

研究论文

# 生物质与油页岩共热解研究进展

翟英媚, 朱轶铭, 杨天华

(沈阳航空航天大学 能源与环境学院, 辽宁 沈阳 110136)

**摘要:** 生物质与油页岩共热解制油可解决页岩油产率低、生物油含氧高等问题, 兼顾了油产率及品质, 且具有正向协同效果。共热解油精制后可作为石油的替代能源且具备较高经济性, 能够缓解我国石油资源短缺的现状。基于以上背景, 对生物质与油页岩共热解相关研究进展进行了综述。首先分别对油页岩、生物质热解特性进行探讨, 论述了生物质原料及热解温度对共热解过程及产物特性的影响, 特别是过高热解温度导致的二次反应对共热解产物分布的显著影响。在此基础上分别总结了共热解过程中普遍存在的自由基释放-结合机制、碱金属/碱土金属 5 种催化机制和不同种类矿物质催化机制, 并基于此说明了共热解协同机理, 即协同作用是自由基结合与多重催化机制共同作用的结果。最后基于研究现状, 从新型设备、微观机理和数值模拟等角度对生物质/油页岩共热解未来研究方向进行展望。

**关键词:** 油页岩; 生物质; 共热解; 协同作用; 催化机制

**中图分类号:** TE662; S216 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2022)06-0072-10

## Research progress on co-pyrolysis of biomass and oil shale

ZHAI Yingmei, ZHU Yiming, YANG Tianhua

(College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Co-pyrolysis of biomass and oil shale to produce oil can solve the problems of low shale oil yield and high oxygen content of bio-oil, which considered both oil yield and quality with a positive synergy. The co-pyrolysis oil with high economy can be used as an alternative energy source for petroleum after refining, and further alleviate the oil shortage in China. Based on the above background, the research progress on co-pyrolysis of biomass and oil shale was reviewed. Firstly, the pyrolysis characteristics of oil shale and biomass were discussed, respectively. Then the effects of biomass raw materials and pyrolysis temperature on the co-pyrolysis process and product characteristics were clarified, especially the significant effect of secondary reactions on product distribution due to the excessive pyrolysis temperature. On this basis, the free radical release-binding mechanism, five alkali/alkaline earth metal catalytic mechanisms and various types of mineral catalytic mechanism were summarized. The synergy mechanism were explained as a result of the combination of free radicals and the multiple catalytic behavior. Finally, based on the research status, the future prospects of biomass-oil shale co-pyrolysis were proposed from several aspects including new experimental equipment, micro mechanism and numerical modelling study.

**Key words:** oil shale; biomass; co-pyrolysis; synergy; catalytic mechanism

## 0 引言

当今全球发展普遍面临化石燃料短缺与环境污染两大问题。我国石油资源匮乏, 对外依存程度日益增高, 因此, 对寻找石油替代燃料提出迫切要

求<sup>[1]</sup>。可替代能源的选择必须综合考虑其可用性、经济效益和环境效应。油页岩与生物质因其各自特点受到广泛关注。

油页岩是一种非传统的腐泥质化石能源, 通过油页岩热解得到的页岩油, 无论是成分还是性质都

收稿日期: 2021-04-05; 责任编辑: 张 鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE21040501

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51876131)

作者简介: 翟英媚(1997—), 女, 辽宁沈阳人, 硕士研究生。E-mail: yingmeizhai@126.com

通讯作者: 杨天华(1974—), 女, 吉林吉林人, 教授, 博士。E-mail: thyang@sau.edu.cn

引用格式: 翟英媚, 朱轶铭, 杨天华. 生物质与油页岩共热解研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(6): 72-81.

ZHAI Yingmei, ZHU Yiming, YANG Tianhua. Research progress on co-pyrolysis of biomass and oil shale[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(6): 72-81.



移动阅读

与原油十分相似。作为非常规油气资源,油页岩资源丰富,特征优良,且其开采技术发展已较成熟,为21世纪重要的补充能源<sup>[2]</sup>。我国石油探明储量仅占世界总探明储量的2.7%,而用已探明的油页岩折合页岩油储量约为4 400亿t,位居世界第4,油页岩开发利用在我国应用潜力巨大<sup>[3]</sup>。油页岩利用方式多样,目前主要采用干馏制油和直接燃烧,其中干馏制取页岩油技术成熟、应用前景广阔<sup>[4]</sup>。页岩油精制后可替代石油,但由于页岩油通常含不饱和烃、长链烃、杂原子化合物等成分,需进一步采用加氢等工艺进行精制,提高页岩油品质以实现替代石油的目的<sup>[5]</sup>。

作为绿色可再生能源,生物质能在国际上已有大量应用范例,国内外关注日益增加。生物质能源是世界上最大的可持续能源,每年约有2 000亿t初级产品,生物质资源的丰富性可支持生物质能源的研究<sup>[6]</sup>。典型的可利用生物质包括:农业废弃物,如麦秆、稻壳等农作物剩余物;林业废弃物,如森林残余物、木材、木炭等;城市生活垃圾,如纸屑、城市污泥等;能源植物,如油菜、甘蔗等;此外,也包括禽畜粪便、工业废水、餐饮废油等<sup>[7]</sup>。生物质能来源充足,成本低廉,与现今价格日益上涨的煤炭及石油等燃料相比有较大价格优势。煤等常规能源在燃烧中产生SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO<sub>2</sub>及粉尘等有害成分,相比之下,生物质燃料具有挥发分高,着火温度低,燃烧生成CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>含量低等优点;同时生物质灰分低,粉尘排放量少,有助于减少颗粒物污染;生物质燃烧释放的CO<sub>2</sub>均在植物生长中通过光合作用固定,因此被认为是一种CO<sub>2</sub>“零排放”的能源<sup>[8]</sup>。生物质可通过物理或化学转化制取液氢、甲醇、柴油、汽油等高品质燃料,提取燃料的成本低于石油、煤炭<sup>[9]</sup>。生物质热解技术以低成本、连续化生产工艺制取气、液、固产品,提高生物质能量密度并提取高附加值的化学品。研究表明,通过热解从生物质中获取、运输与储存燃料相比气化、生化途径更具经济优势<sup>[10]</sup>。

尽管油页岩、生物质热解均已取得较好研究进展,但在技术选择、产品品质和相关污染控制等方面仍有很大发展空间。当前我国面临实现碳达峰、碳中和重要目标要求<sup>[11]</sup>,对碳中性能源生物质的利用需要进一步加强,但生物质热解制生物油的高黏度、高含氧量和强腐蚀性等缺点有待解决<sup>[12]</sup>。当前大量学者关注生物质与油页岩共热解,从原料特性、协同作用和产物分布等方面进行了研究,探索共热解行为特性和主导热解油品质的关键因素<sup>[13-15]</sup>。共

