

引文格式:张睿,王磊,黄旭东,等. 注蒸气原位热解含单一劈裂裂隙油页岩产油产气规律[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(4): 816-823.

ZHANG Rui, WANG Lei, HUANG Xudong, et al. *In-Situ* pyrolysis with steam injection for oil and gas production of single fracture fissure oil shale[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(4): 816-823.

注蒸气原位热解含单一劈裂裂隙油页岩 产油产气规律

张 睿^{1,2}, 王 磊², 黄旭东², 贾毅超^{1,2}, 黄冬蔚^{1,2}, 张轩豪^{1,2}

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原; 2. 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原)

摘 要:【目的】原位开采的油页岩层在地下常处于多种应力叠加的状态,有必要研究在地应力约束下热解温度对含单一劈裂裂隙油页岩热解特征的影响。【方法】采用自主研发的高温蒸气热解系统,在模拟地应力状态下对含预制单一劈裂裂隙的油页岩进行水蒸气热解实验,并分别对各个温度点下的热解产物页岩气、页岩油的组分以及品质变化规律进行研究。【结果】结果表明:1)在整个过程中,非烷烃气体的相对含量大于烷烃气体的相对含量,碳数相同的饱和烷烃的相对含量大于不饱和烷烃的相对含量。升高温度会使非烷烃气体与烷烃气体相对含量之间的差距减小,饱和烷烃与不饱和烷烃相对含量之间的差距增大。当注热温度为450℃时,烷烃气体中甲烷相对含量最多,并且达到最大值17.58%,之后略有下降。当注热温度为550℃时,非烷烃气体中氢气相对含量最多,并且达到最大值63.24%;2)在油页岩热解产物页岩油中,温度升高会引起重质油相对含量逐渐降低,中质油相对含量逐渐上升,轻质油相对含量先升高后降低,并且重质油和中质油的相对含量在550℃时分别达到最小值55.15%和最大值26.38%,轻质油则在500℃达到最大值19.99%。升高温度会使饱和烷烃相对含量先升高后下降,烯烃相对含量先升高后下降再升高,芳烃和环烷烃的相对含量逐渐升高,杂原子化合物相对含量从23.92%逐渐下降至10.91%。

关键词:油页岩;蒸气;地应力;页岩气;页岩油

中图分类号:TD83 **文献标识码:**A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20240492

文章编号:1007-9432(2026)04-0816-08

In-Situ Pyrolysis with Steam Injection for Oil and Gas Production of Single Fracture Fissure Oil Shale

ZHANG Rui^{1,2}, WANG Lei², HUANG Xudong², JIA Yichao^{1,2}, HUANG Dongwei^{1,2},
ZHANG Xuanhao^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

2. Key Laboratory of In-situ Property Improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】This work is carried out to study the influence of pyrolysis temperature on the pyrolysis characteristics of oil shale with single fracture fissure with the constraint of *in-situ* stress.

收稿日期:2024-06-19;修回日期:2024-07-27

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFA0705501);山西省基础研究项目(20210302124136);中国博士后科学基金面上项目(2023 M742180)

第一作者:张睿,硕士研究生, (E-mail)1454500559@qq.com

通信作者:王磊,博士,副研究员,主要从事原位改性采矿技术的研究, (E-mail) leiwang0327@163.com

【Methods】A high temperature vapor pyrolysis system developed by ourselves was used in this paper to conduct steam pyrolysis experiments on oil shale with single fracture fissure under simulated *in-situ* stress, and the composition and quality changes of the pyrolysis products shale gas and shale oil at different temperature points were respectively studied. **【Results】**The results show that: 1) in the whole process, the relative content of non-alkane gas is greater than that of alkane gas, and the relative content of saturated alkane is greater than that of unsaturated alkane with the same carbon number. The relative content difference between non-alkanes and alkanes decreases, and the relative content difference between saturated and unsaturated alkanes increases with the increase of temperature. When the injection temperature is 450 °C, the relative content of methane in alkane gas is the highest of 17.58%, and then slightly decreases. When the injection temperature is 550 °C, the relative content of hydrogen in non-alkane gas is the highest of 63.24%. 2) In shale oil, the pyrolysis product of oil shale, with temperature increasing, the relative content of heavy oil gradually decreases, the relative content of medium oil gradually increases, and the relative content of light oil first increases and then decreases. The relative contents of heavy oil and medium oil reach the minimum value of 55.15% and the maximum value of 26.38% at 550 °C, respectively, and the maximum value of light oil is 19.99% at 500 °C. With the increase of temperature, the relative content of saturated alkane first increases and then decreases, the relative content of alkene first increases and then decreases and then increases again, the relative content of aromatics and cycloalkanes gradually increases, and the relative content of heteroatomic compounds decreases from 23.92% to 10.91%.

