

## 抚顺油页岩热解动力学模型的对比研究

陆浩, 潘颢丹, 郭闯, 刘潇阳, 王春华, 岳悦

(辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:** 利用热重分析(TG)研究了抚顺油页岩在氩气氛围中不同升温速率的热失重行为,对比分析了DAEM模型、Coats-Redfern法、FWO法和Doyle法4种热动力学模型。结果表明,不同的动力学模型分析结果不同,Coats-Redfern法的活化能( $E$ )变化不大,且 $E$ 属于某一温度范围内的平均值,其整体上随着升温速率的增加而增大,当升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, $E$ 为 $109.40\text{ kJ}/\text{mol}$ ;DAEM模型、Doyle法和FWO法的 $E$ 都随着转化率的增加而增大。此外,DAEM模型和FWO法得到的 $E$ 较为接近,且DAEM模型的决定系数最高。因此,DAEM模型在4种热动力学分析方法中更适合抚顺油页岩热解的动力学分析。

**关键词:** 油页岩; 热解; 热重分析; 动力学模型

**中图分类号:** TE662

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1672-6952.2020.01.004

### Comparative Study on Pyrolysis Kinetic Model of Fushun Oil Shale

Lu Hao, Pan Haodan, Guo Chuang, Liu Xiaoyang, Wang Chunhua, Yue Yue

(College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning 113001, China)

**Abstract:** TG was used to study the thermogravimetric behavior of Fushun oil shale at different heating rates in argon atmosphere. Four thermal kinetic models, DAEM model, Coats-Redfern method, FWO method and Doyle method, were compared and analyzed. The results show that the results of different dynamic model analysis are different: Coats-Redfern method, activation energy ( $E$ ) has little change, and  $E$  belongs to the average value in a certain temperature range, which increases with the increase of heating rates as a whole.  $E$  is  $109.40\text{ kJ}/\text{mol}$  when the heating rate is  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . The  $E$  of the DAEM model, the Doyle method, and the FWO method all increase with the increase of conversion rate. In addition, the  $E$  obtained by the DAEM model and the FWO method are relatively close, the DAEM model has the highest coefficient of determination. Therefore, the DAEM model is the most suitable for the kinetic analysis of Fushun oil shale pyrolysis among four thermodynamic analysis methods.

**Keywords:** Oil shale; Pyrolysis; Thermogravimetric analysis; Kinetics model

油页岩是含有大量有机质(质量分数 $5\%\sim 65\%$ <sup>[1]</sup>)、高灰分(质量分数 $>40\%$ )的可燃性沉积岩<sup>[2]</sup>。对于许多国家而言,油页岩是液态烃和能源的宝贵潜在来源。在中国,油页岩资源约为9 780亿t,其中伸展盆地为6 320亿t,占中国油页岩资源总量的 $65\%$ ,约为320亿t原位页岩油<sup>[3]</sup>。页岩油与原油类似,都具有较高的H/C原子个数比,而且在世界范围内的储量广泛,因此油页岩成为化石燃料的理想替代品<sup>[4]</sup>。

油页岩的常规利用包括燃烧和热解,其中热解已被广泛应用于油页岩向页岩油、半焦和气体的转化。迄今为止,已经研究了包括页岩粒度<sup>[5-8]</sup>、热解气氛<sup>[9]</sup>、热解温度<sup>[10-12]</sup>、升温速率<sup>[13-15]</sup>和停留时间<sup>[16-17]</sup>等因素对油页岩热解的影响。

热重分析(TG)是研究物质热裂解行为和动力学的重要手段。例如,王擎等<sup>[18]</sup>和薛华庆等<sup>[19]</sup>通过TG研究油页岩升温速率对油页岩热行为的影响,并利用Friedman法研究油页岩的热解动力学。

