

## 煤系针状焦原料在成焦过程中的红外光谱定量分析

岳莉, 陈召, 赖仕全, 朱亚明, 赵雪飞\*

辽宁科技大学化工学院, 辽宁鞍山 114051

**摘要** 低QI含量的软沥青(SCTP)是制备煤系针状焦的优选原料,研究其在液相碳化成焦阶段(350~550℃)的结构变化有助于高品质针状焦的研制。利用样品的红外光谱,通过分峰拟合对谱图中3100~2800 $\text{cm}^{-1}$ 区的C—H伸缩振动峰和900~700 $\text{cm}^{-1}$ 区的芳香C—H弯曲振动峰进行了详细辨析,接着基于标准物质的相应C—H振动峰的校正因子,定量出SCTP在不同碳化温度(400, 500, 600和800℃)下的各类型芳香氢( $H_{\text{solo}}$ ,  $H_{\text{duo}}$ ,  $H_{\text{trio}}$ 和 $H_{\text{quarto}}$ )和脂肪氢( $H_{\text{CH}_3}$ ,  $H_{\text{CH}_2}$ 和 $H_{\text{CH}}$ )的质量百分含量;进一步计算了样品的 $\text{SP}^2$ 杂化碳( $\text{SP}^2\text{C}$ )和 $\text{SP}^3$ 杂化碳( $\text{SP}^3\text{C}$ )的含量以及H/C原子比、芳香性指数( $I_{\text{ar}}$ )、芳香邻位取代指数( $I_{\text{os}}$ )和支链化指数( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ )等结构参数,讨论了SCTP在液相碳化成焦过程中芳香结构的变化情况。结果表明,煤系针状焦原料SCTP主要由低环数少侧链的芳烃构成, $I_{\text{ar}}$ 为0.77,其82%左右的芳香氢分布在含有三/四个相邻芳香C—H的结构中,而其脂肪氢主要分布在环烷的 $\text{CH}_2$ 结构中。随着碳化温度升高,SCTP的脂肪氢或 $\text{SP}^3\text{C}$ 几乎呈直线下降,到400℃时损失约50%,这主要归因于轻组分的失去和环烷结构的脱氢,在500℃形成半焦时仅有0.15 Wt.%的脂肪氢和0.88 Wt.%的 $\text{SP}^3\text{C}$ ,600℃时已检测不到脂肪氢的存在。然而,由于环烷结构转变为芳环,导致芳香氢在400℃之前从原料的3.89 Wt.%轻微增加至4.5 Wt.%。随温度进一步升高,芳香氢则迅速减少,到500℃时仅为1.14 Wt.%,表明在400~500℃中间相形成阶段沥青芳烃分子间发生了激烈的脱氢缩合反应,大量质子化 $\text{SP}^2\text{C}$ 转化为非质子化 $\text{SP}^2\text{C}$ 也证实了这点。在500℃后芳香氢继续减少,到800℃时已检测不到它们的存在。另外,发现芳烃的C—H面外弯曲振动比其面内伸缩振动对红外光更灵敏。 $I_{\text{ar}}$ 的增加以及H/C原子比、 $I_{\text{os}}$ 和 $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ 等参数的减小,说明SCTP在成焦过程中其芳烃分子在逐步缩合长大,芳香性提高。利用红外光谱对各类型氢的快速定量,可及时了解成焦过程中沥青芳烃分子的结构变化,有助于针状焦的生产。

**关键词** 煤系针状焦; 煤沥青; 红外光谱; 定量分析

**中图分类号:** TQ522.65 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2468-06

### 引言

煤系针状焦是以煤焦油沥青及其馏分为原料,通过一系列加工处理获得的一类特殊焦炭,外观为银灰色,具有明显的流线型纹理<sup>[1]</sup>。由于独特的针状显微结构,使其具有高的导电率、低的热膨胀系数、好的耐烧蚀性、强的抗氧化性等一系列优良性能,在工业上被广泛用作电弧炉炼钢的超高功率石墨电极的优质原料<sup>[2]</sup>。众所周知,我国是焦炭生产大国,2018年焦炭总产量达4.3亿t,相应的高温煤焦油总产量也达1800万t左右,所以我国煤焦油沥青资源丰富,可为煤系针状焦的生产提供充足原料。近十多年来,经科学院

所、高校及企业的不懈努力,我国在煤系针状焦的基础研究、生产工艺技术等方面已取得了长足的进步,山西宏特煤化工有限公司、中钢集团鞍山热能研究院等单位已先后实现了工业化生产,但产品质量和稳定性还有待提高<sup>[1]</sup>。

