霍林河褐煤热解甲烷生成反应类型及动力学的热重-质谱实验与量子化学计算

曾凡桂* 贾建波

(太原理工大学地球科学与工程系, 煤科学与技术教育部及山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 应用开放体系的热重-质谱联用技术(TG/MS)对未成熟的霍林河褐煤(镜质组最大反射率 $R_{\max}^0$ 为 0.33%)进行了热解模拟, 获得了甲烷的在线析出速率曲线。曲线拟合结果表明, 甲烷生成速率曲线可以分解为 5 个峰, 结合化学动力学分析, 发现低温阶段甲烷的峰为吸附甲烷析出峰, 其余四个峰为热解甲烷的生成峰, 代表四类不同的化学反应。将煤的结构特征及量子化学的理论计算相结合, 认为甲烷的生成包括 4 类反应, 类型 1 为与氧等杂原子相连的脂碳断裂; 类型 2 包含了两种反应, 一种是短链脂肪烃类官能团 β 位断裂, 另一种是所形成的长链脂肪烃类物质二次裂解; 类型 3 是与芳核直接相连的甲基热解脱落; 类型 4 为存在于煤结构中脂肪类物质的芳香化。

关键词: 甲烷; 生成动力学; 煤结构; 量子化学计算; 霍林河褐煤

中图分类号: O641; O643

Reaction Types and Kinetics of Methane Generation from Huolinhe Lignite Pyrolysis by TG/MS Experiment and Quantum Chemical Calculations

ZENG Fan-Gui* JIA Jian-Bo

(Key Laboratory of Coal Science & Technology, Ministry of Education & Shanxi Province, Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

Abstract: Open system pyrolysis modeling of immature Huolinhe lignite (vitrinite reflectivity, $R_{\max}^0$ of 0.33%) was carried out and an on-line curve for the methane generation rate was obtained using a thermogravimetric analyzer coupled to a quadrupole mass spectrometer (TG/MS). Five peaks were suitable for curve fitting. A kinetic analysis of these fitted curves indicated that the lowest temperature peak represented desorption of adsorbed methane in coal and the four other peaks were from pyrolytic methane generation. These results indicated four types of reactions as determined by kinetic analysis combined with the structural characterization of coal by ^{13}C -NMR and quantum chemical calculations. From the order of peak fitting, the first type of reaction involves a cleavage of the aliphatic carbons linked to O atoms; the second includes two reactions, a β -secession of short chain aliphatic functional groups and a secondary cracking of long chain aliphatic hydrocarbons that were formed during the primary pyrolysis of coal; the third is a demethylation of methyl-linked aromatic clusters; and the fourth is an aromatization of aliphatic substances within the coal structure and subsequent condensation.

Key Words: Methane; Generation kinetics; Coal structure; Quantum chemical calculation; Huolinhe lignite

由于煤组成结构的复杂性, 煤热解过程中甲烷的形成是多种化学反应综合作用的结果^[1-9], 由于这

些反应相互交替、较难分辨, 因此识别这些化学反应不但可以深入理解煤化作用过程中的化学作用机制

Received: December 23, 2008; Revised: February 20, 2009; Published on Web: March 31, 2009.

*Corresponding author. Email: zengfangui@tyut.edu.cn; Tel: +86351-6010468.

国家自然科学基金(40772097, 40572094)和山西省高等学校青年学术带头人计划资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

以及甲烷的成因机制, 而且也是深入认识煤大分子结构特征的一条途径. 因而, 国内外研究者在热解模拟的基础上对甲烷的生成动力学及反应类型进行了较为深入的研究, 认为煤热解过程中甲烷的生成存在 2–6 个反应^[5–8]. Cramer^[7]在对开放体系热解过程中甲烷 ^{13}C 同位素分馏速率曲线进行拟合的基础上, 对其进行了动力学分析, 认为煤热解甲烷的生成存在 4 种类型. 同样, Porada^[8]在对甲烷生成速率曲线进行分峰拟合的基础上, 对甲烷的生成动力学进行了分析, 认为甲烷的生成存在 6 类反应. 这些工作为进一步分析甲烷生成动力学及反应类型提供了新的思路. 但是, 由于他们的工作只是单纯从动力学的角度分析甲烷的生成反应, 而没有结合煤的结构特征, 因此, 其结果还有待进一步的验证. 其实, 煤热解过程中产物的动力学参数应该是煤结构特征的体现, 因此, 从分子水平上认识煤热解产物的动力学特征, 才能深入认识煤的热解机理和产物的生成反应. 量子化学计算是认识物质结构与反应性质关系的有力手段, 由于大分子体系的量子化学计算存在许多难题, 因此对于煤热解的研究缺乏有效的应用. 但是, 从简化模型的角度来说, 量子化学仍能为煤的热解机理的认识提供有力的依据. 为此, 我们尝试采用化学动力学、结构分析以及简化模型化合物热裂解特征的量子化学计算等多个方面相结合的方法, 对霍林河褐煤热解甲烷生成的反应类型进行了较为详细的分析, 获得了一些新的认识. 本文工作是在 Porada^[8]的基础上, 采用开放的热解体系, 在线分析甲烷的析出特征, 获得了甲烷的析出曲线. 通过甲烷析出速率曲线的动力学分析, 结合煤的结构特征, 并用量子化学计算等多个方面来解析甲烷形成的反应机制.

