中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

重质油和低阶煤共加氢油煤浆的黏温特性

胡发亭[1,2],赵 渊[1,2],颜丙峰[1,2]
(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘 要:针对重质油油煤浆输送过程存在沉积和阻力过大等问题,采用旋转黏度计和高温黏度仪,考察了催化裂化油浆、煤焦油重油和低阶煤共处理时的油煤浆黏温特性及变化机理。结果表明,常压低温条件下,温度对油煤浆黏度的影响很大,随温度升高,煤浆黏度起初下降较快,随后下降变缓,催化裂化油浆配制的油煤浆的活化能高于煤焦油重油配制的油煤浆。高温高压条件下,以催化裂化油浆配制的油煤浆黏度随温度升高基本呈下降趋势,在 350 ~ 370 ℃黏度略有增加;以煤焦油重油配制的油煤浆的黏度随温度升高起初呈下降趋势,温度超过 140 ℃时,油煤浆黏度逐渐上升,338 ℃时,黏度达到最大值,随温度进一步升高,黏度呈下降趋势。

关键词:催化裂化油浆;煤焦油;油煤浆;黏温特性
中图分类号:TQ522 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-6772(2018)06-0049-06

Study on viscosity-temperature characteristics of coal-oil slurry in heavy oil and low rank coal hydro-coprocessing

HU Fating[1,2], ZHAO Yuan[1,2], YAN Bingfeng[1,2]
(1. *Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing* 100013, *China*;
2. *State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing* 100013, *China*)

Abstract: In order to prevent settling and excessive resistance in the process of coal-oil slurry conveying, the characteristics and mechanism of viscosity of coal-oil slurry in FCC slurry, coal tar heavy oil and low rank coal co-processing were investigated by using Rotary viscosimeter and high temperature viscosity meter. The results show that temperature has a great influence on the viscosity of coal-oil slurry under normal pressure and low temperature. The viscosity of coal-oil slurry decreases rapidly at first, and then slows down with the increase of temperature. The activation energy of coal-oil slurry during FCC slurry is higher than that of coal tar heavy oil. Under the condition of high temperature and pressure, the viscosity of coal-oil slurry prepared by decreases with the increase of temperature, and increases slightly between 350 ℃ and 370 ℃. The viscosity of coal-oil slurry prepared by coal tar heavy oil initially decreases with the increase of temperature. When the temperature exceeds 140 ℃, the viscosity of coal-oil slurry begins to rise. Then the viscosity reaches the maximum value at the temperature of 338 ℃, and then decreases with the temperature further increases.

Key words: fluid catalytic cracking slurry; coal tar; coal-oil slurry; viscosity-temperature characteristics

0 引 言

煤油共加氢(又称为煤油共炼或煤油共处理)是将煤和重质油混合后通过反应器并加氢裂解成轻、中质油和少量烃类气体的工艺技术。煤油共处理采用石油渣油、催化裂化油浆或煤焦油等重油代替煤液化过程中使用的溶剂油,煤油共处理的优势主要表现在煤与重质油之间存在协同效应、原料转化率高、产品质量好等方面[1-3]。将劣质重油和储量丰富的低阶煤共加氢处理生产清洁

收稿日期:2018-06-11;**责任编辑**:白娅娜 **DOI**:10.13226/j.issn.1006-6772.18061101
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB0604601)
作者简介:胡发亭(1976—),男,山东菏泽人,高级工程师,硕士,研究方向为煤炭液化、油品加工、精细化工技术等。E-mail:hufating@163.com
引用格式:胡发亭,赵渊,颜丙峰. 重质油和低阶煤共加氢油煤浆的黏温特性[J]. 洁净煤技术,2018,24(6):49-54.
HU Fating, ZHAO Yuan, YAN Bingfeng. Study on viscosity-temperature characteristics of coal-oil slurry in heavy oil and low rank coal hydro-coprocessing[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(6): 49-54.

