

研究简报

干馏终温对油砂油化学结构的影响

王擎, 戈建新, 贾春霞, 许晓飞, 刘洪鹏  
(东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林省 吉林市 132012)

关键词: 油砂; 核磁共振; 热解; 化学结构; 烷烃

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.11.045

中图分类号: TK 16

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 11-4216-07

Influence of retorting end temperature on chemical  
structure of oil-sand oil

WANG Qing, GE Jianxin, JIA Chunxia, XU Xiaofei, LIU Hongpeng

(School of Energy and Power Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, Jilin, China)

**Abstract:** Oil samples, obtained by retorting Indonesian oil sands at different end temperatures, were analyzed by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy and elemental analyzer. Based on the assignments of hydrogen peaks, integrating each  $^1\text{H}$  NMR peak can give hydrogen distribution in oil samples. The average structure parameters were calculated using modified Brown-Ladner method. The influence of retorting end temperature on chemical structure of the oil-sands oil could be revealed from an analysis for change tendency of structure parameters with retorting end temperature. The results showed that, with increasing end temperature, the chemical structure of oil-sands oil changed significantly, *i. e.*, the number of aliphatic carbons  $C_{\text{al}}$ , aromatic peripheral carbons  $C_{\text{p(us)}}$ , aromatic carbons  $C_{\text{a(us)}}$ , aromatic rings  $R_{\text{a(us)}}$ , naphthenic rings  $R_{\text{n(us)}}$  and total rings  $R_{\text{t(us)}}$  all decreasing, mainly due to decomposition of alkanes, broken of alkyl side chains, condensation of aromatic and naphthenic rings and ring-opening. Owing to the different of oil constituents produced and that of influence degree of distillation-pyrolysis, average mass of unit structure and average relative molecular weight decrease first and then increase with rise of retorting end temperature.

**Key words:** oil sands; nuclear magnetic resonance; pyrolysis; chemical structure; alkane

引 言

随着全球石油资源的日益短缺和石油需求的不断增加, 油砂作为非常规油气资源中的一种, 因其储量丰富、开采成本不断降低而越来越受到资源需

求者的极大关注。世界上有 70 多个国家蕴藏油砂资源, 主要油砂资源国有加拿大、俄罗斯、委内瑞拉、尼日利亚和美国<sup>[1]</sup>。据统计, 全球油砂可采资源量约为  $891 \times 10^8$  t, 占世界油气资源可采总量的 32%<sup>[2]</sup>。油砂又称沥青砂或焦油砂, 是一种含有沥

2013-04-24 收到初稿, 2013-06-16 收到修改稿。

联系人及第一作者: 王擎 (1964—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51276034)。

Received date: 2013-04-24.

Corresponding author: Prof. WANG Qing, rlx888@126.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51276034).

青或焦油的砂或砂岩，其主要成分为沥青、砂、水、黏土及矿物质。目前，油砂制油工艺主要有热水碱洗、溶剂萃取和热解焦化 3 种<sup>[3]</sup>。印尼拥有丰富的油砂资源，但印尼油砂中高度稠密的沥青质使其很难通过热水碱洗和溶剂萃取实现油砂沥青的分离，而 ATP 干馏工艺能够有效地从印尼油砂中提取沥青，因此对印尼油砂热解特性的研究具有重要意义<sup>[4-5]</sup>。王擎等<sup>[6-7]</sup>运用热重分析仪研究了印尼油砂的热解动力学。

核磁共振技术是研究化合物结构的有力工具，最早由 Brown 等<sup>[8]</sup>以及 Williams<sup>[9]</sup>开发并应用于石油和煤焦油的结构分析，随后又有多名学者以<sup>1</sup>H NMR 为基础配合其他物性，力求得到更多的结构参数<sup>[10-11]</sup>。梁文杰<sup>[12]</sup>将核磁共振氢谱与红外光谱、分子量、元素组成相结合，对传统 Brown-Ladner 算法（以下简称 B-L 算法）进行改进并将其应用于减压渣油的化学结构，取得一系列平均结构参数。Poveda 等<sup>[13]</sup>运用平均分子量、元素分析、<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C 核磁共振波谱得到一系列平均分子结构参数，并首次全面考虑了 N、S、O 杂原子对芳碳率的影响。

