、角质体和树脂体为主。

热模拟实验采用中石化无锡石油地质研究所的烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟方法<sup>[15]</sup>,将样品破碎成1~2 cm粒径颗粒并混合均匀,烘干后加入热模拟实验装置,分别升温至250,300,325,350,400,450,500,550,600℃等9个不同温度点,升温速率为20℃/h,升至设定温度点后恒温48 h,具体实验方案见参考文献[16]。

FTIR测试在南京大学表生地化国家重点实验室完成,采用Thermo Nicolet FTIR 6700型仪器,测试方式为漫反射式。将样品在玛瑙研钵内研磨至200目以下后,在60℃下烘干24 h。实验前用KBr粉末进行背景采集,然后将煤样放入样品池进行光谱采集,采集范围为4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为128次。物质成分的复杂性导致煤的红外吸收峰种类较多,常出现多个官能团吸收峰互相重叠的情况,给吸收峰的辨别和峰面积的测定带来困难。本文结合煤样红外光谱的二次导数谱图和傅里叶自去卷积信息,对煤的红外光谱进行了计算机分峰拟合,进而对不同官能团的吸收峰面积进行了计算。大多数分峰结果的拟合相关指数 $r > 0.996$ ,表明红外分峰结果的拟合度很高。少数高热演化程度煤样由于脂肪族吸收峰区域吸收强度太低,谱图受噪声影响较大,但拟合相关指数 $r$ 也保持在0.98以上。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 煤中官能团含量变化特征

由于样品颗粒的散射作用,实际采集到的红外光谱总体呈倾斜状。为了方便对不同热演化程度煤样的红外光谱特征峰强度进行对比,本文对红外光谱进行了基线校正,校正后的光谱如图1所示。表1为热模拟煤样红外光谱主要吸收峰归属。可以看到,1700 cm<sup>-1</sup>附近的C=O键吸收峰强度随着热模拟温度的升高持续减小,直至600℃时才接近消失。该现象表明煤中含氧官能团的裂解脱落基本贯穿整个煤成烃过程,这是由于煤中包含酯基、羧基、羰基、醛基、酮基等一系列活化能各不相同的含氧官能团。由于煤的成烃反应机制及潜力主要取决于C、H元素,因此本文将研究重点放在了脂肪族与芳香族结构的热演化特征上。

3000~2800cm<sup>-1</sup>范围内的脂肪族C-H键伸缩

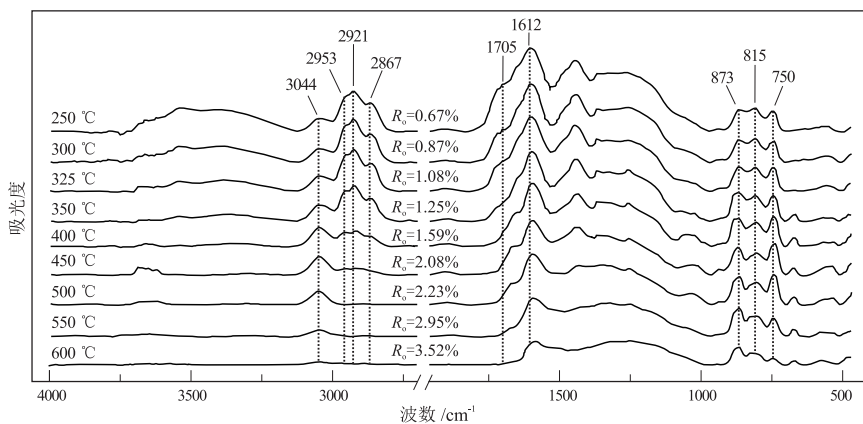


图 1 热模拟煤样红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of artificially matured coal samples

