文章编号:1673-5005(2008)01-0128-05

催化裂化油浆合成沥青树脂的反应性能

郭燕生, 陈丽丽, 查庆芳, 吴明铂

(中国石油大学 重质油国家重点实验室,山东 东营 257061)

摘要:采用溶剂萃取对催化裂化油浆进行了芳烃富集,并分别以油浆和富芳烃组分为原料合成了沥青树脂。利用族组成分析和 FT-IR、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 测试对比了催化裂化油浆芳烃富集前后的原料组成差别,通过合成 B 阶沥青树脂的反应差异考察了催化裂化油浆的反应性能。结果表明,催化裂化油浆中饱和分的含量较高,均匀性差;而溶剂萃取后的催化裂化油浆富芳烃组分芳烃含量较高,均匀性较好。溶剂富集芳烃提高了催化裂化油浆的反应性能。

关键词: 催化裂化油浆; 合成反应; 沥青树脂; 油浆利用

中图分类号:TQ 342.86 **文献标识码**:A

Reactivity of FCC slurry for synthesizing pitch resin

GUO Yan-sheng, CHEN Li-li, ZHA Qing-fang, WU Ming-bo

(*Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Dongying* 257061, *Shandong Province, China*)

Abstracts: Aromatic-enriched components were obtained from FCC slurry by means of solvent extraction. Both original FCC slurry and aromatic-enriched components were employed to synthesize pitch resin. The properties of raw materials were analyzed using group composition analysis, infrared spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum method. The reactivity of FCC slurry to synthesize B-stage pitch resin was investigated through the synthesis of pitch resin. The results show that the concentration of saturates in original FCC slurry is higher than aromatic-enriched components, the homogeneity is bad and the composition of FCC slurry is complex. The reactivity of raw materials was greatly improved after solvent extraction.

Key words: FCC slurry; synthetic reaction; pitch resin; solvent extraction

流化床催化裂化(FCC)油浆中含有大量的 2 ~ 4 环芳烃,馏程主要集中在 300 ~ 500 ℃。FCC 油浆体系是制备多种炭材料的良好原料[1]。根据沥青树脂的合成机理推断[2-6],FCC 油浆可以制备优质的沥青树脂。FCC 油浆中的芳香烃类分子的芳环上基本无硝基、羧基等强吸电子基团。在低温下为使沥青树脂合成顺利进行,除要求原料中芳烃分子的芳环上电子密度高,使交联剂分子对芳环易发生亲电取代反应外,还要求芳环上的位阻小,原料组成最好均匀,分子量分布窄,芳环上的取代基不宜太长或太多,芳环之间不能有位阻很大的脂环、亚甲基桥等结构。笔者采用溶剂萃取法富集 FCC 油浆中的芳烃组分,比较富芳烃组分与 FCC 油浆合成沥青树脂的反应性差异,为合成沥青树脂芳烃原料的精制提供依据。

1 实 验

1.1 原 料

FCC 油浆取自大庆石化厂。萃取溶剂为工业糠醛,产地淄博。糠醛经蒸馏去除缩聚杂质后使用。苯甲醛(BA)为青岛四方化学试剂公司产品(化学纯)。对甲基苯磺酸(PTS)为南京化学试剂厂产品(化学纯)。

1.2 溶剂萃取 FCC 油浆

油浆中的富芳烃组分通过在自制的连续萃取分离实验室装置中得到。实验装置主要部分为长度为 1.5 m、竖直放立的填料萃取柱。萃取柱两端开有进料口和出料口,FCC 油浆和溶剂分别从萃取柱的底

收稿日期:2007-09-17

作者简介:郭燕生(1965-),男(汉族),河南省平顶山人,高级工程师,博士,从事石油重质油加工与利用、新型炭材料研究工作。

万方数据

端和顶端连续注入，同时在出料口导出萃出相和萃余相。在设定温度下，溶剂与油浆以逆流形式接触混合、分离。溶液达到平衡后分为两相，上层为萃余相从柱顶导出，下层为萃出相从柱底导出。萃出相和萃余相分别回收溶剂，最后分别得到萃出油（富芳组分）和萃余油（贫芳组分）。

1.3　沥青树脂的合成

将反应原料 FCC 油浆（FCCS）或富芳组分（AERF）、交联剂苯甲醛（BA）和催化剂对甲基苯磺酸（PTS），按比例加入反应器中，通入氮气保护，升温搅拌，在设定温度、时间下反应。