Keywords: oil shale; steam; ground stress; shale gas; shale oil

中国油页岩资源主要分布在20多个省份,储量远超 7.30×10^{11} t。油页岩是一种含大量矿物、干酪根和少量沥青的高灰分沉积岩^[1],其热解产物页岩气、页岩油可以作为燃料资源,从一定程度上缓解我国因石油资源短缺引起的能源问题^[2]。因此,高效开发和利用油页岩资源符合现阶段我国能源现状的基本国情^[3]。

目前,学者们对热解油页岩不同温度下的产油产气规律做了大量的研究。Yang等^[4]通过对长反应距离下不同尺寸的油页岩进行热解,研究油页岩在不同温度下的产油产气规律,发现热解气体组分中的氢气含量会随温度的升高逐渐增加并且最终会趋于稳定,反应温度高于500 °C时,页岩油中轻质组分含量较高;Wang等^[5]通过对450~555 °C长反应体系水蒸气环境下油页岩产油规律的研究,提出了500 °C左右可以收集到品质较好的页岩油;Kang等^[6]研究了亚临界水热解氛围下,催化剂对产油规律的影响,结果表明催化剂可以加速原子键断裂,促进沥青质的分解,抑制脂肪烃的缩聚反应,提高页岩油品质,但气体产物中主要以CO₂为主;姜浩等^[7]在固定床上红外加热的热解油页岩,研究了不同热解方式对油气产物组成的影响,实验证明分级热

解产生的气体总量较快速热解低,气体品质也没快速热解好,但分级热解的页岩油中烯烷比、烯烃含量比快速热解低;张玉明等^[8]通过对比不同反应氛围、温度下的油气品质,提出了水蒸气反应氛围下比氮气反应氛围下产生的页岩油中轻质组分含量要高,页岩气中甲烷含量较高。考虑到大部分文献都是对常压的油页岩样品进行热解组分以及机理的研究,但原位开采的油页岩层在地下常处于多种应力叠加的状态,所以本文将实验样品的压力状态设置为地应力状态。

赵阳升院士^[9]提出用对流加热的方式原位开采油页岩,指通过注入井在油页岩矿层原位注入高温水蒸气,使有机质分解成页岩油、页岩气,然后通过生产井产出。在原位开采前,需对油页岩进行压裂处理,使其内部生成连通裂隙,这些裂隙不仅是水蒸气注入和产物排采的主要通道,还是有机质裂解的反应场所。基于此,本课题以龙口市油页岩为研究对象,选择原位对流加热的方式,并以水蒸气为反应气氛,分析在施加地应力约束下,热解温度对单一劈裂裂隙油页岩油气组分和品质的影响规律,为高效开发和利用油页岩资源提供理论依据以及数据支撑。

1 实验方案

1.1 样品制备

本实验所采用的原料为山东省龙口市油页岩,特点为含油率高、灰分低、含硫量低,从文献[10]可知其含油率高达 34.54%,灰分为 26.87%,含硫率为 0.39%。

将采集的大块油页岩通过岩心精细加工装置沿平行层理方向加工成规格为 $\Phi 50\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的圆柱形试样,然后运送回实验室,并通过实验室内的压力机对其预制单一压裂裂隙。试样如图 1 所示。



图 1 含单一压裂裂隙试样

Fig. 1 Sample with single fracture fissure

1.2 实验装置

注水蒸气原位热解含单一劈裂裂隙油页岩实验装置主要包括高温三轴压力机、蒸气发生器、过热蒸气发生器、反应釜、冷凝器、温度监测系统。实验系统原理图如图 2 所示,图 3 为实验系统实物图。

1.3 实验步骤

1) 固定反应釜底盘,在反应釜中放入含预制多

孔的垫片,以起到压力传递和蒸气扩散的效果。然后在已经完成预制单一劈裂裂隙的样品外侧套上高温环压套以箍紧试件。然后将其放入反应釜中,密封反应釜。然后在反应釜外围裹上多层保温隔热材料,并用铝箔纸固定牢固,防止大量热量散失至空气中。