热解相比于单独热解具有以下优点:①提升生物油品质。油页岩较高的有效氢碳比能够向生物质供氢,氢自由基与含氧官能团结合导致热解油中含氧组分减少,热值提高<sup>[16-19]</sup>;②提高页岩油产率。生物质与油页岩热解温度区间存在重叠,因此生物质热解产生的小分子自由基可参与油页岩热解自由基反应,促进油相产物形成<sup>[15]</sup>;③可合理利用低品位能源并实现碳减排。

生物质与油页岩共热解过程中存在自由基结合、碱金属催化和矿物质催化多重协同作用<sup>[20]</sup>。基于此,笔者对生物质与油页岩共热解产物分布规律、多重催化协同作用相关研究工作进行综述,为进一步认识并深入研究生物质与油页岩共热解过程提供思路。

## 1 生物质与油页岩热解概述

油页岩热解三相产物主要包括页岩油、页岩气和半焦,其主要产油成分干酪根是由芳香烃、脂肪烃和含氧官能团组成的三维聚合大分子有机物<sup>[21]</sup>。干酪根热解反应模型如图1所示,其中脂肪烃是主要的油气来源<sup>[22]</sup>,而芳香碳无任何产油产气能力,最终转化为残碳<sup>[23]</sup>。干酪根可依据所制取油/气特性分为3类:Ⅰ型干酪根,氢碳原子比高于1.5,氧碳原子比低于0.1,生成的液态烃的能力最好;Ⅱ型干酪根,氢碳原子比在1.0~1.5,氧碳原子比在0.1~0.2,产油能力通常低于Ⅰ型干酪根;Ⅲ型干酪根来源于木质陆源物质,氢碳原子比最低,氧碳原子比最高,生成气态烃的倾向较高<sup>[24-25]</sup>。油页岩中干酪根以Ⅰ型和Ⅱ型为主,适合干馏制油。煤中主要有机质成分同为干酪根,油页岩与煤热解性质相似,主要区别在于油页岩中灰分通常高于40%。此外油页岩制得页岩油氢碳比高于煤,制油经济性更高。页岩油相对密度大、轻馏分少、不饱和烃多且含氮、硫、氧较高,通常还需采用加氢等提质手段精制处理<sup>[26]</sup>。

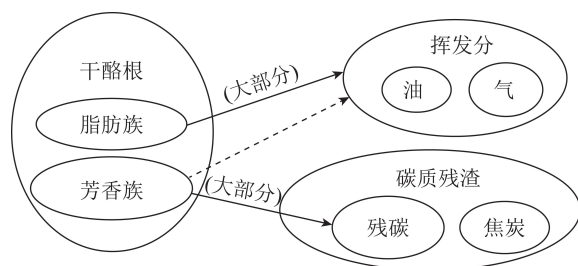


图1 干酪根热解反应模型

Fig.1 Kerogen pyrolysis reaction model

干酪根的热解可分为2个过程:干酪根热解生

成沥青以及沥青热解生成油、热解气和半焦<sup>[27]</sup>。油页岩热解过程随温度升高大致可分为4个阶段:第1阶段主要消除干酪根中存在的吸附气体和水;第2阶段析出少量小分子化合物;第3阶段质量减少最剧烈,挥发分析出速率达到顶峰;第4阶段发生二次缩聚反应,液体产物产率减少和气体产物产率增加,同时部分碳酸盐矿物质分解从而释放CO<sub>2</sub><sup>[28]</sup>。

作为油页岩热解液相产物,页岩油主要成分为脂肪烃,同时包含芳香族化合物、杂原子化合物等<sup>[29]</sup>。脂肪烃中以烷烃类为主,杂环类化合物中烷醇类化合物居多,芳烃类化合物包含轻质芳烃类和稠环芳烃类等<sup>[30]</sup>。气相产物主要包括含氧气体、氢气、甲烷和轻烃。含氧气体(CO、CO<sub>2</sub>)的形成取决于油页岩中氧元素存在形式,CO是由油页岩中酚类、醚基、羰基、酮类、杂环氧及短链脂肪酸等含氧官能团断裂生成<sup>[31]</sup>,而CO<sub>2</sub>来自于油页岩中羧基、羧酸根和甲氧基,在高温下油页岩中还会有碳酸盐受热分解生成CO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>。氢气由热解过程中自由基缩聚形成,还有部分是由芳香族化合物缩聚脱氢而产生<sup>[26]</sup>。甲烷的生成归因于3种共价键的断裂:第1种C<sub>al</sub>-O由脂肪侧链断裂形成;第2种C<sub>al</sub>-C<sub>al</sub>由脂肪链上甲基官能团断裂所致;第3种C<sub>al</sub>-C<sub>ar</sub>是芳香侧链上甲基断裂与氢自由基结合生成<sup>[26,32-33]</sup>。分子量更高的轻烃类气体(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, n≥2)是在低温时由脂肪侧链断裂形成,高温下由二次分解导致。

油页岩热解过程主导机制是自由基释放-结合行为。由于油页岩与煤同属于重质有机资源,热解主导机理类似。刘振宇<sup>[34]</sup>研究了煤受热时的自由基碎片反应,打破了电子自旋共振仪测试出的自由基反应机理的看法,修正了煤热反应机理模型,认为只有活性自由基才是控制反应的关键;煤的自由基反应发生在煤内部及外部,煤的内部反应为挥发的自由基与煤的反应和挥发自由基之间相互反应,煤外部的反应只有后者。

生物质主要有机成分包括纤维素、半纤维素和木质素。相比于油页岩,生物质热解过程中挥发分更易释放,制取的生物油含氧量高,热值相对较低<sup>[35-36]</sup>。生物质热解过程同样由自由基机理主导。相比于煤、油页岩,生物质在较低温度下热解即可制得生物油,产油率、产气率较高<sup>[37]</sup>。生物油油品与页岩油存在差异,其中芳香族化合物、含氧化合物较多。热解过程也可分为4个阶段:干燥阶段、预热阶段、固体快速分解阶段和碳化阶段。干燥阶段为表面及层间水蒸发阶段;预热阶段几乎不失重,生物质中较不稳定的半纤维素开始分解生成少量CO、CO<sub>2</sub>

等气体;固体快速分解阶段质量急剧下降,纤维素、半纤维素和木质素发生复杂的反应,析出大量挥发分;碳化阶段主要是残碳的二次反应<sup>[38]</sup>。

通常,油页岩在热解350~600℃,而生物质中纤维素、半纤维素在400℃前热解完全,木质素热解区间较广且失重较不明显<sup>[39]</sup>。许多学者指出反应温度区间重合的部分才可能发生协同效应<sup>[40-42]</sup>,然而一些研究者否认了这一观点,因为协同作用不只是气-气反应,还存在气-固反应,不可忽视固体间的催化作用<sup>[13,43]</sup>。

