

研究论文

油页岩低温热解过程中轻质气体的析出特性

柏静儒, 林卫生, 潘朔, 王擎

(东北电力大学油页岩综合利用教育部工程研究中心, 吉林省 吉林市 132012)

摘要: 为研究油页岩低温热解过程中轻质气体的析出特性, 在热重-红外-质谱三联机上对国内有代表性的 4 个地区(FS、HD、MM 和 NM)油页岩以 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率进行了热解实验研究, 考察了 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 C_nH_m 6 种轻质气体的析出速率和累积产量随温度变化的规律。实验结果表明: 油页岩轻质气体析出的温度范围在 $180\sim 540^{\circ}\text{C}$; H_2 、 CH_4 和 C_nH_m 的析出速率曲线大致相似, 呈高斯分布, CO 和 CO_2 的析出速率则是先缓慢增加随后快速增加, 达到最大值后又快速下降, 直到析出结束, H_2O 的析出速率相对比较复杂, 油页岩的内水、矿物质的结晶水和热解水在 3 个阶段析出, 析出速率都是先增大, 达到最大值而后减小。

关键词: 油页岩; 热解; 轻质气体; 析出特性

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141312

中图分类号: TK 16

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 03—1104—07

Characteristics of light gases evolution during oil shale pyrolysis

BAI Jingru, LIN Weisheng, PAN Shuo, WANG Qing

(Engineering Research Centre of Oil Shale Comprehensive Utilization, Ministry of Education,
Northeast Dianli University, Jilin 132012, Jilin, China)

Abstract: Pyrolysis experiments were conducted on a unit of thermogravimetric-infrared-mass spectrometry at heating rate of $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ to examine the evolution characteristics of light gases from low temperature pyrolysis of oil shale obtained from four locations (FS, HD, MM and NM). The time-resolved light gases including H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 and C_nH_m were investigated for their release rates and accumulated productions varying with the change of temperature. Light gases evolved at temperatures in the range of $180\sim 540^{\circ}\text{C}$. Release rate curves for H_2 , CH_4 and C_nH_m mainly resembled each other, appearing in Gaussian distribution. Release rate curves for CO and CO_2 smoothly increased first and then accelerated sharply. After reaching a maximum the curves dropped quickly till the end of evolution. Change of H_2O release rate was complicated. Release rates of internal water, mineral water and pyrolysis water of oil shale in three stages all increased to a maximum and then leveled off.

Key words: oil shale; pyrolysis; light gas; evolution characteristic

引 言

油页岩是一种十分重要的石油补充能源, 以其巨大的储量和丰富的综合利用层次被列入 21 世纪

重要的接替能源^[1], 同时也引起了全世界的关注。世界油页岩资源丰富, 其储量折算成页岩油可以达到 4000 多亿吨, 远大于世界已探明的原油储量^[2-3]。油页岩是一种含有机物质(一般为 15%~50%)、具

2014-08-27 收到初稿, 2014-11-02 收到修改稿。

联系人及第一作者: 柏静儒 (1973—), 女, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51276034)。

Received date: 2014-08-27.

Corresponding author: Prof. BAI Jingru, bai630@mail.nedu.edu.cn

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

有微细层理、可燃的沉积岩,由有机高分子和无机矿物质组成,有机高分子物质分布于矿物质的骨架内,主要为油母质^[4]。油页岩在加热到 500℃左右时其油母质热解生成类似于石油的页岩油,页岩油可进一步加工提炼汽油、煤油、柴油等液体燃料^[5]。

目前,油页岩的主要利用途径为炼制页岩油,而页岩油都是通过低温热解(干馏)的方法制取。油页岩低温热解产生页岩油、半焦和热解气(也叫干馏气),由于我国为缺油少气的国家,因此油页岩的开发利用成为当今研究热点,合理有效地利用干馏气对油页岩干馏工艺具有十分重大的意义。

世界上已经成功运行的油页岩干馏炉有中国抚顺炉、爱沙尼亚基维特炉和葛洛特炉、巴西佩特洛瑟克斯炉和澳大利亚塔瑟克炉^[6]。由于干馏工艺的不同,每种炉子产生的干馏气的成分各不相同,干馏气的利用方式也不尽相同。

中国抚顺油页岩干馏炉(FS Retort)干馏生成的干馏气热值较低,可以用作锅炉燃料或者用于内燃机发电。抚顺矿务局页岩油厂对干馏气的利用分为 3 个部分:一部分自用于蓄热式炉的燃料;一部分去中央锅炉房产生蒸汽,用于干馏装置;剩下的一部分作为内燃机燃料发电^[7]。

