

旬邑中低熟页岩油热解特征与自生热裂解 可行性研究

唐卫东^{1,2,3,4}, 于冬雪⁵, 刘海鹏^{1,2,3,4}, 曹惠琳^{1,2,3,4}, 邓孙华^{1,2,3,4*}

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 油页岩地下原位转化与钻采技术国家地方联合工程实验室, 吉林 长春 130026; 3. 自然资源部复杂条件钻采技术重点实验室, 吉林 长春 130026; 4. 国家油页岩成矿理论与关键技术分中心, 吉林 长春 130026; 5. 大庆钻探工程公司, 黑龙江 大庆 163411)

摘要:鄂尔多斯盆地长7段蕴藏着丰富的中低熟页岩油资源, 其中旬邑地区资源丰富, 具备良好的原位开发潜力, 但自生热反应的热动态特征、反应门槛温度及产物演化规律尚未明晰。针对这一问题, 本文以旬邑地区延长组长7段中低熟页岩为研究对象, 综合采用热重-红外联用分析、热解实验、元素分析、族组分分析及气相色谱-质谱联用分析等手段, 系统研究了热解气氛与预热温度对其氧化辅助热解特征的影响。结果表明: 氧化气氛显著增强有机质反应活性, 触发低温氧化-热解协同反应, 使其初始分解温度显著降低, 同时, 在高温阶段能够促进重质组分的氧化分解; 氧化气氛对中低熟页岩油的热解反应具有化学促热作用, 空气气氛下热解的表观活化能为167 kJ/mol, 较氮气气氛降低约30%, 呈现“热裂解-氧化耦合”特征; 230~390 °C为氧化辅助热解的适宜预热温度区间, 可有效激发自生热反应, 促进烃类轻质化, 而温度过高则导致部分油气过度氧化, 造成油产率下降并改变产物组成; 当热解温度 ≤ 530 °C时, 热解生成的残碳氧化放热可维持体系能量平衡, 证实了自生热原位转化的可行性。本研究明确了关键工艺参数控制区间, 为中低熟页岩油高效原位开发提供了理论支撑。

关键词: 中低熟页岩油; 原位转化; 自生热转化; 氧化热解; 预热温度; 鄂尔多斯盆地

中图分类号: P634; TE135 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9686(2026)02-0156-12

Study on pyrolysis characteristics and feasibility of autothermal pyrolysis for low-medium maturity shale oil from Xunyi

TANG Weidong^{1,2,3,4}, YU Dongxue⁵, LIU Haipeng^{1,2,3,4}, CAO Huilin^{1,2,3,4}, DENG Sunhua^{1,2,3,4*}

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China; 2. National-Local Joint Engineering Laboratory of In-situ Conversion, Drilling and Exploitation Technology for Oil Shale, Changchun Jilin 130026, China; 3. Key Laboratory of Complex Condition Drilling and Exploitation Technology, Ministry of Natural Resources, Changchun Jilin 130026, China; 4. The Metallogenic Theory and Key Technology Branch of State Center for Research and Development of Oil Shale Exploitation, Changchun Jilin 130026, China; 5. Daqing Drilling Engineering Co., Ltd, Daqing Heilongjiang 163411, China)

Abstract: The Chang 7 Member of the Ordos Basin contains abundant low-to medium-maturity shale oil resources, with the Xunyi area exhibiting rich reserves and favorable potential for in-situ development. However, the thermal dynamic characteristics, reaction threshold temperature, and product evolution patterns of autothermal reactions in this

收稿日期: 2025-11-25; 修回日期: 2026-01-08 DOI: 10.12143/j.ztgc.2026.02.018

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号: 42472379); 吉林省科技厅重点研发项目(编号: 20240304152SF)

第一作者: 唐卫东, 男, 汉族, 2002年生, 硕士研究生, 地质工程专业, 研究方向为油页岩原位开采技术, 吉林省长春市西民主大街938号, 2633632761@qq.com。

通信作者: 邓孙华, 男, 汉族, 1985年生, 副教授, 应用化学专业, 博士, 主要从事油页岩、中低熟页岩油、稠油等非常规油气资源原位转化开采理论与技术研究工作, 吉林省长春市西民主大街938号, denghua13@163.com。

引用格式: 唐卫东, 于冬雪, 刘海鹏, 等. 旬邑中低熟页岩油热解特征与自生热裂解可行性研究[J]. 钻探工程, 2026, 53(2): 156-167.

TANG Weidong, YU Dongxue, LIU Haipeng, et al. Study on pyrolysis characteristics and feasibility of autothermal pyrolysis for low-medium maturity shale oil from Xunyi[J]. Drilling Engineering, 2026, 53(2): 156-167.

reservoir remain unclear. To address this, low-medium maturity shale samples from the Chang 7 Member of the Yanchang Formation in the Xunyi area were investigated using thermogravimetry-Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR), pyrolysis experiments, elemental analysis, SARA analysis, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effects of pyrolysis atmosphere and preheating temperature on oxidation-assisted pyrolysis characteristics were systematically studied. Results show that an oxidative atmosphere significantly enhances organic matter reactivity, triggering a low-temperature oxidation-pyrolysis synergy that markedly reduces the initial decomposition temperature and promotes oxidative cracking of heavy components at high temperatures. The oxidative atmosphere exerts a chemical heat-promoting effect on the pyrolysis of low-medium maturity shale oil, with the apparent activation energy under air being 167 kJ/mol—about 30% lower than under nitrogen—indicating a distinct "pyrolysis-oxidation coupling" mechanism. The suitable preheating temperature range for oxidation-assisted pyrolysis is 230~390 °C, which effectively activates the autothermal reaction and promotes hydrocarbon lightening. Excessive temperatures, however, lead to over-oxidation of some oil and gas, reducing oil yield and altering product composition. Thermodynamic analysis confirms that when the pyrolysis temperature is ≤ 530 °C, the exothermic oxidation of residual carbon can maintain system energy balance, demonstrating the feasibility of autothermal in-situ conversion. This study clarifies the control ranges for key process parameters and provides theoretical support for the efficient in-situ development of low-medium maturity shale oil.

Key words: low-medium maturity shale oil; in-situ conversion; self-heating conversion; oxidative pyrolysis; preheating temperature; Ordos Basin

0 引言

2024年我国原油进口量为5.53亿t,石油对外依存度高达71.9%,能源安全问题严峻^[1]。中低熟页岩油富含稠化液态烃类和未转化有机质,其地理分布广泛,资源潜力巨大,是重要的非常规石油资源。在此背景下,非常规油气资源的勘探与开发已成为保障国家能源安全的重要战略选择。中国石油勘探开发研究院评估结果显示,我国中低熟页岩油的技术可采资源量约为700~900亿t,展现出巨大的资源潜力^[2]。其中,鄂尔多斯盆地作为中国第二大含油气盆地,油气资源丰富,近年来其油气新增探明储量和产量均位居全国前列^[3]。盆地内的中低熟页岩油主要赋存于中生界延长组长7段^[4],技术可采资源量约为400~450亿t,当油价处于60~65美元/桶区间时,经济可采资源量可达150~180亿t,是盆地常规石油技术可采资源量的4~5倍^[2]。因此,实现中低熟页岩油的规模化开发,不仅有助于拓展我国非常规油气资源领域的增储上产空间,对提升国家能源自主保障能力、构建安全稳定的能源供给体系也具有重大战略意义^[5]。

