

文章编号: 0253-2409(2013)01-0026-07

流化床热解煤焦油的降黏研究

余盼龙, 方梦祥, 唐巍, 王勤辉, 骆仲泱

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 对循环流化床热电气焦油多联产热解所得煤焦油流动性差的问题采取了一系列的降黏研究。通过 X 射线衍射测试可以排除室温下蜡结晶影响煤焦油黏度的可能, 对比了煤焦油和煤沥青的黏度和族组分差异, 考察了喹啉不溶物对软化点的影响, 结果表明, 采取馏分油降黏是合理的。分别添加四种馏分油对煤焦油进行了降黏实验, 通过色谱质谱联机分析馏分油的成分, 认为既含亲水基又含憎水基的分子具有很好的降黏效果, 而且含量越多降黏效果越好。通过添加四种单组分化合物的降黏实验和分析, 进一步验证了所得到的降黏理论, 而且可以判断同时含有亲水基和憎水基的分子降黏效果优于只含憎水基不含亲水基的分子。

关键词: 煤焦油; 降黏; 馏分油; 亲水基; 憎水基

中图分类号: TQ524 **文献标识码:** A

Viscosity reduction of coal tar from fluidized bed pyrolysis

YU Pan-long, FANG Meng-xiang, TANG Wei, WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: For the poor fluidity of coal tar generated from circulating fluidized bed polygeneration system, a series of research was carried out to decrease the viscosity. Through the analysis of X-ray diffraction, the possibility that the wax crystal increases the viscosity at room temperature was excluded. The viscosity and contents between coal tar and coal tar pitch were compared, and the impact of quinoline insoluble on the softening point was also investigated. The results reveal that it is reasonable to employ the distillates to decrease the viscosity of coal tar. Four kinds of distillates were blended in the coal tar to improve the fluidity, and the composition of the distillates was gotten through the GC-MS analysis. It is concluded that the molecule which contains both hydrophilic groups and hydrophobic groups possesses a great effect on the viscosity reduction, and the more the amount, the better the viscosity reduction. Four kinds of mono-component additives were tested, and the theory was verified. For the viscosity reduction, the molecule with both groups is better than that with only hydrophobic groups.

Key words: coal tar; viscosity reduction; fractions; hydrophilic groups; hydrophobic groups

针对中国富煤、贫油、少气的能源资源结构特征, 实现煤的资源化利用越来越受到重视。浙江大学自主研发了煤的热电气焦油多联产系统^[1]。系统中煤热解产生的焦油可进行深加工以提取高附加价值的化合物以及加氢制取汽柴油的调和组分。而煤焦油的流动性能将直接影响其后续深加工与利用, 如蒸馏等工艺。黏度越大越不易流动, 流动性能越差则对其在管道中运输所需泵的性能与维护要求越高, 不利于实际生产。工业上使用过的稠油改性降黏技术包括掺和表面活性剂水溶液乳化降黏、掺和稀原油降黏、掺和有机溶剂降黏、掺油溶性降黏剂以及复合降黏剂降黏等^[2], 而目前关于煤焦油降黏的研究很少。

近年来, 有研究者对煤焦油和煤沥青进行过降

黏研究。周春光等^[3]采取九种添加剂对流化床热解煤焦油进行了降黏研究。Popperton 等^[4]在对快速热解煤焦油的黏度进行改性时, 指出脂肪族化合物在降黏效果上优于芳香族化合物, 同时他们认为, 那些对原油流动改性的传统方法如添加降凝剂、蜡结晶改性剂等也适用于热解得到的煤焦油。许斌等^[5~7]在研究过程中发现, 软化点越高的高温煤沥青中甲苯可溶物组分含量越高。甲苯可溶物在煤沥青中的功能是降低沥青的黏度, 加入油酸和硬脂酸可在一定程度上改善黏度。杨琴等^[8]研究了呋喃树脂对煤沥青黏度的影响, 加入呋喃树脂后沥青的流动性能得到了明显改善, 通过扫描电镜分析指出降黏的原因是呋喃树脂使煤沥青分子隔开从而使煤沥青分子运动变得容易。古力虎^[9]系统地研究了

收稿日期: 2012-06-11; 修回日期: 2012-08-28。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2007AA05Z334); 浙江省自然科学基金(R1080101); 国际合作项目(2011DFR60190)。

