

好,选定反应时间为6 h。

2.1.2.3 反应温度的影响

分别测定了不同反应温度下环氧基键合量,所得结果如图4所示。

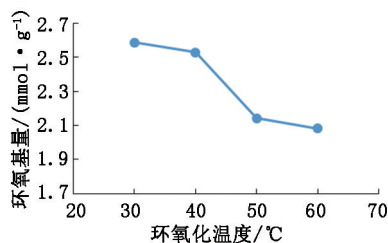


图4 反应温度对硅胶表面环氧基键合量的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on amount of epoxy bond on silica gel surface

从图4可以看出,硅胶表面与环氧氯丙烷的反应在较低温度下就能进行,在30℃下,硅胶表面反应后环氧基键合量已经达到2.59 mmol/g,然而随着反应温度的继续升高,环氧基键合量下降较明显,推断随着反应温度升高,副反应及键合上去的环氧基开环加剧。因此反应温度不宜过高,可选定反应温度为30~40℃。

2.1.3 磺化条件的优选

磺化反应是制备硅胶键合固体有机酸催化剂的最后一步,也是极其重要的一步。磺化时间、磺化温度、磺化试剂种类及用量等都会影响到催化剂最终的磺化效果。

2.1.3.1 磺化时间

分别测定不同反应时间时 OS-硅胶催化剂酸量,结果见图5。可以看出,随着磺化时间的延长,反应进行得越来越充分,催化剂酸量逐渐增大,达到8 h后催化剂酸量为1.87 mmol/g,继续延长反应时间催化剂酸量变化不大。因此可取磺化时间为8 h。

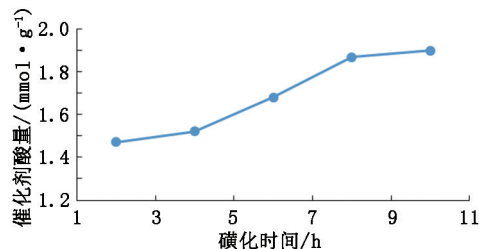


图5 磺化时间对硅胶键合催化剂酸量的影响

Fig.5 Effect of sulfonation time on number of acid on catalyst

2.1.3.2 磺化温度

分别测定不同反应温度时 OS-硅胶催化剂酸量,结果见图6,可以看出随着磺化温度的升高,催

化剂酸量先升后降,在60℃时达到最大值为1.81 mmol/g。分析原因可能是温度低时反应进行得不充分,但温度太高,副反应增多。因此可选定磺化温度为60℃。

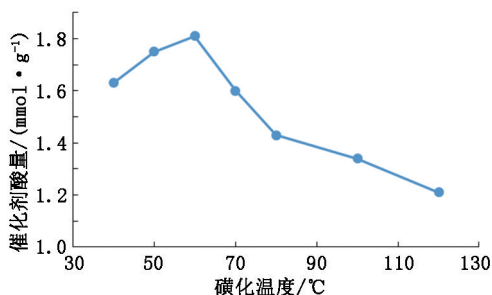


图6 磺化温度对硅胶键合催化剂酸量的影响

Fig.6 Effect of sulfonation temperature on number of acid on catalyst

2.1.3.3 磺化试剂用量

分别测定不同 NaHSO₃ 用量时 OS-硅胶催化剂酸量,结果见图7。可以看出,NaHSO₃ 相对用量越多,催化剂酸量越大,但 NaHSO₃ 用量相对硅胶量超过3:1后效果已不明显。

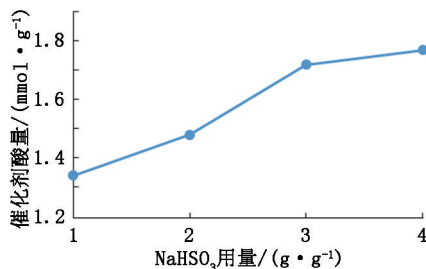


图7 NaHSO₃ 用量对催化剂酸量的影响

Fig.7 Effect of amount of NaHSO₃ on number of acid on catalyst

2.1.3.4 磺化试剂种类

相同反应条件下,磺化试剂为 NaHSO₃ 时所得催化剂酸量为1.68 mmol/g,磺化试剂为浓 H₂SO₄ 时催化剂酸量为1.96 mmol/g,可见相同条件下,浓硫酸作为磺化试剂所得到的催化剂酸量比 NaHSO₃ 作为磺化试剂所得到的催化剂酸量高,但相差不大。浓硫酸作为磺化试剂时,可得到 H-型固体酸催化剂;NaHSO₃ 作为磺化试剂可得到 Na 型固体酸催化剂,再酸化可得到 H-型固体酸催化剂,也有其特点。

