

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 03 - 0374 - 04

煤油共处理生成沥青性质研究

栾礼侠, 许松林

(天津大学 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘 要: 本实验以煤和石油渣油 (1:1) 为主要原料, 进行共处理反应研究。概述了进行该反应在不同条件下反应产物的性质评定, 指出由于温度、反应时间等实验条件的不同, 重质产物的性质存在着很大的差别。随着反应温度的变化, 催化裂化油浆与兖州煤共处理的重质产物族组成呈规律性的变化, 重质产物性质与高等级道路沥青近似, 由此试验可看出, 重质产物有望用于制备高等级道路沥青。

关键词: 催化裂化油浆; 共处理; 沥青

中图分类号: TQ529.1 **文献标识码:** A

Study on asphalt produced by coprocessing coal and catalytic cracking residue

LUAN Li-xia, XU Song-lin

(National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The coprocessing reaction of coal and catalytic residue (CCR), especially the heavy toluene soluble fractions (HTSF) produced were studied in an autoclave when the ratio of coal to CCR is 1:1. The yield of HTSF is the highest among the other products. The properties of the HTSF changes regularly with the variation of reaction temperature and time. Group composition of HTSF from coprocessing of coal and CCR changes regularly with some rules. Characters of HTSF and the asphalt are approximative. It may be used as high grade paving asphalt for highway and a pitch precursor of carbon artifacts.

Key words: catalytic cracking residue; coprocessing; asphalt

煤油共处理被认为是将煤和渣油同时转化成洁净液体燃料的最有发展前景的路线, 煤油共处理在得到轻质油品和少量气体的同时, 还会有相当量的重质产物生成^[1,2]。近 20 a 来, 虽然煤油共处理研究已取得很大进展, 但由于单纯追求油收率, 忽略了重质产物的利用问题, 从而导致了反应条件较为苛刻, 因此成本相对较高。若能深入了解重质产物的组成性质, 对其合理利用 (如用作道路沥青或碳材料^[3~6]等), 很可能形成温和的、以多元产物为目的的煤油共处理新工艺, 从而进一步降低煤油共处理成本, 改善其总体经济性^[7]。本研究采用煤与石油渣油加氢高压共处理的方法, 为重质产物的开发利用提供理论基础。

1 实验方法

1.1 主要原材料

实验用煤为小于 80 目的山东兖州煤。催化剂为担载的 Fe/S 型催化剂, 担载量为 Fe (0.6%) :S

收稿日期: 2004-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20076050)

作者简介: 栾礼侠 (1978-), 男, 河北邢台人, 硕士研究生。

联系人: 许松林, Tel: 022-27404701, E-mail: slxu@tju.edu.cn

(0.4%, 干燥基煤), 担载方法详见文献 [8], 分析结果见表 1。催化剂与煤质量比为 1:1000。试验前, 硫酸铜用水溶解, 混合到煤中, 搅拌均匀。催化裂化油浆取自石家庄炼油厂, $n(\text{H})/n(\text{C}) = 1.15$, 元素分析和族组成见表 2 和 3, 直接采用炼制后的渣油。

表 1 兖州煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Yanzhou coal

工业分析 / %			元素分析 (daf) / %				
M	A_d	V_{daf}	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$	$w(\text{S})$	$w(\text{O}_{\text{by diff}})$
2.70	2.84	44.71	81.49	5.86	1.27	2.70	8.68

表 2 石家庄催化裂化油浆的族组成分析和元素分析

Table 2 Group composition and ultimate analysis of Shijiazhuang catalytic cracking residue

族组成 / %				元素分析 (daf) / %				
饱和分	芳香分	树脂	沥青脂	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$	$w(\text{O} + \text{S})$	$w(\text{H/C})$
4.2	85.6	8.1	2.1	76.07	10.98	1.12	11.83	1.73

1.2 共处理试验及重质产物的生成

反应在高压反应釜 (1000 cm^3) 中进行, 加料量为 50 g, 煤与催化裂化油浆配比为 1:1, 初始冷氢压为 80 MPa, 密封。在一定温度下反应 1~2 h, 反应结束。待反应釜冷却后放气, 即可拆釜。放气后, 釜中用四氢呋喃 (THF) 将产物洗出, 静置过夜后负压过滤。过滤得到的 THF 不溶物即残渣 (THFIS)。THF 可溶物蒸去后, 再加入甲苯浸泡, 过滤得到的残渣为前沥青蜡 (PA)。甲苯可溶物经旋转蒸发除去甲苯后, 即得甲苯可溶重质产物 (简称重质产物, 记为 HTSF)。本文所指的轻质产物是蒸发和干燥过程中失去的低沸点液体产物及反应过程中生成的气体 (记为 LTSF)。沥青性质主要测试它的延度。

