

# 高性能石油焦颗粒电流变液的研究\*

董 鹏\*\*, 王春慧, 赵锁奇

(重质油加工国家重点实验室, 石油大学, 北京 102200)

摘 要: 采用未经精制的石油催化裂化油浆的一步炭化产物, 研究了将其作为电流变液粒子的可能性、条件和电流变性能。研究结果表明, 经由油浆热转化所得焦化颗粒配制的电流变液的力学性能在 2 kV/mm 直流场强下可达 2 kPa 以上, 电流密度不超过  $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 长期静置颗粒无明显沉降, 是一种性能优良的实用型电流变液。

关键词: 电流变液; 石油焦; 颗粒; 催化裂化油浆

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## 1 引 言

迄今为止, 国内外已研制出形形色色的电流变液粒子, 但是目前这些材料的综合性能尚与工程应用的要求存在一定差距。因此兼顾原材料供应充足、易于产业化、价格低廉、性能优良且稳定的电流变液粒子的开发, 已成为电流变技术开发的关键。文献已报道碳素材料作为电流变液粒子的优点<sup>[1]</sup>, 除了具有良好的力学性能之外, 来源广泛, 制备工艺相对简单, 成本低廉, 稳定性好也是这类材料的特点。日本专利报道了以煤焦油或萘油为原料, 经热缩聚调制成具有光学各向异性的中间相沥青, 再进一步热转化成碳的前驱物作为电流变液粒子的方法和性能<sup>[2,3]</sup>。这些报道大都借用了碳纤维的生产原料或工艺, 对原料精制和工艺控制要求均较高。本课题组从事以石油为原料制备电流变液粒子的研究已有数年经历, 先后考察了不同产地、不同类属原油中的原始成分, 不同加工历程的产物作为电流变液粒子的性能, 以及精制步骤对其性能的影响<sup>[4,5]</sup>。催化裂化油浆是石油加工过程中产生的一种劣质副产物, 由于其组成中含有大量的稠环芳烃和部分焦粉及催化剂粉末, 给它的进一步加工和分离带来了困难, 它的合理利用一直是炼油工作者关注和潜心研究的难题。在前期研究基础上, 本文采用未经精制的石油催化裂化油浆的一步焦化产物, 研究了将其作为电流变液粒子的可能性、条件和电流变性能。它为催化裂化油浆的高附加值利用提供了一条新路, 也为电流变液材料的制备找到了一条更为便捷的途径。

## 2 实 验

### 2.1 原 料

为了使原料具有代表性, 根据原油的不同类属和含硫量, 选用了以下四种催化裂化油浆, 它们的代号分别是 DQ、ST、DS 及 LH。同时选用一种减压渣油(LZ)作为参照原料, 其热转化

\* 中国石化集团公司资助项目。

\*\* 通讯联系人, Email: particle@www.bjpeu.edu.cn

收稿日期: 2001 - 08 - 14; 修回日期: 2001 - 08 - 25。

方式、电流变液配制和表征条件均与油浆相同(因减压渣油与油浆热反应活性不同,所以二者热转化终温范围不同)。经考察,油浆过滤与否对焦化产物的电流变性质没有影响。油浆与减压渣油的组成差别在于前者经历了催化裂化加工后富含芳香烃成分,而后者仅经历了蒸馏过程,其组成基本上保持了原油的特征。

## 2.2 电流变液的制备和表征

油浆的热转化在 0.5 L 高压釜中和  $N_2$  气氛下进行,压力为 2 MPa。温度控制范围在 480-520°C(减渣在 440-480°C)。将热转化得到的焦炭状产物研磨后作为电流变液粒子分散在粘度为 50 cSt 的甲基硅油中,其粒子尺寸为 1075  $\mu\text{m}$ ,在电流变液中的体积分数约为 33%~35%。

本研究使用的电流变测试系统由一台 NXS-11A 型旋转粘度计改装而成,所用剪切速率为 98  $\text{s}^{-1}$ 。采用直流高压电源,测试最高场强为 2.5 kV/mm。电流变液的悬浮稳定性在带有刻度的玻璃容器中进行。