随着煤系针状焦生产和研究的不断深入,人们发现产品的质量除了受原料沥青自身的理化性质影响外,还严重依赖于碳化工艺条件,尤其是液相碳化成焦阶段(350~550℃)的工艺条件,因为此阶段涉及到沥青芳烃分子的热解缩聚长大、堆积成球,球体发育以及碳微晶的初步生长等过程<sup>[3]</sup>。自1965年Taylor等<sup>[4]</sup>发现中间相以来,国内外研究者已通过众多分析测试手段对沥青液相碳化成焦过程中样品的化学结构和物理结构(如:显微组织、微晶结构)开展了广泛的表

收稿日期: 2019-07-17, 修订日期: 2019-11-26

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), 辽宁省教育厅青年基金项目(2017LNQN04)资助

作者简介: 岳莉,女,1976年生,辽宁科技大学化工学院博士研究生 e-mail: yuelilsq@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: zhao\_xuefei@sohu.com

征研究<sup>[5-9]</sup>,但采用 FTIR 分峰拟合定量研究煤系针状焦原料在成焦过程中的结构变化还未见文献报道。在我们团队早期的研究<sup>[10]</sup>基础上,利用 Russo 等<sup>[11]</sup>通过不同芳烃标样得到的各类型脂肪氢( $H_{CH_3}$ ,  $H_{CH_2}$ ,  $H_{CH}$ )和芳香氢( $H_{solo}$ ,  $H_{duo}$ ,  $H_{trio}$ ,  $H_{quarto}$ )的校正因子,基于 FTIR 分峰拟合技术,定量了煤系针状焦原料 SCTP 在不同碳化温度(400, 500, 600 和 800 °C)下各类型脂肪氢( $H_{al}$ )和芳香氢( $H_{ar}$ )的质量百分含量,进一步计算了  $SP^2$  杂化碳( $SP^2C$ )和  $SP^3$  碳( $SP^3C$ )的含量以及 H/C 原子比、芳香性指数( $I_{ar}$ )、芳香邻位取代指数( $I_{os}$ )、支链化指数( $CH_3/CH_2$ )等结构参数。将这些参数与碳化温度关联,研究了 SCTP 在成焦过程中芳香结构的变

化情况,以期洞察其液相碳化成焦机理,为高品质煤系针状焦的生产提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验所用原料软沥青(SCTP)由中钢集团鞍山热能研究院有限公司提供(辽宁,中国);甲苯(AR)由北京化工厂提供(北京,中国);喹啉(AR)由天津瑞金特化工有限公司提供(天津,中国)。原料的工业性质分析数据如表 1 所示。

表 1 原料的工业性质分析

Table 1 Proximate property analysis of raw material

Sample	SP <sup>a</sup> /°C	TS <sup>b</sup> /%	TI-QS <sup>c</sup> /%	QI <sup>d</sup> /%	CV <sup>e</sup> /%	Ash/%
SCTP	33	88.17	11.09	0.74	37.3	0.09

Note: <sup>a</sup>Softening point; <sup>b</sup>Toluene soluble; <sup>c</sup>Toluene insoluble-Quinoline soluble; <sup>d</sup>Quinoline insoluble; <sup>e</sup>Coking value

### 1.2 样品的碳化

分别称取一定量的软沥青放入瓷舟中,接着置于管式炉内,在氮气保护下以 3 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率加热至设定温度(400, 500, 600 和 800 °C),并恒温 120 min,然后自然冷却至室温,获得样品。样品被标记为 SCTP-X, X 代表碳化温度。例如, SCTP-400 代表原料软沥青在 400 °C 碳化后的样品。其中,样品 SCTP-400 仍然为沥青,而其他三个样品为焦炭。

### 1.3 样品的工业性质分析

原料沥青的工业性质分析按如下国家标准执行:软化点按照 GB/T4507—1999 方法测定,甲苯不溶物按照 GB/

T2292—1997 方法测定,喹啉不溶物按照 GB/T2293—1997 方法测定,结焦值按照 GB/T2727—88 方法测定,灰分按照 GB/T2295—1980 方法测定。

### 1.4 红外光谱分析

样品的 FTIR 光谱测试在 PerkinElmer Spotlight-400 型 FTIR/NIR 光谱仪上进行,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。为了定量样品的芳香氢和脂肪氢的含量,使用 Origin2018 软件分别对 3 100~2 800 和 900~700 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰进行了分峰拟合处理。峰高乘以其校正因子得到氢含量。表 2 给出了不同类型氢振动的峰位置和校正因子(CF)<sup>[11]</sup>。

