

文章编号: 0253-2697(2024)10-1492-15 DOI:10.7623/syxb202410004

微波辐射加热对页岩有机质生烃和化学结构的影响机制

——与常规加热的对比

王 民^{1,2} 张宇辰^{1,2} 邓仔晓³ 潘宝昕^{1,2} 李 明^{1,2} 吴 艳^{1,2}

(1. 深层油气全国重点实验室(中国石油大学(华东)) 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院 山东青岛 266580;
3. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院 黑龙江大庆 163712)

摘要:原位加热技术被认为是解决中—低成熟页岩油开发最有效的手段,其中,微波辐射加热相比于常规加热由于具有加热效率高、原油品质好等优点而备受关注。为了进一步明确微波辐射加热对页岩有机质生烃和化学结构的影响,以及微波辐射加热与常规加热的差异,基于自主研发的 MPS-1 型页岩微波热解仪,结合岩石热解、总有机碳、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱实验和生烃动力学等实验和技术手段,通过对松辽盆地青山口组一段(青一段)富有机质泥页岩开展微波辐射加热,同时结合常规加热进行对比,揭示泥页岩在 2 种加热条件下的生烃产率、产物特征以及化学结构的演化特征。研究表明:微波辐射加热能够有效降低反应的活化能,促进干酪根热解生烃过程中的一系列化学反应,如甲基侧链和 C—C 桥键断裂、硫醇基裂解等,使页岩有机质可以更早期地裂解生成长链烷烃和小分子烃类化合物。相比于常规加热,页岩样品在经相同温度的微波辐射加热后能够生成更多的油气,加热的效率更高,页岩有机质的裂解生烃更加彻底,生烃转化率更高,干酪根的脂肪族含量更少,芳构化程度更大。微波辐射加热促进了干酪根脂肪链的断键分解、羧酸结构脱除、长链烷烃分解等反应,促使干酪根在裂解阶段生成了更多的长链烷烃,重质组分在裂解阶段生成了更多的小分子烷烃,尤其是甲烷。此外,微波辐射加热能够促进链烷烃的脱氢以及硫醇基分解反应,促使页岩气体组分中产生更多的烯烃类气体和 H₂S。

关键词:微波辐射;青山口组;生烃;页岩油;化学结构演化

中图分类号:TE122.1 **文献标识码:**A

Influence mechanism of microwave irradiation heating on hydrocarbon generation and chemical structure of shale organic matter: a comparative study with conventional heating

Wang Min^{1,2} Zhang Yuchen^{1,2} Deng Zixiao³ Pan Baoxin^{1,2} Li Ming^{1,2} Wu Yan^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Deep Oil and Gas, China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266580, China;
2. School of Geoscience, China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266580, China; 3. Exploration and Development Research Institute, PetroChina Daqing Oilfield Co., Ltd., Heilongjiang Daqing 163712, China)

Abstract: In situ heating technology is considered as the most effective means to solve problems for the development of medium to low maturity shale oil. Compared with conventional heating, microwave irradiation heating has the advantages of high heating efficiency and excellent oil quality, and thus has attracted much attention. This study aims to further clarify the effect of microwave irradiation heating on hydrocarbon generation and chemical structure of organic matter in shale, as well as the differences between microwave irradiation and conventional heating. Specifically, based on the independently developed microwave pyrolysis instrument of MPS-1 type, in combination with Rock-Eval pyrolysis, total organic carbon, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and hydrocarbon generation kinetics, microwave irradiation heating was carried out on organic rich shale in Member 1 of Qingshankou Formation in Songliao Basin. Meanwhile, conventional heating was performed for comparison. This reveals the hydrocarbon generation yield, product characteristics, and chemical structure evolution characteristics of shale under the two heating conditions. The results show that microwave radiation heating can effectively reduce the activation energy of the reaction and promote a series of chemical reactions during the pyrolysis and hydrocarbon generation process of kerogen, such as methyl side chain and C-C bond cleavage, and thiol group cracking, allowing the shale organic matter to decompose and produce long-chain alkanes and small molecule hydrocarbon compounds earlier. Compared to conventional heating, shale samples heated by microwave irradiation at the same temperature can generate more oil and gas, with higher heating efficiency. The pyrolysis hydrocarbon generation process of shale organic matter is more complete, and the hydrocarbon generation conversion rate is higher. Kerogen has lower aliphatic content and a greater degree

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 42072147)资助。

第一作者及通信作者:王 民,男,1981 年 3 月生,2010 年获东北石油大学博士学位,现为中国石油大学(华东)教授,主要从事非常规油气资源地质评价和研究工作。Email: Wangm@upc.edu.cn

of aromatization. Microwave irradiation heating promotes the breaking of aliphatic chain bonds, removal of carboxylic acid structure, and decomposition of long-chain alkanes in kerogens, leading to the generation of more long-chain alkanes in the stage of kerogen cracking, and more small molecule alkanes, especially methane, during the cracking of heavy components. In addition, microwave irradiation heating can promote the dehydrogenation of alkanes and the decomposition of thiol groups, leading to the production of more olefin gases and H₂S in shale gas components.

Key words: microwave irradiation; Qingshankou Formation; hydrocarbon generation; shale oil; chemical structure change

引用:王民,张宇辰,邓仔晓,潘宝昕,李明,吴艳.微波辐射加热对页岩有机质生烃和化学结构的影响机制——与常规加热的对比[J].石油学报,2024,45(10):1492-1506.

Cite:WANG Min,ZHANG Yuchen,DENG Zixiao,PAN Baoxin,LI Ming,WU Yan. Influence mechanism of microwave irradiation heating on hydrocarbon generation and chemical structure of shale organic matter;a comparative study with conventional heating[J]. Acta Petrolei Sinica,2024,45(10):1492-1506.

中国页岩油的资源量丰富,2021年先后在松辽盆地、鄂尔多斯盆地、渤海湾盆地等陆上主要盆地发现了接近 30×10^8 t 的页岩油储量。然而,与北美海相页岩不同,中国陆相页岩的地层时代较新,成熟度整体偏低^[1-4]。因此,相较海相页岩,中国陆相页岩的生烃转化程度较低,且生成的页岩油具有黏度高、气油比低和流动性差,以及储层具有能量低、采出驱动力有限和黏土矿物含量高等特点^[5],导致页岩油的整体开采效果不佳,采用水力压裂技术后的采收率仅为 1%~3%^[6-8]。

原位转化技术被认为是开发中一低成熟页岩油的有效手段^[3]。该技术于 20 世纪 80 年代初期在北美地区已开始实践^[9],经过几十年的探索,约在 2008 年实现了工业化应用^[10-14]。目前的原位加热开采技术包括蒸汽加热、电磁波辐射加热和电加热等多种加热方式^[15]。其中,电磁辐射加热是指在交变电磁场作用下,极性分子根据电磁场的极性变更而发生摆动,从而相互之间通过摩擦产生热量^[16]。已有的研究表明,电磁波辐射加热具有加热速度快、可选择性加热、能量损失低等特点^[17-19],可有效提高原油采收率^[20-21],且生产的原油品质较好、含硫率低^[22-23],因而受到业内广泛关注。

近年来,电磁波辐射加热技术在页岩油生成方面得到了广泛应用。研究表明,微波辐射可以更高效地加热页岩,可在短时间(10 min)内将样品温度从室温升至几百摄氏度^[24]。相比于常规加热,微波的加热效率大大提高,如 El Harfi 等^[25]经过研究发现常规加热达到页岩有机质裂解生烃温度的时间为 60 min,而微波辐射加热所需的时间可降低到 40 min(加热功率为 300 W)。此外,微波辐射加热不仅能够促进页岩有机质裂解生烃、增加产物产率,还可以降低产物的含硫量、提升产物品质^[26-30]。He 等^[31]通过实验分析对比了摩洛哥 Tarfaya 地区油页岩在分别进行常规加热和微波辐射加热后的产物元素组成,发现微波辐射可以促进 C—S 键、C—N 键断裂以及硫/氮/氧(S/N/O)元素聚合,促进干酪根中 S/N/O 化合物的转化,形成焦

炭或气体,使得产物中含硫化合物降低 76.13%,提高了页岩油品质。更有意义的是,与常规加热相比,微波辐射加热降低了油页岩有机质发生裂解生烃所需的温度,如 Neto 等^[32]在利用微波干馏油页岩时发现,油页岩中有机质开始裂解生烃的温度比常规加热时所需温度降低了 80 °C(从 380 °C 降到 300 °C),这表明电磁波辐射加热不仅具有热效应,还具有非热效应。非热效应是一种不同于热效应的微波效应,由电磁场与反应介质的特定分子耦合引起,可以将电磁场的能量直接转化为分子的内能。在非热效应作用下,分子的化学键能被弱化,直接影响化学结构的稳定性,容易引起化学键断裂^[33-34]。Wang 等^[24]研究发现,微波辐射可降低有机物热解过程中碳氢化合物生成的活化能,从而更有利于页岩有机质裂解生烃。页岩有机质裂解生烃温度的降低对于实现地下原位转化、降低风险和成本投入具有重要意义。

综上所述,以往对于微波辐射加热在泥页岩有机质生烃影响的研究侧重于加热效率、产物品质和非热效应,对于有机质生烃产率、油气组分以及化学结构演化的报道较少,尤其与常规加热的对比更为薄弱。基于此,笔者基于课题组自主研发的 MPS-1 型页岩微波热解仪,通过对松辽盆地青山口组一段(青一段)富有机质泥页岩开展微波辐射,同时与常规加热条件对比,揭示泥页岩在 2 种加热条件下的生烃产率、产物特征以及化学结构的演化特征,以为电磁波辐射加热技术在页岩油原位转化中的应用提供理论基础。

1 样品与实验

1.1 实验样品

样品取自松辽盆地中央坳陷朝阳沟阶地朝 85 井(图 1),取样层位为白垩系青一段,取样深度为 1115.9 m,岩性为黑色泥页岩,样品类型为全直径块状泥页岩,直径约为 10 cm,长度约为 8 cm。青一段沉积期,浮游藻类勃发,沉积环境以厌氧—缺氧为主,古

湖泊生产力高,有机质以层状藻类体为主^[8,35]。为了研究泥页岩有机质在不同实验条件下的生烃特征,首先使用 SK5625A 型金刚砂数控线切割机床对样品进行切割处理,将全直径块状泥页岩切割成多个长×宽×高为 10 mm×10 mm×10 mm 的块状岩石,然后将切割之后残余的岩石样品通过粉碎,开展岩石热解(Rock-Eval)分析,测定总有机碳(TOC)含量和镜质体反射率(R_o),分析所取样品的有机地球化学特征(表 1)。根据实验结果,泥页岩样品的 TOC 含量为 3.87%,裂解烃(S_2)含量为 29.93 mg/g, R_o 为 0.55%,表明样品的有机质丰度高,生烃潜力较大且成熟度较低。此外,X 射线衍射(XRD)实验结果表明,所取泥页岩样品中含有较多的黏土矿物(含量为 48.40%),其次是石英(含量为 30.90%),斜长石和白云石的含量均小于 10%,分别为 8.70%和 5.80%,黄铁矿的含量最低,为 5.20%。