爱沙尼亚油页岩干馏炼油采用两种炉型,基维特炉(Kiviter Retort)和葛洛特炉(UTT3000 Retort)。基维特炉干馏产生的干馏气热值低,但是气量很大,一部分和空气混合燃烧为自身提供干馏需要的热量,另一部分用作工业燃料或者脱硫化氢后作为电站锅炉的燃料^[8];葛洛特炉产生的干馏气热值大、品位高,但是气量较小,目前用于电站锅炉作为燃料,产气发电^[9]。而且,由于干馏气中氢气含量高达 17.9%,烯烃含量达 25.9%,烷烃含量达 17.9%,因此这种干馏气也是制氢和制化工产品的好原料^[10]。

巴西佩特洛瑟克斯炉(Petrosix Retort)干馏产生的干馏气热值高但气量小,一部分经管式加热炉加热送入自身干馏炉中部以提供油页岩干馏所需要的热量^[11];另一部分经压缩用二乙醇胺吸收硫化氢后去锅炉作为燃料使用^[12],二乙醇胺吸收的硫化氢经解吸后去克劳斯装置进行部分氧化,生产硫黄^[13]。澳大利亚塔瑟克干馏炉产生的干馏气气量小但热值高,全部用作燃料气^[14]。

各种干馏炉产生的干馏气干基 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 C_nH_m (C 原子数小于等于 4 的碳氢化合物,

不包括 CH_4)的含量如表 1 所示^[6]。从表中可知,这 5 种气体在每种干馏工艺产生的干馏气中占很大部分,因此研究轻质气体的析出特性对干馏气的工业应用十分重要。

表 1 不同炉型产生的干馏气干基 5 种气体的含量

Table 1 Content of five kinds of gas in dry basis of pyrolysis gas generated in different type of retorting/(vol)

Gas	FS Retort	Kiviter Retort	UTT3000 Retort	Petrosix Retort
H_2	9.9	6.5	17.9	25.9
CO	2.8	4.2	13.4	0.8
CO_2	18.4	22.2	3.0	3.6
CH_4	4.6	1.9	15.8	20.1
C_nH_m	1.4	2.0	43.8	23.9

目前,很多研究者对油页岩的热解和燃烧进行了大量研究,但对油页岩低温热解过程中轻质气体的析出特性方面鲜有报道,本文对中国目前正在开发利用的主要矿区的油页岩样,采用热重-红外-质谱三联机分析方法,研究了油页岩热解过程中主要轻质气体的析出特性,为油页岩的干馏工艺操作参数的制定和干馏炉的设计提供理论基础,也将对控制环境污染具有重要意义。

1 实验样品和设备

1.1 实验样品

本实验选取了 4 种国内典型的油页岩样品,分别取自于内蒙古锡林郭勒盟(NM)、吉林桦甸(HD)、辽宁抚顺(FS)和广东茂名(MM),这些样品代表了我国目前正在开发利用的主要矿区的油页岩。

对油页岩样品进行破碎、研磨,在空气中干燥后,制取粒径为 0~0.2 mm 的油页岩样品,封装备用,油页岩样品的工业分析和元素分析结果如表 2 所示。

1.2 实验设备

采用热重-红外-质谱三联机进行分析。其中热重为瑞士 METTLER-TOLEDO 公司生产的 TGA/DSC1 型热重分析仪、红外为美国赛默飞世尔科技公司生产的 NICOLET iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、质谱为德国在线气体分析质谱 Omnistar/Thermostar-QMS220。红外气体池的温度一直保持在(150±1)℃,光程为 10 m,容积为 2 L。傅里叶红外光谱仪的检测器为 DTGS/KBr,采样参数:分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描方式为双面双向,扫描次数为 4,波数为 4000~400 cm^{-1} 。气体质谱仪的

表 2 油页岩样品的工业分析、元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analysis of four kinds of oil shale

Sample	Proximate analysis/%(ad)				$Q_{\text{net,ar}}/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	Ultimate analysis/%(ad)			
	M	V	A	FC		C	H	N	S
HD	3.01	39.63	53.49	3.87	14239.12	24.28	3.49	0.28	0.55
FS	3.00	19.88	74.90	2.22	8821.34	10.21	1.52	0.54	0.22
MM	1.67	21.52	71.22	5.60	6947.45	16.15	2.26	0.59	1.09
NM	3.75	18.13	69.98	8.14	6809.86	16.19	2.36	0.53	1.08