联系作者: 方梦祥(1965-), 男, 教授, Tel: 86-0571-87952803, Fax: 86-0571-87951616, E-mail: mxfang@zju.edu.cn。

硬脂酸、油酸和石蜡对改质沥青的改性作用,分析了用量对改质沥青的黏度影响。

文献^[10]研究了石蜡结晶对原油流变性的影响,并指出原油中已结晶的蜡的量、蜡晶的形态和结构是决定原油流变性的主要因素。敬家强等^[11]基于灰色理论,建立了稠油组成对其黏度影响的灰色关联分析模型,指出沥青质和胶质是高黏度的绝对贡献因素,而在石蜡尚未结晶的状态下其影响是十分微弱的。

本实验基于中国某矿业集团与浙江大学联合开发的热电气焦油多联产项目中所产煤焦油的流动性不佳的问题,分析了煤焦油和煤沥青的差别,论证了馏分油降黏的合理性;利用旋转带蒸馏切割的馏分油对煤焦油进行黏度改性;同时比较了几种单组分有机添加剂的降黏效果;分析了馏分油和单组分有机添加剂的降黏机理。

1 实验部分

1.1 实验样品

多联产煤热解系统产生的煤焦油的工业分析和元素分析见表1和表2。煤焦油经旋转带蒸馏切割的馏分量见表3。

表1 煤焦油的工业分析

Table 1 Industrial analysis of coal tar

Industrial analysis $w_{ad}/\%$			
M	A	V	FC
1.26	2.06	83.06	13.62

表2 煤焦油的元素分析

Table 2 Element analysis of coal tar

Element analysis $w_{ad}/\%$				
C	H	N	S	O
82.01	7.10	1.56	0.35	5.66

表3 煤焦油的馏分切割

Table 3 Fractions of coal tar

Fractions $t/^\circ\text{C}$	<170	170~210	210~230	230~270
$w/\%$	3.15	0.43	2.28	4.96
Fractions $t/^\circ\text{C}$	270~300	300~360	360~380	>380
$w/\%$	5.11	11.16	5.31	67.6

刘海波等认为^[12],一般情况下,化合物的相对分子量越大,其黏度越大。当分子量相近时,具有环状结构的化合物黏度较链状结构的大,环数越多,黏度越大,沥青质含量越多,黏度越大。由表1、表2和表3可知,煤焦油中氢元素质量分数低,约7%,碳氢比大于11,而且从焦油的馏分切割结果来看,

轻质组分较少,360℃以上的沥青含量高于70%,所以,所研究的焦油中稠环芳烃比例非常高,黏度也非常大。

1.2 实验仪器和实验方法

实验采用奥斯博 B/R 36-100 型号旋转带蒸馏仪进行煤焦油蒸馏,同时采用 GC-MS (Thermo scientific, Trace DSQII) 对煤焦油馏分进行成分分析。采用 NDJ-1C 布氏旋转黏度计对试样进行黏度测试。使用帕纳科生产的 X'Pert PRO 型号 X 射线衍射仪进行蜡晶探测;采用层析柱对煤焦油和煤沥青进行族组分对比分析。

利用破乳剂脱水除去煤焦油中的绝大部分水分,在旋转带蒸馏仪中通过常压-减压蒸馏相结合切割出若干馏分。选取 170~210℃、210~230℃、230~270℃、<270℃ 四种馏分,都按质量分数 5% 的量分别掺入脱水后的煤焦油中,在 80℃ 恒温环境中以 100 r/min 的速率搅拌 30 min,以使得馏分油和煤焦油充分混合,然后分别测试黏度。

选取四氢化萘、二苯醚、甲基异丁基酮和 2-庚酮,都以质量分数 5% 的量分别掺入经过脱水且置于具塞三角烧瓶中的煤焦油中,操作过程中尽可能地减少添加物的挥发。然后将烧瓶放置在 100℃ 恒温环境中微微振动 4 h 使其尽可能地充分混合,然后分别测试黏度。

2 结果与讨论

2.1 馏分油降黏

往煤焦油中掺和一些特定的添加剂可以降低煤焦油的黏度,从煤焦油蒸馏的角度看,如果降黏效果良好,那么最理想的降黏方式应是掺和馏分油。这主要体现在三方面:一是获取原料方便,所需的添加物正是煤焦油蒸馏的产物,可循环利用;二是馏分油的添加在改善煤焦油黏度的同时又不会改变蒸馏所获取的馏分油的化学性质;三是在管道运输的过程中添加物不会出现较大的挥发损失。

