

用于中间相沥青制备的两种催化裂化油浆组成分析*

张彪¹, 董森¹, 唐亚昆¹, 刘浪^{1†}, 刘宏博², 李杨俊迪², 何平², 刘景梅¹, 马风云¹

(1. 新疆大学 化学学院 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017;

2. 克拉玛依市先进能源技术创新有限公司, 新疆 克拉玛依 834008)

摘要: 中间相沥青作为制备高性能碳材料的重要前驱体, 研究影响中间相沥青结构的因素(原料组成和制备工艺)对推动碳材料发展具有重要意义. 以新疆两种催化裂化油浆为原料, 经凝胶渗透色谱(GPC)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、元素分析、气相色谱-质谱联用(GC-MS)等系统表征, 明晰了其组成与结构特点. 针对油浆高饱和分特性(>47%), 一改传统原料溶剂精制策略, 采用先热解优化原料组成, 再热缩聚两步法制得软化点为290 °C的广域型中间相沥青.

关键词: 催化裂化油浆; 中间相沥青; 高饱和分; 两步法

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2023.03.09.0001

中图分类号: TF526.3; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2023)06-0704-05

引文格式: 张彪, 董森, 唐亚昆, 刘浪, 刘宏博, 李杨俊迪, 何平, 刘景梅, 马风云. 用于中间相沥青制备的两种催化裂化油浆组成分析[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2023, 40(6): 704-708+723.

英文引文格式: ZHANG Biao, DONG Sen, TANG Yakun, LIU Lang, LIU Hongbo, LIYANG Jundi, HE Ping, LIU Jingmei, MA Fengyun. The component analysis of two catalytic cracking slurries for preparing mesophase asphalt[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2023, 40(6): 704-708+723.

The Component Analysis of Two Catalytic Cracking Slurries for Preparing Mesophase Asphalt

ZHANG Biao¹, DONG Sen¹, TANG Yakun¹, LIU Lang¹, LIU Hongbo²,
LIYANG Jundi², HE Ping², LIU Jingmei¹, MA Fengyun¹

(1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, School of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China; 2. Karamay Advanced Energy Technology Innovation Co. Ltd., Karamay Xinjiang 834008, China)

Abstract: It is of great significance to promote the development of carbon materials by studying the factors (composition of raw materials and preparation process) affecting the structure of mesophase asphalt as an important precursor for the preparation of high-performance carbon materials. Here, two fluid catalytic cracking slurries from Xinjiang were characterized by Gel Permeable Chromatography (GPC), ¹H Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR), elemental analysis and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) to clarify their composition and structural characteristics. In response to the high saturated fraction characteristic of oil slurry (>47%), a two-step method of optimizing the composition of raw materials by pyrolysis followed by thermal poly condensation was used to produce a wide-area mesophase asphalt with a softening point of 290 °C instead of the traditional solvent refining strategy.

Key words: fluid catalytic cracking slurry; mesophase asphalt; high saturated fraction; two-step method

0 引言

中间相沥青是一种以重质芳烃类混合物为原料, 经过热缩聚或催化缩聚方法生成的向列型液晶物质, 是制备中间相沥青基碳纤维、针状焦及中间相炭微球等新材料的重要前驱体^[1-4]. 目前, 日本煤系中间相沥青和美国石油系中间相沥青均已产业化, 但均对我国封锁, 严重限制了我国相关下游产业的发展^[5]. 相较于煤系和

* 收稿日期: 2023-03-09

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发专项“重质碳资源的化学组成分析、评价及下游产品开发”(2020B02019-1); 新疆维吾尔自治区自然科学基金重点项目“煤沥青基三维多孔碳材料的可控制备及其太阳能驱动苦咸水净化”(2022D01D28).

作者简介: 张彪(1993-), 男, 博士生, 从事中间相沥青制备的研究, E-mail: 1361383781@qq.com.

† 通讯作者: 刘浪(1973-), 女, 博士, 教授, 从事碳基功能材料的研究, E-mail: liulang@xju.edu.cn.