## 2 生物质与油页岩共热解特性

### 2.1 共热解过程特性

为直观地观察生物质与油页岩共热解中的协同作用,通常采用同步热分析仪进行热失重测试与分析得到热重(TG)曲线,并一次积分后得到DTG曲线,可反映热解反应质量变化速率随温度的变化。通过比较实际质量变化与理论质量变化、实际质量变化速率与理论质量变化速率可反映协同效应。JIANG等<sup>[14]</sup>通过共热解过程热重试验,发现菌糠能够改变油页岩的热解特性,表现在油页岩热解区间提前、实际失重增多、活化能下降。邵佳晔<sup>[15]</sup>将碱性木质素与油页岩共热解,TG曲线在低温区并未发现明显协同效果,高温区协同作用则十分显著,体现了不同温度区间共热解协同机制的差异性。

干酪根转化为沥青的过程是油页岩热解的核心步骤,在共热解过程中发挥重要作用。有学者认为沥青包裹生物质导致挥发分释放困难,抑制了生物质热解<sup>[16,43]</sup>;但CHEN等<sup>[17]</sup>则认为生物质析出的挥发分被沥青吸收,在后续热解过程中重新释放。DAI等<sup>[16]</sup>以实际质量变化值与理论质量变化值的差值ΔW和计算出的反应活化能作为判定协同作用的依据,低温下转化率较低时ΔW>0、活化能也较高,表明该温度范围油页岩与螺旋藻存在负向协同作用,反应难度较大,推测原因为螺旋藻颗粒被沥青包裹使得挥发分难以释放,但随温度持续升高,挥发分突破沥青黏性屏障,此时ΔW<0、活化能降低表现为正向协同作用。LIN等<sup>[28]</sup>对油页岩对污泥热解的抑制作用解释为:干酪根分解成沥青包裹在污泥表面使挥发分难以释放,造成热解前期ΔW为正数,总体来看污泥的添加使热解活化能降低。而对小麦秸秆与油页岩共热解的热重研究中,290~400℃发现失重过程加速,此阶段为生物质主要质量变化区间,同时也是干酪根向沥青转化的阶段,研究者认为生物质纤维素、半纤维素分解阶段析出的小分子烃



类自由基及氢自由基在干酪根向沥青转化过程中被沥青吸收,而后具有高氢碳比的沥青分解产生更多氢气及饱和轻烃<sup>[17]</sup>。

当前对生物质与油页岩共热解过程的研究方法主要集中在理论/实际失重差值和动力学计算,在机理验证等方面尚需新的手段。

## 2.2 产物组成与分布特性

共热解的产物分布与产率主要受生物质种类、热解条件、混合比例、反应器类型等影响,其中原料和热解温度的选择是影响产物特性的最主要因素。

### 2.2.1 共热解原料选择

由于生物质种类广泛且成分相差较大,不同类型生物质对共热解影响不同。

小麦秸秆作为常规农业废弃物在热解中应用广泛,对小麦秸秆与油页岩共热解产物特性相关研究已见报道,CHEN等<sup>[17]</sup>发现共热解油中碳链长度高于理论值,表现在油中轻质组分减少,中质组分增加,且相比于生物油含氧组分与杂原子化合物减少,油品提升。由于生物质挥发分含量更高,理论上生物质掺混比例越高,产油率越高,但实际研究结果存在偏差:最佳效果出现在小麦秸秆掺混比例较小时,下获得最高产油率、最少杂原子烃和含氧化合物含量,验证了存在协同作用<sup>[17]</sup>。

以常见林业废弃物为代表的木质生物质也常被用作热解原料。木材中木质素含量较高,热解所得生物油中酚、酸、酯、醇等含氧化合物占主导。研究表明木材与油页岩共热解时,油中含氧烃类较生物油减少,从碳链长度来看, $C_2 \sim C_9$ 受到抑制, $C_{10} \sim C_{19}$ 得以促进<sup>[18]</sup>;当木材掺混比较低时促进了产油率提高,而随着掺混比升高则表现为抑制作用,同时,木材掺混比对油成分分布也产生不同程度的影响:木材掺混比不超过50%时含杂原子烃类受到抑制,而不饱和烃得以促进;木材掺混比高于50%时表现出完全相反的效果<sup>[18]</sup>。

除农林生物质外,微藻、菌糠作为共热解原料的相关研究已有报道。在油页岩与生物质微藻共热解研究中,微藻作为藻类生物质含有大量脂质、蛋白质和可溶性多糖,这些组分决定了热解油以酸类化合物为主,还有烃类和少量含氮化合物;二者共热解油中检测到苯系物增多、多环芳烃减少,表明油品提升。由于2种原料性质存在较大差异,掺混比例对共热解产物影响显著,引入油页岩使热解油中酸类减少,脂肪烃、芳香烃、醇类和酚类增多,微藻掺混比例在70%以上时,检测到共热解油中烃类含量上升;掺混比例降至50%以下时则相反,归因于油页

岩中大量的惰性灰分抑制反应进行<sup>[16]</sup>。姜海峰<sup>[19]</sup>采用生物质菌糠与油页岩进行共热解,发现其中碳元素的质量分数较页岩油高1.6%,而氧元素低1%;从官能团角度看,相比于页岩油,共热解油酯类、酮类减少,醇类、酚类增多,原因可能是菌糠向油页岩供氢实现了转化;菌糠的添加也引入了更多芳香族化合物,从而减少了脂肪族化合物的比例,将油页岩与菌糠以相同质量比进行共热解,与页岩油相比,共热解油产品中脂肪族减少了4.73%,芳香族增加了7.44%,表明菌糠的添加增强了脂肪烃的芳构化反应。研究认为,添加生物质菌糠后热解油品质在元素、化合物成分等方面均得到了提高。袁忠强<sup>[13]</sup>用模化物探究生物质各组分与油页岩共热解机制,分别将纤维素、木质素与油页岩进行共热解,将所得热解油蒸馏,掺混纤维素的热解油中汽油馏分较理论值高出4.79%,柴油硫分高出4.62%,共热解油品较页岩油更轻;但木质素与油页岩几乎不存在协同作用,原因是木质素在油页岩上不吸附。此外,许多生物质与油页岩共热解研究中检测到共热解能够促进甲烷释放<sup>[20]</sup>,合理的生物质掺混量可使释放达到最大值,其中10%为污泥添加量最佳掺混比例,说明共热解有利于烃类物质析出<sup>[28]</sup>。

从不同类型生物质与油页岩共热解研究可知,生物质掺混量对热解产物的影响与其类型同样重要,不同的掺混量可能导致相反的结果,因此选用最佳生物质掺混量是获得目标产物的关键。