表 2 不同类型氢振动的峰位置和校正因子<sup>[11]</sup>

Table 2 Peak positions and calibration factors for different types of hydrogen vibration

Parameter	Aromatic and aliphatic C—H stretching				Aromatic C—H out-of-plane bending			
	$H_{ar}$	$H_{CH_3}$	$H_{CH_2}$	$H_{CH}$	$H_{solo}$	$H_{duo}$	$H_{trio}$	$H_{quarto}$
Position/cm <sup>-1</sup>	3 050~3 040	2 960	2 920	2 895	890~870	850~810	790~750	750~720
CF	106.2	30.5	50.3	25.4	4.5	8.2	18.8	16.9

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 光谱

FTIR 光谱作为一种快速、便捷且无损伤分析技术被广泛用来鉴定物质的化学结构。图 1 给出了原料 SCTP 在不同碳化温度下获得的 FTIR 光谱。同文献<sup>[10, 12]</sup>中报道的碳质材料的红外光谱一样,图 1 中所有样品的 FTIR 曲线可明显地分为 A, B 和 C 三个区。A 区在 3 100~2 800 cm<sup>-1</sup>,代表样品中芳香性 C—H 和脂肪性 C—H 的伸缩振动。B 区在 1 800~1 000 cm<sup>-1</sup>,代表样品中碳骨架网络的信息,但这里 C—C 伸缩振动和脂肪性 C—H 弯曲振动彼此强烈重叠<sup>[12-13]</sup>。C 区在 900~700 cm<sup>-1</sup>,代表芳香性 C—H 的面外弯曲振动,

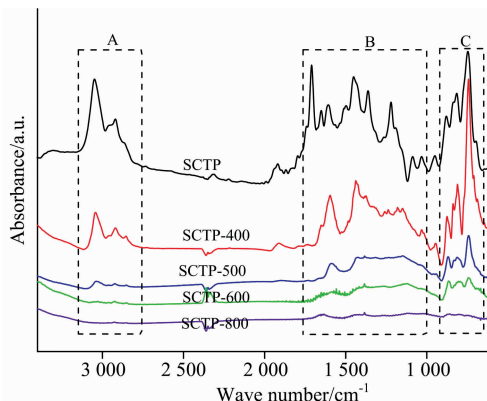


图 1 样品的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of samples

可辨析芳环上氢的取代情况<sup>[14]</sup>。

比较图 1 中各曲线的 A 区和 C 区发现, 400 °C 时, A 区和 C 区的吸收峰还非常明显, 说明样品中还存在较多的芳香氢和脂肪氢。众所周知, 400 °C 时沥青处于中间相形成阶段, 所以样品 SCTP-400 是一种中间相沥青。随着碳化温度升高, 当达 500 °C 时, A 区的吸收峰已经很微弱, 此时 SCTP 已经历中间相转化并固化为半焦, 仅含有少量氢。到 600 °C 时, A 区的吸收峰几乎完全消失, 但 C 区的吸收峰还明显可见, 表明此时样品中含脂肪氢的烷基成分完全热解或者转化, 而

且芳香氢的面外振动比其面内振动对红外光更灵敏。当达到 800 °C 时, C 区代表芳香氢的吸收峰也全部消失了, 说明此时 SCTP 已完全转变成焦炭, 几乎不含任何氢。

## 2.2 分峰拟合

为了定量研究 SCTP 在成焦过程中各类型氢的变化情况, 对图 1 中各曲线的 A 区和 C 区分别进行了分峰拟合处理, 基线是通过用一条直线连接波数区间的左右点获得, 拟合优度  $R^2 \geq 0.998$ 。