移动阅读

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

燃料和化工原料,是实现煤炭和重质油资源清洁高效利用的有效方法。煤油共处理工艺中,油煤浆的黏度及黏温特性对煤浆泵的输送、换热器和预热器的设计影响很大。

目前,对重质油和煤直接液化煤浆的黏度性质及黏温特性研究较多,但对于劣质重油和低阶煤共加氢油煤浆的黏温特性的研究较少,尤其是煤油共处理油煤浆在高温高压条件下的黏温特性缺乏相关基础研究。王永刚等[4]进行了常压低温条件下油煤浆黏度变化的影响试验,建立了煤浆黏度随温度变化的定量关系式。史强等[5]对高温煤焦油的黏度进行研究,获得了黏温特性曲线和回归方程,发现黏度与温度之间呈指数关系。吴艳[6-7]研究了多种煤液化煤浆在不同条件下的流变行为,确定了煤浆表观黏度的最佳测定条件为:剪切速率 100 s^{-1},测量温度 60 ℃。颜丙峰等[8-9]研究了高温高压条件下煤直接液化煤浆的黏度变化规律,发现 250 ℃前,黏度的增大主要受煤颗粒溶胀作用的影响,340 ℃后,黏度的增大是由于前沥青烯增多引起的。

本文以石油基重质油催化裂化油浆和煤焦油重油为溶剂,与新疆长焰煤配制油煤浆,系统研究了油煤浆在常温、升温加热、高温高压条件的黏温特性,掌握了油煤浆黏度随温度的变化规律,为煤油共处理工业装置的油煤浆输送、预热器和反应器的设计提供了基础数据,对于保障工业装置的平稳长周期运行具有重要意义。

1　试　　验

1.1　试验样品

催化裂化油浆采集于河北沧州某炼油厂,煤焦油原料为采集于陕西榆林某兰炭厂的中低温煤焦油经蒸馏切割获得的>230 ℃的煤焦油重油馏分(<230 ℃馏分为酚油馏分,另行处理),这 2 种重质油的基本性质见表 1。

试验用低阶煤取自新疆哈密地区的白石湖煤,按照 GB 474—2008《煤样的制备方法》制得粒径小于 150 μm 煤样,常温、避光保存于干燥器中,其性质分析见表 2。

表 1　催化裂化油浆和煤焦油重油的基本性质

Table 1　Properties of FCC slurry and coal tar heavy oil

样品	密度(20 ℃)/($kg \cdot m^{-3}$)	黏度(60 ℃)/(mPa·s)	甲苯不溶物含量/%	四组分分析/%			
				饱和分	芳香分	胶质	沥青质
催化裂化油浆	1 108.80	1 201.20	0.09	9.54	68.46	19.54	2.37
煤焦油重油	1 169.00	74.50	6.40	6.14	20.18	41.04	26.24

表 2　新疆白石湖煤性质

Table 2　Properties of Xinjiang Baishihu coal sample

工业分析/%			元素分析/%					H/C	煤岩分析/%			$R_{o,max}$/%
M_{ad}	A_d	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	$S_{t,daf}$	O_{daf}		镜质组	壳质组	惰质组	
11.54	4.95	49.26	75.36	5.10	0.96	0.46	18.12	0.81	95.40	2.00	2.60	0.57

由表 2 可知,白石湖煤为长焰煤,灰分仅 4.95%,具有较高的挥发分和 H/C 原子比,镜质组含量很高,惰质组含量很低,非常适合煤油共炼或煤直接液化制油。

1.2　试验仪器及方法

使用 HAAKE-VT550 旋转黏度计测量常压低温下的油煤浆黏度,黏度采用 GB/T 265—1988《石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法》测定,样品密度采用 GB/T 13377—2010《石油产品密度测定法(比重瓶法)》测定,采用沈阳施博达仪器仪表公司的 LSF-B 型四组分仪进行油品的四组分分析[10-12]。

利用高温高压黏度测量仪测量高温高压加氢条件下的油煤浆黏度,该装置由扭矩传感器、电子耦合马达、磁力驱动耦合机构、热偶、搅拌叶轮等组成,能安全、稳定、连续测量油煤浆体系的反应温度、压力及扭矩值,针对该装置,开发了一种将扭矩值换算成黏度值的方法——功率准数方法。

利用 250 mL 索氏抽提器对高温高压加氢液固产物进行萃取分析,抽提溶剂为正己烷、甲苯和四氢

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

呋喃,抽提方法参考 GB/T 30044—2013《煤炭直接液化液化重质产物组分分析溶剂萃取法》;采用英国马尔文 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪对四氢呋喃不溶物进行粒径分析。

