2019年 7月

渣油加氢转化过程结焦物分析与表征

钟金龙^{1,2,3},毛学锋^{1,2,3},朱肖曼^{1,2,3}

(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;3.煤基节能环保炭材料北京市重点实验室,北京 100013)

摘 要:渣油加氢过程中易发生结焦现象,生成的结焦物可能会导致装置堵塞、催化剂失活、产物收率降低等。为了防止结焦现象的发生,需揭示结焦物的基本特性,以便为渣油加氢工艺设计、煤油共炼工艺设计、催化剂设计和工业生产提供参考。采用间歇式高压釜装置,模拟工业装置渣油加氢裂化条件,获取渣油加氢裂化的结焦物。采用红外光谱分析(IR)、核磁共振分析(NMR)、热重分析(TG)、X射线衍射分析(XRD)、扫描电镜-能谱仪分析(SEM-EDS)、元素分析等对渣油加氢过程中的结焦物进行分析和表征。结果表明,常压渣油在450℃加氢裂解时,出现结焦现象,氢耗率为2.19%,气产率为8.90%,结焦物产率达6.95%;结焦物的 H/C 原子比为0.66,结焦过程发生剧烈的脱氢反应。渣油的芳香环缩合度为0.6994,芳碳率为0.3956;结焦物的芳香环缩合度为0.4005,芳碳率为0.7695。结焦物中含有大量的芳香环结构,在187℃和584℃失重最为剧烈;结焦物的主要成分是 C,还含有少量 O、Na、Cl、Ca、V等元素;结焦物呈球状和不规则块状,尺寸为30~50 nm,部分结焦物 堆积后呈多孔状,孔径为500~1000 nm。

关键词:渣油;加氢转化;结焦;脱氢反应;表征

中图分类号:TQ522 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2019)04-0046-06

Analyzation and characterization of coke in petroleum residue hydro-conversion process

ZHONG Jinlong^{1,2,3}, MAO Xuefeng^{1,2,3}, ZHU Xiaoman^{1,2,3}

(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; 3. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Material, Beijing 100013, China)

Abstract: Coking occurs easily in the process of residue hydrogenation. The coke might cause a series of harms such as equipment blocking, catalyst deactivation, product yield reduction and so on. To prevent coking, the basic characteristics of the coke is necessary to be revealed, which might provide reference for the design of hydrogenation process, the design of kerosene co-refining process, catalyst design and industrial production. The hydro-cracking conditions of residue in industrial units were simulated by batch-type autoclave and the coke was obtained. The coke in residue hydro-conversion process was analyzed and characterized by using infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry (SEM-EDS) and elemental analysis. The results show that the atmospheric residue coked during hydrocracking when the reaction temperature is 450 °C and the hydrogen consumption ratio is 2. 19%, the gas yield is 8.90%, the coke yield reaches 6.95% and the H/C atomic ratio of the coke is 0. 66. Besides, severely dehydrogenated reaction is happened during the coking process. The condensation degree of aromatic nucleus of the residue is 0. 699 4 and the aramid-carbon ratio is 0. 395 6, the condensation degree of aromatic nucleus of the residue of 187 °C and 584 °C. The main component of coke is C and also contains several kinds of elements such as O, Na, Cl, Ca and V. The coke is globular or irregular block in shape, and the size is 30 to 50 nm. Some of the coke accumulates and becomes porous and the size is 500 to 1 000 nm.

收稿日期:2019-04-24;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19042405

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB0604601)

作者简介:钟金龙(1985—),男,湖北荆门人,助理研究员,硕士,研究方向为煤直接液化、煤油共炼及重油加氢。E-mail: 61865298@qq.com

引用格式:钟金龙,毛学锋,朱肖曼. 渣油加氢转化过程结焦物分析与表征[J]. 洁净煤技术,2019,25(4):46-51.

ZHONG Jinlong, MAO Xuefeng, ZHU Xiaoman. Analyzation and characterization of coke in petroleum residue hydro-conversion process[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4):46-51.