**收稿日期:**2019-04-02 **修回日期:**2019-06-04

**基金项目:**辽宁省教育厅高等学校科学研究一般项目(L2016016);辽宁石油化工大学科研启动基金项目(2018XJJ-011);工业生态与环境工程教育部重点实验室开放课题(KLIEEE-18-04)。

**作者简介:**陆浩(1993-),男,硕士研究生,从事油页岩综合利用研究;E-mail:luhao1227@126.com。

**通信联系人:**潘颢丹(1983-),女,博士,讲师,从事新能源综合利用研究;E-mail:panhaodan@126.com。

Q.Q.Liu等<sup>[20]</sup>采用TG-DSC对东北地区两种油页岩热解特性进行研究,并用Coats-Redfern法计算3个热解阶段的动力学参数。孙佰仲等<sup>[21]</sup>利用热分析技术,采用DAEM模型研究油页岩脱挥发分和挥发分燃烧动力学机制。然而,目前大多研究者采用单一或两种模型来研究油页岩热解的动力学,多种模型方法对油页岩的热解过程进行分析的报道很少,且没有多个模型进行比较选取合适的模型。本文采用DAEM模型、Coats-Redfern法、FWO法和Doyle法等4种热动力学模型,对抚顺油页岩的热动力学进行分析,选择更适合抚顺油页岩热解过程分析的模型。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验原料为辽宁省抚顺市油页岩,其主要性质见表1。

表1 油页岩的主要性质参数 %

性质参数	数值
$w(\text{水分})$	2.88
$w(\text{灰分})$	77.19
$w(\text{挥发分})$	17.76
$w(\text{固定碳})$	2.17
$w(\text{C}_{ad})$	10.86
$w(\text{H}_{ad})$	1.89
$w(\text{N}_{ad})$	0.74
$w(\text{O}_{ad}^*)$	6.16
$w(\text{S}_{ad})$	0.28

注:\*按差值法计算;ad代表空气干燥基。

### 1.2 实验仪器

DHG-9620A鼓风干燥箱,上海申贤恒温设备厂;H-1000MC高温节能马弗炉,洛阳力宇窑炉有限公司;Vario MACRO cube元素分析仪,德国Elementar公司;Netzsch STA 449 F5热重分析仪(TG),美国TA公司,TG中微量天平灵敏度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ,温度精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 实验方法

首先将油页岩样品粉碎并筛分到80~100目,并用去离子水清洗7~8次,然后在 $80^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥12h。样品制好后,称取一定量的油页岩( $10.0\pm 0.5$ )mg,放置在高度为4mm、直径为6mm的热重坩埚内,并用50 mL/min的氩气作为吹扫气体和20 mL/min氩气作为保护气体,分别以5、10、15、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升至 $900^\circ\text{C}$ 。

### 1.4 热解动力学参数

首先假定 $m_0$ 为油页岩的初始质量,按照预设的

升温程序进行加热,在此过程中油页岩发生热分解反应,在 $t$ 时刻,假定样品的质量为 $m_t$ ,而最终不能分解的残余物的质量记为 $m_\infty$ ,因此,油页岩的热解转化率 $\alpha$ 可表示为:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

对于分解反应,分解速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

式中, $k$ 为Arrhenius速率常数, $k = A \exp(-\frac{E}{RT})$ ;  $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ ;  $E$ 为活化能, $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $T$ 为热力学温度, $\text{K}$ ;  $R$ 为气体常数。

因此,油页岩热解的总反应方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-\frac{E}{RT}) f(\alpha) \quad (3)$$

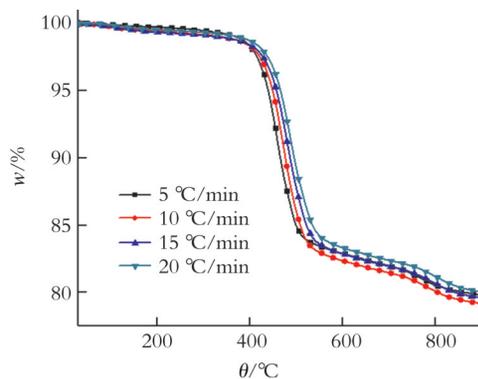
在非等温的条件下升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ ,代入式(3)得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT}) f(\alpha) \quad (4)$$

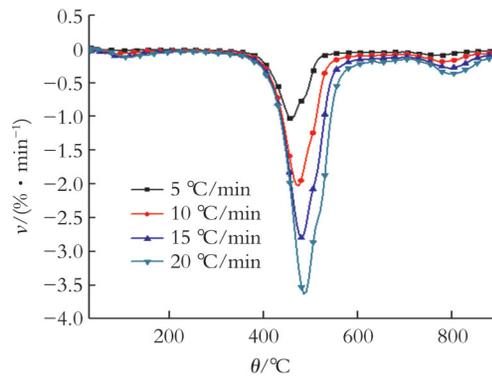
式中, $f(\alpha)$ 的函数形式包括其中的反应级数,由反应类型或反应机制所决定,通常取 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 。

