

# 微波干馏方法是开发页岩油的有效手段

李小龙 郑德温 方朝合 葛稚新

中国石油勘探开发研究院廊坊分院

李小龙等.微波干馏方法是开发页岩油的有效手段.天然气工业,2012,32(9):116-120.

**摘 要** 目前在国内外油页岩开发技术中,利用微波对油页岩进行干馏的方法逐渐受到了重视,微波干馏法已应用于油页岩原位开采技术当中。为考察微波干馏与常规干馏这两种方法对页岩油产品品质的影响,以我国桦甸、抚顺、农安、达连河 4 个地区的油页岩为研究对象,通过元素分析、模拟蒸馏、催化加氢等手段,对比分析了上述两种干馏方式的加工效果。结果发现:微波干馏法所得产物中油含量略低,而气体损失量相对略高,水及半焦产量也低于常规干馏法;但微波干馏页岩油比常规干馏页岩油烃类含量更高,而硫、氮含量低,同时轻组分含量更高,加氢效果也较理想。结论认为:微波干馏法加工的油页岩产品性质较优,该方法是油页岩开发的有效手段。

**关键词** 油页岩 页岩油开发 微波干馏 元素分析 模拟蒸馏 加氢性质 烃类含量 硫含量 氮含量

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2012.09.027

我国油页岩资源丰富,埋深 500 m 以浅的资源量约为  $2\,500 \times 10^8$  t,埋深介于 500~1 000 m 之间的资源量为  $2\,500 \times 10^8$  t,是石油资源的重要补充<sup>[1-4]</sup>。通过对油页岩进行低温干馏,可将油页岩中的油母质转化为页岩油气,目前国内对油页岩的干馏加热方式主要包括直接传导加热和对流加热<sup>[5-6]</sup>,而利用微波对油页岩进行加热的方法也逐渐受到重视。微波干馏方法直接通过离子迁移和偶极分子的旋转而使分子运动产生热量,而不是通过热传导传递热量。因此,它具有快速、高效、清洁的特点。但微波干馏法在产物及产品性质上与常规干馏方法相比有一定差异,因此,对油页岩微波干馏法的应用价值需要进一步进行研究。本文主要分析了微波干馏加工油页岩在产物及产品性质上与常规干馏法的区别,对微波技术在油页岩干馏中的应用效果进行了探索研究,以期为后续实验及实际应用提供依据和基础。

## 1 油页岩的微波干馏特性

传统油页岩的加工手段采用的是低温干馏,即在隔绝空气的条件下利用气体或固体热载体,将油页岩加热到 500~600 °C,使油页岩中油母质裂解,生成页岩油。

相对于传统的干馏方法,利用微波对油页岩进行加工具有加热速度快、热效率高等优点。东北电力大学王擎教授对油页岩在微波场中的升温情况已经进行了一些研究<sup>[3]</sup>。

### 1.1 油页岩在微波场中的升温情况

油页岩对微波的吸收作用比较弱。油页岩中的水分,以及随着裂解的进行所产生的油页岩半焦对微波的吸收特性则较好。图 1 为王擎教授实验所得油页岩、半焦及其混合物在微波场中的升温情况。

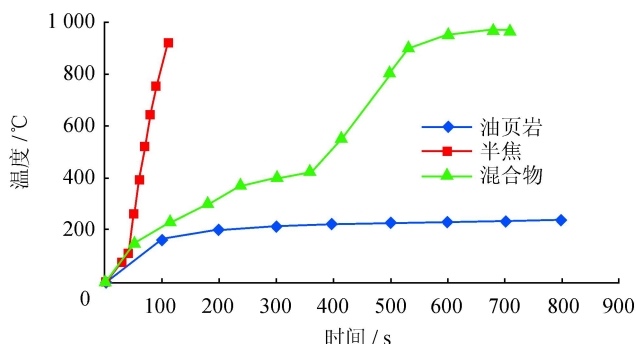


图 1 油页岩样品干燥前后升温特性对比图

从图 1 可以看出,经干燥处理后的油页岩样品在

**基金项目:**国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(编号:2008ZX05018)。

**作者简介:**李小龙,1984年生,工程师,学士;2007年毕业于中国石油大学(北京)化学工程专业;现主要从事非常规油气开发技术研究工作。地址:(065007)河北省廊坊市 44 号信箱。电话:(010)69213290。E-mail:lixiaolong01@petrochina.com.cn

200 °C前升温情况良好,随着水分蒸发,微波吸收作用下降,升温趋于平缓。半焦则升温迅速,短时间内温度可超过900 °C。两者混合后,油页岩升温特性得到良好改善,约10 min即可达到900 °C。

