

油页岩临界热解中间体的结构表征

黄越^{1,2}, 洪文鹏¹, 丁皓姝¹, 高朔¹, 董花花¹, 李术元³

(1. 东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林 132012; 2. 吉林电子信息职业技术学院建工学院, 吉林 132021;
3. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 为探究抚顺油页岩有机质热解机理, 以其热解产物抽提率最高时获得有机体——临界热解中间体为研究对象, 采用核磁共振(NMR)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、快速裂解气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)技术对临界热解中间体进行了原子结构表征, 提出了该热解中间体平均分子结构模型的分子式 $C_{370}H_{570}O_{29}N_4S$ 。结果表明: 临界热解中间体的碳骨架结构主要由脂肪族碳构成, 脂碳率与芳碳率分别为74.7%和25.3%, 脂肪烷烃链的支化度 Bi 为4.31%, 亚甲基长链的平均碳数约为18个; 芳香碳以单环形式为主, 芳香环的平均取代程度为0.4左右; 杂原子主要以羰基氧、吡咯氮和噻吩硫的赋存形式存在。

关键词: 油页岩; 热解中间体; 结构表征; 分子式

中图分类号: TE662

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)05-0489-08

Structural Characterization of Critical Intermediate During the Oil Shale Pyrolysis

Huang Yue^{1,2}, Hong Wenpeng¹, Ding Haoshu¹, Gao Shuo¹, Dong Huahua¹, Li Shuyuan³

(1. School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China;
2. School of Civil Engineering and Architecture, Jilin Technology College of Electronic Information,
Jilin 132021, China;

3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: A critical intermediate with the greatest organic extraction yield during the pyrolysis of Fushun oil shale was investigated in this work. The structural characteristics of its atoms were analyzed by means of NMR, FTIR, XPS, and Py-GC/MS. According to the results, a new structural formula of the critical pyrolysis intermediate average model ($C_{370}H_{570}O_{29}N_4S$) was introduced. The results show that the skeleton structure of critical pyrolysis intermediate mainly consists of aliphatic carbon atoms. The contents of aliphatic and aromatic carbon are 74.7% and 25.3%, respectively. The branched degree of aliphatic chain Bi is 4.31%, and the average length of a methylene chain is about 18. The aromatic carbon atoms are mainly in the form of monocyclic aromatics, and the substitutive degree of aromatic ring is about 0.4. Carbonyl, pyrrole, and thiophene are the main forms of heteroatomic compounds in the critical pyrolysis intermediate.

Keywords: oil shale; pyrolysis intermediate; structural characterization; molecular formula

收稿日期: 2023-10-28.

基金项目: 吉林省科技发展计划资助项目(20220203094SF).

作者简介: 黄越(1988—), 男, 博士研究生, 550357338@qq.com.

通信作者: 丁皓姝, 女, 博士, 讲师, 13689882248@163.com.

油页岩以其能够提炼燃料油、资源丰富和用途广泛等优势成为了非常重要的接替能源和补充能源。然而,目前油页岩的综合利用效率是较低的,仅单一地用于燃烧发电,产生了诸如运行成本高、环境污染严重等问题。油页岩的综合利用效率低,除了与开发技术和生产工艺等方面存在问题有关,还与对油页岩中有机质的热解机理认识不足有关^[1-2]。1950年,Hubbard等^[3]首先提出油页岩热解中间体的定义,热解中间体为油页岩干酪根在加热过程中断裂的片段,被束缚在矿物质构成的骨架结构里没有挥发出去。热解中间体是干酪根的同系物,但与干酪根不同的是其可被一般有机溶剂抽提出来。Wen等^[4]发现油页岩的示差扫描量热曲线在比较宽的范围内存在特征峰,推测出油页岩热解中间体的生成,据此提出了干酪根分解可能的过程。Karavayev等^[5]发现热解中间体的分子量和元素组成依赖于沥青化的过程,温度越高,停留时间越长,碳含量越高,氢含量越低。近年来,Tiikma等^[6]使用高压釜对库克油页岩进行了等温热解实验,探究反应温度和恒温时间对热解中间体收率的影响;Zaidentsal等^[7]采用费舍热解实验研究库克油页岩沥青化的过程中有机质抽提的最优条件;Doan等^[8]模拟油页岩原位热解过程,探究反应压力、温度和停留时间等条件对不同成熟度油页岩热解中间体组成的影响。马跃等^[9-10]在饱和水介质条件下进行热压实验,探究油页岩热解过程中中间体的生成及反应机理;Li等^[11]结合傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)、气相色谱质谱(GC-MS)和X射线光电子能谱(XPS)等方法探究了桦甸油页岩热解中间体和页岩油的生成过程及结构组成,并与干酪根的结构进行对比;石剑^[12]采用EPR、GC-MS、NMR、XPS等表征手段分析了热解温度对龙口油页岩热解中间体结构性质的影响;侯吉礼等^[13]采用快速裂解气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)、EPR、FTIR等技术手段分析爱沙尼亚油页岩,通过其热解中间体的生成趋势反映终产物的生成速率变化。

