煤系针状焦生产中混合油的粘流特性与分子结构间 关联性的 FTIR 解析

程俊霞,朱亚明,高丽娟,赖仕全,赵雪飞*

辽宁科技大学化工学院,辽宁 鞍山 110451

摘 要 煤系针状焦生产过程中,延迟焦化工艺流程中混合油的性能在一个生焦周期内不断发生波动,如 何稳定混合油的性能是确保针状焦质量均匀的一个关键因素。而混合油性能的差异主要体现在粘流特性的 变化方面,导致这种差异的根源是混合油分子结构发生了变化。为了进一步定量分析混合油性质变化的根 本原因,本文以一个牛焦周期内不同进料时间的混合油为研究对象,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析 仪和旋转粘度仪为检测手段。从红外光谱波数范围 700~900,1550~1650,2800~3000 和3000~3100 cm⁻¹四个区域入手,引入6种分子结构参数。详细分析探讨了一个生焦周期内混合油分子结构的变化趋势 与粘流特性的关联性。FTIR 谱图分析显示混合油主要是以带有部分脂肪侧链的缩合芳香环结构组成的。随 着生焦过程的进行,混合油分子中脂肪侧链的支链化程度(I₁)不断降低、芳香度(I₂)有所增加。而芳环的缩 合度参数 I_{i} 以及芳环上的取代情况(I_{i} , I_{i} , I_{i})的变化较小,这说明混合油的缩合程度随生焦时间的增加变 化不大。混合油中多组分复杂芳香类物质的共存,导致了分子间易发生缔合,使得混合油的初始表观粘度值 很大。混合油的粘流活化能 E, 随着生焦时间的延长而呈现出增加的趋势。理论上缩合芳环和烷基侧链对粘 流性质的影响最大,但是将 I_1 , I_2 , I_3 ,与 E_n 进行分析时发现回归曲线的拟合优度 R^2 仅可达到 0.71。实际 上,混合油本身支链化程度(I_1)低,支链长度短,忽略 I_1 对粘流活化能的影响时,对 I_2 , I_3 与 E_n 进行数据 处理获得的回归曲线的拟合优度 R^2 反而降低。综合考虑所有的分子结构参数与 E_2 进行回归分析时,回归 曲线的拟合优度 R^2 可以达到 0.98, 混合油的分子结构参数与粘流特性之间的关系模型为: $E_s = 703.59 -$ 55.88*I*₁-7.83*I*₂+5.73*I*₃-1866.70*I*₄-694.85*I*₅-83.16*I*₆。由此可见,粘流特性是混合油这一复杂体系中 所有分子结构特征的宏观表现。

关键词 煤系针状焦;混合油;分子结构参数;粘流特性 中图分类号:TQ52 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1883-06

引 言

混合油是煤系针状焦生产过程中的焦化原料,它是由精制沥青和循环油按照一定比例配成的混合物。它是一种复杂的共熔共沸体系^[1]。随着反应体系温度的升高以及精制沥青反应深度的增加,裂解的油气组成发生了改变,进而导致循环油性质随之发生变化,使得在同一生产周期内不同时间进入焦炭塔内的混合油性能存在差异,这种差异的存在使其在

焦炭塔内结焦时形成的焦炭质量不均匀。这也是目前影响我 国煤系针状焦质量进一步提升的关键因素之一。

随着延迟焦化生焦过程的进行,混合油性质的变化主要体现在密度和粘度两项指标上。对于沥青类混合油品而言, 粘度越大,说明其组成中分子量偏大的物质越多,密度相对 变大,粘度则随之增加。混合油的粘度是根据物质的直观流 动情况测得的数值,它并不反应物质的真实粘度,但是,由 于所测得的粘度值具有相对性和表观性,因此又称为表观粘 度。在一定程度上它对物质粘流性质具有重要的意义。相同

收稿日期: 2019-05-06,修订日期: 2019-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1361126), 辽宁省自然科学基金项目(20180551218), 辽宁省教育厅项目(2017LNQN04), 辽宁科技大学优秀人才培养项目(2018RC07), 辽宁科技大学青年基金项目(2016QN25, 2017QN06), 辽宁科技大学开放基金项目(USTLKFSY201701)资助