2　结果与讨论

2.1　常压低温下的油煤浆黏温特性

煤油共处理油煤浆的煤粉浓度一般为 25% ~ 45%,参照此标准,将一定量的白石湖煤粉分别与催化裂化油浆及煤焦油重油配制成煤浆浓度为 30%、35%、40%的油煤浆,在不同温度下测定其对应黏度,并与重质油溶剂油(煤粉浓度为 0)的黏温特性进行比较,得到不同温度下的黏度-温度关系曲线如图 1 所示。

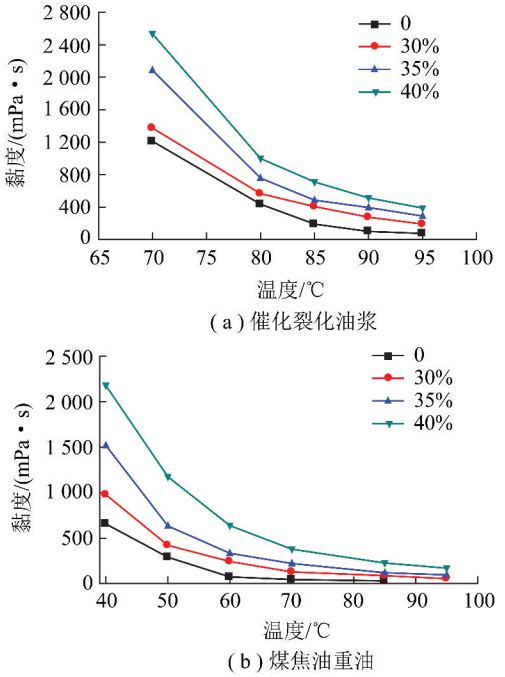

图 1　2 种不同重质油配制的油煤浆在不同温度下的黏度

Fig. 1　Viscosity of coal-oil slurry prepared by two kinds of heavy oil at different temperatures

由图 1 可知,在常压低温条件下,油煤浆黏度随温度变化趋势与重质油自身黏度随温度变化趋势一致,温度对油煤浆黏度影响很大。随着温度升高,煤浆黏度开始下降较快,随后黏度下降变缓。同一温度下,油煤浆中煤粉浓度越高,其黏度值越大;相同浓度条件下,催化裂化油浆配制的油煤浆黏度大于煤焦油重油配制的油煤浆的黏度。温度较低时,油煤浆浓度对黏度的影响较大,随温度升高,油煤浆浓度对黏度的影响逐渐减弱。

2.2　油煤浆黏度的流动活化能

油煤浆流体的黏度与温度关系可近似用 Arrhenius 关系式表示

$$\eta = A\exp(\Delta E/RT) \tag{1}$$

两边取对数,则有

$$\ln \eta = \ln A + \Delta E/RT \tag{2}$$

式中,η 为油煤浆黏度;A 为常数;ΔE 为流动活化能;R 为气体常数,取 8.314 J/(mol·K);T 为绝对温度,K。

2 种不同重质油的油煤浆黏度对数与温度倒数的关系如图 2 所示,不同浓度油煤浆的流动活化能如图 3 所示。

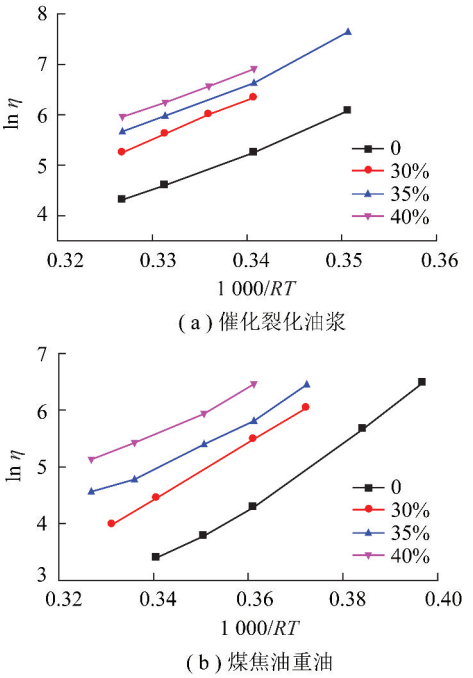

图 2　2 种不同重质油配制的油煤浆黏度对数与温度倒数的关系

Fig. 2　Relationship between temperature reciprocal and viscosity logarithm of coal-oil slurry prepared by two kinds of heavy oil

由图 2 可知,油煤浆黏度的对数与温度的倒数呈线性关系。图 2(a)的斜率较大,图 2(b)的斜率较小,说明在这 2 种油煤浆体系中,催化裂化油浆配制的油煤浆黏度受温度影响大。

