

煤液化沥青聚合中挥发分的形成及其 对于中间相沥青特性的影响研究

刘均庆

(北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

摘要:以廉价的煤液化沥青为原料可制备低成本高性能中间相沥青基炭材料,反应过程中挥发分的形成对于中间相沥青的软化点、中间相形态、可纺性以及最终炭材料的性能有着显著的影响,研究挥发分的形成、控制及其对于中间相沥青特性的影响机制意义重大。将煤液化沥青在 3 种不同聚合工艺下合成中间相沥青,通过考察不同的聚合反应条件对于挥发分含量以及中间相沥青性质的影响,发现挥发分含量太高,中间相沥青软化点不均匀且可纺性差;挥发分含量太低,则中间相沥青软化点高、加工性能差、反应收率低。研究证实,采用常压吹扫与加压聚合分段工艺,可使挥发分在聚合体系中充分反应,得到反应收率较高、软化点较低、中间相形态分布均匀且可纺性好的中间相沥青。

关键词:挥发分;液化沥青;中间相沥青;软化点;可纺性

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2024)01-0121-06

0 引言

中间相沥青基炭材料具有非常优异的力学、导电和导热性能,广泛应用于航天航空、绿色交通、电子信息等高端领域^[1-3]。通常以萘为原料可制备中间相沥青,但原料成本高,反应过程使用的催化剂具有腐蚀性,并且催化剂的脱除增加了工艺成本,导致以萘为原料合成中间相沥青工艺复杂、成本高、环境不友好,严重限制了其实际应用^[4]。以煤沥青、石油沥青^[5-6]或煤液化沥青(Direct Coal Liquefaction Residue, DCLR)等沥青质为原料制备中间相沥青,原料来源广泛、成本低,尤其是 DCLR,作为煤直接液化工程的副产物,在其生成过程中经历了加氢工艺,在合成中间相沥青的过程中不需额外使用催化剂便可生成高品质中间相,可以有效降低中间相沥青的生产成本,适于工业化生产^[7-8]。然而,以沥青质为原料制备中间相沥青的反应控制难度高于以萘为原料的聚合过程^[9-12]。由于 DCLR 的分子量分布宽、结构复杂,随着热缩聚反应的进行,前驱体中不同分子量的组分聚合程度不一致,导致合成的中间相沥青分子量分布不集中,除了缩聚形成的大分子外,中间相沥青中还存在大量的小分子易挥发组分。这部分挥发分对于中间相沥青的性能影响较大。少量的挥发分可以降低中间相沥青的软化点,改善沥青的可加工性能。然而,挥发分比例过高则会导致中间相沥青在后续炭化过程中收率降低,最终制备的炭材料气孔率上升、机械强度与电导率下降,炭材料的整体性能下降。因此,研究 DCLR 合成中间相的工艺中挥发分的形成机理及其对于中间相沥青以及最终炭材料性能的影响机制,对于扩展 DCLR 的高附加值应用,提高 DCLR 基中间相沥青的性能具有重要的理论意义和实用价值。

研究人员考察了聚合条件对于合成中间相沥青组分的影响。张海琦等^[13]研究了反应温度、反应时间对于中间相沥青收率的影响,随着反应程度的增加,合成的中间相沥青中甲苯可溶物、正庚烷可溶物等组分含量降低,但是未对其中挥发分的含量进行研究。颜丙峰等^[14]研究了不同反应条件对 DCLR 合成中间相形态的影响,但也未涉及挥发分含量的影响。黄爱华等^[15]研究了反应管结构对于合成中间相沥青中挥

收稿日期:2023-10-17 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxb.20230268

作者简介:刘均庆(1986—),男,高级工程师,研究方向为沥青基炭材料、碳纤维。E-mail:liujunqing1986@163.com

刘均庆.煤液化沥青聚合中挥发分的形成及其对于中间相沥青特性的影响研究[J].石家庄铁道大学学报(自然科学版),2024,37(1):121-126.