蔡系中间相沥青,我国对石油系中间相沥青的研究更为成熟,但其在产业化应用方面仍存在诸多问题,研究难点在于原料组成结构分析和制备工艺的优化^[6-7]。

目前,催化裂化油浆(Fluid Catalytic Cracking, FCC)作为原油重质化废物,产量逐年递增,而其较高的芳香分、窄的相对分子质量分布、低的灰分及喹啉不溶物等特点,适于制备中间相沥青^[8-9]。代晓玉课题组^[10]以油浆为原料,通过热缩聚法制备了中间相沥青,系统研究了催化裂化油浆中烃组成和分布特征对中间相沥青光学织构的影响。李春霞课题组^[11]通过超临界萃取对催化裂化油浆进行预处理,通过调节原料中硫含量、热缩聚反应时间和温度等条件,采用热缩聚法制得了优质中间相沥青。查庆芳课题组^[12]通过糠醛萃取富集催化油浆中的芳香分,并以富芳香分的抽出油为原料通过热缩聚法制备出了广域流线型中间相沥青。综上,为获取高品质中间相沥青,通常需对催化裂化油浆进行减压蒸馏、溶剂精制及超临界流体萃取等预处理优化其组分,但上述方法工艺复杂且成本高昂。因此,亟需开发一种以催化油浆为原料,简便、高效制备中间相沥青的工艺。

此外,由于不同地区原油的组成各不相同,即使同一地区原油组成相同,但不同企业由于催化裂化装置或工艺不同,所产生的催化裂化油浆的组成会呈现明显差异。因此,本文基于新疆两种典型催化裂化油浆,先通过凝胶渗透色谱、核磁共振氢谱、元素分析、电感耦合等离子体以及气相色谱-质谱联用等方法对其进行了系统分析,明确了其主要组成成分及结构特点,并针对催化裂化油浆饱和分过高的特性,采用简单的热解-热缩聚两步法制备了具有较好品质的广域型中间相沥青。

1 实验部分

1.1 原料与分析方法

本文所采用的原料分别产自中国石油克拉玛依石化有限责任公司100万吨/年催化裂化装置的催化裂化油浆(FCC-1)和中国石油乌鲁木齐石油化工有限公司150万吨/年重油催化裂化装置的催化裂化油浆(FCC-2),并通过离心沉降分离对其进行预处理。原料的基本性质分别采用以下方法进行测定:密度测定参照GB/T 2540—81标准;残炭值测定参照SH/T 0170—92电炉法;四组分含量测定参照NB/SH/T 0509—2010石油沥青四组分测定法。

1.2 分析仪器

分别采用气相色谱-质谱联用仪(QP2010MS,日本岛津公司)、核磁共振波谱仪(Inova-400,美国瓦里安公司)、元素分析仪(Vario-EL-III,德国元素公司)、凝胶渗透色谱(PL-GPC 220,安捷伦科技有限公司)及等离子发射光谱仪(Z8000,珀金埃尔默公司)对油浆的组成、结构、相对分子质量分布及金属含量进行分析,并通过偏光显微镜(DM2700P,德国徕卡公司)和针入法测定所制备中间相沥青的光学织构及软化点^[13]。

1.3 中间相沥青的制备

分别称取90 g催化裂化油浆FCC-1、FCC-2于100 mL反应釜中,在N₂吹扫下以5 °C/min的速率升温到390 °C,热解反应12 h制得中间相沥青前驱体;称取80 g上述前驱体置于100 mL反应釜,在N₂吹扫下以5 °C/min的速率升温到400 °C,热缩聚反应6 h制得中间相沥青,分别命名为MP-1和MP-2。

此外,采用直接热缩聚法制备FCC-2基中间相沥青。称取75 g FCC-2于100 mL反应釜中,在N₂氛围的密闭釜内,以5 °C/min的速率升温到400 °C,热缩聚反应6 h制得中间相沥青,命名为2-MP。

2 结果与讨论

2.1 油浆的组成及结构分析

两种油浆的基本性质分析如表1所示,两种油浆的相对分子质量和残炭值均较低,其含有的重质组分(胶质和沥青质)较少,均以饱和分和芳香分为主。FCC-1中饱和分和芳香分含量相近(均大于45%),而FCC-2中饱和分和含量(约57%)较高,芳香分含量(约28%)较低,使得FCC-2的氢碳原子比高于FCC-1。相较已报道的用于制备中间相沥青的催化裂化油浆,本文所分析的两种油浆均存在饱和分含量过高、芳香分含量偏低的问题,不利于采用直接热缩聚法制备中间相沥青^[10,14]。

