

中间相有序生长机理研究

金鸣林¹, 胡静霞¹, 张琢¹, 房永征¹, 陈静², 王大彦², 周晓龙²

1. 上海应用技术学院材料工程系, 上海 200235

2. 华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237

[摘要] 试验以预处理的 FCC 油浆为原料, 采用程序升温、多管井式坩埚炉进行热转化形成有序生长中间相反应研究。同时, 利用高温光学显微镜连续观察了样品热转化过程中流动对中间相有序生长机理的影响。试验发现, 原料高温热转化过程中反应残余物收率在反应初期下降迅速, 后期逐渐趋于稳定, 数学上表现出指数衰减形式。变径反应管内热聚合反应初期, 以中间相的生成、长大为主, 且其大小呈非均匀尺度分布。随着体系中间相的生长、含量增加以及黏度的升高, 上升气流的引导作用促进了中间相的有序排列。高温原位观察发现, 原料经预处理后样品中含有超细各向异性中间相微晶体, 该微晶体的出现进一步促进了后续热聚合过程中中间相的产生与发展。440~450℃区域适合中间相的形成与生长。此外, 在显微镜下观察看到了中间相因表面张力和载气侧吹所产生的位移变化以及位移后所形成的运动轨迹, 有力地证实了气流导向作用对中间相有序融并生长的影响。

[关键词] FCC 油浆; 中间相; 各向异性; 有序生长

[中图分类号] TE624.4+1

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)13-0049-05

On Mechanism of Mesophase Orderly Growth

JIN Minglin¹, HU Jingxia¹, ZHANG Zhuo¹, FANG Yongzheng¹, CHEN Jing², WANG Dayan², ZHOU Xiaolong²

1. Department of Material Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China

2. Institute of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract: Orderly growth of mesophase was studied using FCC slurry as raw materials, in a multi-tube well-crucible furnace controlled by programmed heating. The thermal decomposition gas flow was continuously observed to see its influence on the mechanism of mesophase orderly growth using a high temperature optical microscope. It is shown that reactant yield was rapidly decreased in the initial reaction stage and tended towards stability gradually on a later reaction stage, and the yield could be represented by an index decay function. The polymerization initial stage was the main period of formulation and growth of mesophase in the pipe of variable diameter, and the size distribution of mesophases was non-uniform. With the growth of mesophase and the increase of its content, the viscosity was also increased in the system. The orderly growth of mesophase was promoted by the single flow of the thermal decomposition gas. In-situ observation shows that there was a little micro-crystal in the raw materials, while it was precisely the superfine anisotropic crystal that further promoted the growth and development of mesophase. The suitable temperature for mesophase growth was in the range of 440~450℃. In addition, the mesophase moving path was observed as in a continuous change in the high temperature optical microscope because of surface tension and the side blowing of N₂. That fact further verifies the influence of the flow of gas on orderly growth of mesophase.

Key Words: FCC slurry; mesophase; anisotropism; orderly growth

CLC Number: TE624.4+1

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)13-0049-05

收稿日期: 2007-05-13

基金项目: 国家重大基础研究前期专项基金项目(2004CCCA009), 上海市重点培育学科基金项目(P1502)

作者简介: 金鸣林, 上海市漕宝路 120 号上海应用技术学院材料工程系, 教授, 主要从事沥青化学及炭材料研究; E-mail: sape@sit.edu.cn

0 引言

近 20 年来,高强度沥青基碳纤维、高导热炭材料、高温核石墨材料以及炼钢超高功率电极材料等在国际上得到广泛应用,相关研究也十分活跃^[1-4]。其应用涉及民用、国防以及航空、航天等领域,其深层次的报道不多。