1 实验与数据处理方法

1.1 煤样及实验

新鲜煤样取自内蒙古霍林河矿区的矿井中, 煤样按国家标准进行工业分析与元素分析, 并进行了反射率测定, 其结果见表 1. 煤样破碎至 74 μm , 并

图 1 在线获得的甲烷生成速率曲线及其分峰拟合结果
Fig.1 On line curves of methane generation rate and its fitting result

图 2 霍林河褐煤 ^{13}C -NMR 谱图及其分峰拟合图
Fig.2 ^{13}C -NMR spectra and the fitting result of Huolinhe lignite

放置在氮气中保存待用.

TG/MS 实验条件: 所用仪器为法国 Setaram 公司的 TGA92 热重分析仪和瑞士 Balzers 公司的四极滤质质谱仪 QMS422 联用组合. 热重升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 从常温到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验气氛为氮气, 流速为 $45\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 样品为干燥基下称重 15 mg, 质谱分析在高真空 ($8\text{--}10\text{ Pa}$) 条件下进行, 可检测质量数范围 1–300 分子量的气体产物. 在线获得甲烷的析出速率曲线, 见图 1.

^{13}C -NMR 测定条件: 测试是在美国 Varian 公司 INOVA500 型超导核磁共振仪上进行的, 共振频率: 125.6 MHz, 脉冲程序: CP-MAS, 样品转速: 3000 Hz, 样品管径: $\Phi 5\text{ mm}$, 累加次数: 7000–9000, 延迟时间: 5.0 s, 接触时间: 5.5 ms. 其图谱见图 2, 采用计算机分峰拟合的方法对谱图进行详细解析, 获得煤的结构参数, 见表 2.

表 1 霍林河褐煤的工业分析、元素分析及镜质组反射率(R_{max}°)

Table 1 Proximate and ultimate analysis, vitrinite reflectivity (R_{max}°) of Huolinhe lignite

Sample	Proximate analysis(w, %)			Ultimate analysis(daf)(w, %)					R_{max}° (%)
	M_{d}^{a}	A_{ad}^{b}	$V_{\text{daf}}^{\text{c}}$	C	H	S	N	O ^d	
Huolinhe	17.38	21.12	48.42	73.11	4.70	0.75	4.70	16.74	0.33

a) M_{d} is moisture mass fraction of sample in the air dried basis; b) A_{ad} is ash mass fraction of sample in the dried basis;

c) V_{daf} is volatile matter mass fraction of sample in the dry ash-free (daf) basis; d) by difference: $w(\text{O})=1-w(\text{C})-w(\text{H})-w(\text{N})-w(\text{S})$

表 2 霍林河褐煤 ¹³C-NMR 谱中各类脂肪碳峰的面积分布(%)

Table 2 Area distribution(%) of aliphatic carbon peak in ¹³ C-NMR spectra of Huolinhe lignite				
Aliphatic carbon type	aliphatic —CH ₃	aromatic —CH ₃	—CH ₂ , —CH	aliphatic carbon linking to O atom
Area distribution	29	28	39	4

量子化学计算: (1) 煤中氧原子的微观特征是根据 ¹³C-NMR 测定的煤结构参数及工业分析、元素分析的结果构建出霍林河褐煤的大分子结构模型, 并作为计算模型(图 3), 在几何优化及振动频率分析的基础上计算煤中氧原子的键长、净电荷分布等微观结构特征, 计算部分均在 SGI Silicon Graphics Octane2 可视化图形工作站(Silicon Graphics Inc.)完成. 软件部分采用 Accelrys 公司的材料科学软件 Cerius2^[10], 采用 ZINDO 半经验量子力学模块. 其结果见表 3. (2) 烷基侧链及官能团的裂解能: 采用烷基苯作为计算模型, 乙基苯的模型及裂解路径设计见图 4. 全部计算过程都是在 Gaussian 03 程序包^[11]上进行的. 具体计算过程为: 首先在 GaussianView 上建立反应物与生成物的模型, 然后在 HF/6-31G 水平优化分子, 考虑到自旋污染对计算结果的影响, 对于自由基采用了 ROHF/6-31G 进行优化计算, 并计算

图 3 霍林河褐煤大分子结构模型及氧原子序数
Fig.3 Molecular structural model and the O atom number of Huolinhe lignite

了这些结构优化完后的振动频率, 得到热解反应的各种标准热力学参数 (经过零点能校正). 最后在 DFT^[12]/6-311G(d)下计算优化结构的单点能.