基于上述认识,本次实验对桦甸、抚顺、农安、达连河4个地区的油页岩进行了微波干馏实验。表1为4个地区样品的基础工业分析和元素分析结果,表2为4个样品的铝甑含油率实验结果。

表1 油页岩样品基础分析结果表

试样产地	工业分析结果				元素分析结果				H/C原子比
	水分含量	挥发分含量	灰分含量	固定碳	C含量	H含量	N含量	S含量	
桦甸	6.54%	31.81%	56.04%	5.61%	76.94%	10.34%	1.21%	2.54%	1.64
抚顺	3.50%	17.45%	75.41%	5.83%	79.07%	9.93%	2.12%	1.86%	1.51
农安	5.02%	10.73%	79.24%	5.01%	79.41%	9.64%	1.63%	1.09%	1.46
达连河	2.63%	11.34%	80.80%	5.23%	74.00%	8.50%	1.60%	1.90%	1.38

表2 油页岩样品铝甑含油率分析表

试样产地	油含量	水含量	半焦含量	气体损失率
桦甸	13.45%	8.50%	73.70%	4.35%
抚顺	7.60%	3.88%	85.22%	3.30%
农安	2.10%	11.50%	85.82%	0.58%
达连河	2.30%	5.00%	91.14%	1.56%

实验首先在微波功率600 W的条件下,考察了油页岩样品在干燥前后的升温情况。图2为4个样品干燥前后的温度变化曲线对比。从图2中可以看出,在干燥前,4个地区的油页岩样品升温速度和所达终温差别较大,这是由于其含水量不同造成的。油页岩对

微波的吸收作用较差,而油页岩中所含的水分能良好地吸收微波,所以含水率较高的桦甸和农安地区油页岩在该条件下所达终温较高,约250 °C;而含水率低的抚顺、达连河油页岩终温为200 °C左右。在干燥之后,4个地区油页岩样品的升温趋势及终温趋于一致,微波干馏600 s,温度为170 °C左右。可见,油页岩含水量是影响油页岩微波干馏效果的重要因素。

本次实验以20 kW的微波功率,分别加工4个地区油页岩试验样品,并收集所产出的页岩油,为降低对油品的影响,不混入吸波介质。图3为该条件下,油页岩样品的温度变化曲线。从图3可以看出,在加热之初由于水分的作用升温速度较快;之后油母质裂解吸