然而,中低熟页岩油具有高黏度、低流动性等特征,常规开采技术难以实现有效动用。原位转化技术通过在储层内部诱导热化学反应,实现有机质的分解与重质油的轻质化,被认为是突破中低熟页岩油开发瓶颈的关键途径。根据热量来源及传递

方式的不同,原位转化技术可分为反应热加热、传导加热、对流加热和辐射加热四类^[6]。其中,反应热加热技术依托储层内热反应产生的化学能,通过大规模原位体积加热转化,能够高效覆盖目的层系的有机质页岩体系,具有加热速率高、能量利用率高、转化效率显著等优势,被认为是中低熟页岩油原位开发中最具应用前景的技术方向之一^[7]。

在针对反应热加热技术十余年的研究基础上^[8],吉林大学进一步优化提出了更高效可控的自生热原位转化技术^[9],并已在油页岩原位开发中取得实际应用成果^[10]。自生热原位转化技术本质上是一种氧化辅助热解过程,其核心是在无外部持续热源条件下,利用储层内部分油页岩氧化反应所释放的热量维持转化所需温度,从而实现能量自给的高效转化过程^[11]。该过程通常包括两个阶段:首先在惰性气氛(如氮气)中将页岩加热至目标温度,生成富含残余碳的生热供体;随后注入含氧气体(如空气),引发有机质氧化热解,并利用残余半焦氧化反应产生的热量驱动热解持续推进^[12]。研究表明,氧气的引入不仅显著降低了有机质裂解的起始温度,还提高了油气产率和能量利用效率。Guo等^[13]研究表明,在370 °C条件下,该工艺的产物收率可达Fischer测定值的92%;Chang等^[14]的研究进一步证实,在O₂/N₂混合气氛下于350 °C热解富焦油煤时,焦油收率明显高于传统氮气气氛,氧气的参与

促进了轻质烃组分的生成与富集,降低了焦油黏度,有助于减缓原位热解过程中的孔道堵塞,提升传质效率。综上,氧化辅助热解在自生热原位转化体系中展现出显著的热效应强化与产物优化作用。

氧化辅助热解的关键在于将原料初始加热至可触发自生热反应的临界温度,一旦达到该温度并引发自生热反应,即使终止外部供热,体系释放的热量仍能维持热解持续进行。因此,选择最优的预热温度至关重要:预热不足则导致自生热反应无法启动,而预热过度则会造成能源浪费和副产物增多^[8]。研究表明,氧化辅助热解过程受预热温度与自生热效应的耦合控制,其特征可分为起火温度和点火温度两个关键边界^[15]。Xu等^[16]的实验结果表明,随着预热温度升高,CO₂释放强度显著增强,反应持续时间缩短,热释放更加集中,说明适度提高预热温度有助于提升氧化反应速率与热利用效率。

前期研究表明,预热温度与氧气参与程度是决定自生热反应能量平衡与产物分布的关键因素。然而,现有成果多基于油页岩或煤系样品,其结果对中低熟页岩油储层的适用性需系统验证。尤其是在鄂尔多斯盆地复杂的热演化与封闭体系中,自生热反应的热动态特征、反应门槛温度及产物演化规律尚未明晰,制约了该技术的推广与优化。为此,本文以鄂尔多斯盆地南缘旬邑地区延长组长7段中低熟页岩为研究对象,综合采用热重-红外联用(TGA-FTIR)分析、元素分析、族组分分析、气相色谱(GC)以及气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析等手段,系统研究热解气氛与预热温度对页岩油产率及组成特征的影响,旨在为自生热原位转化工艺的动态优化与中低熟页岩油的高效开发提供理论参考。

1 实验样品与实验方法

1.1 实验样品

实验所用中低熟页岩油样品采自陕西省咸阳市旬邑地区棋盘镇油页岩露天矿,属鄂尔多斯盆地延长组长7段。样品的镜质体反射率(R_o)、岩石热解参数、含油率、工业分析指标及矿物组成等测试结果见表1。由表1可知,样品的 R_o 值为0.62%,处于低成熟阶段。岩石热解参数显示其生烃潜力(S_2)较高,达到47.54 mg/g,但Fischer含油率仅为3.5%,且具有高灰分(79.71%)、低挥发分(18.14%)

的特征,属于中低工业品级。矿物组成以石英和黏土矿物为主,黄铁矿含量也较高,显示出较强的矿物致密性。

表1 旬邑中低熟页岩油基本性质

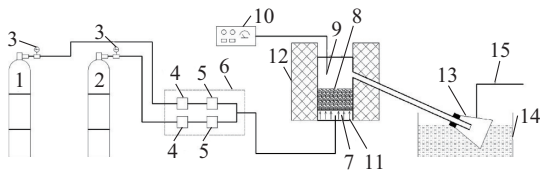
Table 1 Basic properties of Xunyi low-medium maturity shale oil

测试项目	参数项	参数值
成熟度	$R_o/\%$	0.62
	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	438.5
岩石热解	$S_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0.09
	$S_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	2.51
	$S_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	47.54
	$S_4/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	146.75
	TOC/%	20.06
热解产物收率	油产率/%	3.5
	水产率/%	3.2
	气产率/%	3.4
	残渣产率/%	89.9
工业分析	水分/%	0.37
	灰分/%	79.71
	挥发分/%	18.14
	固定碳/%	1.78
矿物组成	黏土矿物/%	32.6
	石英/%	30.4
	钾长石/%	6.2
	斜长石/%	13
	碳酸盐矿物/%	6.2
	黄铁矿/%	11.6

1.2 实验方法

热解实验在石英反应釜中进行,参照前期研究^[15]设置实验方法。每组实验称取50 g样品置于石英反应釜,载气通过釜底金属网均匀向上流动,以确保气体与样品充分接触。实验装置如图1^[16]所示。

整个热解过程分为预热阶段、空气注入阶段和自然冷却阶段。在预热阶段,使用铝甑炉在氮气气氛下将样品从室温(约30℃)以10℃/min的升温速率加热至目标温度 T_0 (200、220、230、250、300、350、380、390、400、450、500、550、600℃)。达到 T_0 后,将气氛切换为空气并保持通入2 h,即空气注入阶段。在此过程中,干酪根热解、有机质氧化与燃烧等放热反应导致样品内部温度动态变化。为确保精确



1—高压N₂钢瓶;2—高压O₂钢瓶;3—压力表;4—质量流量计;5—流量控制器;6—流量控制系统;7—金属网;8—中低熟页岩油样品;9—温度传感器;10—温度控制面板;11—石英反应釜;12—铝坩埚;13—锥形瓶;14—冷凝槽;15—排空

图1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

控温,热电偶布置于样品外壁,用于实时监测并反馈调节加热功率,使反应体系温度稳定维持在目标值 T_0 。完成空气注入后,关闭外部加热系统,待样品自然冷却至室温,即为自然冷却阶段。实验过程中,通过流量控制系统维持氮气流量为110 mL/min,空气流量为60 mL/min^[15],此流量即可维持氧气的供给并保证油气产物的携带。为对比研究有氧气氛对热解行为的影响,在相同温度条件下进行干馏实验。