发分含量的影响,在管式结构中回流的轻组分可以继续参加反应,利用回流的挥发分可以提高沥青的收率,但是未研究挥发分对于中间相沥青的形态、可纺性等性能的影响。本研究以 DCLR 为原料合成中间相沥青,再通过纺丝工艺制备碳纤维,系统研究聚合条件对于中间相沥青中挥发分含量的影响,以及挥发分对于中间相形态以及中间相沥青可纺性的影响规律,为反应过程中挥发分的形成与控制,以及合成高性能、低成本中间相沥青提供理论参考。

1 实验部分

采用的 DCLR 基本性质参数见表 1。聚合实验是在美国 PARR 公司 4848 型 500 mL 高压反应釜中进行,氮气气氛。采用以下 3 种不同的聚合工艺:常压吹扫聚合(AC)、加压聚合(PC)、常压吹扫与加压聚合分段工艺(AC-PC)。在 AC 工艺中,反应过程始终保持无压力状态,气体流量为 2 L/min。在 PC 工艺中,反应过程始终保持封闭有压状态,通过压力阀调节系统压力;PC 工艺包括高压聚合(HPC)和低压聚合(LPC)2 种不同工艺,在 HPC 工艺中反应釜压力为 6~7 MPa,在 LPC 工艺中反应釜压力为 0.2~0.3 MPa。AC-PC 工艺分为 2 种,一种是在反应过程的前期采用常压吹扫,反应后期保持有压状态,此反应过程定义为先常压后加压工艺(APC),另一种是在反应后期采用常压吹扫,前期保持有压状态,此反应过程定义为先加压后常压工艺(PAC)。

表 1 DCLR 与煤焦油沥青基本性质对比

原料	软化点/°C	C/H	甲苯可溶物/%
DCLR	130	1.28	72.5
煤焦油沥青	110	1.85	65~75

聚合实验完成后将反应釜中产物分为上、下 2 部分,接近反应釜出口的为上部物料,接近反应釜底部的为下部物料。分别对 2 部分物料进行软化点测试、热重和偏光表征分析。采用 Mettler DP90 滴点软化点仪测试软化点,在氮气气氛的手套箱中进行测定。采用 NETZSCH 的 STA449 F3 同步热分析仪测定热重曲线,氮气气氛。采用 ZEISS Axio Scope A1 正立万能材料显微镜进行偏光分析,制样过程采用环氧树脂包埋样品,抛光处理后进行测试。合成的中间相沥青在单孔纺丝机下进行纺丝实验,得到中间相沥青基碳纤维,采用扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析碳纤维的形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 DCLR 聚合反应过程中挥发分的形成

DCLR 是煤液化过程中的副产品,与煤焦油沥青相比,DCLR 的氢含量较高,C/H 比为 1.28,如表 1 所示。因此,普通煤沥青在制备中间相沥青时通常需要加氢处理工艺^[16-17],而 DCLR 无需加氢工艺即可直接聚合生成中间相沥青。

在 DCLR 聚合过程中,随着反应的进行会释放出挥发分,反应物质质量下降。图 1 为 DCLR 在升温并恒温 400 °C 条件下进行聚合反应的热重曲线,从图 1 可以看到,DCLR 在 400 °C 反应 8 h 后的热失重为 51.3%。DCLR 在反应过程中产生了大量的挥发分,这些挥发分一部分来自 DCLR 中固有的小分子物质,这些小分子物质随着反应温度的升高,达到沸点并挥发,这部分挥发分的产生主要集中在聚合反应前期,并且占据了整个反应过程中挥发分的大部分比例。另一部分挥发分主要源于聚合反应过程中分解产生的 H₂O、CO₂ 等分子,这部分物质主要是随着缩聚反

