



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202227770 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：111101013

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 10 日

(51)Int. Cl.：

*F27D5/00 (2006.01)**F27D15/00 (2006.01)**C01B32/33 (2017.01)**B01J23/04 (2006.01)*

(30)優先權：2021/01/11

中國大陸

202110029311.0

2021/01/11

中國大陸

202110029256.5

(71)申請人：大陸商中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72)發明人：張舒冬 ZHANG, SHUDONG (CN)；張 長安 ZHANG, CHANGAN (US)；宋永一 SONG, YONGYI (CN)；劉繼華 LIU, JIHUA (CN)；方向晨 FANG, XIANGCHEN (CN)；馬銳 MA, RUI (CN)；蔡海樂 CAI, HAILE (CN)；趙麗萍 ZHAO, LIPING (CN)；廖昌建 LIAO, CHANGJIAN (CN)；孟凡飛 MENG, FANFEI (CN)；王海波 WANG, HAIBO (CN)；張慶軍 ZHANG, QINGJUN (CN)；王超 WANG, CHAO (CN)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 40 頁

(54)名稱

一種石油焦處理裝置、方法及處理系統

(57)摘要

本發明公開了一種石油焦處理裝置、處理方法及處理系統。所述處理裝置包括活化單元，該活化單元為環形爐反應器。所述處理系統包括第一反應器、所述處理裝置用作的第二反應器、洗滌分離單元、冷卻單元、溶解分離單元、洗滌乾燥單元、任選的再生單元、任選的乾燥焙燒單元和任選的蒸發結晶單元。同時提供一種採用上述處理系統處理石油焦生產碳材料的方法。本發明的處理裝置、處理方法及處理系統可以實現連續化生產，具有活化效率高、碳材料產品性質穩定的特點。

指定代表圖：

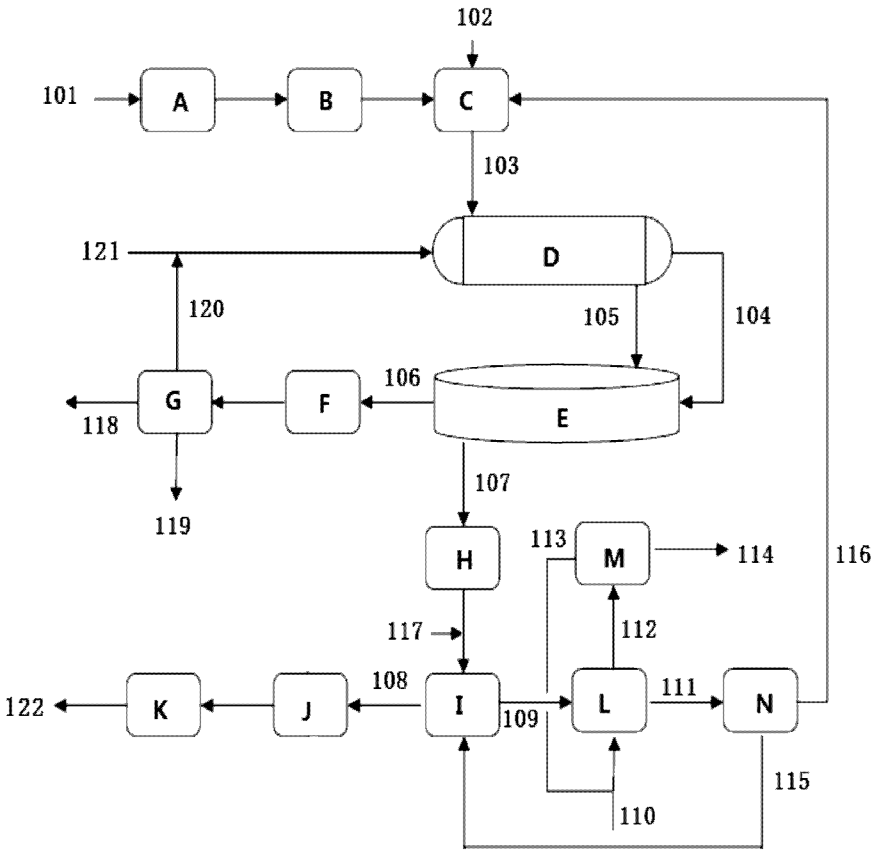


圖 1

- 符號簡單說明：
- 101:石油焦原料
  - 102:活化劑
  - 103:混合物料
  - 104:第一氣相物料
  - 105:第一固相物料
  - 106:第二氣相物料
  - 107:第二固相物料
  - 108:第三固相物料
  - 109:第一液相物料
  - 110:沉澱劑
  - 111:第二液相物料
  - 112:第四固相物料
  - 113:沉澱劑
  - 114:二氧化碳氣體
  - 115:第三氣相物料
  - 116:第五固相物料
  - 118:氫氣
  - 119:其他氣體
  - 120:氮氣
  - 121:惰性氣氛
  - 122:多孔碳材料產品

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 一種石油焦處理裝置、方法及處理系統

【中文】

本發明公開了一種石油焦處理裝置、處理方法及處理系統。所述處理裝置包括活化單元，該活化單元為環形爐反應器。所述處理系統包括第一反應器、所述處理裝置用作的第二反應器、洗滌分離單元、冷卻單元、溶解分離單元、洗滌乾燥單元、任選的再生單元、任選的乾燥焙燒單元和任選的蒸發結晶單元。同時提供一種採用上述處理系統處理石油焦生產碳材料的方法。本發明的處理裝置、處理方法及處理系統可以實現連續化生產，具有活化效率高、碳材料產品性質穩定的特點。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

101 石油焦原料

102 活化劑

103 混合物料

104 第一氣相物料

105 第一固相物料

106 第二氣相物料

107 第二固相物料

108 第三固相物料

- 109 第一液相物料
- 110 沉澱劑
- 111 第二液相物料
- 112 第四固相物料
- 113 沉澱劑
- 114 二氧化碳氣體
- 115 第三氣相物料
- 116 第五固相物料
- 118 氫氣
- 119 其他氣體
- 120 氮氣
- 121 惰性氣氛
- 122 多孔碳材料產品

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 一種石油焦處理裝置、方法及處理系統

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種石油焦處理裝置、方法及系統，尤其是涉及一種以石油焦為原料製備多孔碳材料的處理裝置、方法及系統。

【先前技術】

【0002】 石油焦是延遲焦化裝置的產物，具有熱值高、水分高、揮發分低等特點，其產量約為焦化裝置原料油的25%-30%。隨著延遲焦化技術的進一步發展，如何有效利用石油焦並提高其產品附加值是目前業界面臨的一項難題。以石油焦為原料製備多孔碳材料是近年來興起的石油焦增值利用的有效途徑之一。

【0003】 石油焦基多孔碳材料具有雜質含量低、比表面積高、物理性質與化學性質穩定等特點，廣泛應用於工業、農業、國防、科技等各個領域。與生物質、煤炭、瀝青等原料相比，石油焦石墨化程度較高，相對難於活化。石油焦活化一般採用氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物作為活化劑，在活化過程中存在設備腐蝕嚴重、產品性質不穩定等問題。

【0004】 美國專利US4082694A公開了一種活性碳及製備方法，其包括：將粉碎的煤、煤焦炭、石油焦或其混合物的進料在相當大重量比的含水氫氧化鉀的存在下，在第一較低溫度下攪拌加熱，以使混合物脫水；升至第二更高溫度以活化脫水得到的結合物，然後冷卻並洗滌，以除去無機物以形成較高比表

面積的活性碳。所製備的活性碳具有籠狀結構，具有微孔性，具有良好的堆積密度和總有機碳指數。例如，製備方法可包括：將石油焦與三倍重量的氫氧化鉀混合，在300-500°C的溫度下進行脫水，再在700-800°C的溫度下活化，活化後的混合物經水洗製得比表面積達到2600 m<sup>2</sup>/g的活性碳。

【0005】 JP95-215711提供了一種800°C減壓條件下用3倍重量氫氧化鉀活化石油焦的方法，製得了比表面大於3000 m<sup>2</sup>/g的活性碳，其中採用隧道窯活化爐。