1.2 实验方法

TOC、岩石热解和 XRD 均为常规分析项目,相关实验方法见文献[36-37]。在此仅对其他实验方法进行介绍。

1.2.1 微波辐射和常规加热实验

(1) 实验装置及实验条件

微波辐射加热仪为自主研发设备(图 2),采用双向微波源,微波频率为 2 450 MHz,最大功率为 1 600 W。仪器采用定制测温探头,能够伸入反应腔体中直接接

触样品,可最大限度地保证温度测量的准确性;探头可接入微波仪器微电脑的控制面板,实时记录温度并自动存储。产出的油气通过仪器下方的收集系统收集。在加热功率为 800 W、恒温时间为 4 h 的条件下,笔者开展了不同加热终温的微波辐射加热实验(表 2)。为了进行对比,同时开展了与微波辐射加热实验条件相同的常规加热实验。

(2) 实验方法

微波辐射加热实验的步骤如下:①实验开始前将质量约为 100 g 的泥页岩样品置于反应腔中,吹扫氦气 5 min,排出反应腔内的空气,保证反应过程的无氧环境;②通过设备仪表盘设定反应温度、微波功率和加热时间等参数;③参数设定完成后,打开微波热解仪开关,对泥页岩样品进行微波辐射加热,加热过程中测温探头持续记录温度和时间,升温过程中的温度波动小

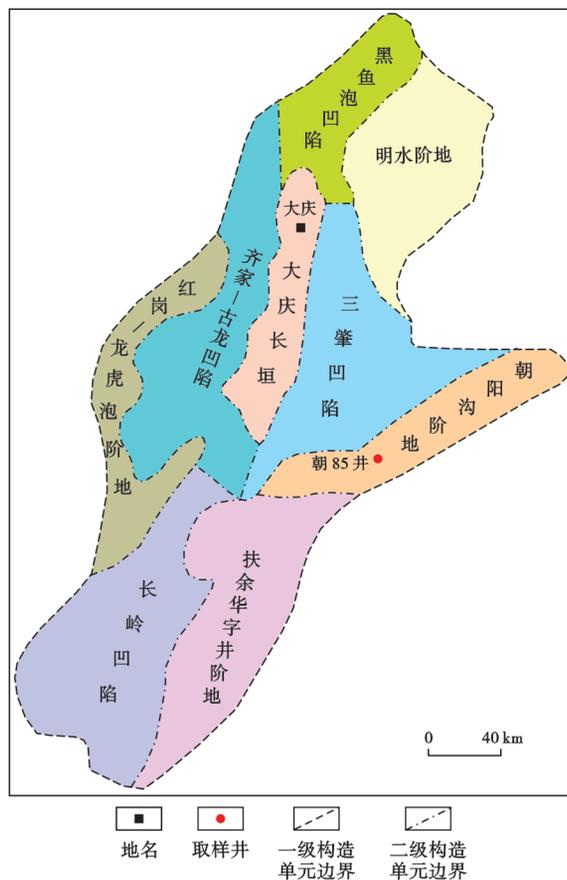


图 1 研究区构造分区及取样位置

Fig. 1 Tectonic division and sampling locations in the study area

表 1 泥页岩样品的有机地球化学和矿物组成

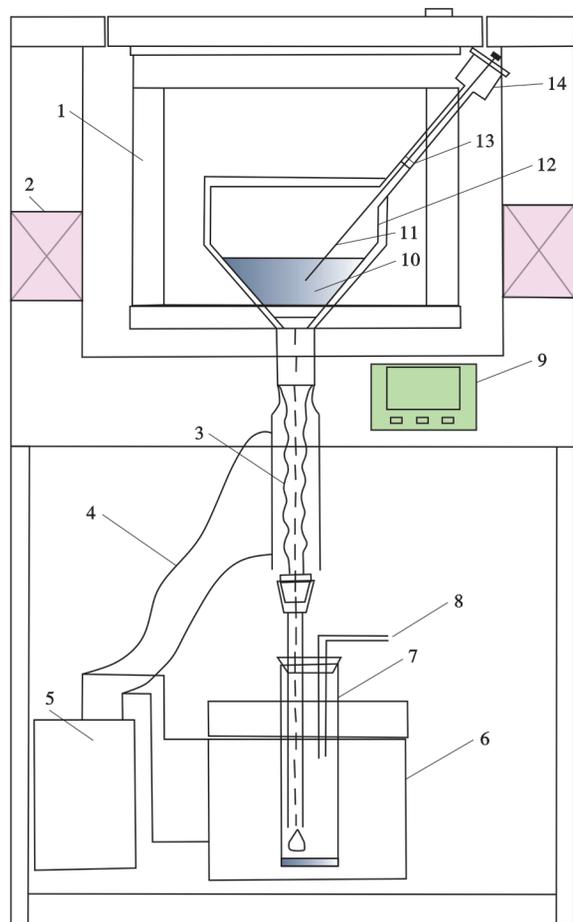
Table 1 Organic geochemistry and mineral composition of shale sample

TOC 含量/ %	S_1 / (mg/g)	S_2 / (mg/g)	T_{max} / °C	R_o / %	黏土矿物含量/ %	石英含量/ %	斜长石含量/ %	白云石含量/ %	黄铁矿含量/ %
3.87	0.97	29.93	443	0.55	48.40	30.90	8.70	5.80	5.20

注: S_1 —游离烃; S_2 —裂解烃; T_{max} —最高热解峰温; R_o —镜质体反射率。

于 ± 0.5 °C,恒温过程的温度波动小于 ± 0.2 °C;④在实验过程中,随着温度增加,有机质不断裂解生烃,产物通过反应体系底部的管线进入收集装置,其中,原油产物通过冷凝管冷却后收集到集液瓶中,而气体产物则收集到真空气袋中;⑤达到预设的反应时间后,关闭微波热解仪开关,待温度降至常温后使用二氯甲烷(DCM)冲洗反应体系的内腔和冷凝管线,收集残余的原油。

常规加热采用高压釜生烃模拟实验装置,模拟实验装置由热解装置和产物收集装置 2 部分组成。其加热步骤为:①每次实验前将质量约为 100 g 的泥页岩样品置于热解装置内,通过注入惰性气体排出反应体系内的空气;②常规加热的温度及恒温时间与微波辐射加热实验相同;③在实验过程中打开收集产物的阀门,原油和气体产物沿着管线从高压釜流出,进入收集



注: 1—保温层; 2—微波源; 3—冷凝管; 4—导管; 5—冷水机; 6—冷水箱; 7—集液瓶; 8—集气口; 9—操作面板; 10—页岩样品; 11—热电偶; 12—石英反应腔体; 13—进料口; 14—进气口。

图 2 MPS-1 型微波热解仪示意

Fig. 2 Schematic diagram of MPS-1 microwave pyrolysis instrument

表 2 微波辐射加热以及常规加热的实验条件

Table 2 Experimental conditions for microwave irradiation heating and conventional heating

加热类型	实验条件	参数设置
微波加热	不同加热终温(加热功率为 800 W、恒温时间为 4h)	加热终温分别为 300 °C、350 °C、400 °C、450 °C
常规加热	不同加热终温(恒温时间为 4h)	加热至终温分别为 300 °C、350 °C、400 °C、450 °C

装置; ④原油收集在液氮冷冻的集液瓶中, 气体产物则收集在真空状态的集气瓶中; ⑤待反应结束后, 用 DCM 冲洗热解装置内部和管线, 收集残余的原油。

实验收集的气体产物通过外标法进行定量, 仪器采用 Agilent 7890N 型气相色谱仪。该仪器配备了 3 个检测器: 第 1 个为用于检测烃类气体(如 CH_4 、 C_2H_6 等)的氢火焰离子化检测器(FID); 第 2 个为用于检测 H_2 气体的热导检测器(TCD); 第 3 个为用于检测其

他无机气体(如 CO_2 等)的检测器。首先, 将一定体积的已知摩尔分数的标准气体样品注入抽真空的气瓶中。标准气体的组分为: CH_4 摩尔分数 5%、 CO_2 摩尔分数 5%、 C_2H_6 摩尔分数 2%、 C_3H_8 摩尔分数 1%、 N_2 摩尔分数 87%。然后, 通过色谱(GC)分析测定标准气体的仪器响应, 再根据气体产物和标准气体之间的 GC 响应来定量计算气体产物的产率。

原油产物采用内标法进行定量。实验结束后将原油产物倒入装有 DCM 的烧杯中, 通过滤膜过滤, 去除溶液中的固体残渣。首先, 将溶解在 DCM 中的原油转移到容积为 40 mL 的玻璃瓶中, 测量溶液的质量; 然后, 取其中适量溶液置于容积为 2 mL 的玻璃瓶中, 将 1 mL 的 DCM 和 50 μL 的已知浓度的标准样品(Tetracosane-D50)加入到玻璃瓶中, 通过 GC 分析测量原油和标准样品之间的响应。根据原油的峰面积与标准样品的峰面积之间的比值关系, 计算原油产物的质量。

1.2.2 傅里叶变换红外光谱实验

实验在中国石油大学(华东)深层油气全国重点实验室完成。使用溴化钾(KBr)对样品进行稀释, 样品对 KBr 的稀释比例为 1:100。分析仪器采用 Bruker Vertex 70 型红外光谱仪, 在 500~4000 cm^{-1} 波数范围内收集红外光谱, 分辨率为 4 cm^{-1} 。在实验之前先扫描背景(空白), 去除背景吸收的红外光影响。红外光谱图像采用 OMNIC 软件处理, 图谱中的横坐标为红外光的波数区间, 纵坐标为吸光度, 仅代表化学键或官能团吸收红外光强度的相对值。

1.2.3 生烃动力学模型参数标定

泥页岩生成油气的过程实际为在较低地层温度和较长地质时期下的油页岩热解化学反应过程。这一过程可以借鉴化学动力学的基本原理和研究方法, 采用一阶反应模型进行近似描述。笔者采用 Rock-Eval 6 型热解仪在开放体系下对实验样品进行了不同升温速率的实验, 设置温度从 300 °C 升温至 700 °C, 升温速率分别为 5 °C/min、10 °C/min 和 50 °C/min, 获得生烃转化率数据, 将数据导入 TMMI 生烃动力学评价软件, 获得活化能分布情况、标定动力学参数。生烃动力学模型及标定方法见文献[38-39]。

2 实验结果

2.1 生烃产率和产物类型

2.1.1 生烃产率

表 3 为不同实验温度条件下微波加热和常规加热的产物定量结果。其中, 微波加热的产油量为 240.00~683.00 mg、平均为 480.75 mg, 产气量为 0.50~2.70 L、

表3 微波辐射加热、常规加热的产物定量结果

Table 3 Quantitative results of products from microwave irradiation heating and conventional heating

加热方式	热解温度/ ℃	样品质量/ g	产油量/ mg	产气量/ L	产油率/ (mg/g)	产气率/ (mL/g)
微波加热	300	100.00	240.00	0.50	2.40	5.00
	350	100.00	373.00	0.57	3.73	5.70
	400	100.00	627.00	2.50	6.27	25.00
	450	100.00	683.00	2.70	6.83	27.00
	平均	100.00	480.75	1.57	4.81	15.68
常规加热	300	58.89	116.60	0.18	1.98	3.00
	350	56.62	199.30	0.26	3.52	4.60
	400	58.91	344.03	1.00	5.84	17.00
	450	59.43	409.47	1.39	6.89	23.40
	平均	58.46	267.35	0.71	4.56	12.00