### 2.2.2 共热解温度

生物质中有机质通常由键能较弱的R—O—R键连接,油页岩中有机质以不易断裂的C—C紧密连接,因此在升温过程中生物质率先热解,高温下生物质焦堆积密度变小同时油页岩受热矿物质孔径变大,这种结构降低了油页岩挥发分释放难度,使反应更易发生<sup>[44-45]</sup>。但对比生物质与煤共热解的相关研究,有学者指出生物质掺混量较多时生物质焦包裹在煤表面,导致煤析出挥发分受阻<sup>[46]</sup>,还有沥青包裹生物质使失重出现滞后情况<sup>[18]</sup>,在不同热解温度区间二者相互作用机制尚未完全明确。

对于油页岩与生物质,有机质分解完全即获得最大产油率,但高温下可能发生二次反应,造成产油率达到最大值后下降<sup>[47-48]</sup>。二次反应通过高温下提供更多能量改变有机结构分解路径,导致油向气转换<sup>[49]</sup>。CHEN等<sup>[18]</sup>的研究中证实了这一点,即随热解温度升高在油产率降低的同时提高气产率,木材与油页岩在最佳比例(油页岩、生物质质量比为3)下共热解,热解温度520℃时协同作用最显

著,继续升温则油产率下降且  $\text{CO}_2$  产率明显提高,是由含氧官能团在高温下脱除效果变强导致。二次反应程度可由  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  比值反映,表示不饱和烃生成程度<sup>[50]</sup>,研究发现热解温度与其比值呈正比,尤其是 520 °C 后  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  比值大幅升高,再次证实 520 °C 为油页岩与木材共热解过程中二次反应发生的温度<sup>[18]</sup>。在油页岩-菌糠热解体系中,二次反应过渡温度为 540 °C,540 °C 前油产率单调增加,之后气产率单调增加<sup>[14]</sup>。高温向有机质断键提供更多能量不仅表现在二次反应,对油品也具有一定提升作用。微藻热解过程中脂质和碳水化合物首先转化为酸类化合物,高温下酸类化合物再转化为酯和醛,热解温度超 500 °C 后热解油中酸类化合物含量开始下降,研究表明 600 °C 为微藻与油页岩共热解最佳温度,表现在共热解油产率最高、油品质最佳<sup>[16]</sup>。

半焦是热解过程的固体产物,目前利用率较低,且处理不当会造成环境污染。通常可通过观察半焦的形貌及产率判断热解过程中可能发生的反应。随着热解温度升高,产物中半焦占比降低。油页岩半焦质量的减少与矿物质分解有关,如黄铁矿和方解石在高温下分别析出  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ <sup>[51]</sup>;而生物质热解中木质素热解温度区间很大,导致在纤维素、半纤维素热解完全后半焦继续减少<sup>[52]</sup>。共热解中半焦产率受温度的影响与上述两机制有关,研究表明油页岩与木材共热解温度从 430 °C 升高到 600 °C,半焦产率下降了 14.47%<sup>[18]</sup>。此外,油页岩对生物质半焦形貌有一定影响,柏静儒等<sup>[53]</sup>通过 SEM 观察碱性木质素半焦发现油页岩导致其表面出现鼓泡状颗粒且硬度增加。

温度作为影响热解的主要因素之一,在共热解中仍起到决定性作用。低温下,生物质与油页岩存在不同阶段互相包裹而延缓反应的可能性;高温下,二次缩聚反应能够改变三相产物产率。因此,选用合适热解温度并合理调配升温速率可以在生物质与油页岩共热解中获得最佳效果。

### 3 生物质与油页岩共热解协同机制

油页岩、生物质热转化过程中大分子结构受热断键产生的大量小分子碎片称为自由基,反应过程中大量活性自由基结合构成新物质<sup>[54]</sup>,少部分小分子结合物随载气带出冷凝或被有机溶剂吸收后形成油,其余的成为不可冷凝气;大部分自由基结合后留在半焦中形成固体产物<sup>[55]</sup>,在共热解过程中油页岩自由基与生物质自由基结合,对热解产物产率、成分有显著影响<sup>[15]</sup>。此外,生物质燃料中富含有机/无

机形态存在的碱金属,热解温度 500 °C 以下时少量释放,在 700 °C 以上时大量析出。KNUDSEN 等<sup>[56]</sup>、VAN 等<sup>[57]</sup>分别研究了农业废弃物与木质生物质燃烧过程中钾的释放率,发现 500 ~ 600 °C 时仅有约 10% 的钾释放,但在 800 ~ 1 000 °C 时释放率随温度的升高大幅度增加。在共热解过程中生物质碱金属/碱土金属(AAEM)对油页岩热解的催化作用已有大量报道。另外,油页岩灰分高,富含以硅铝酸盐为代表的矿物质组分。这些矿物质与常用的分子筛催化剂性质接近,对生物质表现出类似的催化作用<sup>[58-59]</sup>。可以认为,油页岩与生物质共热解过程中存在自由基相互作用、AAEM 催化机制和矿物质催化机制,共同构成共热解协同作用。

#### 3.1 自由基释放-结合机制

慢速热解过程中,自由基随温度缓慢升高分离并析出,共热解体系中 2 种原料自由基互相结合,但仅发生在重合的热解温度区间内<sup>[60-61]</sup>。氢自由基浓度在热解制油中尤为重要,大分子自由基碎片与氢自由基结合形成气相或液相的小分子产物<sup>[62-63]</sup>,烃类自由基与氢自由基结合能形成更多饱和烃类,提高热解油品质。氢碳比不仅决定生物质热解过程中芳烃的形成和焦炭的沉积,还表示供氢程度<sup>[64]</sup>。选择富氢原料共热解称为原位供氢法,常采用 PE、HDPE 等作为供氢体,受氢体对氢供体接受程度可由初始芳烃含量判定,初始芳烃含量越低与氢自由基结合程度越高<sup>[65]</sup>,符合条件的原料为低阶煤,即与生物质性质相似的煤。干酪根为有机大分子结构以键能较大的 C—C 键为主,自由基产生需要吸收更多热量;生物质则含较多 R—O—R,键能较弱,低温下即可产生自由基,二者共热解时生物质自由基首先析出,而后在温度重合区间二者自由基相互碰撞反应,产生协同效应。而快速共热解过程中,自由基产生与碰撞不限于温度重合区间,而是在短时间内几乎同时产生并反应,使协同效应最大化<sup>[46,66]</sup>,因此快速热解在提升共热解协同效果方面有良好的应用前景。

部分学者认为生物质向油页岩提供氢自由基<sup>[13,15]</sup>,也有学者认为油页岩在热解中对生物质进行原位供氢<sup>[18,67]</sup>。YU 等<sup>[67]</sup>认为生物质需要供氢载体以实现芳烃产率高的目标,而油页岩 H/C 高可作为氢供体,快速热解更易产生小分子自由基,油页岩提供的氢自由基可稳定更多小分子自由基阻止其重组为大分子自由基而形成焦炭。柏静儒等<sup>[53]</sup>对碱性木质素与油页岩共热解机理进行探究,指出碱性木质素更高的 H/O 使其在热解过程中率先释放