2.2 固体有机酸催化剂的表征

2.2.1 固体有机酸催化剂载体及前驱体红外光谱分析

对未处理的硅胶(120℃下干燥2 h以消除物理吸附水的影响)、盐酸预处理的硅胶、甲烷磺酸预

处理的硅胶、O-硅胶及 OS-硅胶做红外光谱,所得结果如图 8 所示。可以看出,3 440 cm⁻¹处的宽峰为羟基的伸缩振动峰,标号为“1”、“2”、“3”的 3 种硅胶均有此峰,且酸处理后的硅羟基量均有提高;O-硅胶此处峰强度明显减弱,间接说明硅胶表面大量羟基已与环氧氯丙烷反应。1 095 cm⁻¹是 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动峰,1 450 和 1 510 cm⁻¹处是亚甲基的伸缩振动峰,1 050 cm⁻¹处是环氧基的红外吸收峰,直接证实了环氧基键合成功。

对比 O-硅胶与 OS-硅胶的红外光谱可知,OS-硅胶在 3 440 cm⁻¹处的羟基峰明显变宽,且强度变大,可推断环氧基打开,被成功磺化,归属为磺酸基上的羟基与硅羟基叠加振动的结果。同时与预处理硅胶相比,OS-硅胶在 1 095 cm⁻¹处峰强度变大,可归属为 S=O 的非对称振动与 Si—O 振动叠加的结果。也进一步印证了磺酸基键合成功。

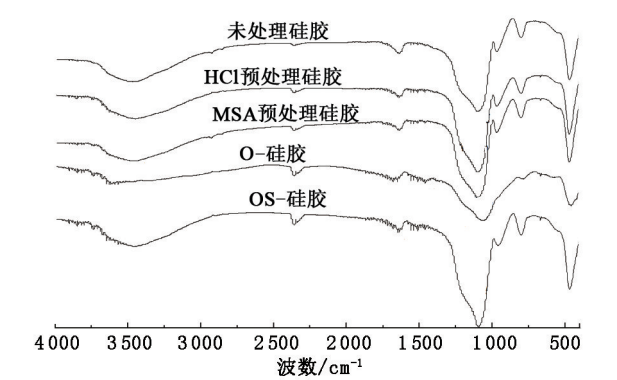


图 8 硅胶键合催化剂及其前驱物的红外光谱图
Fig. 8 IR spectra of silica-bonded catalyst and its precursors

2.2.2 固体有机酸催化剂载体及其前驱物元素分析

分析表 1 可知,硅胶经环氧化后碳含量大大增加,可以推断环氧基键合成功;同时还含有一定量的硫,应该为乙醇抽提后,溶剂二甲亚砷仍有少量残留所致;键合硅胶磺化后,碳含量有所下降,硫含量显著增加,可以推断磺化成功。

表 1 硅胶键合催化剂及其前驱物元素分析
Table 1 Elemental analysis for silica-bonded catalyst and its precursors

样品	碳质量分数/%	硫质量分数/%
硅胶	0.11	
HCl 处理硅胶	0.16	
MSA 处理硅胶	0.26	
O-硅胶	29.60	0.14
OS-硅胶	11.60	2.85

2.2.3 固体核磁共振氢谱分析(H-NMR)

实验对预处理硅胶、环氧化硅胶(O-硅胶)及磺化硅胶(OS-硅胶)做固体核磁共振氢谱分析,所得结果如表 2 和图 9 所示。

由表 2 和图 9 可知,与预处理硅胶相比,O-硅胶出现亚甲基峰和次甲基峰;且硅羟基峰值面积减小,说明硅羟基量减少,两者共同说明环氧基已取代部分硅羟基,成功键合在硅胶载体上。与 O-硅胶相比,OS-硅胶硅羟基峰的化学位移范围内也有一相似峰出现,推断这应该是环氧基开环后键合上去的羟基所产生的峰,说明磺化试剂使环氧基成功开环,且其峰面积略有下降(与预处理硅胶相比),这两点共同说明磺酸基团成功键合在硅胶载体上。

