

# 油页岩有机结构分析方法综述

王彩红, 姜哲

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 针对油页岩有机结构的特点(成分复杂和地域差异性大等), 介绍了国内外有关油页岩有机结构的研究进展及方法, 对溶剂萃取法、热解法、氧化法及其结合相关仪器的表征手段应用于油页岩有机结构研究中所取得的成果及优缺点进行综述和比较。油页岩有机结构复杂, 单一的试验方法或仪器表征手段不能有效地反映油页岩的分子结构信息, 因此需要将多种分析方法与先进的仪器表征手段有机结合, 开发油页岩有机结构研究的新途径, 建立一个适用于不同地域油页岩的基础结构模型, 从而加深对油页岩分子结构的认识和拓展相应的工业应用, 为油页岩的结构研究提供理论支持。

**关键词:** 能源化学; 油页岩; 综述; 有机结构; 溶剂萃取; 热解

**中图分类号:** TE662      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-2850(2018)12-1158-11

## Review of organic structure analysis methods of oil shale

WANG Caihong, JIANG Zhe

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** According to the organic structure features (complex composition, big regional difference and others) of the oil shale, this paper summarized the advances in the organic structure of oil shale research at home and abroad, and then had an explanation of achievements, advantages and disadvantages and comparison on the methods of solvent extraction, pyrolysis and oxidation combined with related instrument characterization techniques and mainly used for the organic structure analysis of oil shale. Oil shale organic structure is complex, and using a single experimental method or instrument characterization method cannot effectively reflect the molecular structure information. Therefore, it is necessary to combine various analytical ways with advanced instrument characterization methods, and to carry out a new approach for the study of oil shale organic structure, and then to establish an infrastructure model for oil shale in different regions. The main purpose is to improve the understanding of the molecular structure of oil shale and the corresponding industrial applications and provide theoretical support for the development for oil shale structure research.

**Key words:** energy chemistry; oil shale; review; organic structure; solvent extraction; pyrolysis

## 0 引言

有效地解析油页岩分子结构组成是油页岩高效利用过程中至关重要的基础性研究工作, 建立先进的现代仪器分析方法是解决此问题的关键。油页岩又称油母页岩, 是一种高灰分的含可燃有机质的沉积岩, 经低温干馏可得到页岩油和类似天然气的煤气, 是一种非常规油气资源。在当前高油价时代, 油页岩因具有丰富的资源储量、有利的有机岩石结构以及开发利用的可行性已被列为 21 世纪非常重要的接替能源。至今, 油页岩已开发利用了 200 多年, 除直接燃烧用于发电外, 主要还用于提炼页岩油。然而, 在

**基金项目:** 中央高校基本科研业务费专项资金 (2015QH03)

**作者简介:** 王彩红 (1981—), 女, 博士研究生、工程师, 主要研究方向: 能源转化. E-mail: wangcaihong2005@126.com

目前的技术条件下,受经济、资源和环保三重因素的影响,油页岩的利用率低下,且对环境的污染严重。其根本原因在于不同矿区的油页岩性质多样,现有对油页岩组成、油母质类型、矿物质基质的研究存在较大难度,难以形成统一的认知方法。充分认识油页岩结构多样性是有效提高页岩油产率的最重要因素。基于此,本文综述了国内外学者对不同地区的油页岩有机结构的研究进展,重点介绍了溶剂萃取法、热解法、氧化法以及结合相关仪器的表征手段在油页岩有机结构研究中的应用,旨在为开发油页岩物质结构研究的新途径提供参考依据。

## 1 油页岩有机结构特征

油页岩是一种沉积岩类,内含的有机质常与矿物质均匀细密地混合<sup>[1]</sup>。由于其无机矿物含量高,有机质成分复杂,且地域差异性大,因此关于油页岩的结构骨架目前仍没有统一的模型。大量研究表明,油页岩中无机矿物质的主要成分为石英、高岭石、方解石、白云母及碳酸盐类;有机质主要由油母质和可溶沥青质组成<sup>[2~3]</sup>。油母质也称干酪根,具有三维高分子结构,不溶于普通溶剂,需要较高能量将其分解或液化,主要来源于水藻等低等浮游生物,以黄藻、绿藻和蓝藻为主;可溶沥青质在油页岩中的含量小于1%<sup>[4~6]</sup>,可被有机溶剂提取。

## 2 油页岩有机结构分析方法

油页岩中的有机质组成复杂,与煤中含有的有机质组成相似,其结构由芳香族化合物、脂肪族化合物及杂原子化合物通过化学键连接而成,充分认识不同地域油页岩中有机质的结构组成对提高其应用效率有非常重要的指导作用。现阶段研究油页岩中有机质组成和结构的方法主要有溶剂萃取法、热解法、氧化法,这些方法都是先对油页岩中有机质进行物理或化学处理,再结合仪器表征手段分析产物中有机质组成及结构,从而推测油页岩中有机质的结构。

### 2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是通过萃取剂萃取得到油页岩中的有机质,再通过仪器表征分析萃取物中的有机结构,进而推测油页岩有机大分子结构。该方法可以最大限度地保护油页岩中有机结构的原始性。溶剂萃取技术可根据分离对象和要求,选择合适的萃取剂、工艺流程和设备,具有选择性强、分离效果好、能耗低等优点。在油页岩有机结构的研究进程中,人们普遍认为经溶剂萃取得到的萃取物是油母质的部分碎片或油母质的同系物,因此溶剂萃取技术在油页岩有机结构研究领域得到了广泛关注。近年来,随着新型溶剂的出现和萃取条件的不断改进,溶剂萃取技术在油页岩的洁净转化上显示出了优势,目前广泛使用的溶剂萃取技术主要有温和条件下的溶剂萃取、添加剂辅助溶剂萃取、微波辅助溶剂萃取和超临界流体萃取等。

