文章编号:0253-9993(2009)08-1125-04

煤直接液化残留物制备中间相沥青

盛 英1,李克健2,李文博1,朱晓苏1

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013; 2. 中国神华煤制油化工有限公司北京研究院,北京 100011)

摘 要:采用程序升温、多管井式坩埚炉进行热转化反应,对煤液化沥青在热转化过程中生成的 中间相沥青进行了研究. 在温度为410~440 ℃、炭化时间为6~8h可得到广域流线型结构的中 间相沥青. 通过元素分析、偏光显微镜、傅里叶变换红外光谱对中间相沥青进行的分析结果表 明:中间相沥青经历了中间相小球的生成、生长及球融3个过程. 关键词:液化残留物:中间相沥青:热转化

中图分类号: TQ529.1 文献标识码: A

Preparation of mesophase pitch using coal liquefaction residue

SHENG Ying¹, LI Ke-jian², LI Wen-bo¹, ZHU Xiao-su¹

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Research Institute of China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Beijing 100011, China)

Abstract: Thermal conversion of coal liquefaction pitch from coal liquefaction residue by using solvent extraction to mesophase pitch was introduced. The tests were carried out in a multi-tube well-crucibe furnace controlled by programmed heating unit. Under the conditions of 410 ~440 °C and 6 ~8 h, mesophase pitch with the broad domain stream line structure was prepared from coal liquefaction pitch. The mesophase was analyzed with elemental analysis, polarized light microscopy, FTIR. The results show that mesophase pitch experience the formation of mesophase ball, the growth and melting of the ball three phases.

Key words: coal liquefaction residue; mesophase pitch; thermal conversion

煤炭直接液化是利用我国丰富的煤炭资源补充石油短缺、保障能源安全和稳定供给的重要战略措施之 一^[1]. 在煤直接液化的固液分离过程中(如减压蒸馏、溶剂萃取和过滤等),不可避免的总有一部分煤 液化的中间产物与未反应的煤以及煤中无机矿物质和加入的催化剂等固体物一起排出液化装置. 固液分离 单元排出的固体物俗称液化残渣,它是一种高碳、高灰和高硫的物质,产量一般达到原料煤的 30% 左右. 鉴于人们对所谓煤液化残渣认识的不断提高和加工利用技术的不断进步,过去被称为残渣的物质越来越受 到重视,它的独特性质和利用价值将会不断得到发掘. 煤液化残渣将是重要的重芳碳资源,将煤液化残渣 改称为煤液化残留物更为贴切. 煤液化残留物是一种非均一、组成复杂的混合物. 煤液化工艺中减压蒸馏 所得的残留物的典型组成为: 重质油约 30%、沥青烯类物质约 25% 以及未反应的煤和矿物质约 45%. 煤 液化残留物中的油和沥青烯含有 40 种以上的结构形式,不仅包括1~4 个(沥青烯达到6 个)环的缩合芳 香结构单元和部分加氢饱和的氢化芳香结构,而且含有一系列碳数不等的正构烷烃,它们以芳香结构单元

收稿日期: 2008-08-28 责任编辑: 柳玉柏

煤炭学报 2009年第34卷

1126

键合的侧链形式存在于油和沥青烯中[2].

1964—1965 年 Brooks^[3]和 Taylor^[4]发现在沥青液相炭化初期有液晶状各向异性的小球体生成,即沥青 中间相球体,这为研究中间相沥青奠定了基础.中间相沥青是沥青在加热过程中从液相向固相转化的一种 过渡状态,中间相沥青的光学各向异性、较高的碳氢比和较高的稠环芳烃含量的特征使得它成为制备高附 加值碳材料的优质前驱体^[5-6],如高强度沥青基碳纤维、超高比表面积活性炭、碳电容器、超高功率石墨 电极材料、高温核石墨、高导热炭材料等,其应用已涉及民用、国防以及航空、航天等领域.本文以一种 煤液化残留物为原料,经过溶剂萃取预处理得到煤液化沥青,探索了煤液化沥青制备中间相沥青的工艺条 件^[7].同时采用元素分析、偏光显微镜、傅里叶变换红外光谱对中间相沥青进行研究.

1 实验部分

1.1 原 料

本试验样品是在煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院的 0.1 t/d 煤直接液化连续实验装置中获取的 一种液化残留物,室温下的真密度为 1.43 g/cm³,软化点为 193 ℃.液化残留物经溶剂萃取后得到煤液化 沥青.

1.2 热转化实验

为了考察煤液化沥青热转化形成中间相的条件,采用带程序升温控制、多管井式坩埚炉进行热转化反应. 反应管为 20 mm × 200 mm 耐高温玻璃管,一次放入试样量 15 ~ 30 g. 为了考察反应温度和时间对煤液化沥青热转化形成中间相的影响,采用恒定的升温速率,以 2 ~ 3 ℃/min 从室温升至所需反应温度并在反应温度下恒温不同的时间.