### 1.5 油页岩热解特性分析

图1为在不同升温速率下油页岩的热重曲线。



(a) TG



(b) DTG

图1 在不同升温速率下油页岩的热重曲线

从图 1 可以看出,油页岩的热解包括 3 个阶段,第一阶段为室温~300 °C,主要是水分的析出阶段,由于实验前经过鼓风干燥箱进行干燥,所以失重比较平缓。第二阶段为 300~600 °C,是油页岩有机质分解的主要阶段;第三阶段为 600~900 °C,该阶段失重平缓,主要发生一些碳酸盐矿物质的分解反应。

在不同升温速率下,油页岩的 TG 及 DTG 曲线具有相似的变化趋势。从图 1(a)可以看出,随着升温速率的增加,油页岩热解的第二阶段初始热解温度和终止温度均增加。这是因为升温速率增加,油页岩热解时没有充分的时间接收热量,使初始热解温度和终止温度均升高。从图 1(b)可以看出,随着升温速率的增加,油页岩热解峰面积增大,且最大失重速率以及其温度都增加。这主要是因为升温速率增加时,热解产物来不及析出而产生的滞后现象。

## 2 动力学分析与讨论

### 2.1 DAEM 模型动力学分析

在使用 DAEM 模型时假设以下几点:

(1)活化能分布假设是各反应的活化能呈现出连续分布的函数模式。

(2)无限平行反应假设是允许大量独立的一级反应组成的反应体系,每阶段反应的活化能都不同。

满足以上两点假设,油页岩热解过程就可以作为一级动力学反应,其热解过程可以表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d(\Delta\alpha)}{dt} = A e^{-E/RT} (\Delta\alpha^* - \Delta\alpha) \quad (5)$$

式中, $\Delta\alpha$  为每一时刻的热解转化率,%; $\Delta\alpha^*$  为活化能在  $E \sim (E + \Delta E)$  的热解转化率,%。

在升温速率为  $\beta$  的程序升温中,有  $T = T_0 + \beta t$ ,即  $\beta = \frac{dT}{dt}$ ,采用阶跃近似函数整理得:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln[-\ln(1-\alpha)] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

用一个跃迁函数(当  $E = E_s$  时)来简化式(6),若  $E_s$  满足  $\Phi(E_s, T) \cong 0.58$ ,可以简化为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

在同一热解转化率下,无论是程序升温还是恒温热解,通过作  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  与  $\frac{1}{T}$  直线,每个转化率对应的活化能由直线斜率计算得到, $A$  由截距计算得到。表 2 为 DAEM 模型计算的热解动力学参数。

表 2 DAEM 模型计算的热解动力学参数

转化率	活化能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	指前因子 /min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0.1	182.07	2.65×10 <sup>9</sup>	0.999 9
0.2	184.08	8.64×10 <sup>9</sup>	0.991 0
0.3	187.65	3.28×10 <sup>12</sup>	0.994 4
0.4	192.72	3.92×10 <sup>12</sup>	0.999 4
0.5	198.70	2.94×10 <sup>10</sup>	0.999 0
0.6	200.62	2.31×10 <sup>10</sup>	0.989 2
0.7	209.43	4.91×10 <sup>10</sup>	0.980 5
0.8	232.29	4.06×10 <sup>11</sup>	0.990 7
0.9	432.74	2.23×10 <sup>19</sup>	0.994 4

由表 2 可知,通过 DAEM 模型计算出  $R^2 > 0.98$ ,活化能为 182.07~432.74 kJ/mol,其整体上随着转化率的增加而增大,且在转化率从 0.8 增加至 0.9 时,活化能急剧增加。这表明随着转化率的增加,油页岩热解变得困难。这是因为在加热过程中,侧链和活性官能团的热稳定性首先被破坏,分解温度较低,初始活化能也较小;随着温度的升高,较高化学键能的化学键开始断裂,所以表观反应的活化能逐渐增加<sup>[22-23]</sup>。