#### 2.1.1 温和条件下的溶剂萃取技术

温和条件下的溶剂萃取是指在溶剂萃取过程中萃取条件温和,即在常压和较低温度条件下,通过改变萃取溶剂种类、萃取温度和萃取时间等因素提高萃取率的方法。目前,温和条件下溶剂萃取油页岩的研究重点主要集中在新型萃取溶剂的开发、萃取工艺条件的优化及萃取产物的分析等方面。1980年,HERTZ等<sup>[7]</sup>利用无机酸-碱萃取法将美国科罗拉多州油页岩萃取物分为酸溶物、碱溶物和中性油三部分,采用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)和气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)对萃取物进行分离和定性分析,发现萃取产物主要由荧蒽、苯并芘、苯酚、2,4,6-三甲基嘧啶及氮蒽等物质组成。之后,BORREGO等<sup>[8]</sup>选用单一溶剂CS<sub>2</sub>直接对西

班牙普埃托里亚诺的油页岩进行了萃取,得到的可溶有机物再用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C谱图分析技术进行分析。在使用<sup>13</sup>C NMR光谱分析时,为避免奥弗豪塞尔核效应(nuclear Overhauser effect, NOE),使用了反门控异核去耦脉冲序列(inverse gated heteronuclear decoupling pulse sequences)和弛豫试剂乙酰丙酮铬。同时,还使用了无畸变极化转移增强技术(distortionless enhancement by polarization transfer)来识别碳原子类型。试验证明,萃取得到的沥青主要由线性的聚类异戊二烯或环状的脂肪族碳氢化合物组成。鉴于单一溶剂的萃取能力有限,GUO<sup>[9]</sup>采用氯仿及2种混合溶剂A(甲醇/丙酮/氯仿)和B[CS<sub>2</sub>/N-甲基吡咯烷酮(NMP)]对约旦油页岩进行了萃取研究,认为油页岩内部是由共价键和非共价键共同作用的三维交叉分子结构,使用不同极性的混合溶剂可以有效地破坏这种作用力,从而获得较高的萃取率。周国江等<sup>[10]</sup>在温和条件下首先对黑龙江依兰油页岩进行了CS<sub>2</sub>/NMP混合溶剂的萃取,采用GC-MS定性、定量地分析了萃取物的化学组成和结构,结果表明,萃取物主要为脂肪烃、芳香烃和杂原子化合物。脂肪烃主要为链状烷烃和环烷烃及少量萜类物质;芳香烃则是少量的萘系烷基取代芳烃;杂原子化合物主要以含氧、氮、硫及卤素的化合物为主。朱玉高<sup>[11]</sup>采用CS<sub>2</sub>、氯仿、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲苯分别对黑龙江依兰地区油页岩进行了单一溶剂和2种混合溶剂的单因素萃取试验,并采用GC-MS对溶剂萃取物进行了分析,结果表明,混合溶剂的萃取率远大于单一溶剂,选用混合溶剂CS<sub>2</sub>/NMP(体积比为1:1)对油页岩进行萃取时获得了最大萃取率。为考察不同混合溶剂对油页岩有机质的萃取能力,周国江<sup>[12]</sup>筛选了甲醇/二氯甲烷、丙酮/正己烷、CS<sub>2</sub>/甲苯、CS<sub>2</sub>/NMP 4组混合溶剂在自制的萃取装置上对黑龙江依兰地区油页岩进行了萃取试验,同样发现CS<sub>2</sub>/NMP混合溶剂的萃取效果最好,萃取率高达8.9%,萃取物中烃类物质质量分数达到62.1%,成分类似于柴油。

随着溶剂萃取技术的发展,混合溶剂萃取油页岩陆续出现了一些不足之处,例如萃取物难以分离,种类局限于低分子量、低沸点的化合物,可能对油页岩有机结构鉴定不够充分等。因此,CAO等<sup>[13]</sup>用索氏萃取器对铜川油页岩进行了CS<sub>2</sub>、石油醚和苯的分级萃取,在用GC-MS对萃取产物进行分析时发现了某些从未报道过的含氮和含硫有机物。周国江等<sup>[14]</sup>也利用索氏萃取器对依兰油页岩进行了石油醚、甲苯、二氯甲烷和氯仿4种溶剂的分级萃取,萃取物的GC-MS分析表明,分级萃取可以实现油页岩族组分的分离,并能更好地实现对萃取物的结构分析,有利于油页岩有机质组成和结构的研究。

然而,温和条件下的溶剂萃取也存在一些弊端<sup>[15]</sup>。首先,试验在常压、低温条件下进行,大量有机物萃取不完全,萃取率低,不能充分反映油页岩有机质组成及结构特征;其次,该方法萃取时间长,工作量大,且使用的溶剂具有一定的毒性,污染环境。因此,寻求绿色环保的溶剂萃取剂、优化工艺条件、开发新型萃取技术是温和条件下溶剂萃取技术发展的重点。

### 2.1.2 添加剂辅助溶剂萃取技术

添加剂辅助溶剂萃取是一种在萃取过程中添加某种辅助成分,利用辅助成分的催化作用提高萃取效率、缩短萃取时间、节约萃取成本的溶剂萃取方法。目前,可用于辅助溶剂萃取油页岩的添加剂主要分为无机添加剂(LiCl、NaCl、KCl和NaOH等)、有机添加剂(苯胺和对苯二胺等)和金属添加剂(铁、铜、镍、锡、钼、铂等)。吴鹏等<sup>[16]</sup>在以CS<sub>2</sub>/NMP作为萃取剂的条件下分别考察了LiCl、NaCl、KCl、PDA 4种添加剂对油页岩的萃取效果,结果表明,无机类添加剂LiCl的萃取效果最好,萃取率比未加添加剂的空白试验提高了3.0%。关瑜<sup>[17]</sup>进一步考察了添加剂LiCl的用量、萃取温度、反应时间对依兰油页岩CS<sub>2</sub>/NMP萃取有机质的影响,得出在LiCl用量为0.25 g、萃取温度为80℃、反应时间为12 h的工艺条件下,萃取率比不加添加剂萃取的萃取率提高了4.52%。BALDWIN等<sup>[18]</sup>在对澳大利亚两个矿区的油页岩进行超临界甲苯催化萃取的试验研究中,考察了添加剂钼和铂的催化效应,结果表明,钼和铂