本文对油砂干馏生成油进行<sup>1</sup>H NMR 波谱测试分析，并采用改进的 B-L 算法得到油砂油的结构参数，考察了油砂热解过程中油砂油化学结构随干馏终温的变化规律，为油砂干馏工况的选择提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用油砂样品为印尼油砂，油砂工业分析与元素分析结果见表 1。

表 1 试样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of oil sand/%

| Proximate analysis |                 |                 |                  | Ultimate analysis |                 |                 |                 |                 |
|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M <sub>ad</sub>    | A <sub>ad</sub> | V <sub>ad</sub> | FC <sub>ad</sub> | C <sub>ad</sub>   | H <sub>ad</sub> | O <sub>ad</sub> | N <sub>ad</sub> | S <sub>ad</sub> |
| 0.935              | 51.11           | 47.96           | 0.00             | 27.79             | 2.61            | 15.81           | 0.00            | 1.75            |

1.2 实验仪器及测试条件

在自行搭建的小型油砂干馏炼油试验台上进行不同终温的油砂干馏实验，实验过程中采用湿式气体流量计计量气体产物体积，用冰水混合物冷凝收集液体产物，通过温控仪控制油砂升温速率和干馏

终温，升温速率采用 10℃·min<sup>-1</sup>，保温时间足够长，以湿式气体流量计不动作为止。

将收集到的液体混合物静置 3 d 以实现油水分离，取上层油样进行核磁共振实验及元素分析，以得到油砂油化学结构随干馏终温的变化。核磁共振实验全部是在 AVANCE II 500 瑞士 Bruker 核磁共振波谱仪上进行，测试温度 25℃，溶剂为氘代氯仿。<sup>1</sup>H NMR 谱共振频率 500.13 MHz，脉冲宽度 11.4 μs，采样次数 16 次。

1.3 实验结果

各干馏终温的物料平衡见表 2。所的油砂样品全水为 1.07%，故 300℃前的脱水过程中油水产率曲线增幅不明显，而从 350℃开始油水产率迅速增加，与文献 [14] 中热重曲线分析结果一致，即 350~600℃为油砂中较重有机物的热裂解阶段，是失重的主要阶段，为主要产油区间。油水产率到 400℃时已达到 15.83%，因此在干馏低温段，由于蒸馏程度强于热解反应强度，大部分油产品已经生成，且为高沸点重质油组分，随着干馏终温的进一步升高，热解反应活跃进行，产生轻质油组分<sup>[15]</sup>。

表 2 不同干馏终温下的产物分布

Table 2 Product distribution of different retorting final temperature

| Final temperature/℃ | Oil and water yield/% | Semi-coke yield/% | Gas yield/% |
|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------|
| 100                 | 0.10                  | 99.75             | 0.15        |
| 150                 | 0                     | 99.63             | 0.37        |
| 200                 | 0.79                  | 99.17             | 0.04        |
| 250                 | 0.94                  | 99.05             | 0.01        |
| 300                 | 1.77                  | 97.55             | 0.68        |
| 350                 | 7.44                  | 90.9              | 1.66        |
| 400                 | 15.83                 | 82.29             | 1.88        |
| 450                 | 20.58                 | 76.87             | 2.54        |
| 500                 | 17.70                 | 79.05             | 3.25        |
| 550                 | 19.72                 | 76.21             | 4.08        |
| 600                 | 19.66                 | 75.39             | 4.95        |
| 650                 | 18.67                 | 73.81             | 7.52        |
| 700                 | 19.18                 | 69.29             | 11.53       |

各终温的氢谱均相似，图 1 给出了终温 350℃时油样的<sup>1</sup>H NMR 谱图及其积分曲线。

表 3 和表 4 分别为核磁共振氢谱归属和由<sup>1</sup>H NMR谱图积分曲线得到的氢分布。

从表 4 数据可以看出，油样的芳氢含量 H<sub>ar</sub>/H 逐渐增加，表明有部分环烷环脱氢生成芳香烃。而酚羟基氢数量很少，可以忽略酚羟基氢对计算结果