### 2.2 Coats-Redfern 法动力学分析

由热重行为分析可知,油页岩热解主要的热解阶段是在第二阶段(300~600 °C),因此 Coats-Redfern 法动力学分析选取第二阶段进行动力学分析。

利用 Coats-Redfern 法分离变量、整理并取近似值得:

①当  $n=1$  时,

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

②当  $n \neq 1$  时,

$$\ln\left[1 - \frac{(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

对于一般的反应温度范围和大部分活化能,  $\frac{2RT}{E} \ll 1$ ,因此  $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$  可以认为是常数。当  $n=1$  时,  $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$  对  $\frac{1}{T}$  作图,当  $n \neq 1$  时,  $\ln\left[1 - \frac{(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$  对  $\frac{1}{T}$  作图,当选取的  $n$  值比较恰当时,二者呈现线性关系,活化能  $E$  与频率因

子A的值可通过直线斜率 $-\frac{E}{R}$ 与截距 $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$ 求得。

利用Coats-Redfern法拟合求得 $n=1$ 时的直线图见图2。从图2中可以看出,当 $n=1$ 时,拟合图和实验数据基本吻合,决定系数均大于等于0.990。此外,由图2的斜率和截距计算出的热解动力学参数见表3。

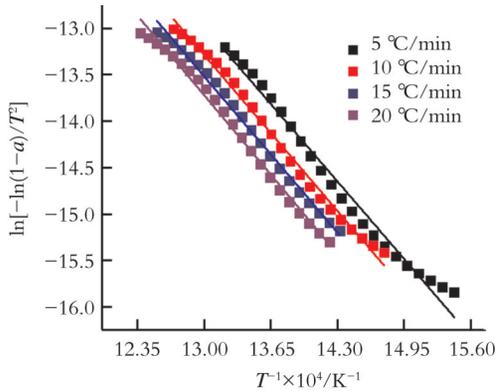


图2 不同升温速率的Coats-Redfern法拟合直线图( $n=1$ )

表3 Coats-Redfern法计算出的热解动力学参数

升温速率/ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A/\text{min}^{-1}$	$R^2$
5	374~500	106.53	$5.02\times 10^6$	0.990
10	404~515	107.20	$4.10\times 10^6$	0.994
15	425~525	107.70	$3.47\times 10^6$	0.994
20	430~535	109.40	$3.96\times 10^6$	0.991

由表3可知,线性拟合的相关性都很高,这说明Coats-Redfern法分析是适合的。同时,升温速率对油页岩主要热解阶段的活化能影响不大,但整体趋势是随着升温速率的增加而增加<sup>[24]</sup>。此外,在300~550 $^{\circ}\text{C}$ ,Coats-Redfern法把油母质热解当作是单一的热解反应,所以求出的活化能属于某一温度范围内热解过程波动的平均值,因此表观活化能较小。这表明利用Coats-Redfern法来描述油页岩的热解过程存在不足。

### 2.3 FWO法动力学分析

FWO法在求取 $E$ 时,不涉及反应机理函数,避免了相应误差,但是由于温度积分采用近似的方法,所以会引入近似的误差。

温度积分后整理公式得:

$$G(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(u) = \frac{AE}{\beta R} \frac{e^{-u}}{u^2} \left( \frac{1}{u^0} - \frac{2!}{u^1} + \frac{3!}{u^2} - \frac{4!}{u^3} + \dots \right) \quad (10)$$

选择式(10)右面括号里的前两项,然后对等式两侧取对数,得:

$$\ln P(u) = -u + \ln(u-2) - 3\ln u \quad (11)$$

如果 $20 \ll u \ll 60$ ,用泰勒级数展开对数项并取一阶近似,得:

$$\lg P(u) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (12)$$

整理得FWO方程:

$$\lg \beta = \lg \left[ \frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (13)$$

由等转化率法的一般原理可知,当4条热分析曲线上转化率相等时, $G(\alpha)$ 也必然相等。因此,在4条等转化率的加热速率曲线中, $\lg \beta$ 与 $\frac{1}{T}$ 表现出线性相关,通过曲线的斜率能够求出转化率对应的表观活化能<sup>[25]</sup>。