2) 在反应釜的注气口和出气口安装温度传感器,并通过温度巡检仪与电脑端连接,监测温度变化情况。

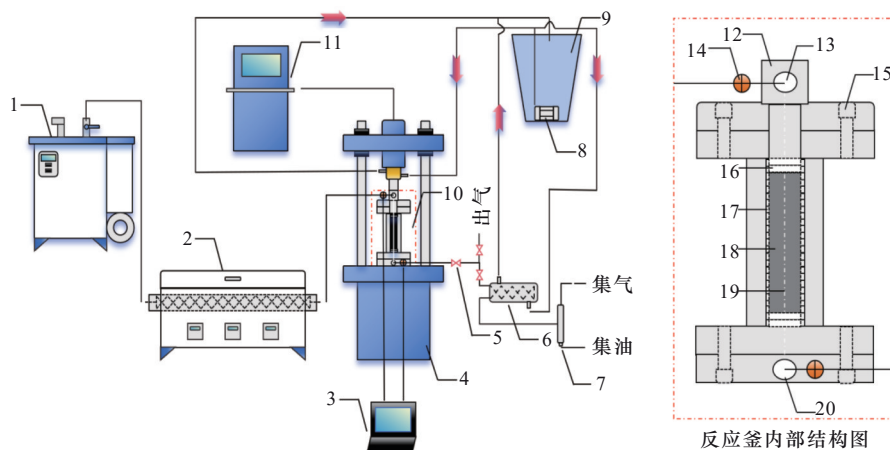
3) 打开反应釜下端管道连接口的出气升温阀门,关闭冷凝阀门。启动高温三轴压力机,施加 20 kN 的轴压在试件上,试件会产生变形,然后通过石墨环和釜体的刚性束缚会产生一定的围压,并且在实验过程中稳定轴向压力,然后打开水循环冷却系统。

4) 启动蒸气发生器和过热蒸气发生器,将蒸气发生器压力控制在 0.5 MPa 并通过控制过热蒸气发生器的温度,将反应釜注气端的温度分别维持在 300、350、400、450、500、550 $^{\circ}\text{C}$ 。

5) 待反应釜注气端温度分别达到指定温度时,打开冷凝器,关闭出气升温阀门,打开冷凝阀门、集油阀门。油气混合物此时会通过冷凝管道分离为页岩油和页岩气。页岩气最终会通过油气分离装置从上端排出,并用排水法进行收集,页岩油则在油气分离装置下端直接采集。

6) 实验结束后,待反应釜冷却至室温时,取出热解完成的油页岩。

7) 在实验过程中,通过气相色谱仪和气质联用



1-蒸气发生器;2-过热蒸气发生器;3-温度监测系统;4-高温三轴压力机;5-控制阀门;6-冷凝器;7-油气分离装置;8-循环水泵;9-冷却液;10-反应釜;11-压力机控制系统;12-轴压头;13-注气孔;14-温度传感器;15-固定螺栓;16-垫片(含均匀分散小孔);17-高温环压套;18-油页岩样品;19-预制压裂裂隙;20-出气孔

图 2 实验系统原理图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental system



图3 实验系统实物图

Fig. 3 Photo of the experimental system

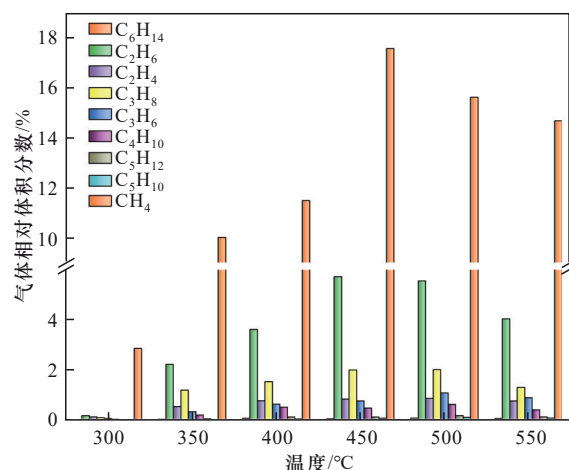
仪分别对各个温度点下的页岩气和页岩油进行分析,研究在地应力状态下,页岩气各组分相对含量、页岩油成分和品质随温度的变化规律。