1.2 数据处理方法

1.2.1 甲烷生成速率曲线的拟合

假定甲烷的生成是由 *n* 个反应导致的, 则它们的速率曲线可以用下式表达

表 3 霍林河褐煤大分子结构模型中含氧键键长(*l*)及氧原子净电荷(*Q*)分布
Table 3 Bond length (*l*) of bond containing O and net charge (*Q*) distribution of O atoms in macromolecular structure of Huolinhe lignite

No.	Bond type	<i>l</i> /nm	<i>Q</i> / <i>e</i>	No.	Bond type	<i>l</i> /nm	<i>Q</i> / <i>e</i>	No.	Bond type	<i>l</i> /nm	<i>Q</i> / <i>e</i>
11 ^a	O—C1	0.14385	-0.236	83	O—C	0.12577	-0.320	144	O—C	0.14109	-0.334
11 ^a	O—C2	0.13496		84	O—C	0.12532	-0.359	144	O—H	0.09894	
12 ^b	O—C1	0.13812	-0.273	85	O—C	0.12298	-0.335	145	O—C	0.12221	-0.322
12 ^b	O—C2	0.14641		86	O—C	0.12524	-0.318	162	O—C	0.12489	-0.336
13	O—C	0.12523	-0.323	101	O—C	0.12543	-0.320	163	O—C	0.12569	-0.298
14	O—C	0.12499	-0.340	102	O—C	0.12597	-0.344	164	O—C	0.12228	-0.338
41	O—C	0.12627	-0.319	106	O—C	0.12191	-0.316	173 ^a	O—C1	0.14225	-0.275
42	O—C	0.12544	-0.285	112	O—C	0.13573	-0.378	173 ^a	O—C2	0.13343	
43	O—C	0.12569	-0.301	112	O—H	0.09914		183	O—C	0.12504	-0.357
44	O—C	0.12475	-0.309	113	O—C	0.12501	-0.338	184	O—C	0.13474	-0.386
45	O—C	0.12498	-0.285	114	O—C	0.12485	-0.351	184	O—H	0.10055	
48	O—C	0.12202	-0.304	115	O—C	0.14010	-0.421	214	O—C	0.12242	-0.331
49	O—C	0.13583	-0.356	115	O—H	0.10426		215	O—C	0.12550	-0.307
49	O—H	0.10040		139 ^c	O—C1	0.13658	-0.322	216	O—C	0.12296	-0.322
63 ^a	O—C1	0.14343	-0.284	139 ^c	O—C2	0.13685		218	O—C	0.12259	-0.341
63 ^a	O—C2	0.13798		140	O—C	0.12587	-0.315	379	O—C	0.13277	-0.380
76	O—C	0.13451	-0.384	141	O—C	0.12200	-0.336	379	O—H	0.10353	
76	O—H	0.09849		142	O—C	0.12551	-0.313				

a) in oxygen No. 11, 63, 173, C1 is the aliphatic carbon, C2, the aromatic one linking to O atom; b) C1, the aromatic, C2, aliphatic; c) C1, C2 are the aliphatic.

图4 乙苯初次裂解反应路径的设计

Fig.4 Design of reaction pathways of ethylbenzene pyrolysis

$$\frac{dX}{dT} = \sum_{i=1}^n \frac{dx_i}{dT} \quad (1)$$

其中 X 为甲烷的生成量, T 为温度, x_i 为第 i 个反应中甲烷的生成量.

由于甲烷的生成速率曲线为非标准的高斯曲线形式, 因此可以用高斯函数对曲线进行拟合及谱峰分辨, 获得合理的反应数. 其函数形式为

$$G_i(T_j) = H_i \exp \left[-4(\ln 2) \frac{(T_j - p_i)^2}{B_i} \right] \quad (2)$$

式中 H_i 是第 i 峰的高度, B_i 是第 i 峰的半峰宽, p_i 是第 i 峰所在位置的峰温, T_j 是峰的个数. 当只有一种峰型时, $j=i$.

进行多个高斯拟合峰的叠加强度为

$$\dot{y}(T_j) = \sum_{i=1}^m G_i(T_j) \quad (3)$$

式中 m 为拟合的峰个数.