实验过程中,使用-10℃的乙二醇水溶液循环制冷冷凝槽以收集液体产物。实验结束后,收集自然冷却的页岩残渣,使用甲苯-水共沸法分离液体产品中的油和水,并称量计算产物收率。为了保证结果稳定性和可重复性,所有热解实验均重复多次,选取三组间差异小于5%的结果取平均值进行分析。

1.3 分析方法

样品的TGA-FTIR测试采用德国Netzsch的STA-449F3热同步分析仪和美国Thermo Scientific Nicolet iS10红外光谱仪进行,热分析仪与红外光谱仪之间由特制不锈钢管道连接。热重分析分别在50 mL/min流量的氮气和空气气氛下进行,样品质量8.0 mg,以10℃/min速率从30℃加热至850℃。热重释放气体通过保温(200℃)管线导入红外光谱仪进行实时分析,波数范围4000~500 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。为确保数据可靠性,每组实验均进行重复实验,样品质量损失和温度误差分别控制在±0.5%与±1℃以内。

对热解实验获得的油品进行族组分分析、元素分析和GC-MS分析,并对热解残渣进行发热量测

试。族组分分析使用日本IATROAN的MK-6s棒状薄层火焰电离分析仪,依据SY/T 5119—2016标准进行。元素分析由德国Elementar vario MICRO cube元素分析仪完成,燃烧炉温度960℃,氧气压力0.20 MPa。每个样品在相同条件下进行重复实验,结果取平均值,相对误差小于5%。GC-MS分析采用Agilent 7890B-5975C联用仪,进样口设置为分流模式,分流比50:1,温度保持300℃。色谱柱为HP-5MS(内径0.32 mm,膜厚0.25 μm),程序升温:60℃保持3 min,以5℃/min升温至280℃并恒温15 min,载气为氦气,流速2 mL/min。质谱分析采用电子轰击(EI)离子源,能量70 eV,离子源温度230℃。半焦发热量使用中国昌吉XRY-1C型氧弹自动量热仪在3 MPa的氧气压力下测定。

1.4 动力学计算方法

中低熟页岩油的在氮气和空气气氛下的热解动力学参数计算采用无模式函数法中的Friedman^[17]、Flynn-Wall-Ozawa (FWO)^[18]和Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)^[19]方法进行。基于Arrhenius方程,反应速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

式中: α ——转化率; t ——时间,s; k ——与温度相关的速率常数, $k=A\exp(-E/RT)$; $f(\alpha)$ ——反应机理函数; T ——温度,℃; A ——频率因子,s⁻¹; β ——升温速率,dT/dt,℃/min; E ——活化能,kJ/mol; R ——通用气体常数,取8.314 J/(mol·℃)。

FWO法:

$$\ln\beta = \ln\frac{AE}{RG(\alpha)} - 5.331 - 1.052\frac{E}{RT} \quad (3)$$

Friedman法:

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A \cdot G(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

KAS法:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{EG(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

其中, $G(\alpha)$ 是一个类似于 $f(\alpha)$ 的反应机理函数。因为在不同的温度升温速率 β 下,样品相同的转化率 α 处 $G(\alpha)$ 为一个定值,所以 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 、 $\ln(\beta d\alpha/dT)$ 与 $1/T$ 、 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 均呈线性关系,通

过斜率可求得热解活化能 E 值。

2 旬邑中低熟页岩油在氮气和空气中的热重-红外联用分析

2.1 热重曲线分析

旬邑中低熟页岩油在氮气与空气气氛下的 TG-DTG 曲线如图 2 所示,依据 TG 曲线的质量变化趋势及 DTG 曲线的失重速率峰,可将热解过程划分为三个阶段:第一阶段(氮气: $T \leq 350^\circ\text{C}$; 空气: $T \leq 250^\circ\text{C}$)主要对应于吸附水及少量结晶水的脱除,质量损失较小,气氛影响不显著;第二阶段(氮气: $350^\circ\text{C} < T \leq 650^\circ\text{C}$; 空气: $250^\circ\text{C} < T \leq 650^\circ\text{C}$)为有机质的主要热解区间,此阶段发生大量热裂解反应,生成挥发性产物,是样品质量损失的核心阶段;第三阶段($T > 650^\circ\text{C}$)则主要归因于碳酸盐矿物的分解及硅酸盐中羟基的脱除,其对总失重的贡献较小。

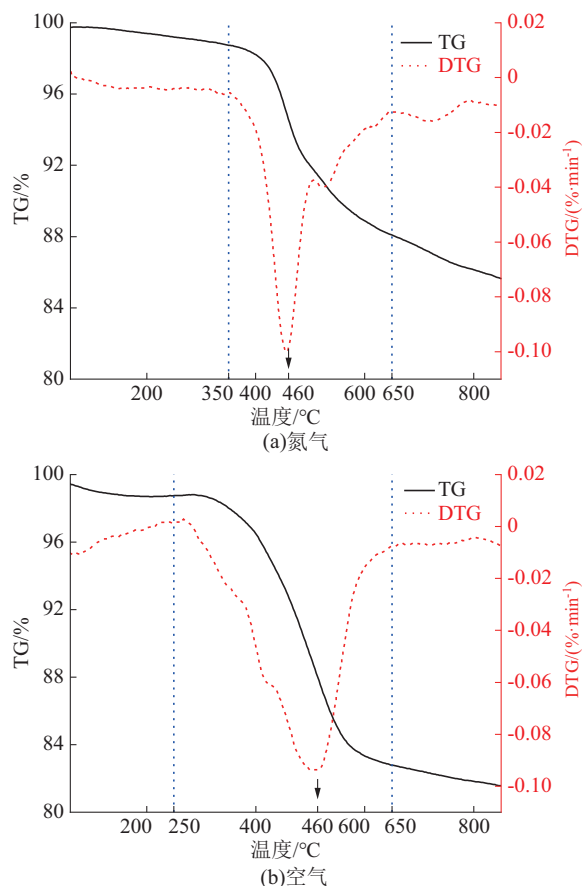


图2 旬邑中低熟页岩油在氮气和空气气氛下的 TG-DTG 曲线

Fig.2 Pyrolysis behavior of low-medium maturity shale oil from Xunyi under nitrogen and air atmospheres

值得注意的是,在第二阶段中,气氛对热解行为的影响显著。相较于氮气气氛,空气气氛下的热解起始温度明显降低,表明氧气的存在能增强有机质反应活性,降低热分解活化能。空气气氛下的样品热解总失重率为 18.50%,高于氮气气氛下的 14.34%。该差异主要源于氧化气氛中,热解生成的中间产物可进一步与氧气反应,生成 CO 、 CO_2 和 H_2O 等气体;而在惰性气氛下则主要发生单纯的热裂解,生成物以烃类为主。

从 DTG 曲线可见,空气气氛下的最大失重速率温度 T_{max} 比氮气气氛高出 53.3°C 。 T_{max} 升高并非反应受阻,而是反映了氧化反应参与后热转化机理的本质变化。在氮气条件下,热转化过程主要受控于干酪根的热裂解行为。而在空气气氛中,有机质热裂解生成的残余碳等物质在高温下能发生进一步的燃烧,使失重过程向高温区延展,并促使热转化在更宽的温度范围内持续进行,从而形成以“热裂解-氧化耦合”为特征的复合反应模式。