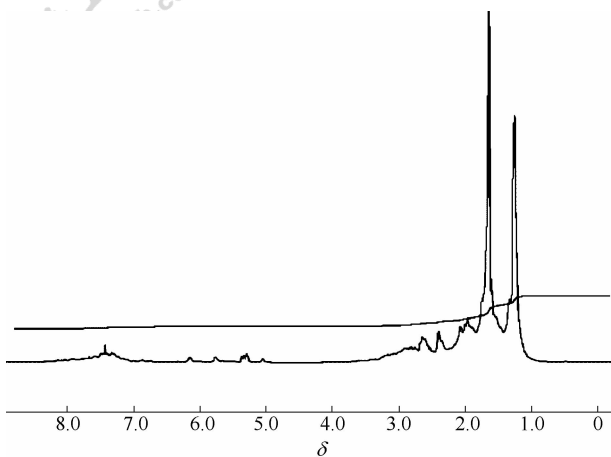


图 1 终温 350℃时油样<sup>1</sup>H NMR 谱及其积分曲线  
Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectrum and integration curve  
of oil sample at final temperature of 350℃

表 3 <sup>1</sup>H NMR 中各类 H 的归属

| Symbol          | Type of hydrogens                                  | Chemical shift |
|-----------------|----------------------------------------------------|----------------|
| H <sub>γ</sub>  | methyl hydrogen γ or further from aromatic ring    | δ=0.5—1.05     |
| H <sub>β</sub>  | aliphatic hydrogen β or further from aromatic ring | δ=1.05—2.0     |
| H <sub>α</sub>  | aliphatic hydrogen α to aromatic ring              | δ=2.0—4.5      |
| H <sub>OH</sub> | phenolic hydrogen                                  | δ=4.5—6.0      |
| H <sub>ar</sub> | aromatic hydrogen                                  | δ=6.0—9.0      |

表 4 <sup>1</sup>H NMR 谱中的氢分布

| Table 4 Distribution of various types of hydrogens from <sup>1</sup> H NMR |                    |                    |                   |                   |                   |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Final temperature/℃                                                        | H <sub>ar</sub> /H | H <sub>OH</sub> /H | H <sub>α</sub> /H | H <sub>β</sub> /H | H <sub>γ</sub> /H |
| 350                                                                        | 0.05               | 0.01               | 0.18              | 0.73              | 0.01              |
| 400                                                                        | 0.06               | 0.01               | 0.21              | 0.7               | 0.01              |
| 450                                                                        | 0.07               | 0.01               | 0.25              | 0.66              | 0.01              |
| 500                                                                        | 0.08               | 0.01               | 0.21              | 0.68              | 0.02              |
| 550                                                                        | 0.08               | 0.01               | 0.21              | 0.68              | 0.03              |
| 600                                                                        | 0.07               | 0                  | 0.21              | 0.69              | 0.02              |
| 650                                                                        | 0.07               | 0                  | 0.21              | 0.7               | 0.02              |
| 700                                                                        | 0.08               | 0                  | 0.22              | 0.68              | 0.03              |

的影响。芳环 α 位的氢 H<sub>α</sub>/H 有小幅增加，是由于环烷环的脱氢芳构化反应和芳烃侧链 C—C 键的断裂，芳环 β 位的氢 H<sub>β</sub>/H 小幅减少是由于芳环 β 位烷烃侧链的裂化反应<sup>[16]</sup>。油样的元素分析结果见表 5。

2 油样结构参数计算

结构参数计算采用改进的 B-L 算法。表 6 给

表 5 油样元素分析结果  
Table 5 Elemental analysis of oil samples

| Final temperature/℃ | C/%   | H/%   | O/%  | C/H   | O/H   |
|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| 350                 | 83.18 | 10.11 | 3.04 | 0.686 | 0.019 |
| 400                 | 84.85 | 11.22 | 1.13 | 0.630 | 0.006 |
| 450                 | 84.79 | 10.42 | 1.39 | 0.678 | 0.008 |
| 500                 | 84.02 | 10.40 | 1.82 | 0.673 | 0.011 |
| 550                 | 83.93 | 10.48 | 1.93 | 0.668 | 0.012 |
| 600                 | 84.04 | 9.99  | 2.31 | 0.701 | 0.014 |
| 650                 | 84.28 | 10.47 | 1.35 | 0.671 | 0.008 |
| 700                 | 84.36 | 10.35 | 1.52 | 0.679 | 0.009 |

