

热聚合温度对煤液化沥青制备中间相沥青的影响

常鸿雁^{1,2}, 张元新^{1,2}, 李克健^{1,2}, 章序文^{1,2}, 程时富^{1,2}

(1. 中国神华煤制油化工有限公司 上海研究院, 上海 201108; 2. 煤炭直接液化国家工程实验室, 上海 201108)

摘要:为制备优质的中间相沥青,以煤液化沥青为原料,在不同热聚合温度下制备中间相沥青,采用偏光显微镜、红外光谱仪、XRD、热分析等测试仪器对所得中间相沥青进行分析和表征。结果表明,温度对中间相沥青的收率、形貌和结构影响显著。随着温度升高,中间相沥青的收率降至 86.2%, H 含量降至 3.96%, S 含量有所下降,残炭率增大;中间相小球体的尺寸增大,逐渐出现融并现象,最终形成广域型中间相;煤液化沥青中的稠环芳烃、芳香烃的含量明显增加,烷烃成分则明显减少;煤液化沥青中的无定型区含量减少,分子的排列与取向性变好。选择低的热缩聚温度(410~420 ℃),适当延长反应时间有利于反应方向的控制,从而达到制备优质中间相的目的。

关键词:热聚合温度;煤液化沥青;中间相沥青;煤直接液化

中图分类号:TQ529

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0076-05

Effect of temperature on the preparation of mesophase pitch from coal liquefaction pitch

Chang Hongyan^{1,2}, Zhang Yuanxin^{1,2}, Li Kejian^{1,2}, Zhang Xuwen^{1,2}, Cheng Shifu^{1,2}

(1. Shanghai Research Institute, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Shanghai 201108, China;

2. National Engineering Laboratory for Direct Coal Liquefaction, Shanghai 201108, China)

Abstract: In order to prepare high quality mesophase pitch, coal liquefaction pitch was used as raw material and mesophase pitch was prepared at different temperature. Polarized light microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal gravimetric analyzer were used to test and characterize the mesophase pitch. Results show that temperature has a significant influence on the pitch yield, morphology and texture of mesophase pitch. With the increasing of temperature, the yield of H, S and mesophase pitch content decrease, while the residual carbon rate increases. With the mesophase spherule size increasing and the gradual emergence thawing, the pitch eventually form wide range mesophase. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons in coal liquefaction pitch increase significantly, however, the alkane component significantly decreases. The amorphous area reduces as a result, arrangement and orientation of the molecules become well distribution. Lower thermal polymerization temperature(410-420 ℃) and longer reaction time are used to optimize the direction of the reaction, so as to achieve the purpose of preparing high quality mesophase pitch.

Key words: thermal polymerization temperature; coal liquefaction pitch; mesophase pitch; direct coal liquefaction

0 引 言

煤直接液化油渣由煤经高温高压加氢后未转化的煤、沥青质、重质油和无机物组成,其中沥青质与重质油约占 50%。将煤直接液化油渣用溶剂萃取

经过脱灰后得到的物质为煤液化沥青。该沥青除具有煤焦油沥青和石油沥青的一些特性之外,还具有其自身的特点,如氢碳比高,沥青高温融变性好,硫含量低,是炭素行业理想的原料。煤沥青制备中间相沥青受到相关研究者的重视。花双平等^[1-2]以煤

收稿日期:2016-12-19;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.015

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2009AA05Z318)

作者简介:常鸿雁(1976—),女,山西沁县人,高级工程师,博士,从事煤直接液化残渣及其萃取物的综合利用研究工作。E-mail:changhongyan@cscl.com

引用格式:常鸿雁,张元新,李克健,等.热聚合温度对煤液化沥青制备中间相沥青的影响[J].洁净煤技术,2017,23(3):76-80.

Chang Hongyan, Zhang Yuanxin, Li Kejian, et al. Effect of temperature on the preparation of mesophase pitch from coal liquefaction pitch[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 76-80.