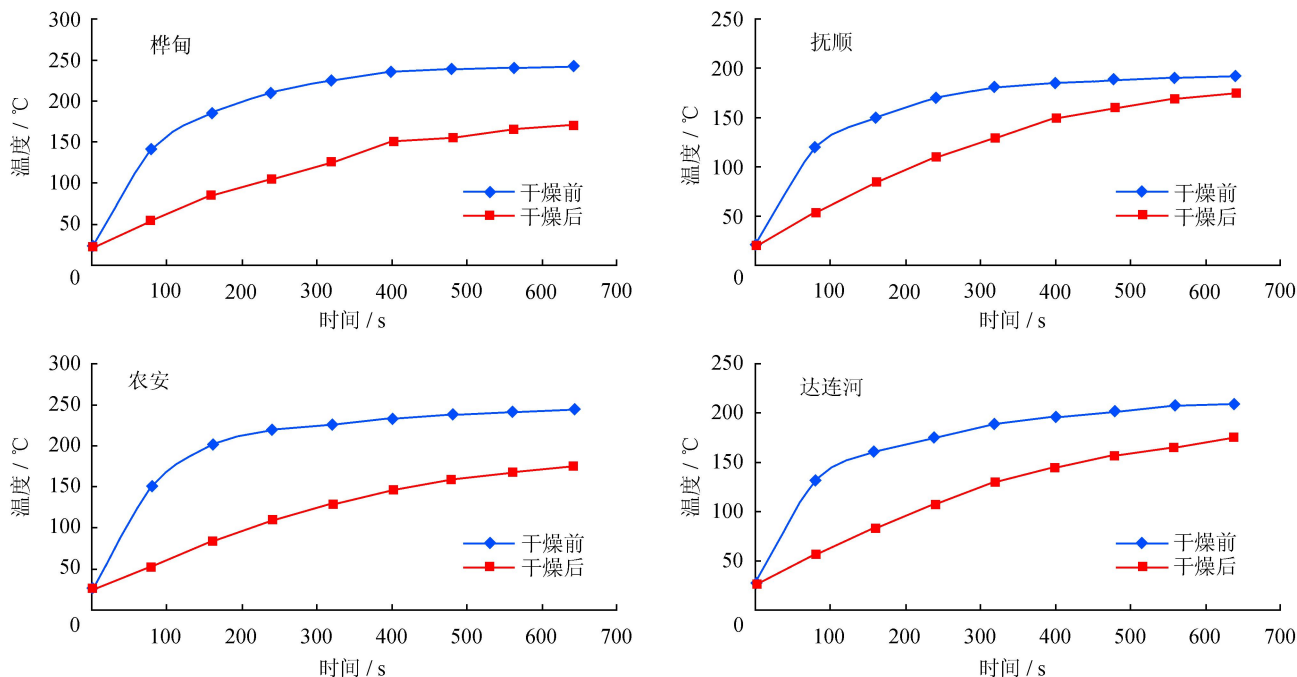


图2 4个样品干燥前后的温度变化曲线对比图

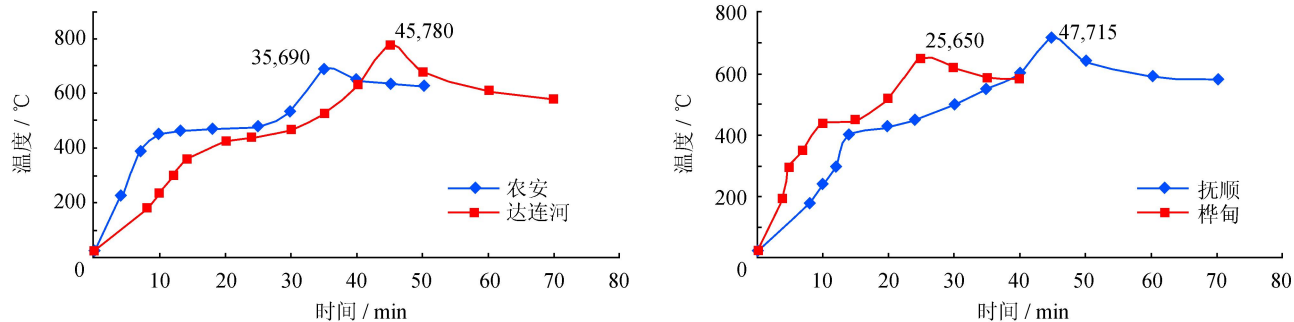


图 3 20 kW 微波功率干馏油页岩样品的温度变化曲线图

热升温减缓；随着裂解完成，半焦生成，吸波作用加强，升温速度再次加快，并在经历最高温度点后，升温速度平稳下降，并趋于恒温。含水量高的油页岩完成这一过程的时间较短，并在加热之初升温迅速；半焦产量高的油页岩则能达到更高的温度峰值。

### 1.2 产物与铝甑实验对比

微波干馏油页岩的产物组成与传统干馏方法有所不同，本次实验中也对比了微波法与铝甑实验的产物的异同。表 3 为 4 个地区油页岩样品分别在微波法和铝甑实验中的干馏产物情况。从表 3 中数据可以看出，油页岩样品在微波干馏方法所得产物中，油、水、半焦产率略低，气体损失率则较高。这是由于微波干馏方法中样品的升温速度很快，经过 30~40 min 即可超过 600 °C，而此时产出的油气不能很快从样品内部导出，使得油气碰到高温的油页岩样品和半焦发生了二次裂解，进而转化成更小分子的不凝气，增加了气体损失率。

表 3 产物情况对比表

试样产地及方法	油产率	水产率	半焦产率	气体损失率
桦甸(铝甑)	13.45%	8.50%	73.70%	4.35%
桦甸(微波)	12.77%	6.85%	72.64%	7.74%
抚顺(铝甑)	7.60%	3.88%	85.22%	3.30%
抚顺(微波)	6.94%	3.32%	81.87%	7.87%
农安(铝甑)	2.10%	11.50%	85.82%	0.58%
农安(微波)	1.69%	10.77%	85.48%	2.06%
达连河(铝甑)	2.30%	5.00%	91.14%	1.56%
达连河(微波)	1.66%	4.32%	90.93%	3.09%

## 2 微波干馏页岩油性质分析

微波加热方法是利用其高频特性，促使被加热物体分子产生自旋<sup>[7-8]</sup>，而自身产生热量。利用微波方法

处理过的页岩油性质与常规方法得到的略有不同。首先，以桦甸油页岩为例，对比了 2 种干馏方式制得页岩油的基本性质，结果如表 4 所示。

表 4 不同干馏方式所得页岩油的基本性质比较表

干馏方式	密度/g·cm <sup>-3</sup>	运动黏度/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	凝点/°C
铝甑	0.894 8	13.372	36
微波	0.886 2	11.590	33

