

煤油共炼技术现状及研究趋势讨论

黄传峰*, 李大鹏, 杨 涛

(陕西延长石油(集团)有限责任公司碳氢高效利用技术研究中心, 陕西 西安 710075)

摘要:针对煤油共炼技术优势、典型工艺的开发进展及技术特点、催化剂的研究现状及应用前景进行了系统综述, 又对工艺开发中的技术难点进行了讨论和展望, 并指出了煤油匹配性研究、廉价高效催化剂开发、磨蚀问题的解决、固液分离技术的优化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。

关键词:煤油共炼; 协同效应; 悬浮床; 催化剂

中图分类号: TE624; TQ536.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0008-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.003

Status and research trends of co-processing of coal and oil

HUANG Chuan-feng*, LI Da-peng, YANG Tao

(Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Corp., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: The advantages, development progress and technical features of typical co-processes of coal and oil, research status and application prospect of catalysts are systematically reviewed. The technical difficulties in the process development are also discussed and prospected. The highlights in the research and development of co-processing of coal and oil in the future are proposed as well, including the research of matching degree between coal and oil, development of cheap-efficient catalysts, solutions for corrosion and abrasion, optimization of solid-liquid separation, efficient utilization of main products and by-products.

Key words: co-processing of coal and oil; synergetic effect; slurry-bed; catalyst

1 煤油共炼技术优势

在世界石油资源呈现重质化、劣质化趋势加剧, 以及我国石油资源匮乏、煤炭为主要消费能源的情况下, 实现重劣质油的高效转化、煤炭资源的清洁利用是能源领域亟需解决的重要课题^[1-2]。

煤油共炼技术改变单一煤直接液化、重质油悬浮床加氢裂化的加工模式, 能够充分利用煤、油在加氢裂化反应中的协同效应, 将煤粉均匀分散到低品质油、煤焦油、环烷基重油或石油渣油等重质油中, 单次通过反应器进行加氢裂化反应, 产生轻质油品, 实现煤与重油的高效转化。该技术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、生产效率高、产品质量高和生产成本低5个方面。

(1) 煤与重质油之间存在协同效应^[3]。重质油中一般含有较多的 Ni、V 等重金属, N、S 等杂原子, 而这些物质易造成催化剂中毒、失活; 在煤油加氢共炼体系中, 煤粉不但可以吸附重质油中的重金属, 而且可以吸附反应产生的焦粒, 成为生焦载体, 在一定程度上延缓催化剂的失活; Ni、Fe 和 S 等可以对煤

液化过程起到催化作用。

(2) 原料转化率高^[4]。煤和重质油的转化率均大于 90%, 高于煤直接液化或渣油悬浮床加氢反应的转化率。

(3) 生产效率高^[5]。煤油共炼技术为单次通过处理工艺, 而且免去了煤直接液化中大量轻质油馏分作为溶剂进行再循环的处理, 可以有效利用反应器容积, 加工能力得到大幅度提高。

(4) 产品质量高^[6]。重质油悬浮床加氢裂化产生的柴油十六烷值与煤直接液化工艺相比较, 煤油共炼体系中重质油的存在提高了柴油收率, 所以煤油共炼工艺解决了煤直接液化柴油产品十六烷值较低、结构过于单一的问题。

(5) 生产成本低。共炼体系中的重质油加氢后作为煤液化过程的供氢溶剂, 可以降低氢耗, 大幅度提高氢利用率。

煤油共炼工艺由于具有诸多技术优势受到世界各国的关注。国外煤油共炼技术的研究开始较早, 代表性工艺主要有美国碳氢公司 (HTI) 的 HTI 工艺、加拿大能源开发公司 (CED) 和德国煤液化公司

收稿日期: 2016-03-04

基金项目: 陕西省科技厅统筹创新项目资助 (2011KTZB01-05)