出了计算中结构参数的命名及计算公式汇总<sup>[12,17-20]</sup>。

对于芳环中 α 位及更远于 α 位的饱和烷烃取代基的碳氢原子比 *x* 和 *y* 值，采用假设 *x* = *y* = 0.5<sup>[18]</sup>。本计算方法考虑了含氧基团对结构参数的影响，并且假设所有的氧原子均直接连在芳环系统上，例如苯酚中的羟基基团，即氧原子不同时连接在两个芳环间（不含苯醚），并且假设所有的非酚氧均在苯醚结构中<sup>[17,20]</sup>。另外，本油样中含硫元素较多，说明存在含硫基团，会对计算结果引起误差，但是到目前为止，就现有的实验数据尚未有合适的公式来考虑含硫、含硫基团对结构参数的影响<sup>[13]</sup>。

芳香份通常被看做渺位缩合环系，而胶质通常被假定为纯粹的迫位缩合体系<sup>[11]</sup>。文献 [14] 指出油砂油中大部分为饱和份，而胶质和芳香份的含量相近，计算结果中渺位缩合 C<sub>a(us)</sub> (cata-type) 和迫位缩合 C<sub>a(us)</sub> (peri-type) 差别较小（平均相差 0.33），本文采用迫位缩合假设。No. 17 是由文献 [20] 中计算总环数的公式反推得到的聚合度计算公式，由后文计算结果可知，存在一定误差，对于 350、400、450℃ 出现了不可能的结果 (<1)，但对于分析平均单元结构质量和平均相对分子量随干馏终温的变化趋势仍具有一定参考价值。

3 结果与讨论

3.1 终温对碳分布的影响

表 7 给出了结构参数计算结果，从表中可见，芳香度 *f<sub>a</sub>* 随干馏终温变化不大，最大值 0.35，最小值 0.3，可见干馏终温对芳碳率影响不大；烷基碳率 *f<sub>al</sub>* 在 0.33~0.43 范围内，并在 350℃ 终温达到最大，随着温度升高有降低并趋于稳定的趋势。