对第二阶段的 DTG 曲线进行分峰拟合,结果如图 3 所示,各子峰占比及峰值温度已标注于图中。在两种气氛下该阶段均可分解为 3 个子峰,但各峰的温度区间、强度及贡献度存在显著差异,体现了热裂解与氧化辅助热解机制的不同。氮气气氛下,3 个子峰依次对应于低温下弱键断裂与可溶有机质挥发、干酪根主体结构大规模裂解及残余有机质的芳构化与重排过程中的脱气反应。而在空气气氛下,前两个子峰整体向低温前移,表明氧气的引入降低了这两个反应的起始温度。而空气中高温区的第三子峰急剧增强并发生右移,证实了重质组分氧化热解及半焦燃烧的剧烈反应。

综上所述,氧气的参与不仅加速了有机质裂解与氧化反应的耦合过程,还通过强化重质组分的氧化热解,显著改变了中低熟页岩油的热解特征。

2.2 热解气体产物的红外分析

氮气和空气气氛下热重气体产物中 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 C-H 的红外光谱如图 4 所示。由图可知,在第一和第三阶段,不同气氛对产物产出影响较小,产物变化规律相似,说明气氛类型对低温脱水过程及高温无机矿物分解阶段的影响有限。但在第二阶段,空气气氛下 CO_2 、 CO 、 H_2O 的释放强度明显增强,而烷烃吸收峰强度显著低于氮气气氛,这与 DTG 分峰结果揭示的氧气参与转化机制一致。对

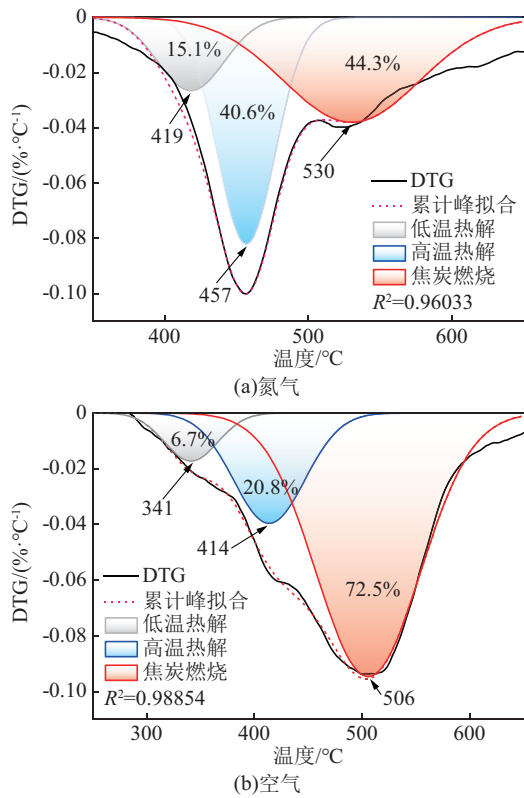


图 3 旬邑中低熟页岩油在氮气和空气中热解 DTG 曲线第二阶段分峰拟合结果

Fig.3 Peak-fitting results of the DTG curves (Stage II) for Xunyi low-medium maturity shale oil pyrolysis under nitrogen and air atmospheres

于 H₂O 吸收峰,空气气氛中氧气的参与促进了有机质中含氧官能团的氧化脱氢反应,生成更多二次反应水,增强了 H₂O 的信号。针对 C-H 吸收峰,空气中的 O₂ 会引发自由基氧化反应,导致烷基、亚甲基等官能团的 C-H 键断裂分解,伴随羰基、羧基等氧化产物生成,表现为 C-H 吸收峰强度降低。同理,在空气气氛下 CO₂ 和 CO 吸收峰更明显,反映出氧化反应对中低熟页岩中有机质热转化路径的显著调控作用。

3 旬邑中低熟页岩油动力学分析

为深入揭示中低熟页岩油在不同气氛条件下的反应动力学特征,依据不同升温速率下的 DTG 曲线,采用前述热解动力学方法计算了氮气与空气气氛下不同转化率所对应的活化能,结果如图 5 所示。总体而言,随着转化率的增加,热解活化能呈逐渐升高趋势。这表明在反应初期,易挥发组分及结构松散的有机质优先分解,而随转化率增加,残

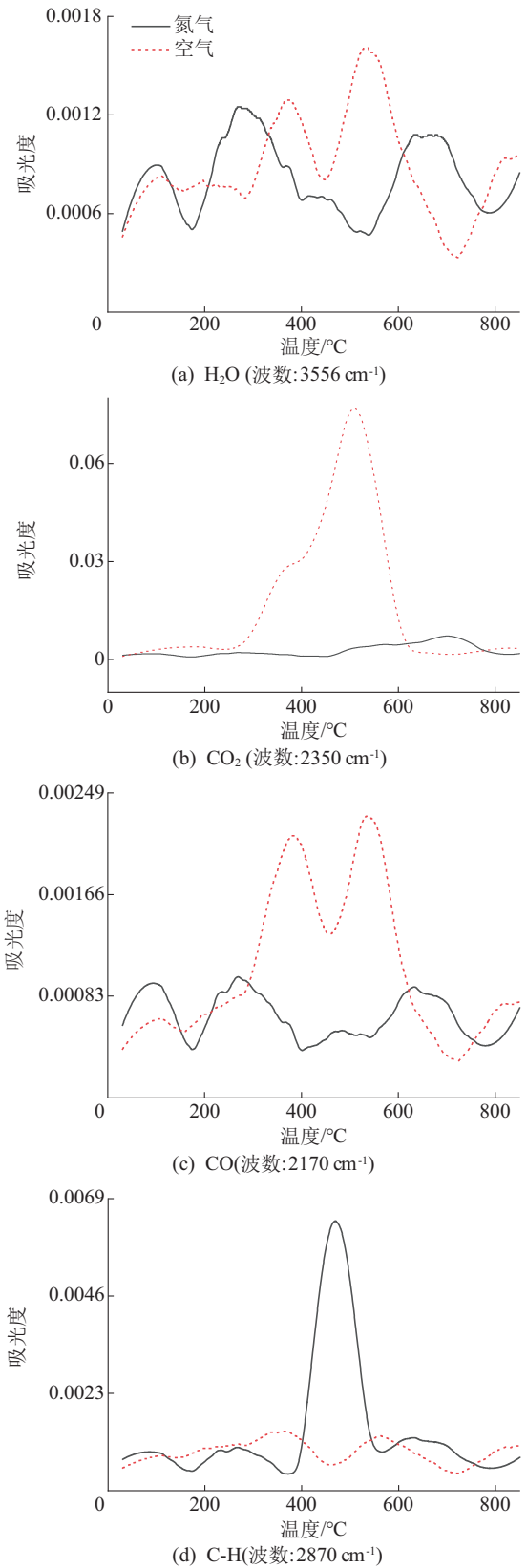


图 4 氮气和空气气氛下热重气体产物的红外光谱
Fig.4 Infrared spectra of gas products under nitrogen and air atmospheres