【0006】 中國專利CN1304788A將KOH與石油焦按5:1的重量比例混合，在高溫下活化製備出比表面積超過3500 m<sup>2</sup>/g的活性碳。

【0007】 目前，現有技術中石油焦活化過程採用的鹼焦比較大，會引起活化設備腐蝕嚴重的問題。關於石油焦鹼活化的裝置，一般採用迴轉窯或隧道窯來進行。在使用迴轉窯高溫活化時，由於物料的物理狀態會隨溫度變化，因此旋轉過程中部分物料液化並黏結在迴轉窯反應器器壁上，形成緻密的料層，影響熱傳，造成物料受熱不均，從而會影響活化進程，由此導致產品性質不穩定。在使用隧道窯時，進料通過傳送帶傳送，在通過隧道窯的同時進行高溫活化。隧道窯通常採用較長的撓性傳送帶及支撐結構，在活化過程中的高溫和高鹼條件下，傳送帶及其支撐結構易發生結構性塌腰，並易受腐蝕，使活化設備不能正常運行。雖然已經實現了石油焦製備活性碳的工業化生產，但是仍存在活化劑成本高、產品性質不穩定的問題。因此，仍然需要進一步開發以石油焦為原料製備多孔碳材料的處理方法、裝置及系統。

## 【發明內容】

【0008】 為克服現有技術中的不足，本發明的主要目的是提供一種石油焦處理方法、處理裝置及處理系統。本發明處理方法、處理裝置及處理系統可以實現連續化生產，具有活化效率高、碳材料產品性質穩定的特點。

【0009】 本發明第一方面提供一種石油焦處理方法，所述處理方法包括如下步驟：

【0010】 (1) 石油焦原料與活化劑進入第一反應器，在非反應性氣氛下進行第一處理，處理後得到第一氣相物料和第一固相物料；

【0011】 (2) 步驟(1)得到的第一固相物料和第一氣相物料進入第二反應器進行第二熱處理，處理後得到第二氣相物料和第二固相物料；

【0012】 (3) 步驟(2)中得到的第二固相物料冷卻，與水混合，並且進行液固分離，得到第一液相物料和第三固相物料，其中所述第三固相物料進一步經洗滌、乾燥後得到多孔碳材料。

【0013】 優選，上述石油焦處理方法還包括以下步驟：

【0014】 (4) 步驟(3)得到的第一液相物料與沉澱劑接觸進行反應，反應流出物經液固分離得到第二液相物料和第四固相物料，其中所述第四固相物料經乾燥煅燒後作為沉澱劑循環使用。

【0015】 進一步優選，上述石油焦處理方法還包括以下步驟：

【0016】 (5) 步驟(4)得到的第二液相物料經蒸發結晶處理，得到第三氣相物料和第五固相物料，其中第五固相物料作為活化劑回收使用。

【0017】 本發明所述的石油焦處理方法中，所述石油焦原料優選先進行乾燥處理和破碎處理，再與活化劑進入步驟(1)中的第一反應器。所述乾燥處理按本領域公知的方法進行。一般情況下，乾燥後的石油焦原料含水量不大

於2 wt%，優選為不大於1 wt%。所述破碎處理按本領域公知的方法進行。破碎後石油焦原料的細微性不大於200  $\mu\text{m}$ ，優選為不大於150  $\mu\text{m}$ 。

【0018】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（1）中所述第一處理條件為：處理溫度為200-500°C，優選為350-450°C。

【0019】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（1）中所述活化劑與石油焦原料的質量比為0.5:1-8:1，優選為1:1-5:1。

【0020】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（1）中所述活化劑可以為鹼金屬化合物，優選選自於氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉中的一種或幾種，更優選為氫氧化鉀和氫氧化鈉中的一種或兩種與碳酸鉀和碳酸鈉中的一種或兩種形成的混合物，最優選為氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物。在一個變型中，所述氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物中，碳酸鉀含量為1-30 wt%，優選為5-20 wt%。

【0021】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（1）中所述非反應性氣氛可以為氮氣、惰性氣體中的一種或幾種，優選為氮氣。所述惰性氣體為氦氣、氖氣、氬氣、氙氣中的一種或幾種。其中，所述非反應性氣氛的通入量以石油焦原料質量計，每kg石油焦原料通入非反應性氣氛100-2000L，優選為500-1000L。

【0022】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（1）中所述第一反應器可以為迴轉窯反應器。所述迴轉窯反應器可以採用本領域現有通用型結構的反應器，本領域技術人員可以根據需要自行選擇。進一步的，迴轉轉動速率為0.1-2 rpm，優選為0.5-1 rpm。

【0023】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（2）中所述第二熱處理條件如下：壓力為10-100 Pa（錶壓），優選為20-50 Pa（錶壓）；處理溫度為700-1000°C，優選為800-950°C。所述第二熱處理包括高溫處理和降溫處理，其中高溫處理包括升溫處理和恆溫處理。在所述升溫處理中，升溫時間為30-300 min；優選為60-至180 min。在所述恆溫處理中，恆溫時間為10-120 min，優選為20-60 min。在所述降溫處理中，恆溫處理後的物料被降溫至300-500°C。所述升溫處理採用燃氣或電熱輻射加熱方式進行；所述恆溫處理可以採用微波加熱方式；所述降溫可以通過水冷或者通入氣體將恆溫處理後的物料冷卻。

【0024】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（2）中得到的第二氣相物料經過水洗後，進入分離單元進行分離。分離單元可以採用一種或多種分離手段的組合以得到不同的氣體產品，如可以得到氮氣、氫氣、其他氣體（主要包括一氧化碳、二氧化碳和甲烷等含烴氣體）。所述水洗可以採用文丘裡洗滌塔進行。所述分離單元可以包括冷凍、變壓吸附、膜分離等設備中的一種或多種。分離後得到的氮氣可以作為非反應性氣氛循環回第一處理器使用。分離後得到的二氧化碳和氫氣可以作為產品儲存後另做他用。分離後得到的含烴氣體和一氧化碳可以作為燃料使用，用於所述升溫處理。本領域技術人員可以根據氣體組成和實際需要自行選擇用於分離單元的設備，這種具體選擇對於本領域技術人員來說屬於必備的基本技能。

【0025】 本發明所述的石油焦處理方法中，所述第二反應器為一種環形爐反應器，其包括：殼體，該環形殼體形成密封的環形空間，並分為進出料區、高溫區以及降溫區，其中高溫區可包括升溫段和恆溫段；轉盤，其設於殼體內並沿殼體的環形空間佈置，其中轉盤可相對於殼體轉動，從而轉盤在進出料區

接收第一固相物料，並攜帶第一固相物料依次進入高溫區和降溫區，然後在進出料區出料；和擋板，其位於殼體內部並固定在殼體上，並間隔地設置在轉盤上方，其中擋板上設有多個導流孔。

【0026】進一步，上述技術方案中，升溫段採用燃氣或電熱輻射加熱方式，並且升溫段升溫到溫度為700至1000℃，升溫時間為30至300分鐘；恆溫段採用微波加熱，恆溫段的恆溫溫度為700至1000℃，恆溫時間為10至120分鐘。

【0027】進一步，上述技術方案中，升溫段升溫到溫度為800至950℃，升溫時間可以為60至180分鐘；恆溫段採用微波加熱，恆溫段的恆溫溫度可以為800至950℃，恆溫時間可以為20至60分鐘。

【0028】進一步，上述技術方案中，降溫區可將經過恆溫段的物料冷卻至300-500℃。優選，降溫區可通過水冷盤管將經過恆溫段的物料冷卻至300-500℃。

【0029】進一步，上述技術方案中，環形爐反應器還包含：一個或多個載氣入口，其設於進出料區；氣體出口，其設於高溫區。可以設置三個載氣入口，分設於進出料區的起點位置、中間位置以及終點位置。

