



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965932 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201410181501. 4

(22) 申请日 2014. 04. 30

(71) 申请人 上海宝聚新化能源科技有限公司

地址 201114 上海市闵行区立跃路 2995 号 3  
幢 202B 室

(72) 发明人 任相坤 崔永君 王培 郑李辉  
尹明亮 丁艳

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理  
有限公司 11250

代理人 彭秀丽

(51) Int. Cl.

C10C 3/00 (2006. 01)

C10C 3/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

作为针状焦原料的混合沥青的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,包括将重量比为 1:1 ~ 9:1 的煤沥青和石油沥青在 200℃ 下混合均匀得到混合沥青;接着将所述混合沥青与洗油按照 1:9 ~ 1:1 的重量比混合并在 220 ~ 280℃ 下保持 40 ~ 60min,经离心得到脱杂质的原料母液;最后将所述原料母液加热至 370-390℃ 后输入绝对压力为 20-40Kpa 的真空釜中进行闪蒸,待所述原料母液温度降至 250℃ 时,闪蒸结束,真空釜底的物料即为精制沥青。采用该精制沥青所制备的针状焦制作电极时,所得的电极热膨胀系数高低、抗折强度高、电阻率小,从而提高了电极的使用性能。

1. 一种作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,包括以下步骤:
  - a. 将重量比为 1:1 ~ 9:1 的煤沥青和石油沥青在 200℃下混合均匀得到混合沥青;
  - b. 将所述混合沥青与洗油按照 1:9 ~ 1:1 的重量比混合并在 220 ~ 280℃下保持 40 ~ 60min,经离心得到脱杂质的原料母液;
  - c. 将所述原料母液加热至 370-390℃后输入绝对压力为 20-40Kpa 的真空釜中进行闪蒸,待所述原料母液温度降至 250℃时,闪蒸结束,真空釜底的物料即为精制沥青。
2. 根据权利要求 1 所述的处理方法,其特征在于,步骤 a 中所述离心处理的条件为:离心力为 2000-4000G,温度为 180 ~ 220℃,时间为 2-8min。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的处理方法,其特征在于,所述精制沥青的软化点为 55 ~ 78℃。
4. 根据权利要求 1-3 任一所述的处理方法,其特征在于,所述煤沥青是软化点为 65 ~ 80℃的中温煤沥青。
5. 根据权利要求 1-4 任一所述的处理方法,其特征在于,所述石油沥青的软化点为 40 ~ 50℃。
6. 根据权利要求 1-5 任一所述的预处理方法,其特征在于,还包括对闪蒸蒸出的轻质组分进行回收。

## 作为针状焦原料的混合沥青的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,属于沥青处理技术领域。

### 背景技术

[0002] 针状焦可用于制造高功率或超高功率的石墨电极,所制造的电极具有耐热冲击性强、机械强度高、抗氧化性好、电极消耗低及电流密度高的优点。针状焦是由沥青原料焦化得到的,目前的针状焦原料主要为煤沥青即煤焦油或煤焦油沥青,但是,众所周知煤焦油或煤焦油沥青中含较多的喹啉不溶物和硫、氮等杂质,这些杂质在针状焦制备过程中会阻碍沥青受热形成的中间相小球的长大及融并,不利于形成高质量的针状焦。

[0003] 为了提高针状焦的质量,需要预先对煤沥青进行处理,以去除煤沥青中的杂质。如中国专利文献 CN102839008A 公开了一种煤焦油软沥青的净化方法,将 30-60℃的煤焦油软沥青与焦化轻油或柴油或溶剂油按照质量比 1 :0.5-1.5 的比例在 120-300℃下搅拌混合均匀,并保温进入离心机,在相同温度、离心力为 1800-3600G 下连续离心分离,得到清液和残渣,最后将清液进行减压蒸馏,脱出溶剂后得到软化点为 33-49℃的净化沥青。上述技术虽然脱除了煤焦油沥青中的一部分喹啉不溶物和硫、氮杂质,但是,净化沥青焦化过程中,中间相小球的融并性仍然较差,最终无法形成流域性结构的针状焦,其主要原因是净化沥青中的杂质含量仍然较高。

[0004] 石油沥青的杂质含量很低,将其与煤沥青混合后可显著降低混合沥青的杂质含量,从而促进了焦化过程中中间相小球的生长和融并,但是采用混合沥青所制备的针状焦制作电极时,所得的电极热膨胀系数高、抗折强度低、电阻率大,从而影响了电极的使用性能。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是现有技术采用石油沥青和煤沥青形成的混合沥青所制备的针状焦制作电极时,所得的电极热膨胀系数高、抗折强度低、电阻率大,影响电极使用性能的问题;进而提出一种作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,采用上述混合沥青所制备的针状焦制作电极时,能够降低电极的热膨胀系数和电阻率,并且能够提高电极的抗折强度。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,其包括:

