

不同类型干酪根热解特性及微观机理分子动力学模拟

冯鑫霓^{1,2}, 黄亮^{1,2*}, 徐侦耀^{1,2}, 安思润^{1,2}, 田宝华^{1,2}, 陈秋桔^{1,2},
杨琴^{1,2}, 刘蓓³, 宁正福⁴

1. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室(成都理工大学), 成都 610059;

2. 成都理工大学 能源学院(页岩气现代产业学院), 成都 610059;

3. 重质油全国重点实验室, 北京 102249;

4. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

[摘要] 煤的原位气化与油页岩的原位改质技术通过高温加热方式将重质组分热解为轻质气体组分, 能够显著提高煤与油页岩的资源回收率, 是当前地下矿物原位开采的关键技术。作为煤和油页岩中的主要有机质, 干酪根热解特性决定了煤与油页岩的原位开采潜力, 目前不同类型干酪根热解特性差异和微观机理仍有待明确。本文基于 I A、II A、III A 型干酪根, 提取了干酪根典型化学结构片段, 采用量子化学方法分析干酪根结构单元热解活性位点。结合分子动力学方法与 ReaxFF 力场开展了干酪根在升温过程中的热解行为分子模拟。结果表明干酪根中羰基和羧基对 C—C 键具有明显削弱作用。干酪根热解过程包含弱化学键断裂生成大分子组分、自由基大量产生以及高温下自由基与碎片产物结合形成稳定小分子组分 3 个阶段。研究结果完善了煤和油页岩中干酪根的微观热解理论, 可为地下煤和油页岩原位开采技术的发展和提供重要理论支撑。

[关键词] 干酪根; 热解; 原位改质; ReaxFF 力场; 分子模拟

[分类号] TE122.1

[文献标志码] A

Molecular simulations of pyrolysis of different types of kerogen: characteristics and microscopic mechanisms

FENG Xinni^{1,2}, HUANG Liang^{1,2*}, XU Zhenyao^{1,2}, AN Sirun^{1,2}, TIAN Baohua^{1,2},
CHEN Qiujie^{1,2}, YANG Qin^{1,2}, LIU Bei³, NING Zhengfu⁴

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. College of Energy (College of Modern Shale Gas Industry), Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

收稿日期: 2024-10-27; 改回日期: 2025-02-28。 责任编辑: 黄维婷。

基金项目: 国家自然科学基金(52204031, 52574030)。

第一作者: 冯鑫霓(1999—), 女, 博士研究生, 研究方向: 页岩油原位改质, E-mail: fengxinni@stu.cdut.edu.cn。

*通信作者: 黄亮(1991—), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 非常规油气开发, E-mail: huangliang@cdut.edu.cn。

引用格式: 冯鑫霓, 黄亮, 徐侦耀, 等, 2026. 不同类型干酪根热解特性及微观机理分子动力学模拟 [J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 53(3): 463—476.

Feng X N, Huang L, Xu Z Y, et al., 2026. Molecular simulations of pyrolysis of different types of kerogen: characteristics and microscopic mechanisms[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 53(3): 463—476.

3. State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

4. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

Abstract: The in situ gasification of coal and the in situ modification of oil shale require high-temperature heating to decompose heavy components into light gaseous products, significantly enhancing the resource recovery efficiency of coal and oil shale. These processes represent key technologies in the current domain of in situ extraction of subsurface minerals. As the primary organic constituent in coal and oil shale, the pyrolysis behavior of kerogen is a critical determinant of the underground gasification potential of these resources. However, variations in pyrolysis characteristics and its microscopic mechanisms among different types of kerogen remain inadequately understood. In this study, we focus on kerogen types I A, II A, and III A, extracting representative chemical structure fragments and employing quantum chemical methods to analyze the active sites in kerogen structural units during pyrolysis. Molecular dynamics simulations of the pyrolysis process under increasing temperatures were conducted with the ReaxFF reactive force field. The results demonstrate that carbonyl and carboxyl groups significantly weaken C—C bonds in kerogen. The kerogen pyrolysis process can be divided into three stages: the cleavage of weak chemical bonds forming large molecular components, the generation of abundant free radicals, and the recombination of free radicals with fragment products at elevated temperatures, which produce stable small molecules. These findings enhance theoretical understanding of the microscopic pyrolysis mechanisms of kerogen in coal and oil shale, providing critical theoretical support for advancing and innovating in situ mining technologies for underground coal and oil shale resources.

Key words: kerogen; pyrolysis; in situ modification; ReaxFF force field; molecular simulation

煤与油页岩是由多种有机化合物和无机物组成的可燃有机矿产,其化学组成复杂,主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素构成(张传文等, 2021; 朱宝存等, 2023; 马跃等, 2024)。中国煤与油页岩分布广泛且储量丰富,煤炭作为主体能源占能源消费总量的 56%,油页岩现有探明储量为 7.2×10^{11} t,具有巨大的开发潜力(唐玮等, 2022; 孙友宏等, 2023; 刘淑琴等, 2024)。煤与油页岩资源的高效开发仍面临许多技术挑战,急需加强相关基础理论研究。

煤与油页岩原位气化技术通过高温加热方式将储层中重质组分热解为轻质气体组分,能够显著提高煤与油页岩资源回收率,是地下矿物原位开采的关键技术(赵丽梅, 2013; Kang et al., 2020; 赵泽乾等, 2023)。目前,中国煤与油页岩原位气化开采技术处于初期研究阶段,仍存在诸多亟待解决的关键科学问题。干酪根是煤与油页岩储层中烃类组分的油母质,为具有复杂化学结构的高分子混合物(刘岩等, 2023; 赵文智等, 2023; 于明月和战金辉, 2024; Huang et al., 2024)。干酪根热解特性是煤与油页岩储层中烃类组分生成和分解的基础问题,对煤与油页岩原位气化机理的阐释具有重要意义。

分子模拟对干酪根微观热解行为的描述具

有良好的适应性,是在纳米尺度上研究煤与油页岩储层中干酪根热解行为的强有力手段。干酪根热解是一个复杂的物理化学反应过程,中外学者已针对干酪根热解位点、热解阶段与热解产物进行相关研究。现有研究多聚焦于单一类型干酪根的热解行为。例如, Kuang et al.(2019)基于 Green River 油页岩的 I 型干酪根模型进行了热解研究, Yang et al.(2025a)则针对四川盆地龙马溪组的 II 型油页岩进行了相关研究。目前,系统对比不同类型干酪根热解行为的分子模拟研究较为缺乏,限制了对不同类型干酪根热解行为差异及其控制因素的深入理解。在热解位点预测方面,现有研究主要基于简化的烷烃化学结构片段进行键级、键能和电荷密度的计算,从微观层面预测干酪根反应趋势(王擎等, 2018)。简化结构片段对实际干酪根复杂化学结构的代表性有待加强。针对干酪根热解阶段,现有研究主要根据热解过程中产物组分的变化或者自由基的转化划分阶段。Kuang et al.(2019)基于热解产物组分变化,划分出失水、干酪根热解和碳酸盐分解 3 个阶段。Faisal et al.(2021)和 Hu(2021)结合自由基转化机制对干酪根热解行为进行了探讨,发现干酪根的分解首先发生在分子末端和弱键处,最后通过自由基复合和脱氢反应生成稳定的

最终产物。现有的干酪根热解阶段划分方法未能综合考虑热解过程中干酪根的结构演变与产物组分变化特征。目前,关于干酪根典型结构片段热解位点以及干酪根热解阶段的认识有待深化,不同类型干酪根在微观尺度的热解特征及其差异机理亟待厘清。

为此,本文基于前人构建的ⅠA型、ⅡA型、ⅢA型典型干酪根(Ungerer et al., 2015),采用量子化学计算方法,通过计算干酪根中典型化学结构片段的键级,判断热解中化学键的断裂顺序。结合ReaxFF反应力场分子动力学方法,在不同温度条件下开展干酪根基质的热解模拟,分析干酪根热解特性及不同因素的影响规律。最后,通过联合3种典型干酪根在化学结构与孔隙结构上的差异,揭示化学结构和孔隙结构对干酪根热解特性的耦合影响机理。

1 干酪根孔隙模型构建及模拟方法

1.1 干酪根基质孔隙结构构建

在煤和油页岩中,干酪根是主要的烃类组分来源(杨燕青等, 2019; 潘朔, 2020)。为了研究其热解行为,本文选用了具有代表性的ⅠA、ⅡA、ⅢA型干酪根进行热解分子模拟。这3种干酪根分子代表了不同有机质组成和来源的典型类型,其中Ⅲ型干酪根通常来源于高等植物,其成分和结构与煤高度相似。因此,选用这3种类型的干酪根能够较为全面地反映不同类型干酪根的热解行为(Liu et al., 2018; 郭成波等, 2024)。其中,ⅠA、ⅡA、ⅢA型干酪根结构单元化学式分别为

