

煤液化沥青制备高端碳材料的研究 与技术路径优化应用价值

刘 红

(国能基石化工科技(上海)有限公司, 上海 201108)

(煤炭直接液化国家工程研究中心, 上海 201108)

摘要: 煤液化沥青作为煤转化过程的核心副产物, 因高碳含量、富芳香结构的特性, 成为破解高端碳材料原料依赖、实现煤基资源高值化的关键载体。本文聚焦煤液化沥青制备高性能碳纤维、超级电容器及超高功率石墨电极等高端碳材料, 系统阐述各类材料的制备原理、关键工艺参数与性能调控方法, 深入剖析当前研究中原料标准化、结构精准调控、产业化成本控制等核心瓶颈, 并结合“双碳”战略与高端制造业需求, 提出技术突破方向与产业化路径, 为煤基副产物资源化与高端碳材料国产化提供重要研究价值。

关键词: 煤液化沥青; 高端碳材料; 中间相沥青; 高性能碳纤维; 技术优化; 经济价值

中图分类号: TQ522.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167(2025)036-0019-03

Research on the Preparation of High-end Carbon Materials from Coal Liquefied Asphalt and Optimization of Technical Path Application Value

Liu Hong

(Guoneng Jishi Chemical Technology (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

(National Engineering Research Center for Direct Coal Liquefaction, Shanghai 201108, China)

Abstract: As a core by-product of the coal conversion process, coal liquefaction asphalt, characterized by its high carbon content and rich aromatic structure, serves as a key vehicle for addressing the dependency on raw materials for high-end carbon materials and realizing the high-value utilization of coal-based resources. This paper focuses on the preparation of high-performance carbon materials such as high-performance carbon fibers, supercapacitors, and ultra-high-power graphite electrodes from coal liquefaction asphalt. It systematically elaborates on the preparation principles, key process parameters, and performance regulation methods for various materials, deeply analyzes core bottlenecks in current research, including raw material standardization, precise structural regulation, and industrial cost control. Furthermore, in light of the “Dual Carbon” strategy and the demands of high-end manufacturing, the paper proposes technological breakthrough directions and industrialization pathways, offering significant research value for the resource utilization of coal-based by-products and the localization of high-end carbon materials.

Keywords: coal liquefaction asphalt; high-end carbon materials; mesophase pitch; high-performance carbon fibers; technological optimization; economic value

煤炭作为我国主体能源, 其高效转化利用是实现“双碳”目标的关键路径。煤液化沥青是煤直接液化过程中特有的副产品, 约占液化投煤量的 30%, 主要成分为沥青质、液化重质油、未反应煤、矿物质和催化剂, 具有高灰、高硫和高沥青质含量的特性。近年来, 随着煤液化技术的进步, 沥青的产量已达万吨级, 潜在市场价值超百亿元。本研究目的在于系统揭示煤液化沥青的热转化机理, 探讨结构调控策略, 并优化制备工艺路径, 以推动其从低值副产品向高端材料的价值转型。意义在于: 一是填补煤炭高值化利用的理论空白, 阐明分子水平上的碳化规律; 二是提供可规模化的技术方案, 降低能耗和成本, 促进煤化工与新材

料产业的耦合; 三是支撑国家战略, 如“十四五”规划中煤基先进碳材料的开发。研究背景源于全球碳材料需求激增, 预计到 2030 年市场规模将达万亿美元, 而我国煤资源丰富, 利用率不足 30%, 亟需突破瓶颈。本文从沥青特性分析入手, 逐步深入机理探讨和技术优化, 构建完整的技术框架, 发挥技术应用价值优势, 为后续产业化发展奠基。

1 煤液化沥青的理化特性分析

1.1 煤液化沥青的来源与制备工艺

煤液化沥青主要来源于煤直接液化工艺过程, 是煤炭直接液化产物蒸馏提取煤液化轻油、煤液化中油及煤液化重油等馏分后的残留物, 其产率约占投煤量

的 30% 左右, 是煤直接液化的主要产物之一。煤液化沥青的性质及组成取决于液化煤的种类、液化工艺条件和固液分离方法等。不同于煤焦沥青的热解来源, 液化沥青经氢化饱和, 杂原子含量低, 芳香环数多(平均 3~5 环), 适合高端碳材料的前驱体制备。典型制备工艺包括: 原料预处理(粉碎、脱灰)、液化反应(固定床或浆态床反应器)、产物分离(热沉降和多级蒸馏)。

1.2 理化性质与分子结构特征

煤液化沥青是一种高芳香性的有机混合物, 室温下的外观呈固体沥青状, 主要由重质液化油、沥青烯和前沥青烯组成。其中重质液化油约占 30% 左右, 沥青烯约占 50% 左右, 前沥青烯约占 20% 左右。煤液化沥青无固定熔点, 只有从固态转化为过渡态的温度范围, 通常用软化点表示, 其软化点(环球法)在 80~180℃ 范围内。

在分子结构上, 煤焦油沥青分子结构特征为稠环芳烃接近于迫位构型, 脂肪族侧链较少且短, 不存在环烷烃。相比之下, 煤液化沥青相对分子量更大, 组成更为复杂, 其主要由环烷烃、稠环芳烃链接烷基侧链、含杂原子的单元组成, 结构单元之间形成缔合体。