2 试验结果与分析

2.1 共处理对产物族组成的影响

族组成由日本太阳株式会社的 Iatroscan TH-10 型 TCL/FD 测定。为便于比较共处理对重质产物组成性质的影响, 研究中先分析了渣油和煤单独处理所得重质产物的族组成。

图 1 为反应时间在 30 和 120 min 时兖州煤单独处理所得重质产物的族组成分析结果。由图 1 可知, 兖州煤重质产物中饱和分和芳香分含量均较低, 树脂和沥青质的含量较大。反应时间的差异并没有改变族组成随温度的变化趋势, 随着反应温度的升高, 树脂含量降低, 沥青质含量增加, 芳香分含量呈略微增加。

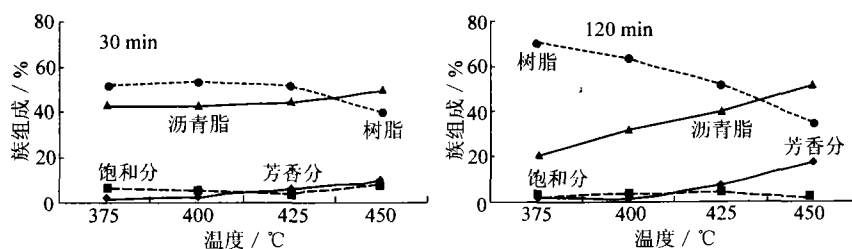


图 1 兖州煤单独加氢处理所得重质产物的族组成

Fig. 1 Group composition of HTSF from hydrogenation of Yanzhou coal

图 2 为反应时间在 30 和 120 min 时, 石家庄减压渣油单独处理所得重质产物的族组成分析结果。与图 1 比较, 渣油与煤液化的重质产物在族组成上显著不同, 渣油重质产物的饱和分和芳香分含量均较高。随着反应温度的升高, 渣油重质产物饱和分含量逐渐降低, 芳香分含量逐渐升高, 这可能是在较高温度下

(450 °C) 石家庄减压渣油能显著提高兖州煤转化率的重要原因之一^[8]。

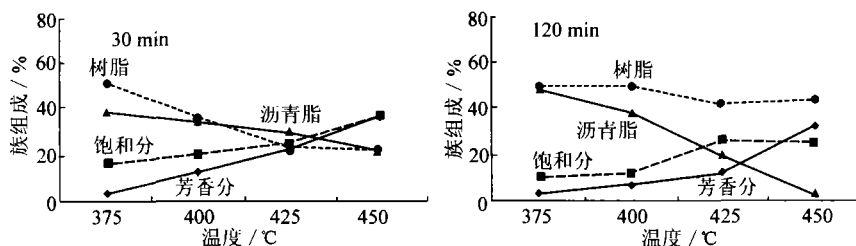


图 2 石家庄减压渣油单独加氢处理所得重质产物的族组成

Fig. 2 Group composition of HTSF from hydrogenation of SVR

图 3 为反应时间在 30 和 120 min 时, 共处理重质产物族组成随反应温度的变化规律。在 30 min 时, 温度对重质产物组成影响不大, 虽然树脂含量随温度的升高呈降低趋势, 但就总体而言, 树脂含量均较高, 在 60%~70% 之间, 高于煤和渣油单独处理的结果, 表明共处理有利于重质产物中树脂的生成; 在 120 min 时, 温度影响比较显著, 随着反应温度的升高, 饱和分和树脂含量降低, 沥青质含量增高, 而芳香分含量变化不太明显, 变化规律与煤单独加氢处理的重质产物组成的变化规律相似。

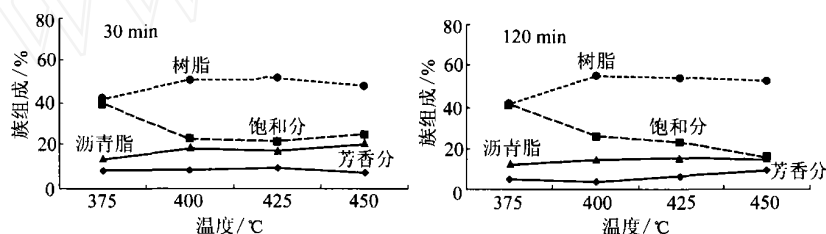


图 3 共处理重质产物的族组成

Fig. 3 Group composition of HTSF from coprocessing of Yanzhou coal and SVR

总的说来, 共处理重质产物的组成既不同于煤单独处理的重质产物, 也不同于减压渣油单独处理的重质产物, 产物组成的差异充分体现了煤与渣油之间的相互作用。表 3 为反应温度 425 °C、反应时间为 120 min 时重质产物族组成的比较。