1.4　测定分析

原料中的饱和分和芳香分含量采用族组成测定法（SH/T0509）测定；元素分析在意大利制造的 CARLO ERBA STRUMENAZION-1106 型微量元素仪上进行；相对分子质量采用 VPO 法测定；红外光谱（FT-IR）分析在 FTS-15 型傅里叶变换红外光谱仪上进行，苯溶解样品，使用 NaCl 单晶片；核磁共振波谱（NMR）由 Varian Unity 200 MHz 超导核磁共振波谱仪获得，以 CS_2 为溶剂，TMS 为内标。^{1}H-NMR 工作频率为 80 MHz，扫描宽度为 2 kHz；^{13}C-NMR 工作频率为 20 MHz，扫描宽度为 5 kHz。以乙酰丙酮铬 $C_r(AcAc)_3$ 为弛豫试剂，采用反转门控去偶技术。^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的分辨率低于 0.2 Hz。

2　结果分析

2.1　FCCS 与 AERF 的组成

原料 FCCS 与 AERF 的组成分析结果列于表 1。由表 1 可见，FCCS 经溶剂萃取后所得到的萃出相中芳香分大幅度提高，饱和分、胶质和沥青质大幅度减少，氢碳比下降，且杂原子质量分数减至 0.49%。这说明溶剂萃取达到了富集芳烃的目的。

表 1　FCCS 与 AERF 的化学组成与基本性质

样品	族组成 w_1/%			元素分析 w_2/%			氢碳比	相对分子质量
	饱和分	芳香分	胶质和沥青质	C	H	(N+S+O)		
FCCS	33.68	52.48	13.19	88.18	9.48	2.34	1.27	271
AERF	9.50	87.33	3.17	93.15	6.36	0.49	0.82	377

图 1 为 FCCS 与 AERF 的红外光谱分析结果。由图 1 可见，FCCS 和 AERF 均存在较强的脂肪结构吸收[7]，说明 AERF 虽经溶剂萃取，仍残存有相当含量的直链结构的饱和烃类。另外，从 FCCS 的甲基、亚甲基的吸收强度均高于 AERF，AERF 芳香区的吸收比 FCCS 的吸收强，可知 FCCS 的烷基结构多于 AERF，而元素分析结果说明 AERF 的缩合程度较 FCCS 高。根据以上分析可知，AERF 的芳香度较高。经比较还可发现，对于 AERF 除芳烃、脂肪烃 C—H 吸收外，其他区域的杂原子吸收很弱。FCCS 比 AERF 的吸收峰个数多而显得杂乱，除芳香烃区和脂肪烃区的吸收之外，还出现许多杂原子的吸收[8-11]，这说明 FCCS 中的分子结构比 AERF 的复杂。1 130 ~1 150 cm^{-1}、1 230 ~1 270 cm^{-1}的吸收归属于芳醚、酚的 C—H 振动吸收。1 190 cm^{-1}的吸收为酚羟基 O—H 面外变形的伸缩振动，而 1 320 cm^{-1}归属于 C—H 骨架伸缩振动。1730 cm^{-1}为开链羰基的吸收，3440 ~3550 cm^{-1}归于胺 N—H、酚 O—H 的伸缩振动吸收。由此可见 FCCS 中的杂原子主要以芳醚、酚、胺等形式存在。

图 2 是 FCCS 与 AERF 的^{1}H-NMR 谱图。可以看出，FCCS 在脂肪区有较强的吸收，这与红外谱图

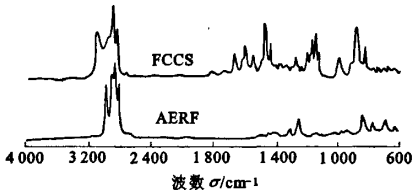

图 1　FCCS 和 AERF 的红外谱图

一致，说明其中含有较多饱和支链取代基，脂肪族吸收中，以质量分数为（2 ~ 3）× 10^{-6}为主，说明取代基中以甲基为主，γ-H 在 $w = 0.85 \times 10^{-6}$处有中等强度吸收，说明 FCCS 中存在长链的取代基[12]。AERF 脂肪区的吸收比 FCCS 弱很多，w 在 2.0 × 10^{-6}以下吸收较少，说明体系中 β-H 或 γ-H 含量很低，取代形式以 α 位取代基为主。这说明溶剂萃取除去了极大部分饱和分，与表 1 中饱和分含量一致。