用最小二乘法原则进行曲线拟合, 拟合值 $\dot{y}(T_j)$ 和实测值 $y(T_j)$ 各点间的残差平方和为

$$Q = \sum_{i=1}^m [y(T_j) - \dot{y}(T_j)]^2 \quad (4)$$

在曲线拟合过程中, 采用非线性最小二乘法对(4)式进行处理, 使残差平方和最小, 即选择最佳参数, 确定峰的高度、半峰宽及峰的位置. 由于最小解不是唯一的, 因此选择峰的个数至关重要. 已有的研究表明甲烷生成的基元反应数在 2–6 个间, 因此对实测速率曲线采用 2–6 个峰数分别进行拟合, 拟合结果表明, 对于甲烷的析出速率曲线, 5 个峰拟合结果最好, 拟合曲线与实测曲线几乎完全一致, 其结果见图 1.

1.2.2 甲烷生成动力学

一般认为煤的热解反应为一级动力学过程^[2], 因此假定甲烷生成为一级动力学过程, 则其动力学

方程如下:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} (1-x) \quad (5)$$

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_\infty} \quad (6)$$

式中 x 为甲烷生成速率(%); ϕ 为升温速率($K \cdot s^{-1}$), $\phi = dT/dt$; E 为活化能($J \cdot mol^{-1}$); R 为气体常数, $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; A 为频率因子(s^{-1}); M_0 为甲烷初始生成量, 在 $t=0$ 时为 0; M 为热解过程中甲烷某一时刻的生成量; M_∞ 为甲烷在热解终温时的总生成量. 对式(5)进行变换可以获得 Coats-Redfern 方程^[13]:

$$\ln(-\ln(1-x)/T^2) = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

考虑 $E/RT \gg 1$, $1 - 2RT/E \approx 1$, 这样, 式(7)左边对 $1/T$ 作图, 可得一直线, 斜率为 E/R , 可求得活化能 E ; 截距为 $\ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$, 据此可求得频率因子 A .

根据动力学方程(5)及式(7)求得甲烷基元反应的活化能和频率因子等动力学参数, 其结果见表 4.

2 结果与讨论

2.1 煤热解甲烷析出曲线的基本特征

图 1 为 TG/MS 在线测定的甲烷的生成速率曲线. 与其它热解烷烃类产物(图 5)相比, 甲烷具有析出时间早、温度范围宽的特点. 甲烷自 $100^\circ C$ 左右开始析出, 在 $555^\circ C$ 析出速率达到最大, 至热解终温 $900^\circ C$ 基本结束析出, 因此甲烷的析出伴随着整个煤热解过程. 从析出曲线可以发现, 甲烷的析出可以分为明显的两个阶段, 第一阶段为 $100-345^\circ C$ 范围内, 第二阶段为 $345-900^\circ C$, $555^\circ C$ 达到最大, 至热解终温 $900^\circ C$ 基本结束析出. 对第一阶段的动力学

分析表明,其甲烷析出活化能仅为 $34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而化学反应的活化能在 $40\text{--}400\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内^[14],因此,第一阶段甲烷的析出曲线应该是煤中吸附的甲烷在热解初始过程中脱附的结果而不是热解产物,最近的研究表明,甲烷在煤中不但以游离、吸附等形式存在,而且还以固溶体的形式存在^[15,16],因此这一阶段的析出温度范围也较宽。

2.2 煤热解甲烷生成反应的确定及其动力学参数

首先假定煤热解过程中甲烷的生成是由两个基本的过程控制,一是吸附甲烷的脱附,为图 1 中甲烷析出曲线 $100\text{--}345\text{ }^{\circ}\text{C}$ 段,二是煤热解过程中各种官能团热解脱落的结果,为甲烷析出曲线的 $345\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 段.假定热解甲烷的生成是由一种化学反应所导致的,则可以应用式(7)的动力学方程对其进行拟合,获得动力学参数.甲烷析出曲线 $100\text{--}345\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $345\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两段曲线拟合的结果表明,其生成活化能第一阶段为 $34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,第二阶段为 $37\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,且拟合相关系数均为 0.9 以上.两阶段的活化能相差不大,由于化学反应具有的活化能值在 $40\text{--}400\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,且只有活化能大于 $100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的化学反应才需要加热进行^[14],因此,第二阶段的活化能不是热解化学反应应具有数值,这就与前面的假定相互矛盾.这就意味着甲烷的析出不是由一种化学反应所导致的,应是多种化学反应综合作用的结果。

采用分峰拟合的方法,对甲烷的析出曲线进行分峰拟合,拟合的结果表明,甲烷析出曲线可用五峰拟合,其中第一峰为煤中吸附甲烷的析出峰,其余四峰为热解过程中生成的甲烷析出峰,表明甲烷是由四类化学反应所导致的.这些析出峰的最大析出温度及温度范围见表 4。

从曲线拟合的结果可以看出,热解甲烷的形成是四类化学反应的综合体现.不同的化学反应具有

图 5 霍林河褐煤热解过程中烃类物质的演化
Fig.5 Hydrocarbon generation rate of Huolinhe lignite pyrolysis