焦油沥青为原料制备中间相沥青,发现过高聚合温度使反应过于剧烈,体系内沥青分子过度脱氢和聚合;而当聚合温度不太高,适当延长时间更有利于中间相形成及融并。崔豫泓等^[3]采用3种煤沥青为原料制备中间相沥青也得到了类似结论。吕婧等^[4]以中温煤沥青为原料制备中间相沥青,发现温度对中间相沥青的形成影响较大,压力对中间相的含量和结构也有一定影响。前人主要采用煤沥青制备中间相沥青^[5-7],对煤液化沥青制备中间相沥青研究较少。笔者以煤液化沥青为原料,在不同热聚合温

度下制备得到中间相沥青,采用偏光显微镜、红外光谱仪、XRD、热分析等测试仪器对所得中间相沥青进行分析和表征,以期制备出优质的中间相沥青。

1 试验

1.1 试验原料

试验选用中国神华煤制油化工有限公司上海研究院在500 kg/d的残渣萃取装置上得到的煤液化油渣萃取物为原料(即煤液化沥青),其基本性质见表1。

表1 煤液化沥青基本性质

Table 1 Properties of coal liquefaction pitch

软化点/℃	正己烷可溶物 HS含量/%	四氢呋喃可溶物-正己烷 可溶物 THFS-HS含量/%	A_d /%	元素分析/%			
				C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
157.2	35.66	54.41	0.07	90.54	5.23	1.02	0.08

1.2 热聚合反应

采用美国PARR公司的4583型3.75 L高压反应釜进行煤液化沥青的热聚合反应。升温速率为2~3℃/min,氮气气氛,以恒定的搅拌速度,0.2 MPa压力,恒温7 h后,冷却降温到室温,即得中间相沥青。

1.3 样品分析

中间相沥青的光学显微结构观测采用德国蔡司公司生产的Axioskop 40 A Pol型偏光显微镜。热重试验采用美国TA仪器公司生产的SDT-Q600同步热分析仪测试,样品用量约10 mg, N_2 作保护气,气体流量100 mL/min,升温速率10℃/min,由室温加热到终温1 000℃。

红外分析采用美国Thermo Nicolet公司生产的NEXUS型傅里叶变换红外光谱仪测试,扫描次数为128次,分辨率为4 cm^{-1} 。XRD表征在荷兰PANALYTICAL公司的X'Pert PRO衍射仪上进行,分析条件为:Cu/K α 线(0.154 nm),管压40 kV,管流40 mA,扫描速度2(°)/min,步长0.017°。

2 结果与讨论

2.1 热聚合温度对中间相沥青性质的影响

在热聚合温度410~440℃、热聚合时间7 h、热聚合压力0.2 MPa的条件下,研究温度对煤液化沥青热聚合收率的影响,结果如图1所示。由图1可知,煤液化沥青热聚合的收率随温度升高而快速下

降,这是因为煤液化沥青在热聚合时发生了剧烈的热缩聚反应,形成自由基,随着温度的升高,形成的自由基增加,从而释放的轻组分气体增多。

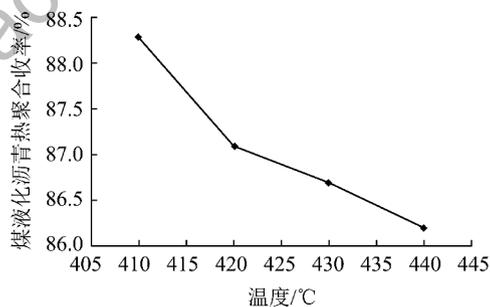


图1 煤液化沥青热转化收率和热聚合温度的关系

Fig. 1 Relationship between thermal conversion yield and thermal polymerization temperature of coal liquefaction pitch

煤液化沥青和不同温度下热聚合产物的元素分析及软化点见表2。由表2可知,与煤液化沥青相比,经过热聚合后的中间相沥青(以440℃为例)的C含量从90.54%增加到95.72%,H含量从5.23%下降到3.96%,S含量从0.08%下降到0.07%,N含量变化不大。说明中间相沥青形成过程中伴随着剧烈的热缩聚反应,形成自由基,且以脱氢缩聚为主,正是通过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。随着聚合温度的升高,大量的小分子物质挥发,中间相沥青的软化点呈现不断增加的趋势^[8-10]。聚合温度为410℃,中间相沥青的软化点为205℃,当聚合温度上升到420℃时,中间相沥青的软化点迅速增加,为343

