

● 重质油国家重点实验室



重质油加工与 石油沥青和新型炭材料

——中国石油大学(华东)重质油研究所30周年优秀论文选编

◎ 张玉贞 卢水根 主编

中国石化出版社

三十年的历程 几代人的风采

——为中国石油大学(华东)重质油研究所30周年优秀论文选编题序

这是一部积淀了中国石油大学重质油研究所几代科技工作者三十年耕耘与探索、创业与奉献厚重历史的科学集锦。浏览其间的图表符号、公式推论、语句段落，字里行间用不同时期的科研成果书写着重质油研究所三十年发展的真实历程……

1978年，作为重质油研究所前身的国家石油部沥青研究室，在中国石油大学校办企业一排简陋的平房里正式成立，没有奠基，也没有挂牌，没有彩旗，也没有贺词，成立的过程再也没有如此普通和平常。那时，科学被淡忘、知识被遗弃的十年动乱的影响远未消除，在十年动乱中几乎是一片荒芜沙漠的国家科学技术领域百废待兴。1978年——也是我们难以忘记的年代，党的十一届三中全会把占世界人口四分之一的中国人民带进了改革开放的大潮。重质油研究所的雏形——沥青研究室，顺应时代发展对科技复兴的需要，在改革开放之初应运而生。

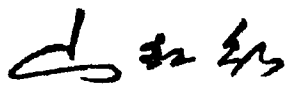
序

正是成立沥青研究室这样一个普通事件，开创了石油沥青作为高等院校研究方向的先河，孕育了重质油化学作为石油化工科学研究领域独立分支的雏形，开启了中国现代石油沥青科学的研究历程，重质油研究所由此开始了重质油化学和沥青化学领域的开拓和探索之旅。

三十年后的今天，以累累的科研硕果为标志，重质油研究所始终站在学科研究领域的前沿，成为国家重质油化学及沥青化学研究领域最具权威性的科研机构之一。

重质油研究所的三十年，是百折不挠、艰苦创业的三十年！是科学求实、锲而不舍、团结协作、与时俱进的三十年！是积淀科技成果、人才成果和创建科技平台的三十年！是与共和国改革开放伟大事业共同发展的三十年！

这部论文集，记录着几代科技工作者的奋斗足迹，汇聚着几代科技工作者的智慧结晶，是几代科技工作者用心血与汗水、执着与顽强铸就的里程碑。她是一盏明灯，照亮着后来人站在前人的肩膀上，去探索未知的世界。



二〇〇九年初秋

目 录

重质油加工与石油沥青

乙烯焦油热缩合制取石油沥青粘结剂·····	(1)
用 ¹ H核磁共振波谱法对芳基石油沥青的分子结构及其性质的研究·····	(10)
抚顺页岩油渣油焦化机理的研究·····	(19)
分光光度计法测定石油沥青中沥青质含量·····	(31)
孤岛渣油研制烘漆沥青·····	(39)
道路沥青吸氧老化性能研究·····	(46)
粘稠原油的加工改质·····	(55)
单家寺稠油超临界抽提改质·····	(65)
溶剂存在下的渣油轻度热解-脱沥青过程·····	(75)
渣油低温热处理-溶剂脱沥青的研究·····	(81)
我国几种道路沥青流变特性的初步研究·····	(86)
道路沥青的比重对沥青性质的影响·····	(94)
几种薄膜烘箱试验方法对沥青性质的影响·····	(100)
两种“石油沥青组分测定法”的评价·····	(104)
用GPC研究三种薄膜烘箱试验对渣油分子量分布的影响·····	(108)
反相气液色谱法研究的吸氧老化性能·····	(113)
石油沥青抗老化性能研究·····	(123)
渣油及超临界戊烷精密分离馏分碳化的研究·····	(135)
奥里乳化原油的破乳脱水研究·····	(140)
脱油沥青生产道路沥青方案研究·····	(146)
用糠醛对催化裂化油浆进行相平衡分离·····	(152)
大港减压渣油溶剂脱沥青研究·····	(158)
SBR改性减压渣油的性质·····	(164)
建筑防水沥青和改性沥青现状·····	(169)
磺化沥青的原料组成及工艺条件的优化·····	(176)
聚合物SBS和沥青的相容性研究·····	(181)
两种地蜡的化学组成结构与从中得到新产品的研究方法·····	(186)

石油沥青标准体系表构成及编制	(191)
石油沥青产品标准的分级	(197)
四种典型减渣的组成分布及蜡分布	(202)
一种改善沥青质量的新途径	(207)
高聚物与沥青体系的 IPN 结构	(212)
工厂热拌再生沥青混凝土技术进展	(216)
沥青组分对其粘度的影响	(221)
浅谈道路沥青乳液的稳定与凝结	(225)
废胶粉改性沥青性能影响因素研究	(230)
阻燃剂对 SBS 改性沥青混合料路用性能影响	(234)
橡胶粉的溶解度对改性沥青性质的影响	(239)
沥青组分和分子量分布规律	(245)
几种渣油减粘裂化研究	(250)
利用再生[EEIM][DEP]萃取柴油中含硫化物	(256)