2 实验结果分析

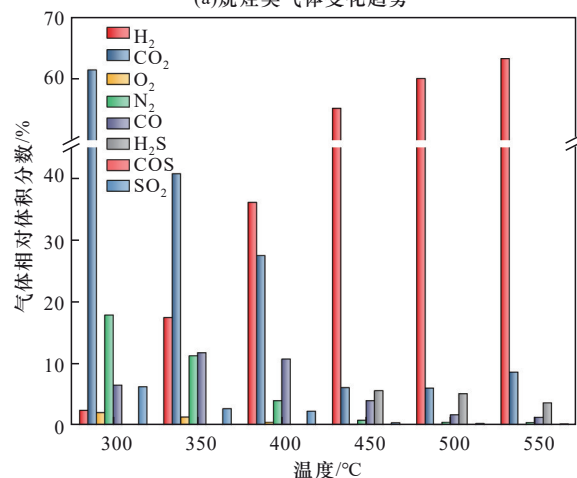
2.1 热解温度对气体组分的影响

图4为实验收集到的热解气体随温度变化的相对含量统计图,图4(a)为烷烃类气体随温度的变化趋势,图4(b)为非烷烃类气体随温度的变化趋势。从图4(a)中可以看出,碳数相同的饱和烷烃和不饱和烷烃中,饱和烷烃的相对含量比不饱和烷烃都要高,并且烷烃类气体在300℃时,除CH₄气体外,其余气体含量几乎为0。前者是因为在水蒸气作为反应氛围时,氢自由基(H·)的含量较多,其会与热解过程中产生的烯烃发生反应并抑制脂肪烃的脱氢行为^[11]。后者是因为在300℃时,油页岩中的有机质干酪根热解速度很缓慢,含氧官能团容易发生断裂,此时会有少部分甲氧基(CH₃O—)和羟基(—OH)上的甲基(—CH₃)脱除,形成少量的CH₄^[12-13]。从总体上看,变化趋势较明显的气体为CH₄、C₂H₆以及C₃H₈,CH₄气体的相对含量呈现先升高后下降的趋势且在450℃时,气体相对含量达到最大值17.58%。C₂H₆和C₃H₈气体呈现先升高后下降的趋势且C₂H₆相对含量也在450℃时达到最大值5.72%,C₃H₈相对含量在500℃时达到最大值2.00%。C₂H₄、C₃H₆、C₄H₁₀、C₅H₁₂、C₅H₁₀、C₆H₁₄这些气体含量相对较少,大部分都在1%以下,但变化趋势也大致与C₃H₈相同,呈现先上升后下降的趋势,且这些气体的相对含量峰值出现在500℃。CH₄、C₂H₆以及C₃H₈气体的相对含量逐渐升高是因为干酪根中的长链烷烃随着温度的升高逐渐裂解为更短的短链烷烃,CH₄和C₂H₆的相对含量在500℃之后呈现降低的趋势,这是因为非烷烃气体中H₂相对含量上升引起的,并

且它们与水蒸气发生重整反应会进一步导致其相对含量下降。C₃H₈和其他烃类气体相对含量在550℃时降低是因为高温导致其与水蒸气反应裂解成更小分子的气体。



(a) 烷烃类气体变化趋势



(b) 非烷烃类气体变化趋势

图4 气体各组分相对含量随温度的变化趋势

Fig. 4 Variations of relative contents of components of gas at different temperatures

从图4(b)中可以看出,变化趋势较明显的气体为CO₂、H₂、N₂以及CO,CO₂气体的相对含量呈现先降低后升高的趋势且在300℃时达到最大值61.42%。在较低温度,干酪根中部分不稳定含氧官能团的分解和碳酸盐的水解会生成CO₂,而其他反应如脂肪烃的裂解、水煤气反应等都较为缓慢,进而导致CO₂相对含量偏高。羧基、醚键以及羰基等含氧键会随着温度的升高断裂得更快,这会导致CO₂的含量逐渐升高,但高温也会使其他反应加快,从而导致CO₂的相对含量逐渐降低。在550℃,CO₂相对含量突然升高是由于水煤气反应加剧、稳定的含氧键断裂以及少量碳酸盐矿物质的分解引起的。

H₂的相对含量呈现逐渐升高的趋势,在550℃

时, H_2 的相对含量达到最大值 63.24%。随着注热温度的升高, 油页岩中干酪根裂解速率逐渐加快, 其脱氢反应加剧, 同时在烷烃气体、 CO 、 CO_2 以及残碳存在时, 水蒸气会同时与这三种物质发生反应生成氢气, 这是导致氢气相对含量逐渐上升的原因。当温度超过 500 $^{\circ}C$ 时, 可以看出 H_2 增长速率减缓, 这说明温度对 H_2 的影响有所减弱。

CO 气体的相对含量呈现先升高后降低的趋势, 在 350 $^{\circ}C$ 时, CO 气体相对含量达到最大值 11.80%。在温度升高到 350 $^{\circ}C$ 时, 不稳定的碳氧键如羧基($COOH$)分解速率加快^[14], 但此时由于水煤气反应和烷烃气体重整反应较慢, 导致 CO 出现短暂性的升高。

N_2 气体的相对含量逐渐降低且在 300 $^{\circ}C$ 时达到最大值 17.90%。油页岩在热解的过程中, 碳氮键断裂条件苛刻, 这会导致大部分 N 会被保留在半焦当中, 而不是热解产物页岩油和页岩气中^[15], 而且页岩气中的 N 主要以 NH_3 和 HCN 的形式存在^[16], 不会生成 N_2 。 N_2 的存在是因为在收集气体时, 集气袋内混入少量空气所导致, 前期相对含量较高是因为其他气体的总含量较低。