作者简介: 黄传峰 (1984-), 男, 工学硕士, 工程师, 从事重劣质油加工、油品清洁化技术的研究工作, 通讯联系人, 15009297336, huangcf1130@

163.com。

(GFK)合作开发的 PYROSOL 工艺、加拿大矿产和能源技术中心(CANMET)的 CANMET 工艺等。国内起步较晚,但近年来取得了长足进步,如陕西延长石油煤油共炼工艺、煤科总院煤化工分院的煤油共炼工艺等,前者已率先完成工业示范。这些工艺的迅速发展有望推动煤油共炼技术工业化应用进程。

2 煤油共炼典型工艺

2.1 HTI 工艺

2.1.1 开发进展

HTI 公司于 1974 年开始 HTI 工艺的初期研究,吸纳了重质油加氢裂化 H-Oil 工艺、煤直接液化 H-Coal 工艺和 CCITSL 工艺的基础研究、工程开发和装置运转经验,先后利用高压釜、25 kg/d 小型连续装置、3 t/d 中试装置,对煤油之间适应性、反应特性及工艺条件进行了系统研究,并以此为基础进行了商业化示范装置的工程设计。

后来,该工艺尝试将废旧塑料引入到反应体系中进行加氢共炼,不但能够解决废旧塑料污染问题,还可以提高反应产物的轻油收率,能更进一步降低煤油共炼工艺的成本,具有良好的发展前景^[7-8]。

2.1.2 技术特点

HTI 工艺采用独特的两段沸腾床反应器,能够实现催化剂的在线装卸,保证了反应器内催化剂的高活性,实现了原料的深度转化^[9]。HTI 工艺流程如图 1 所示,煤油浆经过预热器与 H₂ 混合先进入一段沸腾床,采用 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂,在反应温度 435~450℃、氢压 12~18 MPa 的条件下进行加氢预处理;再进入二段沸腾床,在 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的存在下进行加氢裂化,脱除 S、N 等杂原子。

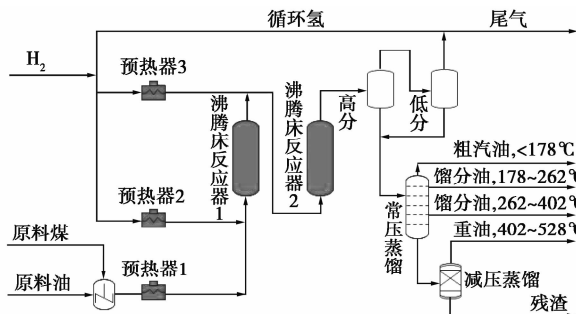


图 1 HTI 工艺流程

表 1 列出了 HTI 工艺与煤直接液化工艺操作条件、产品收率的对比情况^[10]。由表 1 可知,两段串联沸腾床反应器的设计、高活性催化剂的开发能够提高煤和油的深度转化,与煤直接液化相比,在保证

煤转化率基本不变的条件下,HTI 工艺能够得到更高的液体收率,而且可以有效降低气体收率。

表 1 HTI 工艺与煤直接液化工艺操作条件及产品收率对比

项目	HTI 工艺	煤直接液化工艺
$w(\text{进料})/\%$		
原料煤	50.0	100.0
原料油	50.0	0.0
循环溶剂	70.0	170.0
反应条件		
一段反应器温度/℃	400	400
二段反应器温度/℃	440	440
反应压力/MPa	17.5	17.5
$w(\text{出料})/\%$		
H ₂ O + CO ₂ + CO	8.0	16.0
气体收率(C ₁ ~C ₃)	3.8	6.1
液体收率(<524℃)	69.0	64.9
煤的转化率/%	91.2	91.3

