

石化产品的 DSC 表征

前言

传统的燃料只来自于石油或原油。石油主要是由 6 种不同等级物质组成的混合物。而混合物的组成又根据原油产地的不同而各异。

- 摩尔质量在 16-300 g/mol 的直链烷烃 (C_nH_{2n+2}) ;
- 支链烷烃 (同分异构体) ;
- 环烷烃;
- 芳香族烷烃;
- 含硫化合物;
- 摩尔质量为 1000 g/mol 类似于沥青的多环和杂环树脂。

原油经过蒸馏会产生各种不同的馏出物, 主要分为以下几类: 低沸点馏分, 如汽油、航空汽油、粗制挥发原油; 高沸点馏分, 如燃油、加热油和柴油; 以及高沸点的重油和润滑油等馏分。蒸馏的残余物是沥青或柏油。

液体状态时, 馏出物在宏观上呈现单一均相的混合物。一旦冷却下来, 就会出现结晶而变成多相混合物。结晶在多相混合物中的分离是很麻烦的, 并且会导致如下的问题:

1. 结晶物在容器中的滞留会引起油路的堵塞。
2. 沥青 (柏油) 主要是用于道路路面的铺设, 结晶使路面变脆而导致路面结构的坍塌。

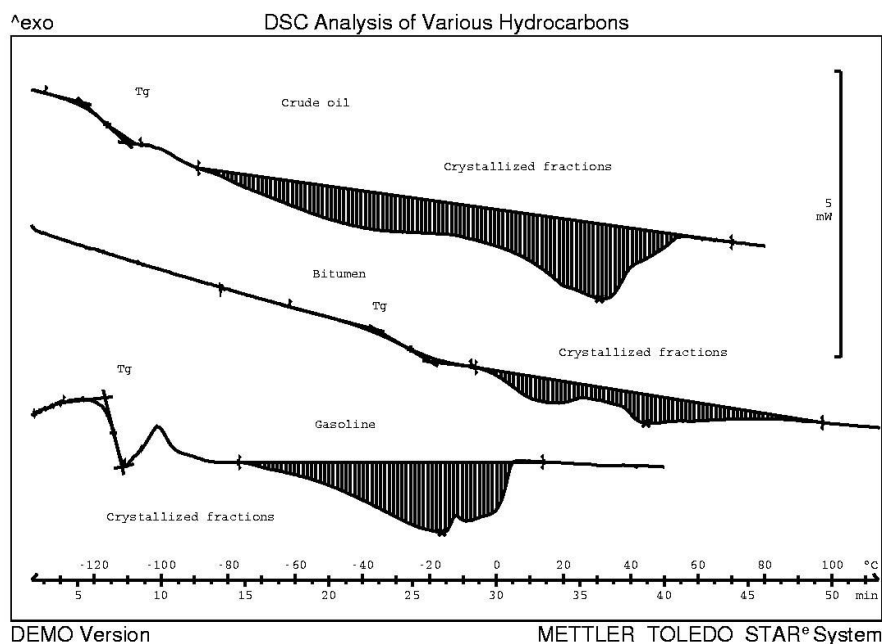


图1: 不同石油馏出物的 DSC 曲线

碳氢馏出物主要由复合的碳氢化合物和结晶成分所组成，在室温下大部分呈液态，而且玻璃化温度较低。液态部分的玻璃化温度随馏出物的不同而不同：沥青的典型玻璃化温度值为 -30°C ，柴油的为 -130°C ，汽油的为 -150°C 。沥青中的结晶成分的比例为 $0\%-10\%$ ，燃油中的结晶成分的比例为 $5\%-25\%$ ，对原油则会升至 40% 。结晶物的化学组成则随馏出物的不同而不同。对燃油而言 $10-28$ 个碳的直链烷烃会结晶出来，对沥青则是 $20-60$ 个碳的直链烷烃，对原油则是 $5-60$ 个碳的直链烷烃。轻度支化的烷烃和环烷烃也会出现。

石油产品的 DSC 表征

石油产品常常是通过玻璃化转变温度和它的熔解行为进行表征的，而这些参数可由 DSC 技术很容易地获得。一个典型的石油衍生物的 DSC 扫描的温控程序为：以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从室温降至 -100°C 或 -150°C （对轻质碳氢化合物，如煤油、汽油等），接着将样品以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 50°C （对轻质加热油或柴油）；或加热至 80°C （对原油）；或加热至 100°C ； 120°C （对沥青）。图 1 显示了不同样品的相应 DSC 曲线。由该图我们可看到不同的作用效果：在低温段的显著的热容变化是玻璃化转变；随着温度的升高，大部分样品（主要是支链烷烃）会结晶形成放热峰；各种结晶物的熔解相对形成一个吸热峰平台。吸热峰的形状直接反映出结晶的大小和分布，能直接表征不同的馏出物或不同的原油。