℃,说明410~420℃是中间相微晶生长以及中间相小球大量增长的阶段。当聚合温度上升到430和440℃后,最终形成了半焦,无法软化。虽然提高反应温度可以缩短中间相的转化时间,但是却使得软化点迅速提高,不利于制备优质的中间相沥青。

表2 不同温度下热聚合产物的基本性质

Table 2 Basic properties of thermal polymerization products at different temperature

样品	软化点/℃	元素分析/%			
		C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _{daf}
煤液化沥青	157.2	90.54	5.23	1.02	0.08
MP410	205	93.13	4.57	1.01	0.02
MP420	343	95.13	4.34	1.06	0.03
MP430	>395	94.16	4.11	1.07	0.07
MP440	>395	95.72	3.96	1.03	0.07

注:以MP410表示中间相沥青的聚合温度为410℃;MP420表示中间相沥青的聚合温度为420℃,以此类推。

2.2 光学显微结构分析

不同热聚合温度下得到的中间相沥青的偏光显微照片如图2所示。由图2(a)可知,410℃条件下制备的中间相沥青只出现了中间相小球。伴随着原料沥青中的小分子轻组分挥发,原料沥青开始发生缩聚反应生成具有中间相性质的大分子,大分子成长并聚集到一定浓度后形成中间相小球体。随着温度的升高,中间相小球吸收母液组分开始长大达到一定尺寸后,出现融并现象(图2(b))。聚合温度达到430℃时,形成了广域结构(图2(c)),在440℃时出现了中间相的取向固化(图2(d))。

2.3 TG/DTG分析

煤液化沥青与中间相沥青(以420℃为例)的TG和DTG曲线如图3所示。由图3可知,煤液化沥青与中间相沥青开始失重温度均大于200℃。升温至200℃后,煤液化沥青的热失重曲线TG下降很快,DTG曲线出现一个明显的峰,残炭率迅速降低,此阶段主要发生沥青的热分解和热缩聚并析出轻油和烃类气体等。而中间相沥青的热失重曲线下降比较平缓,DTG曲线也出现了一个明显的峰,但热失重速率明显要低于煤液化沥青。550℃后煤液化沥青与中间相沥青继续失重,但失重率较小,失重曲线比较平缓。1000℃时,煤液化沥青残炭率为33.70%,而中间相沥青的残炭率达到70.54%。这主要是中间相沥青经过热聚合后,稠环芳烃、芳香烃

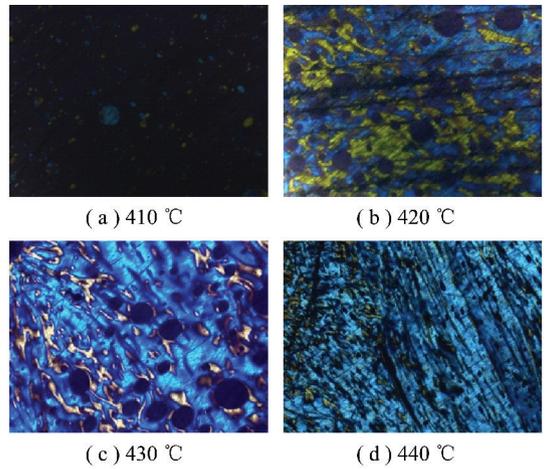


图2 不同热聚合温度中间相沥青的偏光显微镜照片
Fig. 2 Polarized optical micrographs of mesophase pitch at different temperature

含量明显增加,成为中间相沥青的主要部分,烷烃成分则明显减少^[11-12]。

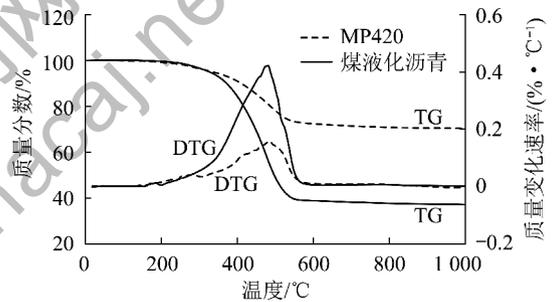


图3 煤液化沥青与中间相沥青的TG和DTG曲线
Fig. 3 TG and DTG curves of coal liquefaction pitch and mesophase pitch

