



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020年热点论文

《煤炭学报》2021年第1期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

煤与催化裂化油浆共热解特性及气体逸出规律

袁 泉,张 乾,梁丽彤,涂椿滢,向欣宁,刘建伟,黄 伟

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西 太原 030024)

摘 要:煤油共炼改变了单一的煤炭直接液化和重油加氢裂化加工模式,降低了煤液化的操作难度,开辟了煤直接液化和重油轻质化的新途径,为推动煤炭和重油高效清洁转化、保障国家能源安全提供了技术支撑。然而煤油共炼常在高压、催化、加氢的条件下进行,难以直接获得共转化过程中煤和共炼油热裂解行为匹配特性,也不利于区分不同组分间的相互作用。选取一种低变质烟煤和一种催化裂化油浆(FCC 油浆)为原料,利用热重-质谱联用技术研究了煤与 FCC 油浆单独热解和不同掺混比例下共热解的反应特性,探讨了煤和油浆本征热解的匹配性。结果表明,FCC 油浆热解的起始温度,峰值温度和结束温度要远低于煤样,其产生的挥发分量则明显高于煤样。共热解实验曲线与计算反应曲线分析发现,反应初始阶段(200~400 ℃),煤样与油浆混合样品的热解曲线明显向低温区偏移,表明该阶段煤与 FCC 油浆共热解反应有协同作用,但当反应温度大于 400 ℃后,由于此时大部分 FCC 油浆已经挥发,生成的残焦与煤共热解没有明显的相互作用。结合在线质谱,发现在 FCC 油浆热解温区,出现煤热解反应产生的 CO₂ 和 CO 气体逸出峰,分析可能是由于 FCC 油浆的溶剂效应,或是其含有的活性金属,使煤中的部分醚键、羟基或含氧杂环分子发生了断键反应。通过煤灰与 FCC 油浆共热解没有相互作用、而 FCC 油浆对脱灰煤在低温区(200~400 ℃)的热解有一定促进作用,进一步验证了上述结论。

关键词:煤油共处理;热重-质谱;协同作用;FCC 油浆;共热解

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2021)08-2690-09

Characteristics of co-pyrolysis of coal and FCC slurry and the evolution behavior of the produced gases

YUAN Quan, ZHANG Qian, LIANG Litong, TU Chunyan, XIANG Xinning, LIU Jianwei, HUANG Wei

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The co-processing of coal and oil changes the processing modes of direct coal liquefaction and heavy oil hydrocracking, reducing the difficulty of coal liquefaction, opening up new ways of direct coal liquefaction and heavy oil upgrading. It also provides technical support to promote the efficient and clean conversion of coal and heavy oil, which ensures the national energy security. However, the co-processing of coal and oil is often carried out under the conditions of high pressure, catalysis and hydrogenation. It is difficult to directly obtain the matching characteristics of thermal cracking behavior of coal and oil during the reaction, and not conducive to distinguish the interaction between different components. The pyrolysis and co-pyrolysis characteristics of a low metamorphic coal and a fluid catalytic crack-

收稿日期:2020-04-16 修回日期:2020-06-22 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2020.0615

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB0604600-01-03);国家自然科学基金面上资助项目(21975173);山西省面上青年基金资助项目(201901D211049)

作者简介:袁 泉(1994—),男,陕西咸阳人,硕士研究生。E-mail:373290723@qq.com

通讯作者:黄 伟(1962—),男,广东朝阳人,教授,博士。E-mail:huangwei@tyut.edu.cn

引用格式:袁泉,张乾,梁丽彤,等.煤与催化裂化油浆共热解特性及气体逸出规律[J].煤炭学报,2021,46(8):2690-2698.

YUAN Quan, ZHANG Qian, LIANG Litong, et al. Characteristics of co-pyrolysis of coal and FCC slurry and the evolution behavior of the produced gases[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(8): 2690-2698.



移动阅读

ing slurry (FCC) at different blending ratios were studied via thermogravimetry coupled with mass spectrometry. The intrinsic thermal reactions between the co-processing of coal and FCC was investigated by comparing the experimental and theoretical values. The results showed that the initial, peak and final pyrolysis temperature of the FCC are much lower than that of the coal, and the volatile content is significantly higher than the coal sample. At the initial stage of the reaction (200–400 °C), the co-pyrolysis curves of coal and FCC is obviously shifted to a lower temperature region, indicating that synergetic effect exists during the co-pyrolysis of the coal and the FCC. When the reaction temperature is higher than 400 °C, most of the FCC has volatilized, there is no obvious synergetic effect. Combined with online mass spectrometry data, the peaks of CO₂ and CO was found in the pyrolysis temperature region of the FCC, at which mainly the FCC pyrolysis. It could be deduced to the solvent effect or the active metal contained in the FCC, which catalyzed the breaking of ether bond, hydroxyl or oxygen-containing molecule in coal. No interaction was observed during the co-pyrolysis of the coal ash and the FCC, while synergetic effect was observed during the co-pyrolysis of the FCC and the demineralized coal at 200–400 °C, which further verifies the above deduction.