2.2 CANMET 工艺

2.2.1 开发进展

CANMET 公司于 1981 年建立了 1 kg/h 小型实验装置,开启煤油共炼的技术开发,研究了工艺条件对产物收率、产品质量的影响,验证了煤油共炼的经济性;进而在 0.5 t/d 中试装置上进行了 50 000 h 的长周期运转,考察了工艺放大规律,并完成了 25 t/d 小型示范装置的投料试车。目前,在较低煤进料比例条件下,CANMET 工艺已经实现工业应用,在加拿大潘托特朗布勒炼厂已建成 25 万 t/a 的工业示范装置。

2.2.2 技术特点

CANMET 工艺的技术特点是采用 FeSO₄·7H₂O 粉末为催化剂,以悬浮床为反应器,实现了煤液化过程的低压操作^[11]。CANMET 工艺基本流程如图 2 所示,煤油浆、FeSO₄·7H₂O 粉末及 H₂ 一并进入悬浮床反应器底部,在反应温度 435~455℃、反应压力 13.6 MPa 的条件下进行加氢裂化反应,液体收率可以达到 74.3%。悬浮床反应器的采用不但实现了反应器容积的最大化利用,而且可以保证反应器内温度的均一性及稳定性;FeSO₄·7H₂O 粉末作为催化剂,在低压、低氢耗的情况下表现出了促进加氢转化、延缓生焦及结焦的作用,这不但降低了装置投资成本,也有效减少了操作运转费用。

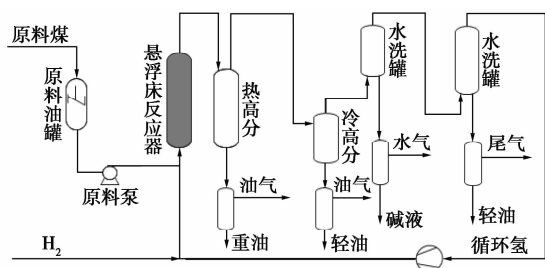


图 2 CANMET 工艺基本流程

2.3 PYROSOL 工艺

2.3.1 开发进展

在总结以往煤液化工艺存在氢耗大、操作压力高、煤油浆原料中煤含量低、煤中灰分对工艺影响较大等技术难题的基础上, CED 公司和 GFK 公司于 1985 年前后合作开发了 PYROSOL 工艺。PYROSOL 工艺已在高压釜、小试装置、120 kg/d 中试装置上验证了技术上的可行性, 该工艺是煤油共炼中最具经济性的技术。

2.3.2 技术特点

PYROSOL 工艺是一种由煤和重油溶液化、缓和加氢裂化及临氢延迟焦化三段组成的联合加工技术^[12], 其基本流程如图 3 所示。经过脱除灰分处理的煤粉与重油、可弃性 Fe 催化剂进行充分混合, 连续经过两个串联直接接触式预热器, 然后在反应温度 380 ~ 420℃、反应压力 8 ~ 10 MPa 的条件下进行缓和加氢裂化反应。约 65% 的反应产物重组分(未转化煤或重油、可弃性 Fe 催化剂或灰分等)在反应温度 480 ~ 520℃、反应压力 8 ~ 10 MPa 的条件下, 进一步发生临氢延迟焦化反应。灰分脱除单元及三段联合加工单元的设计使得 PYROSOL 工艺的原料适应性更强, 且氢耗大幅降低, 约占反应原料的 1%。