【0030】進一步，上述技術方案中，擋板垂直於轉盤表面設置；多個導流孔可以設置在擋板上部三分之一至二分之一位置處，導流孔的開孔率可以設置為20%至30%。導流孔的進氣側孔徑設置為大於出氣側孔徑。導流孔可呈圓臺形。

【0031】進一步，上述技術方案中，氣體出口可設於高溫區的恆溫段。

【0032】 進一步，上述技術方案中，進出料區設有進料器，該進料器可包括：一個或多個星型閥，用於防止殼體內氣體進入第一固相物料管線；佈料器，其用於將進入殼體內的第一固相物料均勻佈設在轉盤上。

【0033】 進一步，上述技術方案中，進出料區設有出料系統，該出料系統固定在殼體內，包括：螺旋出料器，其將從頂部進入的出料橫向輸出；傳送帶，其傾斜設置且一端位於螺旋出料器的頂部以將出料送到螺旋出料器的頂部；提升面，其傾斜設置並將位於轉盤上的作為出料的第二固相物料提升至傳送帶的另一端。

【0034】 進一步，上述技術方案中，提升面可包括：一級提升面，其將細微性分佈D10直徑以上的第二固相物料顆粒提升至傳送帶；二級提升面，其將細微性分佈D10直徑以下的第二固相物料顆粒提升至傳送帶。

【0035】 進一步，上述技術方案中，一級提升面的最下端可與所轉盤表面為非接觸狀態，並採用剛性材料製作且呈鋸齒狀。二級提升面的最下端可與轉盤表面為接觸狀態，並採用撓性材料製作。

【0036】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（3）中所述第二固相物料冷卻至20-100°C，優選為50-80°C後與水混合，所述水的用量為第二固相物料重量的2-10倍，優選為3-5倍。所述冷卻可以在冷渣機中進行，所述冷渣機可以採用本領域現有冷渣機中的任一種。

【0037】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（3）中所述第三固相物料進一步經洗滌、乾燥後得到多孔碳材料，所述多孔碳材料優選為活性碳。所述洗滌可以包括水洗和酸洗。優選在水洗中用水洗滌至濾液呈中性為止。水洗可以採用釜式逐級洗滌，也可以採用帶式洗滌。所述酸洗為用酸洗滌，其中所

述酸可以為鹽酸、硫酸或它們的混合物。通常情況下酸以濃度為1-10 wt%的水溶液使用。所述乾燥溫度為50-200°C，優選為80-160°C。所述乾燥可以在空氣氣氛、氮氣氣氛或真空條件下進行。

【0038】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（4）中所述沉澱劑可以為氧化鈣和/或氫氧化鈣，優選為氫氧化鈣。以鈣離子為基準計，沉澱劑加入量為第一液相物料中碳酸根離子物質量的70-100%，優選為70-95%，進一步優選為75-90%。

【0039】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（4）中所述第一液相物料與沉澱劑接觸進行反應的溫度為60-95°C，優選為80-90°C。

【0040】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（4）中所述第四固相物料經乾燥煅燒後作為沉澱劑循環使用，其中所述乾燥溫度為80-200°C，優選為120-160°C，並且煅燒溫度為700-1200°C，優選為800-1000°C。

【0041】 本發明所述的石油焦處理方法中，步驟（5）中所述蒸發結晶得到的第三氣相物料經冷凝後可以循環回步驟（3）中，與冷卻後的第二固相物料混合。

【0042】 本發明第二方面提供一種石油焦處理裝置，包括活化單元，其中該活化單元為環形爐反應器，其包括：殼體，殼體形成密封的環形結構，並分為進出料區、高溫區以及降溫區，其中高溫區可包括升溫段和恆溫段；轉盤，其設於殼體內並沿環形空間佈置，其中轉盤可相對於殼體轉動，從而轉盤在進出料區接收石油焦和活化劑的混合進料，並攜帶石油焦和活化劑的混合進料依次進入高溫區和降溫區，然後在進出料區出料；和擋板，其位於殼體內部並固定在殼體上，並間隔地設置在轉盤上方，其中擋板上設有多個導流孔。

【0043】 在一個變型中，本發明的石油焦處理裝置用於以石油焦為原料製備多孔碳材料，例如活性碳。

【0044】 進一步，上述技術方案中，升溫段升溫到溫度為700至1000℃，升溫時間為30至300分鐘；恆溫段採用微波加熱，恆溫段的恆溫溫度為700至1000℃，恆溫時間為10至120分鐘。

【0045】 進一步，上述技術方案中，升溫段升溫到溫度可以為800至950℃，升溫時間可以為60至180分鐘；恆溫段採用微波加熱，恆溫段的恆溫溫度可以為800至950℃，恆溫時間可以為20至60分鐘。

【0046】 進一步，上述技術方案中，降溫區可將經過恆溫段的混合進料冷卻至300-500℃，例如降溫區可通過水冷盤管進行冷卻。

【0047】 進一步，上述技術方案中，活化單元還包含：一個或多個載氣入口，其設於進出料區；氣體出口，其設於高溫區。可以設置三個載氣入口，分設於進出料區的起點位置、中間位置以及終點位置。

【0048】 進一步，上述技術方案中，擋板垂直於轉盤表面設置；多個導流孔可以設置在擋板上部三分之一至二分之一位置處，導流孔的開孔率可以設置為20%至30%。導流孔的進氣側孔徑設置為大於出氣側孔徑。導流孔可呈圓臺形。

【0049】 進一步，上述技術方案中，氣體出口可設於高溫區的恆溫段。

【0050】 進一步，上述技術方案中，進料區設有進料器，該進料器可包括：一個或多個星型閥，用於防止殼體內氣體進入輸送混合進料的管線；佈料器，用於將進入殼體內的混合進料佈設在轉盤上。

【0051】 進一步，上述技術方案中，進出料區設有出料系統，該出料系統固定在殼體內，包括：螺旋出料器，其將從頂部進入的出料橫向輸出；傳送帶，其傾斜設置且一端位於螺旋出料器的頂部以將出料送到螺旋出料器的頂部；提升面，其傾斜設置並將位於轉盤上的出料提升至傳送帶的另一端。

【0052】 進一步，上述技術方案中，提升面可包括：一級提升面，其將細微性分佈D10直徑以上的物料顆粒提升至傳送帶；二級提升面，其將細微性分佈D10直徑以下的物料顆粒提升至傳送帶。

【0053】 進一步，上述技術方案中，一級提升面的最下端可與所轉盤表面為非接觸狀態，並採用剛性材料製作且呈鋸齒狀。二級提升面的最下端可與轉盤表面為接觸狀態，並採用撓性材料製作。

【0054】 進一步，上述技術方案中，本發明的裝置還可包括：活化劑回收單元，其將對出料進行洗滌和分離，並對獲得的液相產品進行苛化反應，以回收活化劑。

【0055】 進一步，上述技術方案中，本發明的裝置還可包括：預處理單元，其將石油焦和活化劑進行混合、破碎，並將混合料加熱至400-500℃，以將混合料預轉化，然後送入活化單元。活化劑與石油焦可以按照重量比為1:1至5:1進行混合。預處理單元可以是迴轉窯，用於將混合料預轉化。