从炭素材料、新型炭材料及碳-碳复合材料研究及应用的角度,富碳资源自身的碳氢比及芳环稠合特征使得它成为生产与开发重要炭材料的主要原料之一。随着纳米碳材料的研究与发展,针对炭材料的研究又获得新的发展机遇。针对当今和未来发展极具潜力的新领域,如高弹性模量沥青基碳纤维、超高比表面积活性炭、碳电容器、超高功率石墨电极材料、核石墨等^[5-10]均涉及到富碳原料热聚合形成中间相液晶及其定向生长与炭化过程,由此可见对富碳原料热聚合形成中间相生长机理的再认识与把握就显得非常关键。本文正是基于上述分析,利用现代分析方法和高温原位观察等手段着重研究了富碳原料高温热转化形成中间相过程中流动对有序生长的影响,同时考察了族组成(样品)原位形成中间相的机理,从而为实现中间相的受控有序生长提供科学方法。

1 试验部分

1.1 原料及热聚合工艺

试验所用的原料为某炼油厂的 FCC 油浆,其性质见表 1,显微结构观察为各向同性。

表 1 原料油的基本性质
Table 1 Properties of sample

族组成/%				元素分析/%			
饱和分	芳香分	胶质	沥青质	C	H	N	S
33.63	42.87	12.91	5.89	88.99	9.45	0.78	0.46

注:密度为 1.0152 g/mL,90℃,黏度 c_p 为 41.50,As 为 0.2738 %。

试验采用带程序升温控制、多管井式坩埚炉进行热转化反应。变径反应管是中段为 $\phi 8 \times 200$,两端为 $\phi 20 \times 50$ 的耐高温玻璃管。

试验选择经预处理后的 FCC 油浆为原料,预处理方法为:FCC 油浆在 410℃常压蒸馏热聚合 8 h,分离部分轻组分后软化点为 50℃;将经预处理的原料装入变径反应管中,采用快速升温到 450℃,然后进行恒温热聚合反应,每隔 4 h 取样,自然冷却计量与分析。

1.2 高温热台连续观察

试验选择带热台的 Leica DMR 型光学显微镜(放大倍数 500 倍)对预处理后的原料进行中间相连续热转化分析。氮气保护,升温制度为:室温~300℃,1℃/min,300~410℃,2℃/min,410℃恒温 60 min,410~

560℃,2℃/min。

1.3 样品分析测试

族组成分析采用 GB/T 2292,2293 针对试验样品依次用正庚烷、甲苯、喹啉抽提得到相应残余物,分别为正庚烷可溶物(HS)、正庚烷不溶物(HI)、甲苯可溶物(TS)、甲苯不溶物(TI)、喹啉可溶物(QS)和喹啉不溶物(QI)。

样品微观结构采用 Leica DMR 型光学显微镜进行观察。显微镜制样:将热转化反应残余物样品置于硅胶模子中,注入冷镶嵌剂进行固化,然后经粗磨、金相抛光至镜面,在偏光下放大 500 倍观察。

2 试验结果与讨论

2.1 热聚合过程族组成变化分析

为了深入了解中间相的生长规律,试验对反应残余物组分进行了分析,反应残余物收率变化见图 1,组分变化见图 2。

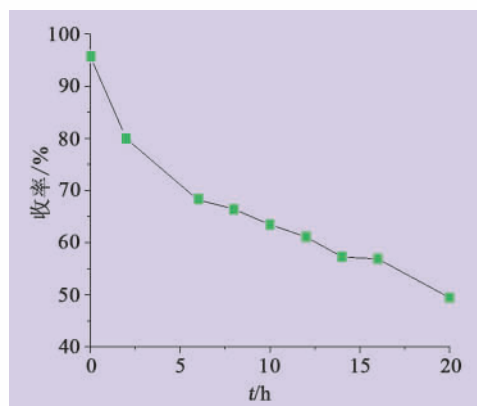


图 1 残余物收率与反应时间的关系

Fig. 1 Relationship between yield and reaction time

分析图 1 可见,热转化反应残余物收率在反应初期下降迅速,后期逐渐趋于稳定,数学上表现出指数衰减。在恒温热聚合 5~15 h,样品质量损失 31%~43%,此阶段正处于中间相出现、生长与融并阶段。深入分析引起残余物减少的原因,主要来自两个方面:①在反应过程中原料中轻组分的挥发;②热裂解形成小分子产物以气态方式析出。