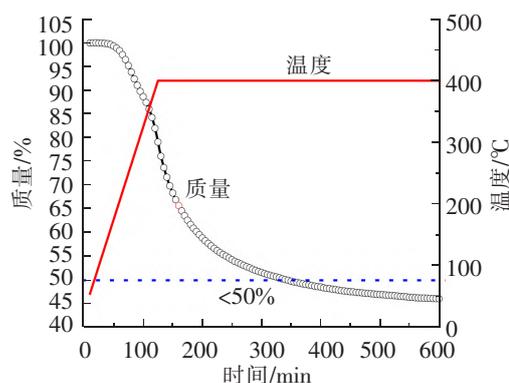


图 1 DCLR 的热重曲线

应的进行分解产生的小分子组分,主要集中在聚合反应后期,其生成速率明显低于前期小分子物质的挥发速率。挥发分的含量将对中间相沥青的特性及其纺丝所得碳纤维的性能产生较大影响,因此,有效控制挥发分的含量意义重大。本研究采用 3 种不同的工艺:AC、PC 和 AC-PC,深入研究聚合反应条件对于挥发分含量的影响,找出反应过程中的关键影响因素。

2.2 聚合反应条件对于挥发分含量的影响

2.2.1 压力对于挥发分含量的影响

聚合反应过程中挥发分上升至反应釜顶部,遇冷凝结为液体回流至反应釜内。因此,反应釜中不同位置的物料组成不同。聚合过程中,反应釜内的压力对于小分子挥发分的反应动力学会产生较大影响。图 2 所示为不同压力下中间相沥青上、下 2 部分物料中挥发分的含量。常压吹扫反应条件下制备的中间相沥青上、下 2 部分物料在 350 °C 的温度下挥发分质量含量分别为 0.14% 和 0.05%。加压聚合反应过程中,在 HPC 聚合工艺,即高压(6~7 MPa)反应条件下,其上、下 2 部分物料分别含有 3.0% 和 2.1% 的挥发分。在 LPC 聚合工艺中,即低压(0.2~0.3 MPa)反应条件下,其上、下 2 部分物料分别含有 10.4% 和 6.8% 的挥发分。反应釜内上部物料比之下部物料含有更多挥发分,这部分物质主要来源于小分子的回流。在有压力存在的条件下,上部分物料中的小分子物质不能及时从反应体系中脱出,遇冷回流至反应釜内,聚集在反应釜上部,导致上部物料中挥发分含量较高。在较高压力条件下,部分挥发分参与聚合反应,生成稳定的大分子物质,因此,高压下合成的中间相沥青中的挥发分比低压下合成的沥青中的挥发分含量低。