为了从理论上论证煤焦油馏分油降黏的合理性,寻求煤焦油高黏度的原因所在,分别通过了 X 射线衍射 (XRD) 测试、进行了煤焦油和煤沥青的柱层析实验以及研究了喹啉不溶物对沥青软化点的影响。

2.1.1 煤焦油的 XRD 测试

蜡结晶对原油的凝点及流动性的影响非常大,为了考察煤焦油是否也存在蜡结晶,本实验通过 XRD (X-ray diffraction) 对煤焦油进行结晶探测。

测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线、管电压 40 kV、管电流 40 mA、衍射角为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 、温度为 20°C [13]。测得煤焦油的 XRD 谱图见图 1。对比文献[13]中的谱图,可从图 1 中看出,煤焦油并无明显的结晶峰,而 X 射线衍射谱图中存在的一个弥散峰,则是非晶物质的存在所导致的,这说明 20°C 以上煤焦油的高黏度与蜡结晶没有关联。

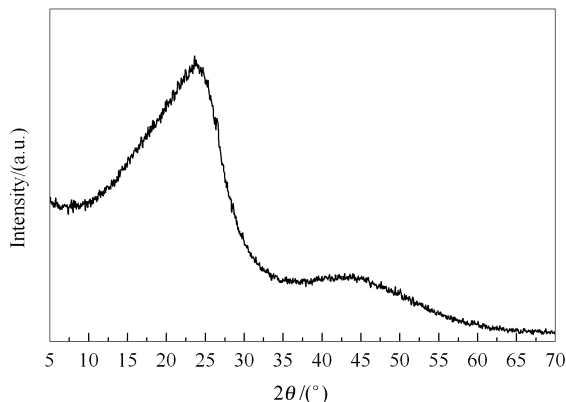


图 1 煤焦油的 X 射线衍射谱图
Figure 1 X-ray diffraction of coal tar

2.1.2 煤焦油和沥青柱层析

煤焦油的高黏度与蜡结晶无关,而很多研究者 [14,15] 在对石油稠油进行研究时指出,稠油中的胶质和沥青质对流变性能有重大的影响。图 2 为煤焦油-煤沥青黏度。由图 2 可知,煤焦油和煤沥青两者的黏度在同温度下相差非常大,两者之间存在成分上的巨大差异。

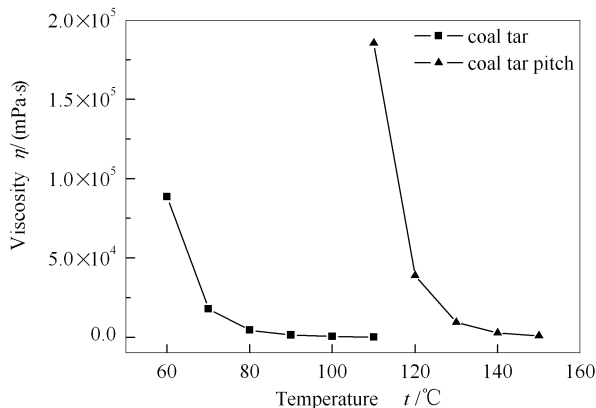


图 2 煤焦油-煤沥青黏度
Figure 2 Viscosity of coal tar and coal tar pitch

煤沥青是煤焦油切割出馏分油后的剩余物,可以认为馏分油的存在或沥青的存在极大地影响了煤焦油的黏度,馏分油可以降低煤焦油的黏度,而煤沥青则会增大煤焦油的黏度。但煤焦油的热解比较复杂,大分子间的分解及其反应在很宽的温度范围内

都会发生。煤焦油在蒸馏的过程中伴随着聚合、缩聚、芳环侧链断裂以及异构化反应的发生 [16]。因此,不能简单地认为将馏分油和沥青混合在一起就等同于蒸馏前的煤焦油,需要进一步认识煤焦油和煤沥青在组分上的关系。

为了考察煤焦油和煤沥青两者族组分之间的差别,按照行业标准 SY/T 5119-1995《岩石可溶有机物和原油族组分柱层析分析方法》所示的方法,将煤焦油和煤沥青的族组分分为四类:沥青质、芳烃、非烃和饱和烃,结果见图 3。