分析图 2 可见,在恒温热聚合过程中不溶物含量呈现逐渐增大趋势。其中 HI 在反应初期迅速上升,后期趋于稳定。TI 和 QI 在前期缓慢增加,反应 15 h 后迅速增加。分析认为,反应初期以中间相的形成和长大为主,且分子量相对较小;反应后期以中间相的融并为主,且分子量迅速增加成为不溶物。因此,从实现中间相受控有序生长的角度分析,应将整个过程分为两个阶段实施,即中间相的均匀生长和有序融并。

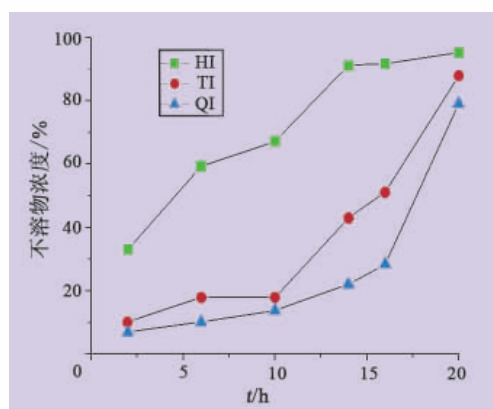


图 2 不溶物浓度与反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between insoluble content and reaction time

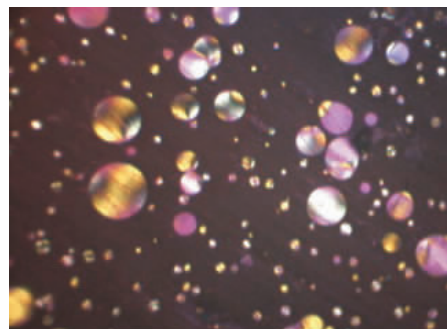
2.2 热分解气流单向流动对中间相有序生长的影响

为了研究热解气流的导向作用, 试验设计了一种变径管式单向流反应器。其原理为: 利用热聚合分解产生气流的向上流动, 促进中段变径管内中间相预聚体有序融并生长, 从而揭示中间相有序融并的内在规律。

试验观察了反应管中段样品径向和轴向的光学结构, 其典型变化见图 3 和图 4。

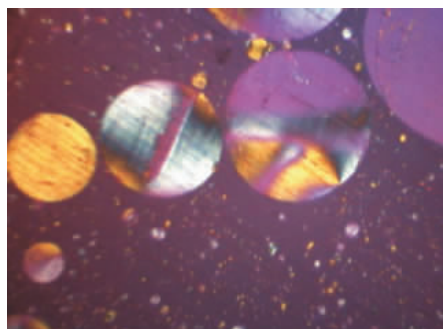
分析图 3 可以发现, 反应初期以中间相的生成和长大为主, 且中间相的大小呈非均匀尺度分布 (图 3(a)), 在上升气流的引导作用下随着中间相的生长呈现出一定的有序排列 (见图 3(b))。此外, 中间相的进一步生长和体系中中间相含量的增加促进了中间相小球之间的融并几率, 深入分析其融并方式可以分为两类: ① 直径差异很大的两个中间相球融并时以大颗粒的中间相吸收小颗粒的中间相为主; ② 直径相近的两个中间相球融并时先是在两球的端部融并, 逐渐发展成为一体, 融并后仍明显可以看出两个球体形状 (见图 3(c))。分析认为, 这一阶段中间相的生长与融并主要是由于体系中中间相含量的增加促进了中间相之间的碰状融并, 且所形成的中间相分子并不是很大, 仍具有一定的可融并与可变形性。

分析图 4 可以发现, 反应后期虽然体系中中间相仍呈现出非均匀分布, 但以中间相有序融并为主, 体系中出现了柱状有序结构 (见图 4(a))、片状有序结构 (见图