【0056】 進一步，上述技術方案中，本發明的裝置還可包括：氣體處理單元，其將經活化單元氣體出口排出的氣相產品進行淨化、分離後輸出氫氣。

【0057】 進一步，上述技術方案中，本發明的裝置還可包括：洗滌精製單元，其將活化單元的出料進行洗滌並分離，其中分離後的固相產品進行烘乾製得活性炭。

【0058】 本發明協力廠商面提供一種石油焦處理系統，所述處理系統包括：

【0059】 第一反應器，用於接收並處理石油焦原料和活化劑，處理後得到第一氣相物料和第一固相物料；

【0060】 第二反應器，用於接收並處理第一氣相物料和第一固相物料，處理後得到第二氣相物料和第二固相物料；

【0061】 洗滌分離單元，用於接收並處理來自第二反應器的第二氣相物料，以得到氮氣、氫氣和其他氣體；

【0062】 冷卻單元，用於接收來自第二反應器的第二固相物料，並將其冷卻處理，得到冷卻後第二固相物料；

【0063】 溶解分離單元，用於接收來自冷卻單元的冷卻後第二固相物料和水，它們混合後並經液固分離後得到第一液相物料和第三固相物料；

【0064】 洗滌乾燥單元，用於接收來自溶解分離單元的第三固相物料和洗滌液，經洗滌、乾燥處理後得到活性碳。

【0065】 優選，上述石油焦處理系統還包括：

【0066】 再生單元，用於接收沉澱劑和來自溶解分離單元的第一液相物料，處理並經液固分離後得到第二液相物料和第四固相物料；

【0067】 乾燥煅燒單元，用於接收並處理來自再生單元的第四固相物料，經乾燥煅燒後得到再生後沉澱劑。

【0068】 進一步優選，上述石油焦處理系統還包括：

【0069】 蒸發結晶單元，用於接收並處理來自再生單元的第二液相物料，經蒸發結晶後得到的第三氣相物料和第五固相物料，其中第五固相物料作為活化劑回收使用。

【0070】 在本發明的處理系統中，

【0071】 第一反應器的進料口與石油焦進料管線和活化劑進料管線連通；

【0072】 第二反應器的氣相進料口通過第一氣相管線與第一反應器的氣相出料口連通，其固相進料口通過第一固相管線與第一反應器的固相出料口連通；

【0073】 洗滌分離單元進料口通過第二氣相管線與第二反應器的氣相出料口連通；

【0074】 冷卻單元的進料口通過第二固相管線與第二反應器的固相出料口連通；

【0075】 溶解分離單元的進料口通過第三固相管線與冷卻單元的出料口連通；

【0076】 洗滌乾燥單元的進料口通過第四固相管線與溶解器的固相出料口連通；

【0077】 再生單元的進料口通過第一液相管線與溶解分離單元的液相出料口連通；

【0078】 乾燥煅燒單元的進料口通過第五固相管線與再生單元的固相出料口連通；

【0079】 蒸發結晶單元的進料口通過第二液相管線與再生單元的液相出口口連通。

【0080】 本發明所述石油焦處理系統中，所述石油焦進料管線還可以連接乾燥單元和破碎單元，用於將石油焦原料先進行乾燥處理和破碎處理。所述乾燥處理按本領域公知的方法進行。一般情況下，乾燥後的石油焦原料含水量不大於2 wt%，優選為不大於1 wt%。所述破碎處理按本領域公知的方法進行，破碎後石油焦原料的細微性不大於200  $\mu\text{m}$ ，優選為不大於150  $\mu\text{m}$ 。

【0081】 本發明所述石油焦處理系統中，所述第一反應器可以為迴轉窯反應器。所述迴轉窯反應器可以採用本領域現有通用型結構的反應器，本領域技術人員可以根據需要自行選擇。

【0082】 本發明所述石油焦處理系統中，所述洗滌分離單元包括洗滌單元和分離單元，所述洗滌單元和分離單元串聯連接。所述洗滌單元設置一個或多個的洗滌設備，所述洗滌設備優選可以採用文丘裡洗滌塔，用於洗滌第二氣相物料。經過洗滌處理後的第二氣相物料進入分離單元進行分離。分離後得到氮氣、氫氣、二氧化碳、含烴氣體和一氧化碳。所述分離單元可以包括冷凍、變壓吸附、膜分離等設備中的一種或多種。本領域技術人員可以根據氣體組成和實際需要自行選擇用於分離單元的設備，這種具體選擇對於本領域技術人員來說屬於必備的基本技能。

【0083】 本發明所述石油焦處理系統中，所述第二反應器可以採用環形爐反應器，例如如上所述的環形爐反應器，在此不再進行贅述。

【0084】 本發明所述石油焦處理系統中，所述冷卻單元設置一個或多個冷卻設備，所述冷卻設備優選採用冷渣機。所述冷渣機的具體形式可以選自於

滾筒式冷渣機、震動式冷渣機、水冷式冷渣機、盤式冷渣機中的一種或幾種，優選為滾筒式冷渣機。所述冷卻單元用於將第二反應器流出的第二固相物料進一步冷卻至20-100℃，優選為50-80℃。所述冷渣機可以採用本領域現有市售產品，具體型號本領域技術人員可以根據實際需要進行選擇，這種選擇對於本領域技術人員來說是必備的基本技能。

【0085】 本發明所述石油焦處理系統中，所述溶解分離單元可以為帶有攪拌設備的容器，用於接收來自冷卻單元的冷卻後第二固相物料和來自水進料管線的洗滌水，將二者混合後進行液固分離，得到第一液相物料和第三固相物料。洗滌水用量一般為第二固相物料重量的2-10倍，優選3-5倍。本發明所述石油焦處理系統中可以設置一個或多個所述溶解分離單元，優選設置兩個或更多，進一步優選設置兩個。當設置兩個或更多溶解分離單元時，可以切換操作。具體設置數量可以根據第二固相物料的量來合理確定。本發明中所述溶解分離單元間歇操作。蒸發結晶單元蒸發結晶過程中產生的液相物料也可以作為洗滌水使用。

【0086】 本發明所述石油焦處理系統中，所述洗滌乾燥單元包括洗滌單元和乾燥單元。所述洗滌單元包括水洗和酸洗。優選在水洗中用水洗滌至濾液呈中性為止。水洗可以採用釜式逐級洗滌，也可以採用帶式洗滌。所述酸洗為用酸洗滌，其中所述酸可以為鹽酸、硫酸或它們的混合物。通常情況下酸以濃度為1-10 wt%的水溶液使用。所述乾燥單元的乾燥溫度為50-200℃，優選為80-160℃。所述乾燥可以在空氣氣氛、氮氣氣氛或真空條件下進行。

【0087】 本發明所述石油焦處理系統中，所述再生單元為帶有攪拌設備的可加熱耐鹼性材質的容器，優選為釜式容器。

【0088】 本發明所述石油焦處理系統中，所述蒸發結晶單元具體可以採用釜式蒸發器、管式薄膜蒸發器、刮板式真空蒸發器、離心式薄膜蒸發器等設備中的一種或幾種，優選採用釜式蒸發器。

【0089】 與現有技術相比，本發明所述石油焦處理方法、處理裝置及處理系統具有如下優點：

【0090】 1、可用於石油焦製備多孔碳材料方法連續生產，從而有利於實現大規模工業化生產。

【0091】 2、採用環形爐反應器，其中轉盤相對於殼體轉動。在使用時，轉盤攜帶進料在環形爐的殼體內運動。進料與運動中的轉盤與動部件相對靜止，避免進料擾動，由此保證了產品性質均一。環形爐反應器也避免現有方法中採用迴轉窯通常出現的黏壁和採用隧道窯通常會由於長度過長出現的傳送結構性塌腰的問題。而且，環形爐反應器的高溫區在升溫段採用燃氣或電燃氣輻射加熱與在恆溫段採用微波加熱。燃氣或電輻射加熱具有經濟成本合算的優勢，並且熱量由物料表面向內部傳遞。微波加熱使熱量由物料內部向外部傳遞。因此，通過兩者的結合，在高溫區實現了最佳的加熱效果，同時加熱更均勻，相應避免了由此導致的產品性質不均的問題。另外，可以考慮恆溫段由傳統恆溫段和微波恆溫段組成，其中傳統恆溫段仍採用燃氣或電輻射加熱方式並且微波恆溫段採用微波加熱方式。這種佈置可以避免全部使用微波加導致的能耗和成本增加。並且，環形爐反應器在轉盤上方的設置擋板以及在擋板上設置導流孔的設計。這不僅可將進料受熱後餾出的高溫氣體移出殼體，減少返混；還能將活化過程中產生的細灰渣沉降在擋板處，有效避免細灰渣在氣體出口處累積，從而堵塞管線。

【0092】 3、包括通過對活化劑進行再生，實現循環利用，降低活化劑用量，節約成本。同時，載氣、洗滌水等公用工程資源也循環利用，減少排放，符合綠色經濟要求。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0093】