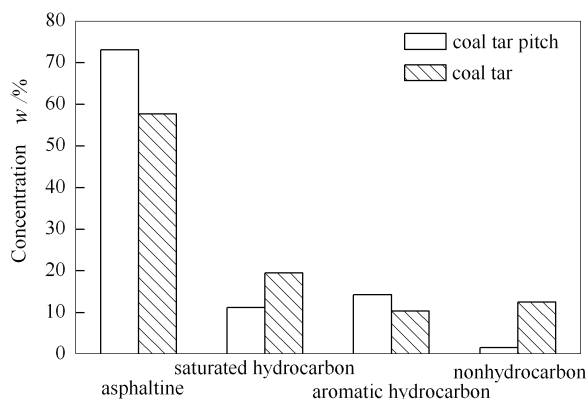


图 3 煤焦油和沥青中族组分的含量比较
Figure 3 Comparing of compositions between coal tar and coal tar pitch

由图 3 可知,两者在沥青质和非烃的含量上差异很大,其中,沥青中所含的沥青质和芳烃的量相比煤焦油要大,而饱和烃和非烃的量却要小。该实验进一步证明,对于流化床热解低温煤焦油,沥青质的含量高是导致黏度高的主要原因,非烃组分则可能降低黏度,在煤焦油加工前去除沥青质不可行。

2.1.3 喹啉不溶物对黏度的影响

周春光等 [3] 就沥青中所含的甲苯不溶物对黏度的影响做了研究,指出甲苯不溶物的存在增大了黏度。对甲苯不溶物采用喹啉进一步分离,可以得到喹啉不溶物 QI [17]。根据一些文献资料 [16,18] 及本实验中得到的数据整理得出 QI 含量与软化点的关系,见图 4。其中,软化点为 104°C 的煤沥青为此次研究中实验得到的数据,实验按照国家标准 GB/T 4507-1999《沥青软化点测定法(环球法)》进行。

由整体趋势可见,沥青的软化点越高,对应的 QI 的含量越高。QI 的存在对煤沥青的软化点影响很大,也会对其黏度产生重要的影响,QI 含量越高则黏度越大。同样,煤焦油中原生 QI 的存在必然会使得其黏度更大。在工业应用中,除了在生产过程中尽量减少 QI 之外,在煤焦油降黏方面,要在煤焦

油进行加工前对其处理以去除 QI,其难度很大。

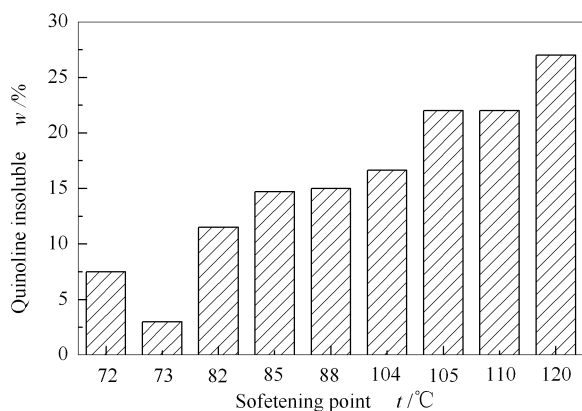


图4 喹啉不溶物对软化点的影响

Figure 4 Influence of quinoline insoluble on the softening point of coal tar pitch

2.1.4 添加馏分油后的黏度测量

综合以上研究,既然不能轻易去除沥青质或 QI 等高黏度因素,则可以优先考虑选取馏分油对煤焦油进行降黏。添加馏分油后对煤焦油的黏度进行测量,结果见图5。

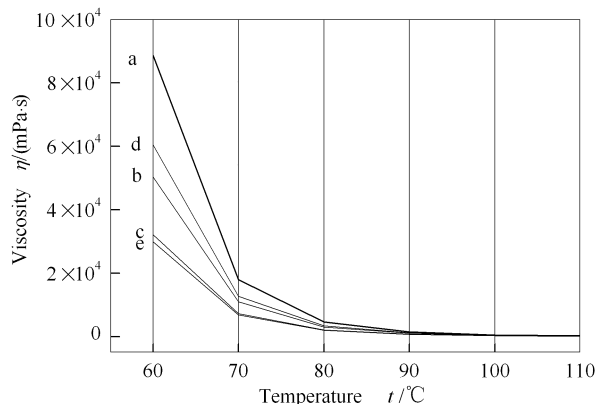


图5 煤焦油及添加馏分油的煤焦油黏度测量

Figure 5 Viscosity of coal tar and coal tar with fractions

- a: coal tar; b: coal tar with 170 ~ 210 °C fraction;
c: coal tar with 210 ~ 230 °C fraction;
d: coal tar with 230 ~ 270 °C fraction;
e: coal tar with <270 °C fraction