(a) 中间相形成初期

(a) Initial mesophase



(b) 中间相生长期

(b) Mesophase growing period

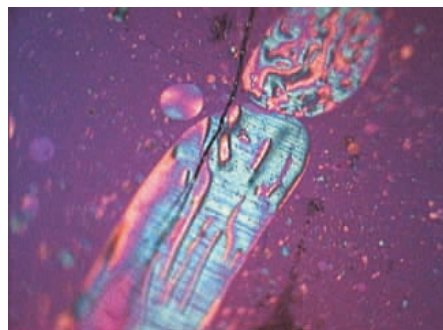


(c) 中间相之间融并

(c) Absorbing between mesophases

图 3 反应管中段初期中间相生长变化

Fig. 3 Mesophase variation in the middle section of pipe in initial reaction period



(a) 柱状

(a) Columnar



(b) 片状

(b) Laminated shape



(c) 环状

(c) Ring shape

图 4 反应管中段后期中间相有序生长变化

Fig. 4 Mesophase variation in the middle section of pipe in last reaction period

4(b))和环状有序结构(见图 4(c))。其中,图 4(a)取自反应管中间的样品,图 4(b)取自反应管壁面的样品,图 4(c)取自反应管中间的样品。分析认为,产生上述有序生长的内在原因有 3 个:① 变径结构的半连续反应器使得上升气流呈单向流动,促进中间相径向有序融并;② 反应后期,随中间相含量的增加体系黏度变大,反应管壁面的黏附性与气流引导的协同作用促进了反应管壁面中间相的径向融并;③ 由于井式多管坩埚炉属于轴向环行加热,随着反应时间的延长其各向异性、片状

纤维结构沿径向自壁面向管中心发展,最终呈现出光学各向异性环状结构中间相焦(沥青热聚合形成中间相前期为热塑性物质,而后期为不溶固体,通常称为沥青焦。此处,称中间相焦)。

2.3 中间相热转化过程连续观察结果分析

为深入探讨预处理 FCC 油浆热转化形成中间相的内在规律以及直接观察流体流动对中间相有序性的影响,试验采用高温光学显微镜对样品进行连续观察,其不同升温阶段样品的微观结构与形态变化见图 5。