采用改进的Brown-Ladner(B-L)法计算两种油浆平均结构参数^[15],结果如表2所示。相较FCC-2,FCC-1中较高的芳香分含量使其具有较大的芳香度 f_A ,而FCC-1较小的 σ 值,表明其芳香环系取代基个数较少。FCC-1、FCC-2缩合指数为0.59、0.38,分别属于渺位缩合和迫位缩合。此外,两种油浆饱和分特性存在明显差异,FCC-1环烷碳率 f_N 较大,而烷基碳率 f_P 较小,其饱和分呈现高环烷烃、低链烷烃特征,而FCC-2中饱和分中富含链烷烃。

表 1 FCC-1和FCC-2油浆的基本性质

项目	FCC-1	FCC-2	
重均相对分子质量 (M_w)	322	351	
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.99	0.94	
残炭/wt%	1.75	3.46	
H/C原子比 (n_H/n_C)	1.21	1.33	
四组分含量/wt%	饱和分	47.06	57.04
	芳香分	45.52	27.84
	胶质	6.39	12.24
	沥青质	1.03	2.89
元素分析/wt%	C	85.68	83.84
	H	8.65	9.27
	N	1.29	6.29
	S	0.23	0.03
	Ni	0.76	1.65
	V	0.96	0.12
金属含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Fe	0.41	4.67
	Ca	19.86	26.50

表 2 FCC-1和FCC-2油浆的结构参数

样品	C_T	H_T	H_A	H_α	H_β	H_γ	f_A	σ	H_{AU}/C_A
FCC-1	22.99	27.85	4.46	4.46	12.81	6.13	0.49	0.33	0.59
FCC-2	24.52	32.54	2.28	2.60	19.52	8.14	0.38	0.36	0.38
样品	C_A	R_A	R_T	R_N	C_N	C_P	f_N	f_P	L
FCC-1	11.29	2.32	4.42	2.10	8.39	3.31	0.37	0.14	1.62
FCC-2	9.39	1.80	4.56	2.76	8.28	6.85	0.34	0.28	2.53

注: C_T -总碳数; H_T -总氢数; H_A -芳香氢分率; H_α - α 氢分率; H_β - β 氢分率; H_γ - γ 氢分率; f_A -芳香度; σ -芳香环周边氢取代率; H_{AU}/C_A -缩合指数; C_A -芳香碳数; R_A -芳香环数; R_T -总环数; R_N -环烷环数; C_N -环烷碳数; C_P -烷基碳数; f_N -环烷碳率; f_P -烷基碳率; L -平均链长数。

通过气相色谱-质谱分析验证B-L法推测的两种油浆的结构,结果与B-L法分析一致(图1(a)),FCC-1的饱和分中环烷烃占比较高(28.42%),链烷烃占比较低(18.64%);而FCC-2的饱和分主要为链烷烃(49.96%)。两种油浆芳香分分析如图1(b)所示,其芳香分均以四环芳烃为主,同时含有少量三环和五环芳烃。表3列举了两种油浆的芳香分中相对含量大于2.00%的物质,两种油浆的四环芳香分主要包括茈、苯并蒽和苯并菲等物质。

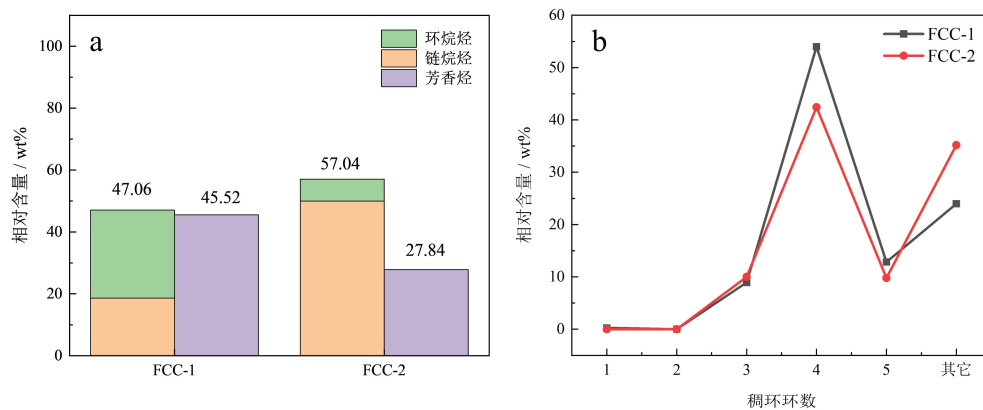


图 1 (a) FCC-1和FCC-2油浆中饱和分中环烷烃、链烷烃、芳香烃相对含量; (b) FCC-1和FCC-2油浆芳香分中稠环环数分布图(其它:包含杂原子稠环芳烃)