不同的温度范围,但这些反应又相互重叠,即不是简单的平行反应,也不是简单的并行反应.这与煤中各种化学键断裂所需的能量是密切相关的,四种化学反应类型的动力学参数见表 5。

表 5 表明式(7)对各拟合峰数据的拟合度较高,其相关系数均大于 0.90.甲烷生成速率曲线的第一个拟合峰的活化能仅为 $21.06\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,为典型的吸附气体的解吸,不是由化学反应生成的.其余各峰的活化能表明甲烷的生成是由化学反应所导致的,热解甲烷的生成是由四类反应构成,各类反应对应于不同的煤中官能团热解脱落。

2.3 热解甲烷生成反应类型分析

图 1 表明可以用 5 个高斯峰拟合甲烷生成速率曲线,依据表 5 的结果,可以认为第一个峰为煤中吸附甲烷的解吸,而其余 4 个峰为热解甲烷的生成反应峰,根据其生成活化能,可以认为分别是由四类化学反应所导致的,以反应类型 1–4 表示(图 1).各反应类型对热解甲烷的贡献可以用图 1 对应曲线的积分面积来表示,四个反应类型分别为 29.9%、34.5%、

表 4 甲烷析出曲线拟合峰的温度范围(°C)及最大析出速率温度(°C)
Table 4 The temperature range (°C) and the maximum rate temperature (T_{max}) (°C) of fitted peaks for methane generation curves

First peak		Second peak		Third peak		Fourth peak		Fifth peak	
range	T_{max}	range	T_{max}	range	T_{max}	range	T_{max}	range	T_{max}
116–434	268	308–660	489	407–685	547	493–749	624	488–850	689

表 5 热解甲烷形成反应类型的活化能($E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和指前因子(A, s^{-1})

Table 5 The activation energy ($E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and the pre-exponential factor (A, s^{-1}) of reaction types for thermal generation methane

Desorption of methane in coal			Reaction type 1			Reaction type 2			Reaction type 3			Reaction type 4		
E	A	R^2	E	A	R^2	E	A	R^2	E	A	R^2	E	A	R^2
21.06	1.79×10^4	0.99	79.34	3.82×10^7	0.99	196.24	2.94×10^{14}	0.96	242.58	2.46×10^{16}	0.97	91.83	1.29×10^7	0.99

R^2 : correlation coefficient

20.8%和 10.8%, 而吸附甲烷占 4%.

结合霍林河褐煤结构中官能团的分布特征对甲烷的生成机理分析如下.

煤中各类型脂肪碳的分布特征: 对霍林河褐煤的 ^{13}C -NMR 谱(图 2)研究表明, 各种类型的脂肪碳面积分布特征如表 2 所示. 在各种类型脂肪碳中以亚甲基、次甲基碳含量最高, 其次为脂甲基碳、芳甲基碳, 而氧接脂肪碳含量最低. 这与我们采用傅立叶变换红外光谱所确定的表征脂肪侧链长度的 CH_3/CH_2 为 0.371^[17]是一致的. 因此, 霍林河褐煤结构中脂肪碳链较长, 这一特征决定了热解过程中甲烷的形成机制.

反应类型 1: 从图 1 及表 4、表 5 可以看出该反应类型甲烷的开始生成温度范围在 308 $^{\circ}\text{C}$, 峰温在 489 $^{\circ}\text{C}$, 平均活化能为 79.34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化能低, 对甲烷生成量的贡献为 29.9%, 其原因可能是煤中以固溶体存在的甲烷^[15,16]的析出比以吸附态存在的甲烷需要更高的活化能, 因此在该峰的甲烷不但有热解甲烷, 而且还有析出的固溶体甲烷, 也导致该类型反应活化能低、对甲烷生成的贡献增大的假象. 图 6 为 TG/MS 在线获得的煤热解过程中水、二氧化碳、氢气及甲烷的生成速率曲线图, 图 6 表明 CO_2 的开始生成温度较低, 为 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 其峰温在 431 $^{\circ}\text{C}$, 是煤中甲氧基及羧基等的热解作用的结果, 生成甲烷及二氧化碳^[18-20]. 而热解水具有双峰的特征, 第一峰主要为煤中的内在水份析出的结果, 第二峰为煤中醇类物质的热解作用结果^[18-20], 其峰温在 515 $^{\circ}\text{C}$, 低于甲烷的峰温 555 $^{\circ}\text{C}$. 结合霍林河褐煤的结构分析(图 2、表 2), 可以认为在该类型的反应中存在两类反应, 一类是甲氧基中甲基的脱落, 生成二氧化碳及甲烷, 另一类是醇类官能团中甲基的脱落, 生成甲烷及水. 实际上, 傅家谟等^[20]的研究表明, 与杂原子相连的甲基官能团其键能较低, 而 Cramer 等^[7]通过同位素组成及化学动力学对甲烷生成的模拟研究也分辨出这一反应类型.