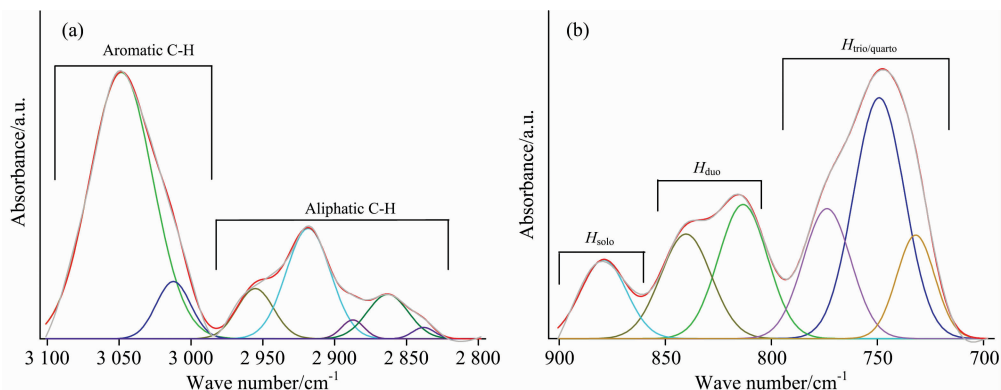


图 2 样品在 3 100~2 800  $\text{cm}^{-1}$  (a) 和 900~700  $\text{cm}^{-1}$  (b) 区间的拟合谱

Fig. 2 Fitting spectra of sample in the range of 3 100~2 800  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 900~700  $\text{cm}^{-1}$  (b)

图 2 给出了典型的分峰拟合结果, 图中所有拟合峰均为 Gaussian 峰。由图 2(a) 可见, 在 3 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$  范围代表  $\text{SP}^2$  芳香 C—H 伸缩振动的大峰被拟合合成两个峰, 中心分别在 3 050 和 3 005  $\text{cm}^{-1}$ 。而在 3 000~2 800  $\text{cm}^{-1}$  范围代表  $\text{SP}^3$  脂肪 C—H 伸缩振动的宽峰被拟合合成五个峰, 中心各自在 2 955, 2 918, 2 887, 2 863 和 2 838  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 2 955 和 2 887  $\text{cm}^{-1}$  的峰归属于甲基的 C—H 伸缩振动, 而 2 918, 2 863 和 2 838  $\text{cm}^{-1}$  的峰归属于亚甲基的 C—H 伸缩振动<sup>[12]</sup>。仔细辨别发现, 代表次亚甲基的 C—H 伸缩振动峰并不存在, 因为它的振动峰中心在 2 895  $\text{cm}^{-1}$  处<sup>[11]</sup>, 这说明样品中没有次亚甲基结构。在图 2(b) 中,  $H_{\text{solo}}$ ,  $H_{\text{duo}}$ ,  $H_{\text{trio}}$ ,  $H_{\text{quarto}}$  各自表示芳环上相邻氢的数目为一个、二个、三个和四个<sup>[10-11]</sup>。在  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  的独峰分配给  $H_{\text{solo}}$ , 在 850~810  $\text{cm}^{-1}$  范围的两个峰归属于  $H_{\text{duo}}$ , 在  $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$  峰是  $H_{\text{trio}}$ , 在  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$  峰是  $H_{\text{trio/quarto}}$ , 并且在  $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$  是  $H_{\text{quarto}}$ <sup>[12, 14]</sup>。通过对这些芳香性 C—H 面外弯曲振动峰的仔细辨析, 可以了解样品中芳环的取代情况, 从而推断芳环的缩合程度。

## 2.3 定量分析

从样品光谱的分峰拟合峰中获得每个 C—H 伸缩峰和弯曲峰的高度, 将最大峰的高度乘以表 2 中对应的校正因子, 量化出样品的各类型芳香氢 ( $H_{\text{ar}}$ ) 和脂肪氢 ( $H_{\text{al}}$ ) 含量, 以质量百分含量表示。由于在  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$   $H_{\text{trio}}$  峰和  $H_{\text{quarto}}$  峰重叠, 所以只估计  $H_{\text{trio}}$  和  $H_{\text{quarto}}$  的总量, 其 CF 取二者的平均值。在获得样品氢含量的基础上, 进一步计算样品的  $\text{SP}^2\text{C}$ ,  $\text{SP}^3\text{C}$ ,  $H/\text{C}$ ,  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ,  $I_{\text{ar}}$ ,  $I_{\text{os}}$  等参数, 并与碳化温度关联, 研究 SCTP 在成焦过程中的结构变化。