$C_{251}H_{385}O_{13}N_7S_3$ 、 $C_{252}H_{294}O_{24}N_6S_3$ 和 $C_{233}H_{204}O_{27}N_4$ (Zhou et al., 2019; 马欣健等, 2023), 结构单元的分子构型如图1所示。

本研究的模拟结合Materials Studio软件开展。首先,对3种干酪根单元分子在Dreiding力场下进行几何优化,该力场适用于复杂的大分子有机物质且常用于大尺度的分子模拟(Oh et al., 2022)。几何优化后的模型用于在VAMP模块进行键级的计算。

然后,分别将6个初始干酪根单元分子插入晶胞内,设置初始密度为 0.2 g/cm^3 ,得到初始态干酪根基质。接着,参照干酪根基质结构弛豫流程(黄亮等, 2023; Yang et al., 2025b),在PCFF力场条件下对初始干酪根基质开展几何优化、高温弛豫、退火模拟和恒温恒压动力学弛豫。每个步骤的模拟持续200 ps,通过监测温度和密度的收敛来确保模型结构在每一步弛豫过程后达到稳定状态。在模拟的弛豫过程中,对范德华力的短程作用采用Atom based的方法计算,而库仑力作用力则使用Ewald方法,该方法适用于处理周期性边界条件下的长程相互作用力。温度控制方面,采用Nose-Hoover控温法以确保模拟的稳定性。

最终,得到了3种凝聚态干酪根基质结构,尺寸分别为 $3.346\text{ nm} \times 3.346\text{ nm} \times 3.346\text{ nm}$ 、 $3.246\text{ nm} \times 3.246\text{ nm} \times 3.246\text{ nm}$ 、 $3.272\text{ nm} \times 3.272\text{ nm} \times 3.272\text{ nm}$,密度分别为 1.012 g/cm^3 、 1.132 g/cm^3 、 1.159 g/cm^3 (图2)。

1.2 干酪根热解模拟方法

本文的热解模拟流程(图3),主要包括干酪根典型结构片段的热解位点预测与干酪根基质

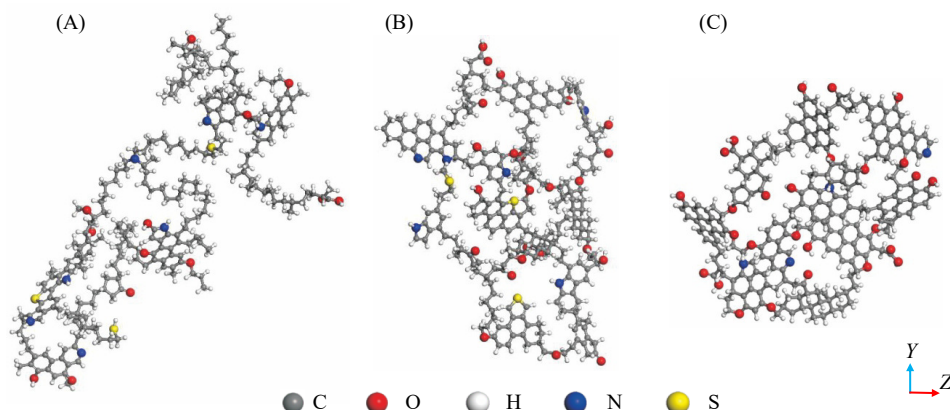


图1 3种典型干酪根结构单元分子构型

Fig. 1 Molecular configurations of three typical kerogen structural units

(A) ⅠA型干酪根; (B) ⅡA型干酪根; (C) ⅢA型干酪根

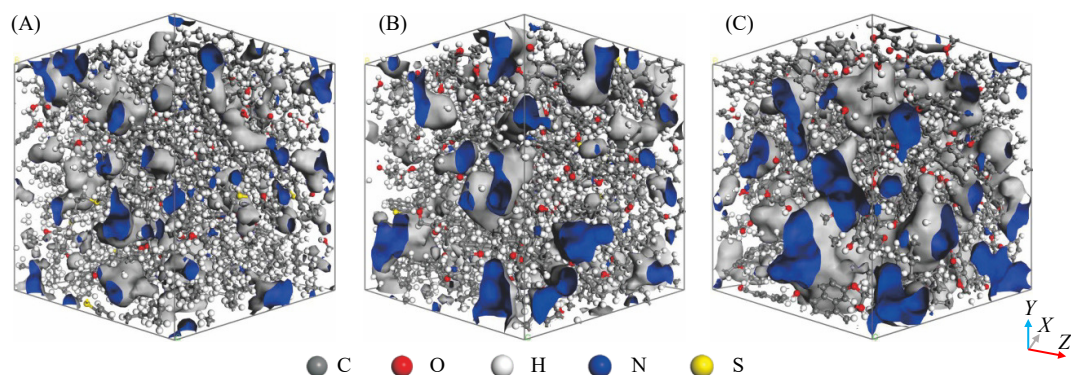


图 2 3 种典型干酪根基质孔隙结构

Fig. 2 Pore structure of three typical kerogen matrices

(A) IA 型干酪根基质构型; (B) IIA 型干酪根基质构型; (C) IIIA 型干酪根基质构型

(蓝色部分为孔隙表面, 灰色部分为孔隙骨架)

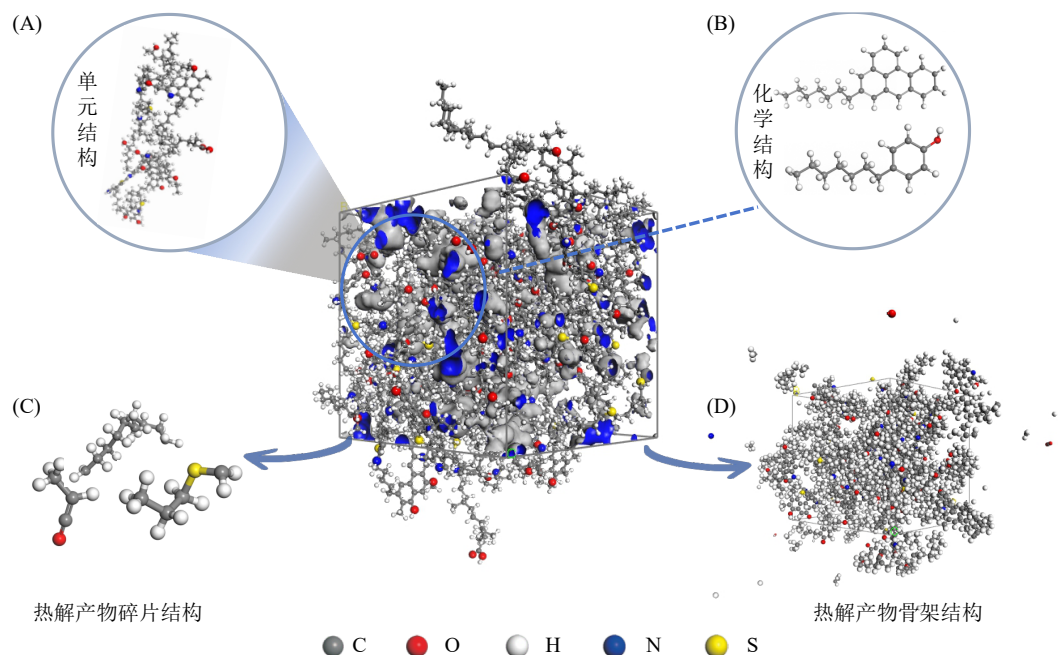


图 3 干酪根热解模拟流程中的分子结构

Fig. 3 Simulation process of kerogen pyrolysis

(A) 提取单元结构; (B) 提取典型化学结构; (C) 分析热解产物碎片结构; (D) 分析热解产物骨架结构

(蓝色部分为孔隙表面, 灰色部分为孔隙骨架)

的热解特性分析。首先, 对干酪根结构单元的化学结构进行分析, 选取其中具有代表性的官能团化学结构片段, 采用半经验的量子化学方法计算其键级与键能。通过量子化学计算, 详细分析不同类型干酪根单元在热解过程中的键级变化, 揭示其化学反应的活性位点及其在反应中的作用。模拟中, 将分子结构片段进行更为精确的几何优化, 选择 NDDO 方法并结合 AM1 近似计算 Hamiltonian, 选择 UHF 方法处理自旋不成对的系统。