由图 3 可知,以催化裂化油浆配制的油煤浆黏度的流动活化能大于煤焦油重油配置的油煤浆的流动活化能。催化裂化油浆配制的煤浆流动活化能随煤浆浓度的增大呈先增大后减小的趋势,高温煤焦油配制的煤浆流动活化能则随煤浆浓度的增大呈下降趋势。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

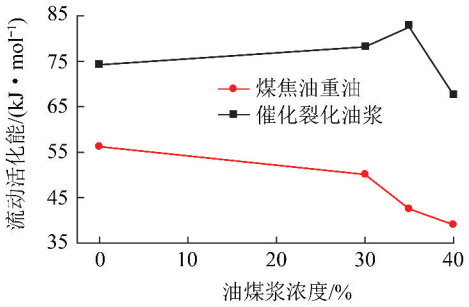

图 3　不同浓度油煤浆的流动活化能

Fig. 3　Flow activation energy of coal-oil slurry with different concentration

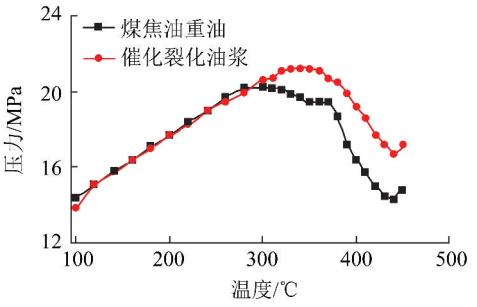

图 5　煤油共加氢体系压力与温度的关系

Fig. 5　Relationship between pressure and temperature of coal-oil co-hydrogenation system

2.3　高温高压条件下油煤浆的黏温特性

催化裂化油浆和煤焦油重油分别与白石湖煤按煤油比 2∶1 制备油煤浆，在铁系催化剂添加量 1%、氢初压 12 MPa 条件下，考察了高压升温热态过程中油煤浆黏度的变化，结果如图 4 所示。

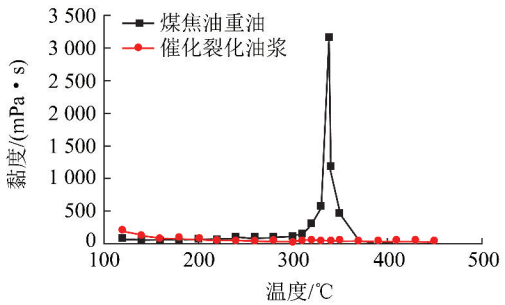

图 4　高温高压加氢条件下油煤浆黏度的变化

Fig. 4　Viscosity change of hydrogenation coal-oil slurry under high temperature and pressure

由图 4 可知，2 种不同重质油的油煤浆在加压升温过程中的黏度变化趋势完全不同。以煤焦油重油配制的油煤浆随温度升高，起初黏度呈下降趋势，温度超过 180 ℃后，黏度逐渐上升，温度超过 310 ℃后，黏度上升速率明显加快，温度达到 338 ℃时，黏度达到最大值，为 3 156.44 mPa·s，随着温度继续升高，黏度又开始迅速下降，超过 350 ℃时，黏度已降至 464.22 mPa·s 以下，随温度进一步升高，黏度则一直呈下降趋势。以催化裂化油浆配制的油煤浆黏度随温度升高基本呈下降趋势，中间没有明显的黏度峰出现。

2.4　高温高压条件下油煤浆黏温特性机理分析

在高温高压加氢条件下，煤焦油与煤配制的油煤浆出现黏度峰，为分析此现象，对不同温度时的压力进行处理，得到了煤油共处理体系不同反应温度下对应的压力曲线(图 5)。

由图 5 可知，煤焦油重油与煤配制的油煤浆在 300 ℃时，反应压力达到最大值，超过 300 ℃后，压力开始下降，说明此时开始有加氢反应发生。煤焦油重油油煤浆压力先出现拐点，说明煤焦油重油与煤初始反应温度低于催化裂化油浆与煤的反应温度，煤焦油重油与煤共处理反应产生的沥青烯和前沥青烯易出现在较低温度。