1.3 分析和表征方法

采用英国 Nicolet8700 型傅里叶变换红外光谱(FTIR) 仪进行 FTIR 表征;采用美国 EA1112 型元素分析仪测定试样的元素组成;经磨片、抛光后在南京 JnoecNovel 公司 XJZ – 6A 型偏光显微镜上观察试样的偏光显微结构.

2 结果与讨论

2.1 元素分析

表1为原料和沥青的元素分析,结果表明,液化残留物经溶剂萃取得到煤液化沥青,其QI(喹啉不溶物)为4.94%,灰分为0.30%,S含量为0.17%,硫含量与液化残留物相比明显减少.与煤液化沥青相比,经过热转化后的中间相沥青的H/C原子比明显下降,硫元素几乎全部脱除,芳碳率也从76.50%提高到91.07%,说明中间相沥青形成过程中伴随剧烈的热缩聚反应,形成芳烃自由基,且以脱氢缩聚为主.正是通过芳烃自由基之间的聚合向芳构化和稠环化方向发展,形成中间相沥青基分子.

	Table 1 Coal liquefaction residue pitch analysis							
w(C)/%	w(H)/%	w(0)/%	w(N)/%	w(S)/%	H/C	芳碳率/%		
84.08	6.40	4.97	1.46	3.07	0.91			
88.74	4.69	4. 68	1.72	0.17	0.63	76.50		
91.54	4. 29	3.21	0.96	0	0.56	91.07		
	w(C)/% 84.08 88.74 91.54	w(C)/% w(H)/% 84.08 6.40 88.74 4.69 91.54 4.29	Table 1 Coal liquefacti w(C)/% w(H)/% w(O)/% 84.08 6.40 4.97 88.74 4.69 4.68 91.54 4.29 3.21	Table 1 Coal liquefaction residue pitcl w(C)/% w(H)/% w(O)/% w(N)/% 84.08 6.40 4.97 1.46 88.74 4.69 4.68 1.72 91.54 4.29 3.21 0.96	Table 1 Coal liquefaction residue pitch analysis w(C)/% w(H)/% w(O)/% w(N)/% w(S)/% 84.08 6.40 4.97 1.46 3.07 88.74 4.69 4.68 1.72 0.17 91.54 4.29 3.21 0.96 0	w(C)/% w(H)/% w(O)/% w(N)/% w(S)/% H/C 84.08 6.40 4.97 1.46 3.07 0.91 88.74 4.69 4.68 1.72 0.17 0.63 91.54 4.29 3.21 0.96 0 0.56		

表1 煤液化沥青分析 Fable 1 Coal liquefaction residue nitch analys

2.2 煤液化沥青的热转化

由图1可以看出,热转化过程中所生成残余物的收率随热转化温度升高先是快速下降,然后是下降速 率逐渐减慢,最后基本保持不变.这是因为原料沥青在热转化过程中分为2个阶段,先是通过热化学反应 和物理作用发生烷基侧链断裂,形成自由基,放出轻组分气体,随着反应的进行,稠环芳烃的结构变大, 日逐渐热解并缩合成不溶于母液的球状塑性物(中间相 小球体). 在热转化初期, 原料本身含有的轻组分以及原 料热分解放出的轻组分气体使得残余物的收率急剧下降, 反应一段时间之后,热分解反应基本完成,热缩聚为主 要反应,所以残余物的收率变缓.在440℃时,残余物 的收率为72.1%.

2.3 煤液化沥青与中间相沥青的 FTIR 表征结果

由图2中煤液化沥青的红外谱曲线1可以看出,在 2 850~2 960 cm⁻¹处存在较强的脂肪结构吸收,说明原 料虽然经过预处理,其饱和组分仍占一定比例,在 3 400 cm⁻¹处有很强的吸收峰,说明在煤液化沥青中含 有较多的羟基基团. 3 200 cm⁻¹处为氢键较弱的酚羟基, 而谱图在此处比较光滑,说明煤液化沥青中几乎没有酚 羟基. 由中间相沥青谱曲线2可以看出, 在脂肪烃的吸 收区内1430~1441 cm⁻¹,约2916 cm⁻¹处有 CH。的弱 吸收峰, 2 954 cm⁻¹和1 374 cm⁻¹处有 CH₃ 的弱吸收峰, 说明煤液化沥青热解过程是长链烷烃和苯环侧链烷烃的 断裂过程.