Key words: co-processing of coal and oil; TG-MS; synergetic effect; FCC slurry; co-pyrolysis

随着原油重质化趋势的加剧,以及生产和出行对清洁轻质液体燃料需求的大幅增长,重油加工利用越来越受到重视^[1-2]。脱碳和加氢是重油轻质化的主要方法,然而重油中含有大量的硫、氮、金属污染物、沥青质等成分,对催化剂性能、寿命及生产装置稳定性影响较大,使得重油加工过程存在能耗高、产品收率低等问题^[3]。另一方面,我国富煤贫油的资源禀赋,使得煤热解、煤气化、煤直接液化、间接液化等煤炭深加工工艺在我国均得到了长足发展。其中,煤直接液化是将煤与溶剂混合制浆,在高温加氢条件下,裂解或解聚成液体燃料的过程。该技术可将煤转变为液体燃料及高端化学品,是解决我国石油短缺、保障能源供应安全的有效途径之一。然而,煤直接液化对原料煤要求较高,反应条件苛刻,且需使用大量液体溶剂,这些问题严重制约了煤直接液化技术的推广。煤油共处理技术是在煤直接液化的基础上发展起来的将煤与重油共同加工的技术^[4]。该技术是以重油作为溶剂,将油煤浆一次通过加氢裂解装置,利用煤、油热转化过程中的协同效应,提高煤的转化率和液体收率^[5-7]。煤油共处理改变了单一的煤炭直接液化和重油加氢裂化加工模式,降低了煤液化的操作难度,提高了油品的质量,搭建起了煤炭清洁高效利用与重油深加工间的桥梁^[8]。

煤油共处理发挥协同效应与重油中含有的芳烃、环烷烃和环烷基芳烃与煤样的互溶性和供氢性密切相关^[9],而且重油中的金属污染物如钒、镍、铁等可溶性金属盐,以及煤中的部分矿物质,是煤液化和重油加氢裂化的催化活性组分^[10],在反应中可促进煤和重油的加氢转化^[11-12]。SONG等^[13]实验结果表明煤油共热解过程中,重油的供氢作用能够促进煤及煤焦的转化,使焦油和煤气收率增加,煤焦收率降

低。LI等^[14]发现煤液化残渣含氧量低,与褐煤共热解过程中,对氢自由基的消耗量较少,使得煤液化残渣具有稳定的供氢能力,增加了油的收率。FLYNN等^[15]发现不同种类的石油渣油与煤之间的相容性差异较大,芳香度高的渣油对煤裂解产生的小分子溶解和分散性好,可传递活性氢,与煤共处理焦油收率较高。然而也有研究者发现,芳香度低的重油与煤共处理没有明显的相互作用^[9,16],甚至会对煤转化起到抑制作用^[17]。因此,不同类型、不同掺混比例的煤油共处理在反应过程中相互作用的特性和机制仍需考证。

通常的煤油共炼常采用高压、加氢条件在高温反应釜中进行^[3,8],难以获得煤与共炼油浆本征反应的信息,因此很难探讨彼此结构特征的匹配性。热重分析技术是一种方便、快捷、定量准确、重复性好的表征手段,可实时考察煤油共炼过程中的反应进程,通过在线质谱,可实时检测煤油共热解过程中挥发分逸出规律,有助于获得煤与共炼油本征热反应特性和相互作用的信息。笔者采用热重-质谱联用仪,通过比较一种低变质烟煤、一种催化裂化油浆及不同掺混比例的煤与共炼油混合样品惰气氛下的热解行为,考察了煤与共炼油本征共热解匹配性。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验选取一种低变质烟煤作为原料煤样。为保证实验用煤的均匀性和代表性,依照 GB/T 474—2008,将原料煤(>15 kg)破碎、混合、缩分后,用密封式制样机将煤样研磨至 100 目(0.15 mm)下,作为实验用煤样。其工业分析、元素分析和煤灰成分分析分别按照 GB/T 212—2008, GB/T 476—2008 和 GB/T 1574—2007 进行,结果见表 1,2。

实验用油为催化裂化油浆(FCC 油浆),其元素分析、4 组分分析见表 3,4 组分分析按照 NB/SH/T 0509—2010 进行。

1.2 样品制备

采用机械混合法将煤与油浆按一定的质量比(10:90,30:70,50:50,70:30,90:10)进行混合,充分搅拌使煤与油浆混合均匀,样品形貌如图 1

所示。样品依据煤与油浆掺混比例命名,如掺混 50%煤与 50%油浆质量分数的样品记为 50C50P。煤和油浆则分别记为 Coal,FCC。由图 1 可以看出,随着掺混油浆比例增加,样品从煤样颗粒的轻微团聚状态(90C10P)转变为泥状(70C30P),再变为黏稠的浆状(50C50P,30C70P),而样品(10C90P)则接近油浆状态。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the coal

工业分析				元素分析					
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	$S_{1,daf}$	
4.45	10.86	38.76	61.24	81.03	4.95	10.44	1.1	2.48	

注: * by difference。

表 2 煤样的灰成分分析

Table 2 Ash composition analyses of the coal

样品	灰成分										
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5	MnO_2
煤灰	37.62	20.52	15.07	15.04	0.75	0.72	1.23	1.10	6.28	0.25	0.32

表 3 FCC 油浆的 4 组分分析和元素分析

Table 3 Four-component analysis and ultimate analysis of the FCC

4 组分				元素分析				
饱和分	芳香分	胶质	沥青质	C_d	H_d	O_d	S_d	N_d
26.52	44.89	23.03	5.56	90.02	9.04	1.11	0.32	0.30



图 1 不同掺混比例的煤与 FCC 油浆形貌

Fig. 1 Morphology of the mixed samples of coal and FCC at different blending ratios