表 1 煤红外光谱特征峰归属

Table 1 Band assignments for FTIR spectra of coal

编号	峰位/cm <sup>-1</sup>	吸收峰归属
1	3100~3000	芳香族 C-H 键伸缩振动
2	2985~2955	脂肪族-CH <sub>3</sub> 不对称伸缩振动
3	2925~2910	脂肪族-CH <sub>2</sub> 不对称伸缩振动
4	2 895	脂肪族-CH 不对称伸缩振动
5	2867	脂肪族-CH <sub>3</sub> 对称伸缩振动
6	2846	脂肪族-CH <sub>2</sub> 对称伸缩振动
7	1730~1650	酯、酸、醛、酮等的 C=O 键伸缩振动
8	1615~1585	芳香族 C=C 伸缩振动
9	890~855	芳核上 C-H 键面外变形振动, 1 个相邻 H 原子
10	835~803	芳核上 C-H 键面外变形振动, 2 个相邻 H 原子
11	787	芳核上 C-H 键面外变形振动, 3 个相邻 H 原子
12	765~745	芳核上 C-H 键面外变形振动, 4~5 个相邻 H 原子

振动吸收强度和 900~700 cm<sup>-1</sup> 范围内的芳香族 C-H 键的面外弯曲振动吸收强度在多项前人研究中被用来表征煤中脂肪氢和芳香氢的含量<sup>[17-18]</sup>。本文对上述 2 个范围内的红外特征峰面积分别进行了测定,以表征煤中脂肪氢与芳香氢含量随热演化变化特征。

图 2 为 3000~2800 cm<sup>-1</sup> 范围内脂肪族 C-H 键伸缩振动吸收峰面积 ( $A_{al}$ ) 随热演化变化特征。可以看到,煤中脂肪氢含量随热模拟温度升高总体呈下降趋势。其中,325 °C 之前煤中脂肪氢含量下降极为缓慢,表明该阶段生烃作用较弱。随着温度升高, $A_{al}$  在 325~500 °C 阶段迅速下降,煤中脂肪族结构含量在该阶段随热演化程度升高迅速降低。其中,350~400 °C 阶段  $A_{al}$  下降了接近其峰值的 50%,这可能是由该阶段煤中脂肪族结构大量热解生烃造成的。当热模拟温度到达 500 °C 以上时,煤中的脂肪族结构含量已经趋近于 0。

图 3 为 900~700cm<sup>-1</sup> 范围内芳香族 C-H 键面

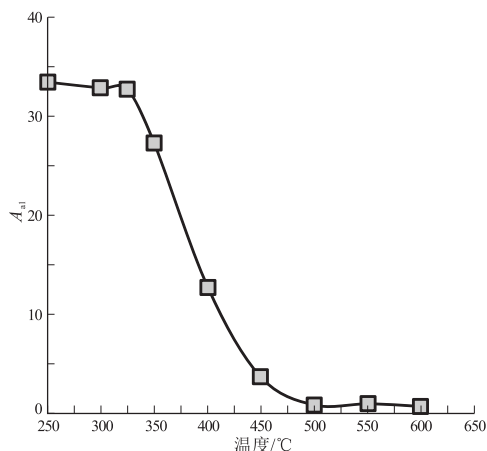


图 2 热模拟煤样脂肪族 C-H 键 FTIR 吸收峰面积

Fig.2 Integrated infrared absorptions of aliphatic C-H bonds of artificially matured coal samples

外变形振动吸收峰面积 ( $A_{ar}$ ) 随热演化变化特征。随热模拟温度升高, $A_{ar}$  总体呈先增后减的演化趋势,并在 400 °C 时到达最大值。红外光谱 3100~3000cm<sup>-1</sup> 范围为芳香族 C-H 键伸缩振动吸收峰,