通过对霍林河褐煤大分子结构模型中含氧键键长及氧原子的净电荷分布(表 3)的量子化学计算可以发现, 褐煤结构中含氧官能团是不稳定的, 易热解断裂. 氧在褐煤大分子结构中主要以羰基氧、羟基氧、醚键中的氧等形式存在. 在羰基中, 碳和氧以双键相连, 由一个 σ 键和 π 键组成, 其碳氧双键长一般是 0.122 nm^[21]. 在霍林河褐煤大分子结构模型中的羰基氧碳键键长从用分子力场优化经 ZINDO 半

经验计算单点能后的羰基氧碳键键长比普通的羰基键长(0.122 nm^[20])要长, 如 76 号氧原子, 碳氧双键键长是 0.12532 nm, 与其相连的碳氧单键键长是 0.13451 nm. 从中可以看出羰基中的碳氧双键键长要比普通羰基键长要长, 而碳与羟基的碳氧单键($\text{C}-\text{OH}$)键长比一般的醇中的碳氧键键长(0.143 nm)^[20]要短, 这表明煤大分子结构中其羰基与羟基发生了相互影响. 同种元素原子之间形成不同化学键, 其键长越短, 键能就越大, 键就越牢固. 因此, 在褐煤结构中的含氧键相对来说不牢固, 这说明结构中的羰基比正常羧酸易断裂失去.

分析所有含氧键键长可知, 羰基中的碳氧双键键长基本是 0.125 nm 左右; 含氧苯甲基中(图 3, 表 3 中 11 号氧原子)与苯环相连的碳氧键长是 0.13496 nm, 与甲基相连的碳氧键长是 0.14385 nm; 醚键中(图 3, 表 3 中的 12 号氧原子)与苯环相连的碳氧键长是 0.13812 nm, 与碳原子相连的碳氧键长是 0.14641 nm; 酚羟基中(图 3, 表 3 中的 49 号氧原子)碳氧键长是 0.13583 nm; 醇羟基中(图 3, 表 3 中的 144 号氧原子)碳氧键长是 0.14109 nm. 所以在此类含氧键中以羰基中的碳氧双键最为稳定, 醚键和苯甲氧基中与烷基链相连的碳氧键最不稳定. 表现为煤在热化学反应中当以氧甲基侧链和醚键最易断裂. 从氧原子上净电荷的分布看, 电荷基本上是趋于平均化, 为负值. 这表明与氧原子相连接的大部分碳原子上的电荷密度也是稳定分布, 与 O 原子相连的 C 原子上的负电荷都向 O 原子上转移, $\text{C}=\text{O}$ 双键上的 C 原子所转移的电荷要比 $\text{C}-\text{O}$ 单键上 C 原子所转移的电荷多. N、O 及边缘 C 原子都带有较多负电荷, 与 N、O 原子相连的 C 原子都带有正电荷,

图 6 TG/MS 在线获得霍林河褐煤热解过程中水、二氧化碳、氢气及甲烷的析出特征

Fig.6 Evolution of H_2O , CO_2 , H_2 and CH_4 in Huolinhe lignite pyrolysis on line by TG/MS

这些数据说明边缘 C 原子易于热解断裂,这可以从二氧化碳的析出特征看出(图 6).

反应类型 2: 第三峰所示的甲烷生成量占 34.5%, 是主要的甲烷生成阶段, 其活化能较反应类型 1 高. 在该阶段甲烷的开始生成温度为 407 ℃, 峰温在 547 ℃, 活化能为 196.24 kJ·mol⁻¹. 一般认为这一温度范围甲烷的生成主要是煤结构中短链烷基侧链上 β 位甲基热解断裂的结果^[22-25]. 霍林河褐煤大分子结构中脂甲基占脂碳的 29%(表 2), 假定所有的脂甲基碳均热裂解生成甲烷, 仍是难于解释该反应类型生成的甲烷占甲烷总量的 34.5%. 因此, 还应该存在其它生成甲烷的反应.