质量数范围在 1~200。

1.3 实验方法

热解实验选取升温速率为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，初始温度 50°C ，终温为 550°C ，样品加热到 550°C 后恒温 5 min，实验以高纯氮气(氮气含量为 99.999%)作为气氛气体，压力为常压。实验前，检查系统装置的气密性，检查完毕后用 $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气吹扫实验系统约 1 h，以排除反应系统中的杂质气体。实验过程中，30 mg 的空气干燥基油页岩样品在 TGA 中热解产生的气体通入 FTIR 的气体池中进行实时检测，之后进入质谱仪进行检测。并采用红外多组分定量分析软件 OMNIC 和质谱分析软件 QUADERA 进行定量分析。

2 实验结果分析

2.1 热解过程挥发分的析出规律

在油页岩热解实验过程中，4 个油页岩样品热解气体析出速率曲线如图 1 所示，由于 4 个样品来自于不同的矿区，因此各自的组成、水分和含碳量略有差异，但是热解总体趋势是一致的。在 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 之间出现一个小的吸收峰，该峰是油页岩的干燥脱水和一些吸附气体脱附的结果，随着温度的升高，气体析出量增加，在 $450 \sim 480^\circ\text{C}$ 时出现一个大的吸收峰，该峰是油页岩中热解气体大量析出的结果，在该段油页岩热解反应最为剧烈。

FS 油页岩热解过程的三维红外吸收峰波数分布如图 2 所示(其他的 3 个样品和 FS 油页岩类似，所以此处以 FS 为例进行说明)。在热解过程中，主要的红外吸收峰波数为 1521 、 $3751 \text{ cm}^{-1}(\text{H}_2\text{O})$ ； 2110 、 $2173 \text{ cm}^{-1}(\text{CO})$ ； $2358 \text{ cm}^{-1}(\text{CO}_2)$ ； $2937 \text{ cm}^{-1}(\text{C}_n\text{H}_m)$ 和 $3014 \text{ cm}^{-1}(\text{CH}_4)$ 。由于红外的局限性， H_2 在红外中没有吸收波，结合质谱的数据，发现油页岩热解生成的轻质气体中还有 H_2 ，因此油页岩热解生成的轻质气体主要有 6 种，即 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 C_nH_m 、 CH_4 和 H_2 。

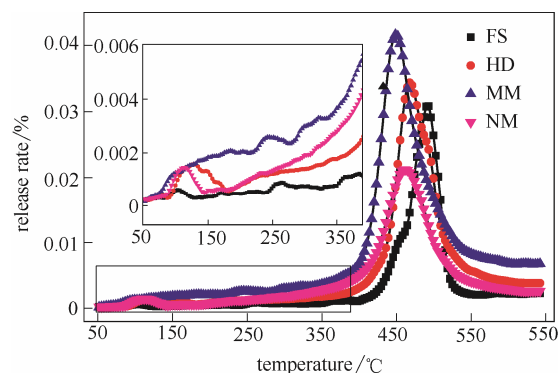


图 1 样品热解挥发分析出速率曲线

Fig.1 Release rate curves of volatile in process of pyrolysis

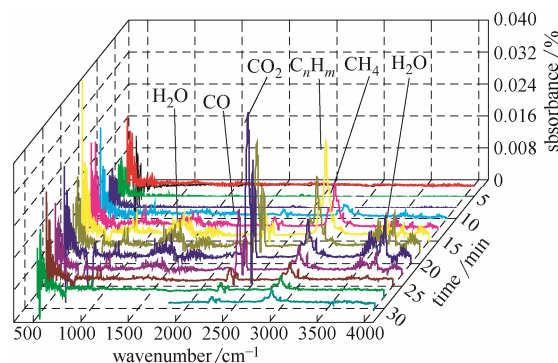


图 2 FS 油页岩热解红外三维谱图

Fig.2 Infrared absorption three dimensional spectra in process of pyrolysis of FS oil shale

2.2 热解过程中主要轻质气体的析出规律

为了研究油页岩热解过程中轻质气体的析出规律，对热解过程中析出的轻质气体(H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_nH_m 和 CH_4)采用红外多组分定量分析软件 OMNIC 和质谱分析软件 QUADERA 进行定量分析，结果如下。

2.2.1 H_2O 析出规律 图 3 和图 4 为 4 种油页岩样品热解过程中 H_2O 的析出速率和累积产量随温度变化的曲线。从图 3 中可见，水分的析出从 80°C 开始，初始时刻水分的析出速率缓慢，随着温度的升高，水分的析出速率逐渐增大，在 160°C 左右达到