表 6 结构参数的命名及计算公式

Table 6 Nomenclature and equations of structural parameters

| No. | Symbol                    | Structural parameter                                | Equation                                                                                                                        |
|-----|---------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | $f_a$                     | aromaticity                                         | $f_a = \frac{C/H - 1/2 \cdot (H_a + H_\beta)/H - 1/3 \cdot H_\gamma/H}{C/H}$                                                    |
| 2   | $H_{au}/C_a$              | degree of aromatic ring condensation                | $\frac{H_{au}}{C_a} = \frac{H_a/H + 1/2 \cdot H_a/H + O/H}{C/H - 1/2 \cdot H_a/H - 1/2 \cdot H_\beta/H - 1/3 \cdot H_\gamma/H}$ |
| 3-1 | $C_{a(us)}$               | number of aromatic carbons per unit structure       | $C_{a(us)} = \frac{7}{(H_{au}/C_a)^2} - 1(\text{peri-type})^{①}$                                                                |
| 3-2 | $C_{a(us)}$               | number of aromatic carbons per unit structure       | $C_{a(us)} = \frac{3}{H_{au}/C_a - 0.5}(\text{cata-type})^{②}$                                                                  |
| 4   | $C_{p(us)}$               | number of aromatic peripheral carbons               | $C_{p(us)} = H_{au}/C_a \cdot C_{a(us)}$                                                                                        |
| 5   | $R_{a(us)}$               | number of aromatic rings                            | $R_{a(us)} = \frac{C_{a(us)} - C_{p(us)}}{2} + 1$                                                                               |
| 6-1 | $\sigma_{al}$             | degree of aliphatic substitution of aromatic ring   | $\sigma_{al} = \frac{H_a/H \cdot 1/2}{H_a/H \cdot 1/2 + H_a/H + O/H}$                                                           |
| 6-2 | $\sigma_o$                | degree of oxygen substitution                       | $\sigma_o = \frac{O/H}{H_a/H \cdot 1/2 + H_a/H + O/H}$                                                                          |
| 6-3 | $\sigma_{total}$          | degree of total substitution                        | $\sigma_{total} = \sigma_{al} + \sigma_o$                                                                                       |
| 7   | $N_{chains(us)}$          | number of aliphatic substitutions in unit structure | $N_{chains(us)} = C_{p(us)} \sigma_{al}$                                                                                        |
| 8   | $\frac{H_o}{H_a} + 1 = n$ | number of carbons per aliphatic substitution        | $\frac{H_o}{H_a} + 1 = n = \frac{C_{al}/C}{H_a/H \cdot 1/2 \cdot H/C}$                                                          |
| 9   | $C_{al(us)}$              | number of aliphatic carbons                         | $C_{al(us)} = N_{chains(us)} n$                                                                                                 |
| 10  | $Z$                       | atomic H/C ratio of aliphatic substitution          | $Z = \frac{(H_a/H + H_\beta/H + H_\gamma/H) H/C}{C_{al}/C}$                                                                     |
| 11  | $R_{n(us)}$               | number of naphthenic rings                          | $R_{n(us)} = \left(1 + \frac{1}{2n} - \frac{Z}{2}\right) C_{al(us)}$                                                            |
| 12  | $f_n$                     | naphthenicity                                       | $f_n = (4 + 2/N - 2Z)(1 - f_a)$                                                                                                 |
| 13  | $C_{n(us)}$               | naphthenic carbons in unit structure                | $C_{n(us)} = \frac{C_{a(us)} f_n}{f_a}$                                                                                         |
| 14  | $f_{al}$                  | fraction of alkyl carbon to total carbon            | $f_{al} = 1 - (f_a + f_n)$                                                                                                      |
| 15  | $M_{W(us)}$               | average unit structural weight                      | $M_{W(us)} = 12C_{a(us)} + (12 + Z)(C_{p(us)} \sigma_{al} n) + C_{p(us)}(1 - \sigma_{al} + 15\sigma_o)$                         |
| 16  | $R_{t(us)}$               | total number of rings per unit structure            | $R_{t(us)} = R_{a(us)} + R_{n(us)}$                                                                                             |
| 17  | $n'$                      | number of units per molecule                        | $n' = \frac{1}{R_{t(us)} - C_{a(us)}/f_a + 1/2 \cdot C_{a(us)}/f_a \cdot (H/C) + 1/2 \cdot C_{a(us)}}$                          |
| 18  | $M_W$                     | average molecular weight                            | $M_W = n' M_{W(us)}$                                                                                                            |

① 假设芳环系统为迫位缩合体系；  
② 假设芳环系统为渺位缩合体系。

表 7 结构参数计算结果

Table 7 Results of structural parameters calculation

| Parameter               | Final temperature/℃ |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                         | 350                 | 400    | 450    | 500    | 550    | 600    | 650    | 700    |
| $f_a$                   | 0.332               | 0.273  | 0.324  | 0.329  | 0.319  | 0.349  | 0.312  | 0.323  |
| $H_{au}/C_a$            | 0.699               | 0.997  | 0.925  | 0.881  | 0.922  | 0.775  | 0.871  | 0.909  |
| $C_{a(us)}$ (peri-type) | 13.34               | 6.04   | 7.18   | 8.03   | 7.24   | 10.65  | 8.22   | 7.48   |
| $C_{a(us)}$ (cata-type) | 15.10               | 6.03   | 7.06   | 7.88   | 7.11   | 10.90  | 8.08   | 7.34   |
| $C_{p(us)}$             | 9.32                | 6.02   | 6.64   | 7.07   | 6.67   | 8.25   | 7.16   | 6.80   |
| $R_{a(us)}$             | 3.01                | 1.01   | 1.27   | 1.48   | 1.28   | 2.20   | 1.53   | 1.34   |
| $\sigma_{al}$           | 0.57                | 0.61   | 0.62   | 0.54   | 0.54   | 0.55   | 0.58   | 0.55   |
| $\sigma_o$              | 0.12                | 0.04   | 0.04   | 0.05   | 0.06   | 0.08   | 0.04   | 0.05   |
| $\sigma_{total}$        | 0.69                | 0.65   | 0.66   | 0.59   | 0.59   | 0.63   | 0.62   | 0.60   |
| $N_{chains(us)}$        | 5.28                | 3.69   | 4.09   | 3.80   | 3.57   | 4.58   | 4.13   | 3.75   |
| $n$                     | 5.09                | 4.37   | 3.67   | 4.30   | 4.33   | 4.35   | 4.40   | 4.18   |
| $C_{al(us)}$            | 26.90               | 16.11  | 14.99  | 16.35  | 15.48  | 19.90  | 18.15  | 15.70  |
| $Z$                     | 2.01                | 2.01   | 2.01   | 2.02   | 2.02   | 2.02   | 2.01   | 2.02   |
| $R_{n(us)}$             | 2.54                | 1.79   | 1.99   | 1.78   | 1.62   | 2.14   | 1.93   | 1.71   |
| $f_n$                   | 0.243               | 0.384  | 0.321  | 0.333  | 0.352  | 0.266  | 0.314  | 0.331  |
| $C_{n(us)}$             | 9.79                | 8.50   | 7.12   | 8.12   | 7.99   | 8.12   | 8.27   | 7.68   |
| $f_{al}$                | 0.425               | 0.344  | 0.355  | 0.338  | 0.330  | 0.386  | 0.375  | 0.346  |
| $M_{W(us)}$             | 557.29              | 303.71 | 302.58 | 334.08 | 312.26 | 419.42 | 359.94 | 317.22 |
| $R_{t(us)}$             | 5.55                | 2.80   | 3.26   | 3.26   | 2.90   | 4.34   | 3.46   | 3.05   |
| $n'$                    | 0.753               | 0.806  | 0.971  | 1.005  | 1.233  | 1.107  | 1.164  | 1.485  |
| $M_W$                   | 419.43              | 244.70 | 293.69 | 335.77 | 384.96 | 464.46 | 418.80 | 471.00 |