在升温速率为5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下,利用FWO法分析了油页岩在400~750 $^{\circ}\text{C}$ 的转化率(0.1~0.9)所对应的热解反应活化能与决定系数,结果见表4。

由表4可知,通过FWO法计算出的活化能为175.97~425.80 $\text{kJ}/\text{mol}$ ,其整体上随着转化率的升高而增大,最大值为425.80 $\text{kJ}/\text{mol}$ ,并且 $R^2 > 0.92$ 。这与DAEM模型计算出的活化能变化规律是一致的,且活化能较为接近,但决定系数整体上较小。

### 2.4 Doyle法动力学分析

Doyle法计算活化能不涉及反应机理,避免了选择反应机理可能带来的误差。Doyle法能够检测通过假设反应机理方法求得活化能,但该方法通常需要3个以上的 $\beta$ 值。对式(4)分离变量积分整理可得:

$$\ln \beta = \ln \left[ \frac{AE}{RF(\alpha)} \right] - 2\ln \left( \frac{E}{RT} \right) - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

式中, $F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}$ ,当 $\alpha$ 为常数时,

$f(\alpha)$ 为定值, $2\ln\left(\frac{E}{RT}\right)$ 变化很小。因此,在不同的 $\beta$ 下,只需选择相同的 $\alpha$ ,此时 $\ln \beta$ 与 $\frac{1}{T}$ 是线性的,并且可以从斜率计算热解反应的活化能。

在升温速率为5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下,利用Doyle法分析了油页岩在400~750 $^{\circ}\text{C}$ 的转化率(0.1~0.9)所对应的热解反应活化能与决定系数,结果见表5。

由表5可知,Doyle法与FWO法相似,但是Doyle法计算出的活化能较大,其随着转化率的增加从188.65 $\text{kJ}/\text{mol}$ 逐渐增加到447.88 $\text{kJ}/\text{mol}$ 。

表 4 FWO 法计算的油页岩热解反应活化能与决定系数

转化率	温度/°C				活化能 /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min		
0.1	409	414	420	430	175.97	0.996 7
0.2	434	445	450	460	182.23	0.996 5
0.3	449	459	465	475	188.91	0.984 4
0.4	454	469	480	485	194.92	0.980 7
0.5	469	479	490	495	200.43	0.941 1
0.6	479	494	504	510	203.16	0.997 0
0.7	494	509	519	525	212.45	0.998 5
0.8	529	534	549	560	234.11	0.929 5
0.9	719	729	739	744	425.80	0.980 2

表 5 Doyle 法计算的油页岩热解反应活化能与决定系数

转化率	温度/°C				活化能 /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min		
0.1	409	414	420	430	188.65	0.996 7
0.2	434	445	450	460	191.55	0.996 5
0.3	449	459	465	475	198.21	0.984 4
0.4	454	469	480	485	204.61	0.980 7
0.5	469	479	490	495	210.84	0.941 1
0.6	479	494	504	510	213.67	0.997 0
0.7	494	509	519	525	223.31	0.998 5
0.8	529	534	549	560	246.26	0.929 5
0.9	719	729	739	744	447.88	0.980 2

### 3 结 论

(1) Coats-Redfern 法、DAEM 模型、Doyle 法与 FWO 法都能够适用抚顺油页岩热解动力学分析。

(2) 相比 DAEM 模型、Doyle 法与 FWO 法，

Coats-Redfern 法求得的  $E$  最低。

(3) 通过 DAEM 模型、Doyle 法与 FWO 法计算可知,油页岩热解过程中  $E$  随着转化率升高而增大, DAEM 模型和 FWO 法得到的  $E$  较为接近,且 DAEM 模型的决定系数最高。