### 2.3.1 SCTP 在成焦过程中各类型芳香氢和脂肪氢的变化情况

图 3(a) 给出了 SCTP 在成焦过程中芳香氢 ( $H_{\text{ar}}$ ) 的变化情况。可以看出,  $H_{\text{ar}}$  主要包括  $H_{\text{trio/quarto}}$ ,  $H_{\text{duo}}$  和  $H_{\text{solo}}$  几种类型。SCTP 的  $H_{\text{ar}}$  中  $H_{\text{trio/quarto}}$  最多 (为 3.18%), 而  $H_{\text{solo}}$  和  $H_{\text{duo}}$  含量都非常小 (分别为 0.17% 和 0.54%), 这说明 SCTP 含有较多的单稠端环的芳烃。随温度升高,  $H_{\text{trio/quarto}}$  在 400 °C 时略有增加, 这可能归因于环烷成分的脱氢芳构化, 图 3(b) 中  $H_{\text{CH}_2}$  的减少可说明这点。随后  $H_{\text{trio/quarto}}$  急剧减少, 到 500 °C 固化形成半焦时仅有 0.84%, 绝大部分  $H_{\text{ar}}$  在此阶段失去, 说明在 400~500 °C 中间相形成过程中 SCTP 分子发生了激烈的脱氢缩合反应。半焦再到焦炭过程中,  $H_{\text{ar}}$  继续逐步减小, 到 800 °C 时几乎检测不到任何类型  $H_{\text{ar}}$  存在。

图 3(b) 给出了 SCTP 在成焦过程中脂肪氢 ( $H_{\text{al}}$ ) 的变化情况。可以看出,  $H_{\text{al}}$  主要包括  $H_{\text{CH}_2}$  和  $H_{\text{CH}_3}$  两种类型, 而无  $H_{\text{CH}}$  类型。SCTP 的  $H_{\text{al}}$  中  $H_{\text{CH}_2}$  (1.69%) 明显高于  $H_{\text{CH}_3}$  (0.47%), 但其高的芳香指数  $I_{\text{ar}}$  (为 0.77, 见图 5), 说明 SCTP 含有环烷成分, 而非长烷基链。随碳化温度升高, 由于沥青中轻组分的逸出,  $H_{\text{CH}_2}$  几乎呈直线下降, 到 500 °C 时仅有 0.13%, 而  $H_{\text{CH}_3}$  在 400 °C 前减小较显著, 到 500 °C 时几乎没有了。这些说明 SCTP 中甲基的侧链断裂主要发生在 400 °C 前, 而其环烷成分的脱氢在 500 °C 前一直较明显。500 °C 后半焦中存在的少量  $H_{\text{al}}$  继续减少, 到 600 °C 时已检测不到任何类型  $H_{\text{al}}$  存在。

### 2.3.2 SCTP 成焦过程中 $\text{SP}^2\text{C}$ 和 $\text{SP}^3\text{C}$ 的变化情况

根据  $H_{\text{ar}}$  和  $H_{\text{al}}$  含量, 进一步计算了不同碳化温度下样品的芳香碳 ( $\text{SP}^2\text{C}$ ) 和脂肪碳 ( $\text{SP}^3\text{C}$ ) 含量。图 4 给出了 SCTP 在

成焦过程中  $SP^2C$ (a) 和  $SP^3C$ (b) 的变化情况。由图 4(a) 可见,  $SP^2C$  包括质子化碳( $C_p$ )和非质子化碳( $C_{up}$ )两种类型。原料 SCTP 含有 78.57%  $SP^2C$ , 其中  $C_p$  占 46.68%、 $C_{up}$  占 21.89%, 表明 SCTP 主要由低环数的稠环芳烃构成。随碳化温度升高, 二者略有增加, 但从 400 °C 到 500 °C 时,  $C_p$  急剧

减少, 而  $C_{up}$  则显著增加, 说明在 400~500 °C 中间相形成过程中, 大部分  $C_p$  迅速转化为  $C_{up}$ , 这主要归因于此阶段大量芳香氢的失去[见图 3(a)]。在 500 °C 后由于芳香氢含量已很少(仅为 1.14%), 这种转化明显减速, 只缓慢进行, 到 800 °C 结束。