作者简介:程俊霞,女,1982年生,辽宁科技大学讲师 e-mail: cheng. anshan@163. com * 通讯联系人 e-mail: zhao_xuefei@sohu. com

条件下检测混合油表观粘度值的大小与其分子结构有直接的 关系。因此根据混合油粘流特性的变化可以间接反映其分子 精细结构的变化。而 FTIR 分析技术一直用来定性分析表征 稠环大分子复杂化合物的分子结构。随着人们对红外光谱认 识的深入以及红外重叠谱带分峰拟合技术的迅速发展,利用 红外谱峰定量分析沥青等复杂混合物中的官能团含量得到了 众多学者的认同^[2-3]。

鉴于此,利用 FTIR 分析技术结合分峰拟合的方法定量 研究混合油分子结构与粘流特性间的关联性,对调控混合油 质量的稳定及高品质针状焦的生产提供一定的理论基础和技 术支撑。

1 实验部分

1.1 原料

混合油样品来自鞍山某炭素材料厂延迟焦化车间。选取 不同生焦时间进入焦化塔的混合油,分别命名为 MO-X(X 代表混合油进入焦化塔的时间,例如, MO-4 代表第 4 小时 进入焦化塔的混合油)。

1.2 混合油的性质表征

混合油的结焦值(Cv)、甲苯不溶物(TI)、喹啉不溶物 (QI)分别参照国家标准GBT 8727—2008,GB/T 2292— 1997和GB/T 2293—2008进行测试。100℃时的密度按照 GB/T 8928—2008进行测试。分子量测定在JI833-VPO型 (美国,PE)蒸气压分子量测定仪上完成。

1.3 混合油的红外光谱表征

混合油的 FTIR 光谱分析采用 KBr 压片法在 PerkinElmer Spotlight-4000型光谱仪上完成,采集范围为 $4\ 000\sim400\ cm^{-1}$,扫描次数为36次·s⁻¹。为深入研究混合 油分子的官能团结构分布情况,对波数范围为700~900和 $2\ 800\sim3\ 000\ cm^{-1}区域进行分峰拟合,处理软件为origin$ 2016。

1.4 混合油的表观粘度测试

采用上海尼润智能科技有限公司生产的 SNB-AI 型智能 旋转粘度仪进行流变性能测试。测试条件:样品量:10 mL; 转子型号为 21[#];测试温度由室温至 30 ℃,恒温 5 min,试 管温度稳定 3 min 后开始采集数据,然后以 1 ℃•min⁻¹的 升温速率升温至终温 80 ℃。

2 结果与讨论

2.1 混合油的基本性质分析

混合油性质的分析结果如表1所示。

从表中数据分析可知,随生焦周期的延长,混合油的结 焦值变化不大,QI含量不变。但是密度略有增加,分子量明 显增加。这说明随着重油在系统内循环时间的延长,混合油 中重组分分子结构发生变化,导致含量增多,但是结焦性物 质含量变化不明显。同时也进一步说明了不同生焦周期内, 混合油成焦的环境并不完全一致,从而引起焦炭质量不均匀 的情况发生。

表 1 混合油的性质分析 Table 1 Property analysis of mixed oils

Sample	Cv/	TI/	QI/	$ ho_{100}$ /	Mn ^e /	
	%	%	%	$(g \cdot cm^3)$	$(g \cdot mol^{-1})$	
MO-4	17.97	1.49	<0.01	1.137	275.93	
MO-8	16.19	1.46	< 0.01	1.138	288.33	
MO-12	17.41	1.90	<0.01	1.138	301.27	
MO-16	17.64	1.56	<0.01	1.141	293.58	
MO-20	17.29	2.12	<0.01	1.138	313.18	
MO-24	17.44	2.56	<0.01	1.138	323.64	
MO-28	17.64	2.56	<0.01	1.143	320.50	
MO-32	17.75	2.36	<0.01	1.145	368.39	

Note: Cv: Coking value; TI: Toluene insoluble; QI: Quinoline insoluble; ρ_{100} : The density at 100 °C; Mn: Number average molecular weight