以下将从元素分析、模拟蒸馏结果以及加氢性质 3 个方面对比分析微波干馏方法与传统干馏方法所得页岩油的差别。

### 2.1 对比元素分析

首先考察了微波干馏法与铝甑实验中制得页岩油的元素组成，表 5 中列出了分析结果。从表 5 中的数据可以看出，与传统干馏方法相比，经微波干馏所得

表 5 元素分析结果表

试样产地	元素	组成(重量分数)		
		常规干馏	微波干馏	变化率
桦甸	C	84.74%	86.80%	+2.3%
	H	12.40%	12.44%	+0.3%
	N	0.91%	0.87%	-4.7%
	S	0.65%	0.42%	-36.0%
抚顺	C	86.48%	87.80%	+1.5%
	H	10.40%	10.48%	+0.7%
	N	1.21%	1.14%	-5.7%
	S	0.44%	0.32%	-27.2%
农安	C	85.42%	87.65%	+2.6%
	H	9.76%	9.77%	+0.1%
	N	1.03%	0.97%	-5.8%
	S	0.84%	0.62%	-26.1%
达连河	C	84.53%	86.75%	+2.6%
	H	11.08%	11.14%	+0.5%
	N	0.92%	0.88%	-4.3%
	S	0.56%	0.45%	-19.6%

的页岩油碳含量有所增加,为1~2个百分点;氢含量略有增加,在0.5%左右;其中的氮含量及硫含量均有所下降,氮含量下降4%~5%,硫含量下降明显,最大下降36%,最小下降19.6%。原油中的氮化物对于深度加工中的催化剂有很大的负面影响,硫化物会对金属设备起腐蚀作用。因此综合来看,利用微波干馏方法制得的页岩油具有更好的油品性质,对于后期深加工更为有利。

## 2.2 对比模拟蒸馏

继续对比了模拟蒸馏的结果,表6列出了模拟蒸馏比较的数据。

表6 对比模拟蒸馏比较结果表

试样产地	模拟蒸馏馏分	组成(重量分数)		
		常规干馏	微波干馏	变化率
桦甸	汽油馏分(初馏~175℃)	10%	10.00%	0.00%
	煤油馏分(175~240℃)	10%	15.33%	+53.30%
	柴油馏分(240~340℃)	23%	29.00%	+26.10%
	轻质减压瓦斯油(340~450℃)	30%	33.00%	+10.00%
	重质减压瓦斯油(450~540℃)	16%	10.66%	-33.30%
	不挥发组分(>540℃)	11%	2.00%	-81.80%
抚顺	汽油馏分(初馏~175℃)	10%	10%	0.00%
	煤油馏分(175~240℃)	10%	14%	+40.00%
	柴油馏分(240~340℃)	20%	29%	+45.00%
	轻质减压瓦斯油(340~450℃)	31%	34%	+9.68%
	重质减压瓦斯油(450~540℃)	19%	11%	-42.11%
	不挥发组分(>540℃)	10%	1%	-90.00%
农安	汽油馏分(初馏~175℃)	9%	10%	+11.00%
	煤油馏分(175~240℃)	11%	15%	+36.00%
	柴油馏分(240~340℃)	21%	30%	+42.85%
	轻质减压瓦斯油(340~450℃)	33%	32%	-3.03%
	重质减压瓦斯油(450~540℃)	16%	10%	-37.50%
	不挥发组分(>540℃)	10%	2%	-80.00%
达连河	汽油馏分(初馏~175℃)	6%	6%	0.00%
	煤油馏分(175~240℃)	8%	12%	+50.00%
	柴油馏分(240~340℃)	18%	25%	+38.89%
	轻质减压瓦斯油(340~450℃)	30%	35%	+16.67%
	重质减压瓦斯油(450~540℃)	25%	16%	-36.00%
	不挥发组分(>540℃)	12%	5%	-61.54%

模拟蒸馏是确定原油品质、原油分类,以及确定原油加工方法的重要手段。在本次实验中,利用不同干馏方法制得的页岩油在模拟蒸馏实验中的表现差别很大。从表6中的数据可以看出,利用微波干馏方法加工而得的页岩油相比传统方法制得的页岩油,重质油馏分明显减少,特别是不挥发组分和重质减压瓦斯油馏分,分别下降了80%~90%和33%~42%;轻质油馏分增加,煤油、柴油馏分增加明显,分别增加35%~50%和26%~45%。