Key words: residue; hydro-conversion; coke deposition; dehydrogenated reaction; characterization

0 引 言

近年来,随着我国经济的飞速发展,石油需求量 迅猛增长,但我国石油资源匮乏,2017年石油对外 依存度达67.4%,2018年增至69.8%,预计2019年 将达72%。世界原油需求量也持续走高,原油资源 的重质化现象越发明显,目前全球剩余石油资源中 70%以上是重油资源^[1-2],劣质重油的高效加工利 用已成为当今炼油工业面临的重大挑战。随着市场 需求的变化和环保要求的日益提高,重油高效加工 技术的研发和应用除了要消除原油质量重劣质化等 带来的不利影响,还要满足油品需求结构变化、环保 及节能要求逐步提高等要求^[3]。

由于渣油占原油的 30% ~ 50%, 且含有原油中 几乎全部的金属杂质、70% 以上的硫化物和 80% 以 上的含氮化合物, 加工难度大^[4], 因此炼油企业将 优化渣油加工工艺及技术作为关键研究项目, 以最 大限度地生产运输燃料及高附加值产品, 提高原油 的利用效率和加工劣质原油的效益。渣油的高效加 工和充分利用成为世界炼油工业关注的焦点^[3]。

目前,国内外渣油加工技术主要分为加氢技术 和脱碳技术^[4]。加氢裂化技术是重油深度加工的 主要工艺之一,也是唯一能在原料轻质化的同时直 接生产清洁运输燃料和优质化工原料的重要技术手 段,不仅具有可观的经济效益,而且具有良好的社会 效益和环境效益。加氢裂化技术已发展成为现代炼 油和石化企业油、化、纤有机结合的桥梁技术^[5-7]。

在石油加工过程中常伴有生焦、结焦,特别是重 油加工过程中,结焦问题是影响加工深度的关键因 素。陈士锋等^[8]发现,渣油结焦后,大量焦炭沉积 在催化剂表面覆盖活性中心及堵塞孔道,导致孔道 内部活性中心不能充分利用,这是导致加氢催化剂 结焦失活的主要原因之一;全配配等^[9]认为多环芳 烃是石油加工过程中焦炭形成的反应中间体,原料 性质、催化剂及添加剂种类、工艺操作条件等都会影 响焦炭的生成;杨连国等^[10]研究了反应温度、剂油 质量比、水油质量比、油气停留时间和原料性质对焦 炭收率和积炭率的影响;魏耀东等^[11]研究了催化裂 化装置沉降器内结焦物的微观结构及其生长过程。

近年来,重油与煤共加氢液化制取燃料油及化 学品的研究增多,重油与煤共加工已成为煤炭清洁 利用的新手段。朱豫飞^[12]研究了煤油共炼技术的 分类、发展煤油共炼技术面临的问题及其解决方法; 黄传峰等^[13]认为煤油匹配性、廉价高效催化剂、磨 蚀问题、固液分离技术及主副产品的高效利用将成 为煤油共炼技术研究开发的重点;王学云等^[14]研究 了催化裂化油浆和高温煤焦油作煤油共炼溶剂时油 煤浆的流变性;赵凌云^[15]进行了多种煤和油的共炼 试验,考察反应条件及共炼效果。本文以某常压渣 油为原料,利用多种分析手段对渣油加氢过程中产 生的结焦物进行表征,揭示渣油加氢结焦物的基本 特性,以期对渣油加氢工艺设计、煤油共炼工艺设 计、催化剂设计和工业生产提供参考。

1 试 验

1.1 原料

试验原料取自中石化某炼厂的常压渣油,其性质分析结果见表1。该渣油在常温下呈固态,S含量高,达2.72%,H/C原子比为1.37,甲苯不溶物含量极少,胶质和沥青质含量较高,约占原料质量的55%,可见该渣油属于较难加工的劣质渣油。

表 1 渣油分析结果 Table 1 Residue analysis results

密度(20℃)/	水分/	灰分/	元素分析/%				组分分析/%							
$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	%	%	С	Н	Ν	S	0	п/С	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	甲苯不溶物	合计
1 035	痕量	0.06	86.01	9. 85	0. 61	2.72	0.75	1. 37	18.44	26.92	42.49	12.08	0.07	100

1.2 结焦物的获取

采用2L间歇式搅拌高压釜装置,原料为常压 渣油,试验条件为:渣油质量200g,反应温度450 ℃,恒温时间60min,H₂初压9.0MPa,反应最高压 力19.5MPa;催化剂为Mo/Ni,添加量为渣油原料 质量的0.05%;助剂为S。将一定量的渣油、催化剂 依次加入高压釜中,在450 ℃进行加氢裂解反应。 反应结束后收集气相产物和液固相产物,对液固产 物用甲苯抽提,得到的甲苯不溶物即为结焦物。