余有机质结构逐渐致密,芳构化程度提高,热分解难度随之增大,导致活化能上升。结合图3的分峰拟合结果可以看出,相较于氮气气氛,空气气氛下的热解特征峰明显向低温方向移动,表明氧化作用促进了有机质的提前分解,因此在较低转化率范围内,空气气氛更容易表现出较低的表现活化能。

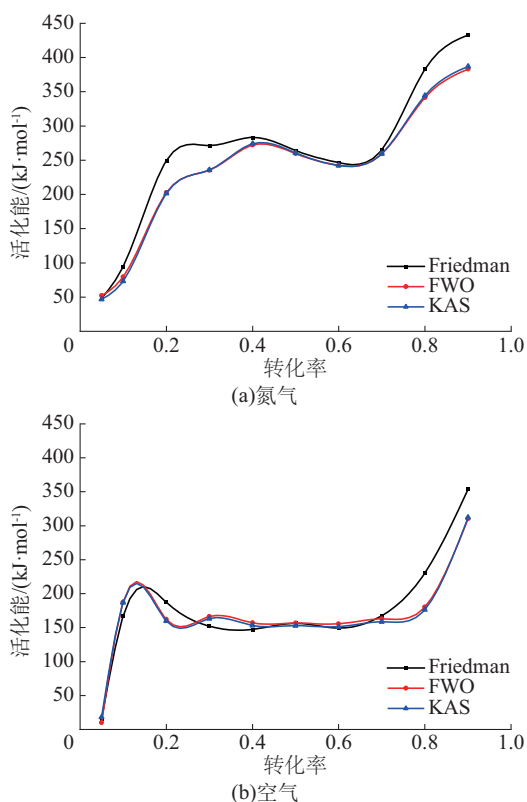


图5 氮气和空气气氛下活化能随转化率变化

Fig.5 Variation of activation energy with conversion under nitrogen and air atmospheres

综合考虑3种不同的计算方法,通过平均化处理得到表征复杂体系整体反应难易程度的宏观参数,得到旬邑页岩油在空气气氛下的平均表现活化能为167 kJ/mol,显著低于氮气气氛下的240 kJ/mol。这一差异表明,氧气的引入能有效降低反应能垒,促进有机质裂解与氧化反应的协同进行,从而实现较低能耗下的热转化过程。该结果与前文TG-DTG分析一致,进一步验证了氧化气氛在中低熟页岩油自生热反应中具有“化学促热”的作用机制。这不仅为理解氧化辅助热解的反应动力学规律提供了实验依据,也为优化自生热原位转化工艺参数奠定了理论基础。

上述研究表明,样品的氧化热解的“自热”效应可以有效提高达到最大失重速率的温度,从而能在比惰性气氛热解时更低的温度下连续转化为油气,验证了自生热反应的可行性。

4 预热温度对自生热氧化反应的影响

热解实验获得的油、气、水和残渣收率如图6所示。整体而言,不同气氛下旬邑中低熟页岩油的热解产物均呈现出显著的温度依赖性。在氮气气氛下,随着热解温度升高,油产率在低温阶段迅速增加并于中温区趋于稳定;而空气气氛中,由于氧气促进有机质低温活化与轻质组分生成,其产油起始温度由惰性条件下的约250℃提前至约230℃。当温度超过230℃后,氧化反应开始主导体系,产生自生热促进干酪根与残余有机质的进一步裂解;而在390℃附近,深度氧化显著增强,导致部分中间产物被过度氧化,油产率随之下降。相比之下,惰性气氛中热解主要受热裂解控制,350~400℃为反应最强区间,500℃左右基本完成。副产物方面,无氧干馏热解(AR)反应中水产率随温度升高而增加,但在相同温度下显著低于氧化辅助热解(OP)反应,氧化气氛下水产率在更低温度(约220℃)即出现,并随温度升高显著增加,反映出裂解脱水与氧化反应并行现象;气体产率和残渣演化亦呈现由裂解向氧化主导的转变。

总体而言,氧化气氛对热解过程具有“低温促进、高温抑制”的双重效应:低温下增强页岩油的析出,高温则因深度氧化导致油气产物的消耗,从而影响最终油产率。这一规律与文献报道的氧化辅助热解特征一致,验证了旬邑中低熟页岩油在氧化气氛下的低温促进和高温抑制双重效应机理。

自生热原位转化能否持续进行的关键在于,热解生成的残碳与氧气反应释放的热量是否足以补偿裂解反应所需的吸热量。图7为热解生成残碳的发热量与热解累计吸热量对比关系,从图中可以看出,随着温度升高,热解生成残碳的发热量逐渐降低,在约400℃后趋于稳定。残碳发热量曲线与热解累计吸热量曲线在约530℃处相交,表明当热解温度不超过该阈值时,体系理论上可实现自生热反应的能量平衡。由于在500℃时已基本完成热解反应,此时生成的残碳仍具较高反应活性,其氧化放热量足以满足体系能量需求。因此,可以认为旬邑

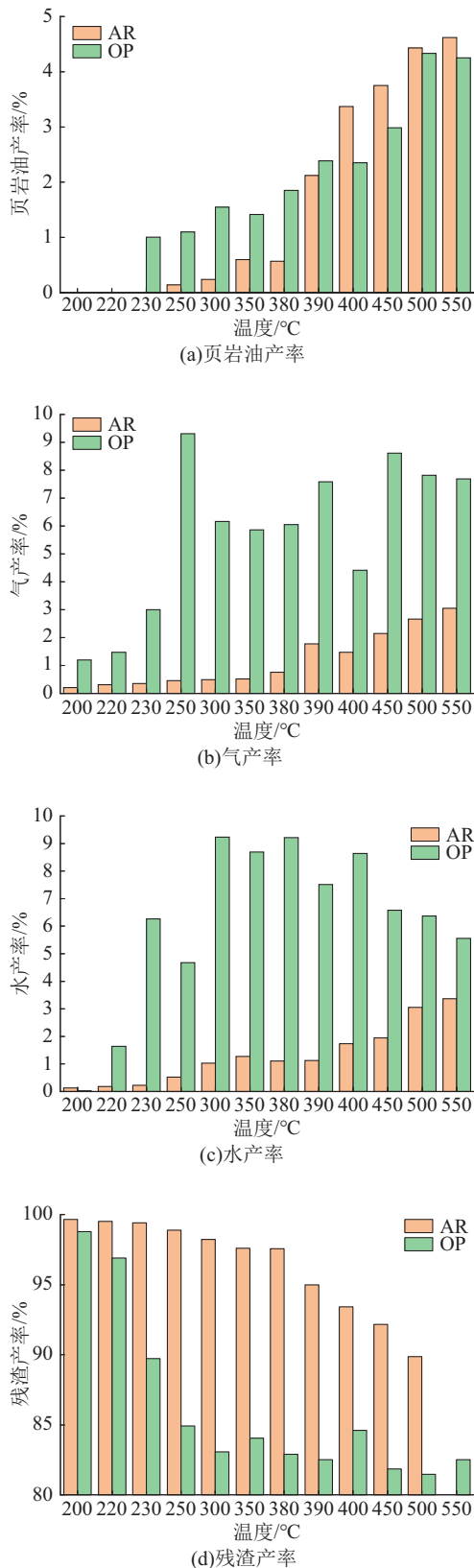


图 6 不同热解气氛下产物产率分布

Fig.6 Distribution of product yields under different pyrolysis atmospheres

中低熟页岩油在热解后形成的残碳完全满足自生热法中生热供体的能量条件,表明在适宜的氧化条件下,残碳氧化放热可有效维持体系温度,实现自生热式热转化过程,这为自生热原位转化技术在旬邑中低熟页岩油储层中的应用提供了重要的实验依据与热力学支撑。