石油产品的 DSC 曲线的计算

结晶组分是嵌入在液相的母体中的，这个液相的母体可以通过玻璃化转变温度和热容的阶梯变化进行表征；玻璃化转变温度与液相母体的平均摩尔质量具有很好的相关性；结晶组分的含量可通过熔融热焓与理想的纯结晶的熔融热焓 $\Delta H(T)$ 之比计算而得。

对于在此提及的化合物，可采用直线性的基线来确定峰面积的大小，基线起始点 T_i 位于 $T_g+30\text{K}$ 处，终止点位于熔融过程的 $T_f+10\text{K}$ 处。结晶物质的熔融热焓可通过 ([1]) 方式进行估算：对于中级的馏出物（汽油、加热油）， $\Delta H(T)$ 根据理论计算可使用一个常数值 160J/g ；对于沥青，由于熔融热焓较大，取 $\Delta H(T)=200\text{J/g}$ 在实际使用过程中会有较好的效果；对于原油或重油在 30°C 以上的 $\Delta H(T)$ 的推荐值为 160J/g ，在 30°C 以下则为 200J/g 。

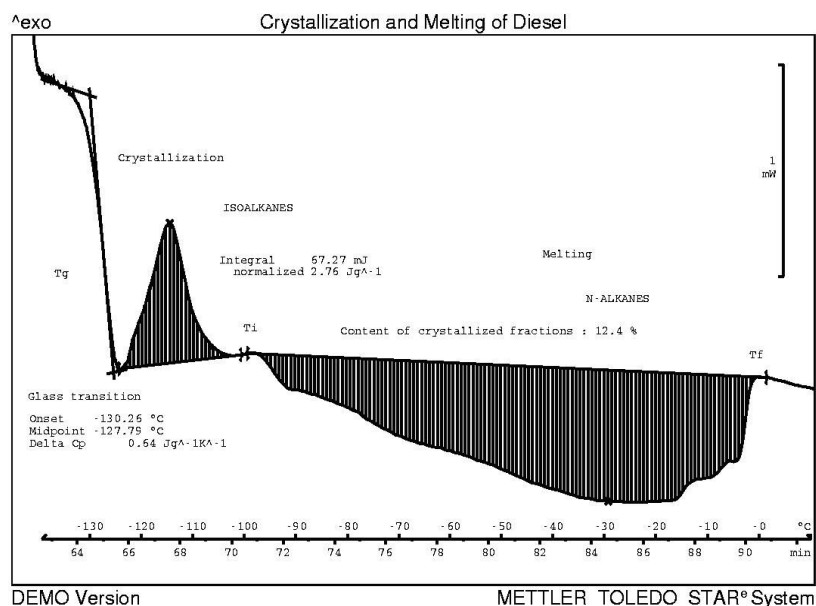


图 2: 柴油的 DSC 曲线的计算

在实际石油产品的使用过程中，前面所提及的在冷却条件下结晶的分离问题是很重要的。对于原油和重油最好在 80 ~ -20 °C 温程范围内以 2K/min 的降温速率进行 DSC 测量；对于中级的重油，可采用 0.5 K/min 的降温速率在 25 ~ -30 °C 的温程范围内。通过 DSC 曲线的放热峰来观察结晶的过程。相应的 DSC 曲线的计算是与下面的石油产品的特征温度密切相关的：

- 浊点，对于原油和重油又通常叫做凝固点或倾点(WAT)；该点与结晶起始温度一致 (ASTM D2500)
- 冷滤点 (CFPP)，该点低于结晶物质完全结晶的温度 (EN116)
- 滴点，在该点之下，样品的黏度很高不能流动 (ASTM D97)

为了进行结晶峰的计算，须在曲线的左侧采用水平或切线式基线，并采用假定 200J/g 的完全结晶焓值。

示例一：轻质馏出物（见图 3）

我们将结晶峰的起始温度(T_{onset})当作浊点。由这种方法定义的浊点，测量的重现准确度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ，该值略低于用 ASTM 法得到的浊点值(T_{ASTM})。由 50 种轻质馏出物测量实验得到如下关系式：