煤液化沥青与不同热聚合温度得到的中间相沥青的TG曲线如图4所示。

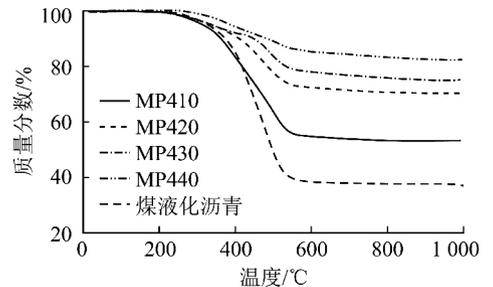


图4 煤液化沥青与不同热聚合温度中间相沥青的TG曲线
Fig. 4 TG curves of coal liquefaction pitch and mesophase pitch prepared at different thermal polymerization temperature

由图4可知,随着热聚合温度的升高,中间相沥青的失重曲线下降后逐渐平缓。1000℃时,煤液化沥青的残炭率为33.70%;热聚合温度为410℃时,残炭率为53.36%;聚合温度提高到420和430

℃时,残炭率分别上升为 70.54% 和 75.20%;聚合温度为 440 ℃时,残炭率达到 82.82%。这是由于随着聚合温度的升高,煤液化沥青中挥发掉的小分子物质越多,这从表 2 沥青的软化点变化也能看出,随着聚合温度升高,中间相沥青的软化点升高。

2.4 FTIR 和 XRD 分析

采用红外光谱法和 X 射线衍射法对煤液化沥青和中间相沥青进行分析,研究中间相沥青形成机理。煤液化沥青与不同热聚合温度制备的中间相沥青的红外光谱图如图 5 所示。由图 5 可知,煤液化沥青经过热处理之后红外光谱的烷基吸收峰、芳烃吸收峰发生了较大的变化。随着热聚合温度的升高,在 2 859、2 925 cm^{-1} 处 2 个较强脂肪族的甲基、亚甲基以及次甲基的 C—H 面内对称和不对称振动峰的强度减小,而 3 043 cm^{-1} 处芳环的 C—H 伸缩振动吸收峰强度明显增加。这表明煤液化沥青经过热处理后,稠环芳烃、芳香烃含量明显增加,成为中间相沥青的主要部分,烷烃成分则明显减少^[4]。

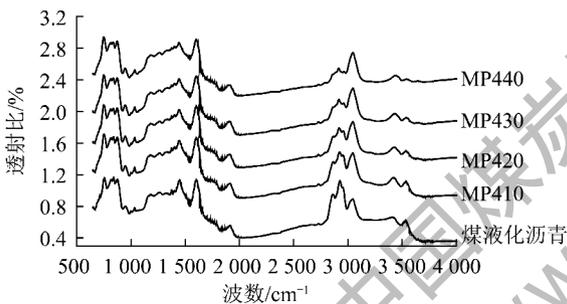


图 5 煤液化沥青与不同热聚合温度中间相沥青的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of coal liquefaction pitch and mesophase pitch prepared at different thermal polymerization temperature

煤液化沥青与不同热聚合温度制备的中间相沥青的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 可知,煤液化沥青经过热处理后内部结构发生了较大变化。随着温

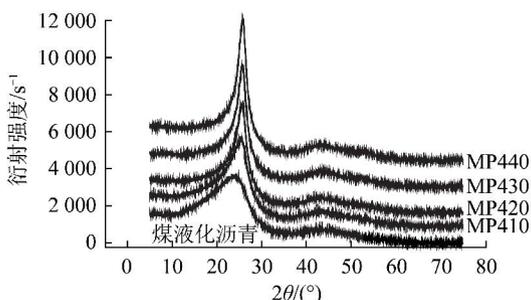


图 6 煤液化沥青与不同热聚合温度中间相沥青的 XRD 图
Fig. 6 XRD patterns of coal liquefaction pitch and mesophase pitch prepared at different thermal polymerization temperature