其余非烷烃气体的相对含量大致都呈现逐渐降低的趋势。在检测气体的过程中, COS 并未在收集到的气体中检测出来, 并且在前三个温度点也未检测出 H_2S 气体, 这是因为实验采用的是排水法收集气体, 生成的微量 COS 溶于水生成羧酸($COOH$)和 H_2S , 而 H_2S 又与水反应生成 H_2SO_4 和 H_2SO_3 。后面又检测出 H_2S 是因为高温促使更多的 S 从干酪根中释放出来, 同时产气速率也加快, 收集气体时间缩短, H_2S 与水接触的时间减少。

2.2 热解温度对页岩油组分的影响

油页岩热解生油的过程就是干酪根的热解过程, 主流的干酪根热解生油过程可以分为两个阶段, 第一阶段是较低温环境下干酪根热解生成少量沥青质, 第二阶段是较高温环境下干酪根热解生成大量沥青质, 沥青质再进一步热解生成页岩油^[17]。由于温度较低时, 油页岩热解缓慢、内部孔裂隙发育不够以及沥青质会与周围矿物质以及灰分胶结在一起, 这导致在较低温度下难以有效收集页岩油, 所以本次实验只收集到温度大于 400 $^{\circ}C$ 的页岩油。对实验收集到的页岩油通过气质联用仪进行 GC-MS 定性分析。每个温度点下的页岩油组分比较复杂, 从文献[18]中得知油页岩在热解过程中生成的页岩油成分主要包括饱和烷烃、不饱和烷烃、

芳香烃、杂原子化合物, 其中饱和烷烃和不饱和烷烃统称为脂肪烃。

图 5 是不同注热温度下页岩油碳数分布图。从其形状看满足正态分布, 整体大致满足先升高后下降的趋势。为了更好地探究温度对油页岩组分变化的影响, 将页岩油按碳数分为轻质油 C8—C14、中质油 C15—C18、重质油 C19—C34。由图 5 可知, 页岩油的组分随温度变化明显, 在注热温度为 400 $^{\circ}C$ 时, 页岩油的烷烃碳数分布为 C10—C30, 并且碳数分布为 C8—C14 和 C15—C18 的组分含量相对较少, C8、C9 含量几乎没有。注热温度为 450、500、550 $^{\circ}C$ 时, 页岩油的烷烃碳数分布为 C8—C34, 但随着温度的升高 C8—C14 和 C15—C18 的相对含量升高, 这说明随着注热温度的升高, 注水蒸气热解含压裂裂隙的油页岩生成的页岩油的烷烃组分会向着更轻的烷烃组分发展。

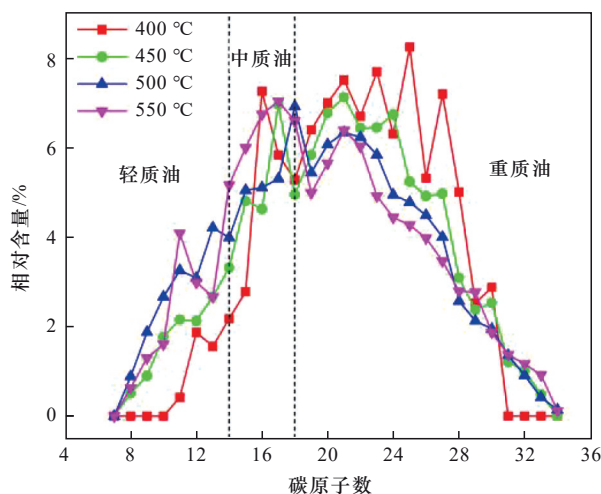


图 5 不同温度下页岩油的碳数分布

Fig. 5 Carbon number distributions of shale oil at different temperatures

表 1 为不同注热温度下注水蒸气热解含单一压裂裂隙油页岩生成的页岩油中轻质油、中质油和重质油的相对含量。图 6 为页岩油中轻质油、中质油和重质油随温度的变化趋势。从表 1、图 6 中可以看出, 在 4 种注热温度下, 页岩油中重质油的相对含量特别高, 整个热解过程中其相对含量都处于 50% 以上。随着温度的上升, 重质油的相对含量逐渐降低, 当注热温度从 400 $^{\circ}C$ 升高至 500 $^{\circ}C$ 时, 重质油相对含量下降较快, 尤其是当注热温度从 450 $^{\circ}C$ 升高至 500 $^{\circ}C$ 时, 重质油相对含量从 65.20% 下降至 57.62%。但当注热温度从 500 $^{\circ}C$ 升高至 550 $^{\circ}C$ 时, 重质油相对含量仅从 57.62% 下降至 55.15%。这说明温度的上升对页岩油的品质的改善有着正方