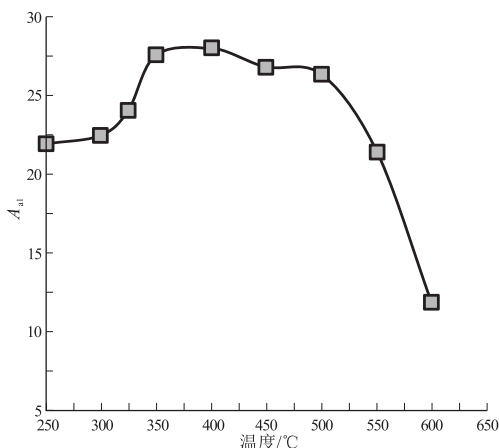


图3 热模拟煤样芳香族 C-H 键 FTIR 吸收峰面积

Fig.3 Integrated infrared absorptions of aromatic C-H bonds of artificially matured coal samples

其吸收峰强度演化趋势与  $A_{ar}$  基本一致(图1)。这些现象表明随热演化程度升高,煤中芳香氢含量呈先增后减的变化趋势。很多研究将煤中芳香氢含量的增加简单归因于芳环脂肪族取代基的脱落。然而,MCNEIL 等<sup>[19]</sup>研究表明,芳环所连脂肪族侧链的断裂一般从苯环的  $\beta$  位开始,这是由于该处 C-C 键的键能低于  $\alpha$  位 C-C 键。因此该阶段煤中芳香氢含量的增加不是由芳环取代基的脱落造成的。SCHENK 等<sup>[13]</sup>对自然演化煤样研究认为,脂肪族芳构化反应是造成该阶段煤样中芳香氢含量增长的主要原因。随着热模拟温度的进一步升高,煤中芳香氢含量的下降应该是由芳香族缩聚反应,使得部分苯环边缘碳原子变成了季碳原子<sup>[13]</sup>。500~600 °C 阶段  $A_{ar}$  迅速下降,表明煤样中芳香族缩合作用在热模拟高温阶段大幅增强。

光谱  $1600\text{ cm}^{-1}$  附近为芳环 C=C 键伸缩振动吸收峰。随热演化程度升高,芳环 C=C 键振动吸收峰强度呈下降趋势(图1),这是由于芳环缩合作用导致芳香族结构分子对称性升高,振动偶极矩减小。可以看到,该吸收峰强度是随温度升高逐渐降低的,而非仅出现在高温阶段,这表明煤样热模拟中低温阶段同样存在较为明显的缩聚反应。

由上述分析可以发现,煤的成烃演化过程中不仅仅存在脂肪族结构的热裂解反应,脂肪族芳构化反应与芳香族缩聚反应同样占有重要地位。一方面,煤中脂肪族结构含量不仅取决于热裂解反应的进行,还受脂肪族芳构化作用的影响;部分脂肪族结构在热演化过程中通过芳构化反应转化成了惰性的芳香族结构,忽略这一点则会导致煤的成烃潜力被高估<sup>[12]</sup>。另一方面,脂肪族芳构化反应会造

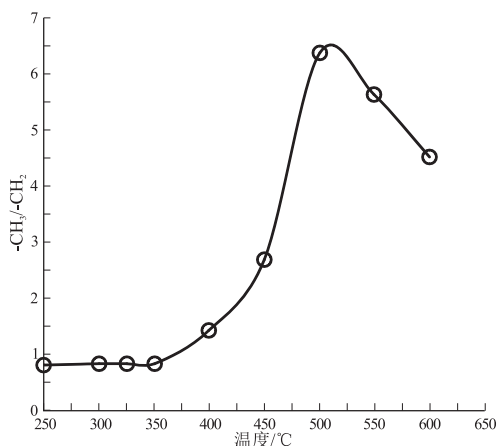
成煤中芳香氢含量升高,而芳环缩聚反应则会导致芳香氢含量降低,因此煤中芳香氢含量受芳构化反应与缩聚反应的共同影响。显然,煤中各类化学结构的含量变化是多种类型化学反应综合作用的结果,单一的官能团含量分析并不能准确反映煤的成烃反应机制及潜力。为了进一步明确煤成烃过程中各热演化阶段的化学反应机制,本文选择了几个红外参数对煤的脂肪族和芳香族结构化学结构特征进行了精细表征与分析,深入研究煤的化学结构热演化机理。

