

文章编号:1673-5005(2007)04-0112-04

龙口油页岩热解特性及动力学研究

迟姚玲^{1,2}, 李术元¹, 马玉华¹, 岳长涛¹

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102249; 2. 北京石油化工学院 化学工程学院, 北京 102617)

摘要:利用热天平对龙口油页岩进行了热解实验,考察了不同升温速度对热解特性的影响;利用 Friedman 法和平行一级反应模型对热失重数据进行了数学处理,得到了有关的动力学参数,并对油页岩的热解机理进行了初步的探讨。结果表明,在转化率为 5%~95% 时,活化能的变化范围为 100~200 kJ·mol⁻¹,而且活化能与频率因子的对数呈线性关系。低能级和高能级的反应所占比例较小,主要反应集中在活化能为 125~250 kJ·mol⁻¹ 内。Friedman 法和平行一级反应模型能够合理地描述油页岩的热解过程。

关键词:油页岩;热解特性;动力学

中图分类号:TQ 013.2 **文献标识码:**A

Study of pyrolysis characteristics and kinetics of Longkou oil shale

CHI Yao-ling^{1,2}, LI Shu-yuan¹, MA Yu-hua¹, YUE Chang-tao¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Department of Chemical Engineering of Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The pyrolysis experiments of Longkou oil shale were carried out using the thermogravimetric analyzer(TGA). The effects of different heating rates on pyrolysis were investigated. The kinetic parameters of oil shale pyrolysis were determined from TGA data by using Friedman's procedure and parallel first order reaction model. The oil shale pyrolysis mechanism was tentatively explored. It is found that the activation energy calculated by Friedman's procedure ranges from 100 to 200 kJ·mol⁻¹ in the transformation ratio of 5%-95%. The linear relationship between activation energy and logarithm of frequency factor was obtained. From the parallel reaction model, it is concluded that most reactions have the activation energy of 125-250 kJ·mol⁻¹. The pyrolysis process of oil shale can be reasonably described by these two kinetic models.

Key words: oil shale; pyrolysis characteristics; kinetics

近年来,我国石油进口量迅速增加^[1],不仅需要花费大量外汇,还将影响我国的能源供应安全,寻求石油的替代能源和补充能源具有重要的现实意义。我国油页岩迄今探明可开采储量约 3×10^{10} t, 山东龙口地区油页岩储量达 1.25×10^9 t, 平均含油率高达 17%, 是我国含油率较高的矿区^[2]。国内外对油页岩的热解过程进行了广泛的研究,开发出了各种动力学模型,其中包括总包一级^[3]、分段一级、分段 n 级^[4]、最大反应速率^[5-6] 以及以沥青为中间产物的一级反应模型等。由于油页岩油母质是一种具有三维空间网络的多聚物,因而其热解过程必然

涉及到不同类型不同能级的化学键的断裂。笔者采用热分析方法对龙口油页岩的热解特性进行研究,利用 Friedman 法及平行反应模型考察油页岩的热解动力学,为油页岩的干馏炼油提供理论依据。

1 实验

1.1 实验仪器

实验装置为北京光学仪器厂的 WCT-1A 型热分析仪。仪器精度:温度 0.1 °C;信号 3~4.5 mV/W。样品用量约为 13 mg,升温速度分别为 5, 10, 15, 20 °C/min,初温为 20 °C,终温为 600 °C,高纯氮气

收稿日期:2007-02-03

基金项目:北京市教委共建资助项目(XK114140479)

作者简介:迟姚玲(1976-),女(汉族),山东莱西人,讲师,博士,研究方向是化学工程。

(99.99%)作载气,流量为60 mL/min。

1.2 实验样品

实验样品为山东龙口油页岩,样品经砸碎后再经研磨成细粉(粒径小于0.2 mm)。Fischer Assay分析表明,龙口油页岩平均含油率较高,达到17.2%,可用于干馏生产页岩油;热解水为4.7%;半焦为71.0%。由以上3项可求出热解煤气为7.1%。工业分析结果表明,此油页岩水分为7.49%,挥发分为38.02%,灰分为37.83%。

2 动力学模型

2.1 Friedman 法

因热重分析所用的样品为粒径小于0.076 mm的页岩,热解过程中颗粒内部没有浓度梯度和温度梯度,热解过程为本征反应过程。因此,热解反应速度符合以下化学动力学方程:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, x 为转化率; t 为时间,min; n 为反应级数; A 为频率因子, min^{-1} ; E 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, T 为绝对温度,K; R 为通用气体常数。

实验在恒速升温条件下进行,当升温速度为 ϕ 时, $dT = \phi dt$ 。式(1)可写成

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\phi} (1-x)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