为分析煤中矿物质对煤油共处理影响,对实验用煤样进行了盐酸-氟氢酸脱灰处理,脱灰煤制备方法参考 GB/T 7560—2001。同时对实验用煤的煤灰进行了制备,制备方法参考 GB/T 212—2008,脱灰后煤中灰分质量分数<1%。脱灰煤和煤灰与 FCC 油浆的混合方法同上。

1.3 实验方法

煤油共热解实验采用法国 Setaram Setsys 热重分析仪进行,联用英国 Hidden HPR20 QIC 质谱进行在线气体分析。实验步骤如下:称取约 10 mg 样品,均匀平摊于氧化铝坩埚内,Ar(99.999%)气氛吹扫确保

仪器内其他气体被置换干净。之后在 100 mL/min Ar 气氛中以 10 °C/min 程序升温至 900 °C。空白实验使用空坩埚以相同实验程序进行。最终采用数据为实验数据减去空白数据,以消除升温过程中气体浮力变化对实验结果影响。

实验中使用质谱仪对反应逸出的气体产物进行在线检测,分别测定 H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , 数据采集时间间隔为 1 s。

1.4 数据处理方法

为了判断煤与 FCC 油浆共热解过程中是否存在相互作用,可对混合样品在同一反应温度下失重率的

实验值 y 与计算值 y_{calc} 进行比较,失重率的计算值计算公式^[16,18]为

$$y_{\text{calc}} = x_1 y_{\text{coal}} + x_2 y_{\text{FCC}} \quad (1)$$

式中, x_1, x_2 分别为煤和 FCC 油浆在样品中掺混的质量分数($x_1 + x_2 = 1$); $y_{\text{coal}}, y_{\text{FCC}}$ 分别为相应温度下煤和 FCC 油浆单独热解的失重量。

煤与焦油共热解计算热解反应速率的计算公式为

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{calc}} = x_1 \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{coal}} + x_2 \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{FCC}} \quad (2)$$

式中, $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{coal}}, \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{FCC}}$ 分别为煤和 FCC 油浆单独热解反应速率。

2 实验结果与讨论

2.1 煤与 FCC 油浆单独热解反应特性

煤与 FCC 油浆单独热解的失重曲线和失重速率曲线如图 2 所示,其对应的反应特征温度见表 4。FCC 油浆热解反应的起始温度,峰值温度及结束温度均明显低于煤样,表明 FCC 油浆的反应活性明显高于煤样。而且, FCC 油浆热解失重峰值速率更高,峰形相对较窄,其剧烈反应集中在 200~400 °C,而煤样则从 364 °C 之后,一直有热解失重反应。当温度到 900 °C 时, FCC 油浆残焦量为 2.7%,煤的残焦量为 64.8%。整体来看, FCC 油浆的热反应先于煤进行,当 FCC 油浆反应速率达到最大值时,煤的热解反应即将开始;当 FCC 油浆反应基本结束时,煤热解反应仍在继续进行。这是由于煤中含有大量的交联的多环芳烃,比 FCC 油浆中饱和分、芳香分、胶质和沥青质(表 3)的挥发或裂解反应所需温度高^[19]。此外,煤在 728 °C 出现微小的失重峰,可能是由于煤中矿物质在该温度分解导致^[20]。

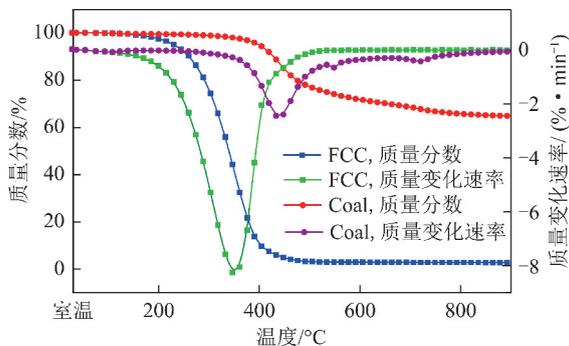


图 2 煤与 FCC 油浆单独热解的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG profiles of pyrolysis of coal and FCC

2.2 煤与 FCC 油浆共热解反应特性

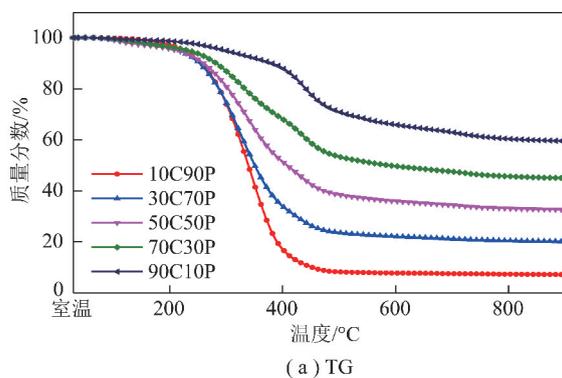
不同掺混比例的煤与 FCC 油浆共热解反应特性

如图 3 所示。由图 3(a)可知,随着 FCC 油浆比例增加,样品在低温下的失重量明显增加,且失重变化与 FCC 油浆比例呈现明显的规律性。从图 3(b)可知,随着煤油掺混比例的改变,混合样品的热解失重速率亦呈规律性变化。随着煤样掺混比例增大,热解失重速率逐渐出现 2 个明显的失重速率峰,且第 2 个失重峰与煤样单独热解的峰值温度接近,峰形也随着煤样比例增大而增大。对比煤、油单独热解反应,混合样品热解过程中出现的 2 个峰分别对应于 FCC 油浆和煤样的热解失重峰。表明热解过程中,混合样品中 FCC 油浆组分先热解,随温度升高反应速率增加出现第 1 个峰,而后达到煤样热解反应起始温度,逐渐出现煤样热解失重峰。