## 2.2 煤化学结构演化特征

### 2.2.1 脂肪族结构

参数  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  表征煤中甲基与亚甲基的相对含量大小,计算方法为:  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2 = A_{2957}/A_{2920}$ 。该值越大,表明煤样脂肪族结构中甲基的相对含量越高。

由图4可以看到,随着热模拟温度的升高,  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  比值总体呈先增后减趋势。350 °C 之前,  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  比值基本保持不变;350~500 °C 阶段,该比值迅速增大;500 °C 之后,  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  比值又发生下降。为了解释上述变化,我们对各热模拟温度下煤样的总油产率进行了测定。煤的总油产率包括排出油产率与热模拟残样中用氯仿抽提所得的残留油产率。可以看到,随着热模拟温度升高,煤样的总油产率迅速增加并在 325 °C 到达生油高峰,350 °C 后总油产率迅速下降(图5)。这表明 325 °C 之前为煤中壳质组分的解聚阶段,350 °C 后壳质组解聚生成的液相沥青组分开始大量裂解生烃。  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  比值的规律可以解释如下:壳质组分中富含裂解活化能较低的长链脂肪族结

图4 热模拟煤样  $-\text{CH}_3$  与  $-\text{CH}_2$  官能团 FTIR 吸收峰面积之比Fig.4 Intensity ratio of  $-\text{CH}_3$  absorption to  $-\text{CH}_2$  absorption in FTIR spectra of artificially matured coal samples

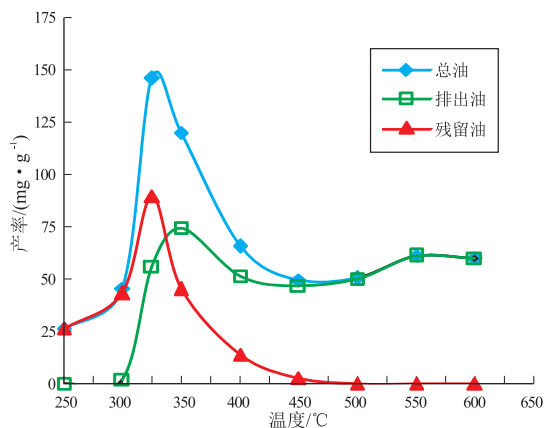


图5 煤样热模拟过程中总油、排出油及残留油产率

Fig.5 Yields for bulk oil, expelled oil, residual oil during thermal simulation of coal samples

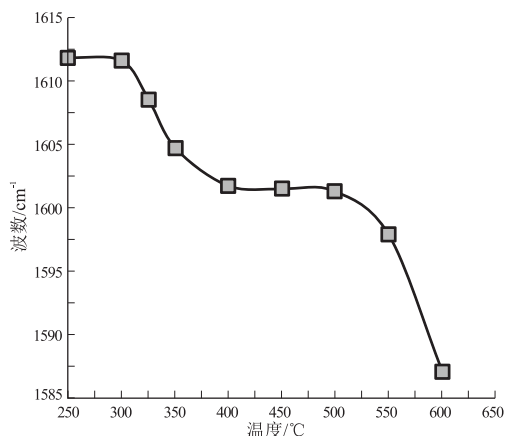


图6 热模拟煤样芳香族C=C键FTIR吸收峰频率

Fig.6 Wave numbers of infrared aromatic C=C bond of artificially matured coal samples