新型炭材料

沥青树脂在石墨电刷中的应用研究	(260)
由橡胶填充油制备沥青树脂	(266)
FCC 油浆的芳烃富集及 COPNA 树脂的合成	(271)
用菲和苯甲醛合成沥青树脂的反应机理	(276)
大直径中间相沥青纤维纺制时的剪切速率	(281)
化学气相沉积法 SiC 连续纤维用炭芯的研究— I. 加压齐聚反应调制可纺中间相沥青	(287)
化学气相沉积法 SiC 连续纤维用炭芯的研究— II. 纺丝用中间相沥青的流变性	(293)
化学气相沉淀法 SiC 连续纤维用炭芯的研究— III. 大直径中间相沥青纤维的氧化	(299)
CVD 法 SiC 连续纤维用炭芯的研究— IV. 大直径中间相沥青氧化纤维高温热处理的化学/物理效应	(306)
减压渣油与 FCC 油浆共炭化的化学组成变化	(313)
沥青树脂流变性的研究	(319)
FCC 油浆富芳馏分的热解	(325)
FCC 油浆芳烃富集前后的反应性	(333)
石油沥青合成低软化点、高残炭沥青树脂	(341)
不同原料合成 COPNA 树脂及其黏结性	(346)

炭分子筛的制备及表面结构	(353)
玉米芯制备多孔炭及其孔结构的表征	(359)
合成多环缩合芳烃树脂原料的组成分析	(365)
碳纤维/沥青树脂复合材料的性能研究	(371)
天然气储存用多孔炭的研究——I. 高比表面积多孔炭的制备	(376)
PAN 活性炭纤维表面结构	(384)
原料油的性质对石油焦孔隙结构和表面特性的影响	(389)
催化裂化油浆富芳烃馏分的及其炭化行为	(394)
炭/炭复合材料抗氧化研究进展	(402)
超临界流体萃取分离改善渣油炭化性能的研究	(411)
活性炭催化臭氧氧化法处理奥里油加工废水	(415)
活性炭纤维负载 TiO_2 薄膜的制备及对亚甲基蓝的光催化降解	(421)
金属及其氧化物催化臭氧氧化反应的研究进展	(427)
三维有序大孔 ZrO_2 的制备与表征	(435)
均相催化臭氧氧化反应的研究进展	(439)
ACF 催化臭氧氧化降解苯酚的反应参数影响	(445)
石油渣油制备针状焦研究——中间馏分热反应研究	(451)
溶胶—凝胶法制备纳米 TiO_2 及其光催化活性研究	(457)
Ho 掺杂对纳米 TiO_2 晶体结构和光催化性能的影响	(463)
La 掺杂纳米 TiO_2 的制备及光催化性能研究	(470)
掺 Fe^{3+} 纳米 TiO_2 晶体结构及光催化性能研究	(475)
纳米 TiO_2 光催化剂可见光化的研究进展	(481)
Preperation of High Strength and Yield Activated Carbons from Biomasses by Hot Pressure Treatment	(486)
Preparation of Three-dimensionally Ordered Macroporous Oxides by Combining Templating Method with Sol-Gel Technique	(491)
A New Synthesis Process and Characterization of Three-Dimensionally Ordered Macroporous ZrO_2	(496)
Carbon Foam from Fluid Catalytic Cracking Slurry at Atmospheric Pressure	(501)
Controlling Micropore and Mesopore Structure of UAC by CVD and HTT	(509)
Effect of the Pore Size of TiO_2 -Loaded Activated Carbon Eiber on Its Photocatalytic Activity	(515)
Immobilization of TiO_2 Films on Activated Carbon Fiber and Their Photocatalytic Degradation	

tion Properties for Dye Compounds with Different Molecular Size	(523)
Preparation of Mesoporous Activated Carbon Fiber by Steam Activation in the Presence of Cerium Oxide and Its Adsorption of Congo Red and Vitamin B12 from Solution	(532)
Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by a Combination of TiO ₂ and Activated Carbon Fibers	(539)
Photocatalytic Treatment of Wastewater from Paper Mill by TiO ₂ Loaded on Activated Carbon Fibers	(548)
Preparation and Characterization of Porous Carbons from PAN-based Preoxidized Cloth by KOH Activation	(560)
Preparation of Porous Carbons from Petroleum Coke by Different Activation Methods	(569)
Regeneration of Used Lubricating Oils by Supercritical Fluid Extraction	(579)
Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon	(584)
Kinetics of Cellulose Pyrolysis after a Pressurized Heat Treatment	(610)
Study on the Synthesis and Composite Properties of Condensed Polynuclear Aromatic Resin Using Coal Tar Pitch	(623)
Microenvironment Characterization for a Novel Biocompatible Hybrid Carbon-Silicon Material	(630)
Preparation and Characterization of Three-Dimensional Ordered Macroporous Rare Earth Oxide-CeO ₂	(643)
The Effect of Carbon Precursor on the Pore Size Distribution of Mesoporous Carbon During Templating Synthesis Process	(650)
Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater with Activated Carbon Fiber in a Fluid Bed Reactor	(658)
Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water by Samarium-Doped TiO ₂	(670)
Oxidization Activated Carbon Fiber through Nitrocellulose Combustion	(682)

文章来源:《华东石油学院学报》,1980 年第 2 期,107~116 页

乙烯焦油热缩合制取石油沥青粘结剂

——芳基石油沥青研究第一报

秦匡宗 孙秀芬 张有序 李俊香 刘观义

(沥青研究室)