圖1為本發明石油焦處理方法的流程示意圖。

圖2是本發明的環形爐反應器立體示意圖（主要示意殼體和微波加熱佈置方式）。

圖3是本發明的環形爐反應器的俯視示意圖。

圖4是本發明的環形爐反應器的剖視示意圖（主要示意轉盤的局部剖視）。

圖5是本發明擋板的截面示意圖（示出擋板上的導流孔結構）。

圖6是本發明出料系統的結構示意圖。

圖7是本發明一級提升面最下端結構示意圖。

#### 【實施方式】

【0094】 下面結合實施例進一步說明本發明的技術內容和效果，但不因此限制本發明。

【0095】 除非另有其他明確表示，否則在整個說明書和申請專利範圍中，術語“包括”或其變換如“包含”或“包括有”等等將被理解為包括所陳述的元件或組成部分，而並未排除其他元件或其他組成部分。

【0096】 在本文中，為了描述的方便，可以使用空間相對術語，諸如“下面”、“下方”、“下”、“上面”、“上方”、“上”等，來描述一個元件或特徵與另一元件或特徵在附圖中的關係。應理解的是，空間相對術語旨在包含除了在圖中所繪的方向之外物件在使用或操作中的不同方向。例如，如果在圖中的物件被翻轉，則被描述為在其他元件或特徵“下方”或“下”的元件將取向在所述元件或特徵的“上方”。因此，示範性術語“下方”可以包含下方和上方兩個方向。物件也可以有其他取向（旋轉90度或其他取向）且應對本文使用的空間相對術語作出相應的解釋。

【0097】 在本文中，術語“第一”、“第二”等是用以區別兩個不同的元件或部位，並不是用以限定特定的位置或相對關係。換言之，在一些實施例中，術語“第一”、“第二”等也可以彼此互換。

【0098】 在本文中，參數（例如，數量或條件）的所有數字值都應理解為在所有情況下均由術語“約”修飾，無論“約”是否實際上出現在該數字值之前。

【0099】 圖1顯示本發明石油焦處理方法的一個實施方案，所述處理方法包括如下步驟：石油焦原料101在乾燥單元A和破碎單元B進行乾燥和破碎處理。乾燥和破碎處理後的石油焦原料與活化劑102在混合單元C進行混合。得到的混合物料103進入第一反應器D，在惰性氣氛121存在下進行第一處理，處理後得到第一氣相物料104和第一固相物料105。得到的第一固相物料105和第一氣相物料104進入第二反應器E進行第二熱處理，處理後得到的第二氣相物料106和第二固相物料107。得到的第二氣相物料106在洗滌分離單元G進行處理（例如在氣體洗滌塔進行水洗並在分離單元進行分離），得到氮氣120、氫氣118、其他氣體119（其他氣體中主要包括一氧化碳、二氧化碳、甲烷等烴類氣

體)，其中分離單元可以採用冷凍、變壓吸附、膜分離等設備中的一種或多種。分離後得到的含烴氣體和一氧化碳可以作為燃料，用於第二反應器的升溫處理。分離後得到的氮氣可以作為非反應性氣氛循環回第一處理器使用。分離後得到的氫氣可以作為產品儲存。得到的第二固相物料107在冷卻單元（例如冷渣機）H中進行冷卻。冷卻後的第二固相物料進入溶解分離單元I與水混合，混合的物料經液固分離，得到第一液相物料109和第三固相物料108。所述第三固相物料108進入洗滌乾燥單元，在洗滌單元J進行水洗和酸洗並在乾燥單元K進行乾燥，得到多孔碳材料產品（例如活性碳）122。得到的第一液相物料109與沉澱劑110進入再生單元L進行接觸反應，反應流出物經液固分離後得到第二液相物料111和第四固相物料112。所述第四固相物料112在乾燥煅燒單元進行乾燥煅燒，得到再生的沉澱劑113和二氧化碳氣體114。得到的再生沉澱劑113可以循環回再生單元L重複使用。得到的第二液相物料111進入蒸發結晶單元進行蒸發結晶處理，得到第三氣相物料115和第五固相物料116。得到的第五固相物料116為再生的活化劑，被循環到混合單元C回收使用。得到的第三氣相物料115經冷凝後被循環到溶解分離單元I重複利用。

【0100】 如圖2至4所示，作為第二反應器E的為本發明的環形爐反應器。環形爐反應器包括殼體2，所述環形殼體2形成密封的環形空間，並分為進出料區（圖3中的圓環左上部分）、高溫區（圖3中的圓環右半部分）以及降溫區（圖3中的圓環左下部分）。在該環形爐反應器內，壓力可設置為10-100 Pa（錶壓），優選為20-50 Pa（錶壓）。所述環形爐反應器還包括轉盤25。轉盤25設於環形殼體2內並沿殼體的環形空間佈置。轉盤25可通過其底部的傳動機構250進行驅動，使得轉盤25相對於殼體2轉動。進出料區的進料器21將第一固相物料佈設

在轉盤25上。轉盤25轉動，同時接收並攜帶第一固相物料依次進入高溫區（第一固相物料在其中進行高溫活化）和降溫區（物料在其中進行冷卻），然後再進入進出料區（經過冷卻的物料從其中的出料系統出料）。轉盤的材質沒有特別限定，但優選剛性材料。轉盤可以採用較大厚度，並且底部可以增加加強肋，從而進一步避免撓性傳送結構性塌腰的問題。

【0101】 在本發明的環形爐反應器中，其中轉盤相對於殼體轉動。在使用時，轉盤攜帶進料在環形爐的殼體內運動。進料與運動中的轉盤與動部件相對靜止，避免進料擾動，由此保證了產品性質均一。環形爐反應器也避免現有方法中採用迴轉窯通常出現的黏壁和採用隧道窯通常會由於長度過長出現的傳送結構性塌腰的問題。

【0102】 進一步如圖3所示，高溫區分為升溫段和恆溫段，升溫段可採用燃氣或電熱輻射加熱方式，將第一固相物料加熱至700-1000°C，優選加熱至800-950°C，升溫時間可控制在30至300分鐘，優選60至180分鐘。恆溫段可以完全採用微波加熱方式。或者，如圖3所示，恆溫段由傳統恆溫段和微波恆溫段組成，其中傳統恆溫段仍採用燃氣或電熱輻射的加熱方式並且微波恆溫段採用微波加熱方式。燃氣或電輻射加熱方式通過熱輻射管202進行，其中熱輻射管202貫穿設置在殼體200上(參考圖4)。恆溫段將物料保持溫度為700-1000°C，優選為800-950°C，恆溫時間控制在10至120分鐘，優選為20至60分鐘。通過環形殼體2的結構尺寸設計、各區和段的面積和轉盤25的旋轉速度等來控制在升溫段和在恆溫段的時間。環形爐反應器的高溫區在升溫段採用燃氣或電輻射加熱與在恆溫段採用微波加熱。燃氣或電輻射加熱具有經濟成本合算的優勢，並且熱量由物料表面向內部傳遞。微波加熱使熱量由物料內部向外部傳遞。因此，

通過兩者的結合，在高溫區實現了更有效並且更均勻的加熱，相應避免了由此導致的產品性質不均的問題。另外，可以考慮恆溫段由傳統恆溫段和微波恆溫段組成，其中傳統恆溫段仍採用燃氣或電輻射加熱方式並且微波恆溫段採用微波加熱方式。這種佈置可以避免全部使用微波加導致的能耗和成本增加。

【0103】 高溫活化處理後的物料進入降溫區進行冷卻處理，將已經過恆溫段的物料冷卻至300-500℃。在一個變型中，降溫區可通過水冷盤管將已經過恆溫段的物料冷卻至300-500℃。

【0104】 進一步如圖2所示，通過微波源11提供用於加熱的微波。冷卻水通過冷卻水進出總管120輸送給冷卻盤管12，進而在降溫區對經過高溫活化處理的物料進行冷卻。通過弱電電纜橋架13和強電電纜橋架14對微波加熱進行供電和控制。