[0007] a. 将重量比为 1:1 ~ 9:1 的煤沥青和石油沥青在 200℃下混合均匀得到混合沥青;

[0008] b. 将所述混合沥青与洗油按照 1:9 ~ 1:1 的重量比混合并在 220 ~ 280℃下保持 40 ~ 60min,经离心得到脱杂质的原料母液;

[0009] c. 将所述原料母液加热至 370-390℃后输入绝对压力为 20-40Kpa 的真空釜中进

行闪蒸,待所述原料母液温度降至 250℃时,闪蒸结束,真空釜底的物料即为精制沥青。

[0010] 步骤 a 中所述离心处理的条件为:离心力为 2000-4000G,温度为 180 ~ 220℃,时间为 2-8min。

[0011] 所述精制沥青的软化点为 55 ~ 78℃。

[0012] 所述煤沥青是软化点为 65 ~ 80℃的中温煤沥青。

[0013] 所述石油沥青的软化点为 40 ~ 50℃。

[0014] 进一步,步骤 c 中还包括对闪蒸蒸出的轻质组分进行回收。

[0015] 本发明与现有技术方案相比具有以下有益效果:

[0016] (1) 本发明所述的作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,包括将重量比为 1:1 ~ 9:1 的煤沥青和石油沥青在 200℃下混合均匀得到混合沥青;接着将所述混合沥青与洗油按照 1:9 ~ 1:1 的重量比混合并在 220 ~ 280℃下保持 40 ~ 60min,经离心得到脱杂质的原料母液;最后将所述原料母液加热至 370-390℃后输入绝对压力为 20-40Kpa 的真空釜中进行闪蒸,待所述原料母液温度降至 250℃时,闪蒸结束,真空釜底的物料即为精制沥青。申请人研究发现,石油沥青中含有大量小分子芳烃,煤沥青中含有大量大分子芳烃,按照上述比例加入石油沥青和煤沥青后,与洗油加热至 220 ~ 280℃混合、离心处理,加热至 370-390℃输入绝对压力为 20-40Kpa 的真空釜闪蒸后,能够得到大分子芳烃和小分子芳烃比例合适、粘度适宜的精制沥青原料,经现有的焦化技术焦化并制作成电极后即可得到热膨胀系数低、抗折强度高、电阻率小的电极。

[0017] (2) 本发明所述的作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,所述离心处理的条件为:离心力为 2000-4000G,温度为 180 ~ 220℃,时间为 2-8min。上述离心处理的条件使原料母液中的杂质含量进一步降低,进而降低了精制沥青中的杂质含量,提高了采用上述精制沥青原料的纯度,从而进一步提高了最终所制备电极的性能。

[0018] (3) 本发明所述的作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,所述煤沥青是软化点为 65 ~ 80℃的中温煤沥青;所述石油沥青的软化点为 40 ~ 50℃。进一步控制所述煤沥青和所述石油沥青的软化点在上述范围内,使制备得到的精制沥青的软化点为 55 ~ 78℃,有利于最终制备得到致密度高的电极材料。

[0019] (4) 本发明所述的作为针状焦原料的混合沥青的处理方法,步骤 c 中还包括对闪蒸蒸出的轻质组分进行回收。上述操作可以实现对溶剂的回收再利用,以及得到一部分轻质馏分,节约了能源,提高了经济效益。

## 具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] a. 将软化点为 70℃的中温煤沥青和软化点为 40℃的石油沥青按照重量比 9:1 混合并在 200℃下混合均匀得到混合沥青;

[0022] b. 将所述混合沥青与洗油按照 1:2 的重量比混合并在 220℃下保持 40min,经 2000G 离心力、180℃条件下离心处理 2min,即得到脱杂质的原料母液;

[0023] c. 将所述原料母液加热至 370℃后,用泵将其输入绝对压力为 20Kpa 的真空釜中进行闪蒸,待所述原料母液温度降至 250℃时,闪蒸结束,真空釜底的物料即为精制沥青 A;所述精制沥青 A 的软化点为 72℃。

[0024] 实施例 2

[0025] a. 将软化点为 70℃的中温煤沥青和软化点为 45℃的石油沥青按照重量比 3:2 混合并在 200℃下混合均匀得到混合沥青；

[0026] b. 将所述混合沥青与洗油按照 1:1 的重量比混合并在 250℃下保持 50min, 经 3000G 离心力、200℃条件下离心处理 5min, 即得到脱杂质的原料母液；

[0027] c. 将所述原料母液加热至 380℃后, 用泵将其输入绝对压力为 30Kpa 的真空釜中进行闪蒸, 待所述原料母液温度降至 240℃时, 闪蒸结束, 真空釜底的物料即为精制沥青 B；所述精制沥青 B 的软化点为 68℃。