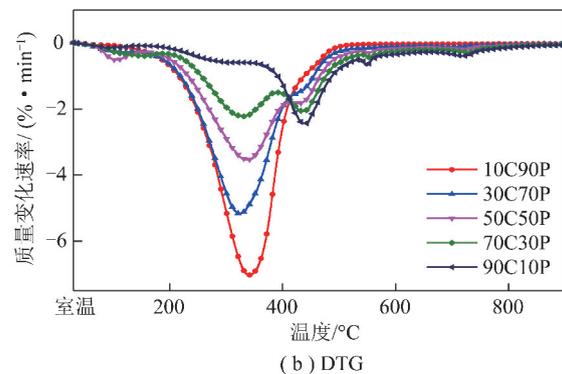
表 4 煤与焦油单独热解反应特征温度

Table 4 Initial, peak and final temperature of pyrolysis

样品	温度/°C		
	起始	峰值	终止
FCC	174	352	490
Coal	364	437	664



(a) TG



(b) DTG

图 3 不同比例煤与 FCC 油浆共热解 TG 与 DTG 曲线

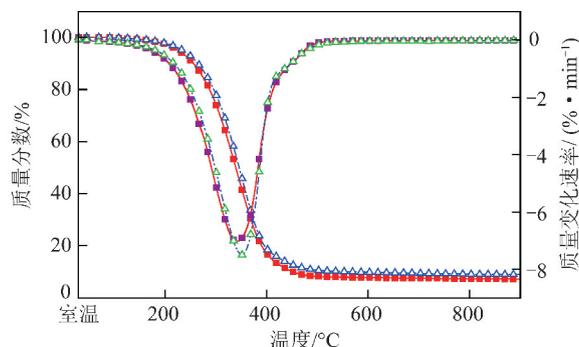
Fig. 3 TG and DTG profiles of co-pyrolysis of the coal and the FCC at different blending ratios

2.3 煤与 FCC 油浆共热解协同作用分析

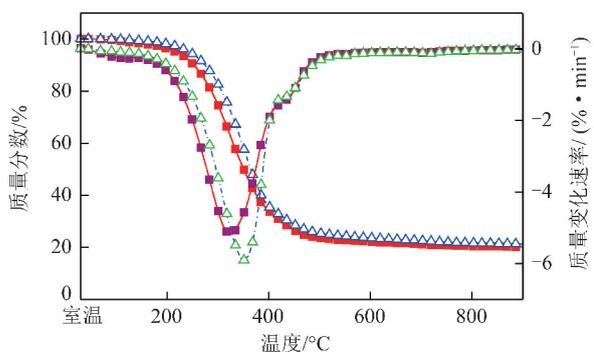
为进一步探究煤与 FCC 油浆共热解过程中的相互作用,通过计算失重曲线与实验值比较,分析煤油

共转化反应特性^[21]。不同掺混比例的煤与 FCC 油浆共热解实验曲线与计算曲线对比如图 4 所示,对应特征温度的实验值与计算值见表 5,失重率实验值与计算值对比见表 6。不同掺混比例的混合样品热解实验值与计算值呈现了相似的规律:在 200~400 °C,

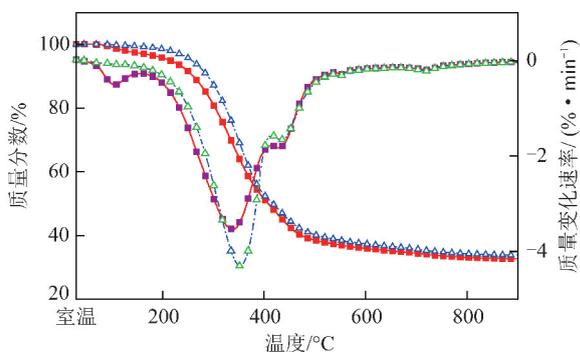
同一失重量下实验曲线均比计算曲线向低温区偏移,达到最大反应速率所需温度降低,并且同一温度下实验失重率大于计算失重率。而在 400~600 °C,实验曲线与计算曲线几乎重合,实验失重率与计算失重率差值较小。



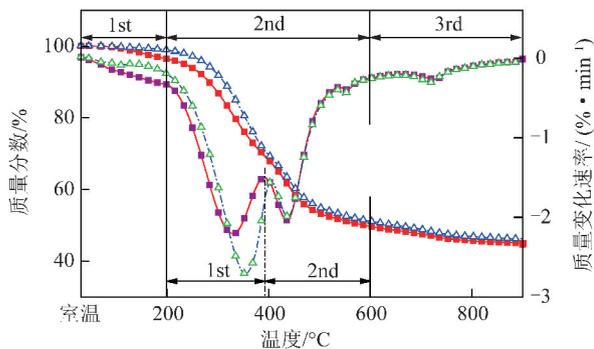
(a) 10%煤与90% FCC油浆



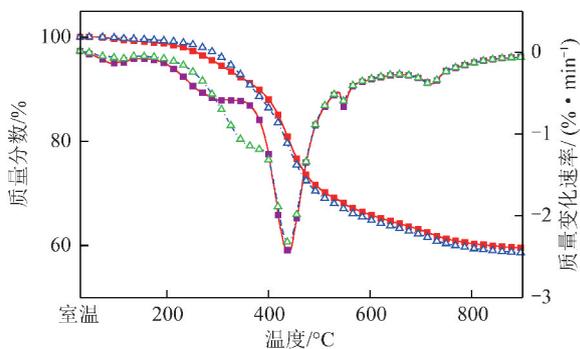
(b) 30%煤与70% FCC油浆



(c) 50%煤与50% FCC油浆



(d) 70%煤与30% FCC油浆



(e) 90%煤与10% FCC油浆

—■— 实验值, 质量分数 —▲— 实验值, 质量变化速率 - - -▲- 计算值, 质量分数 - - -△- 计算值, 质量变化速率

图 4 不同比例煤与 FCC 油浆共热解实验曲线与计算曲线对比

Fig. 4 Experimental and calculated curves of co-pyrolysis of the coal and the FCC at different blending ratios