【0105】 石油焦活化過程中通常需要使用氮氣作為載體。因此，環形爐反應器還包括一個或多個載氣入口和氣體出口。為了保證載氣的通入量和均勻，一個或多個載氣入口可設置在進出料區。優選而非限制性地，設置三個載氣入口，分設於進出料區的起點位置、中間位置以及終點位置。氣體出口可設於高溫區的恆溫段。

【0106】 進一步如圖4、5所示，為了保證載氣A以及活化過程中餾出的高溫氣體能穿過間隔設置（優選均勻間隔設置）在轉盤25上方（不與轉盤25接觸）的擋板24，並作為第二氣相物料最終從氣體出口排出殼體（即圖3中的氣體B），在擋板24上設有多個導流孔240。優選而非限制性地，擋板24垂直於轉盤25表面設置，多個導流孔240設置在擋板上部三分之一至二分之一位置處，導流孔240的開孔率為20%至30%。轉盤25上的進料受熱後，會餾出高溫氣體，向環形

殼體上部集中。為有效將這些高溫氣體移出殼體，減少返混從而影響轉化過程，在擋板24的上部開設導流孔，由此形成冷的載氣在擋板24之下流動，而生成的高溫氣體在擋板24上部移出的循環環境。在第一固相物料進行高溫活化的過程中，會產生細灰渣。細灰渣被所述高溫氣體攜帶運動。為避免這些細灰渣在氣體出口處累積，從而堵塞管線，利用導流孔240處的氣流速度的變化，將這些細灰渣沉降於擋板24內，並隨固體物料移出環形爐反應器。進一步地，導流孔240的進氣側孔徑大於出氣側孔徑。在一個變型中，出氣側孔徑可以設置為進氣側孔徑的40%至60%。在一個變型中，導流孔的形狀可以是圓臺形或類似圓臺形的其他結構形式。

【0107】進一步如圖4所示，環形爐反應器的殼體200底部設有密封層201，使得殼體200與地表基底（未示出）隔絕，形成密封空間。轉盤25在該密封空間中並在傳動機構250的作用下相對於殼體200旋轉。如圖3所示，通過進料器21向轉盤25進料和布料第一固相物料，第一固相物料由轉盤25攜帶依次進入升溫段、傳統恆溫段、微波恆溫段和降溫段，最終通過出料系統22輸送到環形殼體2的外部。

【0108】進一步如圖3所示，進料器21設置在進出料區。進料器21包括星型閥和佈料器（圖中未示出）。可以使用一個或多個星型閥。星型閥防止殼體2內的氣體進入第一固相物料管線。佈料器用於將進入殼體內的第一固相物料佈設在轉盤25上。

【0109】進一步如圖3所示，出料系統22也設在進出料區，並且出料系統22固定在殼體2內。如圖6、7所示，出料系統22包括螺旋出料器221、傳送帶222以及提升面。提升面可以包括一級提升面223和二級提升面224。兩個提升面相

對於轉盤表面均略傾斜設置，其中一級提升面223可將細微性分佈D10直徑以上的物料顆粒提升至傳送帶222，二級提升面224可將細微性分佈D10直徑以下的物料顆粒提升至傳送帶222。經高溫活化並冷卻的物料（第二固相物料）具有一定的黏性，和轉盤25的表面會有黏連現象，因此一級提升面223的最下端採用剛性材料製作且呈鋸齒狀（例如圖7所示的鋸齒2230結構），以有效地分離物料顆粒和轉盤表面，將物料顆粒提升起來。為了不破壞轉盤25表面，一級提升面223的最下端與轉盤25表面為非接觸狀態，並且與轉盤25表面的間隔距離為細微性分佈的D10值。這樣，既可以保護轉盤，又能將細微性分佈D10直徑以上的物料顆粒提升上來。二級提升面224的最下端與轉盤25表面為接觸狀態，為了保護轉盤表面，二級提升面224的最下端採用撓性材料製作。從一級提升面223的最下端漏掉的物料顆粒（即細微性分佈D10直徑以下的物料顆粒）可通過二級提升面224提升起來。傳送帶222也呈傾斜設置。隨著轉盤25的移動，兩個提升面不斷將物料顆粒提升起來，物料顆粒逐漸堆積起來並被運送至傳送帶222的下端，通過傳送帶被運送至傳送帶上端並落入螺旋出料器221。螺旋出料器221將從頂部進入的出料橫向輸出。由此，物料顆粒通過物料輸送器23輸出至環形殼體2外。

【0110】 本發明的石油焦處理裝置還包括洗滌精製單元，用於將活化單元的出料進行洗滌並分離，其中分離後的固相產品進行烘乾製得多孔碳材料（例如活性碳）。

【0111】 由於石油焦的活化過程中，活化劑的使用量較大，因此本發明的裝置還包括活化劑回收單元，以實現活化劑的再生回收，從而可有效降低活化劑的消耗量，節約成本。具體地，活化劑回收單元可將經洗滌精製單元對出

料進行洗滌和分離，並將獲得的液相產品與氫氧化鈣進行苛化反應，回收活化劑（例如氫氧化鉀），其可以循環利用。在一個變型中，苛化反應產生的淨化水可循環到洗滌精製單元。

**【0112】** 進一步地，本發明裝置還包括氣體處理單元，用於將經活化單元氣體出口排出的氣相產品進行淨化、分離後輸出氫氣，而剩餘氣體通過火炬燃燒進行排放。

**【0113】** 通過引入活化劑回收單元和氣體處理單元來進行活化劑和載氣的回收，本發明裝置降低活化劑消耗量，節約成本，減少排放，符合綠色經濟要求。

**【0114】 實施例**

**【0115】** 本發明實施例和比較例中，所用石油焦原料的具體性質見表1。  
本發明實施例中第二反應器為如上所述所述的環形爐反應器。

【0116】 表1 石油焦原料的性質

| 項目          |                    | 石油焦   |
|-------------|--------------------|-------|
| 工業分析wt%     | 水分 ( $M_{ar}$ )    | 3.8   |
|             | 灰分 ( $A_{ar}$ )    | 0.48  |
|             | 揮發分 ( $V_{ar}$ )   | 10.05 |
|             | 固定碳 ( $FC_{ar}$ )  | 85.67 |
| 元素分析wt%     | 碳( $C_{daf}$ )     | 87.26 |
|             | 氫( $H_{daf}$ )     | 3.27  |
|             | 硫( $S_{daf}$ )     | 7.56  |
|             | 氮( $N_{daf}$ )     | 1.4   |
|             | 氧( $O_{daf}$ )     | 0.5   |
| 不同類型硫含量，wt% | 硫化鐵硫 ( $S Pa_d$ )  | 0.04  |
|             | 硫酸鹽硫 ( $SS_{ad}$ ) | 0.02  |
|             | 有機硫 ( $SO_{ad}$ )  | 7.44  |

【0117】 實施例1

【0118】 本實施例採用圖1所示流程。石油焦原料在乾燥單元（帶有熱風循環的乾燥室）中乾燥，使含水量降至0.77 wt%。乾燥的石油焦原料在破碎單元進行破碎：先使用顎式破碎機破碎至粒徑2 mm以下，再經超細粉碎機粉碎至100 μm以下。破碎的石油焦原料與活化劑（氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物，其中碳酸鉀含量為10 wt%）加入至混合單元（螺帶混合機）進行混合，進入帶有氮氣保護的料倉，然後進入第一反應器（迴轉窯反應器），同時將新鮮氮氣通入第一反應器中，通入量以進入的石油焦原料計為500 L/kg。迴轉窯反應器的

