

吉林桦甸油页岩及热解产物的红外光谱分析

谢芳芳^{1,2}, 王 泽¹, 宋文立^{1*}, 林伟刚¹

1. 中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 热化学转化是油页岩综合利用的关键技术。用石英管反应器在 500 °C 下热解吉林桦甸三个矿区(大城子四层、公合四层、公朗头十一层)的油页岩, 分别得到其热解半焦和页岩油, 并在 600 和 700 °C 热解大城子四层油页岩, 以考察热解产物与热解温度的关系。用红外光谱考察了原料及热解产物。结果表明, 页岩油与油页岩有机质所含官能团相似, 主要都以脂肪烃为主, 而页岩油脂肪烃含量比油页岩高。油页岩脂肪烃含量越大, 热解出油率也越高。脂肪烃含量少, 芳香烃含量大的油页岩出油率相对低, 半焦中的稠环芳香结构更多。热解温度 500 °C 时油页岩有机质已经基本热解完全, 随着热解温度升高, 焦油产率不再增加, 二次裂解程度加强; 700 °C 碳酸盐开始分解。

关键词 油页岩; 热解; 半焦; 页岩油; 红外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0091-04

引言

油页岩是一种灰分质量份额大于 40%, 含油率在 3.5%~30% 之间的可燃矿物质, 它由有机物和无机物组成^[1,2]。吉林桦甸矿区油页岩储量丰富, 探明储量 4.6 亿吨, 可采储量 3.1 亿吨^[3]。油页岩应采取综合利用的方式, 用热解干馏技术生产页岩油, 半焦用于燃烧, 燃烧后的页岩灰制造水泥、陶粒等^[3-5]。国际高油价促进了中国油页岩的发展^[6], 但综合利用水平有待提高。研究油页岩热解条件的文献很多, 但很少从组成结构的角度考察油页岩与其热解产物的相互关系。通过红外光谱可以同时直观考察有机成分和无机成分, 是研究油页岩及热解产物的有效手段之一^[7]。本文用自制石英管反应器热解吉林桦甸三个矿区的油页岩, 得到热解半焦和页岩油, 并通过红外光谱考察了原料及热解产物, 为油页岩的综合利用提供优化数据。

1 实验部分

1.1 实验装置

装置为石英管反应器, 主要包括电加热炉, 石英反应

管, 焦油冷凝器等部分。电加热炉外径 240 mm, 内径 40 mm, 高 700 mm, 沿轴向分布三组电炉丝和控温热偶, 电炉丝功率均为 1.5 kW, 控温精度为 ±3 K, 恒温段约为 250 mm。石英反应管外径 26 mm, 内径 22 mm, 高 900 mm, 盛放样品的石英吊篮高 100 mm, 直径为 20 mm 的 120 目石英筛板为支撑物料, 石英吊篮可放在吊篮支架上。

冷凝用两个锥形瓶, 置于冰水浴中, 之后再连接一段胶管, 在管中填充脱脂棉, 用以吸附未冷凝焦油。

1.2 试验样品

先将桦甸大城子四层(dac4), 公合四层(gh4), 公朗头十一层(gl11)块状油页岩破碎, 筛取粒径 5~10 mm 范围。实验前在 383 K 干燥 1 h, 每次称取 20 g。表 1 为三种油页岩的工业分析和元素分析。

1.3 实验步骤

将管式控温电炉升至设定温度并稳定, 通入氮气载气, 将盛有 20 g 样品的石英吊篮迅速放入石英管中部的恒温区, 盖上管帽反应 20 min, 反应结束后将吊篮取出。冷却后称重得到半焦和液体产率, 气体和损失为差减结果。