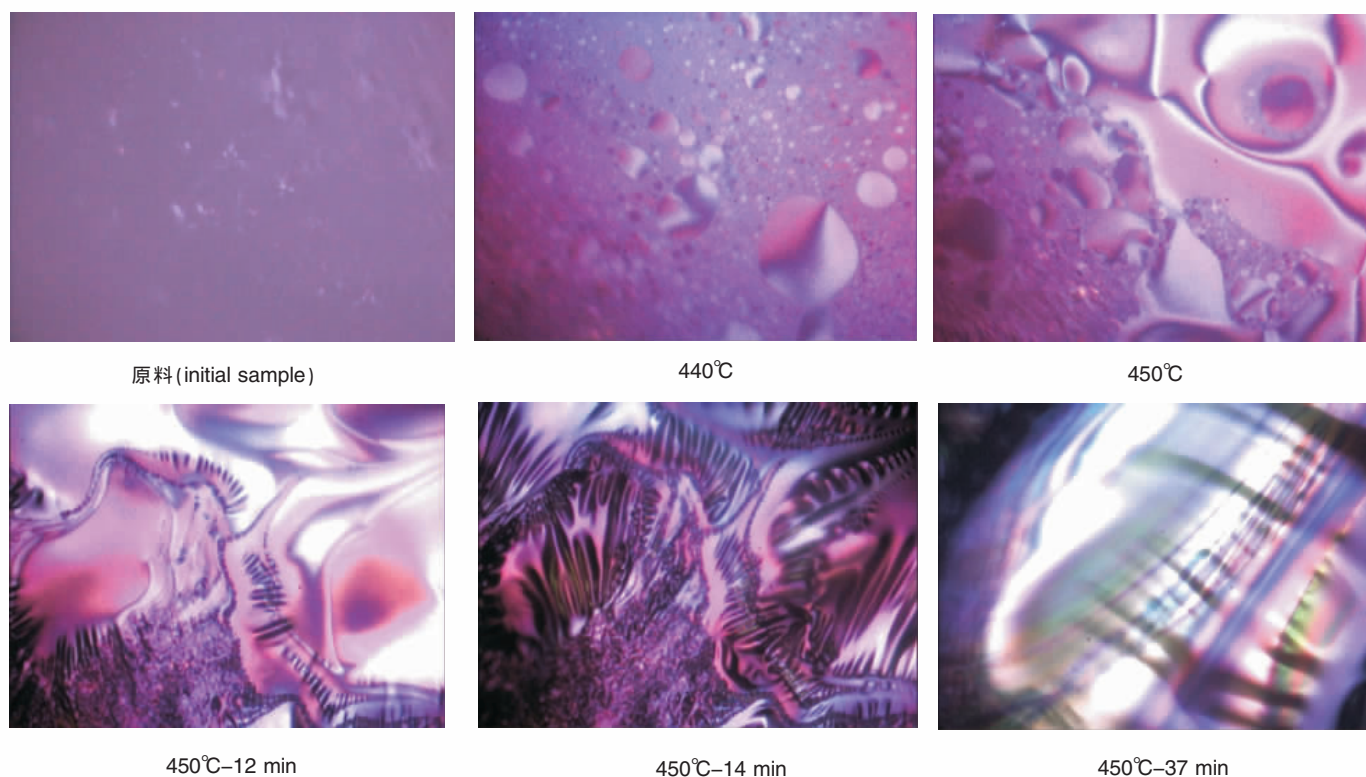


图 5 预处理 FCC 油浆高温热转化形态变化
Fig. 5 Mesophase state change with heating of FCC oil

与原样相比,经预处理后样品中含有超细各向异性中间相微晶体,说明 FCC 油浆经 410°C 常压蒸馏的过程不仅切取了轻组分,而且初步进行了油浆热聚合,形成小分子、中间相微晶。从溶液热力学的角度分析,该微晶的出现必将以此为晶种进一步促进后续热聚合过程中中间相的产生与发展。

显微镜热台升温到 440~450°C 时,所观察的样品中出现大量非均匀分布的中间相小球,说明该温度区域适合中间相的形成与生长。此外,在显微镜下观察可以明显看到中间相的位移变化以及位移后所形成的运动轨迹(见图 5, 450°C)。分析认为,引起位移变化的主要原因来自两个方面:① 随着热台温度的升高,样品体系的黏度减小,热运动以及小球的表面张力协同作用使得小球产生位移;② 热台保护性载气侧面吹过样品表

面所产生的流动作用同样使小球产生位移。

进一步延长恒温反应时间可以发现,中间相在上述位移推动力的作用下沿流动方向产生有序融并形成片状结构,表面有因载气流动作用所产生的皱褶纹(见图 5, 450°C, 12 min),这种皱褶纹随加热时间的增加得到进一步发展,更为明显(见图 5, 450°C, 14 min)。再经历一定的恒温热聚合,中间相表面的皱褶纹逐渐消失形成片状光学各向异性结构中间相焦。

3 结论

富碳原料高温热转化过程中反应残余物收率在反应初期下降迅速,后期逐渐趋于稳定,数学上表现出指数衰减形式。引起残余物减少的原因是反应过程中原料中轻组分的挥发与热裂解形成的小分子产物的析

出。

在恒温热聚合过程中不溶物含量呈现逐渐增大趋势,其中 HI 在反应初期迅速上升,后期趋于稳定。TI 和 QI 在前期缓慢增加,后期迅速增加。因此,针对中间相的受控有序生长过程应分两个阶段实施,即中间相的均匀生长和有序融并。

变径反应管内热聚合反应初期,以中间相的生成、长大为主,且其大小呈非均匀尺度分布。在上升气流的引导作用下随着中间相的生长呈现出一定的有序排列,进一步生长和体系中中间相含量的增加促进了中间相小球之间的融并几率,且该阶段所形成的中间相分子并不是很大,仍具有一定的可融并与可变形性。

高温原位观察发现,原料经预处理后样品中含有超细各向异性中间相微晶体,该微晶体的出现将进一步促进后续热聚合过程中中间相的产生与发展。440~450℃区域适合中间相的形成与生长。此外,在显微镜下观察看到了中间相因表面张力和载气侧吹所产生的位移变化以及位移后所形成的运动轨迹,证实了气流导向作用对中间相有序融并的影响。