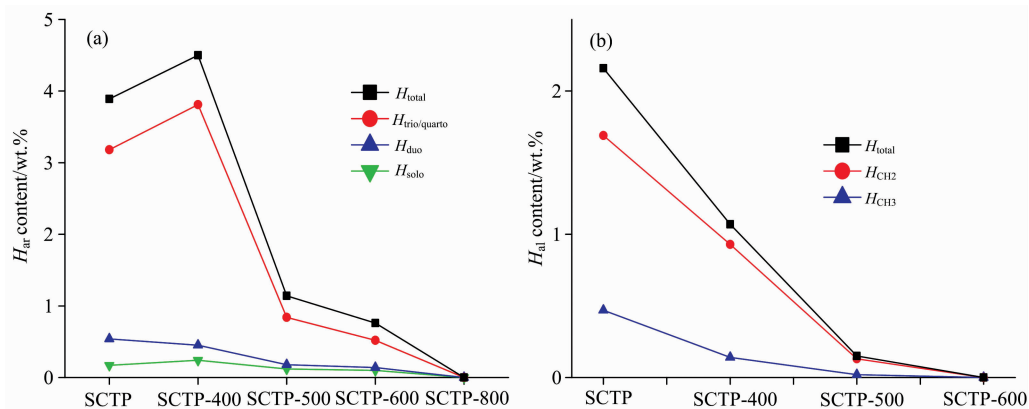


图 3 SCTP 在成焦过程中各类型芳香氢(a)和脂肪氢(b)的变化情况

Fig. 3 Changes of different aromatic hydrogen (a) and aliphatic hydrogen (b) in SCTP during the coking process

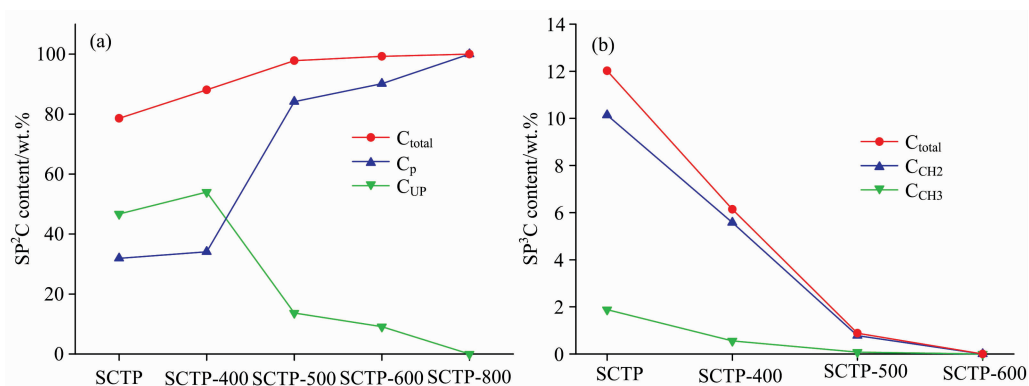


图 4 SCTP 在成焦过程中各类型  $SP^2C$ (a)和  $SP^3C$ (b)的变化情况

Fig. 4 Changes of different  $SP^2$  carbon (a) and  $SP^3$  carbon (b) in SCTP during the coking process

图 4(b)表明,  $SP^3C$  主要由甲基碳( $C_{CH_3}$ )和亚甲基碳( $C_{CH_2}$ )组成。SCTP 含有 10.14%  $C_{CH_2}$  和 1.88%  $C_{CH_3}$ , 二者随温度的变化与图 3(b)中其对应氢随温度的变化几乎一样。在 600°C 时样品中几乎已不存在脂肪碳。

### 2.3.3 SCTP 在成焦过程中芳香结构的变化情况

为了洞悉 SCTP 在成焦过程中芳香结构的演化, 进一步计算了不同温度下样品的芳香性指数( $I_{ar} = H_{ar}/(H_{ar} + H_{al})$ )、H/C 原子比、芳香邻位取代指数( $I_{os} = H_{trio/quarto}/(H_{solo} + H_{duo} + H_{trio/quarto})$ )、支链化指数( $CH_3/CH_2$ )等结构参数, 图 5 给出了这些参数随温度的变化情况。

由图 5 可见, SCTP 的  $I_{ar}$  为 0.77、H/C 原子比为 1.25、 $I_{os}$  为 0.82 和  $CH_3/CH_2$  为 0.19, 这些参数说明 SCTP 主要由低环数芳烃构成, 而且环取代度较低, 含有环烷结构, 具有非常短的烷基侧链。随碳化温度升高, 样品的  $I_{ar}$  逐步增大, 但其 H/C 原子比和  $CH_3/CH_2$  都在减小, 这说明随着温度的升高, 由于氢和烷基的逐步失去, 诱发了 SCTP 中芳烃

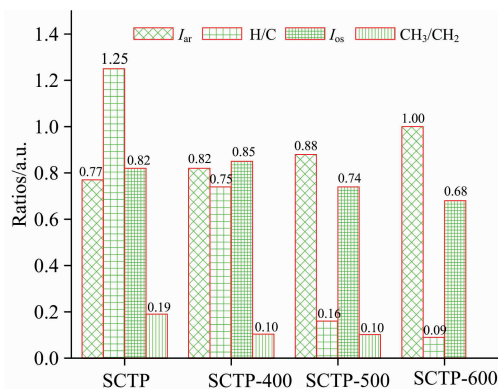


图 5 SCTP 在成焦过程中  $I_{ar}$ , H/C,  $I_{os}$  和  $CH_3/CH_2$  的变化情况

Fig. 5 Changes of  $I_{ar}$ , H/C,  $I_{os}$  and  $CH_3/CH_2$  in SCTP during the coking process