其次, 基于 ReaxFF 反应力场对 IA 型、IIA 型

和 IIIA 型干酪根凝聚态基质开展热解模拟。使用 PCFF 力场对干酪根基质进行几何优化, 获得其稳定的三维分子结构。利用 NVT 系综将优化后的干酪根基质模型在 300 K 条件下弛豫 500 ps, 利用 NPT 系综在 10 MPa、500 K 条件下弛豫 300 ps。

为获得全局能量最低的稳定构型, 对弛豫后的干酪根基质模型进行退火处理, 退火温度从 500 K 升至 1 000 K。退火后, 在 NVT 系综下采用 ReaxFF 6.0 力场进行干酪根基质热解模拟。该力场通过精确模拟化学键的形成与断裂, 常用于解

析和预测热裂解过程中复杂的化学反应机制(黄滔博等, 2024)。在 6.0 版本中 ReaxFF 力场经过了优化, 能够更有效地处理大规模原子和分子系统的交互作用, 进而提高了高温条件下干酪根化学反应动力学的模拟精度。干酪根热解模拟中设置热解温度分别为 800 K、1 000 K、1 200 K、1 400 K、1 600 K, 设置模拟步长为 0.25 fs, 总模拟时间为 500 ps。结合以上方法, 观察干酪根基质在 800~1 600 K 热解温度范围内的孔隙结构变化和产物组成变化。

根据时间补偿原理并结合阿伦尼乌斯公式对模拟温度进行转化(公式 1~2), 得到对应的实验温度范围为 453~788 K, 这是工程热解中常用的温度范围(De Tomas et al., 2017)。

$$f = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中: f 为事件频率; A 为尝试频率; E_a 为活化势垒; T 和 k_B 分别为加热温度和玻尔兹曼常数。通过以下公式建立实验与模拟温度之间的关系, 可以实现模拟时间尺度变化在实验中的准确反映。

$$f_{\text{exp}} t_{\text{exp}} = f_{\text{sim}} t_{\text{sim}} \quad (2)$$

式中: f_{exp} 为实验频率; t_{exp} 为实验时间; f_{sim} 为模拟频率; t_{sim} 为模拟时间。

针对干酪根基质模型, 以氦气作为探针, 采用 Connolly surface 方法(杨禄等, 2017; Liu et al., 2024; Zhou et al., 2024; Xu et al., 2025)表征热解后的干酪根孔隙骨架网络结构, 明确干酪根在热解过程中的孔隙动态变化。根据得到的孔隙结构数据, 计算干酪根基质的孔隙度(公式 3)。

$$\phi = \frac{V_1}{V_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ϕ 为孔隙度; V_1 为晶胞内部的自由孔隙体积, 10^{-3} nm^3 , 由 Metropolis 蒙特卡罗积分法计算; V_2 为晶胞总体积, 10^{-3} nm^3 。

为量化分析干酪根热解过程中的热解产物类型与数量, 对热解模拟中每一帧分子构型的所有原子进行化学键键长计算, 根据化学键键长判断化学键是否断裂。若 2 个原子之间键长在 0.075~0.115 nm 范围内为有键连接, 若化学键的键长超出这个范围, 则认为化学键已经断裂形成热解产物(Beyer, 2000)。将断裂后的原子与分子片段视为独立的产物结构, 通过统计每一帧热解产物的种类与数量分析热解反应的过程与机理。

2 干酪根微观热解机理

2.1 干酪根热解活性位点

为了揭示干酪根热解过程中反应活性位点的特性, 本文根据 I A、II A、III A 干酪根结构单元, 提取干酪根中含官能团的典型化学结构片段(图 4), 通过探究各官能团对热解反应活性位点的影响, 深入理解干酪根的热解机理。

对比长链烷烃结构(图 4-A), 图 4-B 长链烯烃中的双键结构能降低与其相连的间位 C—C 键键级, 但其削弱作用较小, 仅降低键级 0.07。图 4-C~E 均为含氧官能团, 羟基结构使得邻位 C—C 键键级降低 0.029, 而羰基和羧基使得邻位 C—C 键键级分别降低 0.051、0.052。相比于烷烃和烯烃, 羟基中的氧原子引起的电子效应使得邻位 C—C 键键级稍微降低。羰基和羧基对邻位 C—C 键的削弱作用更为显著, 这主要是由于羰基和羧基中的 C=O 双键结构具有较高的电负性, 其强烈的电子云吸引导致碳原子电子密度降低。当羰基或羧基与 C—C 键邻近时, 这种电子密度的不均衡导致 C—C 键的电子密度重新分配, 进而使得键级降低。另一方面, C=O 双键还会通过空间效应影响邻位 C—C 键, 双键的存在使得分子的空间结构更为紧密, 对邻位 C—C 键的空间分布产生干扰, 导致键能降低。

当芳香环直接与长链烷烃相连接时(图 4-F), 其邻近的 C—C 键级出现削弱现象, 键级降低 0.023。这种削弱效应随着 C—C 键与芳香环距离的增加而减弱。此外, 含氮和硫的杂原子化学结构同样对邻位 C—C 键造成了削弱影响(图 4-G、H)。其中, 与氮原子相连的 C—C 键键级降低 0.009, 与硫原子相连的 C—C 键键级降低 0.005。这是因为氮原子具有比碳原子更高的电负性, 能够吸引更多的电子密度, 从而导致与其相连的碳原子的电子密度降低, 进而影响 C—C 键的电子分布, 使其对 C—C 键的削弱作用更强。

为了深入了解官能团结构对干酪根热解断键位点的影响, 本研究对 3 种类型的干酪根在实际热解过程中的优先断裂位点进行了统计分析(图 5)。结果显示: I A 型干酪根的热解位点主要集中在杂原子官能团(如氧、硫、氮官能团)与苯环连接的甲基附近。II A 型干酪根则倾向于在多苯环结构间的短链上断裂, 尤其是在含氧官

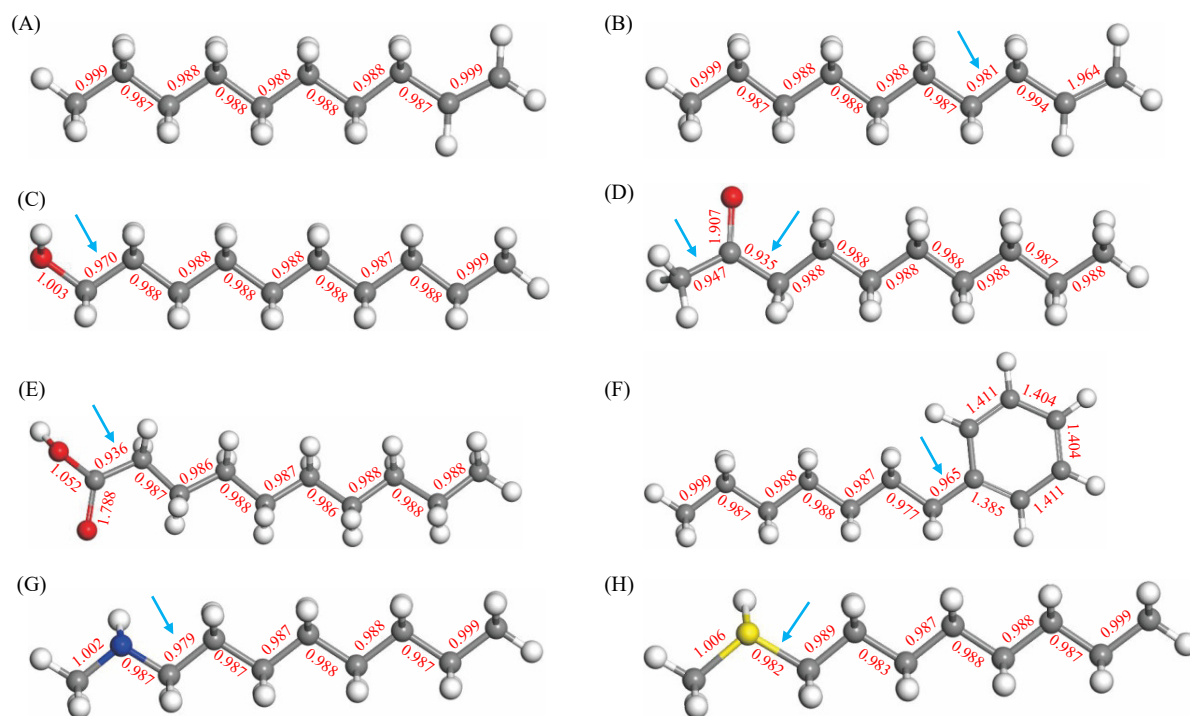


图 4 干酪根中典型化学结构片段

Fig. 4 Typical chemical structure fragments in kerogen

(A)长链烷烃;(B)长链烯烃;(C)含羟基的长链烷烃;(D)含羰基的长链烷烃;(E)含羧基的长链烷烃;(F)含苯环的长链烷烃;(G)含胺的长链烷烃;(H)含硫醚的长链烷烃