1.3 结焦物表征

测定结焦物的灰分产率,并采用 Elementar Vario Micro Cube 元素分析仪测定结焦物的碳、氢、

氮、硫元素含量。

红外光谱分析:Nicolet Nexus 470 傅里叶变换红外 光谱仪,DTGS 检测器,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数16 次。

核磁共振分析:渣油和结焦物的¹H-NMR 采用 Agilent 700 MHz 核磁共振波谱仪,脉冲宽度 3.0 μs, 谱宽 12 060 Hz,观测核的共振频率 699.885 MHz, 采样时间 1.0 s,延迟时间 5 s,CDCL₃ 锁场。渣油 的¹³C-NMR 采用 Agilent 700 MHz 核磁共振波谱仪, 脉冲宽度 3.3 μs,谱宽 44 642 Hz,观测核的共振频 率 176.005 MHz,采样时间 0.5 s,延迟时间 5 s,去偶 方式 nny (反门控去偶),CDCL₃ 锁场。结焦物 的¹³C-NMR 采用 Bruker Avance III 500 MHz 核磁共 振波谱仪,共振频率 125.669 MHz,采样时间 15 ms, 延迟时间 5 s,采样次数 4 000,转速 8 kHz,H90 度激 发脉宽 3.4 us,接触时间 3 000 us,脉冲序列 CP,探 头 4 mm 双共振探头,定标化合物金刚烷。

热重分析:Netzsch STA 499 F3 同步热分析仪, N₂ 氛围,流量为 100 mL/min,升温速率 10 ℃/min, 由室温加热到终温 1 000 ℃。

X射线衍射分析: Empyrean 型 X射线衍射仪,

阳极靶为 Cu 靶, Pixcel 3D 探测器, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 发散狭缝 1/8°, 防散射狭缝 1/4°, 接受狭缝 高度 7.5 mm, 扫描速度 0.001 3(°)/步, 扫描范围 5°~90°。采用 NANO SEM 450 型扫描电镜和 ISIS 300X 能谱仪考察催结焦物的表面形貌特征和沉积 分布, 放大倍率为 5~300 000, 分辨率为 4 nm。

2 试验结果与分析

2.1 氢耗率、气产率、结焦物产率及灰分产率

分别收集、取样高压釜试验的气相产物和液固 相产物,气相产物采用气相色谱分析其组成,计算氢 耗率和气产率;液固相产物用甲苯充分抽提,得到甲 苯不溶物即结焦物,干燥后计算结焦物产率;将结焦 物用缓慢灰化法测定灰分产率,结果见表 2。由表 2 可见,450 ℃时,渣油加氢的氢耗率为 2.19%。气产 率较高,达 8.90%,这是由于加氢温度较高,使部分 轻油裂解为气体; H_2S 产率较高,达 0.81%,这是因 为渣油中 S 元素含量高,且助催化剂为硫磺,反应中 加氢生成 H_2S 。结焦物产率为 6.95%,结焦物的灰 分产率为 2.20% (包括催化剂)。

表 2 氢耗率、气产率、结焦物产率和灰分产率 Table 2 Hydrogen consumption ratio.gas vield.coke vield and ash vield

			v	8	1	,8 ,	, ,		v			_
氢耗					气产率ª/%					结焦物产	灰分产	
率ª/%	CO	CO_2	CH_4	$\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}$	C_2H_6	C_3H_8	$\mathrm{C_4H_{10}}$	H_2S	合计	率 ^a /%	率 ^b /%	
2.19	_	—	3.04	0.01	1.99	1.87	1.18	0. 81	8.90	6.95	2.20	
												1

注:a基准为无水无灰基渣油;b基准为结焦物,灰分中包含催化剂。

2.2 结焦物元素分析

结焦物的元素分析结果见表 3,可知,与原料渣 油相比,结焦物中 C 含量变化不大,但 H 含量大幅 降低;结焦物的 H/C 原子比为 0.66,而原料渣油的 H/C 原子比为 1.37,结焦物的 H/C 原子比远低于 原料渣油,说明结焦过程发生剧烈的脱氢反应。结 焦物中 N、S、O 含量分别为原料渣油中的 3.5、1.3、 1.6 倍,说明结焦物中浓缩了大量的杂原子。

表 3	结焦物的元素分析
Fable 3	Illtimate analysis of coke

		元素分析/%	6		
C _{daf}	$\mathbf{H}_{\mathrm{daf}}$	$\mathbf{N}_{\mathrm{daf}}$	$\mathbf{S}_{\mathrm{daf}}$	$\mathbf{O}_{\mathrm{daf}}$	- п/с
88.30	4.86	2.15	3. 53	1.16	0.66