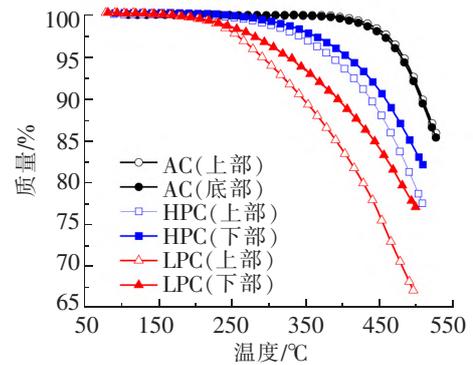


图 2 不同聚合工艺下制备中间相沥青上、下 2 部分产物的热重曲线

2.2.2 氮气吹扫工艺对于挥发分含量的影响

采取加压聚合工艺时,沥青中的挥发分不能及时排出反应体系,挥发分含量较高,且上、下 2 部分物料中挥发分含量不均匀。反应过程中采用吹扫工艺可以将沥青中的挥发分及时排出反应体系,降低挥发分的含量,且有利于获得挥发分分布均匀的中间相沥青。但是连续吹扫工艺将导致沥青中的挥发分过快排出反应体系,不能充分发生反应。因此,采用加压与吹扫分段结合的工艺(AC-PC),有望获得挥发分含量适中且挥发分分布均匀的中间相沥青。反应前期挥发分主要来源于沥青中小分子物质的挥发,在反应前期增加压力可使这部分小分子物质更多参与反应从而提高反应收率。在反应后期增加吹扫工艺可以保证聚合的中间相沥青中具有较低的挥发分含量。不同聚合工艺条件下制备的中间相沥青的热重曲线见图 3。AC 和 PAC 工艺下的聚合反应在 350 °C 下挥发分含量几乎为 0,由此可知,在反应后期进行氮气吹扫或整个反应过程都进行氮气吹扫可制备低含量挥发分的沥青。为了增加反应过程的收率,可以采用 PAC 工艺,从图 3 可以看出,PAC 工艺下制备的中间相沥青挥发分含量接近于常压聚合的沥青,此工艺下中间相沥青的收率为 62.4%,高于 AC 工艺下制备的中间相沥青的收率(50.5%)。采用 APC 聚合工艺也可以制备挥发分含量仅 1.5% 的中间相沥青,沥青收率为 59.3%。在反应前期进行吹扫,将液化沥青中固有的小分子组分排出反应体系,再进行加压聚合,制备的中间相沥青中挥发分含量较 PAC 工艺下制备的沥青中挥发分含量略高。在后续制备炭材料过程中,可以根据不同的要求采用不同的聚合条件。

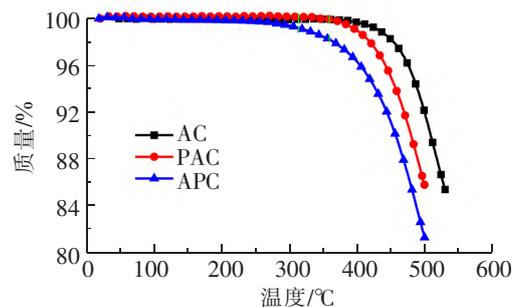


图 3 不同工艺条件下制备的中间相沥青的热重曲线

2.3 挥发分对于中间相沥青性质的影响机制

2.3.1 挥发分对于中间相沥青软化点的影响

挥发分的存在会影响中间相沥青的软化点,挥发分含量越高,沥青的软化点越低。当沥青中挥发分含量较低时,沥青的软化点显著上升,不利于沥青的加工性能。表 2 所示为不同反应条件下反应釜上、下 2 部分物料的软化点,上部物料中挥发分含量较高,因此上部物料软化点较低。当聚合反应产物上、下 2 部分物料中含有的挥发分含量差值越小时,中间相沥青的软化点差值也越小。在 HPC 工艺条件下制备的沥青上、下 2 部分物料挥发分含量差值为 0.9%,对应的中间相沥青软化点差值为 20 °C;在 LPC 条件下制备的沥青上、下 2 部分物料挥发分含量差值为 3.6%,软化点差值为 57 °C;而在 AC 条件下,制备的中间相沥青上、下 2 部分物料挥发分含量差别仅为 0.09%,软化点差别仅为 7 °C。性质均一性对于高性能中间相沥青极其重要,软化点差值越小越有利于获得性质均一的中间相沥青。由实验结果可知,AC 聚合工艺更有利于制备软化点均匀的中间相沥青。

表 2 不同聚合条件下中间相沥青上、下部分物料软化点对比 °C

聚合工艺	上部物料软化点	下部物料软化点	软化点差值
HPC(6~7 MPa)	315	335	20
LPC(0.2~0.3 MPa)	223	280	57
AC	368	375	7

2.3.2 挥发分对于中间相形态的影响

沥青中挥发分的存在可以降低软化点,提高沥青的流动性。挥发分以各向同性组分的形式分布在沥青中。在 HPC 条件下聚合反应所得上部物料中存在一定含量的挥发分,偏光照片中呈现出镶嵌结构,如图 4(a)所示。与下部物料(图 4(b))相比,上部物料含有更多的挥发分,在偏光照片中显示有更多的各向同性组分存在。在 LPC 聚合条件下得到的中间相沥青软化点最低,沥青的流动性最强,沥青的偏光图片呈现流域型结构,如图 4(c)、图 4(d)所示,同时上部物料含有高含量的挥发分,在偏光图片中呈现大片各向同性区域。对于 AC 聚合得到的中间相沥青,其偏光图片呈现流线型结构,由于上、下部物料的挥发分含量差别较小,因此,上、下部物料的偏光结构基本相同,如图 4(e)、图 4(f)所示。中间相沥青中挥发分含量高则对应的软化点低,偏光图片更容易呈现流域型结构。而随着挥发分含量降低,沥青的偏光图片更容易呈现流线型结构。同时,沥青中上、下 2 部分物料挥发分含量相差越大,偏光结构差别也越大。降低沥青中的挥发分含量,可以提高沥青软化点的均匀性,也有利于提高沥青中间相形态的均匀性。