度的升高,热聚合后的中间相沥青在 $2\theta_{002}$ 处的衍射强度增强,衍射峰变窄。

根据 XRD 图谱计算得到微晶参数,结果见表 3。由表 3 可知,随着温度的升高中间相沥青在 (002) 晶面上的衍射强度有所加强,衍射峰变窄,其内部晶面间距 d_{002} 减小,碳原子层面堆积高度 L_c 增大。说明通过热处理,煤液化沥青中的无定型区含量明显减少,随着中间相含量的增加,形成了较规整的片层结构^[4]。

表 3 不同热聚合温度中间相沥青和煤液化沥青的 XRD 微晶参数

Table 3 XRD crystallite structure of coal liquefaction pitch and mesophase pitch at different thermal polymerization temperature

样品	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	d_{002}/nm	$\text{FWHM}_{002}/(^{\circ})$	L_c/nm
煤液化沥青	24.23	0.367	7.81	1.041
MP410	25.44	0.350	5.15	1.580
MP420	25.60	0.348	3.54	2.301
MP430	25.75	0.346	2.50	3.260
MP440	25.79	0.345	2.20	3.699

注:FWHM 表示半峰高宽,用弧度表示。

3 结 论

1) 以煤液化沥青为原料,采用热聚合法制得中间相沥青。随着热聚合温度的升高,大大缩短了中间相转化的时间,但形成的中间相沥青软化点很高,很难再软化,选择低的热缩聚温度,适当延长反应时间有利于反应方向的控制,从而达到制备优质中间相的目的。随着聚合温度的升高,中间相沥青的收率、H 含量和 S 含量下降,N 含量变化不大。

2) 由 FTIR 分析可知,煤液化沥青比中间相沥青具有更多的烷基侧链,随着聚合温度的升高,煤液化沥青中的稠环芳烃、芳香烃的含量明显增加,成为中间相沥青的主要部分,烷烃成分则明显减少。

3) XRD 分析显示随着聚合温度的升高,煤液化沥青中的无定型区含量减少,中间相含量增加,形成了较规整的片层结构。热分析显示由于稠环芳烃、芳香烃的含量明显增加,中间相沥青的残炭率比煤液化沥青大。

参考文献 (References):

- [1] 花双平,张博,宋怀河,等.煤沥青基中间相沥青的制备研究[J].炭素技术,2009,28(6):6-10.