2.3 结焦物红外光谱分析

渣油和结焦物的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知,由于结焦物的透光度不好,其红外光谱的效果 不理想,渣油红外光谱效果较好,两者谱图的吸收峰 大部分相似。① 2 950~2 855 cm⁻¹ 处, 渣油有很强的吸收峰,为链烷烃的 C—H 伸缩振动峰, 说明含有一定量的脂肪烃; 而结焦物的吸收峰较弱, 说明脂肪 烃含量少。② 1 435~1 600 cm⁻¹ 处, 渣油和结焦物 有中等强度的吸收峰,为 C = C 伸缩振动峰, 说明 都含有一定量的芳香环。750~870 cm⁻¹ 处, 有较弱 强度的吸收峰, 为芳环上 C—H 面外弯曲振动峰, 进一步证明含有芳香环结构。



渣油在1032 cm⁻¹和1377 cm⁻¹处,有一个较弱的吸收峰和一个中等强度的吸收峰,分别为Ar—O和链烷烃上的C—H振动吸收峰,说明渣油中含少量Ar—O结构及相当量的脂肪烃结构。综上,渣油中脂肪烃结构和芳香环结构含量丰富;结焦物中,脂肪烃结构含量少,芳香环结构含量丰富。

2.4 结焦物核磁共振分析

渣油和结焦物¹³C-NMR 和¹H-NMR 谱图如图 2

所示。由图 2(a)可知,化学位移 120×10⁻⁶~140× 10⁻⁶为芳环碳,80×10⁻⁶处的峰为溶剂 CDCl₃的共 振峰,14×10⁻⁶~35×10⁻⁶为饱和烃碳。由图 2(b)可 知,化学位移 0~40×10⁻⁶为饱和烃碳,40×10⁻⁶~ 80×10⁻⁶为与 O、N 相连的饱和烃碳,120×10⁻⁶~ 140×10⁻⁶为芳环碳,180×10⁻⁶~200×10⁻⁶为羰基碳或 叠烯碳。结焦物中芳环碳含量远高于渣油,说明结焦 物缩合度高,进一步验证了红外光谱的分析结果。



图 2 渣油和结焦物¹³C-NMR 和¹H-NMR 谱图



一般将 H 的分布按照化学位移不同分为4 个 积分区间,即化学位移在 6.5×10⁻⁶ ~9.5×10⁻⁶ 为芳 香氢, 2.1×10⁻⁶ ~4.5×10⁻⁶ 为芳香 侧链的 α 氢,1.1×10⁻⁶ ~2.1×10⁻⁶ 为芳香 侧链的 β 氢,0.5× 10⁻⁶ ~1.1×10⁻⁶ 为芳香 侧链的 γ 位以及更远的氢 (包括脂肪氢)。芳碳率和芳香环缩合度的计算公 式为

$$f_{\rm a} = \frac{\frac{\rm C}{\rm H} - \frac{H_{\alpha}^*}{2} - \frac{H_{\beta}^*}{2} - \frac{H_{\gamma}^*}{3}}{\rm C/H} \tag{1}$$

$$\frac{H_{\rm aru}}{C_{\rm ar}} = \frac{\frac{H_{\alpha}}{2} + H_{\alpha r}^{*} + \frac{O}{H}}{\frac{C}{H} - \frac{H_{\alpha}^{*}}{2} - \frac{H_{\beta}^{*}}{2} - \frac{H_{\gamma}^{*}}{3}}$$
(2)

其中, f_a 为芳碳率,即芳香碳原子数与总碳原子数之 比;C/H 为总的碳氢原子比;O/H 为氧氢原子比; H^*_{α} 为芳香环侧链 α 位碳相连的氢原子 H_{α} 数与总 氢原子数之比; H^*_{β} 为芳香环侧链 β 位碳相连的氢 原子 H_{β} 数与总氢原子数之比; H^*_{γ} 为芳香环侧链 γ 位以及更远的碳相连的氢原子数与总氢原子数之 比; H^*_{ar} 为芳氢原子数与总氢原子数之比; $\frac{H_{arr}}{C_{ar}}$ 为芳 香环缩合度。 H^*_{α} 、 H^*_{β} 和 H^*_{γ} 由¹H-NMR 谱图中的积 分面积比值求得,结果见表4。