研究结果表明,油页岩的热解反应为一级反应^[3]。当 $n=1$ 时,对式(1)两边取对数可得

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln[A(1-x)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

同一样品在不同的加热速度下达到相同转化率时的温度和瞬间反应速率不同。选定一系列不同的转化率为常数: x_1, x_2, \dots, x_w (本文中 $w=11$),在 K ($K=4$)条不同升温速度的热失重曲线上,对每一个固定的 x 值,根据式(3),将 $\ln(dx/dt)$ 对 $1/T$ 作图,则由每一个 x 值所对应的 K 组数值就可以组成一条直线,因此,确定几个 x 值就可以得到几条直线。然后对每条直线进行线性回归,可求得直线的斜率和截距。由斜率和截距可以得到和 x 相对应的活化能 E 和频率因子 A 。

2.2 平行一级反应模型

在式(2)中将反应分成 N 个平行一级反应,则第 j 个反应的动力学方程可写为

$$\frac{dx_j}{dT} = \frac{A_j}{\phi} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) [x_\infty(j) - x_j],$$

对上式两边积分,并整理得

$$x_j = x_\infty(j) \left\{ 1 - \exp\left[-\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_j}{RT} + \ln A_j - \ln \phi\right) dT\right] \right\} \quad (4)$$

根据 x_j 的定义,显然有

$$x = \sum_{j=1}^N x_j, \quad (5)$$

对式(4)两边求和,并带入式(5)得

$$x = \sum_{j=1}^N x_\infty(j) \left\{ 1 - \exp\left[-\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_j}{RT} + \ln A_j - \ln \phi\right) dT\right] \right\} \quad (6)$$

式(6)即为 N 个平行一级反应模型的计算公式。式中的 $E_j, A_j, x_\infty(j)$ ($j=1, 2, \dots, N$)均为未知参数。若假定 E_j 为已知(预先给定不同的数值),那么,求 A_j 及 $x_\infty(j)$ 的问题就化为在已知 T, x 及 E_j 的情况下求非负函数

$$Q[A_1, A_2, \dots, A_N, x_\infty(1), x_\infty(2), \dots, x_\infty(N)] = \sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \left[\frac{x_i(\text{理论值}) - x_i(\text{实验值})}{x_i(\text{实验值})} \right]^2 \quad (7)$$

的最小值问题。

采用蒙德卡洛随机投点法及复合型法^[7],利用热失重转化率数据,对式(6)和(7)进行数值计算,以求得未知参数 A_j 及 $x_\infty(j)$ 。

利用下列相对误差算式来衡量平行模型中转化率 x 的理论值与实验值之间的吻合程度:

$$F = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left| \frac{x_i(\text{实验值}) - x_i(\text{理论值})}{x_i(\text{实验值})} \right| \quad (8)$$

3 结果分析

3.1 油页岩的热重曲线

油页岩在不同升温速度下的热重(TG)曲线如图1所示。从图中可以看出,不同升温速度的TG曲线具有相似的变化趋势,即转化率随温度的升高逐渐增大,但是低温和高温时转化率变化较小,中间温度时变化较大。以升温速度 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 为例,400 $^\circ\text{C}$ 之前转化率随着温度的升高增长缓慢,400~500 $^\circ\text{C}$ 转化率增长较快,500 $^\circ\text{C}$ 之后转化率变化逐渐趋于平缓。同时发现,随着升温速度的增大,热重曲线逐渐向高温区推移,在达到分解终温时,油页岩热解产生的油气量有所增加,说明增大升温速度有利于油页岩的热解。对应于4条不同升温速度的热重曲线,其热失重温度约为320~560 $^\circ\text{C}$ 。这个温度范围几乎包括了油页岩有机质的全部热解失重量。

根据三次样条插值公式^[8]计算得到的失重速

率 dx/dt 与温度 T 的关系见图2。从图中可以看出,不同升温速度的 dx/dt 曲线变化趋势基本相同,均随温度的升高先增大后减小。随着升温速度的增大,油页岩热解速率达到最大时的温度向高温区推移。

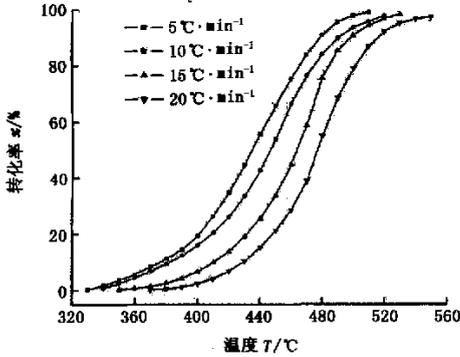


图1 不同升温速度下龙口油页岩的转化率和温度的关系
当升温速度为15和20 °C·min⁻¹时,失重速率随温度的变化较大,峰形曲线陡峭,当升温速度为5和10 °C·min⁻¹时,失重速率随温度的变化较小,峰形曲线较为平缓。