(图中数字为化学键键级,蓝色箭头为热解中优先断裂位点)

能团附近的位置。而ⅢA型干酪根,由于其较高的含氧官能团(如醚基和羧基)含量,其热解位点主要集中在这类官能团附近。

2.2 干酪根热解阶段

ⅠA型干酪根由于富含脂肪族结构且以长链烷烃为主,被认为是产气能力最强的干酪根类型(帅燕华等,2008; Wang et al., 2017)。本文针对ⅠA型干酪根基质开展热解阶段分析,其在800~1 600 K升温热解过程中的构型变化如图6所示,存在较为明显的3个热解阶段。首先为800~1 000 K的初期热解阶段(图6-A、B),这一阶段中温度升高导致ⅠA型干酪根结构中的弱化学键优先断裂。这些化学键主要存在于烷基链和一些非芳香侧链,由于这些键相对较弱,较低的温度便足以引起断裂。初步断裂主要生成C40+的较大分子结构、少量的小分子轻质组分和自由基。随着温度升高至1 000~1 200 K,热解进行到中期热解阶段(图6-C)。当温度达到1 000 K以上,原有的C40+大分子结构继续断裂成更小的分子并生成大量的自由基。初期热解与中期热解阶段属于一次热解阶段,热解阶段中自由基的生成和转

化是推动高温热解反应深入进行的关键(Reyes et al., 2021; 徐思佳等, 2024; 靳立军等, 2024)。这些自由基能够引发一系列复杂的化学反应,如自由基的重组和进一步的碳链断裂。这些反应增加了C16-C40与C40+等大分子和轻质组分的数量。最后当系统中温度升至1 400~1 600 K时,进入末期高温热解阶段(图6-D、E),该阶段属于二次热解阶段。随着温度的进一步升高,残余的大分子结构进一步分解,而自由基的数量达到峰值并开始减少,形成更多的气体组分,如氢气、一氧化碳和二氧化碳等。自由基的活性逐渐减弱,转化为稳定的小分子产物,标志着热解反应趋于完成。该阶段的主要产物为C1-C4轻质气体组分和C5-C16轻质油组分。

进一步地,由图7可知其热解产物也存在相应的变化。随着温度的升高,C1-C4轻质气体组分个数呈显著增加的趋势。与之相似,C5-C16轻质油组分、C16-C40重质油组分和非烃类气体均有不同程度的增加。然而,C40+胶质、沥青质、炭等组分随着温度的升高则呈现先上升后下降的趋势。上述热解过程与前人总结的二次

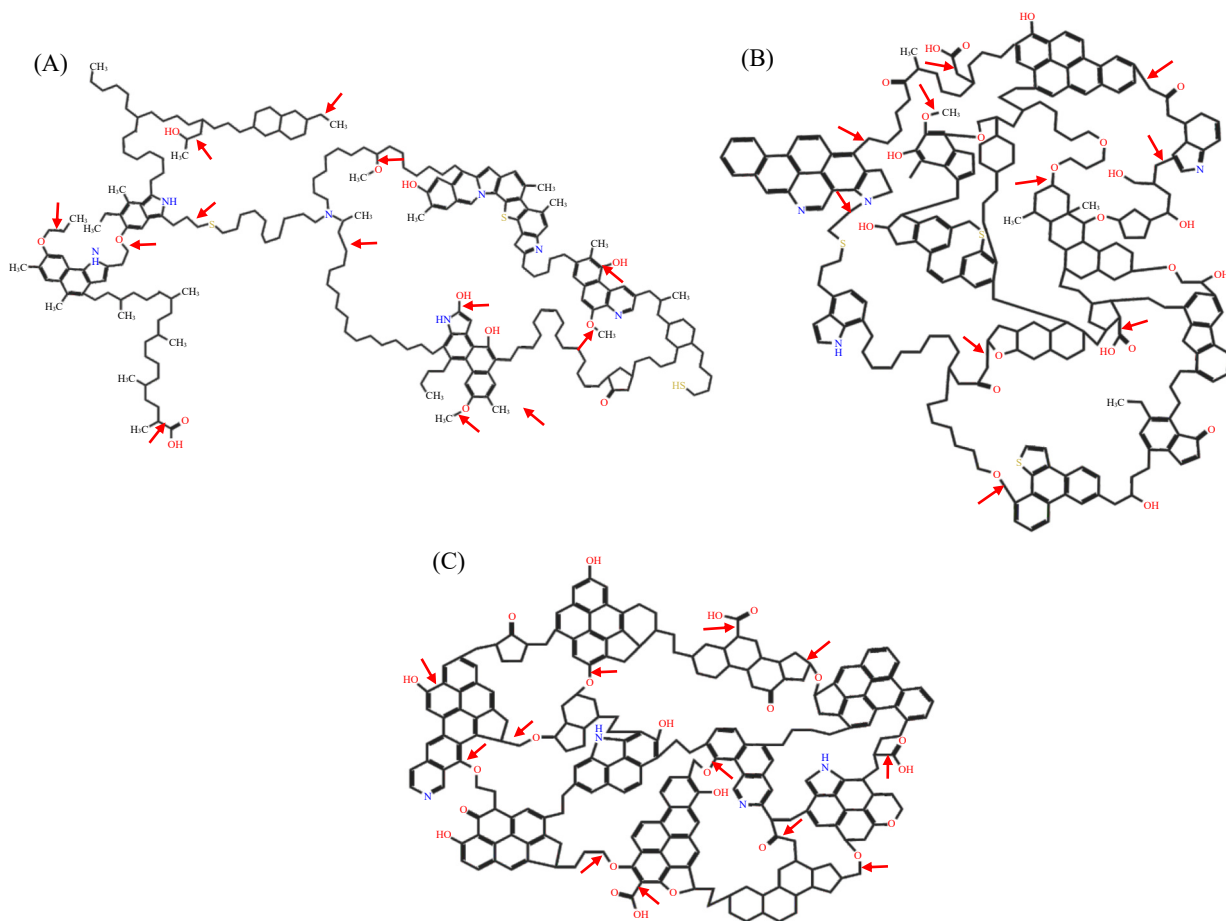


图5 3种典型干酪根单元分子优先热解位点

Fig. 5 Preferred pyrolysis sites of three typical kerogen structural units

(A) I A型干酪根; (B) II A型干酪根; (C) III A型干酪根

(图中红色箭头为热解中优先断裂位点)

热解机理相互印证(Hirai, 2021; 张勇等, 2024; 姚乃瑜等, 2024), 通过对热解过程中中间产物与自由基的分析可以深化对干酪根热解机理的理解。

在I A型与III A型干酪根基质的升温热解过程中, 自由基数量变化如图8所示。I A型干酪根基质的自由基数量先增加至6个, 随后减少至2个, 表现为先增后减的趋势。相比之下, 与煤结构相似的III A型干酪根基质的自由基产物数量则呈递增趋势。此现象可归因于I A型干酪根基质中富含较多可裂解官能团和长直链结构易于生成自由基, 但在高温下会参与反应并消耗。而III A型干酪根基质含有较多芳香结构, 使得自由基在形成后不易参与反应。

3 3种典型干酪根热解特性差异

3.1 干酪根热解中孔隙结构变化规律差异

I A、II A、III A型干酪根基质热解过程的孔隙

结构变化如图9所示。在热解初期升温至800 K条件下, I A型干酪根基质首先裂解为含有几个较大孔隙的结构。随着温度升高至1 200 K, 孔隙逐渐变小, 孔隙个数增多。II A型干酪根与III A型干酪根基质存在相似的孔隙结构变化, 在低温800 K热解条件下先裂解出较大孔隙, 当温度升高至1 000 K时孔隙尺寸变小, 孔隙个数增加, 温度继续升高至1 200 K时出现孔隙变大, 孔隙个数减小的现象。

热解过程中孔隙结构的大小、形状和连通性会发生显著变化, 这些结构的变化会对热解效率产生影响。不同类型干酪根基质在热解过程中的孔隙度和比表面积变化如图10所示。随着温度的升高, 3种类型干酪根基质的孔隙度均呈现先增大后减小的趋势。在800 K温度条件下, 3种类型干酪根的孔隙度均达到最大值。当温度进一步升高, 3种类型干酪根的孔隙度均呈现