为了分析该反应类型中的存在的主要反应, 以乙基苯作为模型化合物, 对各种可能存在的热解反应(图 4)进行了量子化学计算, 获得了标准状态下的键离解能(表 6). 从表 6 可以发现, 对于乙基苯而言, β 位甲基的热解断裂所需要的能量最低, 因此, 是最可能发生的反应, 同时, β 位的脱氢, 形成氢离子也是容易进行的反应. 为了考察更长链的烷基直链, 对于丁基苯的几种可能反应也进行量子化学计算, 计算表明从 β 位断裂的键离能为 312.66 kJ·mol⁻¹, α 位断裂的键离能为 413.03 kJ·mol⁻¹, γ 位的为 362.91 kJ·mol⁻¹, δ 位为 375.53 kJ·mol⁻¹. 因此, 仍然是 β 位的断裂为主. 也就是说, 对于大于 3 个碳原子的长链烷基侧链来说, 煤热解过程中直接生成甲基的反应较难进行, 而是形成长链的烷基烃类. 这一点可以从图 5 所示的链状烃类热解过程中的演化曲线看出. 图 5 表明, 除甲烷外, 其它长链烃类的开始生成温度一般在 340 ℃左右, 峰温在 481 ℃左右, 终温在 578 ℃左右, 峰温较甲烷及甲基的低得多, 刘金钟等^[26]的研究也表明, 长链烃类物质的生成温度比短链的低. 那么, 是什么反应导致甲烷的大量生成呢? 从长链烃类的演化特征来看, 应该是生成的烃类物质二次热解的结果, 因此所获得的反应类型 2 的甲烷生成活化能应该是乙基侧链 β 位裂解和初次热解的长链烃类物质二次热解生成甲烷等两个反应的平均活化能, 是甲烷生成的主要反应类型. 由此也可以看出, 开放体系热解条件下甲烷的生成并不是象黄

第藩等^[27]认为的那样主要是长链烃类物质二次热解的结果, 而是多种化学反应综合作用的结果.

反应类型 3: 图 1 拟合第四峰所示甲烷的生成活化能为所有反应中最大的, 为 242.58 kJ·mol⁻¹, 峰温 624 ℃, 对甲烷的贡献为 20.8%, 霍林河褐煤大分子结构中芳甲基的含量为 28%(表 2), 其含量与组成相当. 因此考虑该反映类型中甲烷的生成应是与芳核体系直接相连的甲基热解脱落的结果. 王惠等^[28]对甲基苯热解的量子化学计算表明, 直接从苯环脱落甲基的活化能为 371.29 kJ·mol⁻¹, 实验值为 364 kJ·mol⁻¹^[29], 但是, 对于甲基苯的热解研究表明^[28], 该反应主要发生在 800 ℃以后, 与我们所获得的甲烷生成峰温及活化能不一致, 其原因可能在于煤是复杂的大分子结构体系, 芳甲基的化学环境与简单的甲基苯不完全一致, 因此, 可能导致煤热解过程中芳甲基的析出需要更低的活化能及温度.

对甲基苯热解机理的理论研究表明^[27], 在 500 ℃左右时甲基直接从苯环上断裂比较困难, 而是甲基脱氢, 形成联二苯, 而在 800 ℃左右时, 甲基从苯环上直接断裂形成甲基离子的概率才较大. 在该反应类型中甲烷的开始形成温度为 493 ℃, 因此, 甲烷的生成则存在两类反应, 一是在较低温度条件下, 与芳核体系直接相连的甲基脱氢, 形成氢离子, 在热解过程中, 发现氢的开始析出在 500 ℃左右(图 6), 可以验证这一推断, 是氢离子与脂肪烃类物质二次热解形成的甲基反应, 形成甲烷; 二是甲基在较高温度条件下直接从芳香体系断裂, 形成甲基, 进而形成甲烷. 由于这两种反应的共存, 导致甲烷形成的峰温及活化能均比烷基苯热解脱甲基的活化能低.

反应类型 4: 为图 1 中第五峰所示的甲烷生成反应, 生成峰温在 689 ℃, 平均活化能为 91.83 kJ·mol⁻¹, 甲烷生成量占整个甲烷量的 10.8%. 平均活化能要比反应类型 3 低, 加之形成温度较高, 注意到, 氢在这一阶段开始大量析出(图 6), 因此可以推断这一阶段甲烷的生成与煤中芳香结构缩合作用有关. 由于氢气的析出峰温在 800 ℃左右, 因此这一阶段的甲烷生成不应该是煤中芳香体系强烈缩合作用的结果, 而应该是和煤中残存的脂肪体系芳香化有关.

表 6 乙基苯七种可能裂解反应标准状态下的键离解能(kJ·mol⁻¹)
Table 6 Bond dissociation energy (kJ·mol⁻¹) of 7 reaction pathways in ethylbenzene pyrolysis under standard condition

Reaction No.	1	2	3	4	5	6	7
Bond dissociation energy	325.08	411.69	448.72	385.77	487.14	488.22	490.40

通过对反应类型 3 的分析,发现由于芳甲基的脱氢,形成了联苯类物质,这一类物质在更高的温度条件下可能发生芳香化作用,进而形成更大的芳香体系,导致甲烷以及氢的生成.因此在这一反应类型中,甲烷的生成主要是煤中存在的脂肪体系芳香化及其缩合作用的结果.