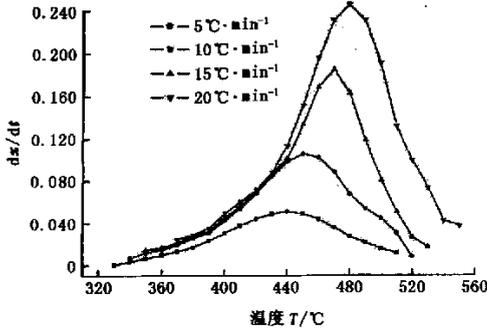


图2 不同升温速度下龙口油页岩的 $dx/dt-T$ 曲线

3.2 Friedman 法的计算结果

对于龙口油页岩,在不同升温速度下,在转化率为5%~95%内各取11个 x 值,计算结果见表1。

从表1中数据可看出,当转化率为5%~95%时,龙口油页岩的活化能为104~193 kJ·mol⁻¹,线性相关系数均大于0.99,表明选择串联一级反应动力学模型比较合理。

从表中数据还可以看出,随着转化率的增加,活化能呈增大的趋势,说明油页岩热解反应的难度逐渐加大。这可能是在较低温度时,首先发生的是热稳定性差的侧链和活泼官能团的断裂,它们的热解反应容易进行,分解温度较低,起始活化能也较小;随着反应的进行,发生了油页岩中芳核 β 位碳碳键的断裂,长链烷烃的分解等反应,这些化学键能级比低温区断裂的化学键能级高,导致了分解温度较高,

活化能增大。

表1 Friedman 法计算结果

转化率 x	活化能 $E/(kJ \cdot mol^{-1})$	频率因子 A/min^{-1}	线性相关系数 r
0.05	104.44	6.12×10^6	0.997
0.10	109.51	1.39×10^7	0.994
0.20	121.27	6.11×10^8	0.993
0.30	135.19	1.24×10^9	0.990
0.40	149.15	1.29×10^{10}	0.991
0.50	167.19	2.19×10^{11}	0.995
0.60	169.02	3.14×10^{11}	0.991
0.70	173.16	4.97×10^{11}	0.992
0.80	179.08	9.91×10^{11}	0.993
0.90	187.25	2.80×10^{12}	0.990
0.95	192.13	6.96×10^{12}	0.996

考察油页岩热解过程中活化能和频率因子之间的关系,发现 E 和 $\ln A$ 之间存在着良好的线性关系(见图3)。线性回归方程为: $E = -0.8118 + 0.1595 \ln A$ ($r = 0.9987$)。表明在热解过程中, E 和 A 不是独立变化的,而是存在着一定的指数关系,此关系是油页岩油质化学结构特征的反映,对建立动力学模型和进一步认识油页岩的化学结构具有一定的参考意义。

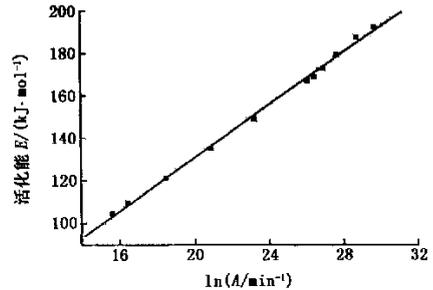


图3 龙口油页岩 $\ln A$ 和活化能关系

图4为龙口油页岩的活化能分布图。从图4可以发现,龙口油页岩的活化能分布在110~190 kJ·mol⁻¹。

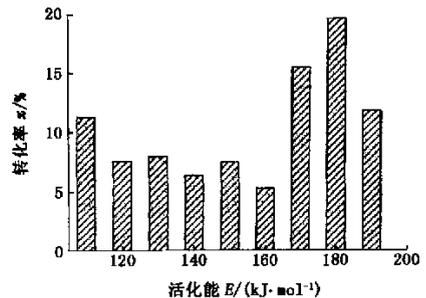


图4 Friedman 法处理龙口油页岩活化能分布图

3.3 平行一级反应模型的结果

假定油页岩的热解过程是由6个不同活化能级

的平行一级反应构成,即在式(8)中取 $N=6$,相应的活化能 E_j 分别取 83.68, 125.52, 167.36, 209.2, 251.04, 292.88 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。然后用蒙德卡洛随机投点法找出式中最小值点附近的值作为初值,进而用复合型法将初值进一步精确化,从而由升温速度为 $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的热失重数据(转化率为 5% ~ 95%)可求得油页岩在不同活化能级下的各个平行反应的最终转化率及频率因子,结果见表2。