1 前言

石油沥青粘结剂是一种高度芳构化的特种石油沥青,它作为一种新型材料,主要用于与石油焦混合加工后,制取各种石墨等炭素制品。

近年来。燃料炭化机理研究工作的一项重要进展是《中介相转化》现象的发现^[1],它的意义及现状,国内刊物已有介绍^[2]。简单说来,重油在 400 ℃ 以上的热缩合反应中,不断形成和增加稠环芳烃的缩合程度。在一定的温度范围(例如 430 ℃ 左右)内保持相当时间(例如数小时),这些稠环芳烃逐渐定向层状集聚而形成芳核微珠,有的可成长为直径数十微米的“球晶”。这些光学上各向异性的类似液晶性质的“中介相”,悬浮于各向同性的基质母液之中。它对以后的炭化、石墨化过程有重大影响。例如在焦化过程中,中介相小球进一步融并缩合,并在逸出的气体等外力作用下,产生塑性变形而形成纤维状的精细结构,而后转化为针焦。由针焦制成的炭素制品具有各向异性的导电、导热等性能,它的热膨胀性小,抗热震、抗烧蚀等性能好,因而有特殊的用途。例如制造超高功率石墨电极,可使电炉炼钢的生产效率提高一倍以上;在航空与空间工程中,用于制造再入大气层导弹的鼻锥、火箭发动机的喷嘴等重要石墨部件。

在这些特种石墨制件的原料中,除针焦外,尚需使用约 20%~30%的沥青粘结剂与浸渍剂,一般从煤焦油沥青中制取。60 年代以后,美国开始生产并使用石油沥青粘结剂,现已达到年产 20 万吨以上的规模。它的优点是杂质少,质量均匀,炭化后生成的炭素的化学反应与石油焦比较一致。据报导^[3],美国在第二代洲际导弹制造过程中所使用的石墨及复合炭-炭材料生产中,就使用了 A-240 等牌号的石油沥青粘结剂。此外,这类沥青也是制碳纤维的原料。

2 实验部分

2.1 原料油的选择

可能作为石油沥青原料油的来源有:

- (1) 沥青基原油的减压渣油;
- (2) 重质油溶剂抽提得到的芳基抽出油;
- (3) 双炉裂化或焦化的循环油;
- (4) 催化裂化的澄清油;
- (5) 乙烯热解焦油。

前人对上述各种原料油制取沥青粘结剂的一些研究结果表明：^[4,5](1)、(2)两种属于石油一次加工产物，芳构化程度太低，不宜制取沥青粘结剂；从(3)制取沥青粘结剂也比较困难；而以催化裂化澄清油的成绩最佳，目前已为工业生产所采用；其次则为乙烯热解焦油。

目前国内各催化裂化装置均以柴油方案生产，反应温度不超过 480 °C，裂化深度浅，塔底油浆全部循环，基本上不产澄清油。而国外生产石油沥青原料用澄清油的催化裂化条件采用 510 °C 的反应温度。表 1 列出了几种油浆以及美国用于石油沥青生产的澄清油的性质。由表可见，目前国内催化裂化油浆的馏程与用于石油沥青生产的澄清油相似，而比重则相差悬殊。这说明了油浆的芳构化程度太低。(美国规定生产石油沥青的澄清油比重大于 1.059，相关指数为 125±5)。

我们对 1979 年 5 月从北京前进化工厂乙烯装置取得的热解焦油作了初步的性质分析，结果也列于表 1。该装置当时的裂解温度为 780 °C，汽油比为 0.8 : 1，所用原料为东炼 180~360 °C 馏分的柴油。由表可见，它的馏程偏轻，但比重与相关指数均符合要求。硫含量也很低。

表 1 几种原料油性质的比较

指标	胜利蜡油催化裂化油浆	任丘蜡油催化裂化油浆	大庆蜡油催化裂化油浆	催化裂化澄清油 ^[6]	前进化工厂乙烯焦油
比重 d_{40}	0.8800	0.8520	0.9014	1.069	1.075
馏程: °C					
初馏	253	246	287	261	189
10%	291	366	382	358	260
30%	418	394	411	397	278
50%	433	410	430	419	333
70%	448	426	449	444	433
90%	471	444	471	501	471(80%)
粘度 50 °C	E_{50} 2.65	—	—	(55 °C)149cP	510cP
含硫 %	0.17	0.11	—	0.92	0.20
闪点 °C	—	—	198	160	117
沥青质 %	—	—	—	<6	19.8
相关指数* (U. S. B. M. C. I.)	29	18	39	134	133

* 美国矿务局相关指数的计算公式为： $B. M. C. I. = 48640/K + 473.7d - 456.8$

式中 K = 中沸点温度, °K; d = 比重, 15.6/15.6 °C

近年来我国新建的乙烯装置陆续增加，原料油从轻油发展为柴油、蜡油；乙烯热解焦油的产率也随之提高。重质焦油目前作为燃料油使用，它的工业来源应该是没有问题的。因之我们首先采用乙烯焦油作为试制石油沥青粘结剂的原料油。

2.2 热缩合试验

关于石油沥青粘结剂的制法，Newman 曾介绍了热缩合、抽提氧化与缩合氧化等三种方法^[7]。沥青在氧化过程中易使粘度激增，对沥青的质量不利；前人曾对氧化法进行过详细的试验，但结果并不理想^[6]。因之我们选择了热缩合法进行试验。

鉴于乙烯焦油中轻质馏分较多，我们用实验室 20 升蒸馏釜在减压下先拔去约 40% 的轻馏分，大致上除去三个以下的组分。得到的减压残油，称之为沥青 D，作为进一步缩合的原