为进一步分析煤焦油重油油煤浆黏度峰出现的内在机理，选取 320、338、390 ℃三个温度点的煤焦油重油配制的油煤浆的液固产物进行萃取分析。不同温度下各油煤浆体系产物的分布见表 3。各油煤浆体系产物产率公式如下：

$$y_o = \frac{m_{HD}}{m_{daf}} \times 100\% \tag{3}$$

$$y_a = \frac{m_{HI} - m_{EI}}{m_{daf}} \times 100\% \tag{4}$$

$$y_{pa} = \frac{m_{EI} - m_{TI}}{m_{daf}} \times 100\% \tag{5}$$

$$y_{TI} = \frac{m_{TI}}{m_{daf}} \times 100\% \tag{6}$$

式中，y_o 为油产率；y_a 为沥青烯产率；y_{pa} 为前沥青烯产率；y_{TI} 为四氢呋喃不溶物 THFI 产率；m_{HD}、m_{daf}、m_{HI}、m_{EI}、m_{TI} 分别为正己烷可溶物、无水无灰液固原料、正己烷不溶物、甲苯不溶物以及四氢呋喃不溶物质量。

表 3　不同温度下油煤浆体系的性质

Table 3　Properties of coal-oil slurry system at different temperature

温度/℃	y_o/%	y_a/%	y_{pa}/%	y_{TI}/%
320	36.28	11.68	18.94	33.10
338	38.58	9.90	23.01	28.51
390	38.70	16.25	33.42	11.63

由表 3 可知，温度从 320 ℃提升至 390 ℃，油煤

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

浆体系产物中油产率基本变化不大,沥青烯产率随着温度上升先减小后增加,前沥青烯产率呈增加趋势,THFI 含量呈下降趋势。因此,油煤浆体系在高温高压加氢条件下黏度峰出现的原因不仅仅是沥青烯和前沥青烯引起的。

为进一步找出黏度峰出现的原因,对 THFI 进行粒径分析,结果见表 4。表中样品 1 为原料白石湖煤粉,样品 2、3 分别为煤焦油重油和催化裂化油浆配制的油煤浆中常温 48 h 溶胀后的煤粉,样品 4 ~6 分别为煤焦油重油配制的油煤浆在高压加氢 320、338、390 ℃时未反应煤粉。

表 4 不同条件下油煤浆体系煤粉粒径变化

Table 4 Change of pulverized coal particle size in coal-oil slurry under different conditions

样品	D_{50}/μm	D_{90}/μm	$D_{[3,2]}$/μm	$D_{[4,3]}$/μm
1	92.516	152.864	22.325	102.115
2	105.768	218.916	54.738	116.451
3	82.491	166.179	55.570	91.350
4	136.886	249.109	88.773	144.954
5	781.291	1 358.515	285.525	822.135
6	105.031	275.483	61.288	142.998

注:D_{50} 为粒度分布中累计分布为 50% 时最大颗粒的等效直径;D_{90} 为粒径分布中累计分布为 90% 时最大颗粒的等效直径;$D_{[3,2]}$ 为体积面积平均粒径,即面积平均径;$D_{[4,3]}$ 为质量距体积平均粒径,即体积平均径。

由表 4 可知,煤焦油重油配制的油煤浆常温下 48 h 溶胀后的煤粉粒径大于催化裂化油浆配制的油煤浆常温下 48 h 溶胀后的煤粉粒径,说明煤焦油重油配制煤浆时,对煤粉的溶胀作用大于催化裂化油浆。煤焦油重油配制的油煤浆高压加氢温度在 320 ℃时,未反应煤粉平均粒径是常温下的 1.29 倍;高压加氢温度为 338 ℃时,平均粒径高达 1 358.515 μm,为常温下平均粒径的 12.8 倍,此时黏度出现最大值。因此黏度峰出现的原因是由于煤焦油重油与煤的溶解性好于催化裂化油浆,从而使煤的溶胀作用较为明显。且随着温度升高,煤焦油重油与煤发生共处理反应,压力率先出现拐点。

综上所述,煤粉溶胀、沥青烯与前沥青烯是影响油煤浆黏度的重要因素,因此重质油对煤粉的溶胀作用与沥青烯和前沥青烯等共同作用造成了黏度峰的出现。

3 结 论

1)常压低温条件下,重质油黏度越大,其制备的油煤浆黏度越大,两者的黏温特性趋势一致。温度对油煤浆黏度的影响较大,随温度升高,油煤浆黏度变小,黏度的对数与温度的倒数呈线性关系;催化裂化油浆配制的油煤浆黏度的流动活化能大于煤焦油重油配置的油煤浆的流动活化能。