目前,对于油页岩中有机质的系统研究主要围绕干酪根进行,通过实验测试方法描述其宏观热解特性,采用分子模拟技术探究其微观分子结构并构建了分子模型^[14-18],然而对于热解中间体的研究却较为分散。实际上,作为油页岩有机质在热解过程中产生的中间产物,对其开展系统的研究有利于揭示干酪根的分解和油、气产物的生成机理。本文以抚顺油页岩在热解过程中抽提率最高时获得有机抽提物,即临界热解中间体为研究对象,采用NMR、FTIR、XPS、Py-GC/MS技术对热解中间体进行了结构表征,并确定

了其平均分子式。为构建热解中间体的平均分子结构模型和进一步描述热解中间体的微观结构,以及揭示“干酪根—热解中间体—油气产物”的反应机理提供一定理论支持。

1 实验部分

1.1 样品制备

油页岩取自中国辽宁省抚顺市西露天矿区,经浸泡、清洗、干燥和筛分处理后,获得实验用粒径为100 μm以下的油页岩粉末。将油页岩粉末放入固定床反应器中进行热解实验,热解终温设置为400~500℃,升温速率为2℃/min,实验参数的确定已在相关文献中探讨^[19]。待热解温度达到设定的终温后,立即取出反应器,采用冷却水快速冲刷反应器外壁降温,防止热解产物进一步分解。从反应器中取出的固体产物采用N-甲基吡咯烷酮(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和氯化1-丁基-3-甲基咪唑(默孚科技(上海)有限公司)混合溶剂(NMP/[Bmim]Cl)进行超声波抽提。向抽提液中加入去离子水进行反萃取处理^[20-21],从中析出的絮状不溶物即为油页岩的热解中间体。不同热解终温下热解产物的收率如图1所示^[22],热解终温为450℃时热解中间体的收率最高为5.35%,此状态下的热解中间体介于大量生成和即将快速分解的临界状态,本文以此临界热解中间体为研究对象,样品工业分析和元素分析结果如表1所示。

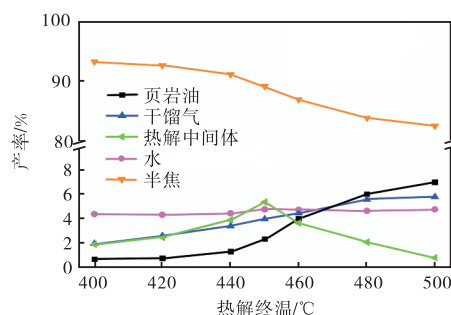


图1 抚顺油页岩热解产物收率

Fig.1 Pyrolysis product yields of Fushun oil shale

1.2 实验方法

采用液体核磁共振波谱仪(Bruker,德国400 MHz)测定热解中间体骨架结构。将样品溶解于氘代氯仿(CDCl_3)中,使用四甲基硅烷(TMS)做内标。 ^{13}C 谱扫描时间为3 s,扫描次数为5000次, ^1H 谱扫描时间为0.2 s,扫描次数为64次。

通过傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific,美国Nicolet-6700)分析热解中间体官能团信息。取1 mg热解中间体样品与100 mg溴化钾均匀混合,混合后

使用压片机在 10 MPa 的压力下压片。

表 1 工业分析和元素分析结果

Tab.1 Results of proximate and ultimate analysis

样品	工业分析 ¹⁾ /%				元素分析 ²⁾ /%					
	<i>M</i>	<i>V</i>	<i>A</i>	<i>F_C</i>	<i>w_C</i>	<i>w_H</i>	<i>w_O</i> ³⁾	<i>w_N</i>	<i>w_S</i> ⁴⁾	H/C
油页岩	2.3	18.9	75.8	3.0	14.7	1.8	4.7	0.5	0.2	1.49
热解中间体	—	—	—	—	79.8	10.2	8.5	0.9	0.6	1.54

注: 1) 空干基; 2) 干基; 3) 差减法; 4) 全硫。

使用 X 射线光电子能谱分析仪 (Thermo Scientific, 美国 ESCALAB 250Xi) 对热解中间体的杂原子赋存形态进行表征。采用 Al 靶 K α X 射线; 宽扫和窄扫过程中的通过能分别为 100 eV 和 30 eV; 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 功率为 150 W; 扫描速度为 2°/min, 扫描范围为 2° ~ 90°; 采集速度为 0.3 s/step, 采集步长为 0.02°。

热解中间体的快速热裂解产物分析在热解炉 (Frontier Lab, 日本 EGA/PY-3030D) 及气相色谱质谱联用仪 (美国 SQ8) 中进行实验。热解终温为 600 °C, 反应时间为 10 s。GC-MS 柱温箱初始温度为 50 °C 停留 5 min, 以 10 °C/min 升温速率升至 280 °C 停留 20 min; 进样口温度为 250 °C; 色谱柱 HP-5MS, 30.0 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m; 分离比为 50 : 1; 载气为氦气; 电子轰击源 (EI) 电离电压 70 eV; 溶剂延迟时间 5 min; 质量扫描范围 50 ~ 550 Da。