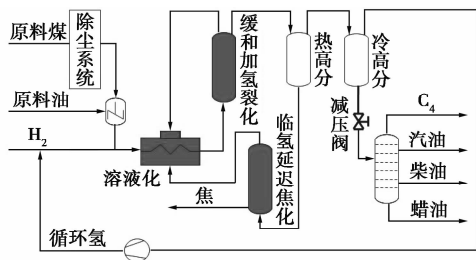


图 3 PYROSOL 工艺基本流程

2.4 延长石油煤油共炼工艺

2.4.1 开发进展

2011 年 4 月, 延长石油引进国外先进悬浮床加氢裂化技术, 借鉴单一煤直接液化技术和重质油悬

浮床加氢裂化技术特点, 开始开展煤油共炼技术的研发工作, 先后建成了 150 kg/d 中试装置及 45 万 t/a 工业示范装置。中试实验表明, 以 FCC 油浆与西湾煤为原料, 在反应温度 468℃、反应压力 22 MPa、煤质量分数为 45% 的条件下, 煤转化率大于 94%, 重油 (> 525℃) 转化率大于 90%, 沥青质转化率将近 90%, 总液体收率达到 70% 以上。工业示范装置已于 2015 年 1 月一次打通全部工艺流程, 产出了合格产品, 目前处于工艺优化、操作完善阶段。该技术将重油加工技术与现代煤化工技术耦合, 为石化和煤化工行业开辟了一条新路线, 推动能源化工技术发展, 具有良好的产业化应用前景。

2.4.2 技术特点

延长石油煤油共炼工艺基本流程如图 4 所示, 该工艺以中低阶煤与重油为原料, 采用悬浮床加氢裂化一固定床加氢改质在线集成技术, 其中悬浮床加工段采用高效 Fe 系催化剂-添加剂体系。煤油浆与新 H₂ 分别经过预热系统, 一并进入串联的平推流悬浮床反应器, 在反应温度 450 ~ 470℃、反应压力 18 ~ 22 MPa 的条件下进行加氢裂化反应, 轻质产物经过高温高压分离器分离后直接进入固定床进行加氢改质。高效 Fe 系催化剂-添加剂体系可提供更多活化氢, 添加剂在反应中可以承担焦碳载体的作用, 有效延缓了反应器及分离系统中的生焦、结焦, 从而实现了高惰质组煤及重油的高转化率。

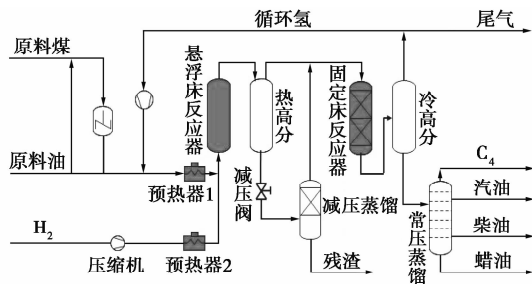


图 4 延长石油煤油共炼装置的基本流程

2.5 其他工艺

尽管部分煤油共炼工艺的开发已经暂停或终止, 但了解这些工艺的开发过程或技术特点有利于开展下一步的研发工作, 推动煤油共炼技术工业应用进程。

Chevron 公司于 1979 年提出了 Chevron 两段煤油共炼工艺^[13]。该工艺最大特点是仅依靠煤油浆自身含有的金属活性组分, 无需外加催化剂, 在反应温度 425 ~ 480℃、反应压力 10 ~ 20 MPa 的条件下, 在一段悬浮床反应器中发生临氢热裂化反应。一段

反应产物脱除水、气体和轻油馏分后进入二段反应器(固定床或沸腾床反应器),在反应温度 350 ~ 400℃ 的条件下进一步发生加氢裂化反应^[14]。

煤科总院煤化工分院在煤直接液化技术基础上,于 2007 年开发了一种主要由煤加氢液化过程和液体油品加氢提质过程组成的煤油共炼工艺^[15],其中煤加氢液化过程采用分散型双金属或多金属催化剂,液体油品加氢提质过程采用 Ni-Mo、Ni-Co 或 Ni-W 系负载型催化剂,在反应温度 330 ~ 390℃、反应压力 10 ~ 15 MPa 的条件下进行加氢提质。与煤直接液化技术相比,该技术可将煤转化率提高 1% ~ 5%,将反应产物中轻、中质油收率提高 5% 以上。

ARC 公司成功开发出了一种 Co/H₂O(蒸汽)-H₂ 两段煤油共炼工艺,拓宽了氢源,煤油浆首先在 Co/H₂O(蒸汽)氛围下发生溶液化,然后在二段反应器中发生催化加氢反应^[16]。在 48 kg/d 中试装置上的实验结果表明,利用 Co/H₂O(蒸汽)代替 H₂,能够在降低工艺运转成本的同时提高煤的转化率及液体产品质量。