料。它在室温下为一棕黑色沥青状固体,其详细性质分析与减压馏出的油的性质,均列于表 2。

表 2 热缩合试验的结果

项目	编号	原料沥青	P-105	P-102	P-104	P-106	P-101	P-103	P-107
反应温度,℃		350℃拔头	375	400	410	425	400	400	400
反应时间,h		—	1	1	1	1	2	3	0.5
沥青产率,重%		~60	83.0	72.8	68.7	63.0	71.6	70.7	75.9
轻油产率,重%		~40	15.8	25.3	28.9	34.2	26.3	26.9	22.3
气体及损失,重%		—	1.2	1.9	2.4	2.8	2.1	3.4	1.8
沥青性质	比重, d_{4}^{20}	1.153	1.183	1.208	1.222	1.242	1.215	1.218	1.195
	软化点,℃	91	74	94	104	129	93	100	86
	焦化值,重%	31.2	40.5	48.3	50.6	58.2	51.0	51.4	43.7
	灰分,重%	0.01	—	—	—	0.04	—	—	—
	粘度,(175℃)cp	268	67	350	986	26300	515	832	230
	平均分子量	404	386	484	527	572	504	531	452
	HS*,重%	52.3	55.2	45.4	40.1	35.0	45.1	44.8	52.4
	HI-BI,重%	46.7	38.2	42.0	42.5	36.2	34.7	32.4	35.3
	BI-QI,重%	<1	6.5	12.5	17.3	26.5	20.1	22.7	12.2
	QI,重%	—	<0.1	<0.1	<0.1	2.3	<0.1	<0.1	<0.1
	C,重%	92.1	93.0	92.8	93.1	94.1	92.5	92.6	—
	H,重%	6.5	6.3	5.9	5.8	5.7	5.9	5.8	—
	O,重%	1.1	0.4	1.0	0.8	0.9	1.3	1.3	—
	S,重%	0.25	0.29	0.28	0.26	0.23	0.29	0.31	—
	H/C	0.847	0.813	0.763	0.761	0.748	0.765	0.755	—
轻油性质	比重, d_{4}^{20}	0.991	0.983	0.999	1.003	1.010	0.999	0.998	0.999
	折光率, n_D^{20}	1.575	1.578	1.592	1.596	1.600	1.591	1.591	—
	平均分子量	200	179	187	193	181	171	191	180
	初馏点,℃	125	161	145	140	135	160	130	141
	10%	237	214	225	230	234	228	221	221
	50%	265	265	288	293	298	286	286	281
	90%	321	324	345	344	356	347	344	344
	特性因数 K	10.03	10.07	10.03	10.00	9.98	10.03	10.00	10.02

* HS:正庚烷可溶分;BI:苯不溶分;QI:喹啉不溶分。

表3 几种芳基石油沥青的性质比较

	项目	A-107	A-240	LS-24	P-105	P-100 CT-1*	
工业分析	比重, d_4^{20}	1.185	1.228	1.210	1.183	1.213	1.292
	软化点, °C	81	120	120	74	100	90
	焦化值, 重%	36.3	50.3	50.4	40.5	50.0	51.3
	粘度(175 °C)cP	35	400	320	67	500	94
	灰分, 重%	0.1	0.1	0.02	0.02	0.02	0.08
溶剂抽提分析	HS, 重%	—	—	—	55.238.2	43.6	30.2
	HI-BI, 重%	—	—	—	6.5	38.4	53.0
	BI-QI, 重%	3.5	5.5	2.5	<0.1	17.8	12.7
	QI, 重%	无	无	无		0.2	4.1
元素分析	C, 重%	91.8	93.1	—	93.0	—	93.2
	H, 重%	6.0	5.4	—	6.3	—	4.8
	S, 重%	<2.8	<2.8	<0.02	0.29	0.27	0.47
	H/C	0.785	0.695	—	0.813	—	0.618
	平均分子量	415	487	—	386	—	—

* CT-1, 煤焦油中温沥青, 北京焦化厂产

(1) 热缩合实验方法

将沥青 D 500g 称量后加入 1000 ml 三口烧瓶中, 一口安装热电偶, 测量沥青温度, 并与温度控制器相连; 一口经油封安装电动搅拌器; 一口安装气体导出管与冷凝回流温度计, 并与馏出油接受瓶相连。烧瓶用 2KW 碗形电炉加热, 用可控硅温度调节器控制。

将沥青加热溶化后, 不断用搅拌器搅拌(约 300r/min), 继续加热至 300 °C, 控制加热速度为 3 °C/min。到达预定反应温度后, 保持液相温度在 ±2 °C 之内, 控制反应馏出物的冷却以保持馏出温度为 300 °C(±5 °C), 使 300 °C 以上的馏分冷凝回流参加反应。到达预定反应时间后, 停止加热, 在室温下冷却 15min, 取出沥青, 进行各项性质分析。沥青与馏出油分别称重, 计算收率, 其差值计作气体及损失。

(2) 沥青及馏出油分析方法

1) 比重: 按 SYB2206-60 用比重瓶法测定沥青的比重; 用比重计法测定馏出油的比重, 并用煤焦油的比重温度换算公式进行温度校正, 即

$$d_4^{20} = d_t + (t - 20) \times 0.0007$$

式中 t ——为测定温度 °C;

d_t ——为 t 温度下的比重。

2) 软化点: 按 SYB2806-66 环球法进行测定。

3) 焦化值: 按 ASTM D2416 规定的方法进行测定。

4) 灰分: 按 SYB2087-66 方法进行测定。

5) 粘度: 用 NDJ-1 型旋转粘度计在 175 °C 下进行测定。

6) 平均分子量: 用西德产 KNAUER 平衡蒸汽压测定仪进行测定, 溶剂为四氢呋喃, 标准物为联苯酚, 试验温度为 45 °C。沥青 P-103 及沥青 P-106 在四氢呋喃中有少量不溶物, 测定值为其可溶分的平均分子量。