第1个极大值,即图3中的第1个小峰,这段主要为油页岩内水和部分矿物质结晶水的逸出,如伊利石晶体在100℃就开始脱结晶水。随着温度的继续升高,水分的析出速率短暂减小后又继续增大,在270℃左右达到第2个极大值,即图3中的第2个小峰,这段为油页岩中矿物质的结晶水逸出,如二氧化硅在200℃左右会发生晶格转化。 H_2O 的析出速率在450℃以后达到最大值,即图中的最大峰,之后逐渐减小,这段析出的水分为热解水和矿物质的结晶水,热解水主要来自于油页岩中含氧官能团如酚羟基等的断裂分解^[15],矿物质的结晶水来源于高岭石、水云母和蒙脱石等的脱水^[16-17]。从图4中可知4种样品在整个热解过程中MM油页岩析出的水分最多,其次为HD油页岩,其他两种大致相同为最少。

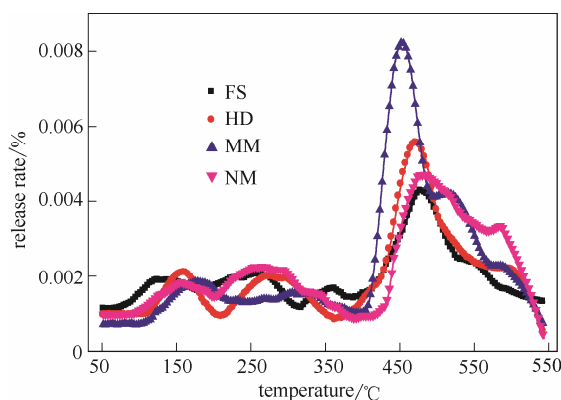


图3 热解过程中 H_2O 的析出速率曲线

Fig.3 Release rate curves of H_2O in process of pyrolysis

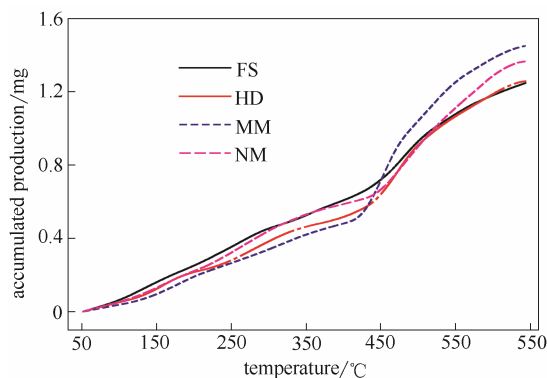


图4 热解过程中 H_2O 的累积产量曲线

Fig.4 Accumulated production curves of H_2O in process of pyrolysis

2.2.2 H_2 析出规律 图5和图6为4个样品热解过程中 H_2 的析出速率和累积产量随温度变化的曲线。由图5可见,4个油页岩样品中 H_2 的析出规律基本相同,从400℃开始析出,到550℃时,除了NM

油页岩外,其他3个油页岩样品接近终止。4个样品具有 H_2 析出最高速率的温度,FS和NM油页岩(500℃)高于HD油页岩(480℃),HD油页岩高于MM油页岩(450℃),热解过程中 H_2 的来源为自由基之间的缩聚和芳香结构以及氢化芳香结构的缩聚脱氢反应^[18],各油页岩样品中 H_2 析出的程度反映其中所含有自由基和芳香结构的缩聚反应的剧烈程度。根据图6可知,热解过程中 H_2 的析出量以HD油页岩最大,其他3种油页岩大致相同。