3 结 论

通过对霍林河褐煤在开放体系的 TG/MS 热解在线分析,获得了甲烷的析出速率曲线,采用分峰拟合的方法对其进行了分析处理,发现煤热解过程中甲烷的析出曲线可以用 5 个峰拟合,并获得了它们的动力学参数.结合煤大分子结构特征分析及量子化学计算,认为霍林河褐煤热解过程中甲烷的生成是由四类反应所致,主要结论如下:

(1) 甲烷生成的四个反应类型的活化能分别为,反应类型 1 为 $79.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应类型 2 为 $196.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应类型 3 为 $242.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应类型 4 为 $91.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;反应类型 1 主要为氧接脂碳类物质的热解,反应类型 2 为与芳香核体系相连的烷基侧链 β 位甲基热解脱落及长链脂肪烃类物质的二次热解,反应类型 3 为与芳香核体系直接相连的甲基热解断裂反应,反应类型 4 主要为煤中残存的脂肪类物质的芳香化作用.

(2) 通过甲烷生成动力学分析,结合煤的结构特征及模型化合物的量子化学计算是研究煤热解过程及热解机理的有效方法.

References

- Shuai, Y.; Peng, P.; Zou, Y.; Zhang, S. *Organic Geochemistry*, **2006**, *37*: 932
- Das, T. K. *Fuel*, **2001**, *80*: 489
- Flores, R.; Rice, C.; Stricker, G.; Warden, A.; Ellis, A. *International Journal of Coal Geology*, **2008**, *76*: 52
- Campbell, J. *Fuel*, **1978**, *57*: 217
- Jüntgen, H.; van Heek, K. *Fuel Process Technol.*, **1979**, *2*: 261
- Karcz, A.; Porada, S. *Zeszyty Naukowe AGH*, **1989**, *13*: 225
- Cramer, B. *Organic Geochemistry*, **2004**, *35*: 379
- Porada, S. *Fuel*, **2004**, *83*: 1191
- Holstein, A.; Bassilakis, R.; Wojtowicz, M. A.; Serio, M. A. *Proc. Combust. Inst.*, **2005**, *30*: 2177
- Cerius2 application guides. Accelrys Software Inc., 2001, <http://accelrys.com/references/application-guides/>
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision B.05. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2004
- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*: B864
- Hu, R. Z.; Gao, S. L.; Zhao, F. Q.; Shi, Q. Z.; Zhang, T. L. *Kinetics of thermal analysis*. Beijing: Science Press, 2008: 432 [胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 史启祯, 张同来. 热分析动力学. 北京: 科学出版社, 2008: 432]
- Fu, X. C.; Shen, W. X.; Yao, T. Y. *Physical chemistry*. Vol.2. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 1993: 751, 752 [傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 下册. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 751, 752]
- Alexeev, A. D.; Ulyanova, E. V. Starikov, G. P. *Fuel*, **2004**, *83*: 1407
- Weishauptová, Z.; Medek, J.; Kovář, L. *Fuel*, **2004**, *83*: 1759
- Wang, S. Y. Master Dissertation. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2005 [王三跃. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2005]
- (a) Kopp, O.; Bennett, III. M.; Clark, C. *International Journal of Coal Geology*, **2000**, *44*: 69
(b) Kopp, O.; Bennett, III. M. *International Journal of Coal Geology*, **2001**, *47*: 63
- Landais, P.; Grrard, L. *International Journal of Coal Geology*, **1996**, *30*: 285
- Fu, J. M.; Qin, K. Z. *Geochemistry of kerogen*. Guangzhou: Science & Technology Press of Guangdong, 1995: 267 [傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995: 267]
- (a) Zeng, Z. Q. *Organic chemistry*. Vol.1. Beijing: Higher Education Press, 1980: 358 [曾昭琼. 有机化学. 上册. 北京: 高等教育出版社, 1980: 358]
(b) Xu, S. C. *Organic chemistry*. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1993: 213 [徐寿昌. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1993: 213]
- Siskin, M.; Katritzky, A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2000**, *54*: 193
- Savage, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2000**, *54*: 109
- Su, K.; Shen, J.; Chang, Y.; Huang, W. *Organic Geochemistry*, **2006**, *37*: 437
- Kotarba, M.; Lewan, M. *Organic Geochemistry*, **2004**, *35*: 615
- Liu, J. Z.; Tang, Y. C. *Progress in Natural Science*, **2000**, *10*: 1131 [刘金钟, 唐永春. 自然科学进展, **2000**, *10*: 1131]
- Huang, T. F.; Qin, K. Z.; Wang, T. G.; Zhao, X. J.; Xu, Y. Q. *Oil from coal: formation and mechanism*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 61, 62 [黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 赵锡峨, 许云秋. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995: 61, 62]
- Wang, H.; Yang, H. F.; Ran, X. Q.; Shi, Q. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *17*: 538 [王 惠, 杨海峰, 冉新权, 史启祯. 无机化学学报, **2001**, *17*: 538]
- Deutsch, S.; Keieger, K. J. *Phys. Chem.*, **1962**, *66*: 1596