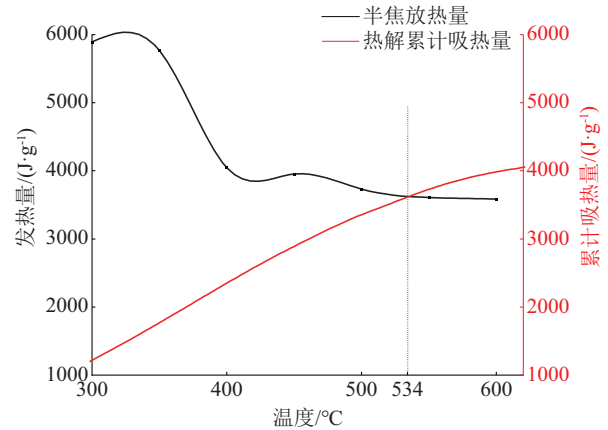


图 7 残碳发热量与热解累计吸热量对比

Fig.7 Comparison between residual carbon calorific value and cumulative endothermic heat of pyrolysis

在不同预热温度下通过 AR 和 OP 反应获得的油品的族组分分布如图 8 所示。结果表明,饱和烃与芳香烃是旬邑中低熟页岩油的主要成分,两者合计占比超过 80%。由于大分子结构的有机质在高温下更易从页岩基质中释放,AR 反应所得页岩油中非烃与沥青质含量随预热温度升高而增加,而饱和烃比例相应降低。这一趋势表明,较高温度促进了复杂高分子有机质的热裂解及缩合反应,使重质组分在油品中富集。相较之下,在氧化气氛下的 OP 反应中,页岩油组分分布随预热温度变化呈现出不同规律。在预热温度低于 390 °C 时,饱和烃含量明显低于 AR 反应,而非烃、芳香烃及沥青质比例显著提高。这表明自生热效应促进了大分子非烃及芳香族化合物的释放,并在氧化条件下促进了复杂有机结构的转化。同时,氧气的引入使干酪根及部分有机质发生不完全氧化反应,生成含氧化合物,从而增加了非烃组分的比例。

当预热温度升至 390 °C 以上时,OP 反应所得油品组分逐渐趋近于 AR 反应结果。这是由于高温条件下,热解过程在预热阶段已基本完成,而氧化反应进一步引起部分有机质及中间产物的过度消耗。

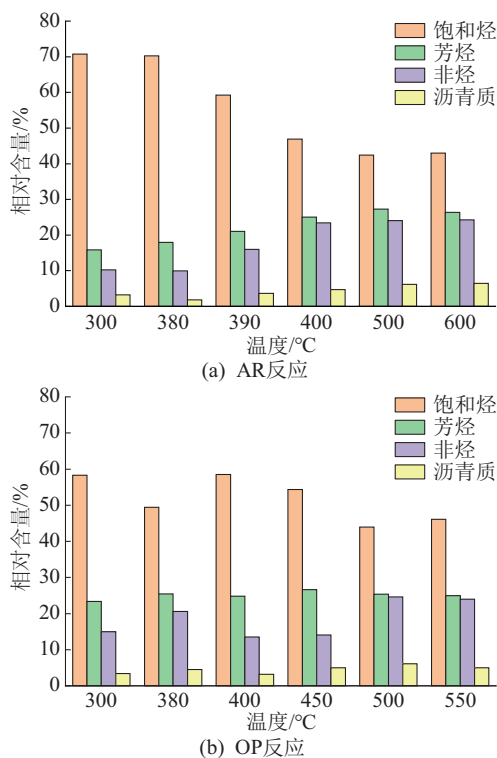


图8 不同预热温度下通过AR和OP反应获得油品族组组成

Fig.8 SARA composition of shale oil obtained at different preheating temperatures via AR and OP processes

此外,温度过高时,含氧官能团与氧气反应生成 CO_2 等气体,使非烃与沥青质含量显著降低,导致油品组分向轻质化方向转变。

通过AR和OP工艺获得的油品元素分析如表2所示。结果表明,AR反应所得页岩油的H/C原子比随预热温度升高呈显著下降趋势,表明随着热解反应的进行,干酪根结构中饱和烃键断裂、芳构化与缩合反应增强,生成油品中烯烃与芳香烃等不饱和组分比例上升。这一规律与Nazzal^[20]和Al-Harashsheh等^[21]关于中低熟页岩热解产物中不饱和化增强的研究结果一致,说明高温促进了有机质向高芳香度方向演化。与此同时,由于含碳组分和含氧官能团的同步裂解与重组,AR反应中油品的O/C原子比总体保持稳定,表明无氧条件下氧化还原反应平衡,氧含量变化有限。

在AR反应过程中,硫元素含量随温度的变化表现出明显的分阶段特征。在中低温下低稳定性硫化物分解释放 H_2S ,但在惰性环境中部分硫重新结合于油相;而更高温下芳香自由基促进含硫大分子生成,伴随黄铁矿的热分解,使硫含量呈现先降后稳的趋势。相比之下,OP反应中空气气氛显著改变了硫的迁移路径:低温时氧气促进有机硫向极性含硫化合物转化,使硫在油相中的富集更加明显,而在超过 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下,强氧化使有机硫及硫酸盐进一步转化为 SO_2 等气态产物,导致油相中硫含量迅速下降,甚至低于AR反应条件。

油品的GC-MS分析结果如图9所示,正构烷烃和正构烯烃在谱图中呈双峰分布,以正构烷烃为

表2 不同预热温度下AR和OP反应所得油品的归一化元素分析结果
Table 2 Normalized ultimate analysis results of shale oil obtained at different preheating temperatures via AR and OP processes

反应类型	温度/°C	质量分数/%					H/C原子比	O/C原子比
		C	H	O	N	S		
AR	300	83.54	11.29	3.96	0.71	0.50	1.62	0.04
	380	84.61	11.36	2.77	0.76	0.51	1.61	0.02
	390	84.14	10.77	3.13	1.15	0.81	1.54	0.03
	400	84.92	10.58	2.62	1.36	0.52	1.49	0.02
	500	84.83	10.22	2.57	1.52	0.86	1.45	0.02
	600	85.00	9.88	2.69	1.56	0.87	1.39	0.02
OP	300	83.06	10.71	3.47	0.76	2.00	1.55	0.03
	380	81.91	10.45	4.31	0.89	2.44	1.53	0.04
	400	82.43	10.91	3.07	0.82	2.77	1.59	0.03
	450	82.63	10.50	2.99	0.90	2.98	1.52	0.03
	500	84.53	10.42	2.76	1.57	0.72	1.48	0.02
	550	85.25	10.31	2.21	1.45	0.77	1.45	0.02

主,其链长已进行间隔标记。根据链长将正构烃分为三部分,即短链烃(C₁₀—C₁₉)、中链烃(C₂₀—C₂₅)和长链烃(C₂₆—C₃₅),基于峰面积绘制表示各样品中三类正构烃组成的柱状图,如图10所示。