构<sup>[20]</sup>,因此热模拟低温阶段( $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ )主要为壳质组分中长链脂肪族结构裂解脱落,并生成液相产物。该阶段煤样中含有较高含量的长链脂肪族结构,脂肪族基团以亚甲基为主,因而 $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ 比值始终很低。 $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,煤样中的长链脂肪族结构在热力作用下进一步裂解生成气态烃并排出煤样,至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时煤样中残留油含量已经非常低。此时,煤样中的长链脂肪族结构含量大幅降低, $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ 比值开始迅速增大。随着温度的进一步升高,芳环上的短链脂肪族取代基也逐渐从苯环 $\beta$ 位开始裂解脱落,而苯环上则相应生成甲基取代基,该过程被称为“甲基化作用”。随着甲基化过程的进行,煤样中甲基的相对含量迅速上升。可以看到, $450\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段, $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ 比值大幅上升了1倍以上,这表明此时煤样中的亚甲基含量已经非常低,芳环取代基以甲基为主。 $500\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,苯环上的甲基取代基在高温作用下开始脱落生成甲烷, $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ 比值下降,该过程被称为“去甲基化作用”。

### 2.2.2 芳香族结构

煤中脂肪族结构在热演化过程中不仅热裂解生成了小分子烃类产物,还有部分通过芳构化反应转化成了芳香族结构。因此,明确煤成烃演化过程中参与芳构化反应的脂肪族结构含量,对于煤的成烃反应机制研究及成烃潜力评价具有重要意义。脂肪族芳构化导致煤中芳香氢含量升高,而芳环缩聚反应则导致芳香氢含量降低。不难理解,明确各热演化阶段参与缩聚反应的芳香族结构含量,是准确评估参与芳构化反应的脂肪族结构含量的关键所在。

芳香族缩聚反应会导致芳环C=C键伸缩振动

吸收峰频率向低波数方向偏移<sup>[14,21]</sup>。由于该吸收峰频率仅取决于芳环的缩合程度,因而可以很好地表征煤热演化过程中的芳香族缩聚反应过程。如图6所示,煤样芳环C=C键吸收峰频率随温度提高逐渐从 $1611\text{ cm}^{-1}$ 下降到 $1587\text{ cm}^{-1}$ ,表明煤中芳香族结构的缩合程度越来越高。芳环C=C键吸收峰频率的下降主要发生在 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $500\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2个阶段。可以看到,虽然芳香族缩聚反应会导致煤中芳香氢减少,但 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段的煤样芳香氢总量( $A_{ar}$ )依然呈上升趋势。该现象表明,脂肪族芳构化反应新生成的芳香氢数量超过缩聚反应中减少的芳香氢数量,即该阶段有较高含量的脂肪族结构参与了芳构化反应。由于芳构化反应的反应主体主要为长链脂肪族结构, $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段的芳构化反应过程可以概括为:煤中壳质组分首先在热力作用下解聚液化,该过程中裂解脱落生成的长链脂肪族结构除了进一步裂解生烃,还有相当一部分则经过环化、脱氢等过程发生了芳构化作用<sup>[22]</sup>。

$400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段煤样以芳环短链脂肪族取代基的裂解生烃作用为主。由于煤中剩余长链脂肪族结构含量很低,该阶段基本没有脂肪族芳构化反应发生。而煤样芳香氢含量( $A_{ar}$ )仅略微下降,则表明该阶段芳香族缩聚作用也较为微弱,这与芳环C=C键吸收峰频率仅小幅降低是一致的。 $500\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,煤样芳香氢含量与芳环C=C键吸收峰频率的大幅降低均说明,该阶段有很强的芳香族缩聚反应发生,导致芳香族结构缩合程度大幅上升,这一点也可以从煤样镜质体反射率的大幅升高体现出来。