表 2 固体酸催化剂及其前驱物氢谱分析
Table 2 H-NMR spectra analysis for solid acid catalyst and its precursors

峰号	氢峰的归属	文献化学位移 ^[15] δ/ppm	实测化学位移 δ/ppm
1	亚甲基氢	0.3~1.5	0.5~1.0
2	硅羟基氢	0.5~4.0	1.0~5.0
3	次甲基氢	3.0~4.0	3.0~3.9

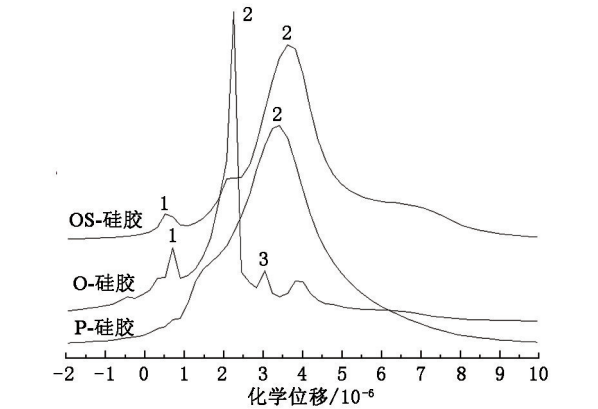


图 9 硅胶键合催化剂及其前驱物的核磁共振氢谱图
Fig. 9 H-NMR spectra analysis for silica-bonded catalyst and its precursors

2.3 催化剂活性对比

将制得的固体有机酸催化剂与负载型对甲苯磺酸催化剂进行催化活性对比。固体有机酸催化剂的酸量为 2.04 mmol/g,负载对甲苯磺酸催化剂的酸量为 2.38 mmol/g,差别不大。由催化剂酸量推测,制得的固体有机酸催化剂应该具有较高的催化活性。

分析表 3 中数据可知:使用固体有机酸催化剂的生物柴油收率为 84.6%,催化活性较负载对甲苯磺酸催化剂稍低,但固体有机酸催化剂重复使用 6 次后产物收率仍然保持在 80.5%,催化剂的重复使

用性能较高。硅胶键合催化剂的活性组分是通过键合反应,以化学键形式键合到硅胶上的,比较牢固,因此在催化反应过程中,活性组分不容易脱落,且耐溶剂,耐高温,具有较高的重复使用性。

使用负载型对甲苯磺酸催化剂第二次催化该反应时产物收率为80.4%,仍然较高,第3次使用时即降到67.2%,产物收率发生大幅度下降。到第6次使用时降到45.1%,产物收率下降幅度非常大。原因可能是由于催化剂活性组分对甲苯磺酸从催化剂上脱落。因为对甲苯磺酸只是浸渍于活性炭表面,其与活性炭表面发生的仅是物理吸附作用,在反应条件下,活性组分极可能发生脱落。

表3 不同催化剂使用次数下的生物柴油收率

Table 3 Yield of biodiesel at different catalysts reuse times

实验次数	负载型对甲苯磺酸 催化剂收率/%	硅胶键合催化剂 收率/%
1	89.06	84.60
2	80.43	83.60
3	67.26	81.36
4	48.75	81.00
5	48.50	80.76
6	45.15	80.50

3 结 论

(1)固体有机酸催化剂适宜的制备条件为:硅胶采用甲基磺酸预处理;环氧化键合时间6 h;键合温度30~40℃;过量的环氧氯丙烷有利于键合反应;磺化8 h;磺化温度60℃;NaHSO₃相对硅胶量超过3:1;磺化试剂可以采用NaHSO₃也可以使用硫酸。

(2)将所得催化剂应用于生物柴油合成中,收率可达84.6%,且具有较好的稳定性,重复使用6次后收率下降不明显。制备的固体有机酸催化剂催化酯化活性高,反应稳定性优于负载型固体有机酸。

参考文献:

[1] 沈文霞,王志斌,李春志,等. 固体酸催化剂的制备与应用研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),2001,22(2):123-124.
SHEN Wenxia, WANG Zhibin, LI Chunzhi, et al. Investigation on preparation and application of solid acidic catalysts [J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2001,22(2):123-124.