分子间的缩合, 导致芳环逐渐增大, 芳香性升高。 $I_{os}$  在 400 °C 略有增加后则较明显减小, 表明 400 °C 后芳环的取代程度增加, 缩合度在增大。但在所有温度下  $I_{os}$  均大于 0.68, 这说明在 SCTP 的整个成焦过程中, 样品的芳香结构都以含有三/四个相邻芳香 C—H 的结构为主。

### 3 结 论

通过对煤系针状焦原料 SCTP 在成焦过程的红外光谱定量分析, 可以得出以下结论: 沥青原料 SCTP 主要由单稠端环的低环数芳烃组成, 含有环烷结构和极少量的烷基短侧链

(如: 甲基、乙基)。SCTP 在成焦过程中, 其含的芳烃分子逐渐发生了烷基侧链断裂、脱氢、缩合等过程, 导致芳环增大, 芳香性升高。在 400~500 °C 中间相阶段长时间的停留, 有利于芳香氢的缓慢失去, 进而有助于分子间的缩合长大, 可获得尺寸更大的稠环芳烃分子, 因此应仔细控制此阶段工艺条件。氢的失去贯穿了 SCTP 的整个成焦过程 (~800 °C), 利用 FTIR 分峰拟合技术对各类型氢 (包括以  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  为形式的氢和以一、二和三/四个芳香氢为形式的氢) 的快速定量, 可对构成碳材料 C—C 骨架的芳香部分的结构做出及时推断, 进而对碳化工艺条件做出迅速调整, 获得优质的针状焦。

### References

- [ 1 ] Wang Y, Dong Y W, Zhong C G, et al. Carbon, 2018, 130: 845.
- [ 2 ] Im U S, Kim J, Lee S H, et al. Journal of Metals, 2017, 69(12): 2460.
- [ 3 ] Li M, Liu D, Men Z W, et al. Fuel, 2018, 222: 617.
- [ 4 ] Lee S, Eom Y, Kim B J, et al. Carbon, 2015, 81: 694.
- [ 5 ] Kumar S, Srivastava M. Fuel, 2016, 173: 69.
- [ 6 ] Loeh M O, Badaczewski F, Faber K, et al. Carbon, 2016, 109: 823.
- [ 7 ] Mondal S, Yadav A, Kumar R, et al. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7682.
- [ 8 ] Gubernat M, Fraczek-Szczypta A, Tomala J, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 130: 90.
- [ 9 ] Zhang X, Meng Y, Fan B, et al. Fuel, 2019, 243: 390.
- [ 10 ] ZHU Ya-ming, ZHAO Xue-fei, GAO Li-juan, et al (朱亚明, 赵雪飞, 高丽娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2076.
- [ 11 ] Russo C, Ciajolo A, Stanzione F, et al. Fuel, 2019, 245: 478.
- [ 12 ] Gargiulo V, Apicella B, Stanzione F, et al. Energy & Fuels, 2016, 30: 2574.
- [ 13 ] Raynor M W, Davies I L, Bartle K D, et al. Journal of Separation Science, 2015, 11(11): 766.
- [ 14 ] Gargiulo V, Apicella B, Alfè Michela, et al. Energy & Fuels, 2015, 29(9): 5714.