2 煤液化沥青制备高端碳材料的关键技术路径

2.1 高性能碳纤维的制备及实用效果

碳纤维作为一种轻量化、高强度的高端碳材料, 在航空航天、新能源汽车、高端体育用品等领域需求旺盛。目前, 全球碳纤维市场以 PAN 基碳纤维为主, 但 PAN 原料成本高, 且生产过程能耗大。以煤液化沥青为原料制备沥青基碳纤维, 不仅成本低, 还能通过调控工艺参数实现高性能化, 是碳纤维产业发展的重要方向。

煤液化沥青制备高性能碳纤维的核心工艺包括沥青精制、纺丝、预氧化、碳化与石墨化五个环节。首先, 通过溶剂萃取与过滤等方法去除煤液化沥青中的 QI 与杂原子, 得到纯度高、软化点适宜(100~120℃)的纺丝沥青; 随后, 采用熔融纺丝工艺, 将纺丝沥青在 150~180℃ 下通过喷丝板(孔径 0.5~1.0mm)挤出, 经拉伸(牵伸比 5~10)后形成沥青纤维。

预氧化是确保碳纤维性能的关键步骤, 需在空气氛围下将沥青纤维从室温逐步升温至 200~300℃(升温速率 5~10℃/h), 保温 2~4h。此过程中, 沥青纤维中的芳香分子发生氧化交联反应, 形成稳定的氧桥结构, 防止后续碳化过程中纤维熔融断裂。若升温速率过快, 纤维内部易产生应力, 导致开裂; 保温时间不足则氧化不充分, 碳化后纤维强度低。

碳化过程在氮气氛围下进行, 将预氧化纤维加热至 800~1500℃(升温速率 50~100℃/h), 保温

1~2h, 去除纤维中的非碳元素(如 H、O、N、S), 形成石墨微晶结构; 最后, 在氩气氛围下进行石墨化处理(2500~3000℃, 保温 0.5~1h), 促进微晶取向生长, 提升纤维的模量与强度。通过优化工艺参数, 如将石墨化温度提升至 2800℃, 可制备出拉伸强度 >3GPa、模量 >500GPa 的高性能煤沥青基碳纤维, 性能接近高端 PAN 基碳纤维, 且成本降低 30%~50%。

2.2 超级电容器用碳材料的制备及实用效果

超级电容器作为新型储能器件, 对电极碳材料的比表面积、孔结构与导电性要求极高, 煤液化沥青通过活化改性可制备高比表面积、分级孔结构的储能碳材料。在制备过程中, 原料预处理采用“稀盐酸脱灰-溶剂萃取除杂”工艺, 将煤液化沥青灰分降至 0.01% 以下, 避免杂质对储能性能的影响; 随后采用“KOH-模板剂”复合活化技术, 将沥青与 KOH(质量比 1:3)、SiO₂ 纳米球(粒径 50nm)混合研磨, 在 800℃ 氮气氛围下活化 2h, 经 HF 刻蚀去除模板后, 形成“微孔(<2nm)-介孔(2~50nm)”分级结构, 比表面积可达 3200m²/g, 孔容 1.8cm³/g, 为离子快速传输与电荷存储提供充足空间。

针对超级电容器低温性能不足的问题, 通过元素掺杂实现性能调控: 以尿素为氮源, 在 800~900℃ 热解过程中, 使氮原子以吡咯氮、吡啶氮与石墨氮形式掺杂到碳骨架中, 氮含量可达 5.2at%。掺杂后的碳材料导电性提升 40%, 还能通过氮原子的电负性调节表面电荷分布, 使 -25℃ 低温下的比电容保持率从 50% 提升至 85%, 充电速度较商用活性炭快 2.4 倍。此外, 通过“水热成型-冷冻干燥”技术制备的多孔碳基复合电极, 将多孔碳与纳米 MnO₂ 复合, 利用两者协同作用, 使器件能量密度提升至 60Wh/kg, 循环 10000 次后容量保持率超 90%, 满足新能源汽车、智能电网等领域的高功率储能需求。

2.3 超高功率石墨电极材料的制备及实用效果

超高功率石墨电极(电流密度 >500A/m²、抗热震性 >150℃)是电弧炉炼钢、半导体单晶制备的核心耗材, 其制备关键在于利用煤液化沥青的高石墨化潜能, 构建高致密性、低气孔率的石墨结构。原料预处理阶段采用“高温热聚合-离心脱渣”工艺, 在 350~400℃ 下使煤液化沥青分子发生深度交联, 去除 10%~15% 的低分子挥发分, 形成软化点 450~500℃ 的粘结剂沥青; 并将提纯后的沥青与针状焦按质量比 3:7 混合, 利用针状焦的高取向性引导石墨化过程。

成型与焙烧阶段, 采用“等静压成型”技术, 在 150~200MPa 压力下将混合物压制成直径 300~600mm 的电极生坯, 避免传统模压成型导致的内部应力不