表 5 不同比例煤与 FCC 油浆共热解反应特征温度实验值与计算值对比

Table 5 Experimental and calculated values of initial, peak and final temperature of co-pyrolysis

°C

样品编号	温度实验值/°C			温度计算值		
	起始	峰值	终止	起始	峰值	终止
10C90P	191	341	492	199	352	494
30C70P	190	324	495	195	352	498
50C50P	186	339/431	517	190	352/434	523
70C30P	197	328/435	601	205	352/437	607
90C10P	193	440	657	236	439	657

表 6 不同比例煤与 FCC 油浆共热解失重率实验值与计算值对比
Table 6 Experimental and calculated values of weight loss of co-pyrolysis

样品 编号	质量分数/%														
	200 °C			300 °C			400 °C			500 °C			600 °C		
	y	y_{calc}	Δy^*	y	y_{calc}	y^*	y	y_{calc}	Δy	y	y_{calc}	Δy	y	y_{calc}	Δy
10C90P	2.66	2.24	0.42	25.56	21.7	3.86	82.89	80.38	2.51	91.79	89.38	2.41	92.23	90.18	2.05
30C70P	3.62	1.85	1.77	25.18	17.11	8.07	65.98	64.13	1.85	76.39	74.58	1.81	77.86	76.40	1.46
50C50P	4.22	1.46	2.76	18.93	12.53	6.40	48.55	47.26	1.29	61.49	59.77	1.72	64.07	62.62	1.45
70C30P	3.57	1.07	2.50	12.98	7.94	5.04	31.84	30.38	1.46	46.61	44.96	1.65	50.31	48.84	1.47
90C10P	1.27	0.69	0.58	5.04	3.36	1.68	11.89	13.51	-1.62	29.01	30.10	-1.09	34.08	35.06	-0.98

注: * $\Delta y = y - y_{\text{calc}}$ 。

图 4(d), 以 70% 煤与 30% FCC 油浆共热解为例, 整个反应曲线可分为 3 个阶段: 室温至 200 °C, 200~600 °C, 大于 600 °C。第 1 阶段(<200 °C), 主要为吸附在煤中的水分和气体的脱附, FCC 油浆中的微量轻质组分的挥发。第 2 阶段(200~600 °C), 即剧烈热解反应阶段, 煤与 FCC 油浆的挥发分大量析出, 共热解造成的失重主要发生在这一阶段。第 3 阶段(>600 °C), 主要发生半焦缩聚反应, 此阶段 FCC 油浆几乎全部转化为焦, 煤亦热解缩聚成半焦, 进入缩聚析气阶段。从图 4(d) 的失重速率曲线可以看出, 第 2 阶段反应可以分为 2 个反应段 1' st, 2' nd。在 1' st(200~393 °C), 随着温度升高, 煤与焦油混合物出现剧烈失重, 失重速率在 328 °C 达到最大, 达到峰值后速率又有所下降。结合图 2 中煤与 FCC 油浆单独热解曲线, 这一反应段内主要为 FCC 油浆的热解。对比计算值和实验值可以看出, 理论计算达到峰值速率温度为 352 °C, 实验值仅为 328 °C, 所需温度更低。并且在这一温度段内实验失重率大于计算失重率。这表明与单独热解 FCC 油浆相比, 煤和 FCC 油浆的混合热解起到了一定的促进作用。这种促进作用可能是煤中矿物质的存在促进了 FCC 油浆的裂解^[22], 亦有可能是 FCC 油浆的存在, 促进了煤中某些化学键的提前断裂。反应段 2' nd(393~600 °C) 内主要发生煤的热解反应, 实验曲线和计算曲线基本重合, 实验失重率与计算失重率差值较小, 且达到峰值速率温度与煤单独热解的峰值温度基本一致, 表明该阶段, 煤与 FCC 油浆之间没有明显相互作用发生。同时, 从 10C90P 到 70C30P, 实验失重率均略大于计算失重率, 而 90C10P 最终实验失重率略小于计算失重率(图 5 和表 6)。因此, 笔者认为煤与 FCC 油浆共热解反应有一定的协同作用, 且协同作用随煤油比的不同而不同, 总体上, 当油质量分数达到 30% 以上时, 煤油协同作用是正效应。