[2] 宋华,赵乐乐,宋华林,等. La 含量对 Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 固体超强酸催化剂结构及异构性能的影响[J].

中国石油大学学报(自然科学版),2015,39(5):150-156.

SONG Hua, ZHAO Lele, SONG Hualin, et al. Effects of La contents on the structure and isomerization performance over solid superacid Ni-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015,39(5):150-156.

[3] 刘自力,林维明,林绮纯. 固体超强酸研究新进展[J]. 广东化工,1997(4):9-12.
LIU Zili, LIN Weiming, LIN Qichun. Research progress on solid acids [J]. Guangdong Chemical Industry, 1997(4):9-12.

[4] 孙明波,张敬春. 磺甲基酚醛树脂高温交联影响因素及控制方法[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(6):173-178.
SUN Mingbo, ZHANG Jingchun. Influence factors and control methods of high-temperature crosslinking for sulfonated methyl phenolic resin [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014,38(6):173-178.

[5] 黄文强. 强酸离子交换树脂催化剂在有机合成中的应用[J]. 离子交换与吸附,1991,7(2):147-156.
HUANG Wenqiang. Strongly acidic cation exchange resins as catalyst in organic synthesis [J]. Ion Exchange and Adsorption, 1991,7(2):147-156.

[6] 周海峰. 固体酸催化酯化反应的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2004,12(23):1-6.
ZHOU Haifeng. Research progress on esterification catalyzed by solid acids [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2004,12(23):1-6.

[7] 胡百华,王琪. 固体超强酸在酯化反应中的应用[J]. 精细石油化工,1999,1(1):32-36.
HU Baihua, WANG Qi. Research progress on esterification catalyzed by solid acids [J]. Speciality Petrochemicals, 1999,1(1):32-36.

[8] HAMOUDA L B, GHORBEL A. New process to control hydrolysis step during sol-gel preparation of sulfated zirconia catalysts [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2006,39(2):123-130.

[9] 王补森,赵毅刚,张玉格,等. 强酸阳离子交换树脂催化性能的研究[J]. 离子交换与吸附,1995,11(4):309-313.
WANG Busen, ZHAO Yigang, ZHANG Yuge, et al. Catalytic performance of strong acidic cation exchange resins [J]. Ion Exchange and Adsorption, 1995,11(4):309-313.

[10] 侯信,黄文强,何炳林. 强酸性阳离子交换树脂的热稳定性[J]. 离子交换与吸附,1995,11(5):465-472.

- HOU Xin, HUANG Wenqiang, HE Binglin. Thermostability of strong acidic cation exchange resins[J]. Ion Exchange and Adsorption, 1995,11(5):465-472.
- [11] 章艳,王蕊欣,高保娇. 接枝微粒 PGMA/SiO₂ 固载的金属卟啉仿生催化剂的制备[J]. 化学研究与应用, 2008,20(6):678-685.
- ZHANG Yan, WANG Ruixin, GAO Baojiao. Preparation of PGMA/SiO₂—bound metal porphyrin biomimetic catalysts[J]. Chemical Research and Application, 2008,20(6):678-685.
- [12] 朱蕾,訾俊峰,宋少堂. 活性炭固载对甲苯磺酸催化合成己二酸二丁酯[J]. 许昌学院学报,2005,24(5):121-122.
- ZHU Lei, ZI Junfeng, SONG Shaotang. Catalytic synthesis of the dibutyladipate with p-toluenesulfonic acid supported on activated carbon [J]. Journal of Xuchang University, 2005,24(5):121-122.
- [13] 徐建宽,袁直,何炳林. 环氧化交联聚乙烯醇球的制备[J]. 离子交换与吸附,2002,18(1):64-68.
- XU Jiankuan, YUAN Zhi, HE Binglin. The preparation of cross-linked polyvinylalcohol bead with epoxy groupion exchange and adsorption[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2002,18(1):64-68.
- [14] 徐建宽,何炳林. 一种新型低密度脂蛋白吸附剂的制备[J]. 高等学校化学学报,2002,23:1421-1424.
- XU Jiankuan, HE Binglin. Preparation of a new adsorbent for binding low density lipoprotein[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002,23:1421-1424.
- [15] 王乃兴. 核磁共振谱学:在有机化学中的应用[M]. 3版. 北京:化学工业出版社,2015:41-50.
- (编辑 刘为清)