7) 元素分析:碳与氢用三段燃烧炉法分析;氧用活性炭转化法分析*;硫按 SYB387—64 用管式炉法分析。

8) 沥青质:将沥青试样用 50 倍的正庚烷在砂浴上用回流抽提器抽提半小时,不溶物即计作沥青质,亦即正庚烷不溶物(HI)。

9) 苯不溶物(BI):按 ASTM D2317 进行测定。

10) 喹啉不溶物(QI):按 ASTM D2318 进行测定。

11) 馏出油馏程:按 GB255—64 进行测定。

12) 馏出油折光率:用阿贝折光仪进行测定。

2.3 实验结果

将不同温度不同时间下热缩合反应的试验结果汇总列于表 2。表 3 列出了我们对一种煤焦油中温沥青(北京焦化厂 1979 年 5 月产品)的分析结果,以及美国 Ashland 石油公司 A-170、A-240 与 LS-24 三种牌号石油沥青的产品规格,以资比较。

3 实验结果的考察与讨论

3.1 制取沥青粘结剂的反应条件

热缩合反应的主要工艺为反应温度与反应时间。文献中没有公开发表 A-240 石油沥青的制造工艺条件。Collin 等^[8]曾介绍从煤焦油沥青制取电极沥青粘结剂的热缩合条件为:反应温度 425 °C,反应时间 2h。山田等^[5]在实验室中试制沥青粘结剂时发现:当以催化裂化澄清油为原料时,热缩合条件以 440 °C、2h 为佳;而以乙烯焦油为原料时,则以 430 °C、10min 为佳。这说明了乙烯焦油的缩合反应活性比煤焦油及澄清油为强。

我们用乙烯焦油减压沥青 D 为原料,在 375~425 °C 的温度范围内,以 1h 的反应时间,进行了不同温度的缩合试验。其结果如表 2、图(1~3)所示。随着反应温度的升高,沥青收率降低,馏出油及气体增加。比重、焦化值、含碳量等焦化性能指标不断改善;但软化点、平均分子量、粘度等流动性能指标逐渐恶化。至 425 °C 时,已明显缩合过度,而与前述山田等的实验结果相吻合。

从实验的反应历程来看,当液相温度升高到 360 °C 时,开始有大量液体产物馏出,370 °C 以上时,同时产生大量裂解气体,此时反应以热裂化为主。到达温度后约 10min,液体馏出物显著变轻变少,仍有一定数量的气体产生。例如在同一反应温度(400 °C)下,反应 3h 的馏出油总量,只比反应 1h 的增加约 5%,而气体则增加 80%左右,沥青的平均分子量、苯不溶物、粘度均不断上升,但馏出油的性质变化不大。可见在延长的反应时间内反应以热缩合为主。