2.4 煤与 FCC 油浆共热解气体产物组成

利用在线质谱分析了不同掺混比例下煤与 FCC 油浆共热解的气体逸出规律, 如图 5 所示, 纵坐标的高低可以表示一定程度上反映气体溢出量的高低。从图 5 可以看出, 单独热解的 FCC 油浆并没有明显的小分子气体 H_2 , CH_4 , CO 及 CO_2 的逸出, 其原因可能是由于 FCC 油浆在经过催化裂化工艺后, 其内部含有的轻质小分子物质较少, 也表明 FCC 油浆在该反应条件下, 其热反应更多是单纯的挥发或蒸馏过程, 发生的裂解或缩聚生成小分子气体的反应较少, 因而几乎没有观察到这类气体的逸出。对于煤油混合样品, 其 H_2 , CH_4 的大量逸出发生在 400 °C 之后, 此温度范围主要发生的是煤的热解及半焦的缩聚, 并且随着样品中煤的掺混比例增加气体逸出量增大, 表明这些气体的产生主要来自煤的热解反应。而对于 CO , CO_2 气体, 在 200~400 °C 内, 煤油掺混的样品出现了明显的 CO , CO_2 气体逸出峰, 而单独热解煤或 FCC 油浆时, 在该温度区间 CO , CO_2 产生的量却很少, 表明该阶段气体的产生是由于煤与 FCC 油浆发生了协同作用导致。从 FCC 油浆的元素分析(表 3) 可知, 油中的氧含量极低, 其热转化反应生成 CO , CO_2 气体的概率较小。而煤中则含有大量的醚类, 酚类, 羧酸等含氧官能团, 因此可以推断, 由于 FCC 油浆的溶剂效应(与煤的互溶性)^[23], 或是由于其含有的一些具有催化作用 Ni , V , Fe 等金属^[10], 促进了煤中部分含氧官能团的裂解^[24], 产生了 CO 和 CO_2 气体, 从而使混合样品的热解失重线向低温区偏移。

2.5 FCC 油浆与煤中矿物质及脱灰煤热解

为了探明煤中矿物质对 FCC 油浆的热解是否产生催化作用, 按照 70% 煤与 30% FCC 油浆配比中的煤灰分含量, 配置了煤灰与 FCC 油浆的混合样品, 记为 7A30P, 并将其实验曲线与纯 FCC 油浆的热重曲线进行比较, 如图 6 所示。从图 6 可知, 煤灰与 FCC