2.2 反应温度对产物分布的影响

由图 4 可知, 随着反应温度的升高, 较显著的变化是轻质产物产率逐渐升高, 前沥青烯产率逐渐降低。450 °C 时, 共处理轻质产物、重质产物和前沥青烯的产率变化最为显著。这说明随反应温度的升高, 虽然煤的 THF 转化率变化不大, 但产物分布却发生了很大变化, 较大分子的前沥青烯和重质产物不断向轻质产物转化, 使共处理产品轻质化程度增加。

表 3 各重质产物族组成比较

Table 3 Comparison of HTSF group compositions

项 目	饱和分 /%	芳香分 /%	树脂 + 沥青质 /%
煤单独加氢	3	5	92
渣油单独加氢	25	17	58
共处理加氢	21	9	70
高等级公路沥青	24	8	68

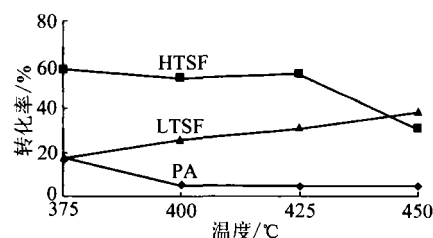


图 4 反应温度对产物分布的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on product distribution

2.3 反应时间对产物延度的影响

本试验分别测量了 30 和 120 min 时, 温度为 375, 400, 425, 450 °C 时产物的延度, 结果如图 5 所示,

当 30 min 时, 虽然树脂含量随温度的升高呈降低趋势, 沥青质有所上升, 但饱和分和芳香分含量较低, 30 min 时, 芳香分和树脂含量较高, 芳香分是组成沥青胶体溶液的分散介质, 起到胶溶和软化作用. 它和胶质、沥青质有良好的匹配, 形成稳定的胶体体系, 芳香分含量的提高有助于提高沥青的延度, 提高沥青的质量. 但 450 °C 时, 延度下降, 主要是因为包围沥青质的极性化合物的减少, 沥青在从饱和分、芳香分—胶质—沥青质的迁移过程中几乎不产生极性化合物, 而且迁移过程中极性化合物会渐渐变为非极性化合物, 这样包围沥青质的极性化合物会越来越少, 沥青质就会发生凝聚, 导致延度下降.

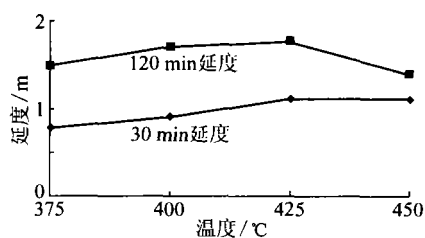


图 5 反应温度、时间对产物延度的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature and time on product extension

3 结 论

从族组成上来看, 兖州煤与石家庄减压渣油共处理的重质产物组成与根据各自单独加氢处理而得到的计算值显著不同, 共处理后树脂含量显著增加, 沥青质含量显著降低. 随着反应温度的升高和反应时间的延长, 共处理产品轻质化程度增加, 重质产物的各种组分配比逐渐达到商用沥青延度的标准, 在 425 °C 时达到最优值. 因此, 在煤油共处理中, 利用其重质产物生产沥青, 生产条件是非常重要的.

参考文献:

- [1] Ruther J A. Coal-oil coprocessing: a technology whose time is approaching [J]. Energy & Fuels, 1989, 3 (2): 115.
- [2] Cugini A V, Lett R G. Coal/oil coprocessing mechanism studies [J]. Energy & Fuel, 1989, 3 (3): 120~126.
- [3] Schlesinger M D, Hiteshue R W. Binder and surface coating made from coal and asphalt [P]. U S Patent: 3 264 957, 1966.
- [4] Espenscheid W F. Asphaltic paving compositions and method of preparation from solvent refined coal [P]. U S Patent: 4 224 079, 1980.
- [5] Ginsberg H H, Schlesinger M D. Road binder and surface coating from coal [P]. U S Patent: 3 341 344, 1967.
- [6] 张秋民, 覃志忠, 赵世昌, 等. 煤沥青与石油沥青共混作筑路材料 [J]. 煤炭转化, 1998, 21 (2): 33~37.
- [7] 马治邦, 史士东. 煤油联合加工技术 [J]. 煤炭综合利用, 1989 (2): 13~21.
- [8] Wang Zhijie, Yan Ruiping, Li Yunmei, et al. High grade paving asphalt from coprocessing of coal and residue [A]. 3rd China-Korea Joint Workshop on Coal & Clean Energy Utilization Technology [C]. Beijing: Science Press, 2000.

本刊收取稿件审理费的通知

承蒙广大作者的厚爱, 近几年, 《煤炭学报》的收稿量急剧增加. 由于本刊采取比较严格的审稿制度, 外审工作量很大, 审稿费的开支逐年增加, 因此, 本刊从 2003 年 7 月 1 日起, 对投稿的作者一律酌收稿件审理费 60 元/篇, 以补充办刊经费的不足, 敬请广大作者谅解与支持.

本刊编辑部