从图5中煤焦油及添加馏分油的煤焦油黏度曲线中可以看出,黏度值与温度基本成指数关系。

由测量的结果可以看出,样品e具有最好的降黏效果,在低温下体现得尤为明显。其中,60°C时,在原始煤焦油的基础上降黏幅度达66.3%,此后随着温度增加,降黏幅度不断减小。降黏幅度的减小是因为原煤焦油随温度的升高使得黏流活化能发生改变,从而引起原煤焦油本身的黏度下降,到90°C后选取的所有馏分油的降黏效果的变化都不明显。

2.1.5 馏分油降黏机理分析

为了考察馏分油的降黏机理,实验通过 GC-MS 分析了馏分油的成分^[19,20]。采用 DB-5 毛细柱,氮气做载气,流量为 1 mL/min。色谱检测器和进样口温度为 280 °C,柱温 60 °C 保持 5 min,然后以 4 °C/min 的升温速率加热到 280 °C,维持 10 min,再以 10 °C/min 升高到 300 °C,维持 5 min。分析结果见表4。由表4可知,两种降黏效果较好的 210 ~ 230 °C 馏分和 < 270 °C 馏分的共同特点是酚类物质含量很高。其中,< 270 °C 馏分含酚类物质 34.21%,210 ~ 230 °C 馏分含酚类物质 38.44%,相比较而言 170 ~ 210 °C 馏分和 230 ~ 270 °C 馏分的酚类含量则小很多。因此,可以认为酚类物质的存在对降黏具有明显的促进作用。

从分子结构上考虑,酚类、醇类、胺类及酮类都含有亲水基团,如羟基等,而且所分析的馏分油中绝大部分酚类和醇类等都含有属于憎水基团的烃基,如烷基和芳烃基等基团。根据极性相似吸引、极性相异排斥的原理,烃基与煤焦油的非极性分子结合,而羟基等亲水基团则与非极性分子相斥,这样在分子间便会产生力的作用,而这些力的作用必然会为煤焦油内部和表面创造更多的“自由体积”空间。文献^[21]指出,决定牛顿流体流动难易程度的其中一个非常重要的因素是平衡点周围是否存在足够的“自由体积”。“自由体积”主要表现为大小接近于分子或单体的空穴以及由于不规则的填充产生的小空洞。正是这些被创造出的“自由体积”极大地改善了流动性能。

虽然 210 ~ 230 °C 馏分所含酚类物质含量高于 < 270 °C 馏分,但 210 ~ 230 °C 馏分的降黏效果却比 < 270 °C 馏分略差。分析 210 ~ 230 °C 馏分和 < 270 °C 馏分的物质组分,发现 < 270 °C 馏分所含的醇类物质、胺类物质都明显高于 210 ~ 230 °C 馏分,酮类物质含量比 210 ~ 230 °C 馏分少 6%,萘类物质 < 270 °C 馏分比 210 ~ 230 °C 馏分高出 15%,而在烷基、烯类及苯类物质含量上 < 270 °C 馏分都比 210 ~ 230 °C 馏分要高。研究者^[3]就添加乙醇的降黏做过研究,指出乙醇对煤焦油有极好的降黏效果,添加质量分数为 5% 的乙醇,60 °C 时降黏幅度达 94%。可能 < 270 °C 馏分中含量所高出的 5% 以上的醇类物质正是其具有更好的降黏效果的原因。

而在 170 ~ 210 °C 馏分和 230 ~ 270 °C 馏分的比较中可以看出,两者在酚类物质的含量上差别极小,而 170 ~ 210 °C 馏分在醇类、酸类和胺类物质的含量