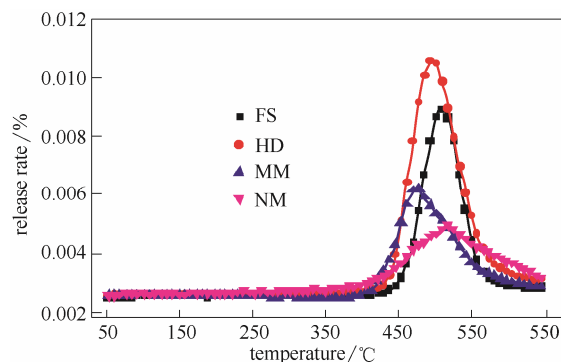


图5 热解过程中 H_2 的析出速率曲线

Fig.5 Release rate curves of H_2 in process of pyrolysis

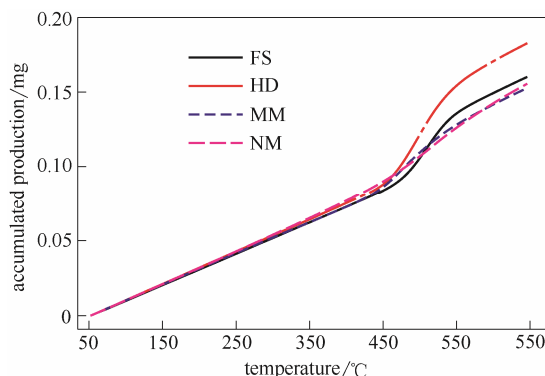


图6 热解过程中 H_2 的累积产量曲线

Fig.6 Accumulated production curves of H_2 in process of pyrolysis

2.2.3 CO析出规律 图7和图8为4个油页岩样品热解过程中CO的析出速率和累积产量随温度变化的曲线。从图中可知4个油页岩样品热解过程中CO初始析出的温度分别为:NM油页岩230℃、MM油页岩300℃、FS油页岩330℃、HD油页岩330℃。当达到470℃左右,CO的析出速率达到最大,即对应图中的大的尖峰。在热解实验终止时CO的析出并没有停止,因此CO的终止析出温度高于550℃。根据文献^[19]可知,CO来源于油页岩中除了羧基的其他含氧官能团,如酚类、醚键、杂环氧和少量的短链脂肪酸的断裂。从图8可见,4个油

页岩样品中, CO 的析出量以 MM 和 HD 油页岩最多, NM 油页岩最少, 所以可以判断, NM 油页岩中含氧官能团(不包括羧基)的含量相对较低。CO 的生成机理相对较复杂, 不同油页岩的含氧官能团类型不尽相同, 4 个油页岩样品 CO 的析出规律的差异可能源于不同样品所含的含氧官能团的不同。

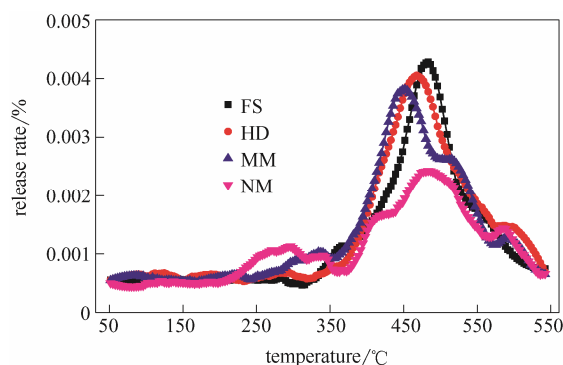


图 7 热解过程中 CO 的析出速率曲线

Fig.7 Release rate curves of CO in process of pyrolysis

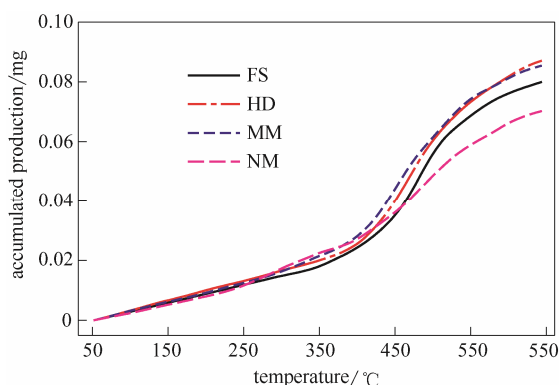


图 8 热解过程中 CO 的累积产量曲线

Fig.8 Accumulated production curves of CO in process of pyrolysis

2.2.4 CO₂ 析出规律 图 9 和图 10 为 4 个样品热解过程中 CO₂ 的析出速率和累积产量随温度变化的曲线。从图 9 可见, 4 个油页岩样品热解过程中 CO₂ 初始析出温度及析出规律均有很大的差异, 特别是 NM 油页岩样品。NM 油页岩样品 CO₂ 初始析出温度低到 240°C 左右, FS 油页岩初始析出 CO₂ 温度高达 430°C。由于在 240~380°C 之间, CO₂ 的析出是由于含氧羧基官能团受热而分解^[20], 所以可见, 相对 HD 和 MM 油页岩样品, NM 油页岩中含氧羧基官能团含量相对较多, 此类官能团的热解造成了热解过程中 NM 油页岩 CO₂ 析出温度较低, 而 FS 油页岩中仅含有很少的含氧羧基官能团。

随着温度的升高, NM 和 MM 油页岩在 460°C 时达到最大值, 而 FS 和 HD 在 485°C 时达到最大值,

FS 油页岩在 540°C 时终止析出, 其他 3 种油页岩的终止析出温度则高于 550°C。从图 10 可知 CO₂ 的析出量以 FS 油页岩为最大, 其次为 NM 和 HD 油页岩, MM 油页岩最小。在 380°C 之后, 油页岩中的脂肪键、含氧官能团和部分芳香弱键都断裂, 断裂的羰基一部分以 CO 形式析出, 还有一部分与油页岩中氧原子结合, 以 CO₂ 的形式析出^[20], 所以该阶段析出量最大。