3 煤油共炼催化剂

催化剂能够有效降低煤油共炼反应的苛刻度、促进煤或重油大分子的加氢裂化、改善产物的品质,是当前煤油共炼技术开发的研究热点。煤油共炼催化剂多从煤直接液化或重质油悬浮床加氢裂化催化剂衍生、发展而来,主要分为均相催化剂和非均相催化剂两类,其中非均相催化剂又分为负载型催化剂及固体颗粒催化剂,而均相催化剂可分为酸性催化剂、水溶性催化剂及油溶性催化剂。

3.1 非均相催化剂

3.1.1 负载型催化剂

负载型催化剂通常以 Co、Mo、Ni 及 W 等活性金属及载体组成,传统方法制备的负载型催化剂一般以分子筛或多孔氧化铝为载体,而新型高分散负载型催化剂以煤粉、炭黑等为载体。Hensen 等^[17]研究了氧化硅、氧化铝及活性炭作为载体对 Mo 催化剂的影响,发现当 Mo 与载体之间相互作用较弱时,能够进行充分硫化,表现出较好的加氢活性。Kouzu 等^[18]制备了以炭黑为载体的 Mo-Ni 负载型催化剂,在对中东常压渣油进行的悬浮床加氢裂化反应中表现出了良好的稳定性。

传统方法制备的负载型催化剂不适用于悬浮床或沸腾床反应器,分散性差,容易结焦失活,应用前

景黯淡;而新型高分散负载型催化剂制备工艺简单,可以定向吸附渣油重组分,加氢抑焦活性较高,具有进一步开发的潜力。

3.1.2 固体颗粒催化剂

固体颗粒催化剂主要是指 Mo、Ni 及 Fe 等金属的氧化物、硫化物或天然矿物,其中以 Fe 系催化剂的研究、应用最为广泛。1913 年,德国 Bergius 首次将赤泥催化剂用于煤直接液化工艺,其主要活性组分为 Fe₂O₃,经过在线硫化形成活性态 Fe_{1-x}S,此类催化剂后来在 IG、IGOR 等煤直接液化工艺及 VCC 重质油悬浮床加氢裂化工艺的示范装置上得到了应用^[19]。日本的 NEDOL 煤直接液化工艺采用天然硫铁矿作为催化剂^[20],需经过两段球磨工艺形成粒径为 0.7 μm 的颗粒。2008 年,神华集团及煤科总院煤化工分院联合开发了列入国家“863”计划的纳米级 γ-FeOOH 催化剂^[21],颗粒直径仅为 20 ~ 30 nm,长度为 100 ~ 180 nm,显著提高了催化剂的比表面积,增强了加氢活性,并成功应用到神华百万吨级煤直接液化示范工程项目,催化剂添加量仅为干燥的 0.5% ~ 1.0%,煤转化率大于 90%。

Fe 系催化剂已有丰富的基础研究及扎实的催化理论体系,虽然加氢活性相对较低,但可以促进煤或重质油大分子桥键及烷基侧链的断裂,能够得到较高的液体收率,而且具有廉价可弃、分散方法简单、储存运输方便等优势,是目前比较适用于煤油共炼反应的催化剂。

3.2 均相催化剂

3.2.1 酸性催化剂

酸性催化剂主要是指 CF₃SO₃H、C₇H₈O₃S 等强酸或 ZnCl₂、SnCl₂ 等熔融态强酸弱碱盐。此类催化剂能够促进前沥青烯或沥青烯的加氢裂化,提高反应产物中汽油馏分的收率。Shimizu 等^[22]发现,CF₃SO₃H 作为催化剂可以有效强化烷基化反应及加氢反应,促进褐煤或亚烟煤的液化过程。ZnCl₂ 可以在略低于反应温度的条件下形成熔融态,以气态方式进入煤的大分子网络结构中充分发挥催化活性,其不但能够明显提高煤在 400 ~ 425℃ 条件下的反应速率及转化率,还可以减少反应产物中的 S、N 等杂原子含量,得到高产率、高辛烷值汽油产品。