为了考察热转化产物的显微结构特征,部分原料的热转化过程用带有加热台(T-1305)的偏光显微镜(ORTHOPLAN-POL, Leitz Co.)进行了观察。

## 3 石油焦颗粒电流变液的性能

图 1 图 3 为用 LH 油浆焦化颗粒配制的一种电流变液的性能测试结果。焦化颗粒在电

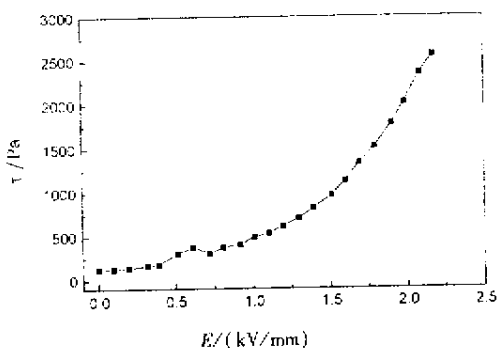


图 1 剪切应力随场强变化曲线

Fig.1 Shear stress vs electric field

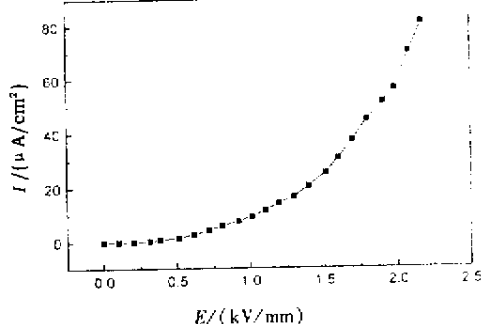


图 2 电流密度随场强变化曲线

Fig.2 Current density vs electric field

流变液中的体积分数为 34%。从图 1 可知,零电场强度时,剪切应力仅有 100 Pa 左右,随场强增加剪切应力开始缓慢增加。当电场强度为 1 kV/mm 左右,剪切应力随电场强度增加的速率迅速提高,电场强度为 2 kV/mm 时,剪切应力可接近 2.5 kPa,在给定的剪切速率条件下,有场粘度与零场粘度比值超过 20 倍。从图 2 可知,2 kV/mm 时的电流密度小于 60  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。从图 3 可以看出这种电流变液经数月放置之后,其上层清液体积(图中所示 a 段)占整个电流变液体积(a+b)不超过 5%,具有良好的悬浮稳定性。以上这些性能已优于日本专利<sup>[2,3]</sup>用煤焦油沥青、萘油制备的 100% 光学异性中间相沥青炭化产物电流变液(其剪切应力分别为 735 与 1427 Pa),也优于或相当于国外一些商品电流变液的性能如美国 Lord Corporation 生产的 VersaFlo™ 系列;日本 Nippon Shokubai 公司生产的 TX-ER 系列;德国 Bayer 公司生产的 Rheobay 系列等<sup>[6]</sup>。这表明未精制的催化裂化油浆的一般焦化产物就可以直接用来制备高性能电流变液。

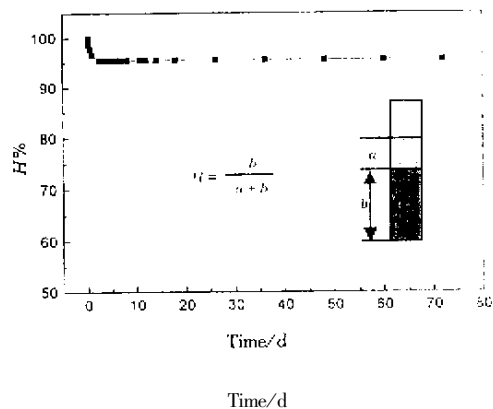


图 3 悬浮液的稳定性

Fig.3 Stability of the suspension

## 4 影响石油焦颗粒电流变液性能的主要因素

### 4.1 炭化深度

以 LH 油浆为例,从图 4 可以看出,随油浆炭化温度的提高剪切应力也提高,但达到一定水平后趋于平缓,而与此相应的电流密度开始增加比较平缓,但达到一定热转化深度后明显增加。因此,以制备电流变液为目的油浆热转化,需要控制一个合适的炭化深度,在这个深度下,剪切应力水平较高且电流密度不超过限定值。

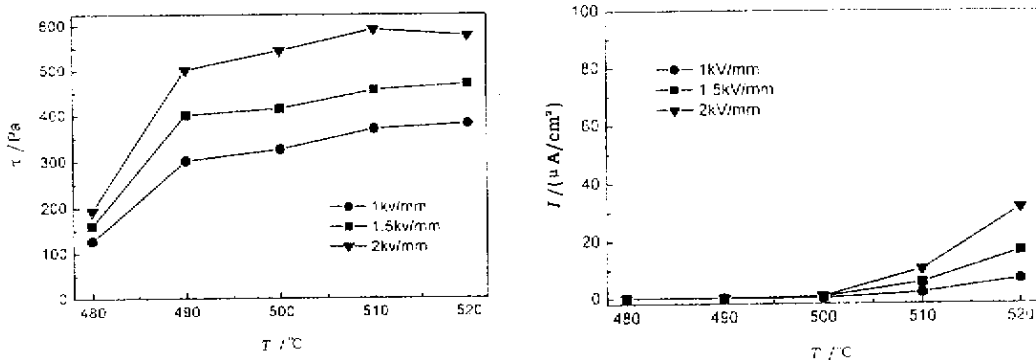
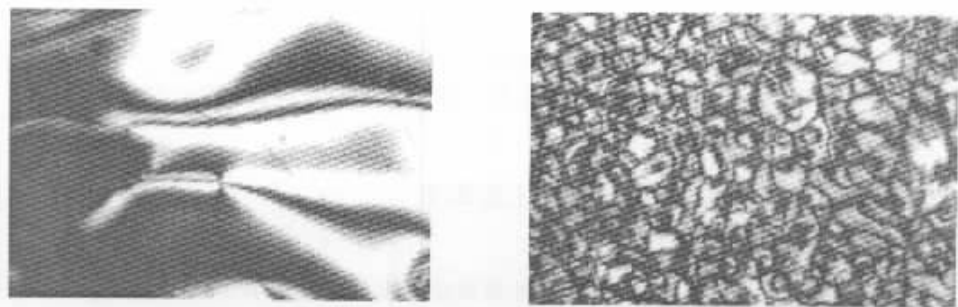