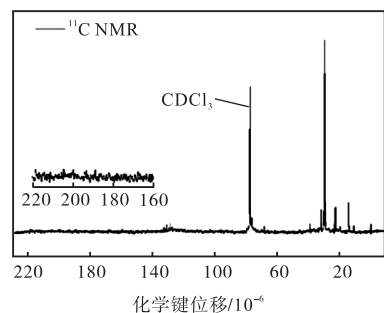
2 结果与讨论

2.1 骨架结构分析

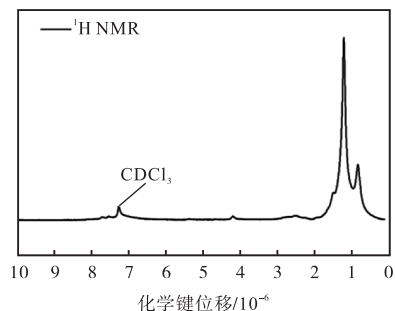
临界热解中间体的 NMR 谱图如图 2 所示, 化学键位移的归属如表 2 所示。核磁碳谱的出峰位置主要分布在 0 ~ 70 $\times 10^{-6}$ 和 120 $\times 10^{-6}$ ~ 165 $\times 10^{-6}$ 的范围内, 在 165 $\times 10^{-6}$ ~ 220 $\times 10^{-6}$ 出现的峰强度较弱, 以上区域的化学键位移分别归属为脂肪族碳结构、芳香族碳结构及羧基和羰基碳结构。在 70 $\times 10^{-6}$ 以内存在较多谱峰, 并且谱峰的强度非常突出, 说明脂肪族碳原子的比重高于其他类型碳原子。在 30 $\times 10^{-6}$ 左右出现的核磁峰归属为脂肪族结构中的亚甲基碳结构, 其谱峰最为突出, 相对含量达到了所有碳原子的 60% 以上, 表明脂肪族亚甲基直链构成了热解中间体的碳骨架主体。在 40 $\times 10^{-6}$ 附近的核磁信号代表了叔碳和季碳的存在, 其较低的相对含量表明脂肪族结构多数以长直链的形式存在, 支链较少。120 $\times 10^{-6}$ ~ 129 $\times 10^{-6}$ 信号带归属于质子芳碳, 其相对含量在各类芳香碳中是最高的; 在 129 $\times 10^{-6}$ ~ 137 $\times 10^{-6}$ 内出现的信号, 是由于桥接芳碳的存在而产生的, 表明热

解中间体中的芳香结构中还存在少量的双环形式。核磁氢谱中出现明显信号的区域集中在 0 ~ 3 $\times 10^{-6}$, 其中包含了甲基氢和亚甲基氢, 尤其是亚甲基氢的相对含量约占总氢原子数量的 70%, 其次为甲基氢、芳环中 α 位脂肪氢、芳氢和酚羟基氢, 芳氢含量较低表明芳香结构碳原子多与取代基相连。

表 3 为基于 NMR 解析结果计算获得的热解中间体的主要结构参数。热解中间体的脂碳率和芳碳率分别为 74.7% 和 25.3%, 脂肪链的平均支化度 *Bi* 为 4.31%, 即每 100 个碳原子中约包含 75 个脂碳原子和 25 个芳碳原子, 其中约有 3 个脂碳原子与支链相连, 较低支化度意味着脂肪族碳原子更倾向于以长直链的形式连接在一起, 而不是形成环烃化合物。亚甲基长链的平均碳数约为 18 个, 芳香环的平均取代程度约为 0.425 5, 即一个芳环中平均有 3 个芳碳原子被取代。



(a) 碳谱



(b) 氢谱

图 2 热解中间体的核磁谱图

Fig.2 Nuclear magnetic spectrum of pyrolysis intermediate

表 2 液体核磁 NMR 解析
Tab.2 Liquid NMR analysis

结构片段	化学键位移 $\delta/10^{-6}$	相对含量/%
脂链终端甲基碳 f_{al}^M	10 ~ 16	3.8
芳环甲基碳 f_{al}^A	16 ~ 22	1.6
与端甲基连接的亚甲基碳 f_{al}^B	22 ~ 25	6.5
亚甲基碳 f_{al}^H	25 ~ 36	54.3
叔碳、季碳 f_{al}^D	36 ~ 40	3.2
氧接脂碳 f_{al}^O	68 ~ 69	0.6
质子芳碳 f_{ar}^H	120 ~ 129	14.5
桥接芳碳 f_{ar}^B	129 ~ 137	7.0
侧枝芳碳 f_{ar}^C	137 ~ 148	3.2
氧接芳碳 f_{ar}^O	148 ~ 165	0.5
羧基碳 f_a^C	165 ~ 180	1.6
羰基碳 f_a^O	188 ~ 220	3.2
端甲基氢 H_t	0.5 ~ 1.1	19.0
芳环 β 位及以外的脂肪氢 H_β	1.1 ~ 2.0	66.4
芳环 α 位脂肪氢 H_α	2.0 ~ 4.5	7.8
酚、羟基氢 H_{OH}	4.5 ~ 6.0	0.9
芳香氢 H_{ar}	6.0 ~ 9.0	5.9