處理溫度為450°C，轉動速率1 rpm，物料在迴轉窯反應器內停留時間1 h。將迴轉窯反應器的流出物料進入第二反應器（環形爐反應器）。環形爐反應器的反應條件為：恆溫區完全採用微波加熱，恆溫溫度為900°C，升溫區與恆溫區長度比為4:1，在升溫區停留120 min，在恆溫區停留30 min，升溫區壓力控制為30 Pa（錶壓）。物料通過恆溫區後，進入降溫區，最後流出環形爐反應器後。來自環形爐反應器的固相物流進入冷卻單元（冷渣機）進行冷卻。來自冷卻單元的固相物流與新鮮水按質量比1:4進入溶解分離單元，混合攪拌1 h後進行固液分離。從溶解分離單元得到的固體物料進入洗滌乾燥單元，在其中進經水洗至中性後，再採用3 wt%鹽酸溶液洗滌，再經水洗至中性，進一步固液分離，其中得到的固體物料進入乾燥設備，在120°C乾燥8 h後，得到活性炭產品。第二反應器排出的氣相物料進入洗滌分離單元，在其中經水洗後進一步經變壓吸附裝置分離為氫氣、可燃性氣體及氮氣，其中可燃性氣體作為燃氣熱輻射加熱的燃料或進行火炬焚燒，並且氮氣循環到第一反應器。來自溶解分離單元的流出液體進入再生單元，同時加入以流出液體中碳酸根離子物質計80%的氫氧化鈣作為沉澱劑，在80°C條件下，攪拌混合2 h後，冷卻，固液分離。從再生單元出料的固體物料進入乾燥煅燒單元，在其中在850°C煅燒4 h後得到的固體物料，其循環到再生單元作為沉澱劑回收使用。方法條件及產品性質見表2。

#### 【0119】 實施例2

【0120】 重複實施例1，不同之處在於：第一反應器處理溫度為350°C，轉動速率0.5 rpm，物料在反應器內停留時間2 h；第二反應器（環形爐反應器）

的升溫區與恆溫區長度比例控制為9:1，在升溫區停留180 min，恆溫區停留20 min，升溫區壓力控制為20 Pa（錶壓）。方法條件及產品性質見表2。

### 【0121】 實施例3

【0122】 重複實施例1，不同之處在於：石油焦原料與活化劑（氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物，其中碳酸鉀含量20 wt%）比例為1:5。再生單元中沉澱劑加入量為來自溶解分離單元的流出液體中碳酸根離子物質量的75%。第一反應器處理溫度為400°C，轉動速率1 rpm，物料在反應器內停留時間1 h。第二反應器（環形爐反應器）的恆溫溫度為800°C，升溫區與恆溫區長度比例控制為2:1，在升溫區停留120 min，恆溫區停留60 min，升溫區壓力控制為50 Pa（錶壓）。方法條件及產品性質見表2。

### 【0123】 實施例4

【0124】 重複實施例1，不同之處在於：石油焦原料與活化劑（氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物，其中碳酸鉀含量5 wt%）比例為1:1。再生單元中沉澱劑加入量為來自溶解分離單元的流出液體中碳酸根離子物質量的90%。第一反應器處理溫度為450°C，轉動速率1 rpm，物料在反應器內停留時間1 h。第二反應器（環形爐反應器）的恆溫溫度為950°C，升溫區與恆溫區長度比例控制為3:1，在升溫區停留60 min，恆溫區停留20 min，升溫區壓力控制為40 Pa（錶壓）。方法條件及產品性質見表2。

### 【0125】 對照例1

【0126】 重複實施例1，不同之處在於：第二反應器（環形爐反應器）的恆溫區不採用微波加熱，而採用熱輻射管加熱，恆溫溫度為900℃，升溫區與恆溫區長度比例控制為4:1，在升溫區停留120 min，恆溫區停留30 min，升溫區壓力控制為30 Pa（錶壓）。方法條件及產品性質見表2。

【0127】 表2 方法條件及產品性質

|                        | 實施例1   | 實施例2   | 實施例3   | 實施例4  | 對照例1   |
|------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 劑焦比                    | 3      | 3      | 5      | 1     | 3      |
| 活化劑中碳酸鉀含量              | 10 wt% | 10 wt% | 20 wt% | 5 wt% | 10 wt% |
| 第一熱處理條件                |        |        |        |       |        |
| 反應溫度，℃                 | 450    | 350    | 400    | 450   | 450    |
| 時間，h                   | 1      | 2      | 1      | 1     | 1      |
| 第二熱處理條件                |        |        |        |       |        |
|                        |        |        |        |       |        |
| 升溫區停留時間，min            | 120    | 180    | 120    | 60    | 120    |
| 恆溫溫度，℃                 | 900    | 900    | 800    | 950   | 900    |
| 恆溫時間，min               | 30     | 20     | 60     | 20    | 30     |
| 壓力（錶壓），Pa              | 30 Pa  | 20     | 50     | 40    | 30     |
| 產品性質                   |        |        |        |       |        |
| 比表面，m <sup>2</sup> /g  | 2758   | 2566   | 2319   | 2637  | 2159   |
| 孔體積，cm <sup>3</sup> /g | 1.57   | 1.41   | 1.20   | 1.26  | 1.08   |

【0128】 實施例5

【0129】 分別連續重複實施例1和對照例1，進行10批次試驗，各批次產品的性質見表3。

【0130】 表3 產品性質

| 批次   |                        | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|------|------------------------|------|------|------|------|------|
| 實施例1 | 比表面，m <sup>2</sup> /g  | 2734 | 2809 | 2777 | 2739 | 2705 |
|      | 孔體積，cm <sup>3</sup> /g | 1.55 | 1.57 | 1.61 | 1.56 | 1.53 |
| 對照例1 | 比表面，m <sup>2</sup> /g  | 2268 | 1893 | 2029 | 1977 | 2059 |
|      | 孔體積，cm <sup>3</sup> /g | 1.02 | 1    | 1.05 | 1.01 | 1.08 |

【0131】 表3 產品性質（續表）

| 批次   |                        | 7    | 8    | 9    | 10   | 均值   | 標準差  |
|------|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 實施例1 | 比表面，m <sup>2</sup> /g  | 2781 | 2811 | 2749 | 2695 | 2756 | 37   |
|      | 孔體積，cm <sup>3</sup> /g | 1.58 | 1.62 | 1.59 | 1.51 | 1.57 | 0.03 |
| 對照例1 | 比表面，m <sup>2</sup> /g  | 2289 | 1944 | 1998 | 2409 | 2103 | 162  |
|      | 孔體積，cm <sup>3</sup> /g | 1.14 | 1.01 | 1.02 | 1.17 | 1.06 | 0.06 |

【0132】 上表資料顯示，根據本發明的實施例1獲得的10批次產品比表面標準差為37 m<sup>2</sup>/g，孔體積標準差0.03 cm<sup>3</sup>/g，性質無顯著變化。與此不同的是，根據對照例1獲得的10批次產品比表面標準差為162 m<sup>2</sup>/g，孔體積標準差0.06 cm<sup>3</sup>/g，性質差異較大。

【符號說明】

【0133】

- 101 石油焦原料
- 102 活化劑
- 103 混合物料
- 104 第一氣相物料
- 105 第一固相物料
- 106 第二氣相物料
- 107 第二固相物料
- 108 第三固相物料
- 109 第一液相物料
- 110 沉澱劑
- 111 第二液相物料
- 112 第四固相物料
- 113 沉澱劑
- 114 二氧化碳氣體
- 115 第三氣相物料
- 116 第五固相物料
- 118 氫氣
- 119 其他氣體
- 120 氮氣
- 121 惰性氣氛
- 122 多孔碳材料產品

2 環形殼體

11 微波源

12 冷卻盤管

13 弱電電纜橋架

14 強電電纜橋架

21 進料器

22 出料系統

23 物料輸送器

24 擋板

25 轉盤

200 殼體

201 密封層

202 熱輻射管

240 導流孔

250 傳動機構

221 螺旋出料器

222 傳送帶

223 一級提升面

224 二級提升面

2230 鋸齒

A 載氣

B 氣體

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種環形爐反應器，包含：

殼體，其構造出密封的環形空間，並分為進出料區、高溫區以及降溫區，其中高溫區包括升溫段和恆溫段；

轉盤，其設於所述殼體內並沿所述環形空間佈置，其中轉盤相對於所述殼體轉動，從而轉盤在進出料區接收石油焦和活化劑的混合進料，並攜帶石油焦和活化劑的混合進料依次進入所述高溫區和降溫區，然後在進出料區出料；和