酸性催化剂不但添加量大、成本过高,而且具有腐蚀性,处理、输送此类腐蚀性或熔融性物质在工程上也会遇到很多难题。

3.2.2 水溶性催化剂

水溶性催化剂一般包括活性金属盐及杂多酸

等,比如 Chevron 化学公司的钼酸铵催化剂、法国石油研究院的磷钼酸/异丙醇催化剂、Exxon 公司的磷钼酸/磷酸催化剂、中国石油大学(华东)自主研发的钼酸钠/硝酸镍/硝酸铁复配催化剂及 UOP 公司磷钼酸/氧化钼催化剂或 12-钼硅酸/硫化钼催化剂。水溶性催化剂在应用时需将其剪切分散到渣油中形成微乳液体系,再经过脱水处理、低温硫化进入悬浮床反应器^[23]。中国石油大学(华东)于 2004—2007 年在抚顺石油三厂采用水溶性催化剂,进行了 5 万 t/a 的重质油悬浮床加氢裂化工业化试验^[24],打通了全部工艺流程,验证了技术上的可行性,但水溶性催化剂应用时多级乳化分散工艺复杂,能耗较高,不具备进一步开发的经济性条件。

3.2.3 油溶性催化剂

油溶性催化剂主要包括过渡活性金属的有机酸盐及有机配合物,比如 AOSTRA 公司的多羰基金属化合物、Texaco 公司的脂肪酸钼或钨、法国石油学院的环烷酸钼或环烷酸钴、意大利 Eni 公司的微晶辉钼矿细粉及中国石油大学(华东)的环烷酸镍等。此类催化剂由于有机基团的存在,比水溶性催化剂在渣油体系中具有更好的分散性,而且分散工艺简单。近年来,油溶性催化剂的开发受到国内外广泛关注,意大利 Eni 公司于 2003 年采用微晶辉钼矿细粉作为催化剂完成了重质油悬浮床加氢裂化中试研究,验证了技术的可行性,并于 2008 年开始建设 1.15 Mt/a 工业示范装置。中国石油大学(华东)不但开发了环烷酸镍、二烷基二硫代磷酸钼等多种油溶性催化剂,并且对催化剂的硫化工艺、加氢机制、催化效果进行了深入研究^[25-27],张数义等^[28]发现在辽河稠油常渣悬浮床加氢裂化反应中,油溶性 Ni 催化剂比水溶性 Ni 催化剂具有更好的加氢抑焦活性。

由于油溶性催化剂合成原料成本较高,所以部分研究者希望通过两种或两种以上活性金属的复配,在降低催化剂成本的同时,发挥不同活性金属之间的协同效应,提高催化剂的加氢活性^[29-30]。另外,油溶性催化剂的加氢活性、抑焦性能在重质油悬浮床加氢裂化工艺的研究中得到了广泛认可,但其在煤油共炼反应中的适应性需要进一步的探索及验证。

4 讨论与展望

近年来,煤油共炼技术基本确立了以悬浮床加氢裂化—固定床加氢改质为主的加工工艺路线,而

且在悬浮床加氢裂化中一般采用廉价 Fe 系催化剂。目前,煤油共炼技术已经进入工业示范阶段,为了加快产业化推广,今后的研究应该着重放在降低装置投资及运转成本、延长装置运行周期、提高产品附加值等方面。