由^{13}C-NMR 谱图（图 3）可以得出，FCCS 在芳香族区域 w = (120 ~ 122.5) × 10^{-6}，w = (126 ~ 128.5) × 10^{-6}吸收峰为质子化芳碳[13]，w = (123.5 ~126) × 10^{-6}为内四级芳碳[13]，强度均较大，说明 FCCS 中高缩合程度的芳烃较多，这与表 1 中 FCCS 的胶质、沥青质含量较高一致。在脂肪区存在较强吸收，w = (8 ~ 14) × 10^{-6}，29.8 × 10^{-6}，32 × 10^{-6}处

万方数据

吸收是取代芳环直链烷基的典型吸收。$w = 19 \times 10^{-6}$,21×10^{-6}处为芳环取代甲基吸收,其强度较大,证明 FCCS 中含有较多芳甲基;$\delta = (25 \sim 50) \times 10^{-6}$范围的宽峰被认为是原料中少量环烷结构的吸收峰。另外,在 $w = 156 \times 10^{-6}$处,出现明显的杂原子取代芳碳的吸收[11],表明体系中杂原子含量较高。AERF 的脂肪碳吸收很弱,$w = 3.01 \times 10^{-6}$,145.7×10^{-6}被认为是 α-CH_2 取代的碳[13]。$\delta = 36.5 \times 10^{-6}$为多元缩合体系中具有顺式构象的脂环亚甲基桥碳的吸收。在芳香族区域,$w = (120 \sim 122.5) \times 10^{-6}$,$(126 \sim 128.5) \times 10^{-6}$为质子化芳碳,强度略低于 FCC 中的质子化芳碳吸收。$w = (129 \sim 140) \times 10^{-6}$为外四级芳碳(包括桥头碳和烷基取代芳烃),其强度较弱;$w = (123 \sim 126) \times 10^{-6}$为内四级芳碳,其强度较低。这说明 AERF 中高缩合程度芳烃较少,这与表 1 中 AERF 的胶质、沥青质含量低,溶剂富集芳烃环数较集中(通常为 2 ~ 6 环)相符。

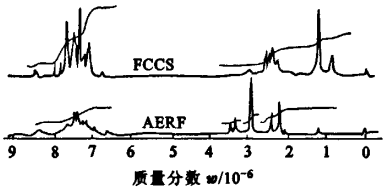

图 2 FCCS 和 AERF 的 ^{1}H-NMR

由实验结果可见,经过实验室糠醛溶剂萃取,AERF 中的芳烃含量大大高于 FCCS,AERF 的分子结构较 FCCS 的简单、均一,并且 AERF 中的杂质较低。

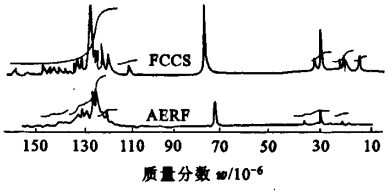

图 3 FCCS 与 AERF 的 ^{13}C-NMR

2.2 FCCS 和 AERF 合成的 B 阶沥青树脂比较

图 4 和图 5 为由 FCCS 和 AERF 所得 BA 系 B 阶沥青树脂(B_{FCCS},B_{AERF})的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱图。树脂谱图的基本轮廓与相应的 FCCS 和 AERF 近似,交联成树脂后,谱图的灵敏度和分辨率有所下降。一个共同的差别是在树脂氢谱图上出现有 5.75×10^{-6}左右新吸收峰,而在碳谱图上 $w = 70 \times 10^{-6}$附近出现相应吸收,它们被认为是具有三芳基甲烷结构的次甲基氢和碳的吸收峰[6]。比较树脂的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱图可以得出,具有三芳基甲烷型结构的次甲基氢和碳的比例都不相同,两者的反应程度 AERF 高于 FCCS,这与条件实验的结果是一致的。

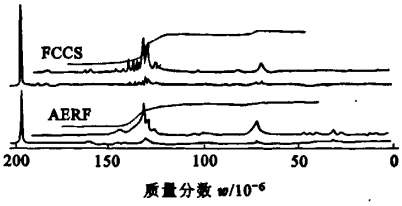

图 4 B_{FCCS} 与 B_{AERF} 的 ^{1}H-NMR

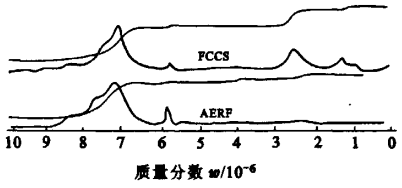

图 5 B_{FCCS} 与 B_{AERF} 的 ^{13}C-NMR

2.3 合成沥青树脂试验考察

(1)原料配比。合成沥青树脂的条件及部分实验结果见表 2。在反应温度 170 ℃,反应时间 7 h,催化剂质量分数为 5% 时,随着剂料比的提高,产物的软化点升高,收率相应减少。当剂料比为 1.0 和 1.5 时,软化点偏低,不符合 B 阶沥青树脂软化点要求。因此,适宜的原料配比为剂料比为 2.0。