表3 FCC-1和FCC-2油浆芳香分中存在的主要物质及其相对含量

类别	FCC-1芳香分		FCC-2芳香分	
	占比 (%)	物质/含量 (%)	占比 (%)	物质/含量 (%)
三环	8.94	萘醌基二恶烷/2.66 菲基/2.52	10.00	菲基/5.54
四环	53.99	苯并蒽+苯并菲/26.79 基/14.28 芘基/7.21 孕三烯酮/3.78 苯并酞蒽/6.84	42.43	苯并蒽+苯并菲/16.98 基/8.90 芘基/7.83 苯并蒽醌/5.24
五环	12.85	苯并荧蒽/2.54 苯并芘/2.27	9.79	二苯并蒽/4.70
其它	24.22	氧代四环壬烯/8.97 苯基芞脒/3.49 二茂铁/2.44 苯并恶唑/2.28	37.78	十五碳-1-庚烯二腈/12.19 环氧树脂/5.13 菲并呋喃/3.44 1-溴-4-氯二氟甲氧基苯/2.49

两种油浆的相对分子量及其分布通过GPC测定, FCC-1和FCC-2油浆的相对分子量接近, 分别为322和351(表4); 两种样品的分散系数均较低, 呈现较窄的分子量分布, 有利于制备中间相沥青. 油浆分子量分布如图2所示, FCC-1呈双峰分布, 分别对应其饱和分和芳香分, 且饱和分的相对分子量大于芳香分的相对分子量.

表4 FCC-1和FCC-2油浆相对分子量数据

样品	M_n	M_w	分散系数
FCC-1	288	322	1.12
FCC-2	290	351	1.21

注: M_n -数均分子量; M_w -重均分子量

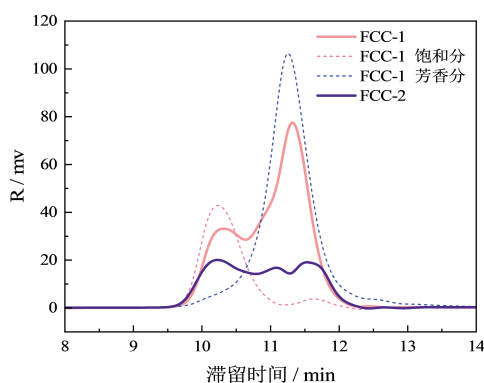


图2 FCC-1和FCC-2油浆的分子量分布

2.2 中间相沥青的性质

综上所述, 两种催化裂化油浆富含饱和分和芳香分, 且芳香分均以四环芳烃为主, 相对分子量分布集中, 灰分低, 适合制备中间相沥青. 但油浆中过高的饱和分在反应过程中会快速分解产生大量自由基, 使热缩聚反应快速进行^[16-17], 致使采用传统直接热缩聚法在400 °C反应所得产物(2-MP)结焦严重, 其光学织构为存在较多光学各向同性的镶嵌型结构(图3).

因此, 我们采用将两种油浆先热解去除原料中过量的饱和分再热缩聚的两步法来探究制备高品质中间相沥青的可行性. MP-1为FCC-1两步法缩聚产物, 其在常温下呈现高黏度流体状态(图4(a)), 从偏光图片(图4(b~c))可以观察到, 其内部具有大量中间相小球, 中间相含量占比低, 反应不充分; 而以FCC-2两步热缩聚得到的产物MP-2在常温下为块状固体(图4(d)), 软化点为290 °C, 其偏光图片(图4(e~f))呈现广域型中间相, 品质优良. 两种催化裂化油浆在同样的制备条件下, 产物表现出明显差别的原因在于其饱和分组成不同, FCC-1饱和分中存在大量环烷烃, 稳定性好, 需要在较高温度下才能使其分解, 难去除, 过多的不能分解的环烷烃在热缩聚过程

中阻碍了中间相小球的融并长大,导致其所制备产物MP-1仍呈现流体状态,中间相含量低. 相比之下,FCC-2饱和分中以链烷烃为主,在较低温度下会进行裂解,易去除、调控,因此可制备较好品质的中间相沥青MP-2.