图 4 LH 油浆在不同温度下的炭化产物作电流变液性能比较

Fig. 4 Performance of ERFs with carbonized particles from FCC decant oil (LH) converted at different temperatures

### 4.2 炭化产物的分子取向

研究表明,四种催化裂化油浆热转化产物所配制悬浮液的电流变响应是相近的,性能良好。但与其对照的 LZ 减压渣油热转化产物的电流变响应水平却明显不及催化裂化油浆,且具有更高的电流密度。这一结果是由原料的组成特征决定的,油浆较减压渣油含有更多的芳香烃,而更少胶质、沥青质等杂质。因此在热转化过程中更容易形成具有分子取向性的中间相沥青结构,这种结构对在电场中极化是有利的。然而与炭化深度相比,分子取向性并不是电流变响应的决定性因素。已有工作表明,尽管是 100% 光学各向异性的中间相沥青,在热转化深度不够时仍然完全没有电流变响应。本研究还发现,关于分子取向性的要求,对作为电流变粒子与作为碳纤维的要求是不同的。图 5 是用具有热台的偏光显微镜拍摄的两种热转化产物的微结构照片。对于大面积流域结构(a)是生产碳纤维所必需的,它的特征是在相当大的范围内缩合环芳烃分子具有一致的取向,这种结构只有对原料进行严格的精制和精细控制热转化过程才能得到。对于镶嵌型结构(b),是由尺寸从几微米至几十微米范围的光学各项异性区域拼接而成的,一般未精制的催化裂化油浆在经过简单的热转化过程后,不难获得这种结构。研究表明,流域型结构和镶嵌型结构在合适的炭化深度下可表现出相似的电流变响应。这很可能是由于电流变粒子的尺寸范围与镶嵌结构的光学各项异性区域尺寸范围相似造成的。因此可望以更廉价的方式制备这种石油焦颗粒电流变液。



(a) Large domain structure

(b) Coarse mosaic structure

图 5 油浆炭化产物的偏光显微镜观测

Fig.5 Polarized light micrographs of carbonized product with different micro-structures from FCC decant oil

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Ishino Y. in Progress in Electrorheology , Edited by Havelka K O , Plenum Press , New York , 1995 : 137
- [ 2 ] Shima Koji , Yamamoto Iwao , Senda Yukio. JP : 06001990 , 1994
- [ 3 ] Myano Mari , Shii Hawaado , Shaito Tasuku. JP : 08176584 , 1996
- [ 4 ] Hao lansuo ( 郝兰锁 ) , Wang Li ( 王莉 ) , Dong Peng ( 董鹏 ) , et al. . Acta Petrolei Sinica ( Petroleum Processing Section ) ( 石油学报( 石油加工 ) ) , 2001 , 17 ( Suppl. ) : 36
- [ 5 ] Wang Chunhui ( 王春慧 ) , Dong Peng ( 董鹏 ) , Sun Zhiwei ( 孙志伟 ) . Petrochemical Technology ( 石油化工 ) , 2001 , 30 : 460
- [ 6 ] Wei Chenguan ( 魏宸官 ) . Electrorheological Technology ( 电流变技术 ) , Press of Beijing Institute of Technology ( 北京理工大学出版社 ) , 2000

## A High Performance ERF with Coke – like Particles from FCC Decant Oil \*

Dong Peng\*\* , Wang Chunhui , Zhao Suoqi

( State Key Laboratory of Heavy Oil Processing , University of Petroleum , Beijing 102200 )

**Abstract** The preparation and performance of ERF with coke – like particles from FCC decant oil conversion were investigated. The results show that the ERF with coke – like particles is a kind of high performance ERF with higher shear stress , lower current density and better stability. The higher than 2 kPa shear stress and lower than  $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  current density can be reached in a 2 kV/mm dc field strength. The volume fraction of clear liquid is less than 5% after the suspension was laid statically for months. Two main influences on performance of this kind of ERF , the carbonization depth and the directional structure of condensed aromatics , were discussed.

**Key words** Electrorheological fluids , FCC decant oil , Coke – like particles , Thermal conversion

\* Project supported by the SINOPEC.

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : particle@www.bjpeu.edu.cn