2.4 挥发分对于中间相沥青可纺性的影响

利用单孔气压式熔融纺丝机,在高于软化点 60 °C 以上的温度下进行纺丝,将可纺性定义为纺丝得到纤维的连续长度与纤维直径的比值。当中间相沥青中挥发分含量太高时,在纺丝过程中挥发分将从沥青

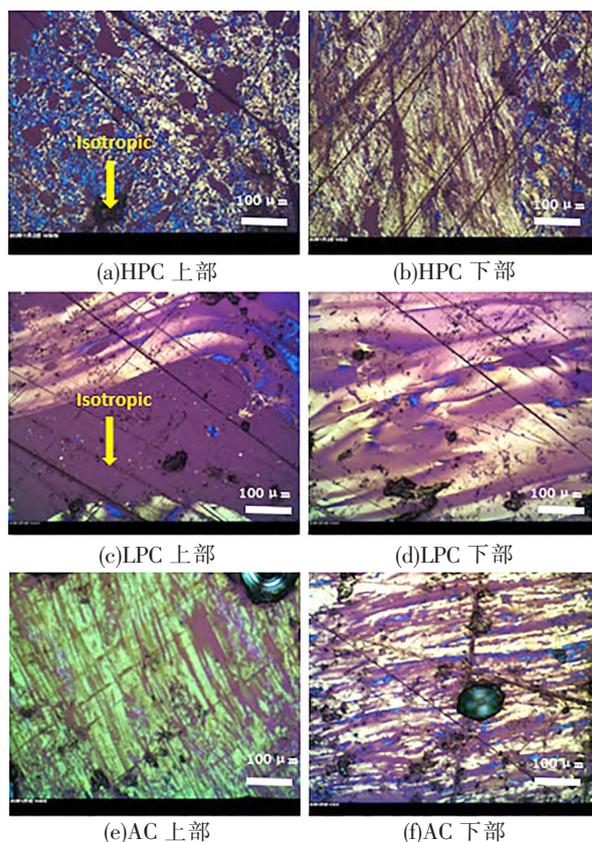


图 4 不同工艺条件下制备的中间相沥青的偏光显微镜图片

熔体中释放,导致沥青熔体破裂从而造成纺丝不连续。因此,中间相沥青中的挥发分的含量对于纺丝连续性影响较大。从图 5 可以看出,当中间相沥青中挥发分含量增加,沥青的可纺性下降。当沥青中含有超过 1.0%(质量比)的挥发分时,将显著影响沥青的可纺性。因此,控制沥青中的挥发分含量对于制备高性能碳纤维至关重要。

中间相沥青中的挥发分以各向同性组分的形式存在,在后续纺丝过程中,由于熔体中各向同性组分与各向异性组分的黏度、流动性不一致,当各向同性组分含量较高时,会导致最终制备的碳纤维表面结构粗糙^[18]。图 6(a)所示为采用 PC 聚合反应条件下所得中间相沥青制备的碳纤维 SEM 图,纤维轴向呈现不规则突起。图 6(b)所示为 AC 反应条件下合成的中间相沥青制备的碳纤维 SEM 图,从图 6 可以看出,碳纤维形态均匀、表面光滑。因此,降低中间相沥青中的挥发分,可以提高中间相沥青碳纤维的均匀性,得到表面光滑、直径均匀的碳纤维。