延迟焦化加热炉炉管焦组成与成因分析

杨军卫¹, 刘丽颖¹, 王 朔¹, 莫娅南², 田凌燕³, 甄新平³

(1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司, 辽宁辽阳 111003; 3. 中国石油克拉玛依石化有限责任公司, 新疆克拉玛依 834000)

摘要:采用机械清焦方法, 获取某焦化炉在 2 个不同清焦周期的炉管焦样品, 对炉管焦的元素组成、灰分及其金属质量分数进行分析。结果表明:与石油焦相比, 炉管焦具有更高的缩合深度, 所采集的炉管焦氢碳原子比为 0.29 ~ 0.32, 同装置石油焦氢碳比为 0.51; 炉管焦硫质量分数达 12.3% ~ 13.0%, 焦化炉减渣原料通过热反应制备的甲苯不溶物硫质量分数为 7.2%, 约为减渣硫质量分数的 2 倍, 减渣中的含硫组分具有更高的结焦倾向或促进结焦的作用; 炉管焦样品灰分质量分数高达 20%, 缩合焦炭占炉管焦总重的 80% ~ 90%, 剩余 10% ~ 20% 主要为硫化铁及其他金属化合物, 灰分中的主要金属元素为铁和钼。

关键词:焦化炉; 结焦机制; 延迟焦化

中图分类号:TE 624.3 **文献标志码:**A

引用格式:杨军卫, 刘丽颖, 王朔, 等. 延迟焦化加热炉炉管焦组成与成因分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020, 44(1): 180-184.

YANG Junwei, LIU Liying, WANG Shuo, et al. Analysis of coke composition and formation in coking furnace tubes[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020, 44(1): 180-184.

Analysis of coke composition and formation in coking furnace tubes

YANG Junwei¹, LIU Liying¹, WANG Shuo¹, MO Yanan², TIAN Lingyan³, ZHEN Xinping³

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China;
2. PetroChina Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China;
3. Refing & Petrochemical Research Institute, PetroChina Karamay Petrochemical Company Limited, Karamay 834000, China)

Abstract: The coke samples were obtained from a commercial coking furnace by a mechanical decoking technology at two different coke cleaning cycles. The elemental compositions, ash content, and metal content of collected coke samples were analyzed. The results show that the H/C atom ratio of tube cokes is 0.29 to 0.32, while the H/C atom ratio of petroleum coke in the same unit is 0.51, meaning tube coke has higher condensation. Due to higher coking tendency or coking promotion of the sulfur-containing components in the vacuum residue, the sulfur content of tube cokes ranges from 12.3% to 13.0%. However, the sulfur content of toluene insoluble derived from the same furnace charge is 7.2%, which is twice of the sulfur content in the tube coke. The ash content of collected tube cokes is up to 20%. It is also found that about 80%–90% of the deposits formed due to pyrolytic carbon formation. The remaining 10%–20% of the deposits is mainly iron sulfide and other metal compounds. Iron and molybdenum are the major metallic elements in the ash of tube cokes.