2.2 混合油的 FTIR 分析

FTIR 光谱是研究混合油等复杂稠环化合物的有效手段^[4]。几种混合油的 FTIR 光谱如图 1 所示。



Fig. 1 FTIR spectra of samples

1: Aromatic CH_x out-of-plane deformation hydroxyl group;

2: Aromatic carbon; 3: Aliphatic CH_x ; 4: Aromatic CH_x

为了研究焦炭塔不同进料时间混合油分子结构的差异, 分别对4个波数范围进行分峰拟合处理,拟合标准参照文献 [5-6],获得的相应拟合谱如图2所示(以MO-4为例)。经过 分峰处理后获得的峰面积的大小在一定程度上代表了相应分 子官能团的含量。为了使不同样品在同一出峰位置的峰面积 具有可比性,以1600 cm⁻¹的 C—C 吸收峰为标准峰来计算 各吸收峰的相对峰面积^[7],计算公式为

$$A_x^r = A_x / A_{1\,600} \tag{1}$$

式(1)中, A_x^r 为x位置吸收峰的相对面积; A_x 为x位置吸收峰的面积; A_1_{600} 为1600 cm⁻¹处吸收峰的面积,按照红外谱图的划分区间,该面积为1550~1600 cm⁻¹的面积总和。

根据文献[8]介绍的关于稠环大分子化合物的 FTIR 分 析方法,引入 6 个分子结构参数:脂肪链的支链化程度(*I*₁), 芳香程度(*I*₂),芳环缩合度(*I*₃),芳环上 5 元取代(*I*₄)、芳环



图 2 样品 MO-4 红外谱图分别在 700~900 cm⁻¹(a), 2 800~3 000 cm⁻¹(b)处的拟合峰

Fig. 2 Curve fitting of FTIR spectrum of MO-4 in the ranges of $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}(a)$ and $2\ 800 \sim 3\ 000 \text{ cm}^{-1}(b)$

混合油分子结构参数如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 混合油主要是以带有部分脂肪侧链的缩合芳香环结构组成 的。混合油中的脂肪结构的支链化程度偏低(*I*₁ 较小),说明 混合油中链状的脂肪结构含量少且链长较短,从而可以推测 油品中脂肪族的结构主要是以取代基的形式连接在结构单元 或者官能团的侧链上,甚至是结构单元之间的桥键。*I*₁ 几乎 都小于 1,该数据与文献[9-10]采用 B-L 方法计算支链化长 度高度相吻合。*I*₁ 随着焦炭塔进料时间的增加,呈现减小的

	表 2	样品的分子结构参数信息			
Table 2	Molecular structure parameter information				
	of the	samples			

	01 11	ie sumpri				
Sample	Parameters					
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
MO-4	0.89	1.43	3.98	0.19	0.28	0.49
MO-8	1.37	1.36	3.86	0.17	0.29	0.50
MO-12	0.79	1.52	4.23	0.19	0.28	0.49
MO-16	0.91	1.55	4.73	0.19	0.27	0.50
MO-20	0.78	1.51	4.28	0.19	0.28	0.49
MO-24	0.76	1.65	4.40	0.19	0.28	0.49
MO-28	0.72	1.47	4.07	0.19	0.28	0.48
MO-32	0.74	1.63	4.51	0.19	0.27	0.50

趋势,而 I_2 呈现相反的趋势, I_3 的变化规律性不太明显,但 总体上略有增加。这主要是由于煤系针状焦生产过程中随着 系统温度升高及精制沥青反应程度的加深,逸出的高温油气 组成中较大分子量物质增加,密度增大。油气中的重组分脂 肪族侧链部分减少或变短,脂肪烃中氢含量有所减少。影响 了混合油中红外结构参数 I_1 和 I_2 的变化。另外混合油中芳 环的缩合程度 I_3 没有明显变化,说明缩合程度相对稳定。由 I_4 , I_5 和 I_6 的数值变化情况可知,混合油中的芳环取代情况 也几乎不发生变化,且取代方式几乎相同。