表 3 热解中间体的结构参数

Tab.3 Structural parameters of pyrolysis intermediate

结构参数	计算公式	数值
脂碳率 f_d	$f_{al} = f_{al}^M + f_{al}^A + f_{al}^B + f_{al}^H + f_{al}^D + f_{al}^O + f_a^C + f_a^O$	74.7%
烷链支化度 Bi	$Bi = f_{al}^D / f_{al}$	4.31%
平均亚甲基链长 C_n	$C_n = (f_{al}^B + f_{al}^H) / f_{ar}^C$	18.87
芳碳率 f_a	$f_{ar} = f_{ar}^H + f_{ar}^B + f_{ar}^C + f_{ar}^O$	25.3%
平均芳环取代度 δ	$\delta = (f_{ar}^B + f_{ar}^C + f_{ar}^O) / f_{ar}$	0.4 25 5

2.2 官能团信息

热解中间体的官能团归属结果,如图 3 所示. 吸收峰主要由 OH 的伸缩振动、CH₃ 的反对称伸缩振动、CH₂ 的反对称和对称伸缩振动、芳香 C=C 的伸缩振动、CH₃ 的反对称和对称弯曲振动引起. 谱图中显示了 C=O 和 C—O 的存在; 在 725 cm⁻¹ 处的小吸收峰表明了碳链长度在 4 以上的脂肪直链的存在. 由以上分析可知, 脂肪族直链结构构成了热解中间体的有机主体结构.

采用高斯拟合的方法对热解中间体 2800 ~ 3000 cm⁻¹ 的红外吸收带进行了处理, 以获得甲基、亚甲基和次甲基的定量信息^[23-24], 结果如图 4 所示. 在该范围内共存在 5 个脂肪族化合物的拟合峰, 归属为甲基、亚甲基和次甲基的拟合峰面积分别为 25%、62% 和 13%. 根据甲基和亚甲基反对称伸缩振动的峰面积比值, 即可确定热解中间体中脂肪烃的支链

化指数, 从而判断脂肪链的平均支化程度和支链长度^[28], 经计算其脂肪烃支链化指数为 0.432.

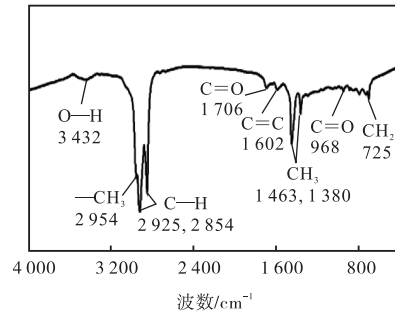


图 3 热解中间体的红外光谱

Fig.3 Infrared spectrum of pyrolysis intermediate

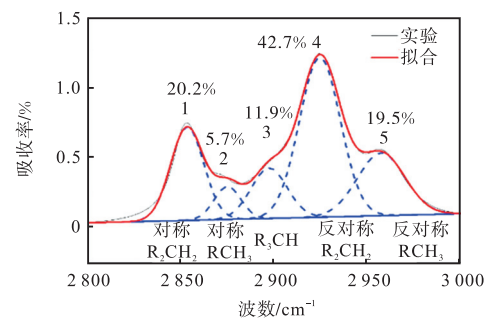


图 4 红外光谱的高斯拟合结果

Fig.4 Gaussian fitting results of infrared spectrum

2.3 杂原子赋存形态分析

对于 C1s、O1s 和 N1s 元素的解析采用单峰进行拟合, 而对 S2p 元素的解析则采用双峰的形式进行拟合, 即采用单峰 2p_{3/2} 及其劈裂峰 2p_{1/2} 的形式进行拟合^[25-26]. 由于 S 元素 2p 层的电子在 X 射线的激发下易产生能级分裂^[27-28], 采用双峰拟合能够提高 S 元素拟合结果的准确性. 2p_{3/2} 及其劈裂峰 2p_{1/2} 的峰面积比为 2 : 1, 劈裂距为 1.2 eV, 半峰宽均为 (1.5 ± 0.2) eV. 采用固定半峰宽、Shirley 模式扣除背底和 70% Gaussian-30% Lorentzian 混合线型的方式拟合, R² 均在 0.990 以上, 拟合度良好, 拟合结果如图 5 和表 4 所示.

热解中间体中的碳元素主要以烃类碳和氧接碳两种形式存在, 烃类碳原子的数目约占碳原子总数的 80% 以上. 氧元素的赋存形态主要有 3 种, 即 C=O 双键、C—O 单键和酯基 O—C=O 等 3 种形式, 其中与碳原子以双键形式连接的氧原子占据了氧原子总数的 60% 以上. 氮原子的赋存形态包含吡咯氮原子和吡啶氮原子, 其中吡咯氮是氮元素的主要存在形式, 相对含量在 60% 以上. 硫元素的拟合结果中包含了 4 对拟合峰, 其中噻吩硫是硫元素的主要赋存形式, 其含量占到了所有硫原子总数的一半以上.