结合煤油共炼开发中的主要技术难点情况,本文指出了未来该技术开发的研究重点及发展趋势。

(1)原料中煤、油匹配性研究。煤化程度越高, H/C 原子比越小、芳香环系缩合度越高、芳香环系侧链越少,煤越难以转化,所以煤油共炼一般选择煤化程度较低的煤种。重油在煤油共炼反应中不但可以发生自身的加氢裂化,而且具有溶解溶剂和供氢溶剂的作用,所以芳香烃含量高的重油是比较理想的煤油共炼原料油。此外,重油中的 Ni、Fe 等金属在煤油共炼反应中对煤的加氢液化具有催化作用。因此,煤油匹配性对煤油共炼工艺开发具有重要影响,通过对不同煤油匹配性的研究建立煤油匹配性数据库,确立影响煤油浆黏度特性、流变性质及反应性能的主要原料性质指标,指导煤油共炼工艺的工业应用开发。

(2)高效廉价催化剂的研发。催化剂活性的提高不但能够降低催化剂成本,而且可以减少反应产物中的残渣量,从而提高实际液体收率。在催化剂的研究中应重点开发 Fe 系催化剂,其价格低廉,环境友好,但加氢活性稍差,有待于进一步的提高。下一步的研发工作应该兼顾提高加氢活性及强化裂化功能两个方面,从催化剂制备方法、多金属复配、粒径调控、硫化方式及催化反应构效关系等方面进行深入研究。

(3)磨蚀问题的解决。煤油共炼高温、高压、高固含量的苛刻工况导致磨蚀现象特别严重,尤其是高压差减压阀等关键部件的磨蚀问题一直是世界性难题,直接关系到装置运行周期的长短。一般可以通过选用新型抗压耐磨材质、设置梯度降压等方法延缓阀芯、阀座及管线的磨蚀;除此之外,还应该针对煤油共炼装置中关键部件在实际运行中的磨蚀特点,考察磨蚀现象发生的主要区域,分析磨蚀物质的主要组成,系统研究关键部件的磨蚀机制,然后再通过材质改良、构件优化及操作完善等方式延长装置运行周期。另外,原料中氯含量过高会引起 Cl⁻ 腐蚀现象,解决的根本办法是对原料进行预处理,严控氯含量,在装置停工阶段也应设计合理、科学的处理方案。

(4)固液分离技术的优化。由于液体黏度高、

固体颗粒粒度极细、固体颗粒与沥青质、沥青稀大分子结合紧密,导致液化残渣固液分离难度很大。现有固液分离技术,如过滤分离、真空闪蒸、旋分萃取、反溶剂法及临界溶剂脱灰等,都不能很好地解决该问题,在分离效果和运行成本上还有很大的改进空间。由于加工不同原料得到的液化残渣性质会有所区别,造成黏度特性、流变性及生焦、结焦趋势的变化,仍需开展深入的研究工作,来进一步提高分离效率。

(5)主、副产品的高附加值利用。目前,现有煤油共炼工艺在工艺链延伸、产品结构调整及副产物高附加值利用等方面,仍有很大的开发潜力。如针对液体产物芳烃含量高、比重大的特点,可以定向转化生产芳烃、喷气燃料等产品。