参考文献 (References)

- [1] CHEUNG T, TURPIN M, RAND B. Controlled stress oscillatory rheometry of mesophase pitches [J]. Carbon, 1996, 34(2): 265-271.
- [2] SHISHIDO M, INOMATA H, ARAI K, *et al.* Application of liquid crystal theory to the estimation mesophase pitch phase transition behavior [J]. Carbon, 1997, 35 (6): 797-799.
- [3] MORIYAMA R, KUMAGAI H, HAYASHI J, *et al.* Formation of mesophase spheres from a coal tar pitch upon heating and subsequent cooling observed by an situ ¹H-NMR[J]. Carbon, 2000, 38: 749-758.
- [4] ANDRZEJ M, STANISLAW B, ZBIGNIEW R. Analysis of the carbonization and formation of coal tar pitch mesophase under dynamic conditions [J]. Carbon, 2003, 41: 2413-2424.
- [5] JOSE L C, ARENILLAS A, JOSE A V, *et al.* A study of mesophase formation from a low temperature coal tar pitch using formaldehyde as a promoter for polymerization[J]. Carbon, 2004, 42: 2735-2777.
- [6] MOCHIDA I, KORAI Y, KU Cha-Hun. Chemistry of synthesis structure preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch[J]. Carbon, 2000, 38: 305-328.
- [7] MORIYAMA R, HAYASHI J, CHIBA T. Effects of quimoline-insoluble on the elemental processes of mesophase sphere formation[J]. Carbon, 2004, 42: 2443-2449.
- [8] GRECOV D, ALEJANDRO D R. Computational rheology of carbonaceous mesophases[J]. Carbon, 2004, 42: 1257-1264.
- [9] de ANDRADE LIMA L R P, REY A D. Computational modeling in processing flows of carbonaceous mesophases[J]. Carbon, 2004, 42: 1263-1268.
- [10] MORA E, SANTAMARIA R, BLANCO C, *et al.* Mesophase development in petroleum and coal tar pitches and their blends[J]. Analytical Applied Pyrolysis, 2003, 68-69: 409-424.

(责任编辑 岳 臣)

·学术动态·

中国科协期刊优秀学术论文评选活动启动

第五届中国科协期刊优秀学术论文评选活动已经启动,评奖优秀学术论文数量为 200 篇,推荐范围为自 2001 年 1 月 1 日至 2006 年 12 月 31 日发表在中国科协所属全国学会主办的科技期刊上的学术论文,参评论文报送截止期为 2007 年 7 月 15 日。

论文推荐途径:①编辑部推荐:由中国科协所属全国学会主办期刊编辑部初评,经所属学会组织专家复审后上报。每种期刊不得超过 3 篇;②个人自荐:经本专业具有正高级专业技术职务的专家推荐后即可上报。每位作者不得超过 1

篇。推荐或自荐论文须分别填写推荐表或自荐表,表格可通过中国科协网站(<http://www.cast.org.cn>)下载,或通过电子邮件向论文评选活动办公室联系索取。

评审程序:①初评:编辑部组织专家初评,由 2 名以上专家提出推荐意见;个人自荐的论文需由 2 名本专业具有正高级专业技术职务的专家提出推荐意见。②复审:期刊编辑部推荐的论文,由所属学会组织专家复审并排序;自荐论文由评选活动办公室组织复审。③终审:由中国科协组织各有关学科专家组成评审委

员会对论文进行复评和终评。④审定:中国科协学术与学会工作专门委员会对终评选出的优秀学术论文进行审定。⑤公示:经审定后的论文,在中国科协网站、《大众科技报》和科技导报社等网站和媒体上公示两周,接受社会监督和质疑。公示后若无异议,评选结果生效。⑥表彰:中国科协发文对获奖优秀学术论文、论文作者和编辑部予以公布和表彰,并向论文作者、编辑部和主办学会颁发证书。同时在有关科技媒体上公布优秀学术论文名单。