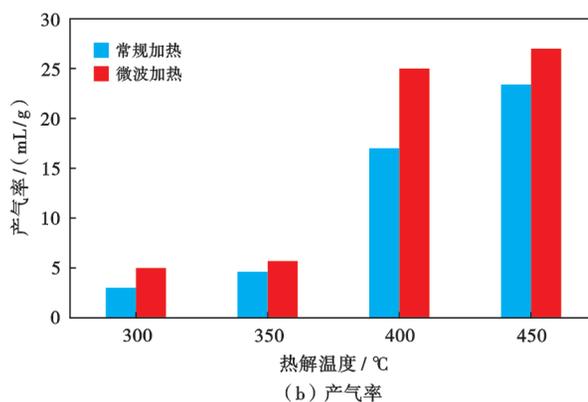
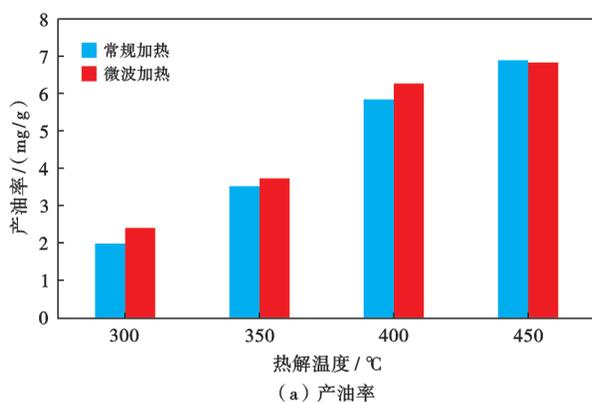


图3 微波辐射加热和常规加热的产油率和产气率

Fig. 3 Oil and gas production rates of microwave irradiation heating and conventional heating

2.1.2 油气产物的组分特征

对不同温度下微波加热(加热功率为 800 W、恒温时间为 4 h)和常规加热(恒温时间为 4 h)产生的气体进

行气相色谱分析,得到气体产物组分及其产气率(表 4)。其中,气态烃产物的碳数分布在 C_1 — C_5 ,非烃气体主要为 H_2 、 CO_2 、 H_2S 和 CO (图 4)。

表4 微波辐射加热、常规加热的气体产物组分及其产气率

Table 4 Gas product components and gas production rates from microwave irradiation heating and conventional heating

加热方式	热解温度/ ℃	产气率/(mL/g)													
		H_2	CO_2	H_2S	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	iC_5H_{12}	nC_5H_{12}	
微波加热	300	0	4.04	0	0.45	0.06	0.05	0.08	0.05	0.09	0.03	0.04	0.06	0.05	
	350	0.15	2.49	0.16	0.47	0.49	0.15	0.91	0.08	0.55	0.13	0.04	0.07	0.01	
	400	0	15.90	5.28	1.39	0.43	0.44	0.31	0.35	0.47	0.16	0.15	0.06	0.05	
	450	0	6.01	4.40	1.41	3.89	3.50	0.95	2.07	1.75	2.78	0.17	0.07	0	
常规加热	300	0	1.87	0	0.11	0.01	0.01	0.01	0.04	0.10	0.37	0.05	0.38	0.04	
	350	0.01	2.71	0.01	0.21	0.06	0.04	0.03	0.10	0.22	0.54	0.09	0.51	0.05	
	400	0.65	6.86	2.87	0.51	0.70	0.72	0.20	0.68	0.98	1.03	0.42	1.14	0.24	
	450	0.90	5.46	5.04	0.60	1.99	1.92	0.62	1.64	1.53	1.11	0.84	1.25	0.50	

在微波辐射加热条件下,气态烃产物的产油率随热解温度的增加而增大。从 400 °C 加热至 450 °C,产气率从 2.43 mL/g 增加至 15.17 mL/g,产气率具有明显增加的趋势,产油率明显大于相同温度下常规加热的产油率(常规加热分析在 450 °C 条件下气态烃的产油率为 11.40 mg/g)。在微波辐射加热分析的产物中, CH_4 、 C_2H_6 等偏轻质的烃类较多。此外,微波辐射加热可生成更多的 CO_2 ,尤其在 400 °C 条件下,产气

率可以达到 16 mL/g,是常规加热分析的 2 倍多。在非烃气体中, H_2S 的产气量仅次于 CO_2 ,主要产生于黄铁矿与生成的碳氢化合物、 H_2 或水的反应^[40]。在实验所用的岩石样品中,黄铁矿的含量较高,占比为 5.12%,有利于热解过程中 H_2S 的生成。

微波辐射加热(加热功率为 800 W、恒温时间为 4 h)和常规加热(恒温时间为 4 h)至不同温度(300 °C、350 °C、400 °C、450 °C)所生成原油产物的正构烷烃的相对含

量如图 5 所示。从图 5 中可以看出,原油产物组分的碳数分布范围为 C_8-C_{30} ,其中,微波辐射加热分析生成原油的主峰碳数主要为 C_{19} ,而常规加热分析生成原油的主峰碳数随热解温度的增加而变化,整体呈现主峰碳数先后移再前移的特征,介于 C_{13} 和 C_{19} 之间。

在微波辐射加热条件下,热解温度较低时生成了较多的重质组分原油(C_{14+});随着热解温度增加,较轻原油组分(C_8-C_{14})的产油率开始增加[图 5(a)]。在常规加热条件下,热解温度较低时产物中偏轻质组分

的产油率较高;随着热解温度增加,偏重质组分的产油率开始增加,而当温度升高至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,偏轻质组分的产油率又超过了重质组分[图 5(b)],这可能与原油的二次裂解有关。

2.2 岩石热解实验结果

在岩石热解参数中, S_2 和氢指数(I_H ,即 S_2 含量与 TOC 含量之比值)在一定程度上反映了页岩的生烃潜力。笔者对比分析了 2 种加热方式下不同温度样品的 S_2 及 I_H 的变化情况(图 6)。

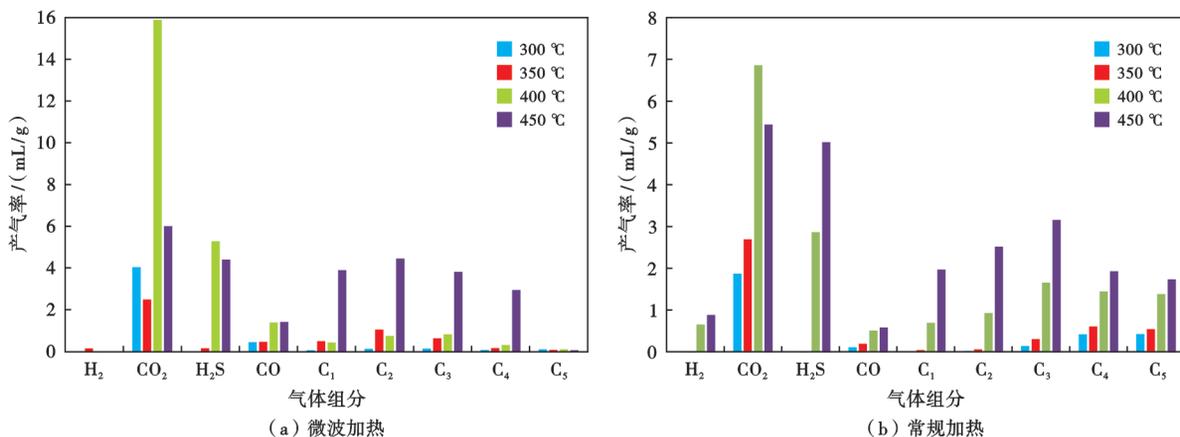


图 4 微波辐射加热和常规加热下不同类型气体产物的产气率

Fig. 4 Yields of different gas product types under microwave irradiation heating and conventional heating

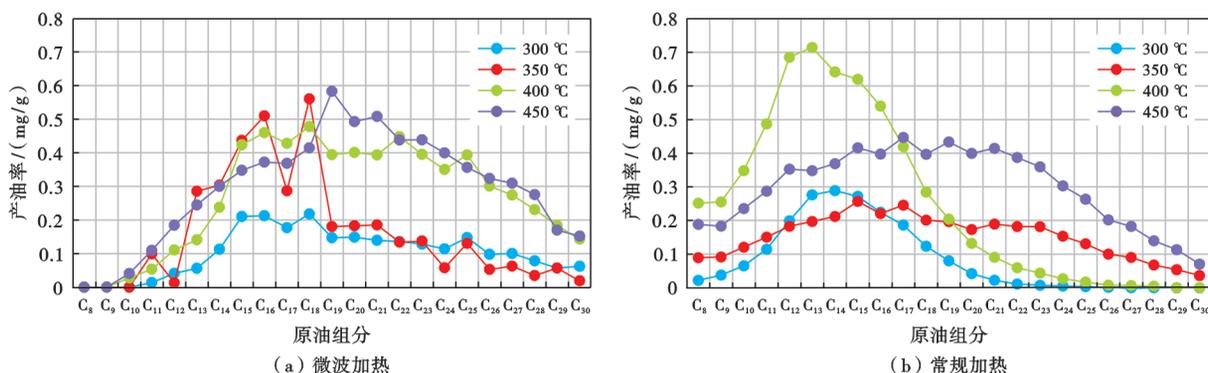


图 5 微波辐射加热和常规加热下不同组分原油产物的产油率

Fig. 5 Yields of crude oil with different components under microwave irradiation heating and conventional heating

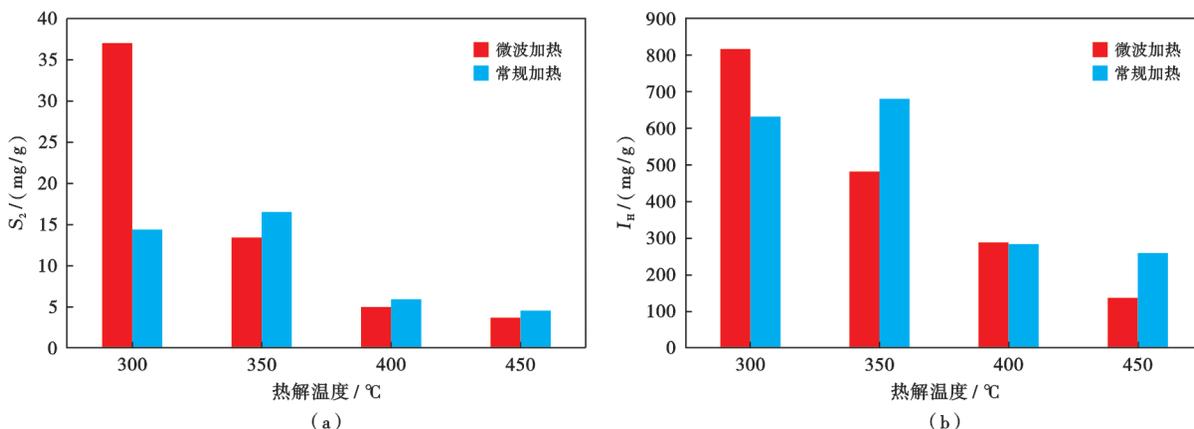


图 6 有机地球化学参数随热解温度的变化

Fig. 6 Variation of organic geochemical parameters with pyrolysis temperatures

从图6中可以看出,随着热解温度增加,2种加热方式均能使有机质裂解生烃,有机质的生烃潜力(S_2 和 I_H)不断减小(受样品非均质性影响,常规加热条件下样品在300℃后的 S_2 低于350℃后的分析结果,但这并不影响整体演化趋势^[41-42])。与常规加热分析相比,同等温度条件下页岩经微波辐射加热后的有机质生烃潜力(S_2)更低,表明微波辐射加热可促进有机质裂解生烃[图6(a)], I_H 也存在相似的演化特征[图6(b)]。Yang等^[16]研究发现,与常规加热相比,在微波辐射加热条件下热解产物中含有更多的饱和烃和芳香烃,这说明微波的非热效应促进了干酪根的生烃,与微波辐