Keyword: coking furnace; coking mechanism; delayed coking

重质油高效转化利用^[1-3]中的延迟焦化工艺因其原料适应性强、技术成熟可靠等特点, 是劣质

重油轻质化的重要手段^[4]。焦化炉是延迟焦化装置的核心设备, 由于焦化炉管内加热的介质为极

易结焦的劣质重油,同时重油在炉管内进行高苛刻度的热反应过程,因此焦化炉的运行水平直接影响装置的加工负荷、运行周期和操作安全。延迟焦化工艺要求重油在焦化炉内从 300 ℃ 升温至 500 ℃,获取反应所需热量,进入焦炭塔完成生焦反应。由于重油在 350 ℃ 即开始有热反应发生^[5],随着温度升高,其反应速率迅速增加。因此炉管内必须通过注入蒸汽来提高流速,从而抑制重油在炉管内的结焦速率,以延长焦化炉的运行周期。炉管内重油的热反应总体上分为裂解和缩合 2 个途径:裂解反应产生轻质馏分油和气体;而缩合反应产生结焦前体物(通常为甲苯不溶物),结焦前体物在炉管内流动边界层沉积后,进一步缩合为焦炭,从而导致炉管结焦。炉管内的焦炭通常称为炉管焦,由于炉管焦的导热系数较小,将使炉管内介质流动主体与炉管内壁间的传热存在较大的热阻,从而导致炉管外壁温度升高。当炉管壁温度超过最高允许使用温度时,焦化炉必须进行停工清焦。若炉管壁温度长期严重超高,可能导致炉管变形甚至烧穿等严重后果。影响炉管结焦的主要因素有:原料组成及结焦倾向^[6]、加热炉的结构和操作参数^[7-9]、炉管表面特性^[10-11]等。Marzie 等^[12]在 450 ℃ 热表面上采用电加热的不锈钢棒测定结焦速率,研究沥青质稳定性与结焦速率的关系。Yang 等^[9]采用计算流体力学(CFD)方法,研究表面剪切力作用对加热表面结焦速率的影响,结果表明提高剪切力有利于降低结焦速率。Bao 等^[10]考察 MnCr_2O_4 尖晶石涂层对石脑油热裂解过程结焦行为的影响,表明涂层具有较好的抑制结焦性能。炉管结焦的研究目前主要局限在实验室研究和数值模拟研究方面,为研究实际工业焦化炉管内焦炭的组成与成因,笔者采用高压水机械清焦方法,获取某焦化炉在 2 个不同清焦周期的炉管焦样品。对炉管焦的元素组成、灰分及其金属质量分数进行分析,并与同装置的石油焦组成进行对比,研究炉管焦的形成原因和影响因素。

1 工业炉管焦采集与分析

1.1 炉管焦采集

某工业焦化炉加工的原料为组成相对稳定的减压渣油,焦化炉为双面辐射方箱炉型,辐射炉管材质为 ASTM P9,最高允许炉管壁温度为 650 ℃,炉管规格 $\Phi 127 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。炉管清焦采用高压

水机械清焦方式,基本原理为:炉管经蒸汽吹扫后,利用高压水泵产生 1 ~ 2 MPa 的水压作为动力,推动清焦球在炉管内快速运动,清焦球上设置有金属钉头,通过清焦球上的钉头将炉管内壁上的焦炭层剥离,剥离后的焦炭被高压水携带流出炉管,最终在焦炭接收器内收集。图 1 为现场采集的炉管焦样品。

现场采集的最大炉管焦厚为 10 ~ 15 mm,平均炉管焦厚度约为 5 mm。炉管焦外观与焦炭塔内产生的石油焦相比有明显差异,炉管焦的质地更加坚硬,孔隙率非常低,具有明显的层状结构。连续采集同一焦化炉两个不同清焦周期的炉管焦样品,2 个清焦周期的时间间隔为 6 个月,期间加工的原料均为原油来源相对稳定的减压渣油,焦化炉操作条件无大幅度波动。



图 1 工业炉管焦样品

Fig. 1 Coke sample in commercial furnace tubes

1.2 分析方法

炉管焦的 C、H、S、N 元素分析采用德国 Elementar Various EL Cube 元素分析仪,热导池(TCD)检测器。焦炭灰分测定采用《石油焦炭灰分测定法》(SH/T 0029-1990)。同时对焦炭燃烧所得灰分中的金属质量分数进行测定,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)。为考察炉管焦组成与焦化炉进料和石油焦组成的关系,同时采集了焦化炉运行期间的典型原料(减压渣油)和石油焦。焦化炉减渣原料的基础物性列于表 1。

为考察热反应初期的结焦前体物和石油焦与炉管焦组成的异同,探究结焦机制,采用上述减压渣油在实验室微反装置上制备结焦前体物(甲苯不溶物)。制备甲苯不溶物的热反应条件为 430 ℃、30 min、0.1 MPa,反应后油样通过抽提和烘干,得到甲

苯不溶物,再进行组成分析。

表 1 典型焦化炉进料物性

Table 1 Properties and elemental composition of residue for coking feedstock

项目	20 ℃ 密度/ (g · cm ⁻³)	残炭值/%	碳质量 分数/%	氢质量 分数/%	硫质量 分数/%	氮质量 分数/%
焦化炉进料	1.0	24.5	84.4	9.7	3.9	0.4
文献值 ^[13]	0.98	19.0	85.6	10.7	2.0	0.6
项目	灰分/%	Fe 质量分数/10 ⁻⁶	Mg 质量分数/10 ⁻⁶	Na 质量分数/10 ⁻⁶	Ni 质量分数/10 ⁻⁶	V 质量分数/10 ⁻⁶
焦化炉进料	0.15	3.5	0.1	4.1	40.4	128.0
文献值 ^[13]	0.05	6.0		5.0	80.5	300.0