热模拟煤样中包含煤样原有的和脂肪族芳构化新生成的两种芳香族结构。由图6可以看出,煤

成烃过程中芳香族缩聚反应体现出了明显的阶段性,这可能是由于上述两种芳香族不同的化学结构特征导致的。为此,我们利用分峰拟合对红外光谱  $900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$  范围内的芳香族 C-H 键面外变形振动吸收峰区域进行了精细解析,从而深入分析煤样的芳香族化学结构特征及其热演化规律。参数  $A_{745+765}/A_{855+873}$  代表煤样红外光谱  $745 \text{ cm}^{-1}$  和  $765 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰面积之和与  $855 \text{ cm}^{-1}$  和  $873 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰面积之和的比值。该比值可以表征煤样中苯环上连有 4~5 个相邻氢原子的芳香族结构与苯环上仅连有 1 个相邻氢原子的芳香族结构之间的相对含量。由图 7 可见,  $A_{745+765}/A_{855+873}$  在  $325 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  阶段呈连续上升趋势,表明该阶段有大量苯环上连有 4~5 个相邻氢原子的芳香族结构生成。显然,该类芳香族结构的缩合程度一般很低,且芳环上的取代基数量很少。容易推测,该类芳香族结构主要来源于长链脂肪族结构的芳构化及进一步缩聚作用。长链脂肪族结构通过环化、脱氢等过程新生成的芳香族结构单元含有的取代基数量一般很少,因而其芳环上相邻的氢原子数量较高。与此同时,由于  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  前煤样处于甲基化阶段,主要存在于煤样大分子网络中的原有芳香族结构,由于所连取代基、桥键等的阻碍作用,难以发生缩聚反应<sup>[23]</sup>。由上述分析可知,煤样热模拟中低温阶段 ( $<500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 缩聚反应的反应主体,应该为长链脂肪族芳构化生成的芳香族结构。该类芳香族结构进一步缩聚生成的芳香族结构单元含有的芳环数量一般较少,缩合程度较低,因而  $A_{745+765}/A_{855+873}$  在该阶段内呈上升趋势。

500~600  $^{\circ}\text{C}$  阶段,去甲基化作用的进行使阻

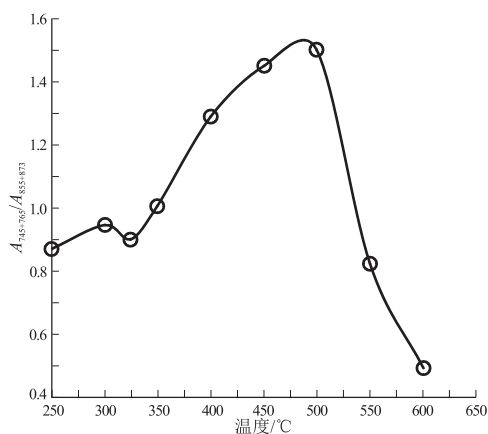


图7 热模拟煤样红外光谱  $745、765 \text{ cm}^{-1}$  与  $855、873 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰面积之比

Fig.7 Intensity ratio of integrated infrared absorption of  $745$  and  $765 \text{ cm}^{-1}$  bands to  $855$  and  $873 \text{ cm}^{-1}$  bands of artificially matured coal samples

碍芳环缩合的取代基和桥键从芳环上脱落,为煤样大分子网络结构内芳环间的缩聚反应提供了条件。因此,煤样高温阶段发生的芳香族缩聚反应,应该以煤样大分子网络中原有的芳香族结构为主。该阶段煤样芳香族结构的缩合程度迅速升高,连有 4~5 个相邻氢原子的芳环结构含量迅速降低,其中部分甚至转变为连有 1 个相邻氢原子的芳环结构,导致  $A_{745+765}/A_{855+873}$  比值大幅降低。此外,大量与氢原子相连的芳碳原子被转化成了稠环芳烃内部的季碳原子,这与该阶段煤样芳香氢含量的大幅下降是一致的。

### 3 结论

(1) 利用红外光谱对热模拟煤样的官能团含量进行分析表征发现,煤成烃过程中不仅存在脂肪族热裂解反应,芳构化反应与缩聚反应同样占有重要地位。煤中脂肪族结构除了裂解生烃,还有相当一部分发生了芳构化反应并导致煤样芳香氢含量升高,忽略这一点会导致煤的成烃潜力被高估。与此同时,芳香族的缩聚反应则导致煤样芳香氢含量下降。因此,煤中各类官能团含量的变化是多种化学反应综合作用的结果,单一的官能团含量分析并不能准确反映煤的成烃反应机制及潜力。