上都明显高于 230 ~ 270 °C 馏分, 因此, 170 ~ 210 °C 馏分的降黏效果要优于 230 ~ 270 °C 馏分。

表 4 馏分油的 GC-MS 分析
Table 4 GC-MS analysis of fractions

Possible compound	Area / %			
	170 ~ 210 °C	210 ~ 230 °C	230 ~ 270 °C	< 270 °C
Phenol	3.56	-	-	-
2-methylphenol	1.03	1.32	-	1.68
3-methylphenol	5.69	-	0.43	-
4-methylphenol	3.98	18.96	-	7.13
2,3-dimethylphenol	3.33	-	-	1.2
2,4-dimethylphenol	3.56	6.04	-	10.22
2,5-dimethylphenol	-	-	1.39	3.9
3,4-dimethylphenol	-	-	9.39	1.28
3,5-dimethylphenol	-	5.19	-	-
3-ethylphenol	-	2.61	-	-
2-ethyl-4-methylphenol	-	1.17	4.29	-
3-ethyl-5-methylphenol	-	1.13	-	-
2,3,5-trimethylphenol	-	-	1.49	-
2,4,5-trimethylphenol	-	2.02	-	0.82
4-methyl-ethylphenol	-	-	-	1.71
5-methyl-3-ethyl phenol	-	-	-	1.12
1,2-dihydro-acetate-2-naphthalenol	2.56	-	-	1.75
1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-1-naphthalenol	-	-	7.11	3.4
2-methylnaphthalene	5.08	10.61	12.82	7.84
1,4-dimethylnaphthalene	-	-	-	2.61
1,5-dimethylnaphthalene	-	-	3.93	-
1,6-dimethylnaphthalene	-	-	1.41	-
1,7-dimethylnaphthalene	-	2.68	1.34	2.44
2,6-dimethylnaphthalene	-	5.29	1.56	9.69
1,6,7-trimethylnaphthalene	-	0.55	13.24	10
1,4-dihydronaphthalene	0.83	-	-	-
1,4-dihydro-2,5,8-trimethylnaphthalene	-	-	-	2.46
1,2-dihydro-3-methylnaphthalene	2.69	-	-	-
1,2-dihydro-6-methylnaphthalene	2.21	0.69	0.43	-
1-methyl-7-(1-methylethyl)naphthalene	-	-	1.19	-
1-isopropenylnaphthalene	-	-	2.8	2.01
1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethylnaphthalene	-	0.78	-	-
1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethylnaphthalene	-	-	3.01	2.09
1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene	-	-	0.43	-
3H-naphtho furan	-	-	-	1.43
1,5-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	-	2.81	-	-
Octahydro-4a,7,7-trimethyl-trans-2(1H)-naphthalenone	-	2.01	-	-
Alkanes	10.71	5.79	6.4	5.22
Olefins	12.97	8.78	5.2	2.84
Alcohols	8.26	1.69	2.19	6.97
Acids	8.06	0.62	2.67	-
Indene	8.6	-	13.76	2.6
Benzenes	9.47	8.07	-	1.35
Furans	5.13	-	-	-
Amines	2.29	-	-	2.9
Alkynes	-	1.61	-	-
Ketones	-	9.61	-	3.33
Oxime	-	-	1.06	-
Indole	-	-	1.2	-
Simazine	-	-	1.28	-

2.2 单组分添加剂对黏度的影响

在馏分油降黏的分析中,并不能就萘类、苯类等不含亲水基而只含有憎水基的物质的降黏效果做出明确判断,而且在对同含亲水基和憎水基的物质的降黏效果的解释上也有待进一步验证。

本实验选取四种单组分化合物进行降黏实验,其黏度测试结果见图6。

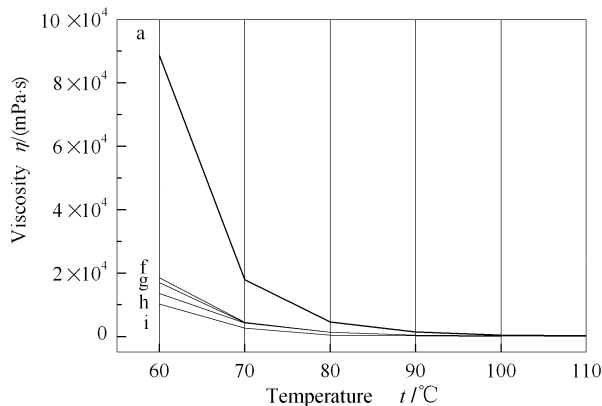


图6 掺入单组分添加剂后煤焦油的黏度

Figure 6 Viscosity of coal tar with mono-component additives

a: coal tar; f: coal tar with tetrahydronaphthalene;
g: coal tar with diphenyl ether; h: coal tar with methyl
isobutyl ketone; i: coal tar with heptan-2-one