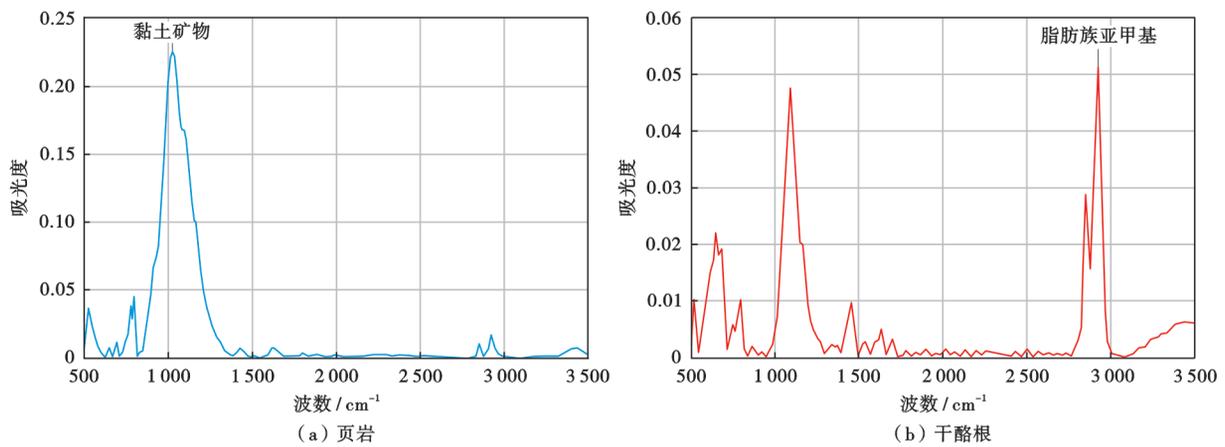


图7 页岩及干酪根的傅里叶变换红外光谱

Fig. 7 Fourier transform infrared spectra of shale and kerogen

图8为经2种加热方式加热后干酪根的傅里叶变换红外光谱。从图8可以看出,脂肪族的结构变化比较明显,波数分布在2800~3000 cm^{-1} 的脂肪族的C—H伸缩振动吸收峰以及波数为1450 cm^{-1} 的脂肪族甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂)不对称变形振动引起的吸收峰会随加热温度的增加而逐渐减小。当微波辐射升温至300℃时,波数分布在2800~3000 cm^{-1} 的脂肪族结构的伸缩振动峰响应最快,峰值迅速降低[图8(a)],说明脂肪族结构的活化能较小,在辐射升温过程中容易分解产生油气;而该峰值随着温度的进一步升高不断降低,到450℃时几乎消失[图8(b)—图8(d)],说明干酪根中的脂肪族化合物至450℃时已裂解完全,生成大量油气^[43-44]。与脂肪族化合物的演化过程不同,波数为1625~1765 cm^{-1} 的芳香烃的C=C骨架振动峰强度随着温度的升高逐渐增强,并在450℃时达到峰值[图8(d)],表明在反应过程中芳香环不断缩合,干酪根的芳构化程度增加。

常规加热后,样品的脂肪烃结构含量随着温度的增加缓慢降低。在400℃之前,常规加热较微波辐射加热而言,脂肪烃的裂解反应程度低,且含有较多杂

射加热后样品中的 S_2 和 I_H 较常规加热分析结果低的情况一致。

2.3 傅里叶变换红外光谱实验结果

图7为页岩样品和富集干酪根的红外光谱。其中,页岩样品中黏土矿物的吸收峰值较高。当富集干酪根后,大部分硅酸盐类、碳酸盐矿物及石英被除去,其振动峰强度大幅下降,有机质的吸收峰显现,尤其是波数分布在2850~2920 cm^{-1} 的脂肪族亚甲基的吸收峰[图7(b)]。脂肪族亚甲基作为生烃主体,其含量可以反映干酪根的生烃能力,而明显的吸收峰特征可以表征样品具有较好的生烃潜力。

原子吸收峰[图8(a)];当温度升高至450℃后,脂肪族的吸收峰基本消失,有机质完全裂解,波数分布在1625~1765 cm^{-1} 的芳香烃的C=C骨架振动峰呈增加趋势[图8(d)],这说明在常规加热条件下也发生了芳构化反应,但其芳构化程度远小于微波辐射加热,微波辐射加热不仅可以促进脂肪族化合物的裂解生烃,还能促进干酪根的芳构化反应。与微波辐射加热相比,常规加热在波数为2250~2500 cm^{-1} 处的红外光谱中多了一组吸收峰,研究表明,此波数区域是三键和累积双键的红外光谱吸收区域,表明在常规加热生烃过程中有部分三键和累积双键相关化合物形成。

与常规加热相比,微波加热条件下,干酪根脂肪族结构的吸收峰在较低温度下率先降低且降低幅度更大,芳香烃的C=C骨架吸收峰明显增加,说明微波加热可能降低了这些反应的活化能,促进了脂肪族的裂解生烃及干酪根的芳构化反应,使泥页岩有效生烃。

2.4 生烃动力学参数

原始样品的生烃转化率曲线呈“S”型(图9)。在相同模拟温度下,升温速率为10℃/min所对应的生烃转化率明显高于升温速率为50℃/min所对应的生

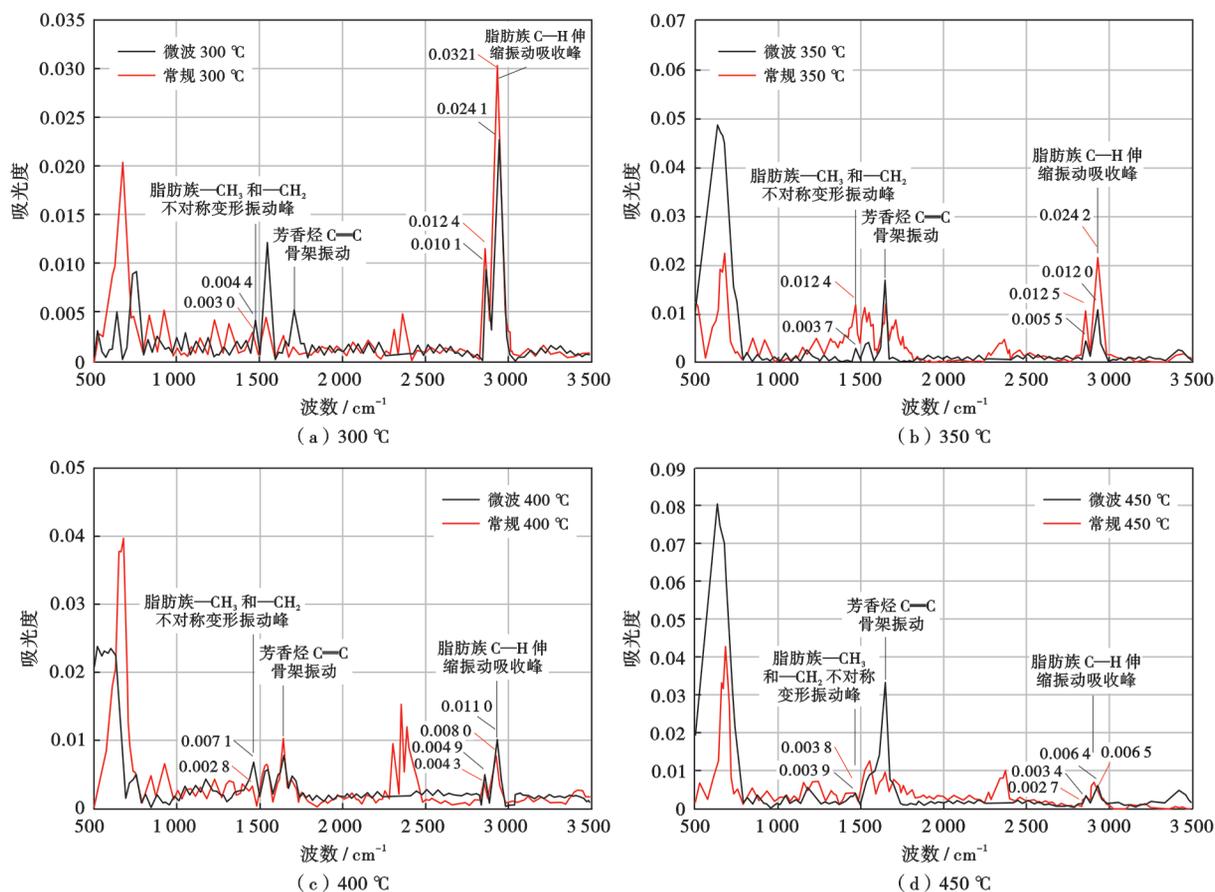


图 8 不同温度微波辐射加热、常规加热下干酪根的傅里叶变换红外光谱

Fig. 8 Fourier transform infrared spectra of kerogen under microwave irradiation heating and conventional heating at different temperatures

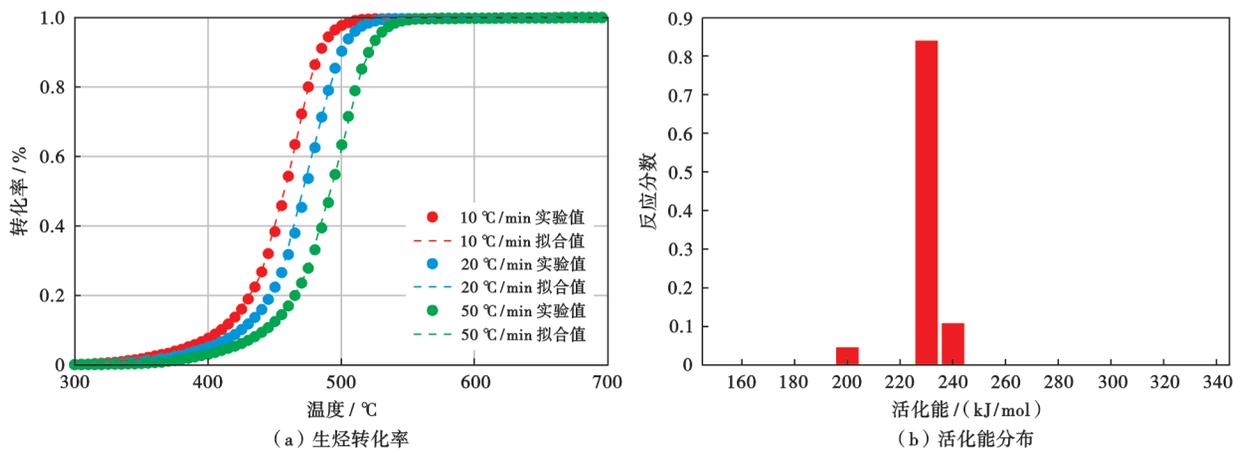


图 9 原始样品的生烃转化率和活化能分布

Fig. 9 Hydrocarbon generation conversion rates and activation energy distribution of the original shale samples