考察了三种样品在 500 °C 时的热解特性, 并对大城子四层(dac4)在 600 和 700 °C 时的热解情况进行了考察, 实验结果示于表 2。

收稿日期: 2010-05-10, 修订日期: 2010-08-20

基金项目: 国家(863 计划)项目(2007AA05Z3331)资助

作者简介: 谢芳芳, 女, 1977 年生, 中国科学院过程工程研究所博士 e-mail: alicelotus@126.com

* 通讯联系人 e-mail: wlsong@home.ipe.ac.cn

Table 1 Chemical composition of three oil shales

	Proximate analysis(Wt%)				Ultimate analysis(Wt%)				
	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
dac4	3.45	39.52	52.65	4.39	29.83	3.92	8.62	0.62	0.92
gh4	3.35	35.10	56.18	5.37	28.73	3.71	6.55	0.66	0.82
gl11	5.28	29.68	52.80	12.23	29.33	3.02	6.23	0.95	2.38

Table 2 Yields of pyrolysis of three oil shales

Yield/Wt%	dac4(500 °C)	gh4(500 °C)	gl11(500 °C)	dac4(600 °C)	dac4(700 °C)
Coke	68.129 9	73.278 6	77.140 7	66.106 1	61.956 5
Liquid	23.366 7	16.755	14.367 8	16.957 3	14.132 4
Gas	8.503 4	9.966 4	8.491 5	16.936 6	23.911 1

由表 2 可知液体产率 $Y_{dac4} > Y_{gh4} > Y_{gl11}$, 随着温度的升高, dac4 热解所得液体产率下降, 表明 500 °C 有机质热解基本结束后, 温度升高使得油页岩二次裂解程度加大。

1.4 原料及热解产物的红外光谱分析

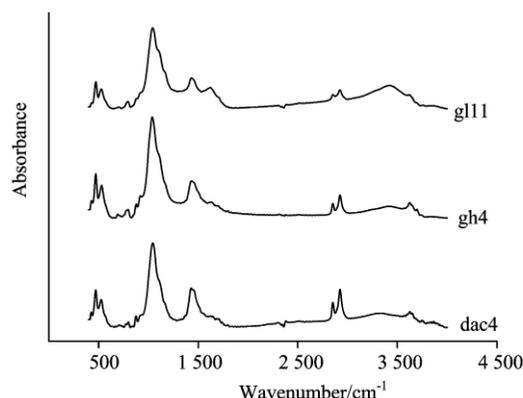
油页岩及半焦用固体压片法, 页岩油采用滴片法。由于页岩油在常温下为膏状固体, 所以将页岩油水浴下加热成为液体后进行分析, 并在红外烤灯下快速操作, 以保持页岩油为液体状态以得到高质量的谱图。所用傅里叶红外光谱仪为德国 Bruke 公司生产的 Equinox55 型红外分析仪。

2 结果与讨论

2.1 三种油页岩及 500 °C 热解产物的红外光谱比较

图 1 为三种油页岩的红外谱图。由图可知三种油页岩的谱图中最明显的是矿物质峰, 并且峰形相似, 说明这三种油页岩矿物质成分及含量相近, 这与表 1 所示三种油页岩的灰分都大致为 50% 一致。1 170~1 060 cm^{-1} 为 Si—O 键的伸缩振动峰, 系页岩中石英及黏土矿物高岭石、伊利石、蒙脱石的吸收带相互重叠形成的强吸收峰。804~780 cm^{-1} 系石英的特征吸收峰, 520~480 cm^{-1} 为高岭石、伊利石、蒙脱石的共同吸收峰。1 430 和 877 cm^{-1} 为方解石的特征吸收峰^[8, 12]。

大量的矿物质峰会掩盖部分有机质峰, 从图 1 可见, 三种油页岩有机质最明显的吸收峰是在 2 925 和 2 850 cm^{-1} ,

**Fig 1** FTIR spectra of three oil shales

即脂肪烃的特征吸收峰^[8-15], 表明油页岩的有机质主要成分为脂肪烃。3 100~3 000 cm^{-1} 为芳烃的 C—H 振动, 1 600 cm^{-1} 为芳香环的骨架振动, 1 710 为 C=O 基团伸缩振动。3 350 cm^{-1} 为 O—H 羟基吸收峰^[8, 9]。