向的影响,在500℃之前,干酪根的热解行为随温度升高逐渐激烈,但在500℃之后,各类反应逐渐趋于平衡,升高温度对干酪根的热解行为影响较小。

表1 不同温度下不同油品的相对含量

Table 1 Relative contents of different oils at different temperatures

注热温度/℃	轻质油 C8—C14 相对含量/%	中质油 C15—C18 相对含量/%	重质油 C19—C34 相对含量/%
400	6.02	21.16	72.82
450	13.45	21.35	65.20
500	19.99	22.39	57.62
550	18.47	26.38	55.15

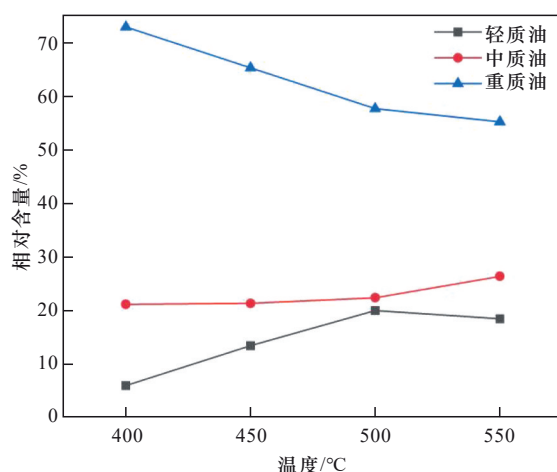


图6 不同温度下不同油品的变化趋势

Fig. 6 Variations of different oils at different temperatures

中质油的相对含量在随注热温度上升的过程中呈现逐渐升高的趋势。当注热温度从400℃升高至500℃时,其升高趋势较为缓慢。但从500℃升高至550℃时,其相对含量从22.39%升高到26.38%,升高趋势较其他温度点显著。在低于500℃时,油页岩虽有预制压裂裂隙,但其蒸气透过性较低,而且其他孔裂隙发育并不完善,这可能会导致干酪根热解形成的沥青质在釜内滞留时间较长,且中质油更倾向于分解成轻质油和更轻的气体^[19],因此中质油相对含量出现增长缓慢的情况;之后又突然增多是由于油页岩内部孔裂隙的发育以及蒸气运移能力的增强,沥青质在釜内滞留时间以及热解时间缩短引起的。

轻质油的相对含量随温度上升呈现先升高后下降的趋势且在注热温度为500℃时达到峰值19.99%。当注热温度从400℃升高至500℃时,其升高趋势较为迅速,其中在注热温度从450℃升高到500℃时,其相对含量从13.45%升高到19.99%,相对含量升高较为明显,这说明干酪根热解速率加快,重质油向轻质油转化程度加强,页岩油的品质更趋向于轻

质化。之后轻质油相对含量出现降低也是与孔裂隙的发育以及蒸气运移能力的增强有关。

图7为页岩油各组分相对含量随温度变化的趋势。在注水蒸气热解含单一压裂裂隙油页岩的热解产物页岩油中含有大量的饱和烷烃、少量的烯烃、芳香烃和较高的杂原子化合物。从图中可以看出,饱和烷烃的相对含量远大于芳香烃和环烷烃的相对含量,这是因为在用水蒸气做反应氛围时,抑制了脂肪烃的芳构化和环化,提高了页岩油的饱和度^[20]。为了更深入地了解页岩油组分随温度变化的规律,将其细分为正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃以及杂原子化合物。随着温度升高,页岩油中正构烷烃的相对含量先从400℃的61.13%升高到500℃的74.23%后下降到550℃的71.26%,异构烷烃的相对含量先从400℃的6.84%下降到500℃的0.3%再升高到550℃的1.76%。在500℃之前,温度的升高会引起页岩油中正构烷烃的含量上升,异构烷烃的相对含量下降,这与长链烷烃的裂解以及短链烷烃重组有关,而且容易看出正构烷烃相较于异构烷烃稳定。在550℃时,由于孔裂隙的发育以及蒸气运移能力的增强,页岩油在釜内滞留时间和热解时间都缩短,最终导致正构烷烃和异构烷烃的相对含量出现异常。