氢自由基,而后与油页岩释放的甲基结合释放更多甲烷。此外,氢自由基还具有加速反应进程的作用<sup>[14]</sup>。

生物质中纤维素、半纤维素热解挥发分大量释放,因此其分解温度区间为生物质主要热解区间,由于纤维素、半纤维素热解区间靠前,而油页岩热解区间相对靠后,在共热解中温度重合区间自由基浓度较小,造成产物变化不明显。尽管木质素热解区间与油页岩热解区间重合部分较多,但在纤维素、半纤维素热解完全后未观察到协同效果,原因可能是木质素自由基与油页岩自由基几乎不发生结合行为。

### 3.2 协同催化机制

除自由基结合作用外,常见的共热解协同机制还包括碱金属/碱土金属催化与矿物质催化。由于生物质富含碱金属,油页岩富含矿物质,这2种催化作用在生物质与油页岩共热解过程中作用显著。

#### 3.2.1 AAEM 催化作用

生物质富含钾、钙等碱金属/碱土金属(AAEM),在与油页岩共热解过程中可能以3种机制起催化作用;机制1:AAEM高温下以气态氯化物形式释放,挥发分中游离的AAEM自由基对气相产物产率具有催化作用;机制2:AAEM自由基与焦炭表面羧基等含氧官能团结合形成AAEM—O基团催化有机质分解;机制3:气态AAEM被矿物质捕捉、结合形成晶体,抑制气相产物形成。

一般认为热解过程K的迁移转化规律为:有机/无机K在初始脱挥发分过程中开始转化,有机基质在低温下分解促进钾的释放。姜海峰<sup>[19]</sup>在油页岩-菌糠共热解体系中并未发现上述结合行为,由于菌糠含水溶性钾,较低温度下热解后以KCl的形式保留在半焦中,催化作用通过促进化合物裂解、脱氢而实现,气、液产物产率上升,体现了机制1的作用。在脱挥发分和焦炭燃烧过程中尽管气相KCl的释放占据主导地位,但随温度升高,钾的碳酸盐、硫酸盐分解,与矿物质作用下的硅酸化、硅铝酸化反应逐渐增多<sup>[68]</sup>,因此出现了机制2和机制3所描述的催化机制,机制2体现在以下2个研究中:KRERKAIWAN等<sup>[59]</sup>发现生物质中AAEM与羧基或羟基结合形成K—O或Ca—O表面基团或直接沉积在焦炭上对有机质起催化作用。HOSOKAI等<sup>[69]</sup>表示AAEM还能作为催化剂促进重油分解,将附着在酸性氧化铝上的新生焦油分解形成轻质油。机制3在ELLIS等<sup>[70]</sup>研究中有所体现,生物质中活性钙对气化具有催化作用,高温下生物质中碳酸钙与煤中高岭土相结合形成钙黄长石( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )晶体,

这些晶体具有催化惰性,导致共热解焦炭样品的反应性降低。

不仅生物质中AAEM具有催化作用,油页岩中富含的碱土金属通常以固态形式催化反应,目前研究表明,其催化机制可分为2种:机制1为碱土金属以氧化物结构进行催化;机制2为碱土金属氧化物以碳酸盐形式进行催化。机制1中催化机制表现在以下研究中:油页岩中含有以CaO、MgO为主的碱土金属氧化物,可通过酮化反应降低油中酸类化合物含量,从而降低混合油酸度、提高油品质<sup>[67]</sup>。YAN等<sup>[71]</sup>认为碱金属/碱土金属碳酸盐形成的 $\text{M}^{2+}$ -O对热解具有催化作用,DAI等<sup>[16]</sup>在油页岩与螺旋藻共热解产物中发现CaO促进了脱羧效果。尽管一些学者表示CaO对油页岩热解有显著的催化作用<sup>[71-72]</sup>,仍有学者认为机制1不具有催化作用,而真正催化反应的是机制2中碱土金属碳酸盐的贡献,指出只有AAEM的碳酸盐具有催化作用,其分解形成的AAEM氧化物反而没有催化作用<sup>[73]</sup>。DAI等<sup>[16]</sup>认为油页岩与生物质中AAEM均起到了催化作用,油页岩中碱土金属对螺旋藻挥发分的催化作用表现在二次分解反应被加强,螺旋藻中钾、钙、钠、镁对共热解具有更显著的催化作用,因此螺旋藻掺混比例更大时热解失重更多。

综上所述,生物质与油页岩中均存在不只一种AAEM催化机制,生物质与煤共热解/气化研究发现了生物质AAEM催化机制1和2,在与油页岩共热解中是否存在上述机制需要进一步研究。同时油页岩中AAEM催化机制尚不明确,但有研究表明油页岩AAEM催化效果较生物质AAEM催化效果弱,原因可能是生物质中碱金属含量较大,析出温度较低,因此更易发生反应;油页岩中AAEM以碱土金属为主,更多是与矿物质结合,较少以碳酸盐形式存在,因此其含量较少,催化效果更弱。

#### 3.2.2 矿物质催化作用

油页岩主要由矿物质与干酪根组成,干酪根分布在矿物质骨架中,与矿物质骨架连接紧密。油页岩矿物质组成多样,包括蒙脱石、高岭土、伊利石、方解石、白云石、石英、黄铁矿和菱铁矿,其中白云石( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )和方解石( $\text{CaCO}_3$ )含有碱土金属,黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )和菱铁矿( $\text{FeCO}_3$ )含有铁元素,矿物质疏松的骨架结构结合具有催化作用的金属离子构成类似负载分子筛的催化剂,一定程度上可对部分反应进行催化。黏土矿物质被认为是油页岩天然的催化剂,具有较好的催化作用和路易斯酸活性,对干酪根的催化作用表现在生成轻质烃类<sup>[74-76]</sup>。