2.3 混合油的粘流特征分析

混合油的粘度曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出粘度受 温度的影响显著,随温度增加表观粘度急速下降,并且不同 生焦时间的混合油粘度差别明显。混合油在软化初期属于非 极性液体,体系内的分子间具有相互吸引的作用,使得分子 强烈的聚集在一起。在分子间引力的作用下,油品内分子间 的运动受到了阻碍,一旦受到外力的作用时,就会体现为分 子间的内摩擦,因此会呈现较高的表观粘渡。随着温度的升 高,样品粘度的变化趋势具有相似性。这是因为温度升高, 样品内链段活动能力增加,体积膨胀,分子间的相互作用减 少,流动性增大,分子链容易取向。其中一些分子链变得更 加顺直和舒展,减少了缠结点和范德华交联点。由于分子链 变得更加柔顺,混合油中的重油与沥青间的互溶性进一步 增强,两者相互溶解分散程度加深。最终结果导致随温度的



图 3 样品的粘温曲线





Fig. 4 The relationship between $\ln \eta$ and 1/T

持续升高,混合油表观粘度几乎趋于一致。

对式(2)两边取对数

当温度高于玻璃相转变温度(软化点)时,混合油粘度与 温度的依赖关系可用 Arrhenius 方程表示

$$\eta = K e^{\frac{L_{\eta}}{R^{T}}}$$
(2)
即可得

$$\ln\eta = \ln K + \frac{E_{\eta}}{R} \frac{1}{T} \tag{3}$$

式(3)中, K 为与物质有关的常数; R 为气体常数, 8.314 J•

 $mol^{-1} \cdot K^{-1}$; η 是表观粘度, mPa · s; *T* 为热力学温度, K; *E*_{\eta} 为粘流活化能又称表观活化能, kJ · mol⁻¹。以 ln η 对 1/*T* 作图,可得到一条直线方程,由直线的斜率即可求出样品的 表观粘流活化能(见图 4)。

混合油在室温下呈现粘稠的流动状态,软化点远低于室 温,因此可以利用式(3)计算混合油的表观粘流活化能。计 算结果见表3。从表3中可以看出混合油的粘度对温度的敏 感程度随着生焦时间的延长呈现增加的趋势。

表 3 样品的表观粘流活化能 Table 3 Apparent viscous fluid flow activation energy of samples

Demonstern	Sample							
Parameter	MO-4	MO-8	MO-12	MO-16	MO-20	MO-24	MO-28	MO-32
$E_{\eta}/(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1})$	80.91	83.81	89.12	89.65	87.42	88.92	91.75	97.11
R-Square	0.974	0.979	0.984	0.984	0.985	0.985	0.990	0.990

2.4 混合油分子结构与粘流性能的关联性

在混合油中由于存在多组分的复杂芳香类物质,导致分 子内部及分子间的相互作用较强,沥青类分子之间非常容易 发生缔合[11-12]。因此,最直观的表现是混合油的初始粘度值 较大。理论上缩合芳环和烷基侧链对粘度影响较大,这是因 为缩合芳环 π---π键缔合作用造成分子堆积,从而阻碍了混 合油中的大分子在体系中的溶解性,会造成粘度增加。并且 芳香环的缩合度越大,形成的混合体系越稳定,进一步促使 体系粘度的增加^[13]。但是烷基侧链的存在使得在空间结构 上不利于分子堆积,从而可以提高沥青在重油中的溶解能 力,在一定程度上又可以减小混合油的粘度。因此,混合油 的不同粘流特性归根到底是芳环结构和烷基侧链数量及位置 不同造成的,这也是混合油的化学组成和分子结构特性的最 直观反映^[14]。根据以上的分析,混合油的粘度在理论上应该 与分子结构参数 I_1 , I_2 和 I_3 的变化有关。 I_1 , I_2 和 I_3 与表 观粘流活化能 E_n 的关系见图 5(a)所示。利用 Excel 中数据 分析工具对 I_1 , I_2 , I_3 , E_n 进行回归分析时发现, 回归曲线 的拟合优度 R² 仅可达到 0.71, 效果并不是很理想, 并且三 种因素的贡献值非常接近。由数据分析结果可知,三种因素 均不可忽略。实际上,无论是煤沥青分子结构还是重油分子 结构本身支链化程度较低,支链长度较短^[15],对于混合油而 言支链对粘流特性的影响应该很小。从这一观点出发,混合 油的粘流特性主要是由芳香性程度 I2 及分子的缩合程度 I3 决定,它们与 E_n 的关系见图 5(b)所示。对 I_2 , I_3 , E_n 进行 数据回归分析后发现回归曲线的拟合优度 R² 反而降低。这 说明混合油中烷基侧链的存在对粘流特性的影响是不可忽略 的。