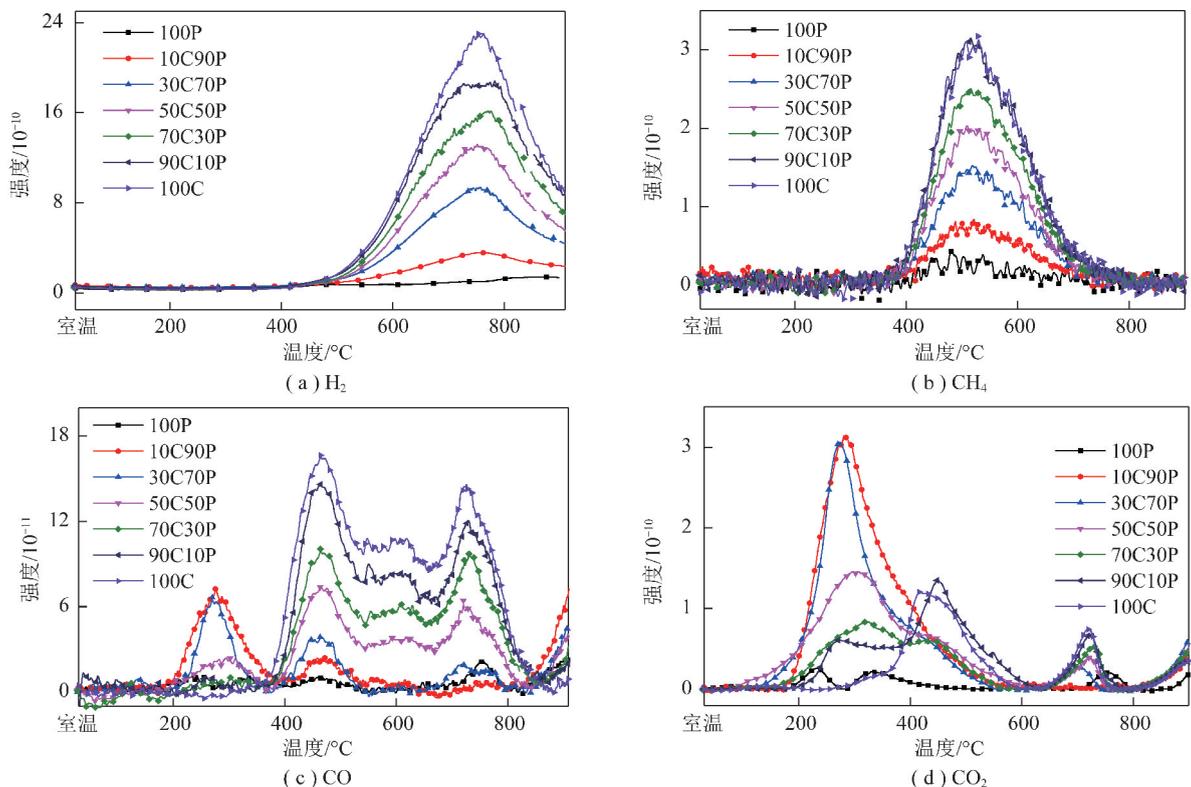


图 5 不同比例煤油共热解气体质谱图

Fig. 5 Mass spectrogram of pyrolysis gas

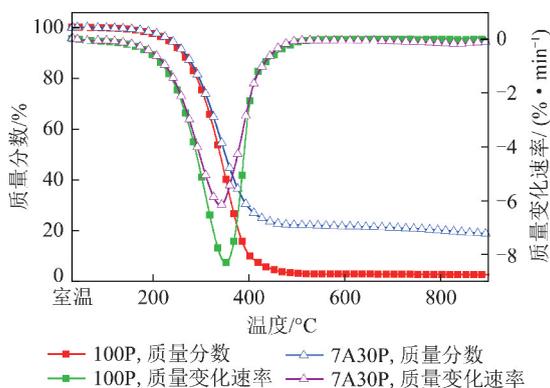


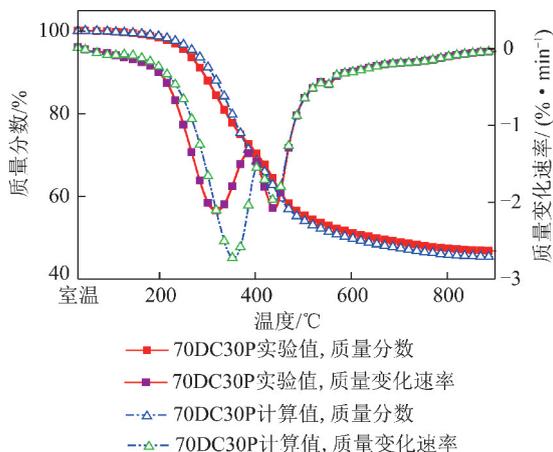
图 6 煤灰与 FCC 油浆共热解 TG 与 DTG 曲线

Fig. 6 TG and DTG profiles of co-pyrolysis of the coal ash and the FCC

油浆混合样品共热解达到峰值速率温度 340 °C 之前,其失重趋势与纯 FCC 油浆的热解反应几乎一致,无促进作用。在 340 °C 之后,由于灰分几乎不失重,煤灰与 FCC 油浆混合样品的最终热解失重率较小。从热重曲线可看出,FCC 油浆在整个热解过程中并没有因为煤中活性矿物质的添加,而使其组分催化裂解失重或提高热解反应速率。表明该煤样中矿物质对 FCC 油浆热解没有促进作用。

为确定 FCC 油浆在共热解反应中的作用特性,以 70 : 30 的质量比例制备了脱灰煤与 FCC 油浆的混合样品,记为 70DC30P,将其实验热重曲线与计算

曲线进行比较,如图 7 所示。由图 7 可看出,脱灰煤与 FCC 油浆混合样品的共热解也呈现了与煤油混合共热解相似的现象。在 174~400 °C,脱灰煤与 FCC 油浆混合样品的共热解曲线向低温区偏移,达到反应峰值速率所需的温度更低;而在脱灰煤热解为主反应的高温区,实验曲线与计算曲线几乎重合,但总失重率实验略低于计算值,这一现象与原煤时相反,表明 FCC 油浆与煤中有机质有一定的协同效应存在,而这种协同效应与原煤还不完全一致,造成这一结果的原

图 7 脱灰煤与 FCC 油浆共热解实验曲线与计算曲线对比
Fig. 7 Experimental and calculated curves of co-pyrolysis of the demineralized coal and the FCC

因是脱灰导致的还是有机质本身相互作用导致的还有待于进一步深入研究。

3 结 论

(1) FCC 油浆的热失重反应主要发生在 200~400 °C, 热解反应速率高, 失重量大, 但质谱检测到的小分子气体产生量极少, 表明其主要产生的是低沸点油类化合物。

(2) 煤与 FCC 油浆共热解可分为 2 个阶段: 第 1 阶段(200~400 °C), 共热解反应有一定的协同作用, 表现为混合样品的热解反应曲线向低温区偏移, 且同一温度下失重量增大, 质谱分析认为, 此时主要发生的是煤中部分含氧官能团断键生成 CO, CO₂ 等的反应。第 2 阶段(>400 °C), 此时混合样品的实验曲线和计算曲线基本重叠, 表明在这一阶段 FCC 油浆反应生成的残焦与煤协同作用不明显。

(3) 在油掺比高于 30% 时, 不同掺比混合样品的总失重率较计算值低。结合在线质谱及 FCC 油浆与煤灰以及与脱灰煤的共热解数据分析可以推断, FCC 油浆与原煤及煤中有机质都存在一定的相互作用, 这种作用能否在实际煤油共炼条件下得到强化, 有待于进一步深入研究。

参考文献 (References):

[1] 瞿国华. 重质原油加工的热点与难点(II)[J]. 石油化工技术与经济, 2013, 29(2): 10-16.
 QU Guohua. Hot points and hard points in processing of heavy oil [J]. Technology and Economics in Petrochemicals, 2013, 29(2): 10-16.

[2] 吴艳, 马博文, 钟金龙. 不同类型重油中碱性氮化合物分子组成及其加氢裂化转化规律[J]. 煤炭学报, 2019, 44(4): 1232-1238.
 WU Yan, MA Bowen, ZHONG Jinlong. Composition analysis of basic nitrogen compounds in different heavy oils[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(4): 1232-1238.

[3] MARAFI A, ALBAZZAZ H, RANA S M. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges [J]. Catalysis Today, 2019, 329: 125-134.

[4] 薛永兵, 凌开成, 邹纲明. 煤直接液化中溶剂的作用和种类[J]. 煤炭转化, 1999, 22(4): 1-4.
 XUE Yongbing, LING Kaicheng, ZOU Gangming. Functions and kinds of solvents in coal direct liquefaction[J]. Coal Conversion, 1999, 22(4): 1-4.