从图 1 可以看出脂肪烃的特征吸收峰(2 925 cm^{-1})强度有 $A_{dac4} > A_{gh4} > A_{gl11}$ 的规律, 而由表 2 可知, 液体产率也是 $Y_{dac4} > Y_{gh4} > Y_{gl11}$, 即原料烃含量与油产率规律相同, 可见油页岩脂肪烃含量越大, 热解出油率越高。

表 3 为三种油页岩及热解产物的一些特征峰比值, A_{3030}/A_{2920} 表示不饱和 C—H 与饱和 C—H 的比值, A_{1710}/A_{1600} 表示 C=O 与 C=C 比值^[10]。

Table 3 Ratio of some characteristic peaks

	A_{1710}/A_{1600}			A_{3030}/A_{2920}		
	dac4	gh4	gl11	dac4	gh4	gl11
Shale	0.778 333	0.750 985	0.532 227	0.238 349	0.218 108	0.525 449
Coke	0.299 672	0.940 553	0.547			
Oil	1.375 564	1.331 222	0.519 85	0.091 734	0.090 753	0.108 083

由表 3 可见 gh4 与 dac4 油页岩 A_{3030}/A_{2920} , A_{1710}/A_{1600} 相近, 说明这两种油页岩脂氢/芳氢比相近, C=O / C=C 比也相近, 即 gh4 和 dac4 的有机质成分相近。gl11 的芳氢较多。

图 2 为终温 500 °C 的半焦红外谱图。由图 2 可见热解半焦矿物质峰与图 1 油页岩相比变化很小, 但有机质峰变化显

著。有机质主要标志的脂肪族 C—H 键(2 930, 2 860 cm^{-1})、C=O 键(1 710 cm^{-1})和芳氢键(3 100~3 000 cm^{-1})的振动吸收峰消失, 只保留了 1 600 cm^{-1} 处芳香环的振动^[11, 15]。说明在终温为 500 °C 下, 油页岩有机质已经热解完全, 半焦以聚合芳香结构为主。gl11 半焦 1 600 cm^{-1} 峰明显强于另外两种油页岩, 而由图 1 可知 gl11 油页岩所含芳香环较多, 说

明芳香烃含量大的油页岩, 热解半焦中的稠环芳香结构也相应更多。

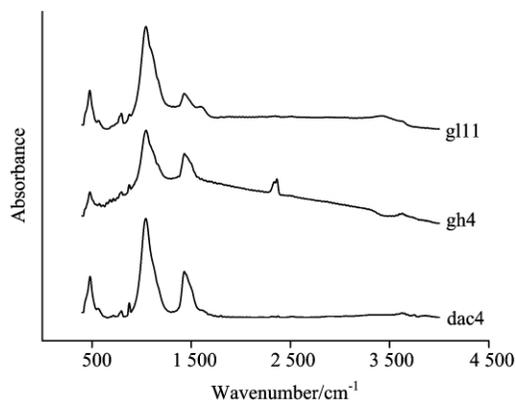


Fig 2 FTIR spectra of three oil shale cokes at 500 °C

图 3 为三种油页岩终温为 500 °C 热解后得到的页岩油红外光谱图。由图 3 可知不同种类页岩油的红外谱图相似。页岩油最明显的峰为脂肪烃 2 925 和 2 850 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动, 和 1 460 和 1 370 cm^{-1} 处的 C—H 弯曲振动, 表明页岩油以脂肪烃成分为主。由表 3 可知, 三种油页岩都是油页岩 $A_{3\ 030}/A_{2\ 920} >$ 页岩油 $A_{3\ 030}/A_{2\ 920}$, 表明与原油页岩相比, 页岩油的脂肪烃结构增加, 芳香结构减少。gh4 与 dac4 的页岩油中脂肪烃含量以及 C=O 基团含量相近。gl11 的页岩油的不饱和烃含量较大, C=O 基含量较高, 3 350 cm^{-1} 的 O—H 羟基吸收峰也更明显。