(2)反应温度。实验中选定 150,170 ℃两个温度点作比较。在剂料比为 2.0,150 ℃时,催化剂的质量分数为 10%,170 ℃时为 5%;150 ℃时,反应时间为 10 h,170 ℃为 7 h,尽管在 150 ℃时增加了催化剂含量,延长了反应时间,但软化点仍偏低,温度的热效应大于其他条件的热效应,故选择反应温度为 170 ℃。

(3)反应时间。比较 A3 和 A6 可以看出,在其他条件相同时,延长反应时间可造成产物软化点升高,产率下降。对 BA 与 FCCS 的合成反应而言,取反应时间为 7 h。

(4)催化剂用量。A3 与 A5 相比较,催化剂质量分数从 5% 增加到 10%,反应速度加快,合成反应程度加深,产物的软化点升高,产率下降。当催化剂质量分数为 5% 时可使产物具有适宜的软化点,产率也较高。

万方数据

表 2　合成沥青树脂实验条件

样品编号		剂料比 r	催化剂含量 w/%	反应温度 T/℃	反应时间 t/h	软化点温度 T_S/℃	产率 y/%
FCCS	A1	1.0	5	170	7	58	51.5
	A2	1.5	5	170	7	63	50.0
	A3	2.0	5	170	7	71	49.1
	A4	2.0	7	170	7	75	41.6
	A5	2.0	10	170	7	94	42.3
	A6	2.0	5	170	10	96	36.1
	A7	2.0	10	150	10	68	50.4
AERF	B1	1.0	5	170	7	75	62.1
	B2	1.5	5	170	7	92	60.7
	B3	2.0	5	170	7	99	59.4
	B4	2.0	7	170	7	105	58.1
	B5	2.0	10	170	7	120	55.9
	B6	2.0	5	170	10	110	57.3
	B7	2.0	10	150	10	97	59.1

对 BA 与 FCCS 的合成反应而言,适宜的反应条件为剂料比 2.0,催化剂质量分数 5%,反应温度 170 ℃,反应时间 7 h。同样可以获得 BA 与 AERF 的最佳工艺条件为剂料比 1.0,催化剂质量分数 5%,反应温度 170 ℃,反应时间 7 h。在 PTS 用量、反应温度、反应时间均相同的情况下,采用 FCC 油浆为原料进行反应所需交联剂 BA 是采用富芳烃组分为原料时的 2 倍,且相应的产物沥青树脂的软化点和产率 AERF 均高于 FCCS。这说明 AERF 的反应性能远大于 FCCS。

综上所述,FCCS 的芳环取代度大于 AERF,AERF 的芳香度大于 FCCS,FCCS 的支链长度大于 AERF;FCCS 的杂原子含量高于 AERF。由于芳环取代度和支链是造成空间位阻的主要原因,FCCS 与 AERF 反应性的差异是由二者本身的化学组成与结构所决定的,综合总效应是 AERF 的反应性能高于 FCCS。

3　结　论

(1)催化裂化油浆芳环的取代基长短不一,除芳环外,还有少量环烷结构,体系分子组成复杂,分子结构散乱,均匀性较差,空间位阻大。相对催化裂化油浆而言,溶剂萃取的富芳烃组分芳环取代基主要是甲基,长直链取代基极少,体系分子组成相对简单,分子结构均匀性较好,空间位阻小。

(2)催化裂化油浆和催化裂化油浆富芳烃组分在催化剂作用下与交联剂苯甲醛反应均能在低温下合成 B 阶沥青树脂。但是富芳组分的反应性大于催化裂化油浆。

(3)苯甲醛系 B 阶沥青树脂典型结构为三芳基甲烷型,由于催化裂化油浆与富芳组分反应性的差异,从富芳组分得到沥青树脂的缩合程度大于催化裂化油浆的沥青树脂。

参考文献:

[1] OTANI S, RASKOVIE V, OYA A. Some properties of a condensed polynuclear aromatic(COPNA) as a binder for carbon fiber composites [J]. Mater Sci , 1986,18(21): 2027-2032.

[2] 大谷杉郎,井上齐,太田悦郎,等. ピレン,アェナントレン混合物を原料とする缩合多环芳香族炭化水素の重缩合体树脂の合成と性质[J]. 日本化学会志, 1986,12(9):1 220-1 227.
TAYA Sugi Ro, Ive, Ota Etsunao, et al. Properties of condensed polynuclear aromatic resin synthesized from mixture of naphathrene and anthrene as raw material [J]. Japanese Chemistry Association, 1986, 12 (9): 1 220-1 227.