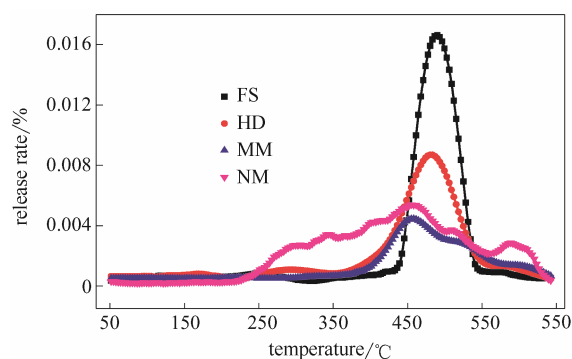


图 9 热解过程中 CO₂ 的析出速率曲线

Fig.9 Release rate curves of CO₂ in process of pyrolysis

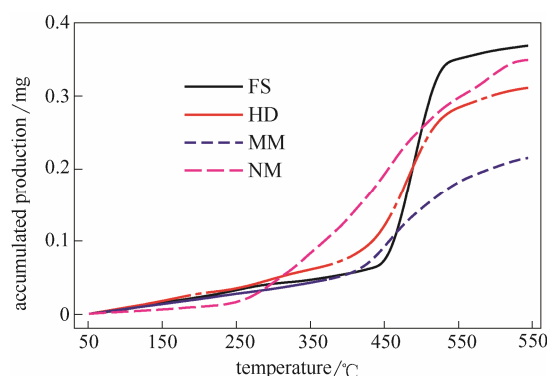
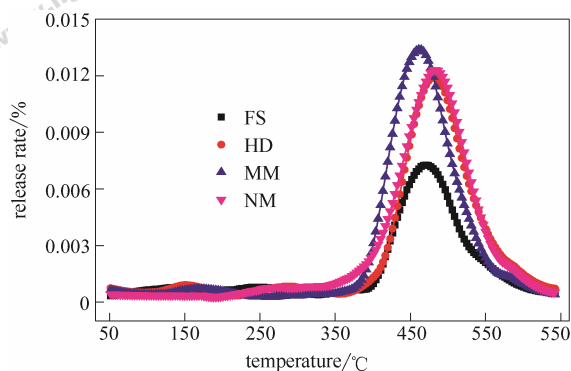
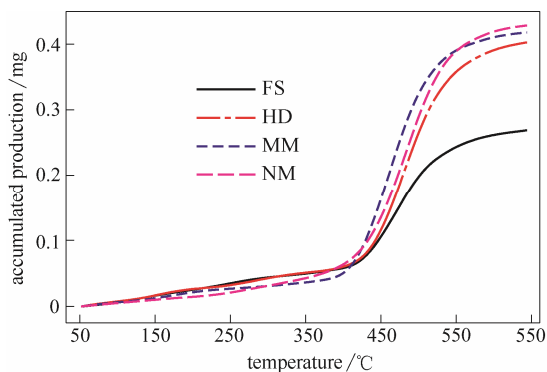


图 10 热解过程中 CO₂ 的累积产量曲线

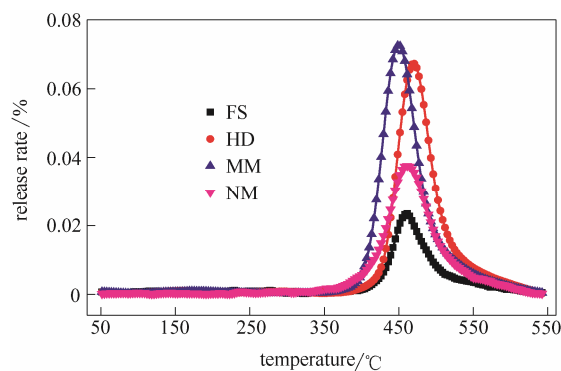
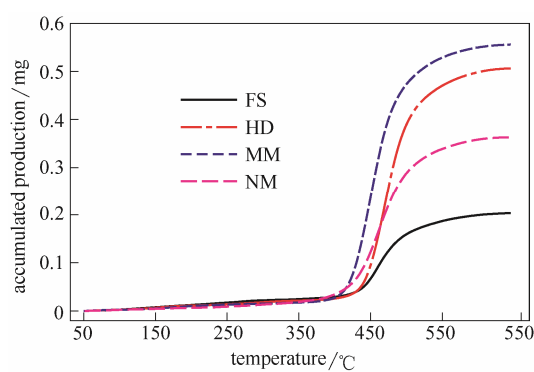
Fig.10 Accumulated production curves of CO₂ in process of pyrolysis