油页岩中矿物质可大致分为黄铁矿类、碳酸盐类和硅酸盐类,许多研究表明碳酸盐类对页岩油生成有正向催化作用,硅酸盐类有负向催化作用<sup>[51,77]</sup>。油页岩中矿物的催化活性促进生物质最大质量变化速率提高,还对醇、苯环、酸、吡啶有一定抑制作用,促进苯酚及其衍生物的生成<sup>[14,19]</sup>。蒙脱石为2:1型黏土矿物,有较强的离子交换性,与分子筛相似,具有L酸和B酸的酸位点,可促进生物质C—O与C—C键能降低,生成更多轻质气体,还能够减少液相产物中羧酸含量<sup>[78-79]</sup>。高丽慧等<sup>[79]</sup>对蒙脱石对生物质催化机理进行了推测,发现L酸和B酸通过作用于氢质子促进生物质生成更多H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、糠醛、左旋葡聚糖酮,同时减少羧酸化合物含量,这与SOLAK等<sup>[80]</sup>研究结果相似。王擎等<sup>[81]</sup>发现蒙脱石对干酪根的催化作用是吸附和酸位点催化裂解共同作用的结果。在油页岩-菌糠共热解体系中,油页岩中黏土类矿物质对生物质的催化作用体现在提高质量损失率<sup>[36]</sup>。黄铁矿具有较高催化活性,在400℃后分解为磁黄铁矿和硫单质,其中对热解有催化作用的是黄铁矿分解产生的硫,表现在促进羟基等官能团断裂<sup>[51,82]</sup>。油页岩中石英属于惰性物质,能够抑制部分反应发生,YU等<sup>[67]</sup>在微藻与油页岩共热解研究中发现当油页岩掺混量超过7%,乙醇含量大幅下降,这归因于石英的抑制作用;然而具有催化作用的矿物质定向催化—OCH<sub>3</sub>加速断裂形成苯酚及CH<sub>4</sub>。此外,油页岩中矿物质被认为具有极强的脱羧作用,能有效降低生物油氧含量,这在文献<sup>[17-18,67]</sup>中均有报道,以方解石为代表的矿物质通过催化C=O向CO、CO<sub>2</sub>转化来减少油中含氧官能团数量,且方解石本身对其热解催化作用较好,在产量与油品2方面提升共热解协同效果<sup>[73]</sup>。

油页岩矿物质丰富且具有催化作用,其中黏土类矿物质的催化机制在于其吸附特性及酸位点通过与氢质子作用从而改变产物产率及分布;黄铁矿通过自身分解产生的S促进官能团裂解,起到催化作用;碳酸盐类矿物质对C=O的去向进行了重排;石英具有催化惰性,能延缓或阻止传热传质从而抑制反应发生。

### 3.3 共热解协同作用机理

当前有学者从理论层面探索生物质与油页岩共热解协同作用机制。JOHANNES等<sup>[83]</sup>提出油页岩与生物质共热解协同机制的数学模型,A和B表示原料, $\delta$ 表示协同因子,A<sub>n</sub>B在溶剂可溶和不可溶热解产物之间形成,其稳定性作为判定协同作用正负

的依据,若可溶于有机溶剂,则 $\delta$ 为正,证明对油、气产率有正向协同作用;若不溶于有机溶剂,则证明对固体半焦产率有正向协同作用,而对油、气产率有负向协同作用。柏静儒等<sup>[53]</sup>采用相互影响指数 $R_{MS}$ 表示协同作用,对DTG曲线的实际值和理论值进行离散程度分析,其值越大则协同作用越显著。但此类方法更多处在评价层面,对协同机理的深入探讨尚有不足。

基于上述对共热解过程各协同机制的讨论,可认为协同作用机理是自由基机理和碱金属/碱土金属催化、矿物质催化效果的叠加,油页岩与生物质共热解过程可描述为:生物质中半纤维素首先分解产生自由基,随后纤维素分解,纤维素分解完全之前油页岩中干酪根开始转变为沥青<sup>[84]</sup>,转变过程中纤维素自由基部分参与反应,而后沥青分解产生自由基与纤维素自由基结合,纤维素分解完全后随温度升高油页岩自由基与木质素自由基析出<sup>[41]</sup>。其中碱金属以固态(碱金属碳酸盐、氧化物)、气态与结合物态(气态碱金属与半焦表面基团结合)3种形式催化反应,碱土金属主要以固态形式催化。矿物质中硅铝酸盐、碳酸盐和黄铁矿的催化作用不同,硅铝酸盐矿物质具有L酸和B酸酸位点,以离子交换形式催化反应,碳酸盐矿物质由于其立体多孔结构与结合的碱土金属共同起到类似于碱土金属负载分子筛催化剂的催化作用,而黄铁矿受热产生硫单质具有催化效果。

## 4 结 语

综述了生物质与油页岩共热解相关研究进展,对共热解过程、产物特性及协同机制进行了探讨,总结了共热解协同机理,主要讨论了生物质种类与热解温度对共热解产物产率及成分的影响、自由基结合机理、碱金属/碱土金属催化机理和矿物质催化机理共同作用下的生物质与油页岩共热解协同机理。

尽管获得了大量研究成果,但生物质与油页岩共热解研究仍处于起步阶段,产生协同作用的生物质类别、快速共热解特性、共热解协同机理等方面的研究尚不完善,纵观国内外相关研究,生物质与油页岩共热解有必要进行深入研究:

1)采用新型反应设备进行探究,如丝网反应器、高压反应釜等进行快速及加压共热解研究,探究高升温速率及压力是否能放大共热解协同效应。

2)采用模型化合物进行试验研究协同机理,并结合数值方法开展模拟研究,深入发掘共热解微观过程。

3)明确 AAEM 的 3 种催化机制在共热解中存在的前提条件及催化后的产物特性。

## 参考文献 (References):

- [1] ABNISA F, DAUD W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 71-85.
- [2] 刘招君, 柳蓉. 中国油页岩特征及开发利用前景分析[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 315-323.  
LIU Zhaojun, LIU Rong. Oil shale resource state and evaluating system[J]. *Geoscience Frontiers*, 2005, 12(3): 315-323.
- [3] 陈晓菲, 高武军, 赵杰, 等. 中国油页岩开发利用现状及发展前景[J]. *洁净煤技术*, 2010, 16(6): 29-31.  
CHEN Xiaofei, GAO Wujun, ZHAO Jie, et al. Status of exploiting and utilization of oil shale in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2010, 16(6): 29-31.
- [4] 郑英伟. 油页岩干馏过程中硫转化与分布的数值模拟[D]. 吉林: 东北电力大学, 2014: 3-5.
- [5] 张奎. 页岩油加氢提质研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017: 111-114.
- [6] 王海, 卢旭东, 张慧媛. 国内外生物质的开发与利用[J]. *农业工程学报*, 2006(S1): 8-11.  
WANG Hai, LU Xudong, ZHANG Huiyuan. Exploitation and utilization of biomass at home and abroad[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006(S1): 8-11.
- [7] 张蓓蓓. 我国生物质原料资源及能源潜力评估[D]. 北京: 中国农业大学, 2018: 4-12.
- [8] KHAN A A, JONG W D, JANSSENS P J, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(1): 21-50.
- [9] 钱伯章. 生物质能技术与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [10] 张泽, 赵洪君, 孟洁, 等. 生物质的热解及生物油提质的研究进展[J/OL]. *环境工程*: 1-20[2021-04-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.2021015.1649.002.html>.  
ZHANG Ze, ZHAO Hongjun, MENG Jie, et al. Research progress of biomass pyrolysis and bio-oil upgrading[J/OL]. *Environmental Engineering*: 1-20[2021-03-31]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.2021015.1649.002.html>.
- [11] 金书秦, 林煜, 牛坤玉. 以低碳带动农业绿色转型: 中国农业碳排放特征及其减排路径[J/OL]. *改革*: 1-9[2021-04-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1012.F.20210428.0852.002.html>.  
JIN Shuqin, LIN Yu, NIU Kunyu. Driving green transformation of agriculture with low carbon: Characteristics of agricultural carbon emissions and its emission reduction path in China[J/OL]. *Reform*: 1-9[2021-04-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1012.F.20210428.0852.002.html>.
- [12] TYSON K S, BOZELL J, WALLACE R, et al. Biomass oil analysis: Research needs and recommendations[R]. *Battelle: Biomass Oil Analysis Research Needs & Recommendations*, 2004.
- [13] 袁忠强. 油页岩与生物质共热解的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018: 47.
- [14] JIANG H, DENG S, CHEN J, et al. Preliminary study on copyrolysis of spent mushroom substrate as biomass and Huadian oil shale[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6342-6349.
- [15] 邵佳晔. 碱性木质素与油页岩共热解及协同作用的研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2016: 43-44.
- [16] DAI M, YU Z, FANG S, et al. Behaviors, product characteristics and kinetics of catalytic co-pyrolysis spirulina and oil shale[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 192: 1-10.
- [17] CHEN B, HAN X, MU M, et al. Studies of the co-pyrolysis of oil shale and wheat straw[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 871.
- [18] CHEN B, HAN X, TONG J, et al. Studies of fast co-pyrolysis of oil shale and wood in a bubbling fluidized bed[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 205: 112356.
- [19] 姜海峰. 油页岩与生物质菌糠热解特性及其共热解催化作用研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2018: 137-138.
- [20] 柏静儒, 邵佳晔, 张宏喜, 等. 碱性木质素与油页岩共热解协同作用的 TG-FTIR 研究[J]. *太阳能学报*, 2017, 38(6): 1533-1538.  
BAI Jingru, SHAO Jiaye, ZHANG Hongxi, et al. TG-FTIR research of alkaline lignin and oil shale co-pyrolysis synergy action[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2017, 38(6): 1533-1538.
- [21] 陈晓琳. 油页岩热解过程共价键断裂情况和产物释放机理的研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2018: 40-41.
- [22] ZHANG H, LIU J, KANG Z, et al. Experimental research of the pyrolytic properties and mineral components of bogda oil shale, China[J]. *Oil Shale*, 2018, 35(3): 214-229.
- [23] LI Q, HAN X, LIU Q, et al. Thermal decomposition of Huadian oil shale. Part 1: Critical organic intermediates[J]. *Fuel*, 2014, 121(4): 109-116.
- [24] 汪迪. 油页岩中干酪根的提取与结构构建及反应性研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2016: 1-3.
- [25] LAI D, ZHAN J H, TIAN Y, et al. Mechanism of kerogen pyrolysis in terms of chemical structure transformation[J]. *Fuel*, 2017, 199: 504-511.
- [26] YOU Y, HAN X, WANG X, et al. Evolution of gas and shale oil during oil shale kerogen pyrolysis based on structural characteristics[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2019, 138: 203-210.
- [27] CHEN B, HAN X, LI Q, et al. Study of the thermal conversions of organic carbon of Huadian oil shale during pyrolysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 127: 284-292.
- [28] LIN Y, LIAO Y, YU Z, et al. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA-FTIR analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 118: 345-352.
- [29] 刘家兴. 碱土金属改性 HZSM-5 分子筛对油页岩热解的影响研究[D]. 辽宁: 沈阳航空航天大学, 2020: 26-31.
- [30] 杨天华, 刘家兴, 李秉硕, 等. 钙改性 HZSM-5 分子筛对油页岩热解特性的影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(2): 137-144.  
YANG Tianhua, LIU Jiaying, LI Bingshuo, et al. Effect of Ca modified HZSM-5 zeolites on catalytic pyrolysis of oil shale[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(2):



- 137-144.
- [31] 柏静儒,林卫生,潘朔,等. 油页岩低温热解过程中轻质气体的析出特性[J]. 化工学报,2015,66(3):1104-1110.  
BAI Jingru, LIN Weisheng, PAN Shuo, et al. Characteristics of light gases evolution during oil shale pyrolysis [J]. CIESC Journal, 2015, 66(3): 1104-1110.
- [32] 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.  
WANG Qing, GUAN Jing, XU Fang. Pyrolysis characteristics of oil shale and analysis of methane evolution mechanism [J]. CIESC Journal, 2018, 69(10): 4362-4370.
- [33] BAI J, CHEN X, SHAO J, et al. Study of breakage of main covalent bonds during co-pyrolysis of oil shale and alkaline lignin by TG-FTIR integrated analysis [J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 92(3): S1743967118301259.
- [34] 刘振宇. 煤化学的前沿与挑战:结构与反应[J]. 中国科学(化学), 2014, 44(9): 1431-1438.  
LIU Zhenyu. Advancement in coal chemistry: Structure and reactivity [J]. Science China (Chemistry), 2014, 44(9): 1431-1438.
- [35] GUILLAIN M, FAIROUZ K, MAR S R, et al. Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23): 6069-6075.
- [36] PARIHAR MF, KAMIL M, GOYAL H B, et al. An experimental study on pyrolysis of biomass [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2007, 85(5): 458-465.
- [37] LU Q, LI W, ZHU X. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils [J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(5): 1376-1383.
- [38] 邓尚洵,解海卫,张艳,等. 典型禾本植物与梧桐植物共热解实验及动力学研究[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(8): 53-57.  
DENG Shangxun, XIE Haiwei, ZHANG Yan, et al. Experimental and kinetic investigations on the co-pyrolysis of typical grasses and sycamore trees [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(8): 53-57.
- [39] YAN R, CHEN H, DONG HL, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781-1788.
- [40] 田红,廖正祝. 生物质与油页岩混合热解特性研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 93-97, 50.  
TIAN Hong, LIAO Zhengzhu. Pyrolysis characteristics of biomass and oil shale mixture [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 93-97, 50.
- [41] KAI X, YANG T, SHEN S, et al. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE) [J]. Energy Conversion and Management, 2019, 181: 202-213.
- [42] MAO Y, DONG L, DONG Y, et al. Fast co-pyrolysis of biomass and lignite in a micro fluidized bed reactor analyzer [J]. Bioresource Technology, 2015, 181: 155-162.
- [43] DONG K P, SANG D K, LEE S H, et al. Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 6151-6156.
- [44] 武荣成,许世佩,许光文. 煤与油页岩热预处理特性及对热解的影响[J]. 化工学报, 2017, 68(10): 3892-3899.  
WU Rongcheng, XU Shiwei, XU Guangwen. Thermal pretreatment characteristics of coal and oil shale and its effect on pyrolysis products [J]. CIESC Journal, 2017, 68(10): 3892-3899.
- [45] SAIF T, LIN Q, SINGH K, et al. Dynamic imaging of oil shale pyrolysis using synchrotron X-ray microtomography [J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43(13): 6799-6807.
- [46] QUAN C, XU S, AN Y, et al. Co-pyrolysis of biomass and coal blend by TG and in a free fall reactor [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 117(2): 817-823.
- [47] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading [J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 38(3): 68-94.
- [48] HUANG Y, ZHANG M, LYU J, et al. Modeling study on effects of intraparticle mass transfer and secondary reactions on oil shale pyrolysis [J]. Fuel, 2018, 221: 240-248.
- [49] XIN S, YANG H, CHEN Y, et al. Assessment of pyrolysis poly-generation of biomass based on major components: Product characterization and elucidation of degradation pathways [J]. Fuel, 2013, 113(11): 266-273.
- [50] NAZZAL J M. Gas evolution from the pyrolysis of Jordan oil shale in a fixed-bed reactor [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 65(3): 847-857.
- [51] 盖蓉华. 矿物质对油页岩热解行为的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2013: 50.
- [52] KAI X, LI R, YANG T, et al. Study on the co-pyrolysis of rice straw and high density polyethylene blends using TG-FTIR-MS [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 146: 20-33.
- [53] 柏静儒,孙灿辉,陈晓琳,等. 碱性木质素与油页岩共热解及协同作用的分析[J]. 化学工程, 2017, 45(3): 20-26.
- [54] GUO X, LIU Z, LIU Q, et al. Modeling of kraft lignin pyrolysis based on bond dissociation and fragments coupling [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 133-149.
- [55] ZHAO X, LIU Z, LU Z, et al. A study on average molecular structure of eight oil shale organic matters and radical information during pyrolysis [J]. Fuel, 2018, 219(1): 399-405.
- [56] KNUDSEN J N, JENSEN P A, DAM-JOHANSEN K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1385-1399.
- [57] VAN Lith S C, JENSEN P A, FRANSEN F J, et al. Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. Part 2: Influence of fuel composition [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3): 1598-1609.
- [58] WEI L, Zhang L, XU S. Effects of feedstock on co-pyrolysis of biomass and coal in a free-fall reactor [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2011, 39(10): 728-734.
- [59] KRERKKAIWAN S, FUSHIMI C, TSUTSUMI A, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 115(11):