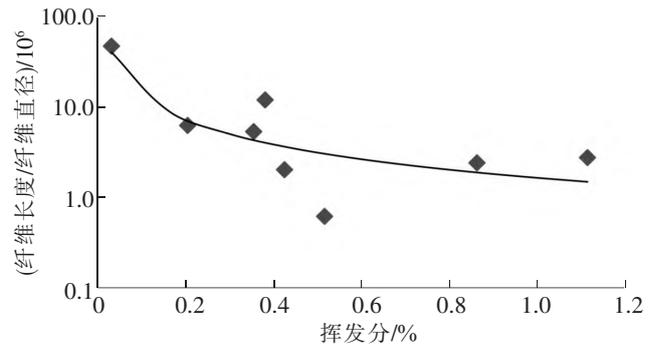


图 5 中间相沥青的可纺性与挥发分含量的相关性

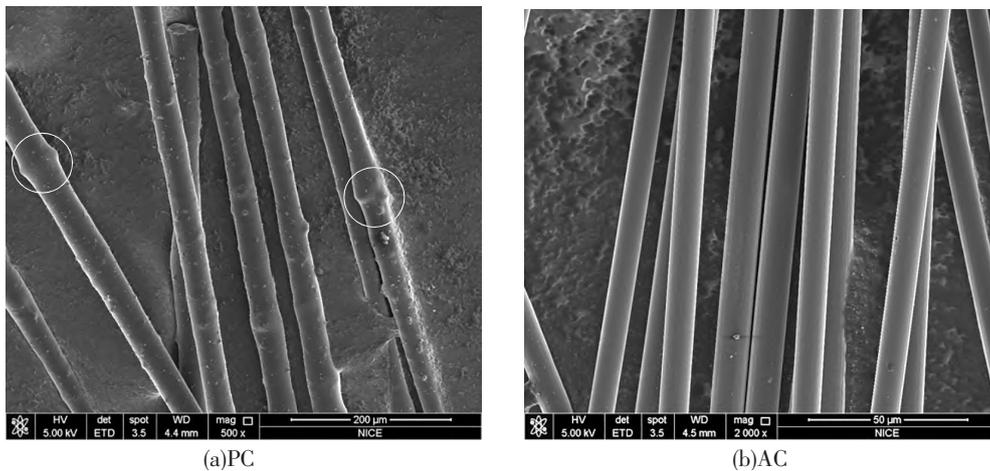


图 6 不同聚合条件下制备中间相沥青碳纤维的 SEM 图

3 结论

以液化沥青为原料反应合成中间相沥青的过程中,当挥发分含量较高时,所得中间相沥青软化点低,且软化点不均匀。同时,较高含量的挥发分会影响中间相沥青的形态,导致合成的沥青中间相形态不均匀,后续纺丝制备的碳纤维表面粗糙。此外,当中间相沥青中含有超过 1.0%(质量比)的挥发分时,将显著影响沥青的可纺性。当挥发分含量较低时,中间相沥青的软化点高,反应釜不同位置的沥青软化点差值小,对应的中间相沥青性质均一,制备的碳纤维形态均匀、表面光滑。通过常压吹扫工艺可以降低合成的中间相沥青中挥发分的含量,但是由于挥发分含量太低,所得中间相沥青软化点较高,加工性能差,反应收率低。采用常压吹扫与加压聚合分段工艺,使挥发分充分参与聚合反应,可以制备挥发分含量较低、反应收率高且可纺性好的中间相沥青。

参 考 文 献

- [1]宋永忠,翟更大,史景利,等. 中间相沥青制备高密度高强度炭/石墨材料[J]. 无机材料学报,2008, 23(3): 519-524.
- [2]XIN Gong, BIN Lou, RAN Yu, et al. Carbonization of mesocarbon microbeads prepared from mesophase pitch with different anisotropic contents and their application in lithium-ion batteries[J/OL]. Fuel Processing Technology,2021, 217: 106832[2023-10-17]. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106832>.