[3] 大谷杉郎,小林裕子. 新素材としての炭素[J]. 炭素, 1986,26(127):186-195.
TAYA Sugi Ro,OHAYASHI Hiroko. Novel carbon material[J]. Carbon,1986,26(127):186-195.

[4] 太田悦郎,于洪桉,大谷杉郎. 缩合多环多核芳香族(COPNA)树脂の加热によ为缩合多环多核芳香族の成长[J]. 炭素,1987,34(128):12-18.
OTA Etsunao, KURAZUKURI U O, TAYA Sugi Ro. Heat treatment of condensed polynuclear aromatic(COPNA) resin to increase its polymerization [J]. Carbon, 1987,34(128):12-18.

[5] 金子友彦,太田悦郎,大谷杉郎,等. アントテセンすょぴアェナントレンを主原料に用いた缩合多环多核芳香族(COPNA)树脂の加热变化[J]. 炭素,1988,27(132):9-16.
KANEKO Suke, OTA Etsunao, TAYA Sugi Ro, et al.

万方数据

Change of condensed polynuclear aromatic(COPNA) resin by heat treatment [J]. Carbon, 1988, 27(132): 9-16.

[6] 查庆芳,张玉贞,吴明铂,等. 用菲和苯甲醛合成沥青树脂的反应机理[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2001, 25(5): 79-82.
ZHA Qing-fang, ZHANG Yu-zhen, WU Ming-bo, et al. Synthetic reaction mechanism of pitch resin at low temperature by using phenanthrene and benzaldehyde[J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2001, 25(5): 79-82.

[7] 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机物结构鉴定[M]. 合肥: 中国科学大学出版社, 1992: 45-68.

[8] Sadtler Research Laboratories. Standard spectra [M]. USA, Researchers, Editors & Publishers, 1983: 364-382.

[9] 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 天津: 天津科技出版社, 1981: 99-100.

[10] 王祖陶. 现代分子结构科研方法[M]. 北京: 北京科技出版社, 1978: 200-220.

[11] BELLAMY L J. The infra-red spectra of complex molecules [M]. New York: Chapman and Hall Ltd, 1975: 89-91.

[12] 于世林. 波谱分析法 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1987: 217-218.

[13] HAYAMIZU K, YAMOTO D. ^{13}C-NMR spectra of polycyclic aromatic compounds [M]. Tokyo: Japan Industrial Technology Association, 1982: 156-170.

(编辑 刘为清)

中国石油大学(华东)两科研成果通过鉴定

中国石油大学(华东)两项科研成果"牛庄洼陷沙二段隐蔽圈闭成因及油气藏分布规律研究"和"济阳坳陷北部馆陶组油气地质与勘探技术"近日通过山东省科学技术厅鉴定。

由中国石油大学(华东)地球资源与信息学院与中石化胜利油田分公司现河采油厂共同完成的"牛庄洼陷沙二段隐蔽圈闭成因及油气藏分布规律研究",在湖相三角洲的分类及演化、滩坝沉积模式以及"四图叠合"多因素隐蔽油气藏的综合勘探方法等方面具有重要创新。该项目自 2001 年开始应用于牛庄洼陷沙二段的勘探开发中,自 2002 年开始又先后在王家港油田以及现河庄油田应用,成功预测和探明了石油储量 181 万 t,已建成产能 8.7 万 t/a,取得了良好的勘探成效。

由中国石油大学(华东)地球资源与信息学院与中石化胜利油田分公司河口采油厂共同完成的"济阳坳陷北部馆陶组油气地质与勘探技术"方法先进,在馆陶组汇水区、沉积体系以及勘探技术等方面具有重要创新,取得了显著的经济效益和社会效益。该项目自 1998 年开始应用于河口探区的勘探开发中,自 1999 年开始又先后在陈家庄油田、埕东油田、太平油田、飞雁滩油田等应用,成功预测和探明了石油储量 7557.54 万 t,具有广阔的推广应用前景。

鉴定委员会一致认为,"牛庄洼陷沙二段隐蔽圈闭成因及油气藏分布规律研究"整体上达到国际先进水平,在"四图叠合"多因素隐蔽油气藏的综合勘探方法等方面达到国际领先水平;"济阳坳陷北部馆陶组油气地质与勘探技术"整体上达到国际先进水平,在地层超覆油藏勘探技术方面达到了国际领先水平。

(摘自中国石油大学(华东)校园网)

万方数据