$$\text{WAT} = T_{\text{ONSET}} = 0.98 \cdot T_{\text{ASTM}} - 3.6$$

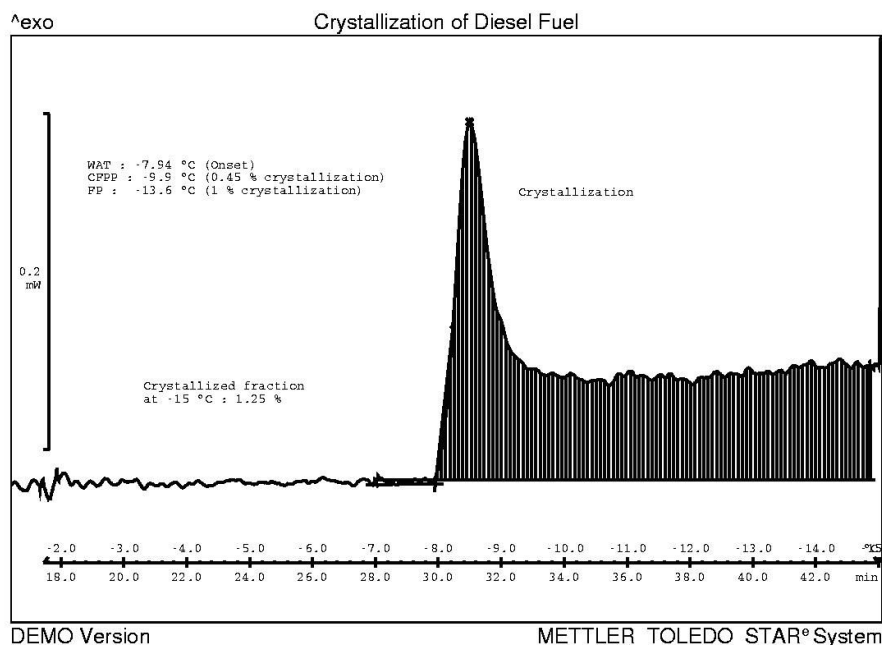


图 3：沥青的典型结晶行为

对于冷滤点(CFPP)的测定，由 40 种轻质石油产物得到如下的 0.45% 结晶率下温度 ($T_{\text{c}(0.45\%)}$) 与用 EN116 测定的 CFPP 之间的关系：

$$T_c(0.45\%)=1.01 \cdot T_{CFPP}-0.85$$

对于滴点的测定，我们找到如下的最优关系：

$$T_c(1\%)=1.02 \cdot T_{\text{flow point}}-0.28$$

其中 $T_c(0.45\%)$ 是结晶率为 0.45% 时的温度， $T(1\%)$ 是结晶率为 1% 时的温度。

示例二：重油和原油（见图 4）

重油和原油的浊点的测定采用与轻质油相同的定义方法。如果滴点在 0°C 以下，那么经过冷却后的结晶含量仅有 2%，样品的性质主要由非结晶的母液相决定。

结论

通过 DSC 技术，我们可以快速、准确地表征不同的石油产品：由玻璃化转变温度和熔解行为可检测馏出物的质量；对于未知的石油产品也可以通过 DSC 曲线进行定性指纹的鉴定。另外通过低温冷却 DSC 实验，也可以为我们提供许多结晶行为历程的信息。

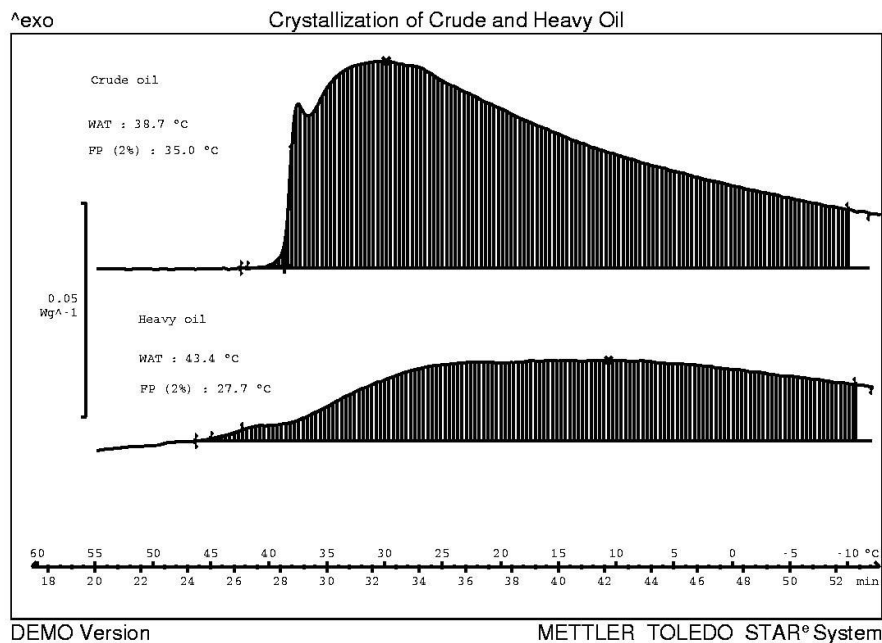


图 4：柴油（重油）的典型结晶行为