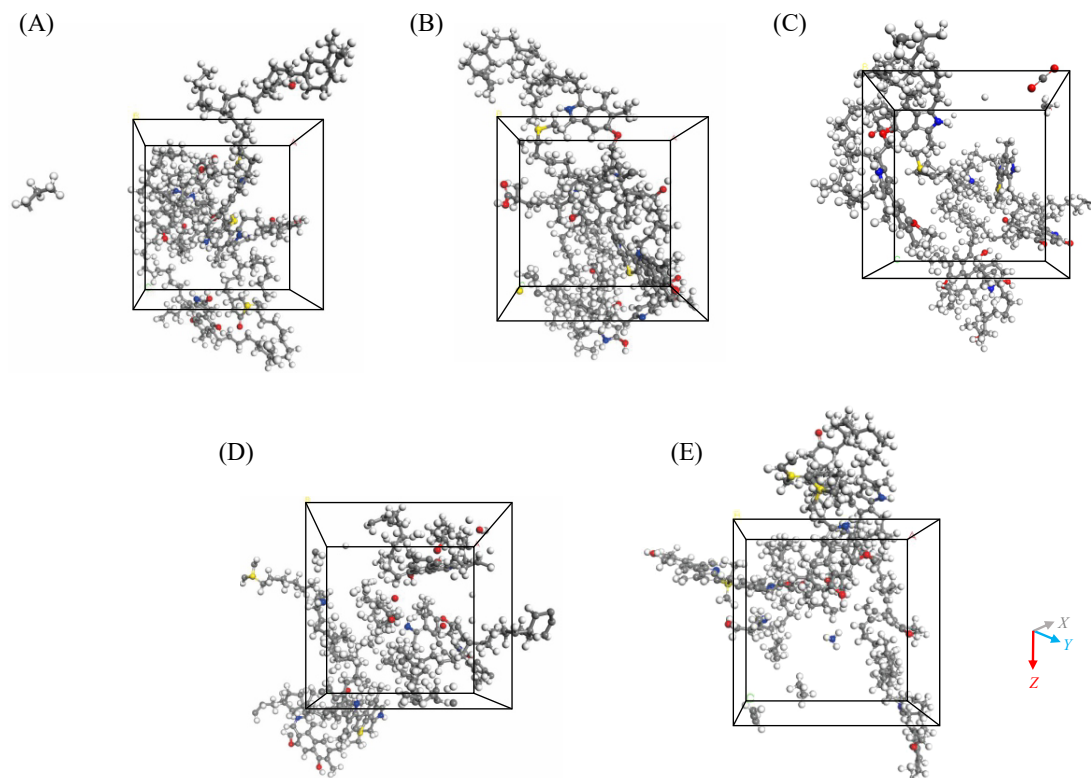


图 6 I A 型干酪根基质升温热解过程中结构构型

Fig. 6 Structural configurations of the type I A kerogen matrix during elevated pyrolysis

(A) 温度为 800 K 时; (B) 温度为 1 000 K 时; (C) 温度为 1 200 K 时; (D) 温度为 1 400 K 时; (E) 温度为 1 600 K 时

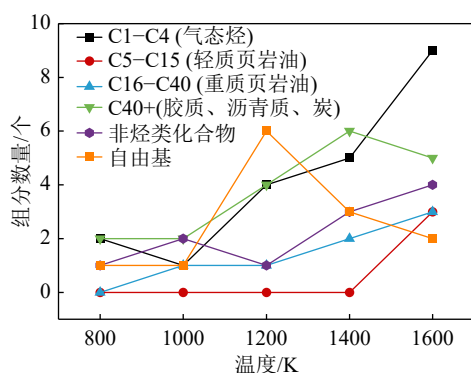


图 7 I A 型干酪根基质升温热解过程中产物变化

Fig. 7 Product changes during elevated pyrolysis of the type I A kerogen matrix

下降趋势,其中以ⅢA型干酪根基质的下降幅度最大。比表面积的变化与孔隙度呈现相反的趋势,在初始低温阶段比表面积随着较大孔隙的形成而减小,但在高温阶段由于新的微小孔隙的形成比表面积呈增大趋势。这些新增的微小孔隙为热解反应提供了更多的反应表面,从而促进热解反应的进行。

3.2 干酪根热解中产物组成变化规律差异

本文对 I A 型、II A 型、III A 型干酪根基质进

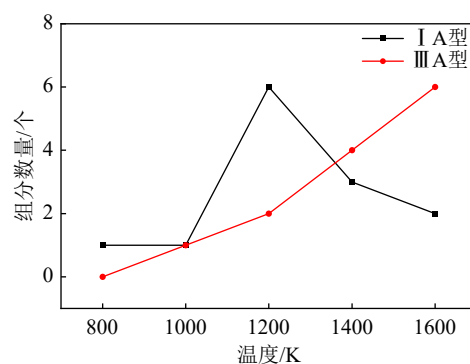


图 8 I A 与 III A 型干酪根基质升温热解过程中自由基变化

Fig. 8 Free radical changes during the heating and pyrolysis process of the type I A and type III A kerogen matrices

行 800 K、1 200 K、1 600 K 热解(图 11)。随着温度的升高,热解产物出现明显的增加。其中,主要增加的成分为非烃类化合物、气态烃类分子(C1-C4)与轻质油分子(C5-C15)等小分子物质,而重质油分子(C16-C40)与胶质、沥青质、炭(C40+)的个数增长幅度较小。这主要是因为较弱的化学键会优先断裂释放出小分子物质,而重质油分子、胶质、沥青质和炭类物质的热稳定性较高。这些大分子结构复杂,包含多环结构,需

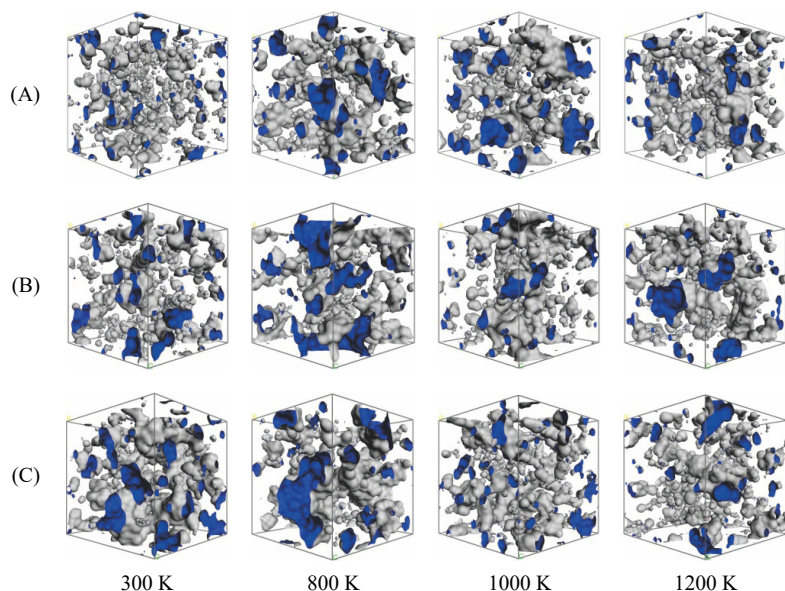


图9 不同温度下3种典型干酪根基质孔隙结构

Fig. 9 Pore structure of three typical kerogen matrices at different temperatures

(A) I A 型干酪根; (B) II A 型干酪根; (C) III A 型干酪根

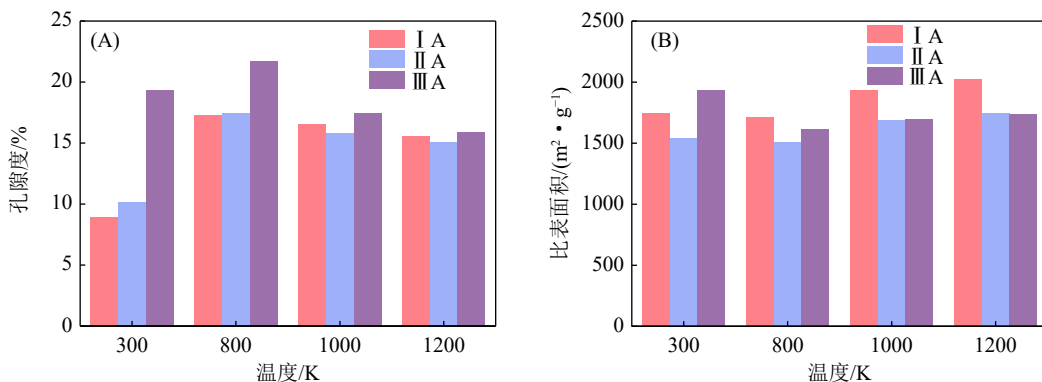


图10 3种典型干酪根基质在升温热解中的孔隙度与比表面积

Fig. 10 Porosity and specific surface area of three typical kerogen matrices during heating pyrolysis