2)以煤焦油重油配制的油煤浆在高温高压加氢条件下,黏度随温度起初呈下降趋势,温度超过 140 ℃时,油煤浆黏度逐渐上升,温度达到 338 ℃时,黏度达到最大值,随着温度进一步升高,黏度呈下降趋势。

3)高温高压加氢条件下,煤焦油重油对煤粉的溶胀是造成油煤浆黏度出现峰值的重要原因,煤焦油重油对煤的溶胀作用大于催化裂化油浆对煤的溶胀作用;共处理产物沥青烯和前沥青烯的出现是油煤浆黏度出现峰值后随温度升高又迅速降低的原因;煤焦油重油与煤初始反应温度低于催化裂化油浆与煤的初始反应温度。

4)以催化裂化油浆配制的油煤浆黏度随温度的升高基本呈下降趋势,只是在 350 ~370 ℃黏度略有增加,是由于沥青烯和前沥青烯开始出现,而此时煤粉含量未明显减少造成的。

参考文献(References):

[1] 黄传峰,李大鹏,杨涛. 煤油共炼技术现状及研究趋势讨论[J]. 现代化工,2016,36(8):8-13.
HUANG Chuanfeng, LI Dapeng, YANG Tao. Status and research trends of co-processing of coal and oil[J]. Modern Chemical Industry,2016,36(8):8-13.

[2] 王学云,张晓静,陈亚飞,等. 煤油共炼交互影响的初步分析[J]. 煤质技术,2016(S1):34-37.
WANG Xueyun, ZHANG Xiaojing, CHEN Yafei, et al. The primary analysis of coal-oil co-processing interactions[J]. Coal Quality Technology,2016(S1):34-37.

[3] 王学云. 八道湾煤与重油加氢反应匹配性研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2016.

[4] 王永刚,郝丽芳,熊楚安,等. 常压升温下油煤浆表观黏度变化的研究[J]. 燃料化学学报,2007,35(5):513-517.
WANG Yonggang, HAO Lifang, XIONG Chu´an, et al. Apparent viscosity changes of oil-coal slurry during heating at atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(5): 513-517.

[5] 史强,张忠孝,曹先常,等. 高温煤焦油黏温特性的测定与分析[J]. 煤炭学报,2014,39(11):2335-2339.
SHI Qiang, ZHANG Zhongxiao, CAO Xianchang, et al. Measuring and analyzing on viscosity-temperature of high temperature coal tar[J]. Journal of China Society,2014,39(11):2335-2339.

[6] 吴艳. 油煤浆表观黏度测定方法研究[J]. 洁净煤技术,2014,

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

20(3):61-65.
WU Yan. Determinatin of coal-oil slurry apparent viscosity[J]. Clean Coal Technology,2014,20(3):61-65.

[7] 吴艳. 高温高压下油煤浆黏度测定方法研究[J]. 煤炭科学技术,2014,42(S1):278-280.
WU Yan. Study on measuring viscosity of coal slurry at elevated temperature and high pressure[J]. Coal Science and Technology,2014,42(S1):278-280.

[8] 颜丙峰,史士东,李文博. 煤直接液化条件下神华煤煤浆粘度的测定[J]. 洁净煤技术,2008,14(5):24-26.
YAN Bingfeng,SHI Shidong,LI Wenbo. The measurement of coal-oil slurry viscosity at coal direct liquefaction condition[J]. Clean Coal Technology,2008,14(5):24-26.

[9] 颜丙峰,史士东,李文博. 高温高压下油煤浆黏度的变化及影响因素[J]. 煤炭学报,2009,34(10):1379-1382.
YAN Bingfeng,SHI Shidong,LI Wenbo. The changes and influence factors of coal-oil slurry in high temperature and high pressure[J]. Journal of China Society,2009,34(10):1379-1382.

[10] 国家标准局. 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法:GB/T 265—1989[S]. 北京:中国标准出版社,1989.

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 原油和液体或固体石油产品 密度或相对密度的测定 毛细管塞比重瓶和带刻度双毛细管比重瓶法:GB/T 13377—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[12] 赵变变,白宗庆,寇佳伟,等. 褐煤中水分对油煤浆流变性质的影响[J]. 燃料化学学报,2014,42(11):1281-1285.
ZHAO Bianbian,BAI Zongqing,KOU Jiawei,et al. Effect of moisture on rheological properties of brown coal-oil slurry[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2014,42(11):1281-1285.