可能的原因是，高温造成了烷烃取代基的裂解，侧链的断裂降低了分子中的总碳数，一定程度上提高了芳香碳和环烷碳在平均单元结构中的比例；环烷碳率  $f_n$  有随温度升高而增加的趋势，原因是链烷烃断链生成环烷烃的反应性能大于环烷烃脱氢芳构化的性能<sup>[16]</sup>，因此环烷碳率的增加较芳香碳率增大更为明显。

脂肪碳数  $C_{al}$  在高温段的下降说明高温段脂肪族化合物在减少，是由于烷烃的分解反应受温度影响较大，在高温的作用下（500℃以上），大分子烷烃的 C—C 键断裂，断链位置一般在碳链的一端，裂解成为小分子的烃类和烯烃，甚至生成低分子气态烃（主要是甲烷）。

芳香环周边碳数  $C_{p(us)}$ 、环烷碳数  $C_{n(us)}$  和芳碳数  $C_{a(us)}$  随温度略有降低但变化不大，分别在 6.0~9.3、7.1~9.8、6.0~13.3 的范围内变动，推测周边碳数  $C_{p(us)}$  的减少是由于高温造成芳环的缩合反应，甚至会生成焦炭，进而造成芳碳数  $C_{a(us)}$  的减少，环烷碳数  $C_{n(us)}$  的减少则是由于高温下的开环反应与裂解反应。

3.2 终温对芳环结构的影响

表征芳香环上烷烃取代基大小的参数  $N_{chain}$ 、 $n$ 、 $C_{al(us)}$ <sup>[18]</sup> 均随终温的升高逐渐降低，说明高温

造成了芳环中烷基侧链的断裂或脱烷基反应，同时总环数  $R_{t(us)}$ 、环烷环数  $R_{n(us)}$ 、芳环数  $R_{a(us)}$  与其变化趋势相同，可见环状烷烃结构随温度升高而减少，增加了气体产量，与文献 [14] 中结论一致，即认为 550℃ 以后析出的氢气主要来自芳烃、多环芳烃的缩合反应，并且环烷烃在高温（500~600℃）下也会发生断裂、脱氢缩合反应及侧链的断裂<sup>[21]</sup>。

在芳香环相同的情况下， $H_{au}/C_a$  值越小，分子结构越紧密，胶质以迫位缩合为主， $H_{au}/C_a$  值在 0.6 左右；芳香份属渺位缩合， $H_{au}/C_a$  大于 0.6，由此可以推测，是胶质与芳香份的相对含量控制  $H_{au}/C_a$  值的大小，并且胶质与芳香份的生成受温度的影响。350℃ 时较低的  $H_{au}/C_a$  值可能是由于低温时以饱和份为主，而芳香份和胶质含量都很少，因而得到的芳环缩合度可能只代表了首生成的一部分芳香份和胶质的性质。400℃ 以后， $H_{au}/C_a$  呈现降低趋势，可能是由于胶质含量增加速度小于芳香份含量增加速度，同时高温造成的芳环之间的缩合反应也会造成  $H_{au}/C_a$  的降低。