在我们的试验条件范围内,根据沥青粘结剂的各项质量指标的比较结果,以取反应温度 400 °C,反应时间 1~2h 为宜。

3.2 沥青粘结剂的质量

表 3 列出了我们在实验室中制取的沥青 P-100 与 P-105 以及煤焦油沥青、美国商品石油

* 委托胜利油田地质科学研究院测定。

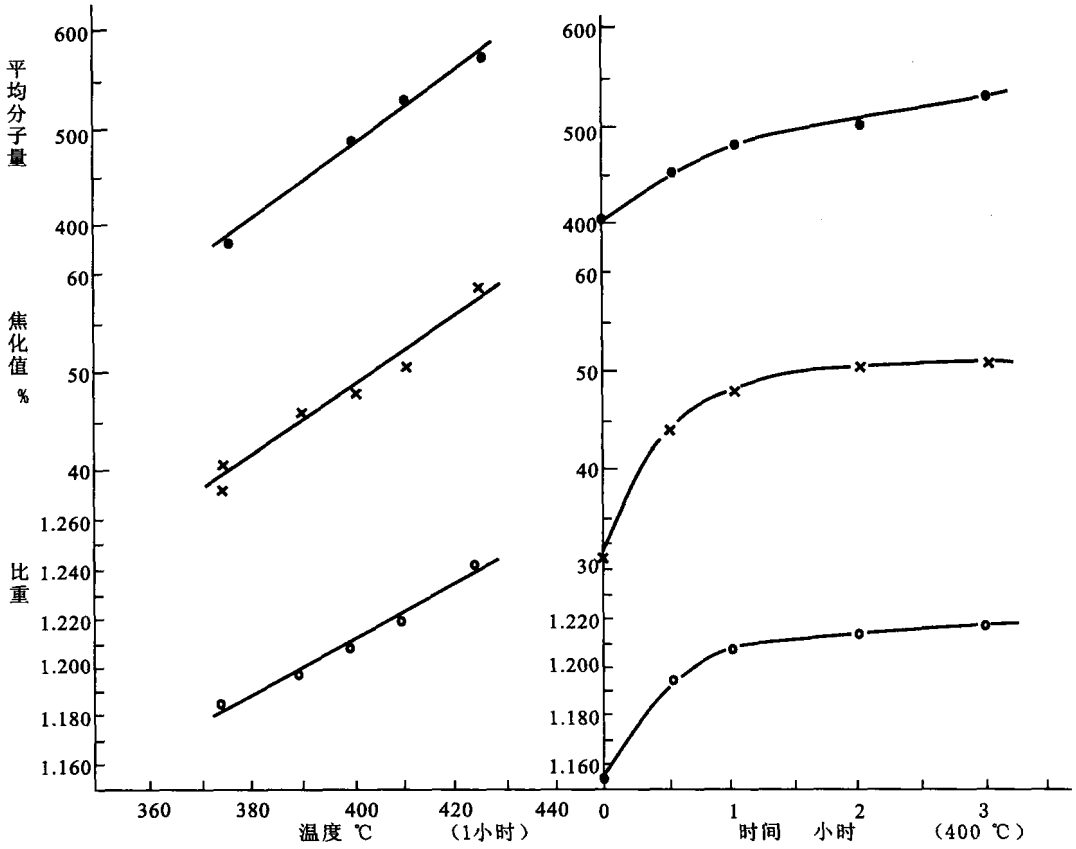


图1 反应条件对沥青性质的影响

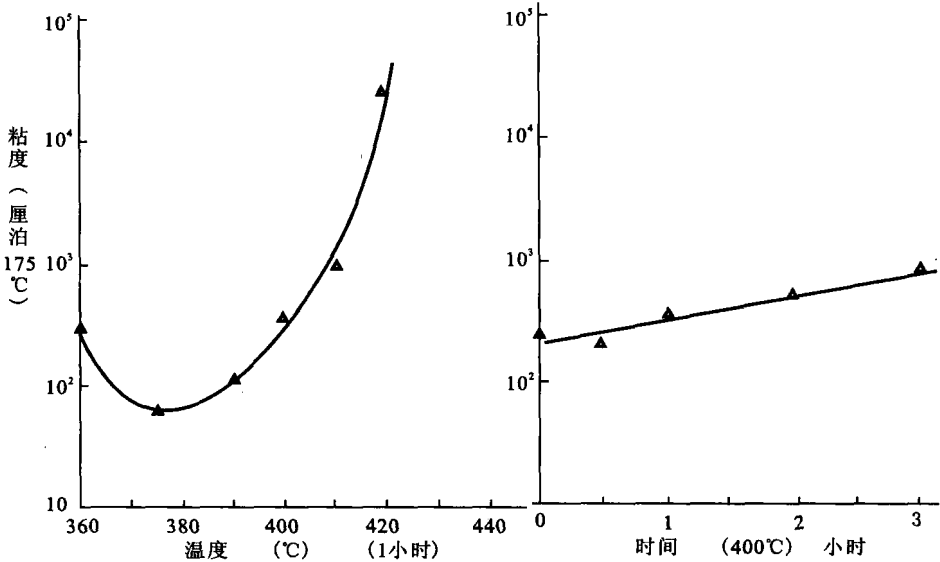


图2 反应条件对沥青粘度的影响

沥青 A-170、A-240 高纯度石油沥青 LS-24 的各项性质指标^[7-9]。P-100 是我们以乙烯焦油为原料,在 10 立升的钢制反应釜内,取 400 °C、1~2h 的反应条件,多次试验结果的混合样品。由表可见,它的性质基本与表 2 中的 P-101、P-102 沥青相似。

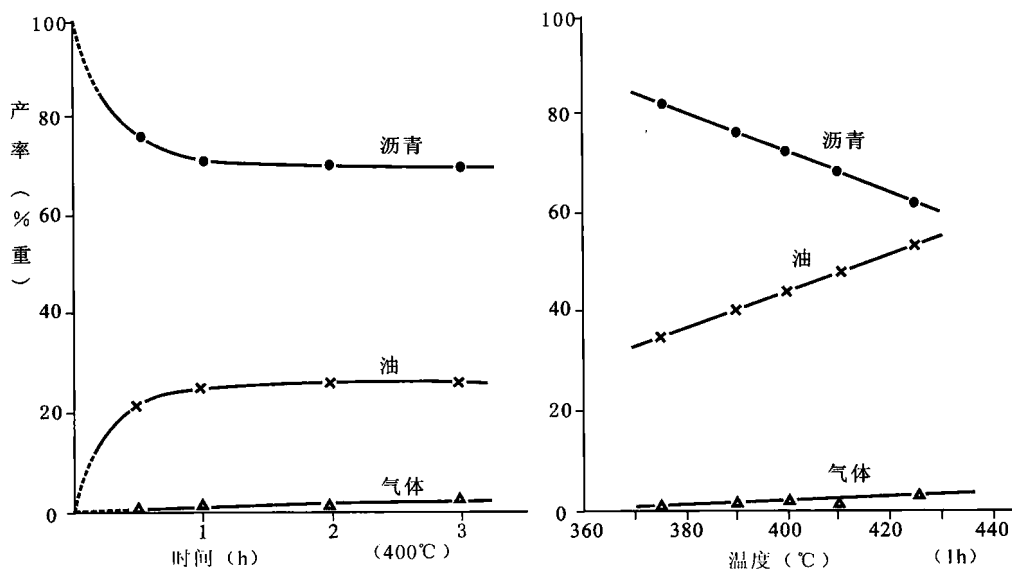


图3 反应条件对产物产率的影响

(1) 工业分析

沥青 P-100 与美国商品沥青 A-240 的比较:

比重:它反映了沥青的平均分子量、芳构化程度与性质,又直接影响炭素制品的比重与致密性,因之是一项重要指标。P-100 的比重接近 A-240,但与煤焦油沥青相差很大。

软化点:实际生产要求软化点在 90~120 °C 之间,P-100 的软化点为 100 °C,符合要求。

焦化值:它的高低与芳构化程度,平均分子量、H/C 值等有关。焦化值低,容易增加炭素制品的裂纹,降低它的致密性。P-100 的焦化值接近 A-240,但与煤焦油沥青有一定差距。

粘度:低粘度有利于沥青在混合过程中向焦炭内部组织的渗透。在粘温性质方面,P-100 也与 A-240 相近。

灰分:它是粘结剂的有害组分。P-100 的灰分低于 A-240,而与 LS-24 相同。

(2) 溶剂抽提分析

A-240 与煤焦油沥青的一个重要不同之处就是它不含初生喹啉不溶物,苯不溶物也很低。P-100 基本上也不含喹啉不溶物,但苯不溶物则比 A-240 高,而与煤焦油中温沥青相似。山崎、真田等^[10]的研究工作表明:在热缩合的各个阶段中生成的苯不溶物与喹啉不溶物(中介相)的化学组成十分接近,因之认为 BI-QI 组分是中介相小球体生成前的母体。(煤焦油中的初生喹啉不溶物主要为炭黑状物质,与中介相转化过程中生成的小球体喹啉不溶物是完全不同的。)Collin^[8]、King^[11]等许多研究者也都认为 BI-QI 组分是沥青粘结剂中粘结力的部分。P-100 的 BI-QI 组分含量较高。应该认为是一项好的性质。

我们在实验室中分离得到的 HI-BI、BI-QI、QI 等组分,均为不熔融的固体,只有 HS 组分在室温下为液体,HS 组分是溶解其他组分并使沥青在加热时保持良好流动性的重要组分,它的含量与沥青粘度、软化点有密切关系。从我们的实验结果来看,HS 低于 40% 时,沥青的粘度即显著偏高。但煤焦油中温沥青则虽然 HS 组分只在 30%,粘度却很低,说明两种 HS 的性质上还存在着不同。

(3) 元素分析

与 A-240 相较,P-100 的氢碳原子比偏高。根据性质与 P-100 相近的 P-102 的¹H NMR

分析计算结果^[11],它的芳碳率 $f_a = 0.86$,相当于 A-170, A-240 的 f_a 值在 0.90 左右;与煤焦油沥青 CT-1 相较, H/C 值高得更多。煤焦油沥青的芳碳率 f_a , 通常在 0.95 以上。

对煤焦油沥青的中介相转化过程的许多研究表明,由于杂原子尤其是炭黑状的初生喹啉不溶物的影响,使中介相转化过程初期生成的微细球晶,不容易合并为粗大的小球,因此在焦化时难以形成纤维状与流态状的结构,也就难以制得针状焦。持田勋等^[12]研究了石油沥青与煤焦油沥青各溶剂抽提组分的分子结构后认为:这与煤焦油沥青中缺少脂肪族烃或脂环烃组分有关。在日本,并曾提出过将煤焦油沥青预先经适量烷基化或轻度氢化,使之改质接近于石油沥青从而制造针状焦的一些专利^[13]。这样看来,乙烯焦油沥青中 H/C 值偏高,在焦化过程中有不利的一面,但对中间相转化过程,也可能有其有利的一面。

P-100 的杂原子含量很低,含量重量不大于 0.3%,远低于 A-240,这是它的重要优点。

总之, P-100 的优点是杂质、灰分、喹啉不溶物的含量低;但 H/C 值偏高,比重偏低,为其不足之处。作为石油沥青粘结剂,应该认为是质量上有希望的品种。

3.3 浸渍沥青

将原料沥青在 375 °C 反应温度下进行 1h 的热处理,得到的沥青 P-105,其性质已如表 2 及表 3 所示,与原料沥青相较,它的比重、焦化值、苯不溶物等均有所增加,这些都说明已进行了一定程度的热缩合;但是它的软化点、粘度、平均分子量等指标,却有明显的下降。

这一现象可以解释为在较温和的热解条件下,沥青中一部分易热解的组分热解为分子量较小的组分,它能较好地溶解沥青中的沥青质,从而起了减粘作用。沥青 P-105 的 HS 组分比原料沥青中 HS 的组分的含量有所提高,也说明了减粘过程与此有密切的关系。

由表 3 可见, P-105 与 A-170 的性质相当接近, A-170 是以催化裂化澄清油为原料的浸渍用商品石油沥青。因此,从乙烯焦油出发,通过简单的减粘过程,也可以制得这种沥青。

3.4 馏出油的性质与利用

表 2 列出了乙烯焦油减压馏出油与各种缩合条件下馏出油的性质。由表可见,它们的性质比较类似,特性因数 K 值均在 10 左右,是芳烃含量很高的馏分。

这部分馏出油的 210 °C 以前的轻组分中(约占 5%),含有茚及乙烯基苯与芳族烯烃。这些 C_9 组分是合成石油树脂的原料,它的制造工艺比较成熟。

210~250 °C 的馏分(约占 15%),其中含有萘及甲基萘等组分,有可能作为提取制造苯酐用萘油的原料。但从它的比重(0.94 左右)看来,萘的含量不可能很高。