由表4可知,渣油的 H^*_β 、 H_{aru}/C_{ar} 值较结焦物大,说明渣油与芳香环侧链 β 位碳相连的氢原子数

和芳香环缩合度较结焦物大;渣油的 H^*_{α} 、 H^*_{γ} 和 H^*_{ar} 值较结焦物小,说明渣油与芳香环侧链 α 位碳、 γ 位 碳以及更远的与碳相连的氢原子数和芳氢原子数比 结焦物小。

表 4 渣油和结焦物的芳香环缩合度和芳碳率 Table 4 Condensation degree of aromatic nucleus and

aramid-carbon ratio of residuum and coke

样品	H_{α}^{*}	H_{β}^{*}	H_{γ}^{*}	$H_{ m ar}^{*}$	$H_{\rm aru}/C_{\rm ar}$	$f_{\rm a}$
渣油	0.254 5	0.5231	0.1531	0.069 3	0. 699 4	0.3956
结焦物	0.350 0	0. 299 4	0.737 0	0.276 9	0.400 5	0.7695

2.5 结焦物热重分析

渣油和结焦物的热重曲线如图 3 所示。由图 3 可见, N₂ 气氛下,由室温加热至 1 000 ℃过程中, 渣油失重约 84%, 259 ℃左右时失重 5%; 318 ℃ 和 444 ℃失重较为剧烈,其中 318 ℃为相对分子 质量较低的渣油组分失重峰,444 ℃为相对分子质 量较高的渣油组分失重峰。相同工况下,结焦物 失重约 51%, 375 ℃左右时失重 5%,说明其热稳 定性较渣油好; 187 ℃和 584 ℃失重较为剧烈,其中 187 ℃的失重峰可能是由于结焦物孔隙中残留的渣 油或加氢产物轻组分失重导致, 584 ℃的失重峰是 渣油大分子组分缩聚后形成的分子量更大的聚合物 失重导致。

2.6 结焦物扫描电镜分析

将结焦物制成切片后,喷金属铂以提高其导电

性。结焦物扫描电镜如图 4 所示,可知,其形状呈球 状和不规则块状,大小为 30~50 nm,结焦物表面比 较光滑,上面黏附不规则滴状物,尺寸为数微米,这



些滴状物呈堆积状或团簇状(图5),推测其可能是 被焦炭包裹着的 Mo/Ni 催化剂。另一部分结焦物 呈多孔状,孔径为 500~1 000 nm,如图 6 所示。



图3 渣油和结焦物的热重曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of residue and coke



图 4 结焦物扫描电镜 Fig. 4 SEM results of the coke



图 5 滴状物扫描电镜 Fig. 5 SEM results of coke droplets



图6 孔状物扫描电镜

Fig. 6 SEM results of coke pores

采用 X 射线能谱分析仪(EDS) 对图 4 中的 2 种 形态结焦物进行分析, 如图 7 所示。

由图 7 可见,结焦物的主要成分均为 C,S 和 Mo 含量较大,这是由于加入的催化剂和助催化剂导致。



图7 球形结焦物和块状结焦物的 X 射线谱图

Fig. 7 X-ray spectra of spherical and massive cokes 球状结焦物还含有少量 O、Na、Si、Cl、Ca、V等;块状 结焦物含有少量 O、Na、Cl、Ca、V、Fe等。

2.7 结焦物 XRD 分析

将结焦物进行 X 射线衍射分析, 如图 8 所示。

由图 8 可见,2θ=25°~26°处有较强的衍射峰, 为石墨碳;2θ=28°~29°处有弱衍射峰,为 Mo;在 2θ=44°~45°和52°~53°处有2个弱衍射峰,为 Ni; 其余晶体物质相对含量很低,无明显的衍射峰。



Fig. 8 XRD spectra of the coke

3 结 论

 1)常压下渣油在450 ℃加氢裂解时,出现结焦 现象,氢耗率为2.19%,气产率为8.90%,结焦物产 率为6.95%。

2) 结焦物的 H/C 原子比为 0.66, 结焦过程发 生剧烈的脱氢反应、环化反应和缩聚反应。渣油的 芳香环缩合度为 0.699 4, 芳碳率为 0.395 6; 结焦物 的芳香环缩合度为 0.400 5, 芳碳率为 0.769 5。 结 焦物中含有大量的芳香环结构。

3) 结焦物在 N₂ 气氛下加热至 1 000 ℃时失重约 51%,在 187 ℃和 584 ℃时失重最剧烈;结焦物的主 要成分是 C,还含有少量 O、Na、Cl、Ca、V、Fe 等;结焦 物呈球状和不规则块状,尺寸为 30~50 nm,部分结焦 物堆积后呈多孔状,孔径 500~1 000 nm。

参考文献(References):

[1] 方向晨. 国内外渣油加氢处理技术发展现状及分析[J]. 化工进展,2011,30(1):95-96.