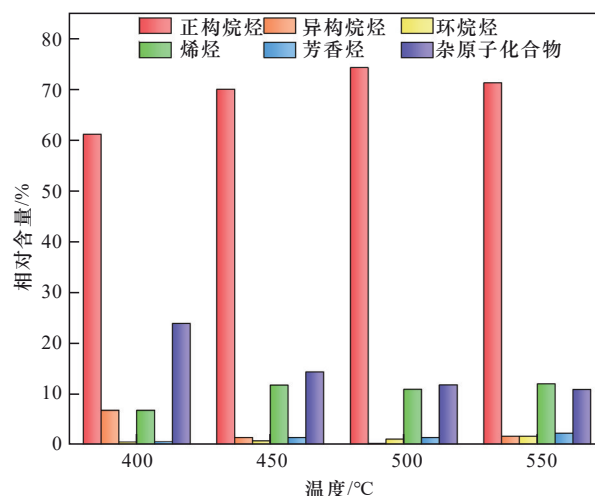


图7 不同温度下页岩油组分相对含量的变化趋势

Fig. 7 Variations of relative contents of shale oil components at different temperatures

环烷烃的相对含量从400℃的0.61%升高到550℃的1.72%。环烷烃主要来自于脂肪族环化以及芳香烃的氢化,温度升高会引起这两种反应加剧,最终导致环烷烃含量逐渐上升。烯烃的相对含量先升高到11.78%后下降至10.97%再升高到12.01%。烯烃主要来自于脂肪烃的分解^[21],其相

对含量先升高是因为温度促进了脂肪烃的分解,后又下降可能是因为在富氢环境下,烯烃加氢形成饱和烷烃^[22]所导致,之后又上升是因为孔裂隙发育以及蒸气运移能力增强引起的。芳香烃的相对含量从 400 °C 的 0.66% 升高到 550 °C 的 2.34%。芳香烃主要来自于芳香族结构的分解以及脂肪烃的芳构化,温度升高会导致芳香族结构分解加快和脂肪烃芳构化加剧,最终导致芳香烃的相对含量逐渐上升。但是由于油页岩中大部分都是脂肪烃结构且脂肪烃的芳构化是脱氢反应,所以在富氢环境中会抑制其脱氢反应,这就导致芳香烃相对含量虽有增长但比较缓慢。在生成的芳香烃中大部分以单环芳烃的结构存在,这是由于高温会引起不稳定的多环芳烃结构发生分解所导致。杂原子化合物从 400 °C 的 23.92% 下降到 550 °C 的 10.91%。杂原子化合物中主要以 S、O 为主,虽然其含量呈现逐渐降低的趋势,但在 400 °C 时其含量相对较高,这是因为含压裂裂隙的油页岩,温度向下传递的效率较差,干酪根热解速率较慢,此时较弱的含氧键、含硫键容易断裂,杂原子化合物容易从干酪根中释放出来。

3 结 论

1) 温度对油页岩热解气体组分的影响是显而易见的,升高温度可以促进气体组分中各类烷烃气体的释放,其中甲烷、乙烷、丙烷变化趋势较为明显,当温度为 450 °C 时,甲烷、乙烷的相对含量分别达到最大值 17.58%、5.72%,丙烷则在 500 °C 达到最大值 2.00%。但在 500 °C 之后,烷烃气体的含量是缓慢上升的,但其相对含量是下降的,这是因为温度促进了烷烃类气体与水蒸气的重整反应。由

于升高温度可以提高烷烃与水蒸气重整反应和水煤气反应速率,所以非烷烃气体中 H₂ 的相对含量较高,而且过高的 H₂ 含量也会反过来抑制部分其他气体的释放速率,从而进一步提高氢气的相对含量,最终使得氢气的相对含量在 550 °C 达到最大值 63.24%。在 550 °C 时,CO₂ 的含量上升,其相对含量也由 500 °C 的 6.07% 升高到 8.67%,这是水煤气反应加剧、稳定含氧键断裂以及少量碳酸盐矿物质分解导致的。

2) 在热解产物页岩油中,饱和脂肪烃含量最高且在 500 °C 达到最大值 74.53%,其次分别是杂原子化合物、烯烃、芳烃以及环烷烃,并且杂原子化合物、芳烃以及环烷烃在 550 °C 分别达到最小值 10.91%、最大值 2.34%、最大值 1.72%。升高温度可以促进正构烷烃、芳烃、环烷烃的生成以及杂原子化合物的分解,而对于烯烃则出现先促进后抑制的情况,其相对含量先升高至 11.78%,再降低至 10.97%,这是因为升温虽然促进了脂肪烃的脱氢反应和碳碳键的断裂,但过高温度会促进加氢反应的进行。在 550 °C 时,正构烷烃、异构烷烃和烯烃出现的异常情况与孔裂隙发育和蒸气运移能力增强有关。