### 参 考 文 献

- [1] Matheson S G, Sorby L A. Proposals for the reporting of oil shale resources in Queensland, Australia[J]. Fuel, 1990, 69(9): 1076-1080.
- [2] 尹晓含,曹祖宾,曹传洋,等.油母页岩干馏油气冷凝回收工艺系统模拟与优化[J].石油化工高等学校学报,2019,32(3): 20-27.
- [3] Liu Z, Meng Q, Dong Q, et al. Characteristics and resource potential of oil shale in China[J]. Oil Shale, 2017, 34(1): 15-41.
- [4] Wang S, Liu J X, Jiang X M, et al. Effect of heating rate on products yield and characteristics of non-condensable gases and shale oil obtained by retorting Dachengzi oil shale[J]. Oil Shale, 2013, 30(1): 27-47.
- [5] Nazzal J M. The influence of grain size on the products yield and shale oil composition from the Pyrolysis of Sultani oil shale [J]. Energy Convers Manage, 2008, 49(11): 3278-3286.
- [6] Khalil A M. Oil shale pyrolysis and effect of particle size on the composition of shale oil[J]. Oil Shale, 2013, 30(2): 136

- 146.
- [7] Jaber J O, Probert S D, Williams P T. Influence of particle size, grade and pyrolysis temperature on the oil yield from Jordanian oil shales[J]. Oil Shale, 1999, 16(3): 197-221.
- [8] Ahmad N, Williams P T. Influence of particle grain size on the yield and composition of products from the pyrolysis of oil shales[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1998, 46(1): 31-49.
- [9] Al-Ayed O S, Matouq M. Influence of pyrolysis environment on liquid product and sulfur of oil shale[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2009, 31(8): 679-686.
- [10] Wang S, Jiang X, Han X, et al. Effect of retorting temperature on product yield and characteristics of non-condensable gases and shale oil obtained by retorting Huadian oil shales[J]. Fuel Process Technol, 2014, 121(1): 9-15.
- [11] Pan L W, Dai F Q, Li G, et al. A TGA/DTA-MS investigation to the influence of process conditions on the pyrolysis of Jimsar oil shale[J]. Energy, 2015, 86: 749-757.
- [12] Lan X Z, Luo W J, Song Y H, et al. Effect of the temperature on the characteristics of retorting products obtained by Yaojie oil shale pyrolysis[J]. Energy Fuels, 2015, 29(12): 7800-7806.
- [13] Degirmenci L, Durusoy T. Effect of heating rate and particle size on the pyrolysis of Goynuk oil shale[J]. Energy Sources, 2005, 27(9): 787-795.
- [14] 彭思媛,郭洪范,周洁琼,等.油页岩低温含氧载气干馏产油率的影响因素[J].当代化工,2013,42(7):885-888.
- [15] Al-Harashsheh A, Al-Ayed O, Al-Harashsheh M D, et al. Heating rate effect on fractional yield and composition of oil retorted from El-lajjun oil shale[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2010, 89(2): 239-243.
- [16] Wang S, Jiang X, Han X, et al. Effect of residence time on products yield and characteristics of shale oil and gases produced by low-temperature retorting of Dachengzi oil shale[J]. Oil Shale, 2013, 30(4): 501-516.
- [17] Yue C T, Liu Y, Ma Y, et al. Influence of retorting conditions on the pyrolysis of yaojie oil shale[J]. Oil Shale, 2014, 31(1): 66-78.
- [18] 王擎,徐峰,孙佰仲,等.采用等转化率法研究油页岩热解的动力学特性[J].中国电机工程学报,2007,27(26):35-39.
- [19] 薛华庆,李术元,齐永丽,等.窑街油页岩热解动力学研究[J].内蒙古石油化工,2009,35(2):98-100.
- [20] Liu Q Q, Han X X, Li Q Y, et al. TG - DSC analysis of pyrolysis process of two Chinese oil shales[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 116(1): 511-517.
- [21] 孙佰仲,王擎,王海刚,等.油页岩挥发分析出及燃烧反应中活化能变化规律研究[J].中国电机工程学报,2011,31(35):103-109.
- [22] 朱廷钰,肖云汉,聂超群,等.煤温和气化动力学研究[J].煤炭转化,1999,22(4):45-47.
- [23] 迟姚玲,李术元,马玉华,等.龙口油页岩热解特性及动力学研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(4):112-115.
- [24] 李少华,柏静儒,孙佰仲,等.升温速率对油页岩热解特性的影响[J].化学工程,2007,35(1):64-67.
- [25] 蒋荣亮,魏刚,徐洪耀.NH-POSS基耐高温环氧树脂的制备及动力学分析[J].当代化工,2019,48(9):1959-1963.

(编辑 宋官龙)