由图6可知,含羰基的酮类物质具有很好的降黏效果。2-庚酮的降黏效果是相对最好的,60℃的

情况下降黏幅度为88.41%。即便效果最差的四氢化萘,在60℃时的降黏幅度也达到了79.1%,相比于馏分油的最好效果提升了近13%,显著的降黏幅度与降黏剂的绝对含量比馏分油高有关。由此可以看出,同时含烃基和羰基的物质与其他同时含憎水基和亲水基物质一样具有良好的降黏效果,而且比不含亲水基的四氢化萘的效果更好。这也进一步验证了上文关于馏分油降黏机理的分析。四氢化萘和二苯醚含有烃基但不含亲水基,得到的降黏效果也很显著,但比既含亲水基又含有憎水基的物质效果差。

3 结论

对于煤热解所得的煤焦油,常温下不存在蜡结晶,煤焦油的高黏度和蜡结晶无关,这是煤热解所得煤焦油和原油的区别。

采取馏分油掺入能在很大程度上降低热解所得煤焦油的黏度,在低温段(60~80℃)降黏效果尤为显著。通过对比,<270℃馏分在改善黏度方面效果最优,在60℃时降黏幅度达66.3%,综合馏分油在其他方面的优势,工程上选取合适的蒸馏工艺,在蒸馏过程中采取该馏分降黏是可行的。

既含有亲水基又含有憎水基的化合物能极大地改善黏度,含量越多降黏效果越好,其效果比不含亲水基而只含憎水基的化合物的效果要好。

参考文献

- [1] 方梦祥,岑建孟,石振晶,王勤辉,骆仲泱. 75t/h循环流化床多联产装置试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(29): 9-15. (FANG Meng-xiang, CEN Jian-meng, SHI Zhen-jing, WANG Qin-hui, LUO Zhong-yang. Experimental study on 75t/h circulating fluidized bed poly-generation system[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(29): 9-15.)
- [2] 周凤山,吴瑾光. 稠油化学降黏技术研究进展[J]. 油田化学, 2001, 18(3): 133-134. (ZHOU Feng-shan, WU Jin-guang. Advances in chemical viscosity-reducing methods and techniques for viscous crude oils[J]. Oilfield Chemistry, 2001, 18(3): 133-134)
- [3] 周春光,王树荣,方梦祥,石振晶,王勤辉,骆仲泱. 低温煤焦油流动性能改善的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(S1): s145-s149. (ZHOU Chun-guang, WANG Shu-rong, FANG Mengxiang, SHI Zhenjing, WANG Qin-hui, LUO Zhongyang. Experimental Research on the fluidity of low-temperature coal tar[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(S1): s145-s149.)
- [4] POPPLETON B J, TRIFFETT A C K. Viscosity modification of flash pyrolysis tars[J]. Fuel, 1983, 62(12): 1514-1515.
- [5] 许斌,欧阳春发,胡光洲,古力虎. 中温沥青和改性沥青流变性能研究[J]. 炭素, 2002, (4): 3-7. (XU Bin, OUYANG Chun-fa, HU Guang-zhou, GU Li-hu. Study on the rheological behavior of the medium pitches and modified pitches [J]. Carbon(China), 2002, (4): 3-7.)
- [6] 许斌,欧阳春发,古力虎,胡光洲. 油酸改性沥青流变性能的研究[J]. 武汉科技大学学报:自然科学版, 2002, 25(4): 345-348. (XU Bin, OUYANG Chun-fa, GU Li-hu, HU Guang-zhou. Rheological behavior of the oleic acid modified pitches[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2002, 25(4): 345-348.)
- [7] 许斌,欧阳春发,李铁虎. 硬脂酸改性沥青流变性能的研究[J]. 煤炭转化, 2002, 25(2): 82-86. (XU Bin, OUYANG Chun-fa, LI Tie-hu. Study on the rheological behavior of the stearic acid modified pitches[J]. Coal Conversion, 2002, 25(2): 82-86.)
- [8] 杨琴,李铁虎,林起浪,单玲. 呋喃树脂对煤沥青流变性能的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 81-82. (YANG Qin, LI Tie-hu, LIN Qi-lang, SHAN Ling. The effect of furan resin on the rheological properties of coal tar pitch[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(1): 81-82.)
- [9] 古力虎. 煤沥青的流变性能及其改性研究[D]. 武汉科技大学, 2004. (GU Li-hu. Study on the rheological laws and the modification rules of the coal tar pitches[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2004.)