烃转化率。经过同一温度处理后的样品在达到相同生烃转化率时,升温速率为 10 °C/min 所对应的模拟温度明显低于升温速率为 50 °C/min 时样品对应的模拟温度[图 9(a)],说明样品具有良好的时温互补性。活化能可以代表反应进行的难易程度,其值越高,表明样品中的分子间作用力越大,启动反应所需的能量越大。原始样品的活化能分布较为集中[图 9(b)],活化能主

频为 230.00 kJ/mol,其占比达 80% 以上,平均活化能为 229.70 kJ/mol。

图 10 和图 11 分别为样品在不同温度(300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C)下微波辐射加热(加热功率为 800 W、恒温时间为 4 h)和常规加热的生烃转化率。实验数据使用测试成熟度模型的 TMMI 软件进行拟合,可以看出,加热到不同温度后样品的转化率曲线形态

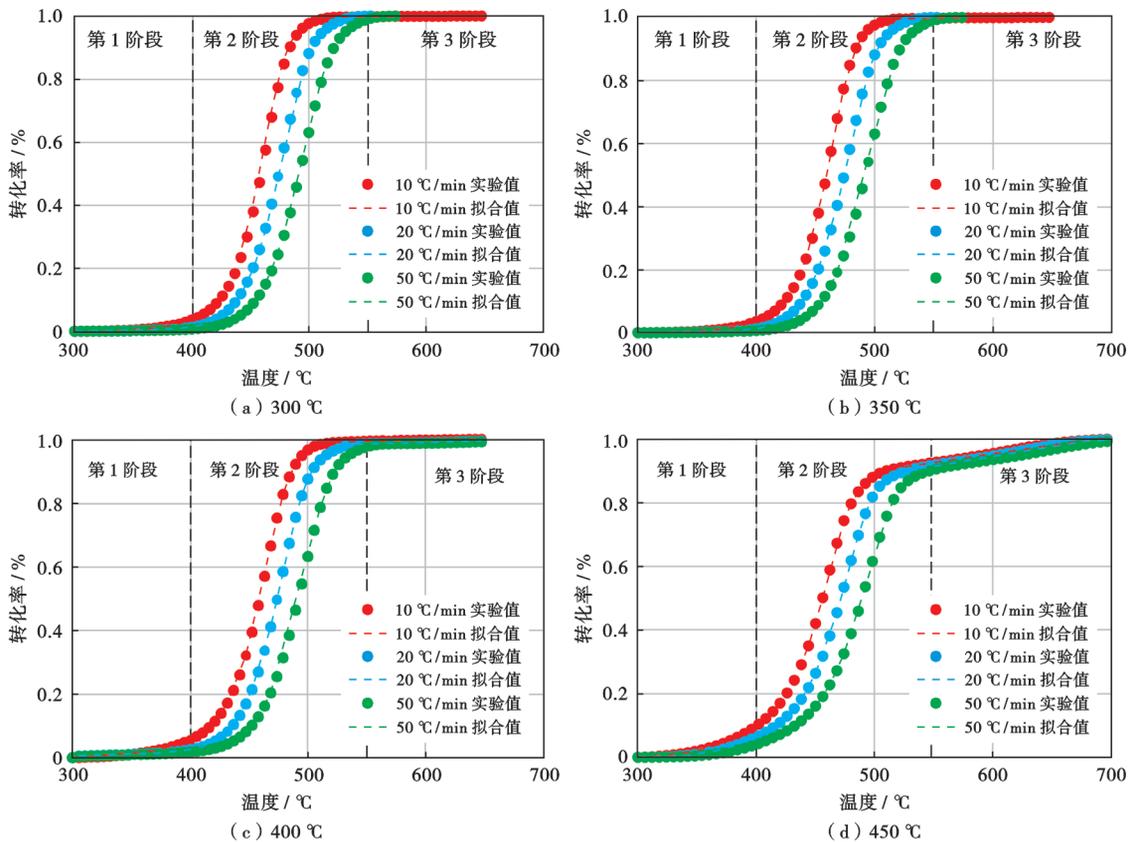


图 10 不同温度微波加热后的生烃转化率

Fig. 10 Hydrocarbon generation conversion rates after microwave irradiation heating at different temperatures

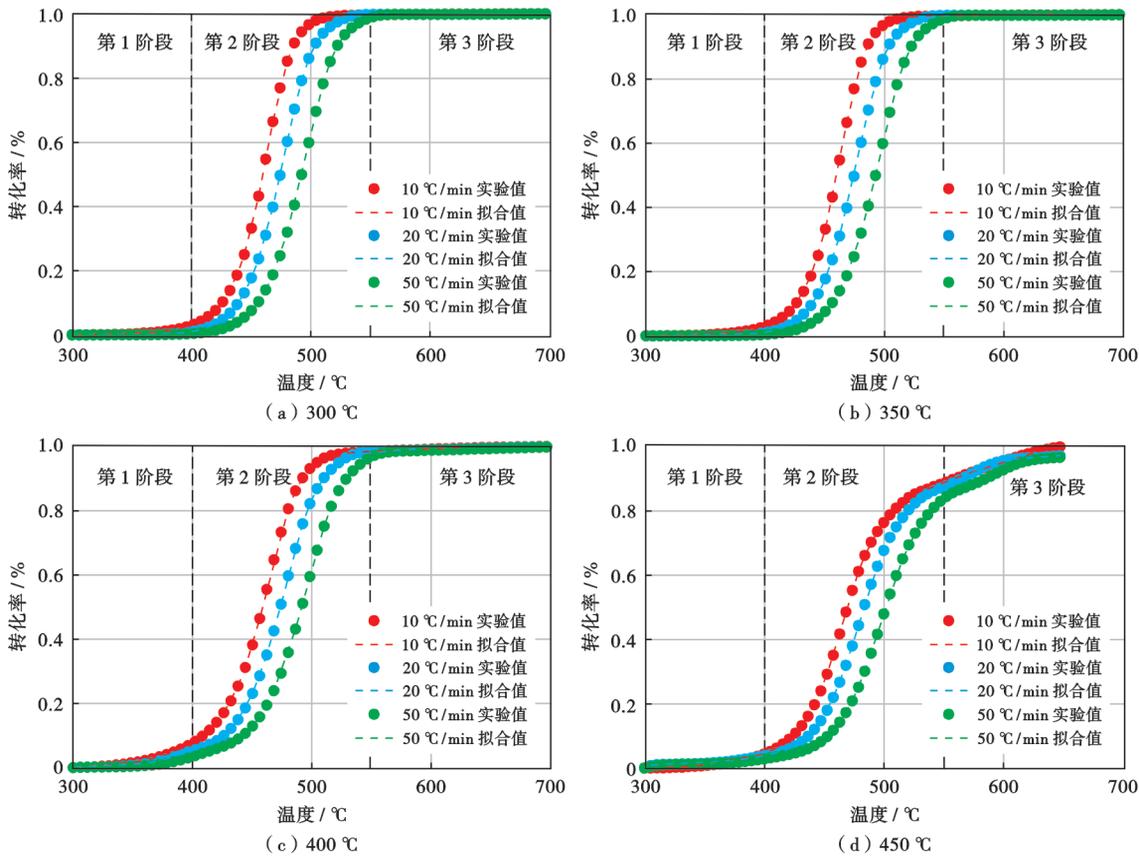


图 11 不同温度常规加热后的生烃转化率

Fig. 11 Hydrocarbon generation conversion rates after conventional heating at different temperatures

基本相同,均呈“S”型分布,加热后的样品同样具有良好的时温互补性。根据曲线分布形态可将升温过程大致分为 3 个阶段。第 1 阶段为 300~400 °C,该阶段的生烃转化率曲线较平缓,温度较低,还未完全达到有机质裂解生烃条件,仅有一些键能较低的化学键断裂生成少量烃类,不同样品的生烃转化率曲线没有明显差异。第 2 阶段为 400~550 °C,该阶段进入生烃高峰期,有机质开始大量裂解生烃,生烃转化率随温度升高快速增加;在该阶段结束时,加热温度 < 450 °C 的样品的生烃转化率接近 1.0,而加热至 450 °C 的样品的生烃转化率约为 0.8,说明热解温度越高,样品中残留的有机质越少,低能级的化学键已断裂,产物随油气排出,反应向高能级演化,样品的生烃潜力也降低,需要更高的温度才能使残余的有机质继续裂解生烃。第 3 阶段

为 550~700 °C,该阶段泥页岩中有机质的生烃反应基本完成,生烃曲线又恢复平缓。

3 讨 论

3.1 微波辐射加热对有机质生烃的影响

对比微波辐射加热、常规加热在不同温度下油产物的正构烷烃分布(图 12),当温度为 300 °C 时,常规加热与微波辐射加热相比,产生了更多的短链烷烃,却几乎没有生成 C₂₃ 之后的较重组分,而此时微波辐射加热的样品已开始生成一些长链烷烃;当温度升高至 350 °C 时,此时微波辐射加热产生的轻质组分已达到高值,常规加热开始生成一些长链烷烃,轻烃组分的占比逐渐减少;随着温度进一步升高,在微波辐射加热中,重组分的相对含量开始逐渐增加。