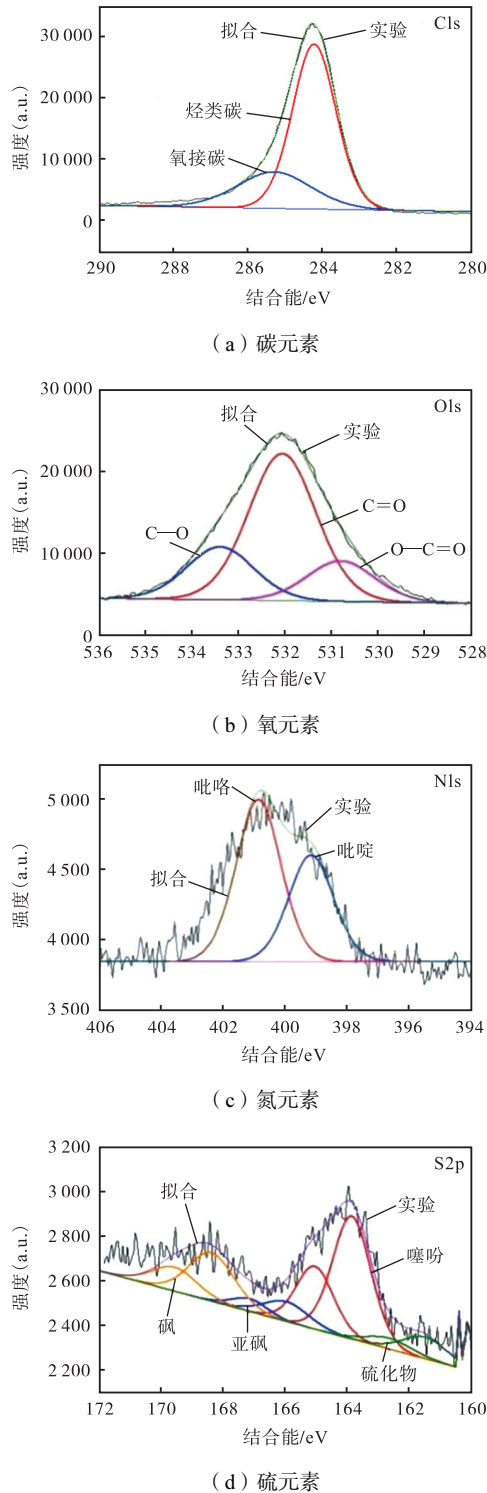


图5 XPS谱图及其拟合结果
Fig.5 XPS spectrum and its fitting results

2.4 快速热裂解产物分析

Py-GC/MS 技术在一定程度上防止了样品的二次裂解, 依据其产物的结构及分布信息, 可为样品中的大分子结构提供参考信息^[29-30]. 图 6 为热解中间体快速热裂解的总离子流色谱图, 提取了其中匹配度高于 900 的产物特征峰, 并将这些热解产物分为 6 类, 分别是正构烷烃、异构烷烃、烯烃、芳香烃、非烃

表 4 杂原子赋存形态的半定量分析

Tab.4 Semi-quantitative analysis of heteroatom forms

元素	官能团	结合能/eV	半峰宽/eV	峰面积/%
C1s	C(al & ar)	284.8	1.5 ± 0.1	82.4
	C—O	286.2		17.6
O1s	C=O	532.1	1.5 ± 0.2	61.1
	C—O	533.4		22.0
	O—C=O	530.8		16.9
N1s	吡啶	399.2	1.5 ± 0.2	39.7
	吡咯	400.9		60.3
S2p	噻吩 2p _{3/2}	163.9	1.5 ± 0.2	53.5
	砜 2p _{3/2}	168.4		25.0
	亚砜 2p _{3/2}	166.0		10.2
	硫化物 2p _{3/2}	161.5		11.3

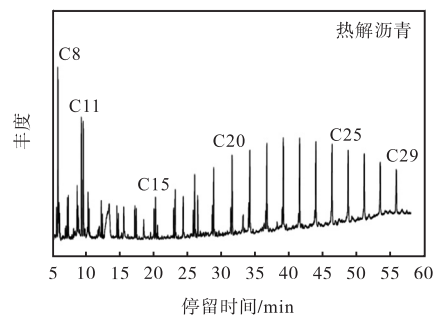


图 6 热解中间体的总离子流谱图
Fig.6 Total ion chromatogram of pyrolysis intermediate

类化合物和其他化合物, 其详细信息如表 5 所示. 其他化合物为谱图前 5 min 出现的化合物, 主要为气体等轻质组分, 其相对含量约为 14.5%. 由于该范围内的谱峰极易出现重叠, 因此着重分析 5 min 后的出现的特征峰. 谱图中的主峰为烷烃类产品, 其含量分布未显示出碳数的奇偶优势, 在部分主峰的前后出现了烯烃、非烃类和芳香族化合物的小峰, 其含量明显低于烷烃类化合物.

主峰为 C₈ ~ C₂₉ 的正构烷烃, 其中 C₂₅ 的相对含量是最高的; 检测到的烯烃化合物从 C₈ 连续分布至 C₂₅, 其中 C₈ 的相对含量最高; 相同碳数的烷、烯烃化合物在 C₈ ~ C₂₅ 的范围内是连续分布的, 且未显示出明显的奇偶优势; 少量的异构烷烃以支链烷烃的形式出现. 热解中间体的热解产物以脂肪族链状化合物为主, 其中包含长直脂肪链直接断裂生成的烷烃, 以及热解中间体在断裂后生成的对应的烯烃产物与 H 原子自由基结合后重新生成的烷烃化合物^[31]. 芳香族产物的相对含量较低, 主要包含苯、萘及其衍生物. 快速热裂解的芳香组产物主要来源于其在反应中与连接的脂肪族结构的分离. 非烃类产物的相对含量极低, 包含醇、酮、酚类化合物, 其中酚类物质占据了主体, 含硫和氮的化合物未被检测出.