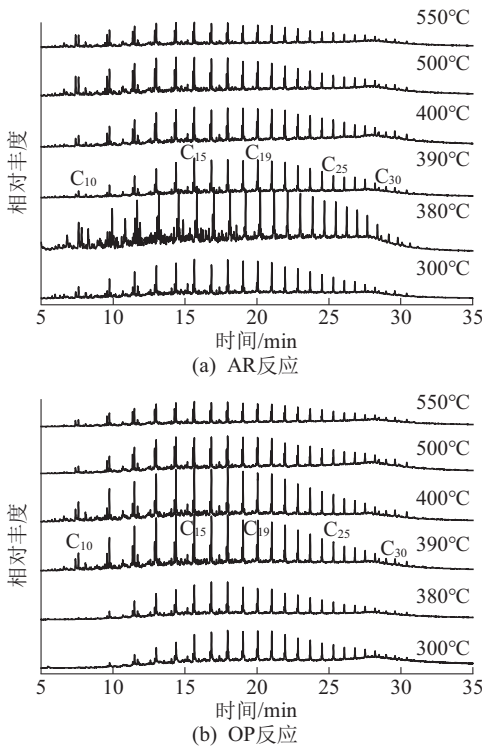


图9 不同预热温度下AR和OP反应所得油品的GC-MS分析结果

Fig.9 GC-MS results of the oil obtained via AR and OP processes at different preheating temperatures

在OP反应下,三类烃的组成分布均以短链烃为主,长链烃含量较低。预热温度为390℃时,烃类组成发生显著改变。当预热温度低于该阈值时,短链烃含量随温度升高而增加,而长链烃含量则逐渐降低,表明升高的热解温度促进了长链脂肪烃的裂解与短链烃的生成。然而当预热温度超过390℃后,随着干酪根裂解反应的加剧,页岩基质中更多重质有机质被释放并发生裂解,导致中链烃和长链烃产率显著上升,短链烃比例相对下降。

相比之下,在AR反应下,温度低于390℃时干酪根裂解程度有限,长链烃生成量较低。随着预热温度的升高,脂肪链逐步断裂,长链烃与短链烃的产率均有所增加。当温度升至400℃时,长链烃含量继续上升,而短链烃含量显著下降。这主要是由于在惰性氮气环境下,长链脂肪烃难以进一步裂解

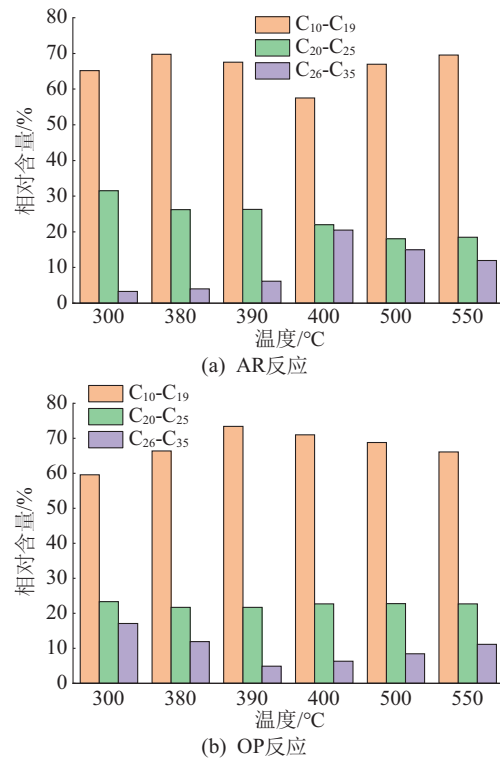


图10 不同预热温度下AR和OP反应所得油品中短链、中链和长链正构烃的组成

Fig.10 The composition of short, medium, and long chain normal hydrocarbons in oil yielded via AR and OP processes at different preheating temperatures

为短链产物。直至热解温度提高至500℃,长链烃含量开始下降,短链烃重新增加,表明此阶段不仅发生了前期生成的长链烃向短链烃的转化,同时脂肪烃的裂解反应持续进行,但总体上长链烃的生成速率仍高于短链烃的释放速率。

进一步通过质谱分析确定页岩油的主要成分,包括正构烷烃、正构烯烃、异构烃、芳香烃和含氧化合物,其中含氧化合物主要为酮、酸和醇。通过峰面积归一化法得出不同预热温度下AR和OP反应所得油品的组成情况,如图11所示。总体而言,AR反应下正构烷烃含量在300℃升至400℃过程中逐步升高,反映出干酪根及沥青质侧链断裂和脂肪族结构释放增强;而在500℃以上时,其含量明显下降,表明二次裂解和芳构化反应占主导。相比之下,OP反应下正构烷烃在较低的300℃时含量显著偏高,但随温度升高迅速降低,说明氧气的引入加速了正构烷烃的氧化消耗和裂解。正构烯烃在两种反应下均表现出中高温富集特征,AR反应下在

390~550 °C范围内稳定在23%~24%，OP反应下则在500 °C达到最高值。正构烷烃通常被认为是长链烷基热裂解的直接产物，其相对稳定的存在表明在中高温阶段，裂解反应速率高于进一步饱和或芳构化反应。异构烃在AR反应下随温度升高整体呈下降趋势，反映出支链结构在高温下不稳定，易发生裂解或重排；而OP反应下异构烃在中温阶段(380~500 °C)出现一定回升，可能与氧化诱导自由基反应增强、促进异构化过程有关。芳香烃在AR反应下于中高温阶段(380 °C及以上)显著增加，表现出缩合和芳构化反应增强；OP反应下芳香烃随温度持续升高，在390~400 °C达到较高水平，说明氧气不仅未抑制芳构化，反而通过促进脱氢反应加速芳香结构生成。含氧化合物在两种体系中均表现出高温富集特征，尤其在400~500 °C达到峰值，OP反应下含量整体略高，表明氧气参与显著促进了酮、酸和醇类的生成。

综上，AR反应更有利于保持烃类完整性并促进芳构化，而OP反应则强化了脂肪族烃消耗和含氧化合物生成，二者在组分演化路径上存在显著差

异，这为中低熟页岩油氧化辅助转化机理提供了明确的组分证据。

5 结论

本研究通过热重分析和热解实验，系统评估了氧化辅助热解下中低熟页岩油样品的热解行为特征及预热温度对氧化辅助热解的影响，得到以下主要结论。

(1)空气气氛下，中低熟页岩油的热解过程具有较低的活化能，促进了有机质的裂解与氧化反应的协同进行，且在适宜的氧化条件下，热解生成的残碳能有效提供热量，维持系统的能量平衡，证实了自生热原位转化的可行性。

(2)空气气氛下，热解呈现“热裂解-氧化耦合”特征，起始温度降低，总失重增加，最大失重速率温度向高温区移动。动力学分析表明，氧气使平均表观活化能降低约30%，起到“化学促热”作用。

(3)适度的预热温度可有效激发生热反应，增强干酪根裂解及油品生成，促进烃类轻质化；而过高的温度则导致氧化反应过度，长链烃及部分轻质烃被进一步氧化消耗，造成油产率下降并改变产物组成。因此，把预热温度控制在临界区间内是实现自生热原位转化过程高效与稳定运行的关键。