参考文献

- [1] 岑建孟,方梦祥,王勤辉,等.煤分级利用多联产技术及其发展前景[J].化工进展,2011,30(1):88-94.
- [2] 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):95-104.
- [3] Moliner R, Suelves I, Lázaro M J. Synergetic effects in the copyrolysis of coal/petroleum residue mixtures by pyrolysis/gas chromatography: influence of temperature, pressure, and coal nature[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(5): 963-968.
- [4] Audeh C A, Yan T Y. Coprocessing of petroleum residue and coal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(12): 2419-2423.
- [5] 崔建方.高分散铁系催化剂应用于煤油共处理的研究[D].北京:中国石油大学,2008.
- [6] 郭亚冰.煤/油共炼体系中溶剂作用的研究[D].西安:西安石油大学,2014.
- [7] Pradhan V R. Continuous bench-scale studies in coprocessing of waste organics with coal[J]. Fuel and Energy Abstracts, 1997, 6(38): 454.
- [8] Shah N, Rockwell J, Huffman G P. Conversion of waste plastic to oil: direct liquefaction versus pyrolysis and hydroprocessing[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(4): 832-838.
- [9] MacArthur J B, McLean J B, Comolli A G. Two-stage co-processing of coal/oil feedstocks; US, 4853111[P]. 1989-08-01.
- [10] 喻泽华.煤油共炼技术的研究与发展[J].山西煤炭管理干部学院学报,2014,27(4):5-6.
- [11] Steedman W, Flynn T, Kemp W, et al. One and two stage coprocessing of coal and petroleum residues[J]. International Journal of Energy Research, 1994, 18(2): 299-307.
- [12] Lumpkin R E. Recent progress in the direct liquefaction of coal[J]. Science, 1988, 239(4842): 873-877.
- [13] Curtis C W, Tsai K J, Guin J A. Catalytic coprocessing: Effect of catalyst type and sequencing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(1): 12-18.
- [14] Bellussi G, Rispoli G, Landoni A, et al. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives[J]. Journal of Catalysis, 2013, 308: 189-200.
- [15] 张晓静.煤油共炼工艺技术[A].见:第六届中国煤化工产业发展论坛暨“十二五”煤化工产业升级与技术发展研讨会论文集[C].北京:中国石化出版社,2011:88-108.
- [16] Xie K C. Coal depolymerization and liquefaction[A]. In: Structure and Reactivity of Coal[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2015: 243-268.
- [17] Hensen E J M, Kooyman P J, van der Meer Y, et al. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles[J]. J Catal, 2001, 199(2): 224-235.
- [18] Kouzu M, Kuriki Y, Uchida K, et al. Catalytic hydrocracking of petroleum residue over carbon-supported nickel-molybdenum sulfides[J]. Energy Fuels, 2005, 19: 725-730.
- [19] Vasireddy S, Morriale B, Cugini A, et al. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges[J]. Energy and Environmental Science, 2011, 4(2): 311-345.
- [20] Takao K, Satoru S, Masaki T, et al. Highly active limonite catalysts for direct coal liquefaction[J]. Fuel, 2002, 819(11/12): 1541-1549.
- [21] 吴秀章,舒歌平,李克健,等.煤炭直接液化工艺与工程[M].北京:科学出版社,2014:68-70.
- [22] Shimizu K, Karamatsu H, Iwami Y, et al. Solubilization of lignite with superacid (trifluoromethane-sulfonic acid) isopentane at the mild conditions[J]. Fuel Process Technol, 1995, 45(1): 85-94.
- [23] 刘东.重油悬浮床加氢水溶性催化剂的应用基础研究[D].东营:中国石油大学(华东),2006.
- [24] 刘升.渣油悬浮床加氢裂化技术的工业化试验研究[D].北京:中国石油大学,2010.
- [25] 尚猛,李传,邓文安,等.渣油悬浮床加氢裂化油溶性催化剂的性能[J].石油学报(石油加工),2011,27(3):361-366.
- [26] 张数义,邓文安,罗辉,等.渣油悬浮床加氢裂化反应机理[J].石油学报(石油加工),2009,25(2):145-149.
- [27] 夏志同.悬浮床加氢水溶性催化剂的合成及应用基础研究[D].东营:中国石油大学(华东)硕士学位论文,2014.
- [28] 张数义,邓文安,田广华,等.悬浮床加氢裂化油溶性催化剂与沥青质的作用[J].石油化工,2008,37(11):1143-1146.
- [29] Jeon S G, Na J G, Ko C H, et al. A new approach for preparation of oil-soluble bimetallic dispersed catalyst from layered ammonium nickel molybdate[J]. Materials Science and Engineering: B, 2011, 176(7): 606-610.
- [30] Jeon S G, Na J G, Ko C H, et al. Preparation and application of an oil-soluble CoMo bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(10): 4256-4260. ■