3) 在 550 °C 时,重质油相对含量降低至 55.15%,中质油升高至 26.38%,轻质油则在 500 °C 达到最大值 19.99%。由此可以看出页岩油的品质与温度呈正相关规律,升高温度可以使轻质油组分和中质油组分相对含量增多,重质油相对含量减少,页岩油的品质得到改善。但在生成的页岩油中,还是以重质油为主,且在 550 °C 时温度对页岩油的品质影响减小,考虑到经济性、杂原子化合物以及气体品质等因素,建议选择 500 °C 左右作为注热温度。

参考文献:

- [1] Ma Y, Li S Y. The mechanism and kinetics of oil shale pyrolysis in the presence of water[J]. Carbon Resources Conversion, 2018, 1(2): 160-164.
- [2] Zhou H R, Li H W, Duan R H, et al. An integrated scheme of coal-assisted oil shale efficient pyrolysis and high-value conversion of pyrolysis oil[J]. Energy, 2020, 196: 117106.
- [3] 于海龙, 姜秀民, 赵翔, 等. 油页岩与煤的混烧特性研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 274-277.
- [4] Yang D, Wang L, Zhao Y S, et al. Investigating pilot test of oil shale pyrolysis and oil and gas upgrading by water vapor injection[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196: 108101.
- [5] Wang L, Yang D, Zhang Y X, et al. Research on the reaction mechanism and modification distance of oil shale during high-temperature water vapor pyrolysis[J]. Energy, 2022, 261: 125213.
- [6] Kang S J, Sun Y H, Qiao M Y, et al. The enhancement on oil shale extraction of FeCl₃ catalyst in subcritical water[J]. Energy, 2022, 238: 121763.
- [7] 姜浩, 许世佩, 韩振南, 等. 红外加热固定床油页岩热解特性[J]. 沈阳化工大学学报, 2022, 36(5): 385-390, 398.
- [8] 张玉明, 管俊涛, 乔沛, 等. 油页岩热解挥发分产物二次反应对油气收率与组成的影响[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(7):

- 924-932.
- [9] 赵阳升,冯增朝,杨栋,等.对流加热油页岩开采油气的方法:CN1676870B[P].2010-05-05.
- [10] 薛敏,刘招君,孙平昌,等.抚顺、桦甸、龙口含矿区始新统高品质油页岩特征及地质意义[J].中国煤炭地质,2018,30(6):41-46,74.
- [11] 马刚,马俊鹏,宋金建,等.反应氛围对油页岩热解过程影响的研究进展[J].山东化工,2024,53(6):127-129.
- [12] 王擎,关京,徐芳.油页岩热解特性及其甲烷释放规律研究[J].化工学报,2018,69(10):4362-4370.
- [13] 周志玲.低煤阶煤及不同化学组分热解甲烷和氢气的生成特征与机理[D].太原:太原理工大学,2010.
- [14] You Y L, Han X X, Wang X Y, et al. Evolution of gas and shale oil during oil shale kerogen pyrolysis based on structural characteristics[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2019, 138: 203-210.
- [15] Liu Q, Wang Q, Wang Z C, et al. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of nitrogen transformation in Chinese oil shales during pyrolysis[J]. Oil Shale, 2017, 34(2): 129-145.
- [16] Zhang S, Bai Y P, Mi L, et al. Effect of heating rate on migration and transformation of N during pyrolysis of Shengli brown coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(10): 1153-1159.
- [17] 徐金泽,陈掌星,周德胜,等.油页岩原位转化热解反应特征研究综述[J].西南石油大学学报(自然科学版),2021,43(5):220-226.
- [18] Mu M, Hou S Z, Han X X, et al. Interactions of oil shale and hydrogen-rich wastes during co-pyrolysis: Improvements of oil quality[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 178: 106381.
- [19] Zhang X, Guo W, Pan J F, et al. In-situ pyrolysis of oil shale in pressured semi-closed system: Insights into products characteristics and pyrolysis mechanism[J]. Energy, 2024, 286: 129608.
- [20] Niu M T, Wang S, Han X X, et al. Yield and characteristics of shale oil from the retorting of oil shale and fine oil-shale ash mixtures[J]. Applied Energy, 2013, 111: 234-239.
- [21] Gu J J, Deng S H, Fu H F, et al. Pyrolysis characteristics and evolution of the organics in Nong'an oil shale lump during sub-critical water extraction[J]. Fuel, 2024, 364: 131064.
- [22] Lewan M D, Roy S. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River formation[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(1): 31-41.

(编辑:杨 鹏)