的添加有利于超临界甲苯氢化萃取的发生, 两种添加剂都能够有效地提高油母转化率和油类产率。

随着新型高效催化剂的出现, 添加剂辅助溶剂发展前景广阔, 但目前添加剂的作用机理尚不明确, 对添加剂的添加方式、添加剂对产物的分析过程及环境的影响还有待于进一步深入研究。

### 2.1.3 微波辅助溶剂萃取技术

微波辅助溶剂萃取就是将微波加热法和传统的溶剂萃取法相结合而形成的新萃取法, 是利用微波提高萃取速率的一种新型萃取技术。传统设备具有热传递慢、梯度大等弊端, 容易导致多相性或系统老化<sup>[19]</sup>。微波辅助溶剂萃取的原理是在微波场中, 不同物质吸收微波的能力不同, 因此使得基体物质的某些区域或萃取体系中的某些组分被选择性地加热, 最终达到萃取物从基体或体系中分离的效果。微波辅助溶剂萃取技术所需设备简单, 具有适用范围广、萃取效率高、污染小等优点。1970年, 英国 Harwell 实验室首次使用微波炉装置成功处理了核废料, 此后微波技术得到快速发展。近几十年来, 微波辅助萃取已广泛应用于石油化工、矿物、食品等领域, 关于应用微波辅助溶剂萃取油页岩的相关研究也相继有所报道。

1994年, CHANÂA 等<sup>[20]</sup>在微波场中对摩洛哥铁狄马特油页岩进行了油水分离研究, 发现在微波辅助作用下, 油、水分离效果更好, 结果重现性高, 且油中重金属含量降低。EL HARFI 等<sup>[21]</sup>在采用微波辐射加热提取摩洛哥油页岩过程中发现, 页岩油的形成与油页岩脱水、黄铁矿释放、干酪根分解产物有关, 油组分中含有更少量的极性、含硫/氮等杂原子化合物。AL-GHARABLI 等<sup>[19]</sup>利用微波辅助萃取技术从约旦油页岩中提炼了页岩油, 发现在 50~140℃ 的温度范围内, 甲醇萃取页岩油的能力达到了 23%。因此, 该作者认为使用适当的溶剂辅助微波加热萃取约旦油页岩具有广阔的发展前景。

我国应用微波辅助溶剂萃取油页岩的研究相对较晚, 相关报道较少。周国江等<sup>[22-23]</sup>先后利用微波辅助溶剂萃取技术对依兰油页岩萃取工艺条件、CS<sub>2</sub>/NMP 萃取产物进行了研究。研究首先采取四因素、四水平的正交试验法确定了微波辅助溶剂萃取的最佳工艺条件: 油页岩粒度 0.119 mm、溶剂量 55 mL (矿样 (5±0.25) g)、时间 15 min、功率 600 W, 在该工艺条件下萃取率可高达 10.9%。其次, 在利用 GC-MS 对最佳工艺条件下萃取物组成和结构的分析过程中发现, 萃取物中包含了 52 种物质, 主要由脂肪烃、杂原子化合物和芳烃组成。吴鹏等<sup>[16]</sup>将相同萃取剂下的微波辅助溶剂萃取法与温和条件下的溶剂萃取、添加剂辅助萃取进行了对比, 发现在微波辅助萃取条件下 CS<sub>2</sub>/NMP 萃取剂的萃取率显著提高, 同时萃取时间大大缩短, 油页岩的萃取粒度由温和条件下的 0.094 mm 增大到 0.119 mm, 溶剂使用量由 100 mL 降低至 55 mL。因此该作者认为微波辅助溶剂萃取技术在提高油页岩萃取率、降低油页岩萃取成本等方面占有绝对优势。

微波辅助溶剂萃取技术在提取页岩油过程中与传统工艺相比展现了较好的优势, 然而该技术对设备要求较高, 利用不同溶剂作为萃取剂时的最佳工艺条件需进一步深入研究。

### 2.1.4 超临界流体萃取技术

超临界流体是指温度和压力均处于临界点以上的流体, 它既保留了气体低黏度和高扩散系数的优点, 又具有液体良好的溶解物质的能力及与液体相近的密度。溶质在超临界流体中的扩散速率是液体中的 100 倍。超临界流体萃取是利用萃取剂在超临界状态下将待分离组分萃取出来的分离操作过程。应用超临界流体萃取技术萃取油页岩, 具有萃取能力强、萃取剂可循环利用、分离和回收方法简单等优点。

在超临界流体萃取油页岩研究方面, 采用甲苯作为超临界萃取剂的研究相对较多。1981年, WILLIAMS<sup>[24]</sup>利用超临界甲苯萃取美国科罗拉多州油页岩, 研究发现在 440℃、10.13 MPa 的条件下油母质的萃取率达到了 88%, 接近于当时干馏工艺的最高水平, 说明超临界甲苯萃取油页岩具有非常好的发