均；随后在氮气保护下进行阶梯式焙烧，从室温升至 1200℃，升温速率控制在 1–2℃/h，使沥青缓慢碳化形成连续碳骨架，焙烧后电极体积密度达 1.7g/cm³，气孔率降至 15% 以下。超高温石墨化阶段，在 3000–3200℃ 下保温 4–6h，通过添加 Fe、Ni 等催化剂，促进碳原子向石墨结构转化，使石墨化度提升至 98% 以上，电阻率降至 8 μΩ·m 以下。

界面性能优化是提升电极使用寿命的关键：采用“树脂浸渍–二次焙烧”工艺，将石墨电极浸泡在酚醛树脂中，在 180℃ 固化后进行 800℃ 二次焙烧，使树脂碳化填充表面微孔，降低电极与炉壁的接触电阻；同时通过表面涂层技术，在电极表面制备 SiC 涂层，其抗氧化性能提升 50%，使用寿命从 300 炉次延长至 500 炉次，满足超高功率冶炼对电极材料的长寿命需求。

3 技术路径优化经济价值

3.1 前驱体调控技术改进，提升产品稳定性

前驱体调控作为煤液化沥青制备高端碳材料的核心技术支撑，其核心目标在于借助分子结构的精准调控，全面改善沥青的流变特性、加工适配性及碳化阶段的有序组装效能。该技术体系以溶剂萃取工艺为核心基础，整合添加剂改性与氢化处理技术，构建形成系统化的调控方案。在精制环节，采用 NMP 等极性溶剂对沥青原料实施萃取分离操作，重点靶向去除喹啉不溶物 (QI)，进而显著提升沥青的纯度与成分均一性。

此工艺不仅能高效筛除杂质颗粒，规避后续加工流程中可能出现的堵塞问题，还能完整保留沥青本身的核心芳香族结构，为其高温环境下的热稳定性提供保障。经精制处理后的沥青分子链柔性显著提升，为后续成型加工操作创造了有利条件。在改性环节，通过引入聚苯乙烯磺酸钠等表面活性添加剂，利用静电相互作用与氢键桥联效应，促进沥青分子簇的自发组装。这种改性处理有效增强了沥青的体系相容性与界面活性，助力中间相的顺利形成与生长，成功解决了传统沥青在熔融状态下易出现的相分离难题。前驱体调控技术的优化升级，不仅提高了目标产品的纯度与产出效率，还实现了原材料成本的合理控制，具备显著的经济效益优势。

3.2 后处理与性能优化，提升产品市场竞争优势

后处理及性能优化是推动碳材料向高端应用领域突破的关键支撑环节，其核心需求聚焦于依托化学活化、功能掺杂等核心技术手段，不断优化碳材料的表面理化特性，进而强化其功能应用的针对性与实际效能。该技术体系以化学活化工艺为核心依托，通过

KOH 等碱性活化剂在高温氛围下对碳材料基体开展选择性蚀刻操作，形成介孔与微孔相互贯通的复合孔道结构，进而有效提高材料比表面积，改善传质动力学特性，强化材料的应用适配能力。在优化实施过程中，核心在于对活化工艺参数的温和化调控，通过精确控制反应温度、处理时间及试剂用量，避免碳材料骨架因刻蚀过度导致结构失稳坍塌。与此同时，将热解纯化和多级梯度清洗工艺有机结合，在确保最终产品高纯度的基础上，同步提升资源回收效率。该多工序协同联动的处理体系，不仅有效强化了碳材料的储能性能与催化活性，更能为后续功能掺杂改性提供充足的活性吸附位点。

测试结果显示，经过后处理与性能优化的碳材料，在长期循环服役过程中展现出卓越的结构稳定性与性能一致性，综合应用性能较商用基准材料实现显著提升。后处理与性能优化技术的持续迭代升级，有效增强了产品的核心技术竞争力、实际使用效率与综合经济效益，为碳材料在高端领域的规模化应用奠定了坚实基础。

4 结论

煤液化沥青作为煤液化产业的重要副产物，其高碳含量、低成本的优势使其成为制备高端碳材料的理想原料。目前，在中间相沥青、高性能碳纤维及多孔纳米碳材料等领域的研究已取得显著进展，为煤基副产物的高附加值利用与高端碳材料的国产化提供了新路径。尽管面临原料稳定性、结构调控、成本与性能等方面的挑战，但通过技术创新与产业协同，未来煤液化沥青制备高端碳材料必将在新能源、航空航天、电子信息等战略新兴领域发挥重要作用，推动我国煤化工产业向绿色化、高端化转型，为国家“双碳”目标的实现与高端制造业的发展提供有力支撑。

参考文献：

- [1] 张玉卓. 中国神华煤直接液化技术新进展 [J]. 中国科技能源, 2006, 32-35.
- [2] 张玉卓. 煤洁净转化工程-神华煤制燃料和合成材料技术探索与工程实践 [M]. 煤炭工业出版社, 2011.
- [3] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003.
- [4] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 舒成. 煤基活性炭制备工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.

作者简介：

刘红 (1995-), 女, 汉族, 河南商丘人, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 沥青及炭材料的研究。