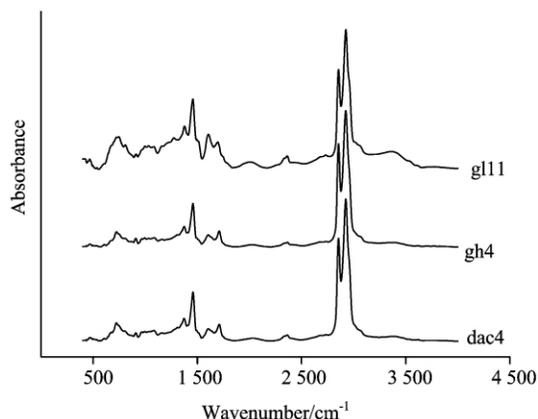


Fig 3 FTIR spectra of three shale oils

2.2 大城子四层热解产物与热解温度的关系

图 4 为大城子四层油页岩终温为 500, 600, 700 °C 半焦红外谱图, 可见随温度的升高, 1 600 cm^{-1} 的 C=C 骨架振动增加, 说明随着温度的升高, 有机质进一步缩和。600 与 500 °C 半焦的矿物质峰相似; 而 700 °C 半焦表征方解石等碳酸盐类矿物质吸收峰的 1 430 cm^{-1} 减弱, 877 cm^{-1} 几乎消失, 说明 700 °C 以后碳酸盐开始分解。

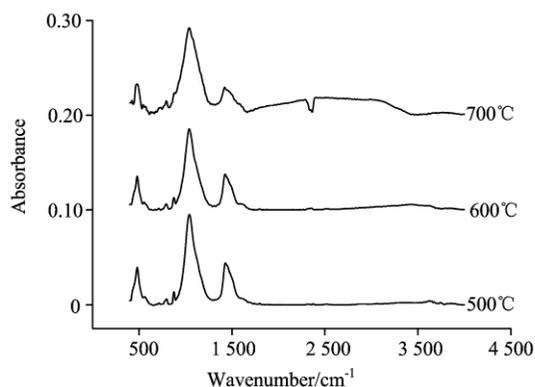


Fig 4 FTIR spectra of dac4 oil shale cokes under different temperatures

图 5 为大城子四层油页岩终温为 500, 600, 700 °C 热解得到的页岩油红外谱图。由图 5 可知随着温度的升高, 焦油的成分变化不大, 仍以脂肪烃为主, 但不饱和烃 3 100 ~ 3 000 cm^{-1} 和芳香环 1 600 cm^{-1} 的峰强度增强, 表明芳氢和芳环结构含量随温度增加而提高。这与表 2 所示温度的升高, 液体产率下降, 二次裂解程度加大一致。

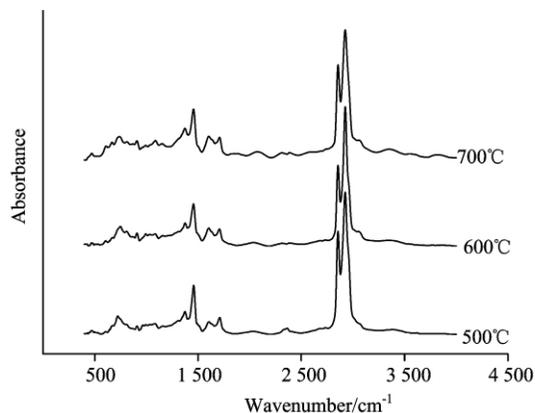


Fig 5 FTIR spectra of dac4 shale oil under different temperatures

3 结 论

吉林桦甸油页岩及热解产物的红外光谱分析结果表明:

- (1) 页岩油与油页岩有机质所含官能团相似, 都主要以脂肪烃为主, 并含有芳烃和 C=O 基团。页岩油与原油页岩相比脂肪结构增加, 芳香结构减少, 而半焦中芳香结构增加。
- (2) 油页岩脂肪烃含量越大则热解出油率越高。反之脂肪烃含量少、芳香烃含量高的油页岩出油率较低, 而半焦中的稠环芳香结构较多。
- (3) 500 °C 时油页岩有机质基本热解完全, 进一步升高温度时出油率下降, 焦油不饱和烃含量增加; 700 °C 以后油页岩中碳酸盐开始分解。

References

- [1] QIAN Jia-lin, YIN Liang(钱家麟, 尹 亮). Oil Shale: Alternative Energy for Petroleum(油页岩: 石油的补充能源). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2008. 18.
- [2] HOU Xiang-lin(侯祥麟). Oil Shale Industry in China(中国页岩油工业). Beijing: Petroleum Industry Press(北京: 石油工业出版社), 1984. 22.
- [3] Jiang X. M, Han X X, Cui Z G. Energy, 2007, 32(5): 772.
- [4] Jiang X M, Han X X, et al. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33(6): 552.
- [5] Wang Qing, Bai Jingru, Sun Baizhong, et al. Oil Shale, 2005, 22(3): 305.
- [6] Qian J, Wang J, Li S. Oil Shale, 2003, 20(3 special): 356.
- [7] Paul F V. Williams. Fuel, 1983, 62(7): 756.
- [8] YANG Ji-tao(杨继涛). Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science(石油大学学报·自然科学版)), 1989, 13(3): 64.
- [9] Borrego A G, Prado J G, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 56(1): 1.
- [10] XIE Ke-chang(谢克昌). Coal Structure and Its Reactivity(煤的结构与反应性). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2002. 284.
- [11] Zeng Yishan, Wu Chaodong. Fuel, 2007, 86(7-8): 1192.
- [12] Bhargava Suresh, Awaja Firas, Subasinghe Nalaka Deep. Fuel, 2005, 84(6): 707.
- [13] Altun Emre N, Hicyilmaz Cahit, Jiann-Yang Hwang, et al. Organic Geochemistry, 1996, 24(6-7): 715.
- [14] Gillaizeau B, Derenne S, Largeau C, et al. Organic Geochemistry, 1996, 24(6-7): 671.
- [15] Petersen Henrik I, Rosenberg Per, Nytoft Hans P. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(2-3): 93.

FTIR Analysis of Oil Shales from Huadian Jilin and Their Pyrolysates

XIE Fang-fang^{1, 2}, WANG Ze¹, SONG Wen-li^{1*}, LIN Wei-gang¹

1. State Key Laboratory of Multi Phase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Thermochemical conversion is the key technology for the comprehensive utilization of Chinese oil shale resources. Oil shales from three mining areas of Huadian Jilin were pyrolyzed at 500 °C in a quartz tube reactor and their pyrolyzed cokes and shale oil were derived. One oil shale was also pyrolyzed at 600 °C and 700 °C to assess the influence of temperature on pyrolysates. FTIR analysis was carried out to study the raw shales and their products. The results showed that shale oil had similar functional groups as the organic matter of oil shale, mainly aliphatic hydrocarbon, and the shale oil contained more of it than the raw material. The shale with more aliphatic oil yielded more oil. That with less aliphatic and more aromatic one yields less oil, and its coke is rich in condensed aromatics. Pyrolysis was almost completed at 500 °C. Oil yield did not increase further with temperature, but secondary pyrolysis strengthened. At 700 °C carbonates began to decompose.

Keywords Oil shale; Pyrolysis; Coke; Shale oil; Infrared spectra

(Received May 10, 2010; accepted Aug. 20, 2010)

* Corresponding author