展优势。BALDWIN等<sup>[25]</sup>利用超临界甲苯对澳大利亚油页岩进行了萃取机理和氢质作用的研究,发现处于超临界状态的甲苯是从油页岩中萃取页岩油的良好萃取剂,在有氢质存在下,油母质转化率和油产率分别达到了86%和95%,同时该研究还证明了氢质的存在对油母质转化率起着重要作用。我国学者郭树才等<sup>[26-28]</sup>先后对中国黄县、桦甸、抚顺、茂名等8种油页岩进行了超临界甲苯萃取试验研究,考察了温度、压力、粒度、供氢溶剂等对萃取转化率和产率的影响,研究发现甲苯溶剂超临界萃取油类产物的产率是一般干馏方法的2倍;在溶剂中加入少量供氢组分后,油母质转化完全、油产率提高;油页岩的超临界萃取动力学可用一级反应描述,过程分两段,活化能分别为 $120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $180\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。秦匡宗等<sup>[29-31]</sup>利用超临界甲苯流体抽提法研究了茂名和抚顺油页岩的组成及油母质的化学结构,提出油母质是一种聚合物,超临界抽提所得的沥青抽出物是油母质解聚所得的单体。在对各次抽出物进行元素分析、红外光谱、 $^1\text{H NMR}$ 分析后发现,油母质碳主要以脂碳结构(链烷碳、环烷碳)为主,芳构碳占25%~30%,多以3~4个环的蒾位稠合和6~7个环的迫位稠合的形式存在。芳构碳在油页岩热解干馏过程中主要生成焦炭,而不会生成页岩油。黄秀丽等<sup>[32]</sup>主要探索了超临界甲苯萃取茂名页岩油的工艺条件,通过试验研究发现在矿物粒度100目、固液比1/20、升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、反应温度 $540^\circ\text{C}$ 、保温时间2h的工艺条件下,油页岩萃取率可以达到35.01%。

随着超临界技术的不断发展,新型超临界流体作为萃取剂的开发成为国内外众多学者的研究重点。报道相对较多的是关于超临界水的研究。1988年,FUNAZUKURI等<sup>[33]</sup>采用甲苯和水对中国茂名油页岩进行了超临界萃取,在对萃取产物进行分析后发现,当以水作为超临界萃取剂时,油页岩中的极性组分更容易分解,非极性组分则不受溶剂影响。随后,YANIK等<sup>[34]</sup>、OGUNSOLA等<sup>[35]</sup>、SINAG<sup>[36]</sup>、DENG等<sup>[37]</sup>采用超临界或亚临界水作为萃取剂对不同地区的油页岩进行了萃取研究,均发现超临界萃取过程中得到的有机可溶物组分与温和条件下的萃取产物存在着明显不同,同时在萃取过程中反应温度、压力等条件对油页岩有机物分解有着重要作用。此外,还陆续出现了以 $\text{CO}_2$ <sup>[38-39]</sup>、苯酚<sup>[40]</sup>、甲醇<sup>[41]</sup>、乙醇<sup>[42]</sup>、正己烷<sup>[43]</sup>、页岩油<sup>[44]</sup>等溶剂作为超临界流体来提取油页岩的报道,这些研究主要集中于萃取剂对油页岩萃取能力及产物结构差异等方面。

在新型溶剂的开发过程中,BONDAR等<sup>[38]</sup>采用 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ -甲醇超临界体系对油页岩的有机质进行了萃取研究,发现极性混合溶剂的萃取能力比单超临界流体的萃取能力强。ABOURRICHE等<sup>[45]</sup>在对摩洛哥油页岩进行水-页岩油超临界混合流体萃取试验时发现了不同熟化程度的沥青有机可溶物,当使用的混和溶剂水:页岩油的比例在1:3(体积比)时萃取能力最强,他们认为水-页岩油超临界混合溶剂体系能够有效地评价油页岩中有机质的成熟度。ALLAWZI等<sup>[39]</sup>研究了在正己烷和丙酮存在下的 $\text{CO}_2$ 超临界流体萃取,数据表明在正己烷和丙酮共同存在下,超临界 $\text{CO}_2$ 萃取油页岩有机质的能力有所提高。

随着超临界技术的发展,新型的超临界混合溶剂将不断被开发并应用于油页岩萃取工艺中,也将为油页岩的进一步开发利用提供理论依据。然而,目前对于超临界萃取过程中溶质与超临界介质之间相互作用的本质研究较少,无法建立满意的关联式或预测模型。进一步解析超临界流体萃取油页岩有机质的作用机理、降低设备投资成本是进一步发展油页岩超临界萃取技术亟待解决的两个关键问题。

溶剂萃取法能够最大限度地保护油页岩有机结构的原始性,但溶剂萃取油页岩有机质的萃取率有限,不能完整地反映油页岩有机分子结构。因此,需要进一步改进萃取方法和寻找新型、高效的溶剂。

## 2.2 热解法

与溶剂萃取法相比,应用热解法研究油页岩有机结构更加有效。在对油页岩进行加热处理过程中,可获得油页岩有机结构弱键断裂机理及自由基聚合机理,同时应用先进的光谱技术可观察物质结构的变

化; 也可通过新生成的物质, 结合分子键合理论反推出有机结构。受热解温度的影响, 热解过程可分为低温段热解和高温段热解, 由于不同阶段的键能不同, 分子键断裂所需的温度不同, 因此不同热解阶段产物存在显著差异。