表 5 快速热裂解产物分布

Tab.5 Flash pyrolysis product distributions

类型	序号	化学式	相对含量/%	序号	化学式	相对含量/%	序号	化学式	相对含量/%
正构烷烃 (50.2%)	1	C ₈ H ₁₈	3.4	9	C ₁₆ H ₃₄	1.4	16	C ₂₃ H ₄₈	3.3
	2	C ₉ H ₂₀	1.6	10	C ₁₇ H ₃₆	1.8	17	C ₂₄ H ₅₀	3.1
	3	C ₁₀ H ₂₂	0.9	11	C ₁₈ H ₃₈	2.0	18	C ₂₅ H ₅₂	4.0
	4	C ₁₁ H ₂₄	0.8	12	C ₁₉ H ₄₀	2.6	19	C ₂₆ H ₅₄	3.4
	5	C ₁₂ H ₂₆	0.7	13	C ₂₀ H ₄₂	2.6	20	C ₂₇ H ₅₆	3.5
	6	C ₁₃ H ₂₈	1.4	14	C ₂₁ H ₄₄	3.0	21	C ₂₈ H ₅₈	2.9
	7	C ₁₄ H ₃₀	1.3	15	C ₂₂ H ₄₆	3.0	22	C ₂₉ H ₆₀	2.4
	8	C ₁₅ H ₃₂	1.1	—	—	—	—	—	—
烯烃 (22.9%)	1	C ₈ H ₁₆	2.2	7	C ₁₄ H ₂₈	1.5	13	C ₂₀ H ₄₀	1.5
	2	C ₉ H ₁₈	1.2	8	C ₁₅ H ₃₀	1.7	14	C ₂₁ H ₄₂	1.0
	3	C ₁₀ H ₂₀	0.8	9	C ₁₆ H ₃₂	1.7	15	C ₂₂ H ₄₄	1.2
	4	C ₁₁ H ₂₂	0.7	10	C ₁₇ H ₃₄	1.5	16	C ₂₃ H ₄₆	1.2
	5	C ₁₂ H ₂₄	0.8	11	C ₁₈ H ₃₆	1.9	17	C ₂₄ H ₄₈	0.3
	6	C ₁₃ H ₂₆	1.2	12	C ₁₉ H ₃₈	1.9	18	C ₂₅ H ₅₀	0.5
异构烷烃 (3.9%)	1	C ₉ H ₁₈	0.6	3	C ₈ H ₁₈	0.8	5	C ₁₉ H ₄₀	0.8
	2	C ₁₂ H ₂₄	0.7	4	C ₁₃ H ₃₂	1.0	—	—	—
芳香烃 (5.0%)	1	C ₆ H ₆	1.0	5	C ₉ H ₁₂	0.4	7	C ₁₈ H ₃₀	0.6
	2	C ₇ H ₈	1.1	6	C ₁₀ H ₈	0.4	8	C ₁₉ H ₃₂	0.9
	3	C ₈ H ₁₀	0.4	7	C ₁₇ H ₂₈	0.3	—	—	—
非烃类 (3.5%)	1	C ₈ H ₁₆ O	0.4	3	C ₁₄ H ₂₂ O	0.9	5	C ₇ H ₁₂ O	0.7
	2	C ₁₁ H ₁₆ O	0.4	4	C ₁₇ H ₃₆ O	0.4	6	C ₇ H ₈ O	0.7
其他(14.5%)	—	—	14.5	—	—	—	—	—	

2.5 平均分子结构模型分子式

以上分析表明,热解中间体由大量的长直脂肪链与少量的苯环和萘环(主要是苯环)连接组成,存在少量的支链和杂原子.在能源研究领域,已广泛地采用“平均分子结构”来解释和预测有机大分子的理化性质和反应机理,并已被证明具备相当的可行性和合理性^[32-33].热解中间体没有固定的分子式和分子量,为了兼顾平均分子结构模型的准确性和合理性,确定热解中间体的分子量级是非常重要的.

由热解中间体的元素分析结果可知,N/C 和 S/C 的原子个数比较低;由 XPS 的测试结果可知,一半以上的氮和硫原子分别以吡咯氮和噻吩硫的形式存在.为避免构建的平均分子结构模型分子量过大,在设计模型时仅考虑了吡咯氮和噻吩硫原子.具体思路如下:从一个噻吩硫原子出发,结合元素分析中 S/C 和 N/C 原子个数比确定吡咯氮原子的个数,进而确定吡咯和噻吩单元及其中其他原子的个数;根据元素分析结果,判断平均分子结构模型的碳原子的总数;根据 NMR、FTIR 和 XPS 的实验数据,判定各类原子的分布情况.经分析,热解中间体平均分子结构模型的分子式为 C₃₇₀H₅₇₀O₂₉N₄S,分子量为 5 562 道尔顿,其中各原子的分布情况如表 6 所示.热解中间体及设计结构中原子个数比较如表 7 所示,可以看出设计分子式的 H、O、S 与 C 原子的个数比与热解中间体的实际各原子个数比匹配度较高;设计模型 N

原子的 N/C 原子比存在一定偏差,这是由于在统计计算的过程中原子个数必须为整数造成的,但其相对误差小于 10%^[34],仍然在设计误差的允许范围之内,因此该分子式具有一定的准确性.