FANG Xiangchen. Development of residuum hydroprocessing technologies[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(1):95–96.

- [2] 江波. 渣油加氢技术进展[J]. 中外能源,2012,17(9):64-68. JIANG Bo. Advances in residuum hydrofining technology [J]. Sino-Global Energy,2012,17(9):64-68.
- [3] 任文坡,李雪静. 渣油加氢技术应用现状及发展前景[J]. 化工. 进展,2013,32(5):1006-1007.
 REN Wenpo,LI Xuejing. Application and development of residuum hydroprocessing technologies[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2013,32(5):1006-1007.
- [4] 边钢月,张福琴. 渣油加氢技术进展[J]. 石油科技论坛,2010 (6):13-18.

BIAN Gangyue, ZHANG Fuqin. Progress of residue hydrogenation technology[J]. Oil Forum, 2010(6):13-18.

[5] 李浩,范传宏,刘凯祥. 渣油加氢工艺及工程技术探讨[J]. 石 油炼制与化工,2012,43(6):31-39.

LI Hao, FAN Chuanhong, LIU Kaixiang. A discussion on residue hydrogenation process and engineering technology[J]. Petroleum

Processing and Petrochemicals, 2012, 43(6):31-39.

 [6] 夏恩冬,吕倩,王刚,等.国内外渣油加氢技术现状与展望[J]. 精细石油化工进展,2008,9(8):42-46.
 XIA Endong,LYU Qian,WANG Gang, et al. Current situation and outlook of residue hydroprocessing technologies at home and abroad

[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2008, 9(8):42-46.

- [7] 黄新露,曾榕辉. 加氢裂化工艺技术新进展[J]. 当代石油石 化,2005,13(12):38-41.
 HUANG Xinlu, ZENG Ronghui. New advances in hydrocracking technology[J]. Petroleum & Petrochemical Today,2005,13(12):
- 38-41.
 [8] 陈士锋,陈海,杨朝合. 渣油加氢转化过程结焦催化剂的表征
 [J].石油学报(石油加工),2002,18(3):8-12.
 CHEN Shifeng, CHEN Hai, YANG Chaohe. Characterization of coked catalyst for residual hydroconversion process[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section),2002,18(3):8-12.
- [9] 全配配,王子军.石油加工过程中焦炭形成的原因、类型及影响因素[J].化工进展,2016,35(S1):101-108. TONG Peipei, WANG Zijun. Causes, types and influencing factors of coke formation in petroleum processing[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2016,35(S1):101-108.
- [10] 杨连国,孟祥海,徐春明,等.重油催化裂解催化剂结焦影响因素的研究[J].石油化工高等学校学报,2009,22(1):22-30.

YANG Lianguo, MENG Xiang hai, XU Chunming, et al. Influencing factors of coking for heavy oil catalytic pyrolysis[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2009, 22(1):22-30.

[11] 魏耀东,宋健斐,张锴,等.催化裂化装置沉降器内结焦的微观结构及其生长过程的分析[J].燃料化学学报,2005,33
 (4):445-449.

WEI Yaodong, SONG Jianfei, ZHANG Kai, et al. Analysis of microstructures of coke and coking mechanism in the reactors of fluid catalytic cracking units [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(4):445-449.

[12] 朱豫飞.煤油共炼技术的现状与发展[J].洁净煤技术,2013, 19(4):68-72.

> ZHU Yufei. Actuality and development of coal and oil co-processing technologies [J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(4): 68-72.

- [13] 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.
- [14] 王学云,张晓静,陈亚飞,等.催化裂化油浆用作煤油共炼溶剂的流变性研究[J].洁净煤技术,2016,22(2):64-68.
 WANG Xueyun, ZHANG Xiaojing, CHEN Yafei, et al. Rheological properties of FCC slurry using as coal-oil co-processing solvent[J]. Clean Coal Technology,2016,22(2):64-68.
- [15] 赵凌云. 临氢缓和条件下的煤油共炼技术研究及初步工艺设 计[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2016:2-6.