早在 1995 年, SISKIN 等<sup>[46]</sup>就采用固态  $^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$  NMR 技术对美国绿荷和澳大利亚的油页岩油母质进行了表征, 并结合其对热解产物的组成分析提出了油母质的化学结构模型。秦匡宗等<sup>[47]</sup>采用固态  $^{13}\text{C}$  NMR 技术研究了抚顺油页岩在  $375\sim 510^\circ\text{C}$  不同热解终温下有机质的化学结构变化, 从而推测油母质的化学结构及热解成烃机理, 结果表明, 亚甲基碳是油母质的主要结构形式, 在热解过程中易于分解; 芳核中以 3 个左右渺位缩合环结构为主, 在通常的热解条件下, 多环芳烃很难开裂形成轻质芳烃; 在页岩油中出现的 1~2 环芳烃是脂肪烃芳构化所制, 可能是热解二次反应的产物。LI 等<sup>[48]</sup>认为  $350^\circ\text{C}$  是油页岩热解的关键温度点, 为研究油页岩干酪根结构及其热解机理, 将桦甸油页岩在该温度下热解制备了有机中间体, 并利用 GC-MS、傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、NMR 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对其化学结构进行了分析, 结果表明, 在该有机中间体中脂碳比率为 84.3%, 小于在干酪根矩阵结构中所占比例, 说明在此温度前干酪根向有机中间体转变过程中脂碳结构发生分解, 芳香碳和杂原子没有显著变化。ROSE 等<sup>[49]</sup>采用 FTIR 研究了脱除无机质前后的澳大利亚昆士兰州油页岩在受热过程中有机官能团的变化, 热解温度为  $50\sim 700^\circ\text{C}$ 。FTIR 分析表明, 随着热解温度的升高,  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  的振动峰以及羰基和羧基的振动峰信号减弱, 高温时消失; 当温度达到  $450^\circ\text{C}$  时, 出现了芳香质子峰。谢芳芳等<sup>[50]</sup>在  $500^\circ\text{C}$  条件下对吉林桦甸三个矿区的油页岩进行了热解试验, 用红外光谱观察了原料及热解产物结构, 结果表明, 油页岩中的有机质主要成分为脂肪烃, 经  $500^\circ\text{C}$  热解后油页岩有机质已经热解完全, 剩下的半焦以聚合芳香结构为主; 不同油页岩中, 脂肪烃含量越大, 热解出油率也越高; 当热解温度高于  $500^\circ\text{C}$  时, 热解所得的页岩油中不饱和烃和芳香环的峰强度增强, 油页岩二次裂解程度加大。李婧婧等<sup>[51]</sup>利用在线气相色谱对准南大黄山芦草沟组油页岩从室温到  $600^\circ\text{C}$  的热解产物进行了连续分析表征, 发现大黄山油页岩的热解产物以正构烃为主, 约占热解产物的 90%。热解时干酪根核外的脂族基团断裂, 形成烷基自由基, 其在得、失氢自由基后生成正构烷烃、烯烃。利用正构烷烃/正构烯烃值能够准确地区分不同类型的干酪根, I 型干酪根该比值小于 2.17, II 型干酪根该比值大于 2.17。姜浩等<sup>[52]</sup>对龙口油页岩进行了  $200\sim 500^\circ\text{C}$  的有氧干馏, 并运用 FTIR 技术对氧化后油页岩半焦中的官能团组成进行分析, 同时采取峰拟合手段和红外差减光谱定量分析了随温度升高油页岩中含氧官能团、脂肪族及芳香族主要基团的变化规律, 结果表明, 羰基在油页岩中的含量先增后减, 脂肪族基团则逐渐减少。ZHANG 等<sup>[53]</sup>利用快速热解装置 ( $650^\circ\text{C}/10\text{ s}$ ) 对桦甸地区两种富含海藻类油页岩干酪根中的碳氢化合物组成进行了研究, GC-MS 分析表明, 正构烷烃是这两种油页岩干酪根热解产物的主要组成部分, 但由于形成干酪根的藻类不同, 热解产物中长链烷烃和烯烃类碳氢化合物的含量有所不同。LI 等<sup>[54]</sup>利用不同油页岩在热解过程中反应活化能的大小来推测有机结构中的键型结构, 他认为反应活化能较低表明含有的弱键型及支链结构较多; 中等活化能代表苯环  $\beta$  位的侧链、分子量大的烷烃、脂肪环的断裂以及 Diels-Alder 环化反应的发生; 高活化能代表杂环化合物断裂、脂肪环缩合成芳环结构。

热解法几乎涉及油页岩全部的有机结构单元, 与溶剂萃取法相比, 能更深层次地反映出油页岩有机大分子结构。但在热解过程中, 需要严格控制温度, 温度过高有可能造成有机结构的过度分解或小基团的聚合, 在反推油页岩原始结构过程中出现偏差。

## 2.3 氧化法

利用氧化反应将油页岩有机质中不易萃取或表征的大分子结构氧化成小分子结构,通过表征小分子结构反推出基质结构的过程称为氧化法。

杨秋水等<sup>[55]</sup>采用高锰酸钾阶段氧化法研究了黄县油页岩油母质结构,试验结果表明,77.43%的有机碳可转化为有机酸,其组成主要为二元正构脂肪酸( $C_4\sim C_{10}$ )和一元正构脂肪酸( $C_8\sim C_{16}$ );高锰酸钾氧化只能将油母质脂族结构氧化,芳族结构较难氧化。郭绍辉等<sup>[56]</sup>采用钒离子作为氧化剂对茂名油页岩中的干酪根进行了选择性氧化,经GC-MS检测发现氧化产物主要为一元脂肪酸和二元脂肪酸,认为通过脂肪酸分布情况可以反映出油页岩干酪根中的脂肪碳结构分布及其与其他结构的交联方式。YOSHIOKA等<sup>[57]</sup>使用改良后的四氧化钒作为氧化剂对海相和湖泊相油页岩的干酪根进行了氧化,通过对氧化产物的分析来研究干酪根的分子组成,发现短链( $C_2\sim C_5$ )的 $\alpha,\omega$ -二羧酸是氧化产物中的主要成分,它们的前驱体可能是类黑精和不饱和脂肪酸,说明干酪根中含有类似的前驱体结构。KHADDOR等<sup>[58]</sup>采用碱性高锰酸钾10步氧化法对摩洛哥油页岩中干酪根的有机大分子结构进行了研究,经GC、GC-MS分析发现,氧化产物中芳香酸类比重达63.5%,脂肪酸物质达36.2%,考虑到不能萃取出的其他芳烃物质,可萃取的芳烃实际比重占32%,该试验证实干酪根具有的芳香烃类核心物质是由脂肪链连接而成的网络结构。吴鹏等<sup>[59]</sup>以依兰油页岩为原料,分别以 $HNO_3$ 、 $H_2O_2$ 、 $NaClO$ 、 $O_3$ 为氧化剂对油页岩进行逐级氧化,发现经四级氧化后油页岩中有机质的提取率达到了96.67%,在逐级氧化过程中油页岩油母侧链上的小分子和芳香结构化合物均被氧化,提取液中含有一 $C=O$ 、 $-OH$ 、 $-C-O$ 、 $-CH_2-$ 等基团。