表 6 官能团类型及原子分布

Tab.6 Functional group types and atomic distributions

结构片段	C	H	O	N	S
链端甲基	13	39	—	—	—
芳环甲基	6	18	—	—	—
亚甲基	211	422	—	—	—
叔、季碳	11	0~11	—	—	—
氧接脂碳	3	6	3	—	—
羧基	6	0~6	12	—	—
羰基	11	—	11	—	—
氢接芳碳	51	51	—	—	—
桥接芳碳	24	—	—	—	—
侧支芳碳	11	—	—	—	—
氧接芳碳	3	—	3	—	—
吡咯	16	20	—	4	—
噻吩	4	4	—	—	1
合计	370	570	29	4	1

表 7 实验样品与设计模型的原子个数比较

Tab.7 Comparison of atom number between experimental sample and design model

构型	分子式	原子个数比			
		H/C	O/C	N/C	S/C
实际样品	—	1.541 0	0.079 5	0.009 9	0.002 7
初始构型	C ₃₇₀ H ₅₇₀ O ₂₉ N ₄ S	1.540 5	0.078 4	0.010 8	0.002 7
相对误差/%		0.03	1.38	9.09	—

3 结 论

本文采用了 NMR、FTIR、XPS 和 Py-GC/MS 技术对热解中间体的碳骨架结构、官能团、杂原子赋存形态和大分子组成等结构特性进行了表征, 获得了如下结论:

(1) 脂肪族碳起到了构建热解中间体骨架结构的作用, 且主要以亚甲基长链的形式存在; 芳香族结构包含单环和双环的形式, 以单环为主; 氢原子的主体为芳环中 β 位及以外的脂肪氢原子. 脂碳率与芳碳率分别为 74.7% 和 25.3%, 脂肪烷烃链的支化度 Bi 为 4.31%, 芳香环取代度约为 0.4. C=O、吡咯氮和噻吩硫分别占据了氧、氮和硫原子的主体.

(2) 热解中间体的快速热裂解产物主要以脂肪族化合物为主, 其中 $C_8 \sim C_{29}$ 的正构烷烃所占的比重最大, 表明长直脂肪链结构构成了热解中间体的有机主体; 芳香族和非烃类产物的相对含量较低, 主要为苯、萘及其衍生物和酚类物质.

(3) 热解中间体由大量的长直脂肪链与少量的芳环结构连接组成, 在长脂肪链的少数位置连接支链结构; 热解中间体平均分子结构模型的分子式为 $C_{370}H_{570}O_{29}N_4S$, 其中每 100 个碳原子中约包含 75 个脂碳原子和 25 个芳碳原子, 约有 3 个脂碳原子与支链相连, 每个亚甲基长链的平均碳原子数约为 18 个, 每个芳环中平均约有 3 个芳香碳原子与取代基相连.

参考文献:

- [1] 钱家麟, 尹亮. 油页岩: 石油的补充能源[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.
Qian Jialin, Yin Liang. *Oil Shale: Oil Supplementary Energy*[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2011 (in Chinese).
- [2] 宁文峰, 纪仁忠, 程东江. 中国油页岩研究现状[J]. 科技信息, 2013(8): 42-43.
Ning Wenfeng, Ji Renzhong, Cheng Dongjiang. Research status of oil shale in China[J]. *Science Technology Information*, 2013(8): 42-43 (in Chinese).
- [3] Hubbard A B, Robinson W E. Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale US[EB/OL]. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:129386896>, 1950.
- [4] Wen C S, Kobylinski T P. Low-temperature oil shale conversion[J]. *Fuel*, 1983, 62(11): 1269-1273.
- [5] Karavayev N M, Wener I M. Transactions of the Institute of Goryuchih Iskopayemyh in About Thermobitum of Gdov Oil Shale[R]. SSSR: Academy of Sciences of SSSR, 1950.
- [6] Tiikma L, Zaidentsal A, Tensorer M. Formation of thermobitumen from oil shale by low-temperature pyrolysis in an autoclave[J]. *Oil Shale*, 2007, 24(4): 535-546.
- [7] Zaidentsal A L, Soone J H, Muoni R T. Yield and properties of thermal bitumen obtained from combustible shale[J]. *Solid Fuel Chemistry*, 2008, 42(2): 74-79.
- [8] Doan T, Bostrom N W, Burnham A K, et al. Green River oil shale pyrolysis: Semi-open conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(11): 6447-6459.
- [9] 马跃, 李术元, 王娟, 等. 饱和水介质条件下油页岩热解动力学[J]. 化工学报, 2010, 61(9): 2474-2479.
Ma Yue, Li Shuyuan, Wang Juan, et al. Pyrolysis kinetics of oil shale in saturated water medium[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(9): 2474-2479 (in Chinese).
- [10] 马跃, 李术元, 王娟, 等. 水介质条件下油页岩热解机理研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(12): 881-886.
Ma Yue, Li Shuyuan, Wang Juan, et al. Pyrolysis mechanism of oil shale in aqueous medium[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(12): 881-886 (in Chinese).
- [11] Li Q Y, Han X X, Liu Q Q, et al. Thermal decomposition of Huadian oil shale Part(1): Critical organic intermediates[J]. *Fuel*, 2014, 121(2): 109-116.
- [12] 石剑. 沥青作为中间产物的油页岩热解特性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
Shi Jian. Pyrolysis Characteristics of Oil Shale with Asphalt as Intermediate[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018 (in Chinese).
- [13] 侯吉礼, 石剑, 崔龙鹏. 油页岩干酪根热解产物特性研究[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(8): 49-55.
Hou Jili, Shi Jian, Cui Longpeng. Characteristics of pyrolysis products of kerogen from oil shale[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2021, 52(8): 49-55 (in Chinese).
- [14] Zhang H L, Yang Q, Qin F K, et al. Comprehensive preparation and multiscale characterization of kerogen in oil shale[J]. *Energy*, 2022, 252: 124005.
- [15] Pan S, Zhou H Y, Wang Q. Experimental and molecular simulation studies of Huadian oil shale kerogen[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(20): 17253-17269.