造成这种情况是因为微波加热方式的特殊性,微

波加热时促使被加热的分子高频振动或产生自旋生热,在这一过程中同时会促进大分子发生断链反应而生成小分子有机物。而4个地区的油页岩样品,微波干馏条件下,汽油馏分增加量都很小或者没有增加,这和理论推测差距较大,造成这一现象可能是由于实验过程升温较快,造成了汽油馏分挥发,产生了一定的损失所致<sup>[9-10]</sup>。

## 2.3 加氢性质

对微波法制得的页岩油进行了加氢精制,实验条件为350℃,10 MPa,氢气流量150 L/h加氢处理1 h,实验样品只选择桦甸地区油页岩所制得的页岩油。表7数据为加氢前后油品性质变化情况。经过加氢处理以后,页岩油氢碳比升高;氮含量下降明显,降低到38 mg/L,而且硫含量也降低到小于0.1%,进一步改良了页岩油的加工性质;同时,烯烃全部转化成了烷烃,芳香烃部分向烷烃转化,不饱和烃向饱和烃进行转化。在模拟蒸馏实验中,重组分也进一步向轻组分转化,各馏程馏分呈现轻质化趋势,317℃以上减压瓦斯油减少,煤油、柴油馏分增加较为明显。达到此效果的加氢实验条件并不苛刻,微波干馏法制得的页岩油在相对简单的条件下即可收获良好的加氢效果。

表7 页岩油样品加氢前后性质变化情况表

项目		页岩油—微波 (加氢前)	页岩油—加氢 (加氢后)
元素分析	C	83.2%	85.6%
	H	13.1%	14.5%
	N	1.0%	<0.1%
	S	0.7%	<0.1%
	O	2.0%	0
	H/C	1.9%	2.0%
	NMR	H <sub>ar</sub>	3.6%
H <sub>olef</sub>		3.8%	0.0
C <sub>ar</sub> +C <sub>olef</sub>		21.5%	6.9%
C <sub>ox</sub>		1.3%	0.0
C <sub>n-alk</sub>		41.5%	44.8%
模拟蒸馏	<196℃	13.5%	13.8%
	196~235℃	8.5%	9.5%
	235~317℃	20.6%	23.6%
	>317℃	57.4%	53.2%

## 3 结论

1)与铝甑测试相比,微波干馏油页岩产物中油、水、半焦产率降低,气体损失率较高,降低升温速度,延长反应时间可减少气体损失。

2)与常规干馏方法相比,微波干馏法制得的页岩

油氢碳含量高、硫氮含量低且轻组分含量高,具有更好的品质。

3)在相对简单的条件下,微波干馏法制得页岩油加氢效果理想,页岩油品质得到良好的改善。氢碳比升高,硫、氮含量进一步降低;馏分轻质化;烃类饱和程度提高。

4)微波干馏法是油页岩开发的有效手段。

#### 参 考 文 献

- [1] 钱家麟,王剑秋,李术元.世界油页岩综述[J].中国能源,2006,28(8):16-19.
- [2] 钱家麟,尹亮,王剑秋,等.油页岩:石油的补充能源[M].北京:中国石化出版社,2008.
- [3] 王擎,桓现坤,刘洪鹏.桦甸油页岩的微波干馏特性[J].化工学报,2008,59(5):1288-1293.
- [4] 翟光明.关于非常规油气资源勘探开发的几点思考[J].天然气工业,2008,28(12):1-3.
- [5] 王盛鹏,刘德勋,王红岩,等.原位开采油页岩电加热技术

现状及发展方向[J].天然气工业,2011,31(2):114-118.

- [6] 马海燕,申云生,张悦华,等.桦甸油页岩低温干馏影响因素研究[J].石化技术与应用,2010,28(2):109-112.
- [7] DOMINGUEZ A, MENENDEZ J A, INGUANZO M. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(10):1185-1193.
- [8] EL HARFI K, MOKHLISSE A, CHANAA M B, et al. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation[J]. Fuel, 2000, 79(7):733-742.
- [9] BEN CHANA M, LALLEMANT M, MOKHLISSE A. Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shale under microwave field[J]. Fuel, 1994, 73(10):1643-1649.
- [10] APPLETON T J, COLDER R I, KINGMAN S W, et al. Microwave technology for energy-efficient processing of waste[J]. Applied Energy, 2005, 81(1):85-113.

(修改回稿日期 2012-07-05 编辑 居维清)