(A) 孔隙度变化; (B) 比表面积变化

要更高的能量才能断裂。

I A、II A、III A 型干酪根基质在热解过程中的产物存在较为明显的差异。对比 II A、III A 型干酪根基质, I A 型干酪根基质在相同温度条件下产物最多。3 种干酪根类型中, I A 型干酪根基质分解产生的非烃类化合物与轻质组分个数(轻烃气体与轻质油)和重质组分个数(重质油与胶质、沥青质、炭)占比都为 50%; II A 型干酪根基质分解产生的非烃类化合物与轻质组分个数占比为 47%, 略低于重质组分个数占比为 53%; III A 型干酪根基质分解产生的非烃类化合物与轻质组分个数占比为 30%, 远低于重质组分个数占比(70%)。随着干酪根类型从 I A 到 III A, 非烃

类化合物与轻质组分的比例逐渐减少, 而重质组分的比例则逐渐增加。

进一步地, 分析 3 种干酪根基质在不同温度条件下具体的热解产物。在 800 K 温度条件下, 相比 I A、III A 型干酪根基质, II A 型干酪根基质热解出最多的非烃类化合物。I A 型干酪根基质热解产物以 C1-C4 与 C40+ 组分为主, 而 III A 型干酪根基质的热解产物相对较少, 以 C40+ 重质组分为主。在该温度条件下, 仅有 II A 型干酪根基质的热解产物中含有 C5-C16 的轻质油组分。当温度升至 1 200 K 时, 3 种干酪根基质的热解产物均有增加。其中, I A 型干酪根基质热解产物个数增加幅度最大, 主要增加产物以 C1-C4 与

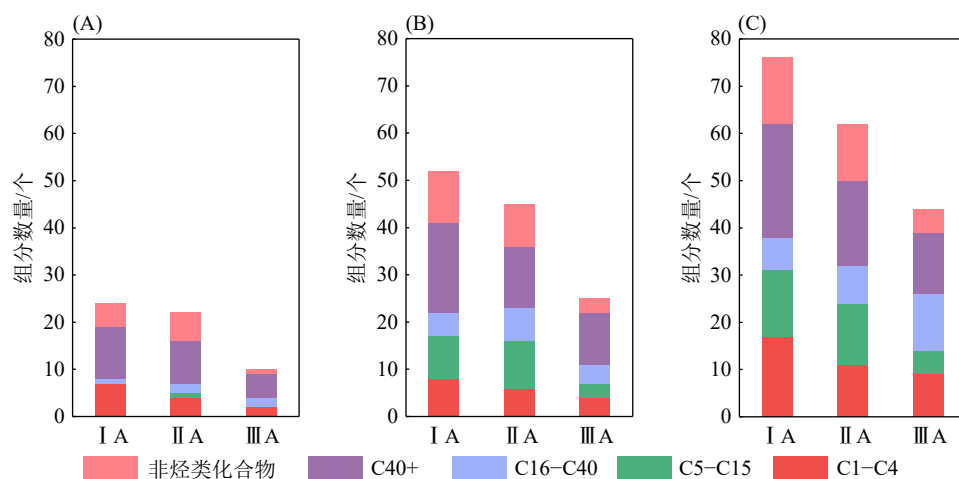


图 11 不同温度下 3 种典型干酪根基质热解产物

Fig. 11 Pyrolysis products of three typical kerogen matrices at different temperatures

(A)温度为 800 K 时;(B)温度为 1 200 K 时;(C)温度为 1 600 K 时

C40+组分为主。最后当热解进入末期阶段,在 1 600 K 的高温条件下,IA 型干酪根基质产物个数最多,而 IA、IIA 型干酪根基质的产物则相对较少,尤其是对于 IIIA 型干酪根基质,其主要增加的组分以 C16-C40 的重质油组分与 C40+胶质、沥青质、炭为主。

3 种干酪根基质在不同温度下的无机气体产物如图 12 所示。3 种干酪根基质在升温过程中都会生成 H_2O , 且随着温度的升高 H_2O 的生成量逐步增加。然而,3 种干酪根基质在 CO_2 、 H_2 和 NH_3 的生成上存在差异。IA 型干酪根基质在低温下生成 CO_2 , 随温度升高生成 NH_3 。IIA 型干酪根基质在低温下生成 H_2 , 高温下生成 NH_3 , 而 IIIA 型干酪根基质主要生成 CO_2 和 H_2O , 几乎不

生成 NH_3 。这些差异主要是因为 IA 型和 IIA 型干酪根基质的官能团和链结构更易于裂解生成 NH_3 , 而 IIIA 型干酪根基质的芳香结构较为稳定,使其 NH_3 的生成量更少。

结合干酪根热解产物分析,发现了 IA 型干酪根基质在较低温度下生成大量轻烃和非烃类化合物的特性。对富含 IA 型干酪根基质的烃源岩开展原位改质,可以在现场直接增加原油和天然气的提取量,减少对水力压裂等技术的依赖,在优化能源提取效率的同时还可以降低环境污染。此外,根据具体的地层和油气田条件调整热解温度,可以对烃源岩实现有效热解。根据研究结果,建议在原位改质过程中将热解温度设定在 754 K 以上,以充分利用二次热解阶段的热解

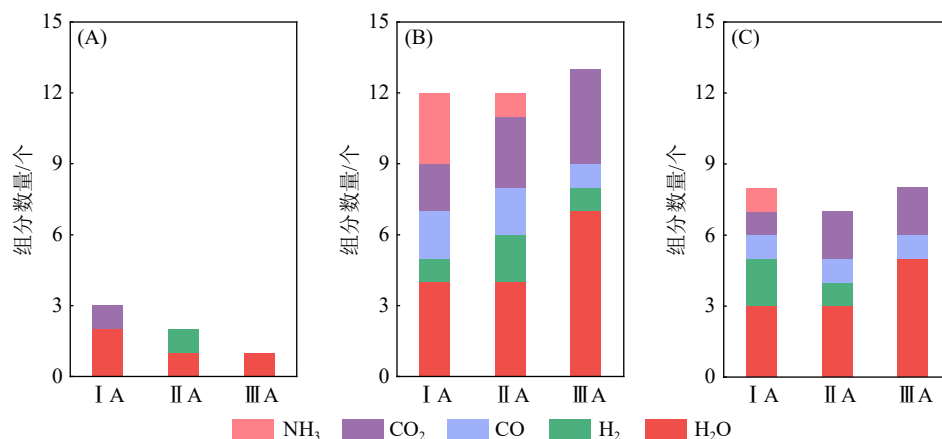


图 12 不同温度下 3 种典型干酪根基质无机气体产物

Fig. 12 Inorganic gas products of three typical kerogen matrices at different temperatures

(A)温度为 800 K 时;(B)温度为 1 200 K 时;(C)温度为 1 600 K 时

效果。

3.3 干酪根热解特性差异机理

I A型、II A型、III A型干酪根基质在热解产物种类和数量上的差异主要受干酪根化学结构与孔隙结构两方面因素影响(Afagwu et al., 2021)。首先,考虑化学结构中苯环和杂原子官能团的影响。由图13可知,随着干酪根类型从I A到III A,干酪根中苯环结构所占比例由59.5%逐渐增大至73.2%,而含氮、硫的官能团所占比例分别由18.9%减小至5.6%和由5.4%减小至0%。这体现了I A、II A型干酪根含有更多的杂原子官能团结构,而III A型干酪根具有更复杂和较多的环状

结构。3种干酪根基质所含的官能团结构差异对热解产物有显著影响。I A型和II A型干酪根基质含有较多的含硫与含氮官能团,这些官能团在热解过程中容易断裂,生成更多的非烃类化合物如硫化氢、氨气及其他含硫或含氮的小分子化合物。相比之下,III A型干酪根基质以其丰富的苯环结构为特征,这些稳定的多环芳烃结构在较高温度下更难完全断裂。因此,即使在较高的热解温度下,这些复杂的结构也倾向于转化为较大的分子,如C16-C40的重质油分子,而非完全分解为小分子,这种结构的稳定性使得III A型倾向于热解生成重质油。

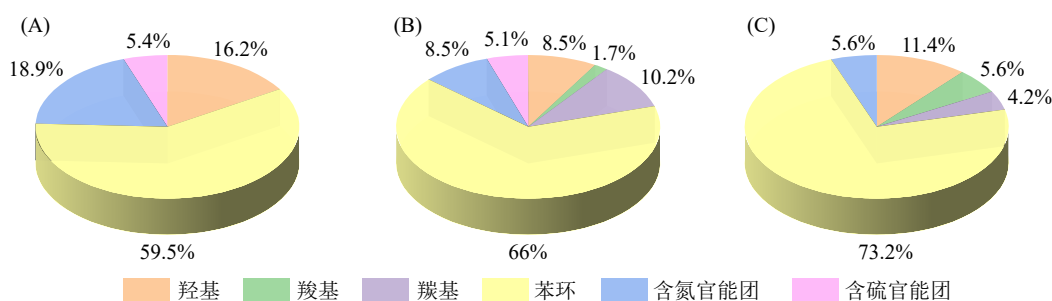


图13 3种典型干酪根结构中苯环和杂原子官能团组成

Fig. 13 Composition of aromatic rings and heteroatom functional groups in three typical kerogen structures