对比2个谱线可以看到1600和1439 cm⁻¹,740~ 1----煤液化沥青; 2----中间相沥青 875 cm⁻¹处吸收峰的强度增大,说明在热解的同时,也 发生了缩聚反应. 3 500~3 050 cm⁻¹, 1 033 cm⁻¹处的吸收峰是杂环 C == O 键、S---H 键、N---H 键、 OH—的弱吸收峰,表明在炭化过程中,杂原子并没有因含碳化合物的热解缩聚而完全逸出. 3 041 cm⁻¹ 吸收峰加强,2916 cm⁻¹附近吸收峰减少,及1598 cm⁻¹和1439 cm⁻¹吸收峰相对增强,这意味着烷烃、 环烷烃减少,芳香烃增加,从而说明了在热处理的过程中物料体系进行了环化、脱氢、聚合、芳构化等化 学反应. 810 cm⁻¹和747 cm⁻¹处吸收峰的存在说明在高温过程中芳环上烷基侧链断裂,这些烷基侧链断裂 后使体系中存在大量的自由基,使得较小分子有机会参加自由基反应而形成较大的分子。断裂的侧链为较 小分子,在高压下以液相存在,从而作为大分子芳烃的溶剂,提高了体系的流动性,有利于大芳烃平面在 热扩散及分子间力的作用下而平行堆积,另外,这些小分子作为供氢剂,使自由基稳定化,从而限制了大 分子的过度缩聚, 使反应均匀化.

2.4 反应条件对热转化产物光学结构的影响

由图3可以看出,反应初期以中间相的生成和长大为主,且中间相小球的大小呈非均匀尺度分布(图 3(a)),随着温度的升高,中间相小球吸收母液组分开始长大,420 ℃(图3(b))时小球开始融并,在上升 气流的拉动下随着中间相的生长呈现出一定的有序排列,在430 ℃(图3(c))时出现了小球的取向固化.









图 2 煤液化沥青与中间相沥青的 FTIR

Fig. 2 The FTIR of sample pitch and mesophase pitch

1128	煤	炭	学	报	2009 年第 34 卷

图 4 为 420 ℃下不同反应时间产物的偏光显微镜照片,反应 4 h 时已经出现了小球的融并,随着反应 时间的延长中间相融并形成片状区域型结构、光学各向异性的中间相. 由图 4(a)看到产物呈流动态,且 随着恒温时间的延长,中间相在位移推动力的作用下沿气流方向产生有序融并形成层状结构. 反应 10 h 时(图 4(d))形成了镶嵌结构的中间相沥青.



图 4 不同时间热转化温度在 420 ℃产物的偏光显微镜照片

Fig. 4 The micrographs of products at different time

煤液化沥青在适宜的热转化条件下呈现广域流线型结构或细纤维状结构,且整体组织结构有序,说明 原料沥青能得到广域流线型的中间相沥青,是一种新型的制备针状焦等碳素制品的原料.

3 结 论

(1)通过偏光显微镜可以看到煤液化沥青热转化形成中间相沥青的过程中经历了3个阶段,即中间 相小球的生成、生长及球融固化.

(2) 在温度为410~440 ℃,炭化时间6~8h可得到广域流线型结构的中间相沥青.

(3)利用 FTIR 对原料和热转化产物进行分析表明, 芳碳率由 76.50% 提高到 91.07%, C/H 原子比 增大, 说明在中间相形成过程中热分解和热缩聚反应剧烈, 热解过程中脂肪烃或者侧链烷烃断裂而芳构 化.

参考文献:

[1] 张玉卓. 中国煤炭液化技术发展前景 [J]. 煤炭科学技术, 2006, 34 (1): 19-22.

Zhang Yuzhuo. Development outlook of China coal liquefaction technology [J]. Coal Science and Technology, 2006, 34 (1): 19-22.

[2] 谷小会,周 铭,史士东.神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构研究 [J].煤炭学报,2006,31 (1): 76-80.

Gu Xiaohui, Zhou Ming, Shi Shidong. Study on the molecular structure of asphaltence fraction from the Shenhua coal direct liquefaction residue [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31 (1): 76-80.

- [3] Brooks J D, Taylor G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase [J]. Carbon, 1965, 3: 185-193.
- [4] Taylor G H, Pennock G M, Fitz Gerald J D, et al. Influence of QI on mesophase structure [J]. Carbon, 1993, 31 (2): 341-354.
- [5] Lü Y Y, Wu D, Zha Q F, et al. Skin-core structure in me-sophase pitch-based carbon fibers: causes and prevention [J]. Carbon, 1998, 36 (12): 1719-1724.
- [6] 查庆芳, 郭燕生, 吴明铂, 等. 减压渣油与 FCC 油浆共炭化的化学组成变化 [J]. 新型炭素材料, 2002, 17 (2): 1-8.

Zha Qingfang, Guo Yansheng, Wu Mingbo, et al. Composition changes in the co-carbonization of FCC slurry and VR [J]. New Carbon Materials, 2002, 17 (2): 1-8.

[7] Moriyama R, Kumagai H, Hayashi J I, et al. Formation of mesophase spheres from a coal tar pitch upon heating and subsequent cooling observed by an in situ ¹H NMR [J]. Carbon, 2000, 38 (5): 749-758.