氧化法研究油页岩能够根据氧化产物的分子结构,给出油页岩中主要含有脂肪烃和芳香烃类物质,能够在一定程度上反演油页岩的原始结构,并在此基础上构筑油页岩分子结构模型。但其使用的氧化剂价格较高,反应条件较为苛刻。寻求廉价易得、环境污染小的氧化剂和降低反应条件是进一步利用氧化法研究油页岩有机结构的发展方向。

## 3 结论与展望

高油价促进了油页岩工业的快速发展。以能源消耗低、环境友好为前提,结合先进的处理方法提高页岩油产率、开展油页岩的合理高效利用具有巨大的经济价值。油页岩中有机质组成及含量决定了页岩的含油率及油品位,但由于其本身结构复杂,再加上目前的研究方法、测试方法都有局限性,使得油页岩有机结构研究进展比较缓慢,制约了油页岩工业的进一步发展。对其结构的研究,单一的试验方法或表征手段是行不通的,需要将溶剂萃取法、热解法、氧化法及先进的仪器表征手段有效结合,开展深入研究,并在此基础上建立一个平均基础结构模型,加深对油页岩分子结构的认识和拓展相应的工业应用,为油页岩的高效炼制技术提供理论支持。

### [参考文献] (References)

- [1] 薛晴,宋静丽.油页岩中有机质组成结构研究[J].科技风,2012(13):235.  
XUE Q, SONG J L. Study on the structure of organic matter in oil shale[J]. Technology Wind, 2012(13): 235. (in Chinese)
- [2] 宋微娜,董永利,周国江,等.油页岩结构组成及应用研究[J].黑龙江水专学报,2010,37(3):70-73.  
SONG W N, DONG Y L, ZHOU G J, et al. Research summarization of structure-constitute and application of oil shale[J]. Journal of Heilongjiang Hydraulic Engineering, 2010, 37(3): 70-73. (in Chinese)
- [3] AL-HARAHSEH M, AL-AYED O, ROBINSON J, et al. Effect of demineralization and heating rate on the pyrolysis kinetics of Jordanian oil shales[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(9): 1805-1811.

- [4] 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, 2008.  
QIAN J L, YIN L. Oil shale: petroleum alternative[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2008. (in Chinese)
- [5] 秦匡宗. 抚顺和茂名油页岩的有机质含量及其元素组成[J]. 华东石油学院学报, 1982, 6 (2): 74-82.  
QIN K Z. Organic mass content and its ultimate analysis of Fushun and Maoming oil shales[J]. Journal of East China Petroleum Institute, 1982, 6(2): 74-82. (in Chinese)
- [6] 秦匡宗, 郭绍辉. 茂名和抚顺油页岩组成结构的研究. IV. 矿物质的含量与组成[J]. 燃料化学学报, 1987, 15 (1): 3-10.  
QIN K Z, GUO S H. Investigation on the constitution and structure of Maoming and Fushun oil shale. IV. Content and constitution of mineral matter[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1987, 15(1): 3-10. (in Chinese)
- [7] HERTZ H S, BROWN J M, CHESLER S N, et al. Determination of individual organic compounds in shale oil[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(11): 1650-1657.
- [8] BORREGO A G, BLANCO C G, PRADO J G, et al. Identification and determination of the different types of hydrogen and carbon atoms in the soluble organic matter of the Puertollano oil shale[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(2): 155-160.
- [9] GUO S H. Solvent-extraction of Jordanian oil-shale kerogen[J]. Oil Shale, 2000, 17(3): 266-270.
- [10] 周国江, 朱玉高, 魏贤勇. 油页岩 CS<sub>2</sub>-NMP 萃取物 GC/MS 分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2006, 16 (6) : 390-391, 399.  
ZHOU G J, ZHU Y G, WEI X Y. GC/MS analysis of oil shale's CS<sub>2</sub>-NMP extract soluble fractions[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2006, 16(6): 390-391, 399. (in Chinese)
- [11] 朱玉高. 油页岩溶剂萃取基础性研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江科技学院, 2007.  
ZHU Y G. Basic study on extraction of oil shale[D]. Harbin: Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- [12] 周国江. 油页岩溶剂萃取技术[J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20 (3) : 189-193.  
ZHOU G J. Oil shale solvent extraction technology[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2010, 20(3): 189-193. (in Chinese)
- [13] CAO J P, ZONG Z M, ZHAO X Y, et al. Identification of octathiocane, organonitrogens, and organosulfurs in Tongchuan shale[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 1193-1194.
- [14] 周国江, 周扬, 张宏森, 等. 依兰油页岩分级萃取物分析[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 21 (2) : 97-99.  
ZHOU G J, ZHOU Y, ZHANG H S, et al. Structure analysis of sequential extracts of Yilan oil shale[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2011, 21(2): 97-99. (in Chinese)
- [15] 黄秀丽, 郎春燕, 马玉刚, 等. 油页岩溶剂萃取研究现状与展望[J]. 现代化工, 2012, 32 (9) : 12-15, 17.  
HUANG X L, LANG C Y, MA Y G, et al. Advance on technologies of oil shale solvent extraction[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(9): 12-15, 17. (in Chinese)
- [16] 吴鹏, 周扬, 李福林, 等. 油页岩溶剂萃取技术研究[J]. 矿产综合利用, 2010 (6) : 37-39.  
WU P, ZHOU Y, LI F L, et al. Research on oil shale solvent extraction technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2010(6): 37-39. (in Chinese)
- [17] 关瑜. 添加剂辅助 CS<sub>2</sub>-NMP 萃取依兰油页岩的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江科技学院, 2010.  
GUAN Y. Study of additives-assisted CS<sub>2</sub>-NMP extraction of Yilan oil shale[D]. Harbin: Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2010. (in Chinese)
- [18] BALDWIN R M, CHEN K W. Pyrolysis and hydrolysis of two carbonaceous Australian oil shales in supercritical toluene and tetralin[J]. Fuel, 1987, 66(3): 353-357.
- [19] AL-GHARABLI S I, AZZAM M O J, AL-MOHAMMAD A. Microwave-assisted solvent extraction of shale oil from Jordanian oil shale[J]. Oil Shale, 2015, 32(3): 240-251.
- [20] CHANÂA M B, LALLEMANT M, MOKHLISSE A. Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field[J]. Fuel, 1994, 73(10): 1643-1649.
- [21] EL HARFI K, MOKHLISSE A, CHANÂA M B, et al. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave



- irradiation[J]. *Fuel*, 2000, 79(7): 733-742.
- [22] 周国江, 孙静. 微波辅助萃取油页岩工艺条件的研究[J]. *洁净煤技术*, 2009, 16(2): 38-40.  
ZHOU G J, SUN J. Technological condition of oil shale under microwave assistant extraction[J]. *Clean Coal Technology*, 2009, 16(2): 38-40. (in Chinese)
- [23] 周国江, 孙静. 微波辅助下油页岩 CS<sub>2</sub>-NMP 萃取物的 GC/MS 分析[J]. *黑龙江科技学院学报*, 2009, 19(2): 83-86.  
ZHOU G J, SUN J. GC/MS analysis of CS<sub>2</sub>-NMP extracts from oil shale with microwave assistant[J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology*, 2009, 19(2): 83-86. (in Chinese)
- [24] WILLIAMS D F. Extraction with supercritical gases[J]. *Chemical Engineering Science*, 1981, 36(11): 1769-1788.
- [25] BALDWIN R M, LANE G S, CHEN K W. Pyrolysis of oil shale in super-critical toluene: reaction mechanism and role of hydrogen[J]. *Fuel Processing Technology*, 1986, 13(2): 103-110.
- [26] 郭树才, 胡浩权, 王锐, 等. 中国桦甸油页岩超临界萃取研究[J]. *燃料化学学报*, 1985, 13(4): 289-296.  
GUO S C, HU H Q, WANG R, et al. Experimental study on supercritical extraction of Huadian oil shales[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1985, 13(4): 289-296. (in Chinese)
- [27] 郭树才, 韩威, 黄光伟, 等. 中国几种油页岩超临界萃取研究[J]. *化工学报*, 1988(2): 198-205.  
GUO S C, HAN W, HUANG G W, et al. Experimental study on supercritical extraction of Chinese oil shales to yield liquid products[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 1988(2): 198-205. (in Chinese)
- [28] 郭树才, 王锐, 胡浩权, 等. 黄县油页岩超临界萃取研究[J]. *燃料化学学报*, 1987, 15(2): 150-156.  
GUO S C, WANG R, HU H Q, et al. Study of supercritical gas extraction of Huangxian oil shales[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1987, 15(2): 150-156. (in Chinese)
- [29] 秦匡宗, 王仁安, 贾生盛. 超临界流体抽提法研究茂名与抚顺油页岩油母质的化学结构(II) 抽提产物的性质及油母质化学结构的初步探讨[J]. *华东石油学院学报*, 1982(4): 94-104.  
QIN K Z, WANG R A, JIA S S. Chemical structure investigation of Maoming and Fushun oil shale kerogen by supercritical fluid extraction (II) Chemical nature of extraction products and preliminary structural studies of oil shale kerogen[J]. *Journal of East China Petroleum Institute*, 1982(4): 94-104. (in Chinese)
- [30] QIN K Z, WANG R A, JIA S S. Chemical structure investigation of Maoming oil shale kerogen by supercritical gas extraction[J]. *Energy Sources*, 1984, 7(3): 237-255.
- [31] 秦匡宗, 劳永新. 茂名和抚顺油页岩组成结构的研究(I) 有机质的芳碳结构[J]. *燃料化学学报*, 1985, 13(2): 133-140.  
QIN K Z, LAO Y X. Investigation on the constitution and structure of Maoming and Fushun oil shale (I) Aromatic structure of organic matter[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1985, 13(2): 133-140. (in Chinese)
- [32] 黄秀丽, 陈小平, 马玉刚. 超临界甲苯萃取茂名页岩油的研究[J]. *广东石油化工学院学报*, 2015, 25(1): 18-21.  
HUANG X L, CHEN X P, MA Y G. Study on supercritical toluene solvent extraction shale oil[J]. *Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology*, 2015, 25(1): 18-21. (in Chinese)
- [33] FUNAZUKURI T, YOKOI S, WAKAO N. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene[J]. *Fuel*, 1988, 67(1): 10-14.
- [34] YANIK J, YÜKSEL M, SAĞLAM M, et al. Characterization of the oil fraction of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction[J]. *Fuel*, 1995, 74(1): 46-50.
- [35] OGUNSOLA O M, BERKOWITZ N. Extraction of oil shales with sub- and near-critical water[J]. *Fuel Processing Technology*, 1995, 45(2): 95-107.
- [36] SINAG A. Sub- and supercritical water extraction of Goynuk oil shale[J]. *Energy Sources*, 2004, 26(9): 885-890.
- [37] DENG S H, WANG Z J, GU Q, et al. Extracting hydrocarbons from Huadian oil shale by sub-critical water[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(5): 1062-1067.
- [38] BONDAR E, KOEL M. Application of supercritical fluid extraction to organic geochemical studies of oil shales[J]. *Fuel*, 1998, 77(3): 211-213.