(A) I A型干酪根; (B) II A型干酪根; (C) III A型干酪根

除前文所提到的官能团差异, I A、II A、III A型干酪根在骨架结构也存在明显差异。I A型干酪根主要包含长直脂肪链的网状结构, II A型干酪根则含有更多的中等长度脂肪链, 而III A型干酪根主要是由多环芳香烃构成的片状结构。相比于热稳定性较高的芳香环结构, 多脂肪长链网状结构更容易发生断裂。因此, I A型干酪根的长链网状结构及其所含官能团特征使其最易发生热解断裂。

进一步考虑物理孔隙结构的影响, 基于Connolly surface方法对I A、II A、III A型干酪根的孔隙结构进行表征, 得到如图2所示的孔隙分布情况。I A型干酪根的孔隙最为狭小和不规则, 孔隙分布相对分散, 且基本为封闭孔隙, 这些特征导致其孔隙连通性较差。相比之下, II A型干酪根的孔隙尺寸和连通性有显著的改善。而III A型干酪根的特征为孔隙相对较大、连通性好且分布较为均匀。结合上述计算方法, 得到I A、II A、III A型干酪根基质的孔隙度分别为9.32%、11.51%、19.34%。从孔隙度数据可以看出, III A型干酪根

具有最高的孔隙度, 显著高于I A型和II A型。III A型干酪根的内部结构较为疏松, 有较多的孔隙; I A型干酪根的孔隙度最低, 结构相对更为紧密; II A型干酪根的孔隙度处于中等水平, 结构紧密性介于I A型和III A型之间。

III A型干酪根具有较大尺寸的孔隙和较高的连通性, 在热解过程中, 其孔隙结构也在较低温度下出现了优先裂解为大孔隙的现象。因此, 考虑孔隙尺寸和连通性, III A型干酪根在理论上具有更好的热解性能。然而, III A型干酪根化学结构的复杂性和稳定性限制了其热解程度和速率。因此, 结合干酪根在化学结构与孔隙结构耦合作用下的热解产物差异, 相比孔隙结构, 化学结构在干酪根热解过程中起主导作用。

4 结论

(1) 在干酪根化学结构中, 含氧官能团对相连C—C键具有显著的削弱作用, 其中羰基和羧基对C—C键的影响最为强烈。

(2) I A型干酪根升温热解过程包含3个阶

段: 第一阶段为弱化学键断裂生成大分子组分; 第二阶段为大分子组分分解产生大量自由基; 第三阶段为自由基重新与碎片产物结合生成稳定小分子组分。

(3) 在初期热解阶段(300~1 000 K), I A 型、II A 型和 III A 型干酪根的孔隙结构均表现为先融合形成大孔隙后裂解形成小孔隙, 在高温热解阶段(1 200 K), II A 型和 III A 型干酪根的小孔隙又重新融合形成大孔隙。

(4) 随热解温度升高, I A 型与 II A 型干酪根热解产物中轻质组分数量显著增加, 主要以 C1-C4 为主, III A 型干酪根热解产物以结构较为复杂且热稳定性强的重质组分为主, 其产物数量增长较为缓慢。

利益冲突声明: 本文所有作者声明本研究无任何利益冲突。

作者贡献声明: 冯鑫霓、黄亮参与论文构思、分子模拟、数据分析、研究方法和论文写作; 徐侦耀、安思润参与分子模拟、数据分析和绘图; 田宝华、陈秋桔、杨琴、刘蓓、宁正福参与分子模拟、数据分析和研究方法。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

[参 考 文 献]

- 郭成波, 李美俊, 刘晓强, 等, 2024. 干酪根热解生烃分子模拟研究进展[J]. 沉积学报, 42(5): 1494—1511.
- Guo C B, Li M J, Liu X Q, et al., 2024. Progress of kerogen pyrolysis for hydrocarbon generation using molecular simulation[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 42(5): 1494—1511. (in Chinese)
- 黄亮, 冯鑫霓, 杨琴, 等, 2023. 深层页岩干酪根纳米孔隙中甲烷微观赋存特征[J]. 石油勘探技术, 51(5): 112—120.
- Huang L, Feng X N, Yang Q, et al., 2023. Microscopic occurrence characteristics of methane in kerogen nanopores of deep shale reservoirs[J]. Petroleum Drilling Techniques, 51(5): 112—120. (in Chinese)
- 黄淄博, 周文静, 魏进家, 2024. 基于 ReaxFF MD 模拟的低阶煤热解产物演化规律及反应机理[J]. 化工进展, 43(5): 2409—2419.
- Huang Z B, Zhou W J, Wei J J, 2024. Product evolution and reaction mechanism of low-rank coal pyrolysis based on ReaxFF MD simulation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 43(5): 2409—2419. (in Chinese)
- 靳立军, 刘铮铮, 李扬, 等, 2024. 耦合富氢小分子催化活化的煤热解提高焦油产率策略与实践[J]. 化工进展, 43(7): 3613—3619.
- Jin L J, Liu Z Z, Li Y, et al., 2024. Strategy and its application to improve tar yield by coupling catalytic activation of H-rich small molecule with coal pyrolysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 43(7): 3613—3619. (in Chinese)
- 刘淑琴, 刘欢, 郭巍, 等, 2024. 深部煤炭地下气化制氢先进能效分析[J]. 煤炭学报, 49(2): 1138—1147.
- Liu S Q, Liu H, Guo W, et al., 2024. Advanced energy analysis of deep UCG to hydrogen production[J]. Journal of China Coal Society, 49(2): 1138—1147. (in Chinese)
- 刘岩, 高变变, 兰蕾, 等, 2023. 基于红外光谱测试的腐殖煤生烃热压模拟及干酪根化学结构演化的地质意义[J]. 大庆石油地质与开发, 42(4): 1—8.
- Liu Y, Gao B B, Lan L, et al., 2023. Pyrolysis simulation of humus coal generating hydrocarbon based on FTIR and geological significance of chemical structure evolution of kerogen[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 42(4): 1—8. (in Chinese)
- 马欣健, 向祖平, 朱诗杰, 等, 2023. 四川盆地页岩储层中 CO₂/CH₄ 竞争吸附规律的影响因素[J]. 天然气勘探与开发, 46(3): 117—122.
- Ma X J, Xiang Z P, Zhu S J, et al., 2023. Influential factors on competitive adsorption between CO₂ and CH₄ in shale reservoirs of Sichuan Basin[J]. Natural Gas Exploration and Development, 46(3): 117—122. (in Chinese)
- 马跃, 向卿谊, 丁康乐, 2024. 国内外油页岩工业发展现状[J]. 世界石油工业, 31(1): 16—25.
- Ma Y, Xiang Q Y, Ding K L, 2024. Development of oil shale at home and abroad[J]. World Petroleum Industry, 31(1): 16—25. (in Chinese)
- 潘朔, 2020. 油页岩油母质分子结构及其热解反应过程的分子模拟[D]. 吉林: 东北电力大学.
- Pan S, 2020. Molecular simulation on oil shale kerogen molecular structure during pyrolysis reaction[D]. Jilin: Northeast Electric Power University. (in Chinese)
- 帅燕华, 张水昌, 陈建平, 等, 2008. 海相成熟干酪根生气潜力评价方法研究[J]. 地质学报, 82(8): 1129—1134.
- Shuai Y H, Zhang S C, Chen J P, et al., 2008. Methods of evaluating the gas potential of marine mature kerogen[J]. Acta Geologica Sinica, 82(8): 1129—1134. (in Chinese)
- 孙友宏, 郭威, 李强, 等, 2023. 中国油页岩原位转化技术现状与展望[J]. 石油科学通报, 8(4): 475—490.
- Sun Y H, Guo W, Li Q, et al., 2023. Current status and prospects of oil shale in-situ conversion technology in China[J]. Petroleum Science Bulletin, 8(4): 475—490. (in Chinese)
- 唐玮, 张国生, 徐鹏, 2022. “十四五”油气勘探开发科技创新重点领域与方向[J]. 石油科技论坛, 41(5): 7—15.