- 11-18.
- [60] NOLA G D, JONG W D, SPLIETHOFF H. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91 (1): 103-115.
- [61] VUTHALURU H B. Thermal behaviour of coal/biomass blends during co-pyrolysis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85 (2/3): 141-155.
- [62] CHEN C, MA X, YAO H. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 117: 264-273.
- [63] SONCINI R M, MEANS N C, WEILAND N T. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions [J]. *Fuel*, 2013, 112 (10): 74-82.
- [64] LEE H W, FAROOQ A, JANG S H, et al. Enhanced bioaromatics synthesis via catalytic co-pyrolysis of cellulose and spent coffee ground over microporous HZSM-5 and HY [J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109311.
- [65] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis [J]. *Renewable Energy*, 2010, 35 (1): 288-292.
- [66] SHUAI Y, DAI Z H, ZHOU Z J, et al. Rapid co-pyrolysis of rice straw and a bituminous coal in a high-frequency furnace and gasification of the residual char [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 109: 188-197.
- [67] YU Z, DAI M, HUANG M, et al. Catalytic characteristics of the fast pyrolysis of microalgae over oil shale: Analytical Py-GC/MS study [J]. *Renewable Energy*, 2018, 125: S096014811830288X.
- [68] JOHANSEN J M, JAKOBSEN J G, FRANDBEN F J, et al. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25 (11): 4961-4971.
- [69] HOSOKAI S, HAYASHI JI, SHIMADA T, et al. Spontaneous generation of tar decomposition promoter in a biomass steam reformer [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2005, 83 (9): 1093-1102.
- [70] ELLIS N, MASNADI M S, ROBERTS D G, et al. Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 402-408.
- [71] YAN J, JIANG X, HAN X, et al. 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: 307-317.
- [72] ZHANG B, ZHONG Z, CHEN P, et al. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of *ageratina adenophora* and kerogen with CaO and ZSM-5 [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127: 246-257.
- [73] 王擎, 吴晗, 贾春霞, 等. 不同碱金属碳酸盐对油页岩热解的影响 [J]. *化工机械*, 2015, 42 (3): 333-340.  
WANG Qing, WU Han, JIA Chunxia, et al. Effects of different alkali carbonates on oil shale pyrolysis [J]. *Chemical Engineering Machinery*, 2015, 42 (3): 333-340.
- [74] 李贵黎. 黏土矿物催化生物质转化生成干酪根类似物的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [75] AL-HARAHSEH M, AL-AYED O, ROBINSON J, et al. Effect of demineralization and heating rate on the pyrolysis kinetics of Jordanian oil shales [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92 (9): 1805-1811.
- [76] HU M, CHENG Z, ZHANG M, et al. Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on Huadian oil shale kerogen pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28 (3/4): 1860-1867.
- [77] CHANG Z, CHU M, ZHANG C, et al. Influence of inherent carbonates and silicates on pyrolytic products of Tailao oil shale [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68 (4): 1582-1589.
- [78] PANDA A K, SINGH R K. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39 (3): 198-202.
- [79] 高丽慧, 李树磊. 蒙脱石的催化生物质热解特性 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49 (3): 564-571.  
GAO Lihui, LI Shulei. Pyrolysis characteristics of biomass with montmorillonite as catalyst [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49 (3): 564-571.
- [80] SOLAK A, RUTKOWSKI P. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene [J]. *Waste Management*, 2014, 34 (2): 504-512.
- [81] 王擎, 张宏喜, 迟铭书, 等. 蒙脱石对油页岩干酪根热解特性的影响 [J]. *化工进展*, 2016, 35 (3): 766-772.  
WANG Qing, ZHANG Hongxi, CHI Mingshu, et al. Effect of smectite on the pyrolysis of kerogen isolated from oil shale [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35 (3): 766-772.
- [82] 王擎, 隋义, 迟铭书, 等. 油页岩中矿物质对挥发分不凝气释放过程的影响 [J]. *化工进展*, 2014, 33 (10): 2613-2618.  
WANG Qing, SUI Yi, CHI Mingshu, et al. Effect of minerals in oil shale on release of volatile non-condensable gas [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33 (10): 2613-2618.
- [83] JOHANNES I, PALU V. A synergy code in co-pyrolysis [J]. *Oil Shale*, 2013, 30 (4): 471-490.
- [84] CHANG Z, CHU M. The chemical composition and pyrolysis characteristics of thermal bitumen derived from pyrolyzing Huadian oil shale, China [J]. *Oil Shale*, 2019, 36 (1): 62-75.