本研究验证了旬邑中低熟页岩油自生热热解反应的可行性，并阐明了预热温度对氧化辅助热解过程的重要作用，为实际原位开采提供了理论依据。未来研究应进一步关注氧气注入比例与流量等参数对热解反应动力学及产物分布的影响，以实现自生热原位转化过程的工艺优化与精细化控制，为中低熟页岩油的安全、高效与清洁开发提供理论支撑。

参考文献(References):

- [1] 孔劲媛,高鲁营,张虹雨,等.中国成品油市场2024年回顾与2025年展望[J].国际石油经济,2025,33(3):67-74,93.
KONG Jinyuan, GAO Luying, ZHANG Hongyu, et al. Review of China's refined oil market in 2024 and outlook for 2025 [J]. International Petroleum Economics, 2025, 33 (3) : 67-74,93.
- [2] 赵文智,胡素云,侯连华,等.中国陆相页岩油类型、资源潜力及与致密油的边界[J].石油勘探与开发,2020,47(1):1-10.
ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua, et al. Types and resource potential of continental shale oil in China and its boundary with tight oil[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020,47(1):1-10.

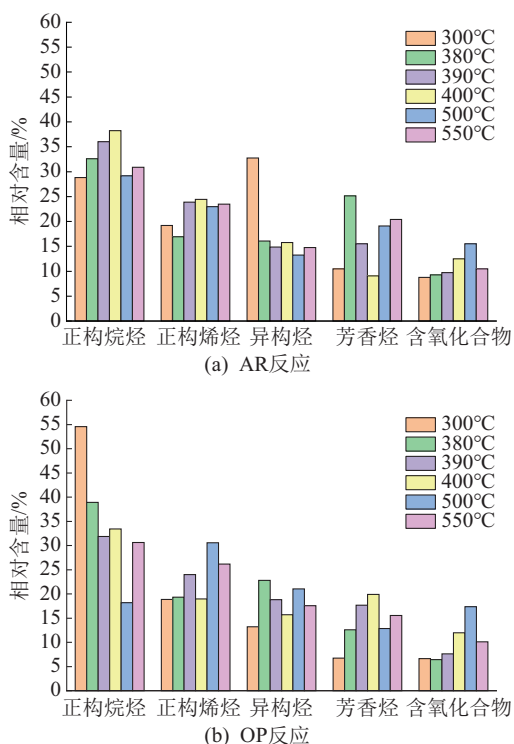


图 11 不同预热温度对 AR 和 OP 反应所得油品组分的影响

Fig.11 Effect of different preheating temperatures on the composition of shale oil obtained by the AR and OP processes

- [3] 刘池洋,王建强,张东东,等.鄂尔多斯盆地油气资源丰富的成因与赋存-成藏特点[J].石油与天然气地质,2021,42(5):1011-1029.
LIU Chiyang, WANG Jianqiang, ZHANG Dongdong, et al. Genesis of rich hydrocarbon resources and their occurrence and accumulation characteristics in the Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2021,42(5):1011-1029.
- [4] 赵文智,朱如凯,张婧雅,等.中国陆相页岩油类型、勘探开发现状与发展趋势[J].中国石油勘探,2023,28(4):1-13.
ZHAO Wenzhi, ZHU Rukai, ZHANG Jingya, et al. Classification, exploration and development status and development trend of continental shale oil in China[J]. China Petroleum Exploration, 2023,28(4):1-13.
- [5] 李智学,李明培.陕西省油页岩开发利用现状及对策[J].中国煤炭地质,2014(3):12-14.
LI Zhixue, LI Mingpei. Oil shale exploitation and utilization status quo and countermeasures in Shaanxi province[J]. Coal Geology of China, 2014(3):12-14.
- [6] 孙友宏,郭威,邓孙华.油页岩地下原位转化与钻采技术现状及发展趋势[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2021,48(1):57-67.
SUN Youhong, GUO Wei, DENG Sunhua. The status and development trend of in-situ conversion and drilling exploitation technology for oil shale[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2021,48(1):57-67.
- [7] 邹才能,潘松圻,荆振华,等.页岩油气革命及影响[J].石油学报,2020,41(1):1-12.
ZOU Caineng, PAN Songqi, JING Zhenhua, et al. Shale oil and gas revolution and its impact[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020,41(1):1-12.
- [8] Sun Y H, Bai F T, Lü X S, et al. A novel energy-efficient pyrolysis process: self-pyrolysis of oil shale triggered by topochemical heat in a horizontal fixed bed[J]. Scientific Reports, 2015,5:8290.
- [9] Guo W, Sun Y H, Li Q, et al. Experimental study and pilot tests of autothermic pyrolysis in situ conversion process for oil shale recovery[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio: Society of Petroleum Engineers, 2023; SPE-214808-MS.
- [10] 孙友宏,郭威,李强,等.中国油页岩原位转化技术现状与展望[J].石油科学通报,2023,8(4):475-490.
SUN Youhong, GUO Wei, LI Qiang, et al. Current status and prospects of oil shale in-situ conversion technology in China[J]. Petroleum Science Bulletin, 2023,8(4):475-490.
- [11] 于冬雪.中低熟页岩油氧化热解特性与自生热原位转化工艺可行性研究[D].长春:吉林大学,2025.
YU Dongxue. Study on oxidation and pyrolysis characteristics of low-mediummaturity shale oil and feasibility of autothermic pyrolysis in-situconversion process[D]. Changchun: Jilin University, 2025.
- [12] 杨秦川.自生热法原位裂解油页岩的理论及室内实验研究[D].长春:吉林大学,2022.
YANG Qinchuan. Theoretical and laboratory study on the autothermic pyrolysis in-situ conversion process (ATS) for oil shale exploitation[D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [13] Guo W, Yang Q C, Sun Y H, et al. Characteristics of low temperature co-current oxidizing pyrolysis of Huadian oil shale[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020,146:104759.
- [14] Chang Z B, Wang C C, Kuang W H, et al. Product characterization and pore structure evolution of a tar-rich coal following pyrolysis under nitrogen, steam/nitrogen, and oxygen/nitrogen atmospheres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024,180:106563.
- [15] Xu S T, Sun Y H, Guo W, et al. Regulating the oxidative assisted pyrolysis of huadian oil shale by preheating temperature and oxygen flow rate[J]. Energy, 2023,262(Part B):125602.
- [16] Xu S T, Sun Y H, Lü X S, et al. Effects of composition and pore evolution on thermophysical properties of Huadian oil shale in retorting and oxidizing pyrolysis[J]. Fuel, 2021,305:121565.
- [17] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964,6(1):183-195.
- [18] Grönli M G, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002,41(17):4201-4208.
- [19] Akahira T, Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials[J]. Chiba Institute of Technology, 1971,16:22-31.
- [20] Nazzal J M. Influence of heating rate on the pyrolysis of Jordan oil shale[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002,62(2):225-238.
- [21] Al-Harashsheh A, Al-Ayed O, Al-Harashsheh M, et al. Heating rate effect on fractional yield and composition of oil retorted from El-lajjun oil shale[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010,89(2):239-243.

(编辑 王跃伟)