进一步从混合油的红外谱图上分析: 700~900 cm⁻¹芳 氢吸收峰的分布几乎相同,并且分子结构参数 I_4 , I_5 和 I_6 的计算结果显示变化范围很窄,因此单独从数据上来分析混 合油分子结构参数与粘度的关系时,可以忽略 I_4 , I_5 和 I_6 的变化对粘流特性的影响。但是,基于以上对参数 I_1 的分析 结果表明,混合油分子结构即使发生微小的变化也会引起粘 流特性的改变。因此考虑所有的分子结构参数进行回归分析 时,回归曲线的拟合优度 R^2 可以达到 0.98,获得的混合油的分子结构参数与粘流特性之间的关系模型为: E_{η} =703.59 -55.88 I_1 - 7.83 I_2 + 5.73 I_3 - 1 866.70 I_4 - 694.85 I_5 - 83.16 I_6 。由此可见,粘流特性是混合油这一复杂体系中所有分子结构特征的宏观表现。在煤系针状焦生产过程中混合油



on viscous fluid flow characteristics

的分子结构略微发生变化,都将导致其粘流特性发生改变。 而粘度的变化,对混合油的成焦行为将产生深远的影响。因此,生产过程中控制混合油粘度的稳定显得尤其重要。

3 结 论

通过对混合油的 FTIR 和粘度的研究,详细分析了煤系 针状焦生产过程中不同生焦时间进入焦炭塔混合油的分子结 构参数和粘流特性的变化情况,探讨了混合油的粘流特性与 分子结构参数间的关联性,得到以下结论: (1)混合油中脂肪结构的支链化程度整体偏低(*I*₁ 较小)、芳香度较高(*I*₂ 较大)、芳香环的缩合程度高。随着焦炭 塔内生焦反应程度的加深,*I*₁ 呈现减小趋势,*I*₂ 呈现增加趋势,芳环的取代位置(*I*₄,*I*₅,*I*₆)几乎不发变化。

(2)在一定的温度范围内,随着温度的升高,不同生焦时间混合油的表观粘度逐渐趋于一致。粘流活化能 E_n则随着生焦时间的延长而呈现增加的趋势。

(3)混合油的粘流特性与分子结构特性参数之间关系遵循以下模型: $E_{\eta} = 703.59 - 55.88I_1 - 7.83I_2 + 5.73I_3 - 1866.70I_4 - 794.85I_5 - 83.16I_6$ 。

References

- [1] DUAN Chun-ting, LIU Jun-qing, XU Wen-qiang, et al(段春婷,刘均庆,徐文强,等). Chemical Industry and Engineering Progress(化 工进展), 2018, 37(1): 189.
- [2] Zubkova V, Strojwas A, Kaniewski M, et al. Fuel, 2018, 217: 605.
- [3] Zhang J, Sun Z, Guo Q, et al. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2017, 45(2): 129.
- [4] Lin D, Qiu P, Xie X, et al. Energy Sources, 2017, 27:1.
- [5] Sarkar A, Kocaefe D, Kocaefe Y, et al. Fuel, 2014, 117: 598.
- [6] NIU Ze-shi, WANG Yu-gao, SHEN Jun, et al(牛泽世,王玉高,申 峻,等). Journal of China Coal(煤炭学报), 2017, 42(5): 1311.
- [7] Li M, Zeng F, Zhao Y, et al. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017, 39(6): 562.
- [8] Chen Y, Mastalerz M, Schimmelmann A. International Journal of Coal Geology, 2012, 104(1): 22.
- [9] Torrejon M, Echeverra V, Retamales G, et al. Fuel, 1997, 76(14): 1389.
- [10] Fan X, Fei Y, Chen L, et al. Energy & Fuels, 2017, 31(5): 4694.
- [11] CHENG Jun-xia, ZHU Ya-ming, GAO Li-juan, et al(程俊霞, 朱亚明, 高丽娟, 等). Carbon Technology(炭素技术)2019, 38(1): 24.
- [12] Lai S Q, Zhao X F, Yue L. Advanced Materials Research, 2012, 472: 427.
- [13] Liu J, Zhao Y, Ren S. Energy & Fuels, 2015, 29(2): 1233.
- [14] ZHU Si-yue, CHEN Shuan-fa, QIN Xian-tao, et al(祝斯月,陈拴发,秦先涛,等). Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报), 2014, (6): 863.
- [15] ZHOU Xin-xing, WU Shao-peng, ZHANG Xiao, et al(周新星, 吴少鹏, 张 翛, 等). Materials Report(材料导报), 2018, 32(3): 483.