[5] SUELVE I, MOLINER R, LÁZARO M. Synergetic effects in the copyrolysis of coal and petroleum residues: Influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 55(1): 29-41.

[6] 武鹏, 吕元, 郭中山, 等. 煤间接液化及产品加工成套技术开发研究进展[J]. 煤炭学报, 2020, 45(4): 1222-1243.

WU Peng, LÜ Yuan, GUO Zhongshan, et al. R&D progress of indirect coal liquefaction and product processing integrated technology [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1222-1243.

[7] MOLINER R, SUELVE I, LÁZARO M. Synergetic effects in the copyrolysis of coal/petroleum residue mixtures by pyrolysis/gas chromatography: Influence of temperature, pressure, and coal nature [J]. Energy and Fuels, 1998, 12(5): 963-968.

[8] 金嘉璐, 史士东, 吴春来. 煤油共炼技术的研究和开发[J]. 洁净煤技术, 1996, 2(1): 25-27.
 JIN Jialu, SHI Shidong, SHI Donglai. The study and development of coal-oil co-processing technology [J]. Clean Coal Technology, 1996, 2(1): 25-27.

[9] 李丽, 李克健, 吴秀章. 煤与石油重油共处理协同效应的初步分析[J]. 神华科技, 2009, 7(6): 64-67.
 LI Li, LI Kejian, WU Xiuzhang. Synergistic effects and preliminary application of the coal/oil co-processing [J]. Shenhua Science and Technology, 2009, 7(6): 64-67.

[10] HAJDU P, TIERNEY J, WENDER I. Effect of catalytic hydropretreatment of petroleum vacuum resid on coprocessing with coal [J]. Energy and Fuels, 1996, 10(2): 493-503.

[11] CUGINI A, LETT R, WENDER I. Coal/oil coprocessing mechanism studies [J]. Energy and Fuels, 1989, 3(2): 120-126.

[12] CLARK P D, BYRNE R, CLARKE R A, et al. Model compound studies on coal/oil coprocessing chemistry. Part I: Sulfur-hydrogen compound interactions [J]. Fuel Processing Technology, 1993, 36(1-3): 137-145.

[13] SONG Yonghui, MA Qiaona, HE Wenjin. Co-pyrolysis properties and product composition of low-rank coal and heavy oil [J]. Energy and Fuels, 2017, 31(1): 217-223.

[14] LI Xiaohong, XUE Yanli, FENG Jie, et al. Co-pyrolysis of lignite and Shandong coal direct liquefaction residue [J]. Fuel, 2015, 144(15): 342-348.

[15] FLYNN T, KEMP W, STEEDMAN W, et al. Thermal extraction of bituminous coal with petroleum-derived solvents [J]. Fuel Processing Technology, 1989, 23(3): 197-204.

[16] 张乾, 李庆峰, 张林仙, 等. 重油残渣与不同煤阶煤共热解/气化实验研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(4): 392-398.
 ZHANG Qian, LI Qingfeng, ZHANG Linxian, et al. Experimental study on co-pyrolysis/gasification of deoiled asphalt with different rank of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(4): 392-398.

[17] 阎瑞萍, 朱继升, 杨建丽, 等. 兖州煤与大庆减压渣油在共处理过程中的相互作用: I. 共处理对转化率及产物分布的影响 [J]. 燃料化学学报, 2000, 28(6): 527-532.
 YAN Ruiping, ZHU Jisheng, YANG Jianli, et al. Interaction between a bituminous coal and a paraffinic petroleum resid in coprocessing I. Effect of coprocessing conditions on conversion and products distribution [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(6): 527-532.

[18] YILGIN M, DURANAY N, PEHLIVAN D. Co-pyrolysis of lignite and sugar beet pulp [J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(5): 1060-1064.

[19] SHI Lei, LIU Qingya, GUO Xiaojin, et al. Pyrolysis behavior and

- bonding information of coal-A TGA study [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 108: 125-132.
- [20] CARMENKE S, FREITAG M H, PISCHON T, et al. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA) [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (12): 4584-4592.
- [21] LU Yang, WANG Ying, ZHANG Jing, et al. Investigation on the catalytic effect of AAEMs in Zhundong coal on the combustion characteristics of Changji oil shale and its kinetics [J]. *Energy*, 2019, 178(1) : 89-100.
- [22] 赵鹏, 朱肖曼, 张晓静, 等. 石油催化裂化重质产物部分替代煤液化循环溶剂的研究 [J]. *煤炭学报*, 2009, 34 (11): 1522-1526.
- ZHAO Peng, ZHU Xiaoman, ZHANG Xiaojing, et al. Processing of coal liquefaction recycling solvent substituted partially by petroleum FCC heavy products [J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(11) : 1522-1526.
- [23] 王兴兆, 李传, 邓文安, 等. 煤溶胀对煤/油加氢共炼中煤转化率的影响及机理研究 [J]. *煤炭转化*, 2019, 42(2) : 1-7.
- WANG Xingzhao, LI Chuan, DENG Wenan, et al. Effect of coal swelling on coal conversion rate of coal/oil hydrogenation co-processing and its mechanism [J]. *Coal Conversion*, 2019, 42(2) : 1-7.
- [24] LI Chuan, MENG Huanshuang, YANG Tengfei, et al. Study on catalytic performance of oil-soluble iron-nickel bimetallic catalyst in coal/oil co-processing [J]. *Fuel*, 2018, 219(1) : 30-36.