2.2.5 CH₄ 析出规律 CH₄ 的析出速率和累积产量曲线如图 11 和图 12 所示。从图 11 可见, 油页岩热解过程中 CH₄ 的析出规律基本相似。在 340°C 时, NM 油页岩热解开始析出 CH₄, 其余 3 种在 380°C 开始, 随着温度的升高析出速率逐渐增大, MM 油页岩在 460°C 时达到最大值, FS 在 470°C 时达到最大值, 剩余两种则在 480°C 时达到最大值。在实验结束温度 550°C 时, 由于 CH₄ 的析出并没有停止, 因此 4 种油页岩样品的终止析出温度高于 550°C。CH₄ 的产生是由于油页岩中芳香侧链和含有甲基官能团的脂肪链的断裂, 二者的含量越多, 则 CH₄ 的产率就越大^[21], 从图 12 中可见, FS 油页岩 CH₄ 析

图 11 热解过程中 CH_4 的析出速率曲线Fig.11 Release rate curves of CH_4 in process of pyrolysis图 12 热解过程中 CH_4 的累积产量曲线Fig.12 Accumulated production curves of CH_4 in process of pyrolysis

出量最少, 其他 3 种析出量大致相同。说明 FS 油页岩样品中芳香侧链和含有甲基官能团的脂肪链的含量相对较低, 而在其他 3 个油页岩样品中含量基本相当。

2.2.6 C_nH_m 析出规律 C_nH_m 的析出速率和累积产量曲线如图 13 和图 14 所示, 从图中可以看出, 4 个油页岩样品的 C_nH_m 的析出曲线大致相似, 都呈高斯分布。在 370°C 时, NM 和 MM 油页岩开始析出 C_nH_m , 其余两种在 390°C 时开始析出, MM 油页岩在 450°C 达到最大值, HD 油页岩在 465°C, 剩余两种在 460°C, 实验终止时 C_nH_m 的析出也接近于终止。热解过程中 C_nH_m 的析出是油页岩中游离相中的脂肪烃通过自由基裂解和芳环脂肪侧链的断裂的结果, 游离相的脂肪烃主要是长链正构的烷烃^[22]。相对于 C_nH_m 的生成机理, 由于芳香侧链断裂所需要的温度较高, 所以 CH_4 析出最大峰温高于 C_nH_m , 这也正好体现在图 13 和图 11 之中。从图 14 可见, 4 种油页岩样品中, 以 FS 油页岩样品 C_nH_m 析出量最少, MM 油页岩样品析出量最大, 可见游离相中的脂肪烃和芳环脂肪侧链的含量在 MM 油页岩样

图 13 热解过程中 C_nH_m 的析出速率曲线Fig.13 Release rate curves of C_nH_m in process of pyrolysis图 14 热解过程中 C_nH_m 的累积产量曲线Fig.14 Accumulated production curves of C_nH_m in process of pyrolysis

品中相对最高, 在 FS 油页岩中相对最低。

3 结 论

本文通过热重-红外-质谱三联机分析的方法对 FS、HD、MM 和 NM 油页岩进行了低温热解实验研究。利用实验数据, 分析了这 4 种油页岩低温热解过程中 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_nH_m 和 CH_4 等气体的析出规律, 得出结论如下。

(1) 4 种油页岩样品热解过程中气体析出趋势一致。在 80~150°C 阶段析出少量气体, 主要由于油页岩的干燥脱水和一些吸附气体脱附; 随着温度升高, 挥发分逐渐析出, 在 450~480°C 挥发分大量析出, 该段为热解反应最为剧烈阶段。

(2) 获得了油页岩低温热解过程中 6 种轻质气体的析出规律。随着温度的升高, H_2 、 CH_4 和 C_nH_m 的析出速率曲线大致相似, 呈高斯分布。 H_2 从 400°C 开始析出, 到 550°C 基本结束, 在 490°C 左右达到析出速率最大值; CH_4 从 380°C 左右开始析出, 终止析出温度高于 550°C, 在 480°C 左右达到最大; C_nH_m 从 380°C 左右开始析出, 到 550°C 时析出接近