2 结果分析

为保证所采集的炉管焦样品具有代表性,每次机械清焦至少采集 3 ~ 5 个炉管焦样品,进行干燥、

研磨后,经充分混合,再进行组成分析。焦炭样品组成分析结果列于表 2。其中甲苯不溶物(TI)为采用表 1 中减压渣油在微反实验装置上,通过热反应制备的结焦前体物。

表 2 焦炭样品元素组成与金属质量分数

Table 2 Elemental compositions of coke samples

项目	组成(质量分数)/%					灰分中金属质量分数/%						
	C	H	S	N	灰分	Fe	O	Mo	Ni	V	Ca	Trace
炉管焦 1	65.52	1.61	12.31	1.05	20.2	39.45	32.81	17.5	4.29	0.83	0.44	4.68
炉管焦 2	64.98	1.75	12.97	1.12	19.5	46.4	30.96	15.66	2.1	0.72	1.05	3.11
石油焦	85.85	3.65	7.8	1.01	0.4							
甲苯不溶物	82.36	5.28	7.2	1.18	0.3							
文献值 ^[13]	78	2.5	5	2	10	40		20		5	10	25

2.1 氢碳比

如图 2 所示,所采集的炉管焦样品氢碳原子比(物质的量比)分别为 0.29 和 0.32,略低于 Lemke 等^[13]报道的炉管焦氢碳比(0.38)。同装置的石油焦氢碳比为 0.51,约为炉管焦氢碳比的 1.6 倍;甲苯不溶物氢碳比为 0.77,约为反应前减渣氢碳比的 0.56 倍。

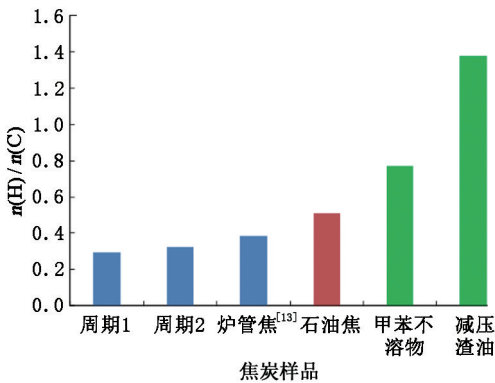


图 2 焦样及原料氢碳原子比

Fig. 2 H/C atom ratios of coke samples

对于缩合反应而言,氢碳比是表征缩合反应深度的重要指标,氢碳比越低意味着反应深度越大,热反应的缩合程度越高。根据重油热反应机制,甲苯不溶物(TI)是重油热反应初期经沥青质缩合所得

的结焦前体物,其氢碳比明显低于减压渣油,焦炭是结焦前体物进一步深度缩合脱氢的产物。石油焦是减渣在反应条件 0.1 ~ 0.2 MPa、450 ~ 480 ℃、24 h 的缩合产物,而炉管焦是减渣在 460 ~ 520 ℃、6 ~ 12 个月条件下的缩合产物,其缩合深度远大于石油焦。因此炉管焦的氢碳比远低于石油焦和反应初期的结焦前体物。从炉管焦的外观形貌上可见,紧贴炉管内壁的焦层最为坚硬,且孔隙率非常低,而炉管焦内表面与流动介质接触的焦层孔隙率稍大。这主要是由于炉管焦由外到内逐层生长,表面焦层的缩合深度较低所致。

2.2 硫质量分数

如图 3 所示,所采集的炉管焦样品硫质量分数分别为 12.3% 和 13.0%,远高于 Lemke 等^[13]报道的炉管焦硫质量分数(5.0%)。而 Parker 等采用机械清焦法收集的焦化炉炉管焦硫质量分数为 12.9% ~ 19.7%,与本文中结果相近。炉管焦硫质量分数差异可能是因原料硫质量分数的差异所致,Lemke^[13]和 Parker^[14]报道的原料硫质量分数分别为 2.0% 和 5.05%,本文中所采集的原料的硫质量分数为 3.9%,与 Parker 的原料硫质量分数更为接近。此外,本文中采集的同装置石油焦硫质量分数为 7.8%,减渣热反应初期所得甲苯不溶物硫质量