表2 平行一级反应结果

活化能 $E_j/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$x_{\infty}(j)$	A_j
83.68	0.046	8.1567×10^3
125.52	0.126	1.0456×10^7
167.36	0.312	1.6879×10^9
209.20	0.339	2.7410×10^{12}
251.04	0.118	6.6925×10^{15}
292.88	0.062	2.4987×10^{19}

从表2可以看出,低能级和高能级的反应所占的比例很小,主要反应集中在活化能在 125 ~ 250 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 内,尤其是活化能为 160 ~ 210 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 内涉及到 50% 以上的反应。由相对误差(0.03391)看出,理论值和实验值基本吻合,这说明用若干平行一级反应模型来描述油页岩复杂的热解过程是比较合理的,因此从动力学角度反映了油页岩油母质的化学结构是一个大分子网络体系,其热解过程涉及许多不同能级化学键的断裂。

不同活化能级别所对应的反应类型可能为:

(1) 活化能较低的热解反应主要涉及到若干弱键的断裂,即可能是油母大分子聚合物中联结基本结构单元之间的桥键断裂,同时可能伴有高分子聚合物间的游离烃类的放出。此时的热解产物主要是热解水、 CO_2 、 H_2S 和少量的烃类气体等。

(2) 中等活化能的热解反应可能涉及到芳核侧链 β 位碳碳键的断裂、长链烷烃(包括亚甲基桥链)的分解、Diels-Alder 环化、脂环的开裂等。此时,页岩油大量产生,构成了油母质热解生油的主要阶段,同时亦形成气体和半焦。

(3) 活化能较高的热解反应主要是脂环的芳构化、芳环的 α 位碳碳键的断裂、芳环的脱氢与缩合、杂原子结构(主要是含硫、氧、氮的官能团)的断裂与缩合等。此时主要生成高度稠环化合物(即碳化程度更高的半焦)、 CH_4 、 H_2S 、 NH_3 和 CO 等。

4 结 论

(1) 利用 Friedman 法对龙口油页岩在 4 种升温速度下的热失重数据的计算结果表明,在转化率为

5% ~ 95% 时,活化能的变化范围为 100 ~ 200 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应进程中不同的转化率对应于不同的反应类型,反映了油页岩油母质结构的非均一性和不同类型化学键的断裂。

(3) 活化能和频率因子的对数存在良好的线性关系,此关系是油页岩油母质化学结构特征的反映,对建立动力学模型和进一步认识油页岩的化学结构具有参考意义。

(4) 平行一级反应中低能级和高能级的热解反应占的比例较小,大部分反应集中在活化能为 125 ~ 250 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 内,尤其是活化能为 160 ~ 210 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 内涉及到 50% 以上的反应。

参考文献:

- [1] 王利娟. 我国石油战略储备体系的构建[J]. 中国金融, 2004(23): 10-13.
WANG Li-juan. Construction of petroleum storage system in China[J]. China Finance, 2004(23): 10-13.
- [2] 侯祥麟. 中国页岩油工业[M]. 北京:石油工业出版社, 1984: 3.
- [3] TORRENTE M C, GALAN M A. Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain)[J]. Fuel, 2001, 80(3): 327-334.
- [4] 闫澈, 韩向新, 王辉, 等. 油页岩颗粒的热解模型[J]. 化学工程, 2004, 32(1): 9-12.
YAN Che, HAN Xiang-xin, WANG Hui, et al. Pyrolysis model of oil shale particle[J]. Chemical Engineering (China), 2004, 32(1): 9-12.
- [5] LI S Y, YUE C T. Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 85(1): 51-61.
- [6] KOK M V, PAMIR M R. Comparative pyrolysis and combustion kinetics of oil shales[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 55(2): 185-194.
- [7] 王道钰, 王德进, 钱家麟. 油页岩和生油岩热解平行和连续反应模型的研究和数值计算[J]. 华东石油学院学报, 1985, 9(3): 92-99.
WANG Dao-yu, WANG De-jin, QIAN Jia-lin. Study on parallel and consecutive pyrolysis models of oil shale and source rock[J]. Journal of East China Petroleum Institute, 1985, 9(3): 92-99.
- [8] 文世鹏. 应用数值分析[M]. 北京:石油工业出版社, 1999.

(编辑 刘为清)