- [16] Zhang H Y, Ahmed M, Zhan J H. Recent advances in molecular simulation of oil shale kerogen[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123392.
- [17] Wu Z H, Xu Z G. Experimental and molecular dynamics investigation on the pyrolysis mechanism of Chang 7 type-II oil shale kerogen[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 209: 109878.
- [18] Zhao F M, Li B, Che D C, et al. Chemical structure characteristics and multidimensional model construction of Fushun oil shale kerogen: An experimental and simulation study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1261: 132878.
- [19] Ding H S, Ma Y, Li S Y, et al. Structural characterization of thermal bitumen extracted from Fushun oil shale semi-coke with ionic liquid/N-methyl pyrrolidone[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 11: 1613-1622.
- [20] Sonmez O, Yildiz O, Cakir M O, et al. Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP[J]. *Fuel*, 2018, 212: 12-18.
- [21] Li Y, Zhang X P, Dong H F, et al. Efficient extraction of direct coal liquefaction residue with the [Bmim]Cl/NMP mixed solvent[J]. *RSC Advance*, 2011, 1(8): 1579-1584.
- [22] Ding H S, Ma Y, Li S Y, et al. Pyrolysis characteristics of oil shale semi-coke and its extracted bitumen[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105120.
- [23] Ibarra J, Munoz E, Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6-7): 725-735.
- [24] Michaelian K H, Friesen W I. Photoacoustic FT-IR spectra of separated western Canadian coal macerals: Analysis of the CH stretching region by curve-fitting and deconvolution[J]. *Fuel*, 1990, 69(10): 1271-1275.
- [25] 马玲玲, 秦志宏, 张露, 等. 煤有机硫分析中 XPS 分峰拟合方法及参数设置[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(3): 277-283.
Ma Lingling, Qin Zhihong, Zhang Lu, et al. Peak fitting methods and parameter settings in XPS analysis for organic sulfur in coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(3): 277-283 (in Chinese).
- [26] Meng F R, Yu J L, Tahmasebi A, et al. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 28(1): 275-284.
- [27] Wang Q, Liu Q, Wang Z C, et al. Characterization of organic nitrogen and sulfur in the oil shale kerogens[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 160: 170-177.
- [28] Wang Q, Pan S, Bai J R, et al. Experimental and dynamics simulation studies of the molecular modeling and reactivity of the Yaojie oil shale kerogen[J]. *Fuel*, 2018, 230: 319-330.
- [29] 潘朔. 油页岩油母质分子结构及其热解反应过程的分子模拟[D]. 吉林: 东北电力大学能源与动力工程学院, 2020.
Pan Shuo. Molecular Simulation on Oil Shale Kerogen Molecular Structure during Pyrolysis Reaction[D]. Jilin: School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, 2020 (in Chinese).
- [30] Marinov S P, Tyuliev G, Stefanova M. Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(4): 267-277.
- [31] Liu J X, Jiang X M, Shen J, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal Part(2): Mechanisms of carbon monoxide formation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 1039-1049.
- [32] Ren W P, Yang C H, Shan H H. Characterization of average molecular structure of heavy oil fractions by ¹H nuclear magnetic resonance and X-Ray diffraction[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2011, 13(3): 1-7.
- [33] Nomura M, Matsubayashi K, Ida T. A study on unit structures of bituminous Akabira coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 1992, 31: 169-179.
- [34] Wang Q, Pan S, Bai J R, et al. Experimental and dynamics simulation studies of the molecular modeling and reactivity of the Yaojie oil shale kerogen[J]. *Fuel*, 2018, 230: 319-330.