- [39] ALLAWZI M, AL-OTOOM A, ALLABOUN H, et al. CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction of Jordanian oil shale utilizing different co-solvent[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(10): 2016-2023.
- [40] ABOURRICHE A, OUMAM M, ICHCHO S, et al. Effect of mineral matter and phenol in supercritical extraction of oil shale with toluene[J]. *Journal de Physique IV France*, 2005, 123: 23-27.
- [41] GA-HOURCADE M L, TORRENTE C, GÁLAN M Á, et al. Study of the solubility of kerogen from oil shales (Puertollano, Spain) in supercritical toluene and methanol[J]. *Fuel*, 2007, 86(5-6): 698-705.
- [42] LUIK H, PALU V, BITYUKOV M, et al. Liquefaction of Estonian kukersite oil shale kerogen with selected superheated solvents in static conditions[J]. *Oil Shale*, 2005, 22(1): 25-36.
- [43] YOSHIDA R, MIYAZAWA M, YOSHIDA T, et al. Chemical structure changes in Condor shale oil and catalytic activities during catalytic hydrotreatment[J]. *Fuel*, 1996, 75(1): 99-102.
- [44] TIIKMA L, JOHANNES I, LUIK H, et al. Thermal dissolution of Estonian oil shale[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1-2): 502-507.
- [45] ABOURRICHE A, ADIL A, OUMAM M, et al. New pitches with very significant maturation degree obtained by supercritical extraction of Moroccan oil shales[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 47(2): 195-199.
- [46] SISKIN M, SCOUTEN C G, ROSE K D, et al. Detailed structural characterization of the organic material in Rundle Ramsay Crossing and Green River oil shales[M]//*Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*. Dordrecht: Springer, 1995: 143-158.
- [47] 秦匡宗, 吴肖令. 抚顺油页岩热解成烃机理——固体 <sup>13</sup>C 核磁共振技术的应用[J]. *石油学报(石油加工)*, 1990, 6(1): 36-44.
- QIN K Z, WU X L. Hydrocarbon formation mechanism of Fushun oil shale during pyrolysis: a study with solid state <sup>13</sup>C NMR[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1990, 6(1): 36-44. (in Chinese)
- [48] 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.
- [49] ROSE H R, SMITH D R, VASSALLO A M. An investigation of thermal transformations of the products of oil shale demineralization using infrared emission spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(2): 319-325.
- [50] 谢芳芳, 王泽, 宋文立, 等. 吉林桦甸油页岩及热解产物的红外光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(1): 91-94.
- XIE F F, WANG Z, SONG W L, et al. FTIR analysis of oil shales from Huadian Jilin and their pyrolysates[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(1): 91-94. (in Chinese)
- [51] 李婧婧, 汤达祯, 许浩, 等. 淮南大黄山芦草沟组油页岩热解气相色谱特征[J]. *石油勘探与开发*, 2008, 35(6): 674-679.
- LI J J, TANG D Z, XU H, et al. Pyrolysis gas chromatography of the oil shale in Lucaogou formation, Dahuangshan, southern Junggar basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2008, 35(6): 674-679. (in Chinese)
- [52] 姜浩, 张雨, 李建超, 等. 油页岩有氧干馏过程中官能团结构演变研究[J]. *辽宁化工*, 2015, 44(4): 361-363, 366.
- JIANG H, ZHANG Y, LI J C, et al. Study on functional group structure evolution in oil shale aerobic retorting process[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2015, 44(4): 361-363, 366. (in Chinese)
- [53] ZHANG Z R, VOLKMAN J K, GREENWOOD P F, et al. Flash pyrolysis of kerogens from algal rich oil shales from the Eocene Huadian formation, NE China[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 76: 167-172.
- [54] LI S Y, YUE C T. Study of pyrolysis kinetics of oil shale[J]. *Fuel*, 2003, 82(3): 337-342.
- [55] 杨秋水, 陆绍信, 王廷芬. 黄县油页岩氧化制取有机酸的探索[J]. *石油学报(石油加工)*, 1986, 2(3): 94-104.
- YANG Q S, LU S X, WANG T F. Investigation on oxidation of Huanxian oil shale for producing organic acids[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1986, 2(3): 94-104. (in Chinese)
- [56] 郭绍辉, 李术元, 秦匡宗. 用钌离子催化氧化法研究干酪根及其显微组分的化学结构[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 2000, 24(3): 54-57.
- GUO S H, LI S Y, QIN K Z. Structural characterization of kerogen and macerals by ruthenium ion catalyzed oxidation[J].

- Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2000, 24(3): 54-57. (in Chinese)
- [57] YOSHIOKA H, LSHIWATARI R. An improved ruthenium tetroxide oxidation of marine and lacustrine kerogens: possible origin of low molecular weight acids and benzenecarboxylic acids[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(1): 83-94.
- [58] KHADDOR M, ZIYAD M, AMBLÈS A. Structural characterization of the kerogen from Youssoufia phosphate formation using mild potassium permanganate oxidation[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(6): 730-740.
- [59] 吴鹏, 张星宇, 周扬, 等. 依兰油页岩逐级氧化/萃取及其产物的红外分析[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2015, 25(6): 610-614.
- WU P, ZHANG X Y, ZHOU Y, et al. Sequential oxidation/extraction of Yilan oil shale and product analysis by infrared spectrum[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science and Technology*, 2015, 25(6): 610-614. (in Chinese)