- [10] 李鸿英, 张劲军, 高鹏. 蜡晶形态、结构与含蜡原油流变性的关系[J]. 油气储运, 2004, **23**(9): 19-23.
(LI Hong-ying, ZHANG Jin-jun, GAO Peng. Correlation between wax crystal morphology and crude rheology[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2004, **23**(9): 19-23.)
- [11] 敬加强, 罗平亚, 朱毅飞. 原油组成对其黏度影响的灰色关联分析[J]. 油气田地面工程, 2000, **19**(6): 11-13.
(JING Jia-qiang, LUO Ping-ya, ZHU Yi-fei. Crude composition influencing its viscosity and its gray correlation analysis[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2000, **19**(6): 11-13.)
- [12] 刘海波, 郭绪强. 原油组分的性质与结构对其黏度的影响[J]. 新疆石油地质, 2008, **29**(3): 347-349.
(LIU Hai-bo, GUO Xu-qiang. Influence of property and structure of crude oil on its viscosity[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2008, **29**(3): 347-349.)
- [13] 蒋庆哲, 宋昭峥, 葛际江, 赵福麟. 降凝剂对蜡晶晶格参数的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2006, **30**(1): 118-122.
(JIANG Qing-zhe, SONG Zhao-zheng, GE Ji-jiang, ZHAO Fulin. Effects of pour point depressants on crystal lattice parameters of waxes[J]. Journal of China University of Petroleum: Nature Science Edition, 2006, **30**(1): 118-122.)
- [14] 邢义良, 郎兆新, 张丽华. 稠油流变性的测量和研究[J]. 西安石油学院学报, 1998, **13**(2): 25-27.
(XING Yi-liang, LANG Zhao-xin, ZHANG Li-hua. The study and the measurement of rheology of viscous crude oil[J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute, 1998, **13**(2): 25-27.)
- [15] 张凯, 李阳, 王琳娜, 王亚洲. 稠油流变特性实验研究[J]. 油气地质与采收率, 2007, **15**(5): 91-94.
(ZHANG Kai, LI Yang, WANG Lin-na, WANG Ya-zhou. Experimental study on rheological characteristics of heavy oil[J]. Petroleum Geology And Recovery Efficiency, 2007, **15**(5): 91-94.)
- [16] ALCÁÑIZ-MONGE J, CAZORLA-AMORÓS D, LINARES-SOLANO A. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation[J]. Fuel, 2001, **80**(1): 41-48.
- [17] 水恒福, 张德祥, 张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 25.
(SHUI Heng-fu, ZHANG De-xiang, ZHANG Chao-qun. Separation and refining of coal tar[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 25.)
- [18] PANAITESCU C, PREDEANU G. Microstructural characteristics of toluene and quinolone insolubles from coal-tar pitch and their cokes[J]. Int J Coal Geol, 2007, **71**(4): 448-454.
- [19] 李香兰, 梁晓恂, 阎效德, 李凡, 谢克昌. 用 GC-MS 对平朔煤 IHR 低温热解煤焦油组成的分析[J]. 煤炭转化, 1998, **21**(2): 75-81.
(LI Xiang-lan, LIANG Xiao-yi, YAN Xiao-de, LI Fan, XIE Ke-chang. GC-MS analyzing of Pingshuo coal tar from IHR low temperature pyrolysis[J]. Coal Conversion, 1998, **21**(2): 75-81.)
- [20] WANG P, JIN L, LIU J, ZHOU S, HU H. Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres[J]. Fuel, in Press, Corrected Proof, Available online 30 June 2010.
- [21] 李秀君, 拾方治. 粘流态沥青粘度分析[J]. 石油沥青, 2003, **17**(2): 28-30.
(LI Xiu-jun, SHI Fang-zhi. Study on viscosity of viscous flowing asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 2003, **17**(2): 28-30.)