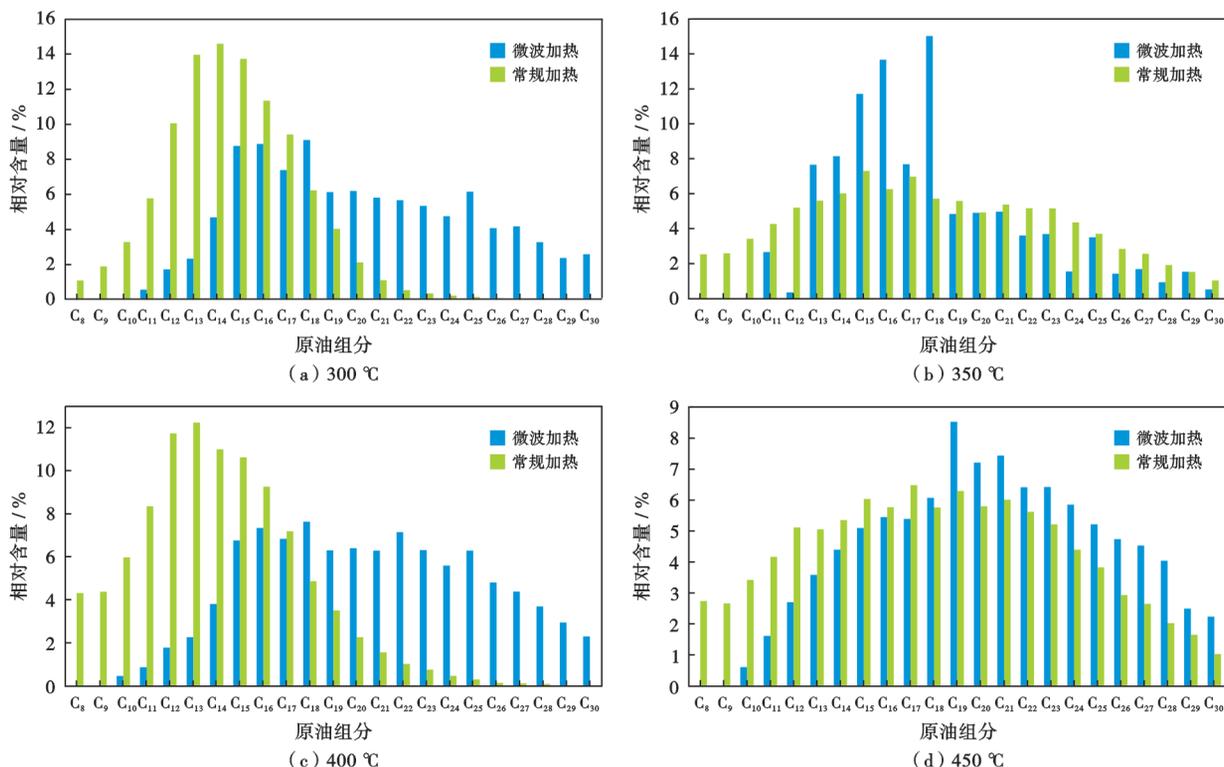


图 12 不同温度微波辐射加热、常规加热下原油产物的正构烷烃分布

Fig. 12 Distribution of n-alkanes in oil products under microwave irradiation heating and conventional heating at different temperatures

对比微波辐射加热、常规加热在不同温度(300 °C、350 °C、400 °C、450 °C)下的气体产物(图 13)发现,在温度为 300 °C 条件下,微波辐射加热已能使页岩中的甲基侧链和 C—C 桥键发生断裂,在气体产物中检测到了 CH₄、C₂H₆ 和 C₂H₄ 等小分子化合物,但这些组分在常规加热中则含量极低,说明微波辐射在较低温度下即可促进上述化学键的裂解。当温度升高至 350 °C 时,微波辐射加热产生更多的 CH₄、C₂H₆ 和 C₂H₄,而此时在常规加热中气体产物仅检测到少量 CH₄ 和

C₂H₆;与微波辐射加热相比,常规加热产生了较多的异构烷烃;此外,在 350 °C 微波辐射加热中气体产物内发现了一定量的 H₂ 和 H₂S,说明经微波辐射加热至 350 °C 后的页岩由于发生脱氢反应和硫醇基裂解生成了 H₂ 和 H₂S,进一步验证了微波辐射加热对化学反应的促进作用。随着温度进一步升高,在常规加热后的页岩气体产物中也检测到了一定量的 H₂ 和 H₂S。在整个升温过程中,2 种加热方式均能使得页岩中的 S—O 键、C—S 键、C—C 桥键、羧基键、杂原子化学键

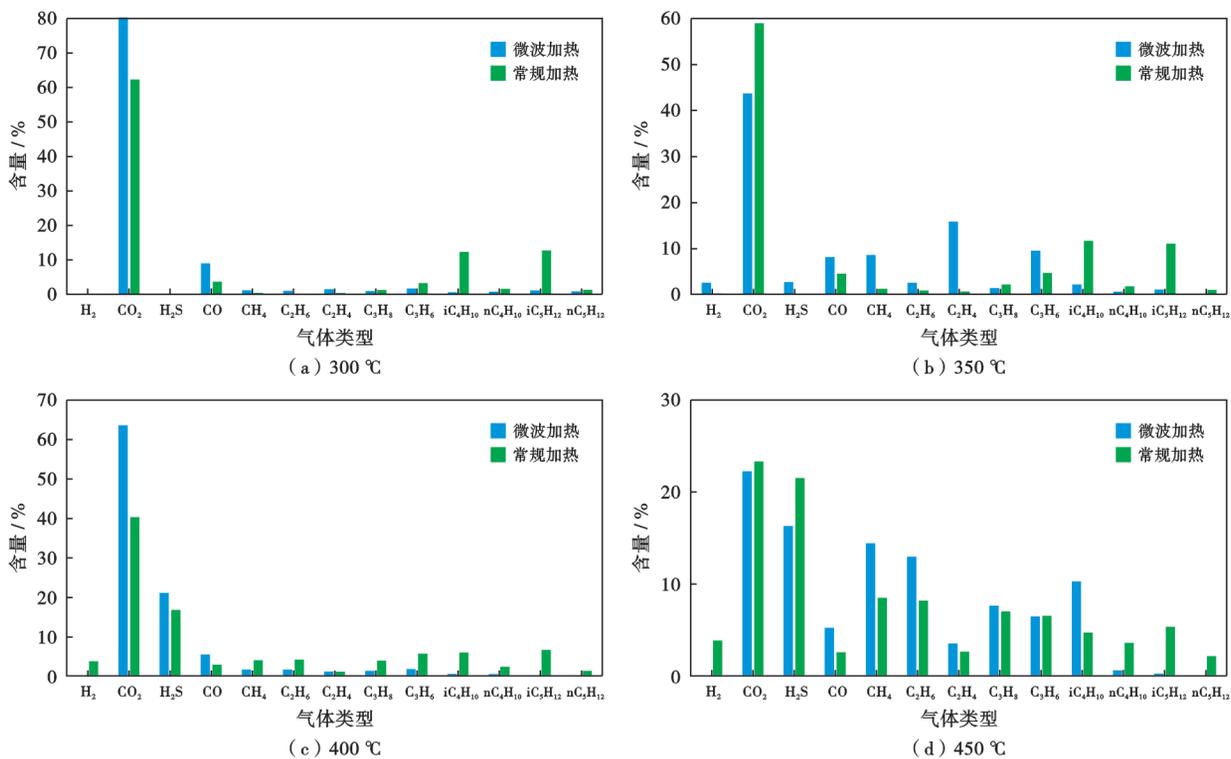


图 13 不同温度微波辐射加热、常规加热的气体产物含量

Fig. 13 Gas product contents under microwave irradiation heating and conventional heating at different temperatures

等断裂生成 CO₂、CO 等无机气体,微波辐射加热能够较常规加热产生更多的 CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 等小分子化合物,而常规加热则产生较多的异构烷烃。

当加热温度 < 400 °C 时(第 1 阶段,热解温度为 300~400 °C),微波辐射加热和常规加热的生烃转化率曲线形态基本一致(图 14)。当温度达到 450 °C 时,常规加热下样品在主要生烃阶段(第 2 阶段,热解温度为 400~550 °C)结束时的生烃转化率约为 0.8,而在微波辐射加热下的生烃转化率约为 0.9(图 14)。这说明经微波辐射加热后,样品的剩余生烃潜力将更低,微波

辐射加热能够使泥页岩中的有机质裂解更加彻底。

不同温度(300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C)下微波辐射加热和常规加热样品的活化能分布如图 15 所示,样品的活化能主要为 230~240 kJ/mol。开放体系下,指前因子设为 $1 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$,通过对结果进行统计计算,样品在经 300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 微波辐射加热后的平均活化能分别为 231.26 kJ/mol、233.51 kJ/mol、231.28 kJ/mol、237.47 kJ/mol,而常规加热后的平均活化能分别为 231.33 kJ/mol、231.59 kJ/mol、230.90 kJ/mol 和 232.39 kJ/mol。

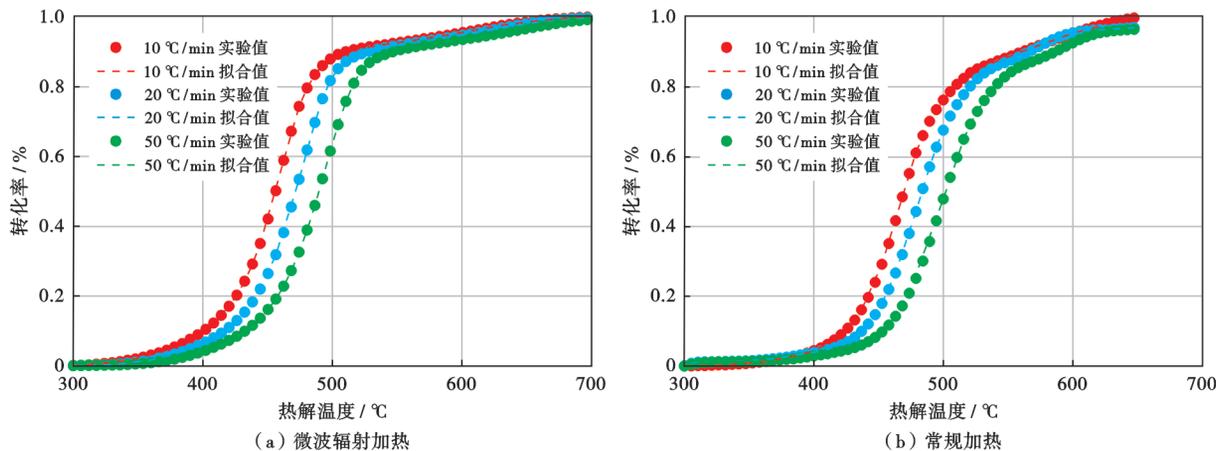


图 14 450 °C 条件下微波辐射加热和常规加热的生烃转化率

Fig. 14 Hydrocarbon generation conversion rate under microwave irradiation heating and conventional heating at 450 °C

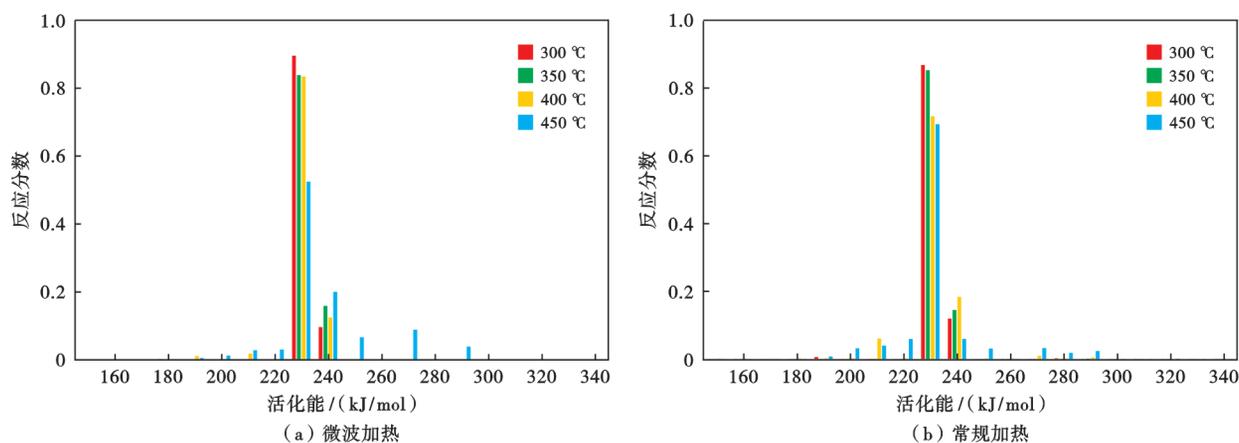


图 15 不同温度微波辐射加热和常规加热后样品的活化能分布

Fig. 15 Activation energy distribution of samples under microwave irradiation heating and conventional heating at different temperatures