FTIR Analysis of the Correlations Between Viscous Fluid Flow Characteristics and Molecular Structure of Mixed Oil during Coal-Based Needle Coke Production

CHENG Jun-xia, ZHU Ya-ming, GAO Li-juan, LAI Shi-quan, ZHAO Xue-fei* College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

Abstract During the production of coal-based needle coke, the performance of the mixed oil fluctuates continuously in a coking cycle due to the delayed coking process. How to stabilize the performance of mixed oil is a key factor in ensure the uniformity of needle coke quality. The difference in the properties of mixed oil is mainly reflected in the change of viscosity. In order to quantitatively analysis of the change of mixed oil, the mixed oil with different continuous feeding time in the same production cycle has been detailed analyzed in this study. Briefly, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyzer and the rotational viscometer have been used as the detection means, and six kinds of molecular structural parameters which calculated from the various range of FTIR spectrum (700~900, 1 550~1 650, 2 800~3 000 and 3 000~3 100 cm⁻¹, respectively) were used as the significant factors to characterized the mixed oil. The correlation between the viscous fluid flow characteristics and the molecular structure of the mixed oil was discussed in detail. The results showed that FTIR spectrum analysis showed that the mixed oil was mainly composed of condensed aromatic rings with partial aliphatic side chains. The branching degree (I_1) of aliphatic side chains decreased continuously, and the aromaticity (I_2) in aromatic structure increased slightly in the mixed oil during the pro-

duction of coal-based needle coke. However, the variation of aromatic ring condensation degree I_3 and substitution of aromatic rings (I_4 , I_5 , I_6) changed slightly, which indicated that the degree of condensation of blends changed little with the increase of coking time. The coexistence of multi-component complex aromatic substances in the mixed oil led to easy association among molecules, which made the initial apparent viscosity of the mixed oil was large. And the viscous fluid flow activation energy E_η increased with the prolongation of production time. In theory, the condensation aromatic rings and alkyl side chains have the greatest influence on viscous flow properties, but when I_1 , I_2 , I_3 and E_η were analyzed, it was found that the goodness of fit of regression curve R^2 can only reach 0.71. In fact, the branching degree of the mixed oil was low and the length of the branching chain was short. When the influence of I_1 on the viscous flow activation energy was neglected, the goodness of fit R^2 of the regression curve obtained by data processing of I_2 , I_3 and E_η decreased. Considered all the molecular structure parameters and E_η for regression analysis, the goodness of fit of regression curve R^2 can reach 0.98. The relationship between the viscous fluid flow characteristics and the molecular structure followed the following model: $E_\eta = 703$. 59-55. $88I_1-7$. $83I_2+5$. $73I_3-1$ 866. $70I_4$ -694. $85I_5-83$. $16I_6$. It can be seen that the viscous flow characteristics were the macroscopic manifestation of all the molecular structure characteristics in the complex system of mixed oil.

Keywords Coal-based needle coke; Mixed oil; Molecular structural parameter; Viscous fluid flow

(Received May 6, 2019; accepted Oct. 29, 2019)

* Corresponding author