我们将馏出油与乙烯焦油以 1:2.5 的比例掺合后,切去 250 °C 以前的轻馏分,可以得到合格的一级炭黑原料油,其性质如表 4 所示。

表 4 炭黑原料油的性质

指标	YB29-64 一级品	从乙烯焦油制取的炭黑原料油
(1) 比重, d_{4}^{20}	不小于 1.04	1.042
(2) 苯不溶物, 重 %	不大于 0.3	无
(3) 馏程: 210 °C 前馏出量, 容 %	不大于 5	<1
360 °C 前馏出量, 容 %	不小于 70	>90
(4) 水分	不大于 1.5	痕迹
(5) 粘度, E_{50}°	不大于 1.7	1.8

馏出油的性质及其合理利用,是需要专门研究的课题。这里仅仅作了初步的探索。

4 结 语

(1) 乙烯焦油的芳烃含量高,杂质含量低,目前国内有可靠的工业来源,是制取石油沥青粘结剂的较好原料。

(2) 我们研究了从乙烯焦油经热缩合制取石油沥青的工艺条件,将乙烯焦油在减压下切去 350 °C 以前馏分,以此为原料,在 400 °C 温度下热缩合 1~2h,得到收率约 70% 的沥青,其主要工业分析值,接近美国商品石油沥青粘结剂 A-240 的指标。在 375 °C 温度下反应 1h,可得到低粘度的石油沥青,其主要性质接近美国商品石油沥青浸渍剂 A-170 的指标。

(3) 从乙烯焦油制得的石油沥青,根据其溶剂抽提分析及元素分析值,与从澄清油为原料制得的石油沥青与煤焦油沥青进行了比较,发现它们之间有一些较明显的差异。对这些差异与沥青性质的关系作了初步探讨。

致谢:陈秀励同志协助进行碳氢分析,施侠、梁文杰同志对本文提出宝贵意见,特此致谢。

参考文献

- [1] Brooks, J. D., Taylor, G. H., *Carbon*, 3, 185 (1965)
- [2] 钱树安,石油炼制, [1], 14, (1980)
- [3] 史可顺,材料工艺, [2], 1, (1977)
- [4] King L. F., Robertson, W. D., *Fuel*, 47, 197, (1968)
- [5] 山田泰弘,本田英昌,阿部利雄,石油学会志, 18, 758. (1975)
- [6] U. S. /Pat. 3,725,240 (1973)
- [7] Newman, J. W., "Petro. Derived Carbon", *ACS Symposium Series* 21, (1976)
- [8] Collin, G., Kehler, H., *Erdöl und Kohle*, 30, 257, (1977)
- [9] Newman J. W., "11 th Biennial Conf on Carbon," *Extended Abstracts*, 104. (1973)
- [10] 山崎平马,久村幸正,古田毅,真田雄三,石油学会志, 21, 324 (1978)
- [11] 华东石油学院沥青研究室,芳基石油沥青研究第二报 (1980)
- [12] 持田勋,竹下健次郎,化学工业(日), 26, 918 (1975)
- [13] 日本特许:昭 49-11442,昭 49-11602 (1974)

文章来源:《华东石油学院学报》,1980年第3期,103~110页

用 ^1H 核磁共振波谱法对芳基石油沥青的分子结构及其性质的研究

——芳基石油沥青研究第二报

秦匡宗*

(沥青研究室)

1 前言

以稠环芳烃为主要成分的石油沥青,我们称之为“芳基石油沥青”。近十余年来,这种沥青作为制取各种新型炭素材料的原料,在航空空间工程、冶金及化工等领域内,都得到了日趋广泛的应用。在国外,对这类沥青的生产工艺、理化性质、组成结构等方面,都进行了大量的科学研究;在国内,这方面的工作仅仅是开始。我们曾以乙烯焦油为原料,探索了试制芳基石油沥青的工艺条件,在主要性质的工业分析方面,达到或接近了国外同类产品的质量指标^[1]。为了进一步了解它的使用性能、指导生产工艺、改进产品质量,就有必要研究芳基石油沥青的化学结构。

研究沥青分子结构的方法,近年来有很大进展。最简捷的是由 Krevenlen 等提出又为 Williams 等改进了的“密度法”(Densimetric Method)^[2]。高分辨能力的 ^1H 核磁共振波谱分析能够提供沥青分子中不同化学结合状态的氢原子定量分布数据,从而给我们研究沥青的分子结构提供了有力武器。Williams^[3]、Brown^[4]等许多研究者先后提出了根据 ^1H NMR 分析、元素分析、平均分子量、红外光谱分析等数据,以计算沥青分子结构的各项参数,进而推定沥青的分子结构。这些方法已广泛应用于石油沥青、煤焦油沥青、页岩沥青等的结构研究,Smith 等^[5]、田中等^[6]也曾用以研究芳基石油沥青。我们参照前人所用的方法,结合芳基石油沥青的特点,进行了以乙烯焦油为原料的热缩合反应前后的两种沥青的分子结构的研究。

2 实验部分

2.1 试料

试验所用的乙烯焦油取自北京前进化工厂。

将此焦油在实验室 20 立升减压釜中拔去约 40% 的轻馏分,得到的残油称为沥青 D。

以沥青 D 为原料,在 400 °C 温度下热缩合反应 1h,得到收率约 73% 的沥青 P-102。具体实验条件及沥青的工业分析性质均参见前报^[1]。

这两种沥青的元素分析值、平均分子量测定值及 ^1H NMR 波谱分析值,列于表 1。

* 参加分析工作的确还有孙秀芬和张有序同志。