- Hua Shuangping, Zhang Bo, Song Huaihe, et al. Preparation of mesophase pitch from purified coal tar pitch[J]. Carbon Techniques, 2009, 28(6):6-10.
- [2] 花双平. 煤沥青基中间相沥青的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [3] 崔豫泓, 杨慧君. 中间相沥青的制备与研究[J]. 煤质技术, 2012(3):61-63.
- Cui Yuhong, Yang Huijun. Preparation and study on the mesophase pitch[J]. Coal Quality and Technology, 2012(3):61-63.
- [4] 吕婧, 李铁虎, 赵廷凯, 等. 反应温度和压力对制备中间相沥青的影响[J]. 炭素, 2013(1):40-48.
- Lyu Jing, Li Tiehu, Zhao Tingkai, et al. Effects of temperature and pressure on the preparation of mesophase pitch[J]. Carbon, 2013(1):40-48.
- [5] Yao Yanbo, Chen Jianming, Liu Ling, et al. Tailoring structures and properties of mesophase pitch-based carbon fibers based on isotropic mesophase incompatible blends[J]. Carbon, 2012, 50(12):4459-4469.
- [6] Yuan Guanming, Li Xuanke, Dong Zhijun, et al. Preparation and characterization of highly oriented ribbon shape pitch-based carbon fibers[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(10):1025-1030.
- [7] Lu Yonggen, Li Zhiqiang, Wang Peng, et al. Preparation of mesophase pitch-based carbon foams with supercritical toluene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(1):336-341.
- [8] Ge Min, Shen Zengmin, Chi Weidong, et al. Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams[J]. Carbon, 2007, 45(1):141-145.
- [9] 冯质壮, 宋淑群, 金俊杰, 等. 煤沥青热聚合研究[J]. 炭素技术, 2013, 32(3):21-24.
- Feng Zhizhuang, Song Shuqun, Jin Junjie, et al. Study on the thermal polymerization of coal tar pitch[J]. Carbon Techniques, 2013, 32(3):21-24.
- [10] 李伏虎, 沈曾民, 迟伟东, 等. 两种不同原料中间相沥青分子结构的研究[J]. 炭素技术, 2009, 28(1):4-8.
- Li Fuhu, Shen Zengmin, Chi Weidong, et al. Molecular structures of mesophase pitches prepared from different raw materials[J]. Carbon Techniques, 2009, 28(1):4-8.
- [11] 李晓炜, 马兆昆, 宋怀河, 等. 低软化点可溶性中间相沥青的制备[J]. 炭素技术, 2014, 33(2):1-4.
- Li Xiaowei, Ma Zhaokun, Song Huaihe, et al. The preparation of soluble mesophase pitch with low softening point[J]. Carbon Techniques, 2014, 33(2):1-4.
- [12] 孙磊, 郑长征, 马丽斯, 等. 煤沥青及其改性后中间相的转化行为研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(1):82-85.
- Sun Lei, Zheng Changzheng, Ma Lisi, et al. Study on the mesophase transformations of coal tar pitch and modified coal tar pitch[J]. Coal Conversion, 2010, 33(1):82-85.

(上接第75页)

- [11] 黄晓宏, 柳朝晖, 刘敬樟, 等. O_2/CO_2 条件下煤粉燃烧火焰特性的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(7):1245-1248.
- Huang Xiaohong, Liu Zhaohui, Liu Jingzhang, et al. Experimental investigation of flame characteristics of pulverized coal combustion under O_2/CO_2 atmosphere[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(7):1245-1248.
- [12] 易宝军, 张立麒, 黄芳, 等. 不同粒径煤粉在 O_2/CO_2 气氛下的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(3):248-253.
- Yi Baojun, Zhang Liqi, Huang Fang, et al. Combustion characteristics of pulverized coal with different particle sizes in O_2/CO_2 atmosphere[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2013, 19(3):248-253.
- [13] Brix J, Jensen P A, Jensen A D. Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmospheres[J]. Fuel, 2010, 89(11):3373-3380.
- [14] Borrego A G, Osorio E, Casal M D, et al. Coal char combustion under a CO_2 -rich atmosphere: Implications for pulverized coal injection in a blast furnace[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11):1017-1024.
- [15] 李庆钊, 赵长遂, 武卫芳, 等. 基于 TG-FTIR 研究 O_2/CO_2 气氛下烟煤的燃烧特性[J]. 东南大学学报, 2007, 37(6):990-995.
- Li Qingzhao, Zhao Changsui, Wu Weifang, et al. Investigation on characteristics of bituminous coal combustion in O_2/CO_2 mixtures based on TG-FTIR coupled technology[J]. Journal of Southeast University, 2007, 37(6):990-995.
- [16] 李治刚, 张晓明, 菅井裕一, 等. 煤在高浓度 CO_2 环境下的燃烧、气化及吸附实验[J]. 煤炭学报, 2010, 35(6):1021-1027.
- Li Zhigang, Zhang Xiaoming, Sugai Yuichi, et al. Experimental study on combustion, gasification and adsorption of coal in a CO_2 -rich atmosphere[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(6):1021-1027.
- [17] 杨妮, 卿山, 王华, 等. 富氧气氛下升温速率对煤燃烧及动力学的研究[J]. 煤炭转化, 2014, 37(4):50-54.
- Yang Ni, Qing Shan, Wang Hua, et al. Study of the effect of heating rate on combustion and kinetics of pulverized coal in mixed O_2/CO_2 atmosphere[J]. Coal Conversion, 2014, 37(4):50-54.