(2) 煤样热演化初期生烃作用微弱,以裂解活化能较低的长链脂肪族结构的断裂脱落、生成液相产物为主,并在  $325 \text{ }^{\circ}\text{C}$  到达生油高峰。 $350 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  阶段,长链脂肪族结构进一步裂解生成气态烃类产物,煤中残留油含量迅速下降。随着热模拟温度的进一步升高,芳环上的短链脂肪族取代基开始从苯环的  $\beta$  位断裂脱落并生成甲基苯,脂肪族结构中甲基的相对含量迅速升高,即发生甲基化作用。 $500 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  阶段,苯环上的甲基取代基在高温作用下裂解脱落,发生去甲基化作用。

(3) 煤热演化过程中缩聚反应的进行呈现出明显的阶段性,主要发生在  $300 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $500 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  2 个阶段。 $300 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  阶段,煤中芳香氢含量的上升表明,该阶段脂肪族芳构化生成的芳香氢含量高于芳香族缩聚反应中损失的芳香氢含量,这说明有较高含量的脂肪族结构发生了芳构化反应。

(4) 热模拟煤样中包含煤样原有的和脂肪族芳构化新生成的两种芳香族结构。由于芳环所连取代基和桥键的阻碍作用,煤样原有大分子网络结构中的芳香族结构在中低温阶段难以参与缩聚反应。而由长链脂肪族结构芳构化生成的芳香族结构,则具有取代基数量少及缩合程度较低的特征,

因而长链脂肪族芳构化生成的芳香族结构应该是 300~400 °C 阶段缩聚反应的反应主体,具体表现为煤样中苯环上连有 4~5 个相邻氢原子的芳香族结构含量在中低温阶段持续增长。500~600 °C 阶段,去甲基化作用为芳环间的缩聚反应提供了条件,因而该阶段芳香族缩合作用大幅增强,且反应主体为煤大分子网络中原有的芳香族结构。