当微波辐射的加热温度 ≤ 400 °C时,样品活化能的分布较集中,主峰均位于 230 kJ/mol 处,当温度升高至 450 °C时,位于 230 kJ/mol 的主峰活化能反应分数明显降低,活化能分布开始变得分散,有向高位活化能演化的趋势。这说明随着微波辐射加热温度升高,泥页岩尤其是干酪根中较低活化能的反应(如干酪根中甲基侧链断裂、杂原子脱除等)逐渐开始发生,并随着样品中低活化能反应的完成开始进入生烃的下一阶段,导致分子键的作用力变大,反应的活化能变高,需要更高的温度才能使反应继续进行。与微波辐射加热相同,在常规加热方式下,随着温度升高,样品活化能主峰的反应分数也降低,活化能分布变得更分散,也有向高位活化能演化的趋势。相比于微波辐射加热,经过相同温度和时间的常规加热后,样品的活化能更低,表明经过微波加热后有机质的生烃反应更加彻底,因此微波辐射加热后样品的剩余生烃潜力也更低。

3.2 微波辐射加热对干酪根化学结构的影响

红外光谱的谱图十分复杂,其峰高、峰面积受多种因素影响,将单个官能团的峰高或峰面积进行对比容易造成误差,因此分析前一般需要将数据进行归一化处理,可以针对不同的研究目的而确定特定的光谱参数来减小这种误差。研究表明,波数为 2900 cm^{-1} 处 $\text{—CH}_2\text{—}$ 非对称振动 C—H 键与波数为 3600 cm^{-1} 处 O—H 对称伸缩键的峰面积比 (A_{factor}) 可以反映烃源岩的生烃能力^[43-47]。其表达式为:

$$A_{\text{factor}} = \frac{I_{2857\text{ cm}^{-1}} + I_{2925\text{ cm}^{-1}}}{I_{2857\text{ cm}^{-1}} + I_{2925\text{ cm}^{-1}} + I_{(1600-1630)\text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

芳香族/脂肪族 ($A_{\text{ar}}/A_{\text{al}}$) 比值是表征干酪根芳构化程度的参数^[48-50],其表达式为:

$$\frac{A_{\text{ar}}}{A_{\text{al}}} = \frac{I_{(1500-1600)\text{ cm}^{-1}}}{I_{(2800-3000)\text{ cm}^{-1}}} \quad (2)$$

笔者通过对比不同温度(300 °C、350 °C、400 °C

和 450 °C)下微波辐射加热和常规加热的 A_{factor} 和 $A_{\text{ar}}/A_{\text{al}}$ (表 5),更加精确地分析了微波辐射加热对泥页岩生烃的影响。

表 5 不同温度微波辐射加热和常规加热下的化学结构参数

Table 5 Chemical structure parameters under microwave irradiation heating and conventional heating at different temperatures

加热方式	热解温度	A_{factor}	$A_{\text{ar}}/A_{\text{al}}$
微波辐射	300	0.94	0.43
	350	0.44	0.33
	400	0.44	0.59
	450	0.14	1.70
常规加热	300	0.91	0.12
	350	0.67	0.49
	400	0.45	0.67
	450	0.15	1.56

随着温度升高,在微波辐射加热和常规加热条件下,干酪根的 A_{factor} 均存在不同程度下降,生烃能力也逐渐下降,芳构化程度逐渐增加。在相同温度下,经微波辐射加热后的泥页岩干酪根的 A_{factor} 均低于常规加热条件,说明微波辐射加热能够促进有机质生烃,从而较常规加热可以生成更多的油气(图 16)。

根据傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 实验鉴定的干酪根官能团类型及相对含量,结合油气产物的气相色谱、生烃动力学实验推测了干酪根生烃过程的裂解途径(图 17)。干酪根的裂解生烃过程主要分为 2 个阶段。第 1 阶段主要为干酪根上的长链碳原子、羰基、羧酸、醇酚类和杂原子上较弱化学键的断裂(如酯类和酮类的脱羧和脱碳),生成长链烷烃、小分子碳氢化合物 (CH_4 和 C_2H_6 等)、醛基、酯基、羧基、少量 CO_2 和 CO ;干酪根中的脂肪族结构被破坏,在红外光谱上表现为脂肪族亚甲基的吸收峰强度降低;另外,由于苯环

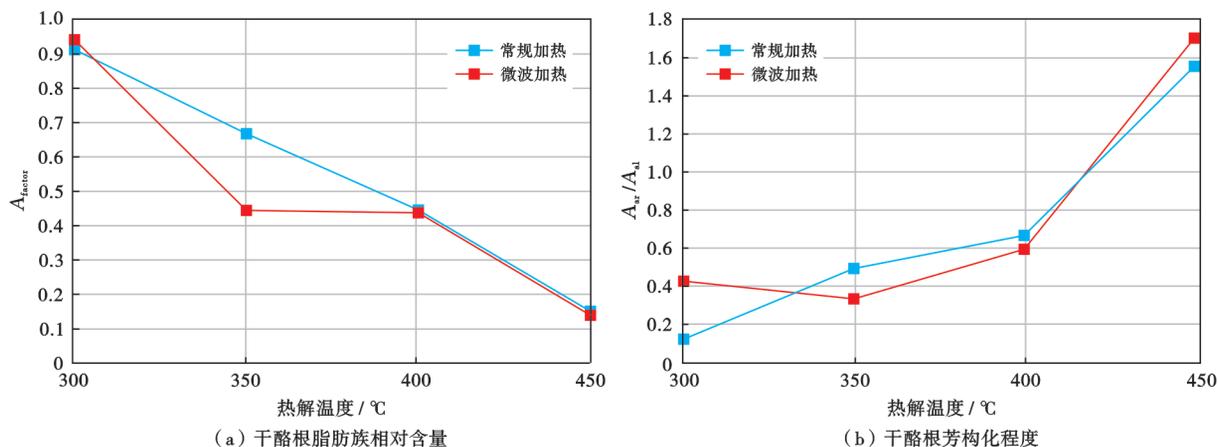


图 16 干酪根化学结构的热解演化特征

Fig. 16 Pyrolysis evolution of chemical structure of kerogen

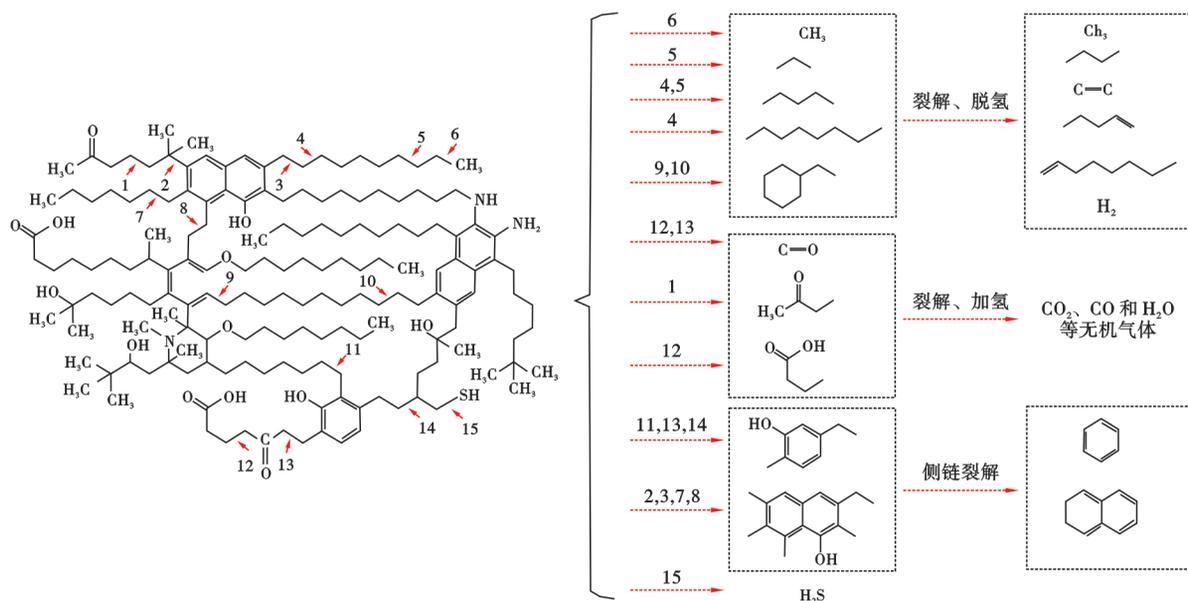


图 17 干酪根裂解生烃过程示意

Fig. 17 Schematic diagram of hydrocarbon generation by kerogen cracking

周围的化学键断裂,苯环会脱落生成一些芳香族化合物。第2阶段主要是脂肪族侧链和生成的长链烷烃进一步裂解,环烷烃的开环反应及芳香环侧链的进一步裂解和脱氢,生成小分子化合物(CH_4 、 C_2H_6 和 C_2H_4 等)及 H_2 ,羧基加氢反应生成 CO_2 和 CO ,硫醇基裂解生成 H_2S ,干酪根本身逐渐芳构化,芳香性增强。

对比常规加热,微波辐射加热可能促进了第1阶段脂肪链的断键分解,且断键位置距离甲基侧链末端更远,形成了更多长链烷烃,使其脂肪族结构的吸收峰率先降低且变化明显,促进了该阶段干酪根中羧酸结构的脱除,生成了更多的 CO_2 和 CO 。随着温度进一步升高进入生烃的第2阶段,微波加热促进了长链烷烃的分解,生成了更多的小分子烷烃,尤其是 CH_4 。在

微波辐射加热条件下,泥页岩干酪根芳香族的吸收峰更高,说明辐射加热促进了干酪根的芳构化反应;而页岩气体组分中产生更多的烯烃类气体,说明微波辐射加热能够促进链烷烃的脱氢反应。在较低温的微波辐射加热条件下,分析样品的气体产物中率先检测到 H_2S ,说明微波辐射加热可能降低了硫醇基分解反应的活化能,使其在从干酪根大分子中脱落后,加氢产生 H_2S 。

4 结论

(1) 微波辐射加热能够有效降低反应的活化能,促进干酪根热解生烃过程中的一系列化学反应,如甲基侧链和C—C桥键断裂、硫醇基裂解等,使页岩有机质可以更早地裂解生成长链烷烃和 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4

等小分子烃类化合物。

(2) 相比于常规加热,相同温度的微波辐射加热可使页岩样品能够生成更多的油气、反应后样品的剩余生烃潜力(S_2 和 I_H)更低、干酪根的脂肪族含量更少、芳构化程度更大、生烃转化率更高,这表明微波辐射加热的效率更高,页岩有机质的裂解生烃更加彻底。