终止, 在 470℃左右达到最大。CO 和 CO₂ 的析出速率曲线大致相似, 先是缓慢增加随后快速增加, 达到最大值后又快速下降直到析出结束。H₂O 的析出规律曲线相对比较复杂, 首先是油页岩内水的析出, 然后为矿物质的结晶水析出, 最后为热解水的大量析出, 析出速率在 3 个阶段内都是先增大, 达到最大值而后减小。

References

- [1] James W Bunger, Peter M Crawford, Harry R Johnson. Is oil shale America's answer to peak-oil challenge? [J]. *Oil & Gas Journal*, 2004, **102** (36): 10-12
- [2] Zhang Lidong(张立栋), Liu Hongpeng(刘洪鹏), Jia Chunxia(贾春霞), Qin Hong(秦宏), Bai Jingru(柏静儒), Sun Baizhong(孙佰仲), Wang Qing(王擎), Li Shaohua(李少华), Sun Jian (孙键). Research progress of comprehensive utilization of oil shale in China [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), 2012, **31**(11): 6-10
- [3] Dyni J R. Geology and resources of some world oil shale oil deposits [J]. *Shale*, 2003, **20**(3): 193-252
- [4] Qian Jialin(钱家麟), Wang Jianqiu(王剑秋), Li Shuyuan(李术元). World oil shale utilization and its future [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*(吉林大学学报:地球科学版), 2006, **36**(6): 877-887
- [5] UN Oil Shale and Tar Sands Panel. Final report of the technical panel on oil shale and tar sands[R]. A/Conf. 100/PC/26. Geneva: United National General Assembly, 1981
- [6] Qian Jialin(钱家麟), Yin Liang(尹亮). Oil Shale—Petroleum Alternative(油页岩——石油的补充能源)[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2008: 22-85
- [7] Zhao Y H, He Y G. Utilization of retort gas as fuel for internal combustion engine for producing power [J]. *Oil Shale*, 2005, **22**(1): 21-24
- [8] Colubev N. Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting [J]. *Oil Shale*, 2003, **20**(3S): 324-332
- [9] Kann J, Elenurm A, Rohtla I. About thermal low-temperature processing of oil shale heat carrier method [J]. *Oil Shale*, 2008, **21**(3): 195-203
- [10] Martignoni W P, Rodrigues W J B. Petrosix oil shale technology learning curve//26th Oil Shale Symposium[C]. Poster 18. Golden, Colorado:Colorado School of Mines, 2006
- [11] Rezende J. Present state of development of the Petrosix process [J]. *Oil Shale Processing Technology*, 1982, **4**(8): 121-135
- [12] Hohmann P J, Martignoni W P, Novicki R E M. Petrosix—a successful oil shale operational complex, proceedings //1992 Eastern Oil Shale Symposium[C]. Lexington, Kentucky, 1992
- [13] Schmidt S J. New directions for shale oil: path to a secure new oil supply well into this century [J]. *Oil Shale*, 2008, **20**(3S): 333-346
- [14] Zhang Lili(张丽丽). The study of Tongchuan oil shale pyrolysis behavior[D]. Xi'an: Northwest University, 2012
- [15] Yan J W, Jiang X M, Han X X, Liu J G. A TG-FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen [J]. *Fuel*, 2013, **104**(1): 307-317
- [16] Charland J P, MacPhee J A. Application of TG-FTIR to the determination of oxygen content of coals [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, **81**(2): 211-221
- [17] Wang Qing(王擎), Wang Rui(王锐), Jia Chunxia(贾春霞), Ren Ligu(任立国), Wang Haotian(王浩添), Yan Yuhe(闫宇赫). FG-DVC model for oil shale pyrolysis [J]. *CIESC Journal*(化工学报), 2014, **65**(6): 2308-2315
- [18] Xie Kechang(谢克昌). The Structure and Reactivity of Coal(煤的结构与反应性)[M]. Beijing: Science Press, 2002
- [19] Zhao Lihong(赵丽红), Guo Huiqing(郭慧卿), Ma Qinglan(马青兰). Study on gaseous products distributions during coal pyrolysis [J]. *Coal Conversion*(煤炭转化), 2007, **30**(1): 5-9
- [20] Jiang Wenping(降文萍). Study on the kinetics and devolatilization of coal pyrolysis[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004
- [21] Sun Shaozeng(孙绍增), Zeng Guang(增光), Wei Lai(魏来), Zhao Zhiqiang(赵志强), Qian Juan (钱娟). Quantitative analysis and study on pyrolysis component of typical anthracite [J]. *Fuel & Chemical Processes*(燃料与化工), 2011, **42**(4): 1-4
- [22] Liu Shengyu(刘生玉). Fundamental study on pyrolysis of Chinese steam coals and model compounds containing oxygen[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004