## Infrared Spectroscopic Quantitative Analysis of Raw Material Used as Coal-Based Needle Coke in the Coking Process

YUE Li, CHEN Zhao, LAI Shi-quan, ZHU Ya-ming, ZHAO Xue-fei\*

School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

**Abstract** Soft coal tar pitch (SCTP) with low QI content is the preferred raw material for preparing coal-based needle coke, the study on its structure changes in the stage of liquid-phase carbonization into coke (350~550 °C) is helpful to prepare high-quality needle coke. In this paper, a detailed analysis on the C—H stretching vibration peaks in the range of 3 100~2 800  $\text{cm}^{-1}$  and the aromatic C—H bending vibration peaks in the range of 900~700  $\text{cm}^{-1}$  has been carried by the peak-fitting technique using the infrared spectra of the sample. And then based on the calibration factors of the corresponding C—H vibration peaks for the standard substances, the mass percentages of the different types of aromatic hydrogen ( $\text{H}_{\text{solo}}$ ,  $\text{H}_{\text{duo}}$ ,  $\text{H}_{\text{trio}}$  and  $\text{H}_{\text{quarto}}$ ) and aliphatic hydrogen ( $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$  and  $\text{H}_{\text{CH}}$ ) of SCTP were quantitated at different carbonization temperatures (400, 500, 600 and 800 °C). Furthermore, the contents of  $\text{SP}^2$  hybridized Carbon ( $\text{SP}^2\text{C}$ ) and  $\text{SP}^3$  hybridized Carbon ( $\text{SP}^3\text{C}$ ) as well as these structural parameters such as H/C atomic ratio, aromatic index ( $I_{\text{ar}}$ ), aromatic ortho-substitution index ( $I_{\text{os}}$ ) and branched index ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ) were calculated, and the changes of aromatic structure of SCTP during the coking process were also discussed. The results showed that the coal-based needle coke raw material SCTP is mainly composed of aromatic hydrocarbons with a low number of the ring and few side chains, its  $I_{\text{ar}}$  is 0.77, and about 82% of its aromatic hydrogen is distributed in the structure containing three/four adjacent aromatic C—H, while its aliphatic hydrogens are mainly distributed in the  $\text{CH}_2$  of naphthenic structures. With the increase of carbonization temperature, the aliphatic hydrogen or  $\text{SP}^3\text{C}$  of SCTP decreased almost linearly, losing about

50% at 400 °C, which was mainly attributed to the loss of light components and the dehydrogenation of naphthenic structures. The green coke formed at 500 °C had Only 0.15 Wt. % aliphatic hydrogen and 0.88 Wt. % SP<sup>3</sup>C, and the presence of aliphatic hydrogen was not detected at 600 °C. However, the aromatic hydrogen increased slightly from 3.89 Wt. % of the raw material to 4.5 Wt. % before 400 °C because of the conversion of the naphthenic structures into aromatic rings. As the temperature increases further, aromatic hydrogen decreases rapidly, reaching only 1.14 Wt. % when the temperature reaches 500 °C, indicating that the aromatic hydrocarbon molecules undergo intense dehydrogenation condensation reaction during the mesophase formation stage at 400 ~ 500 °C, which was also confirmed by the conversion of a large number of protonated SP<sup>2</sup>C into unprotonated SP<sup>2</sup>C. Aromatic hydrogen continued to decrease after 500 °C, and their presence was not detected at 800 °C. In addition, it was found that the out-of-plane bending vibration of aromatic C—H is more sensitive to infrared light than its in-plane stretching vibration. The increase of  $I_{ar}$  and the decrease of these parameters such as H/C atomic ratio,  $I_{os}$ , CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> indicated that the aromatic molecules in the SCTP are gradually grown up by their condensation, and its aromaticity increased in the coking process. The fast quantification of various types of hydrogen by infrared spectrum can timely understand the structural changes of aromatic hydrocarbon molecules of the pitch in the coking process, which is helpful to the production of needle coke.

**Keywords** Coal-based needle coke; Coal-tar pitch; Infrared spectroscopy; Quantitative analysis

\* Corresponding author

(Received Jul. 17, 2019; accepted Nov. 26, 2019)

(上接 2461 页)

## 2. 科华苑宾馆

地址: 四川省成都市武侯区科华北路 141 号

酒店房间价格: 标间 360 元/间天; 大床房 470 元/间天

由于会议期间住宿相对紧张, 涉及到房间预定、会议安排等因素, 务请各位专家、同学在截止日期前注册, 只有在收到注册费后, 才会进行会议相关安排, 务请体谅与协助。

## 五、会议组织机构

大会组委会人员组成请见如下链接: [http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body\\_id=12](http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=12)

学术委员会人员组成见如下链接: [http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body\\_id=13](http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=13)

有关会议的邀请报告、住房信息、交通路线、稿件编号等信息敬请登录会议主页查询。

## 六、组委会和会务组联系方式

组委会:

吴兰: 13688385033 Email: wulan@scu.edu.cn

会务组:

注册 & 住宿: 张 亮 15902844473 Email: zhang.liang@scu.edu.cn

报告 & 论文: 李成辉 18980877825 Email: atcpubs@scu.edu.cn

厂商联络: 王香凤 13520034335 Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

## 七、支持媒体

会议官网: 光谱网 (<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)

会议各类信息发布以光谱网信息为准。

## 主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

## 承办单位:

四川大学分析测试中心

中国光学学会光谱专业委员会

四川大学分析测试中心

2019 年 11 月 18 日