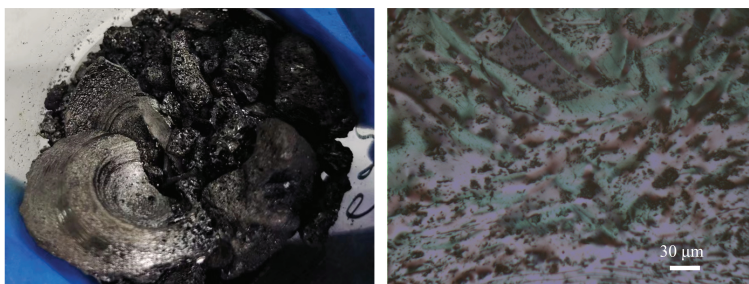


图 3 直接热缩聚制备中间相沥青2-MP的形貌及光学织构(放大500倍)

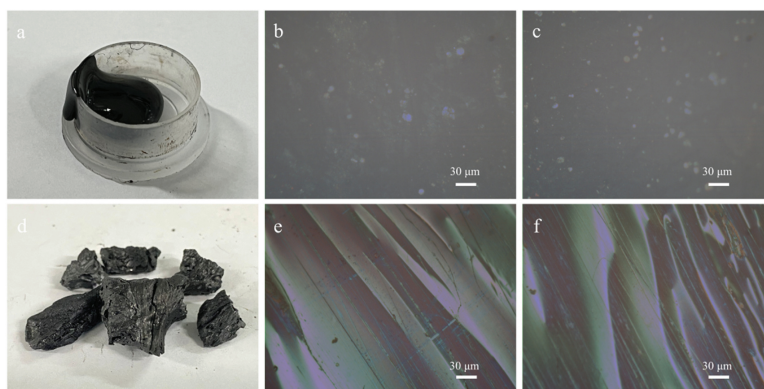


图 4 MP-1和MP-2中间相沥青形貌和光学织构(放大500倍)

3 结论

本文针对新疆两种催化裂化油浆具有高饱和分的特点,提出热解(优化组成)-热缩聚两步法制备中间相沥青. 其中,富含环烷烃的克拉玛依石化油浆热稳定性好,热解过程中其饱和分难去除,影响热缩聚过程中间相小球的融并,不易获得中间相沥青;而富含链烷烃的乌鲁木齐石化油浆,链烷烃易热解去除,热缩聚活性高,可快速制备出较好品质的广域型中间相沥青. 该方法工艺简单、反应温和,为富含链烷烃原料制备中间相沥青提供了新思路.

参考文献:

- [1] YUAN G M, JIN Z, ZUO X H, et al. Effect of carbonaceous precursors on the structure of mesophase pitches and their derived cokes[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(8): 8329-8339.
- [2] ZHU Y M, ZHAO C L, XU Y L, et al. Preparation and characterization of coal pitch-based needle coke (part I): the effects of aromatic index ($f(a)$) in refined coal pitch[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(4): 3456-3464.
- [3] MOCHIDA I, KORAI Y, KU C H, et al. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch[J]. Carbon, 2000, 38(2): 305-328.
- [4] 武云, 初人庆, 郭丹. 中间相沥青的制备方法研究进展[J]. 当代化工, 2020, 49(2): 418-421.
- [5] 周颖, 安光, 王六平, 等. 中间相沥青及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2456-2460.
- [6] 陈明浩, 李明. 中间相沥青的制备与表征研究进展[J]. 炭素技术, 2021, 40(4): 1-5.
- [7] LIN C H, WANG J Q, CHEN S Y, et al. Thermal treatment of fluid catalytic cracking slurry oil: determination of the thermal stability and its correlation with the quality of derived cokes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135: 406-414.
- [8] 卢德庆, 辛靖, 朱元宝, 等. 流化催化裂化油浆综合利用的分析[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 142-149.
- [9] 常鹏. 催化油浆溶剂精制工艺研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [10] 代晓玉, 马远恩, 许志明, 等. 催化裂化油浆组成分布对中间相沥青光学织构的影响[J]. 化工学报, 2020, 71(6): 2678-2687.

(下转第 723 页)