烷基取代度  $\sigma_{al}$  与总取代度  $\sigma_{total}$  略有下降趋势，烷基取代度  $\sigma_{al}$  的下降是带烷基侧链的芳烃发生了脱烷基反应而造成的<sup>[22]</sup>，含氮杂环结构、苯醚结

构和羰基结构在热转化过程中性质相当稳定, 因此  $\sigma$  没有明显变化<sup>[23]</sup>。

### 3.3 终温对平均相对分子量的影响

胶质是一种很黏稠的液体或半固体状态的胶状物, 平均相对分子质量为  $1000 \sim 3000$ <sup>[21]</sup>, 每个平均分子中的结构单元数  $n$  约为 2, 其结构单元质量接近  $1000$ <sup>[11]</sup>。因此胶质含量高会造成油样较高的平均相对分子质量  $M_w$ , 相应的平均单元结构质量  $M_{w(us)}$  也会相对较高。胶质和芳香份需要在相对较高的热解温度才能得到, 因此在  $450^\circ\text{C}$  以后随着温度的升高, 芳香份和胶质含量升高, 平均单元结构质量和平均相对分子质量呈现上升趋势, 同时高温造成的缩合反应也会促进  $M_{w(us)}$  和  $M_w$  的升高。低温时相对较高的  $M_{w(us)}$  和  $M_w$  可能是由于低温时生成了大量的饱和份, 含碳数较多, 支链较长, 烷烃取代基大, 因而相互交联<sup>[14]</sup>, 同时, 在干馏低温段, 蒸馏与热解相对作用强度的不同也会生成较多的重质油组分。

## 4 结 论

本文对印尼油砂进行了不同干馏终温的干馏实验, 得到了产物分布随温度变化的曲线, 并对所得油样利用 AVANCE II 500 高分辨率核磁共振谱仪进行核磁共振实验以得到干馏生成油的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 然后结合元素分析, 运用改进的 B-L 计算法得到油样的 18 个结构参数, 并分析结构参数随干馏终温变化的原因, 得出结论如下。

(1) 干馏终温对芳碳率  $f_a$  的影响不大, 烷基侧链的断裂使烷基碳率  $f_{al}$  减小, 使总碳原子数减少, 环烷碳率  $f_n$  随干馏终温升高而略有增大。

(2) 脂肪碳数  $C_{al(us)}$  由于高温下烷烃的分解和断链反应而减少。周边碳数  $C_{p(us)}$  和芳碳数  $C_{a(us)}$  由于高温造成芳环的缩合反应而减少, 高温下的开环反应与裂解反应造成环烷碳数  $C_{n(us)}$  的减少。

(3) 表征芳香环上烷烃取代基大小的参数  $n$ 、 $N_{chains(us)}$  随终温的升高逐渐降低, 这说明高温造成了油砂干馏生成油中芳环中烷基侧链的断裂和减少。总环数  $R_{t(us)}$ 、环烷环数  $R_{n(us)}$ 、芳环数  $R_{a(us)}$  均减少, 这是由环的断裂、缩合、脱氢反应造成的。