(3) 微波辐射加热促进了干酪根脂肪链的断键分解、羧酸结构脱除、长链烷烃分解等反应,促使干酪根在裂解阶段生成了更多长链烷烃,重质组分在裂解阶段生成了更多的小分子烷烃尤其是 CH_4 。此外,微波辐射加热能够促进链烷烃的脱氢以及硫醇基分解反应,促使页岩气体组分中产生了更多的烯烃类气体和 H_2S 。

参 考 文 献

- [1] 金之钧,朱如凯,梁新平,等.当前陆相页岩油勘探开发值得关注的几个问题[J].石油勘探与开发,2021,48(6):1276-1287.
JIN Zhijun, ZHU Rukai, LIANG Xinping, et al. Several issues worthy of attention in current lacustrine shale oil exploration and development[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(6): 1276-1287.
- [2] 王民,马睿,李进步,等.济阳坳陷古近系沙河街组湖相页岩油赋存机理[J].石油勘探与开发,2019,46(4):789-802.
WANG Min, MA Rui, LI Jinbu, et al. Occurrence mechanism of lacustrine shale oil in the Paleogene Shahejie Formation of Jiyang depression, Bohai Bay Basin, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(4): 789-802.
- [3] 赵文智,胡素云,侯连华.页岩油地下原位转化的内涵与战略地位[J].石油勘探与开发,2018,45(4):537-545.
ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua. Connotation and strategic role of in-situ conversion processing of shale oil underground in the onshore China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 537-545.
- [4] 王建,郭秋麟,赵晨蕾,等.中国主要盆地页岩油气资源潜力及发展前景[J].石油学报,2023,44(12):2033-2044.
WANG Jian, GUO Qiulin, ZHAO Chenlei, et al. Potentials and prospects of shale oil-gas resources in major basins of China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(12): 2033-2044.
- [5] 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.
- [6] SAIF T, LIN Qingyang, BUTCHER A R, et al. Multi-scale multi-dimensional microstructure imaging of oil shale pyrolysis using X-ray micro-tomography, automated ultra-high resolution SEM, MAPS Mineralogy and FIB-SEM[J]. Applied Energy, 2017, 202: 628-647.
- [7] JIN Xu, WANG Xiaoqi, YAN Weipeng, et al. Exploration and casting of large scale microscopic pathways for shale using electrodeposition[J]. Applied Energy, 2019, 247: 32-39.
- [8] 孙龙德,刘合,何文渊,等.大庆古龙页岩油重大科学问题与研究路径探析[J].石油勘探与开发,2021,48(3):453-463.
SUN Longde, LIU He, HE Wenyuan, et al. An analysis of major scientific problems and research paths of Gulong shale oil in Daqing oilfield, NE China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 453-463.
- [9] SPEIGHT J. In situ retorting[M]//SPEIGHT J. Shale oil and gas production processes. Amsterdam: Elsevier, 2020: 849-871.
- [10] BEER G, ZHANG E, WELLINGTON S, et al. Shell's in situ conversion process-factors affecting the properties of produced shale oil[C]//Proceedings of the 28th Oil Shale Symposium. Golden: Colorado School of Mines, 2008.
- [11] FOWLER T D, VINEGAR H J. Oil shale ICP - Colorado field pilots[R]. SPE 121164, 2009.
- [12] HASCAKIR B, AKIN S. Recovery of Turkish oil shales by electromagnetic heating and determination of the dielectric properties of oil shales by an analytical method[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 503-509.
- [13] RYAN R C, FOWLER T D, BEER G L, et al. Shell's in situ conversion process-from laboratory to field pilots[M]//OGUNSO-LA O I. Oil shale: a solution to the liquid fuel dilemma. Washington: American Chemical Society, 2010, 1032: 161-183.
- [14] 郭秋麟,侯连华,王建,等.原位转化页岩油资源潜力评价方法及其应用[J].石油学报,2022,43(12):1750-1757.
GUO Qiulin, HOU Lianhua, WANG Jian, et al. An evaluation method of resource potential of in-situ converted shale oil and its application[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(12): 1750-1757.
- [15] ZHANG Shuichang, MI Jingkui, HE Kun. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method[J]. Chemical Geology, 2013, 349-350: 27-35.
- [16] YANG Zhaozhong, ZHU Jingyi, LI Xiaogang, et al. Experimental investigation of the transformation of oil shale with fracturing fluids under microwave heating in the presence of nanoparticles [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(10): 10348-10357.
- [17] BRIDGES J, TAFLOVE A, SNOW R. Method for in situ heat processing of hydrocarbonaceous formations: US4140180 [P]. 1979-02-20.
- [18] PARE J R J. Survey of recent industrial applications of microwave energy applications[J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 2008, 42(4): 24-44.
- [19] 刘洪林,刘德勋,方朝合,等.利用微波加热开采地下油页岩的技术[J].石油学报,2010,31(4):623-625.
LIU Honglin, LIU Dexun, FANG Chaohe, et al. Microwave heating technology of in-situ oil shale developing[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(4): 623-625.
- [20] AL-GHARBLI S I, AZZAM M O, AL-ADDOUS M. Microwave-assisted solvent extraction of shale oil from Jordanian oil shale [J]. Oil Shale, 2015, 32(3): 240-251.
- [21] BERA A, BABADAGLI T. Effect of native and injected nanoparticles on the efficiency of heavy oil recovery by radio frequency electromagnetic heating[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 153: 244-256.
- [22] CHEN Jinhong, GEORGI D T, LIU Huihai. Electromagnetic thermal stimulation of shale reservoirs for petroleum production[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 59: 183-192.
- [23] CHEN Jinhong, ALTHAUS S M, LIU Huihai, et al. Electromagnetic-heating enhancement of source rock permeability for high

- recovery[J]. *Fuel*, 2021, 283: 118976.
- [24] WANG Min, ZHANG Yuchen, LI Jinbu, et al. Thermal and non-thermal effect of microwave irradiation on the pore microstructure and hydrocarbon generation of organic matter in shale[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 150: 106151.
- [25] EL HARFI K, MOKHLISSE A, CHANĀA M B, et al. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation [J]. *Fuel*, 2000, 79(7): 733-742.
- [26] 王擎, 桓现坤, 寇震, 等. 微波场中油页岩及半焦升温特性[J]. *微波学报*, 2009, 25(1): 92-96.
WANG Qing, HUAN Xiankun, KOU Zhen, et al. Temperature rising characteristic of oil shale and semi-coke under the microwave field[J]. *Journal of Microwaves*, 2009, 25(1): 92-96.
- [27] 李小龙, 郑德温, 方朝合, 等. 微波干馏方法是开发页岩油的有效手段[J]. *天然气工业*, 2012, 32(9): 116-120.
LI Xiaolong, ZHENG Dewen, FANG Chaohu, et al. Evaluation of shale oils treated by an effective means of microwave retorting [J]. *Natural Gas Industry*, 2012, 32(9): 116-120.
- [28] 杨兆中, 朱静怡, 李小刚, 等. 微波加热技术在非常规油资源中的研究现状与展望[J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3478-3483.
YANG Zhaozhong, ZHU Jingyi, LI Xiaogang, et al. Progress in researches on microwave heating in unconventional oil resources [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(11): 3478-3483.
- [29] 朱静怡. 纳米磁性材料辅助微波加热油页岩的实验研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
ZHU Jingyi. Experimental investigation on pyrolysis of oil shale by microwave heating assisted by magnetic nanoparticles [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [30] CHANĀA M B, LALLEMANT M, MOKHLISSE A. Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field[J]. *Fuel*, 1994, 73(10): 1643-1649.
- [31] HE Lu, MA Yue, YUE Changtao, et al. Transformation mechanisms of organic S/N/O compounds during microwave pyrolysis of oil shale: a comparative research with conventional pyrolysis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 212: 106605.
- [32] NETO A, THOMAS S, BOND G, et al. The oil shale transformation in the presence of an acidic BEA zeolite under microwave irradiation[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(4): 2365-2377.
- [33] DE LA HOZ A, DÍAZ-ORTIZ A, MORENO A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects [J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(2): 164-178.
- [34] HU Yuanan, HE Yuanzhen, CHENG Hefa. Microwave-induced degradation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) sorbed in zeolites: effect of mineral surface chemistry and non-thermal effect of microwave [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 1224-1233.
- [35] 何文渊, 蒙启安, 冯子辉, 等. 松辽盆地古龙页岩油原位成藏理论认识及勘探开发实践[J]. *石油学报*, 2022, 43(1): 1-14.
HE Wenyuan, MENG Qi'an, FENG Zihui, et al. In-situ accumulation theory and exploration & development practice of Gulong shale oil in Songliao Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(1): 1-14.
- [36] BEHAR F, BEAUMONT V, PENTEADO H L D B. Rock-Eval 6 technology: performances and developments[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(2): 111-134.
- [37] SRODON J, DRITS V A, MCCARTY D K, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2001, 49(6): 514-528.
- [38] WANG Min, LU Shuangfang, XUE Haitao. Kinetic simulation of hydrocarbon generation from lacustrine type I kerogen from the Songliao Basin: model comparison and geological application[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(9): 1714-1726.
- [39] WANG Min, LI Zhongsheng, HUANG Wenbiao, et al. Coal pyrolysis characteristics by TG-MS and its late gas generation potential[J]. *Fuel*, 2015, 156: 243-253.
- [40] BURNHAM A K, MCCONAGHY J R. Semi-open pyrolysis of oil shale from the Garden Gulch Member of the Green River Formation[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7426-7439.
- [41] CHEN Zhuoheng, JIANG Chunqing. A data driven model for studying kerogen kinetics with application examples from Canadian sedimentary basins [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2015, 67: 795-803.
- [42] CHEN Zhuoheng, JIANG Chunqing, LAVOIE D, et al. Model-assisted Rock-Eval data interpretation for source rock evaluation: examples from producing and potential shale gas resource plays[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 165: 290-302.
- [43] CRADDOCK P R, VAN LE DOAN T, BAKE K, et al. Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation via semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(4): 2197-2210.
- [44] HOU Lianhua, MA Weijiao, LUO Xia, et al. Chemical structure changes of lacustrine Type-II kerogen under semi-open pyrolysis as investigated by solid-state ^{13}C NMR and FT-IR spectroscopy [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 116: 104348.
- [45] DURAND B, ESPITALIÉ J. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon)—II. Evolution of kerogen [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(7): 801-808.
- [46] GANZ H, KALKREUTH W. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials[J]. *Fuel*, 1987, 66(5): 708-711.
- [47] IGLESIAS M J, JIMENEZ A, LAGGOUN-DEFARGE F, et al. FTIR study of pure vitrains and associated coals[J]. *Energy & Fuels*, 1995, 9(3): 458-466.
- [48] KISTER J, GUILIANO M, LARGEAU C, et al. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-i. r. spectroscopy[J]. *Fuel*, 1990, 69(11): 1356-1361.
- [49] SUGGATE R P, DICKINSON W W. Carbon NMR of coals: the effects of coal type and rank [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 57(1): 1-22.
- [50] GE Lichao, ZHANG Yanwei, WANG Zhihua, et al. Effects of microwave irradiation treatment on physicochemical characteristics of Chinese low-rank coals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 71: 84-91.