- [3] WANG Mingzhi, YANG Bei, YU Tao, et al. Research progress in the preparation of mesophase pitch from fluid catalytic cracking slurry[J]. RSC Advances, 2023, 13(27): 18676-18689.
- [4] 屈鑫旺, 左萍萍, 李允梅, 等. 萘低温催化热缩聚机理研究[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(10): 1259-1269.
- [5] CHAEHUN L, CHEOL H K, YOONYOUNG K, et al. Mesophase pitch production from fluorine-pretreated FCC decantant oil[J/OL]. Fuel, 2022, 328: 125244[2023-10-17]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125244>.
- [6] 余洋, 吴晃, 黄东, 等. 萘系和油系中间相沥青碳纤维性能对比研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(8): 70-78.
- [7] 段春婷, 郑冬芳, 刘均庆, 等. 中间相沥青表征研究进展[J]. 新型炭材料, 2018, 33(3): 193-202.
- [8] 刘均庆, 盛英, 张胜振, 等. 煤直接液化残渣制备中间相沥青的研究[C]//第十一届全国新型炭材料学术研讨会论文集. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2013: 19-24.
- [9] 周颖, 安光, 王六平, 等. 中间相沥青及其应用进展[J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2456-2460.
- [10] 盛英, 李克健, 李文博, 等. 煤直接液化残留物制备中间相沥青[J]. 煤炭学报, 2009, 34(8): 1125-1128.
- [11] 张银元, 赵景联. 煤直接液化技术的研究与开发[J]. 山西煤炭, 2001, 21(2): 32-36.
- [12] 吴秀章, 石玉林, 徐春明. 煤炭直接液化油品加氢改质中试研究[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(2): 156-161.
- [13] 张海琦, 金鸣林, 李和兴, 等. 软沥青热聚合制备高含量中间相预聚体的研究[J]. 煤炭转化, 2007, 30(2): 66-69.
- [14] 颜丙峰, 王光耀, 王学云, 等. 煤液化残渣精制沥青制备中间相沥青的研究[J]. 炭素技术, 2018, 37(3): 50-61.
- [15] 黄爱华, 金鸣林, 胡静霞, 等. 煤沥青中间相热聚合行为研究[J]. 化学世界, 2007, 7: 406-417.
- [16] 王成扬, 郭崇涛. 纺丝用中间相沥青的有效制备途径[J]. 新型炭材料, 1991(增刊 1): 71-77.
- [17] MAKI H, TETSUO S, 于凤文, 等. 用于高性能碳纤维的中间相沥青[J]. 新型炭材料, 1990(3): 40-44.
- [18] 刘均庆, 宫晓颐, 郑冬芳, 等. 煤直接液化残渣制备中间相沥青碳纤维[J]. 功能材料, 2015, 46(增刊 2): 176-180.

Research on the Formation of Volatile Components During the Polymerization Process of Coal Liquefied Pitch and Its Influence on the Properties of Mesophase Pitch

LIU Junqing

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: Low-cost and high-performance carbon materials can be prepared by using cheap coal-liquefied pitch. The formation of volatile components in the reaction process has a significant impact on the softening point of mesophase pitch, mesophase morphology, spinnability and the properties of final carbon materials. It is of great significance to study the formation and control of volatile components and its influence mechanism on the characteristics of mesophase pitch. The mesophase pitch was synthesized through three different polymerization processes. By investigating the influence of different polymerization conditions on the volatile components and the properties of mesophase pitch, it was found that when the content of volatile components was too high, the softening point of mesophase pitch was uneven and the spinnability was poor. If the content of volatile components was too low, the softening point of mesophase asphalt was high, the processing property was poor, and the reaction yield was low. The results show that volatile components can fully participate in polymerization reaction, to obtain mesophase pitch with high reaction yield, low softening point, uniform distribution of mesophase morphology, and good spinnability by adopting the segmented process of atmospheric blowing and pressurized polymerization.

Key words: volatile content; liquefied pitch; mesophase pitch; softening point; spinnability