(4) 平均单元结构质量和平均相对分子质量呈先下降后上升的变化趋势。低温时生成了大量的饱和份和重质油组分, 随后烷烃的断链、裂解反应使

其下降, 高温时生成的胶质成分又使单元结构质量升高。

## References

- [1] Wang Shuling (王淑玲), Zhang Wei (张炜), Zhang Guiping (张桂平), Sun Zhangtao (孙张涛). Exploitation and development trend of unconventional energy [J]. *China Mining Magazine* (中国矿业), 2013, **22** (2): 5-8
- [2] Zhang Angui (张安贵), Wang Gang (王刚), Bi Yantao (毕研涛), Xu Chunming (徐春明), Gao Jinsen (高金森). Fluid thermal conversion of Tumuji oil sand from Inner Mongolia [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2011, **27** (2): 249-255
- [3] Tang Jun (唐军), Lu Chunxi (卢春喜), Zhang Yongmin (张永民), Wang Zhu'an (王祝安). Axial solid concentration distribution in burned-oil-sand fluidized beds of wide size distribution [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61** (9): 2346-2352
- [4] Wang Qing, Jia Chunxia, Jiang Qianqian. Combustion characteristics of Indonesian oil sands [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, **99**: 110-114
- [5] Ma Yue, Li Shuyuan. Study of the characteristics and kinetics of oil sand pyrolysis [J]. *Energy and Fuels*, 2010, **24**: 1844-1847
- [6] Guo Xiuying (郭秀英), Wang Qing (王擎), Jiang Qianqian (姜倩倩), Bai Jingru (柏静儒), Jia Chunxia (贾春霞). Study of pyrolysis characteristic and comparison of kinetic models for Indonesian oil shale [J]. *Journal of Northeast Dianli University* (东北电力大学学报), 2012, **32** (2): 26-32
- [7] Wang Qing (王擎), Jiang Qianqian (姜倩倩), Jia Chunxia (贾春霞), Wu Deyin (吴德音). New exploration of the pyrolysis kinetics for the Indonesian oil sand [J]. *Proceedings of the CSEE* (中国电机工程学报), 2012 (S1): 127-132
- [8] Brown J K, Ladner W R. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy (II): A comparison with infra-red measurement and the conversion to carbon structure [J]. *Fuel*, 1960, **39**: 87-96
- [9] Williams R B. Symposium on Composition of Petroleum Oils [M]. ASTM, STP, 1958: 168-174
- [10] Liang Wenjie (梁文杰), Que Guohe (阙国和), Chen Yuezhu (陈月珠). A study on the vacuum residua from three domestic crudes [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 1982 (4): 40-48
- [11] Liang Wenjie (梁文杰), Que Guohe (阙国和), Chen Yuezhu (陈月珠). Chemical composition and structure of vacuum residues of Chinese crudes (II): Average structure of vacuum residues and their fractions [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 1991, **7** (4): 1-11
- [12] Liang Wenjie (梁文杰). Heavy Oil Chemistry (重质油化学)[M]. Dongying: University of Petroleum Press, 2000:

- 69-78
- [13] Poveda J C, Molina D R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, **84**: 1-7
- [14] Meng Meng (孟猛). Extraction of organic substance from Tumuji oil sand [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007
- [15] Na J G, Im C H, Chung S H, Lee K B. Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties [J]. *Fuel*, 2012, **95**: 131-135
- [16] Zhang Angui (张安贵), Wang Gang (王刚), Bi Yantao (毕研涛), Xu Chunming (徐春明), Gao Jinsen (高金森). Structural changes of the bitumen from Inner Mongolia oil sand during thermal conversion [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2011, **27** (3): 434-440
- [17] Bartle K D, Ladner W R, Martin T G, Snape C E, Williams D F. Structural analysis of supercritical-gas extracts of coals [J]. *Fuel*, 1979, **58** (6): 413-422
- [18] Yokoyama S, Uchino H, Katoh T, Sanada Y, Yoshida T. Combination of  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy for structural analyses of neutral, acidic and basic heteroatom compounds in products from coal hydrogenation [J]. *Fuel*, 1981, **60** (3): 254-262
- [19] Yokoyama S, Bodily D M, Wiser W H. Chemical structure of heavy oil from coal hydrogenation (1): Hydrogenation with zinc chloride catalyst [J]. *Fuel*, 1981, **62** (1): 4-10
- [20] Katoh T, Katoh Y, Ouchi K. Analysis of oil obtained from mild hydrogenation of coal (1): Structural analysis of fractionated oil [J]. *Fuel Processing Technology*, 1984, **9** (1): 67-77
- [21] Wu Guoying (邬国英), Li Weimin (李为民), Shan Yuhua (单玉华). Introduction to Chemical and Petrochemical Industry (石油化工概论) [M]. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2010: 16
- [22] Xu Chunming (徐春明), Yang Chaohe (杨朝合). Petroleum Refining Engineering (石油炼制工程) [M]. 4th ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 297
- [23] Qin Kuangzong (秦匡宗), Guo Shaohui (郭绍辉). Petroleum Asphaltenes (石油沥青质) [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002: 141