[0028] 实施例 3

[0029] a. 将软化点为 80℃的中温煤沥青和软化点为 48℃的石油沥青按照重量比 1:1 混合并在 200℃下混合均匀得到混合沥青；

[0030] b. 将所述混合沥青与洗油按照 1:9 的重量比混合并在 280℃下保持 60min, 经 4000G 离心力、220℃条件下离心处理 8min, 即得到脱杂质的原料母液；

[0031] c. 将所述原料母液加热至 390℃后, 用泵将其输入绝对压力为 40Kpa 的真空釜中进行闪蒸, 待所述原料母液温度降至 250℃时, 闪蒸结束, 真空釜底的物料即为精制沥青 C；所述精制沥青 C 的软化点为 78℃。

[0032] 实施例 4

[0033] a. 将软化点为 65℃的中温煤沥青和软化点为 50℃的石油沥青按照重量比 5:1 混合并在 200℃下混合均匀得到混合沥青；

[0034] b. 之后将所述混合沥青与洗油按照 2:3 的重量比混合并在 250℃下保持 50min, 经 3000G 离心力、190℃条件下离心处理 5min, 即得到脱杂质的原料母液；

[0035] c. 将所述原料母液加热至 380℃后, 用泵将其输入绝对压力为 30Kpa 的真空釜中进行闪蒸, 待所述原料母液温度降至 240℃时, 闪蒸结束, 真空釜底的物料即为精制沥青 D；所述精制沥青 D 的软化点为 55℃。

[0036] 对比例 1

[0037] 将除去喹啉不溶物的煤焦油 1Kg 与芳香度较高的催化裂化渣油 3Kg 混合, 接着在 440℃、1MPa 下在氮气气氛中热处理 3h 得到精制沥青 E。

[0038] 对比例 2

[0039] (1) 将软化点为 70℃的中温煤沥青和软化点为 40℃的石油沥青按照重量比 9:1 混合并在 200℃下混合均匀得到混合沥青；

[0040] (2) 将所述混合沥青与溶剂按照 1:1 的重量比混合并在 220℃下保持 40min, 经 2000G 离心力、180℃条件下离心处理 2min, 即得到脱杂质的原料母液；其中, 所述溶剂为煤油和洗油配成的密度为 0.82g/cm<sup>3</sup> 的混合物；

[0041] (3) 将所述原料母液送入蒸馏装置进行减压蒸馏, 所述蒸馏装置内的工艺条件为：将装有原料母液的蒸馏装置的绝对压力调节至 10mmHg 柱, 然后缓慢加热使得馏出口气相温度至 190℃, 并以 60r/min 转速搅拌, 直至无馏出油蒸出即可；在蒸馏装置底部的存留物为精制沥青 F。

[0042] 测试例

[0043] 采用上述实施例 1-4 和对比例 1-2 所制备的精制沥青 A-F 制备电极 A-F, 制备方法

如下：

[0044] 称取 150g 精制沥青进行粉碎处理，使其粒径为 1-5cm，之后加入到焦化反应釜，与所述焦化反应釜气密连接设置有馏出油收集器；用氮气或氩气对所述焦化反应釜进行排空，在惰性气体氮气或氩气保护下，控制压力为 0.3-0.8MPa，以 2-5℃/min 的升温速率将精制沥青加热至 490-500℃，保温 6-12h，再以 1-10℃/min 的升温速率加热至最高制备温度 1200-1400℃，保温 1h，制备得到针状焦，将针状焦与粘结剂沥青捏合成型，经过两浸三焙、2500℃ 下的石墨化处理，并通过机加工制备得到石墨电极。

[0045] 需要说明的是，由精制沥青制备电极的工艺还可采用现有技术存在的其他任何方法。

[0046] 对上述电极 A-F 的热膨胀系数、电阻率和抗折强度进行测定，测定结果见表 1。

[0047] 表 1

[0048]

电极	过程参数			电极的性质		
	惰性气体	最高制备温度的升温速率 (℃/min)	最高制备温度 (℃)	热膨胀系数 (10 <sup>-6</sup> /℃)	抗折强度 (Mpa)	电阻率 (μΩ·m)
A	氮气	5	1200	1.21	23.3	4.11
B	氮气	1	1200	1.25	24.8	3.65
C	氩气	5	1300	1.17	22.9	3.83
D	氩气	10	1400	1.19	25.1	4.05
E	氮气	5	1200	1.89	15.8	6.86
F	氮气	2	1200	1.47	17.8	5.72

[0049]

[0050] 由表 1 中结果可以看出，利用对比例 1 和 2 中制备得到的电极的 CTE 值、电阻率值均远远大于实施例 1-4，抗折强度则低于实施例 1-4。尤其通过与对比例 2 进行比对可以看出，经本发明所述处理方法得到的精制沥青，在用于制备电极产品时能大幅度提高产品的性能。

[0051] 虽然本发明已经通过上述具体实施例对其进行了详细的阐述，但是，本专业普通技术人员应该明白，在此基础上所做出的未超出权利要求保护范围的任何形式和细节的变化，均属于本发明所要保护的范围。