#### 参考文献:

- [1] 韩峰,张衍国,蒙爱红,等.云南褐煤结构的 FTIR 分析[J].煤炭学报,2014,39(11):2293-2299.  
HAN Feng,ZHANG Yanguo,MENG Aihong,et al.FTIR analysis of Yunnan Lignite[J].Journal of China Coal Society,2014,39(11):2293-2299.
- [2] 黄福堂,冯子辉,邹玉良.海拉尔盆地煤及其显微组分的红外漫反射光谱特征[J].地球化学,1998,27(5):500-506.  
HUANG Futang,FENG Zihui,ZOU Yuliang.Diffuse reflectance infrared spectra of coals and coal macerals in Hailar Basin[J].Geochimica,1998,27(5):500-506.
- [3] LI Kejiang,KHANNA R,ZHANG Jianliang,et al.Comprehensive investigation of various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques[J].Energy & Fuels,2015,29(11):7178-7189.
- [4] 冯杰,李文英,谢克昌.傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J].中国矿业大学学报,2002,31(5):362-366.  
FENG Jie,LI Wenying,XIE Kechang.Research on coal structure using FT-IR[J].Journal of China University of Mining & Technology,2002,31(5):362-366.
- [5] GUO Yingting,RENTON J J,PENN J H.FTIR microspectroscopy of particular liptinite- (lopinite-) rich, Late Permian coals from Southern China[J].International Journal of Coal Geology,1996,29(1/3):187-197.
- [6] 薛向欣,刘艳辉,李勇,等.红外光谱法研究油页岩及干酪根的生油能力[J].东北大学学报(自然科学版),2010,31(9):1292-1295.  
XUE Xiangxin,LIU Yanhui,LI Yong,et al.Study on oil producibility from oil shale and kerogen by infrared spectra[J].Journal of Northeastern University (Natural Science),2010,31(9):1292-1295.
- [7] IBARRA J,MUÑOZ E,MOLINER R.FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process [J].Organic Geochemistry,1996,24(6/7):725-735.
- [8] 张科,姚素平,胡文瑄,等.煤红外光谱的精细解析及其煤化作用机制[J].煤田地质与勘探,2009,37(6):8-13.  
ZHANG Ke,YAO Suping,HU Wenxuan,et al.Analysis on infrared spectra characteristic of coal and discussion of coalification mechanism[J].Coal Geology & Exploration,2009,37(6):8-13.
- [9] 张蕊,孙旭光.新疆吐哈盆地侏罗纪煤生烃模式的红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2008,28(1):61-66.  
ZHANG Rui,SUN Xuguang.FTIR study on the hydrocarbon-generation mode of Jurassic coals from Turpan-Hami basin, Xinjiang[J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2008,28(1):61-66.
- [10] LI Wu,ZHU Yanming,WANG G,et al.Characterization of coalification jumps during high rank coal chemical structure evolution[J].Fuel,2016,185:298-304.
- [11] 余海洋,孙旭光.江西乐平晚二叠世煤成烃机理红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(5):858-862.  
YU Haiyang,SUN Xuguang.Research on hydrocarbon-generation mechanism of upper Permian coals from Leping,Jiangxi,based on infrared spectroscopy[J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2007,27(5):858-862.
- [12] MUSCIO G P A,HORSFIELD B.Neoformation of inert carbon during the natural maturation of a marine source rock; Bakken Shale,Williston Basin[J].Energy & Fuels,1996,10(2):10-18.
- [13] SCHENK H,HORSFIELD B.Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models;an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals,Germany [J].Organic Geochemistry,1998,29(1/3):137-154.
- [14] MANSUY L,LANDAIS P,RAU O.Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis.1. Hydrocarbons and polar compounds[J].Energy & Fuels,1995,9(4):691-703.
- [15] 马中良,郑伦举,李志明.烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J].沉积学报,2012,30(5):955-963.  
MA Zhongliang,ZHENG Lunju,LI Zhiming.The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J].Acta Sedimentologica Sinica,2012,30(5):955-963.
- [16] 张洪安,张爽,张云献,等.渤海湾盆地东濮凹陷古生界煤成烃特征模拟实验研究[J].石油实验地质,2017,39(4):527-534.  
ZHANG Hongan,ZHANG Shuang,ZHANG Yunxian,et al.Simulation of hydrocarbon generation of the paleozoic coals in the Dongpu Sag,Bohai Bay Basin [J].Petroleum Geology & Experiment,2017,39(4):527-534.
- [17] 朱学栋,朱子彬.红外光谱定量分析煤中脂肪碳和芳香碳[J].曲阜师范大学学报,2001,27(4):64-67.  
ZHU Xuedong,ZHU Zibin.Quantitative determination of aromatic-CH and aliphatic-CH by IR spectroscopy [J].Journal of Qufu Normal University,2001,27(4):64-67.
- [18] RIESSER B,STARSINIC M,SQUIRES E,et al.Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-I.R.:2.Studies of coals and vitrinite concentrates[J].Fuel,1984,63(9):1253-1261.
- [19] MCNEIL R I,BEMENT W O.Thermal stability of hydrocarbons: laboratory criteria and field examples [J].Energy & Fuels,1996,10(1):60-67.
- [20] DONG Jizhou,VORKINK W P,LEE M L.Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax [J].Geochimica et Cosmochimica Acta,1993,57(4):837-849.
- [21] BUSTIN R M,GUO Y.Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical compositions of artificial charcoals and inertinite in coals [J].International Journal of Coal Geology,1999,38(3/4):237-260.
- [22] ELLIS L,FISHER S J,SINGH R K,et al.Identification of alkenylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques:evidence for kerogen aromatic moieties with various binding sites [J].Organic Geochemistry,1999,30(7):651-665.
- [23] LANDAIS P,GERARD L.Coalification stages from confined pyrolysis of an immature humic coal [J].International Journal of Coal Geology,1996,30(4):285-301.