- Tang W, Zhang G S, Xu P, 2022. Analyze key areas and orientations of technological innovation for oil and gas exploration and development in 14th Five-Year Plan Period[J]. *Petroleum Science and Technology Forum*, 41(5): 7—15. (in Chinese)
- 王擎, 程枫, 潘朔, 2018. 抚顺油页岩干酪根热解反应性分子动力学-量子力学模拟[J]. *燃料化学学报*, 46(8): 905—917.
- Wang Q, Cheng F, Pan S, 2018. Molecular dynamics-quantum model simulation of pyrolysis reactivity of kerogen in oil shale from Fushun[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 46(8): 905—917. (in Chinese)
- 徐思佳, 胡雨燕, 胡维杰, 等, 2024. 基于 ReaxFF MD 模拟的生物质三组分共热解气相产物析出特性研究[J]. *煤炭转化*, 47(3): 13—26.
- Xu S J, Hu Y Y, Hu W J, et al., 2024. Investigation on precipitation characteristics of gas products from three-component co-pyrolysis of biomass based on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. *Coal Conversion*, 47(3): 13—26. (in Chinese)
- 杨禄, 李美俊, 刘晓强, 等, 2017. 甲基二苯并噻吩的吸附性及油藏充注途径示踪机理之 Connolly 分子表面计算证明[J]. *地球化学*, 46(4): 367—372.
- Yang L, Li M J, Liu X Q, et al., 2017. Using Connolly surface to characterize the adsorption of methyl dibenzothiophenes, and their chemical mechanism as molecular tracer for oil filling pathways[J]. *Geochimica*, 46(4): 367—372. (in Chinese)
- 杨燕青, 张小东, 许亚坤, 等, 2019. 豫东地区煤系烃源岩有机质特征与煤系气资源潜力[J]. *煤田地质与勘探*, 47(2): 111—120.
- Yang Y Q, Zhang X D, Xu Y K, et al., 2019. The characteristics of organic matter in coal-measure source rocks and coal-measure gas resource potential in eastern Henan Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 47(2): 111—120. (in Chinese)
- 姚乃瑜, 曹景沛, 庞新博, 等, 2024. 低阶煤热解挥发分热催化重整研究进展[J]. *化工进展*, 43(5): 2279—2293.
- Yao N Y, Cao J P, Pang X B, et al., 2024. Research progress in catalytic reforming of low rank coal pyrolysis volatiles[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 43(5): 2279—2293. (in Chinese)
- 于明月, 战金辉, 2024. 油页岩热解机理的研究进展[J]. *辽宁化工*, 53(4): 579—582.
- Yu M Y, Zhan J H, 2024. Research progress in mechanism of oil shale pyrolysis[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 53(4): 579—582. (in Chinese)
- 张传文, 孟庆强, 唐玄, 2021. 油页岩开采技术现状与展望[J]. *矿产勘查*, 12(8): 1798—1805.
- Zhang C W, Meng Q Q, Tang X, 2021. Present situation and prospect of oil shale mining technology[J]. *Mineral Exploration*, 12(8): 1798—1805. (in Chinese)
- 张勇, 崔立明, 牛涛, 等, 2024. 基于 ReaxFF MD 方法的煤/氨共热解协同效应机制研究[J]. *热能动力工程*, 39(6): 98—106.
- Zhang Y, Cui L M, Niu T, et al., 2024. Study on synergistic effect mechanism of coal/ammonia co-pyrolysis based on ReaxFF MD method[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 39(6): 98—106. (in Chinese)
- 赵丽梅, 2013. 油页岩原位热解与煤地下气化耦合过程研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京).
- Zhao L M, 2013. Properties of oil shale in-situ pyrolysis and coupling process of underground coal gasification[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing). (in Chinese)
- 赵文智, 赵阳升, 李根生, 等, 2023. 陆相中低熟页岩油富集与原位转化科学问题及关键技术[J]. *中国科学基金*, 37(2): 276—284.
- Zhao W Z, Zhao Y S, Li G S, et al., 2023. Scientific problems and key technologies of enrichment and in-situ transformation of mid-low mature shale oil in continental facies[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 37(2): 276—284. (in Chinese)
- 赵泽乾, 杨兆彪, 易同生, 等, 2023. 国外煤炭地下气化研究现状[J]. *中国煤炭地质*, 35(4): 1—10.
- Zhao Z Q, Yang Z B, Yi T S, et al., 2023. Research status of underground coal gasification abroad[J]. *Coal Geology of China*, 35(4): 1—10. (in Chinese)
- 朱宝存, 白维灿, 任辉, 等, 2023. 煤系共伴生矿产资源综合利用问题与建议[J]. *中国矿业*, 32(7): 29—35.
- Zhu B C, Bai W C, Ren H, et al., 2023. Problems and suggestions for comprehensive development and utilization of coal measure associated resources[J]. *China Mining Magazine*, 32(7): 29—35. (in Chinese)
- Afagwu C, Al-Afnan S, Patil S, et al., 2021. The impact of pore structure and adsorption behavior on kerogen tortuosity[J]. *Fuel*, 303: 121261.
- Beyer M K, 2000. The mechanical strength of a covalent bond calculated by density functional theory[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 112(17): 7307—7312.
- De Tomas C, Suarez-Martinez I, Vallejos-Burgos F, et al., 2017. Structural prediction of graphitization and porosity in carbide-derived carbons[J]. *Carbon*, 119: 1—9.
- Faisal H M N, Katti K S, Katti D R, 2021. An insight into quartz mineral interactions with kerogen in Green River oil shale[J]. *International Journal of Coal Geology*, 238: 103729.
- Hirai H, 2021. Molecular dynamics simulations for initial formation process of polycyclic aromatic hydrocarbons in n-hexane and cyclohexane combustion[J]. *Chemical Physics*,

- 548; 111225.
- Hu S D, 2021. Investigation of kerogen thermal decomposition mechanisms and kinetics via ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 27(7): 208.
- Huang L, Xiao Y, Yang Q, et al., 2024. Gas sorption in shale media by molecular simulation: advances, challenges and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 487: 150742.
- Kang Z Q, Zhao Y S, Yang D, et al., 2020. A pilot investigation of pyrolysis from oil and gas extraction from oil shale by *in-situ* superheated steam injection[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 186: 106785.
- Kuang W Q, Lu M K, Yeboah I, et al., 2019. A comprehensive kinetics study on non-isothermal pyrolysis of kerogen from Green River oil shale[J]. *Chemical Engineering Journal*, 377: 120275.
- Liu B, Babaei S, Kanduč M, et al., 2024. Helium expansion revisited: effects of accessible volume on excess adsorption in kerogen matrices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 493: 152690.
- Liu H M, Yuan P, Liu D, et al., 2018. Pyrolysis behaviors of organic matter (OM) with the same alkyl main chain but different functional groups in the presence of clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 153: 205—216.
- Oh Y, Jung H, Bae K J, et al., 2022. Analysis of mechanical and thermal characterization of hexagonal boron nitride using a molecular dynamics simulation with the new Dreiding force field[J]. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 29(27): 6957—6965.
- Reyes L, Abdelouahed L, Mohabeer C, et al., 2021. Energetic and exergetic study of the pyrolysis of lignocellulosic biomasses, cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Energy Conversion and Management*, 244: 114459.
- Ungerer P, Collett J, Yiannourakou M, 2015. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: influence of organic type and maturity[J]. *Energy & Fuels*, 29(1): 91—105.
- Wang Q, Hou Y C, Wu W Z, et al., 2017. The relationship between the humic degree of oil shale kerogens and their structural characteristics[J]. *Fuel*, 209: 35—42.
- Xu Z Y, Huang L, Yang Q, et al., 2025. Coupling effect of fluid molecular structure and nanoporous structure on the confined phase behavior of butane isomers in shale nanopores[J]. *Fuel*, 379: 132983.
- Yang J, Yan Q R, Deng L, et al., 2025a. The non-isothermal and isothermal pyrolysis mechanism of Longmaxi type II oil shale kerogen: a ReaxFF molecular dynamics study[J]. *Fuel*, 380: 133169.
- Yang Q, Huang L, Chen Q J, et al., 2025b. Molecular insights into CO₂ sequestration and enhanced gas recovery in water-bearing shale nanocomposites[J]. *Separation and Purification Technology*, 355: 129618.
- Zhou W N, Zhang Z, Wang H B, et al., 2019. Molecular investigation of CO₂/CH₄ competitive adsorption and confinement in realistic shale kerogen[J]. *Nanomaterials*, 9(12): 1646.
- Zhou Y, Ren Y, Zeng K C, et al., 2024. Competitive adsorption-diffusion coupling process of helium-nitrogen mixture in shale kerogen nano-slit[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 225: 125408.