擋板，其位於殼體內部並固定在殼體上，並間隔地設置在轉盤上方，其中擋板上設有多個導流孔。

【請求項2】 如請求項1所述的環形爐反應器，其中，升溫段採用燃氣或電熱輻射加熱方式，升溫時間為30至300分鐘，優選為60至180分鐘；恆溫段採用微波加熱方式，恆溫段的恆溫溫度為700至1000°C，優選為800至950°C，恆溫時間為10至120分鐘，優選為20至60分鐘。

【請求項3】 如請求項1所述的環形爐反應器，其中，環形爐反應器還包含：一個或多個載氣入口，其設於進出料區，優選設置三個載氣入口，分設於進出料區的起點位置、中間位置以及終點位置；氣體出口，其設於高溫區，優選設於高溫區的恆溫段。

【請求項4】 如請求項1所述的環形爐反應器，其中，擋板垂直於轉盤表面設置；多個導流孔設置在擋板上部三分之一至二分之一位置處，導流孔的開孔率設置為20%至30%；導流孔的進氣側孔徑設置為大於出氣側孔徑；優選導流孔呈圓臺形。

【請求項5】 如請求項1所述的環形爐反應器，其中，進出料區設有出料系統，該出料系統固定在殼體內，並包括：螺旋出料器，其將從頂部進入的出料橫向輸出；傳送帶，其傾斜設置且一端位於螺旋出料器的頂部以將出料送到螺旋出料器的頂部；提升面，其傾斜設置並將位於轉盤上的出料提升至傳送帶的另一端。

【請求項6】 如請求項5所述的環形爐反應器，其中，提升面可包括：一級提升面，其將細微性分佈D10直徑以上的物料顆粒提升至傳送帶；二級提升面，其將細微性分佈D10直徑以下的物料顆粒提升至傳送帶，

優選，一級提升面的最下端可與所轉盤表面為非接觸狀態，並採用剛性材料製作且呈鋸齒狀；二級提升面的最下端可與轉盤表面為接觸狀態，並採用撓性材料製作。

【請求項7】 一種石油焦處理裝置，其包括如請求項1-6中任一項所述的環形爐反應器作為活化單元。

【請求項8】 一種石油焦處理方法，包括如下步驟：

（1）石油焦原料與活化劑進入第一反應器，在非反應性氣氛下進行第一處理，處理後得到第一氣相物料和第一固相物料；

（2）步驟（1）得到的第一固相物料和第一氣相物料進入第二反應器進行第二熱處理，處理後得到第二氣相物料和第二固相物料；

（3）步驟（2）中得到的第二固相物料冷卻後與水混合，並經液固分離後得到第一液相物料和第三固相物料，所述第三固相物料進一步經洗滌、乾燥後得到多孔碳材料；

任選的(4)步驟(3)得到的第一液相物料與沉澱劑接觸進行反應，反應流出物經液固分離後得到第二液相物料和第四固相物料，所述第四固相物料經乾燥煅燒後作為沉澱劑循環使用；和

任選的(5)步驟(4)得到的第二液相物料經蒸發結晶處理，得到第三氣相物料和第五固相物料，其中第五固相物料作為活化劑回收使用。

【請求項9】 如請求項8所述的石油焦處理方法，其還包括：所述石油焦原料先進行乾燥處理和破碎處理，乾燥後的石油焦原料含水量不大於2 wt%，優選為不大於1 wt%；破碎後的石油焦原料的細微性不大於200  $\mu\text{m}$ ，優選為不大於150  $\mu\text{m}$ 。

【請求項10】 如請求項8所述的石油焦處理方法，其中，步驟(1)中所述第一處理條件為：處理溫度為200-500°C，優選為350-450°C，並且步驟(1)中所述活化劑與石油焦原料的質量比為0.5:1-8:1，優選為1:1-5:1。

【請求項11】 如請求項8所述的石油焦處理方法，其中，步驟(1)中所述活化劑為鹼金屬化合物，其選自於氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉中的一種或幾種；更優選為氫氧化鉀和氫氧化鈉中的一種或兩種與碳酸鉀和碳酸鈉中的一種或兩種形成的混合物；更加優選為氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物；最優選氫氧化鉀與碳酸鉀的混合物，其中碳酸鉀含量為1-30 wt%，優選為5-20 wt%。

【請求項12】 如請求項8所述的石油焦處理方法，其中，所述第二反應器為如請求項1-6中任一項所述的環形爐反應器。

【請求項13】 一種石油焦處理系統，包括：

第一反應器，用於接收並處理石油焦原料和活化劑，處理後得到第一氣相物料和第一固相物料；

第二反應器，用於接收並處理第一氣相物料和第一固相物料，處理後得到第二氣相物料和第二固相物料；

洗滌分離單元，用於接收並處理來自第二反應器的第二氣相物料，以得到氮氣、氫氣和其他氣體；

冷卻單元，用於接收來自第二反應器的第二固相物料，並將其冷卻處理，得到冷卻後第二固相物料；

溶解分離單元，用於接收水和來自冷卻單元的冷卻後第二固相物料，它們混合後經液固分離，得到第一液相物料和第三固相物料；

洗滌乾燥單元，用於接收洗滌液和來自溶解分離單元的第三固相物料，經洗滌、乾燥處理後得到活性碳。

【請求項14】 如請求項13所述的石油焦處理系統，其還包括：

再生單元，用於接收沉澱劑和來自溶解分離單元的第一液相物料，再生處理並經液固分離後得到第二液相物料和第四固相物料；

乾燥煅燒單元，用於接收並處理來自再生單元的第四固相物料，經乾燥煅燒後得到再生後的沉澱劑；

優選還包括：

蒸發結晶單元，用於接收並處理來自再生單元的第二液相物料，經蒸發結晶，得到的第三氣相物料和第五固相物料，其中第五固相物料作為活化劑回收使用。

【請求項15】 如請求項13所述的石油焦處理系統，其中，所述第二反應器為如請求項1-6中任一項所述的環形爐反應器。





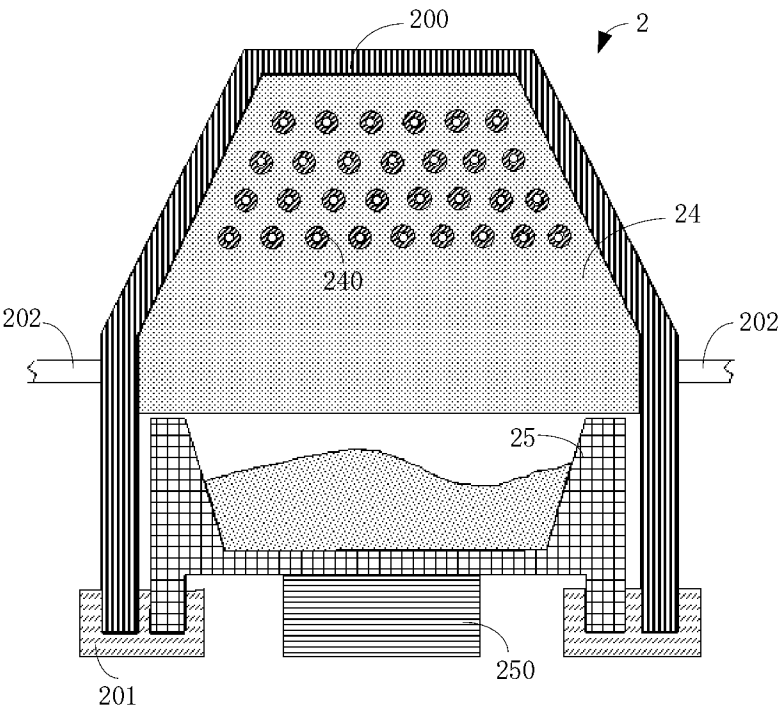


圖 4

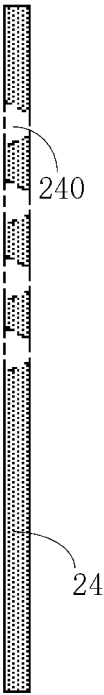


圖 5

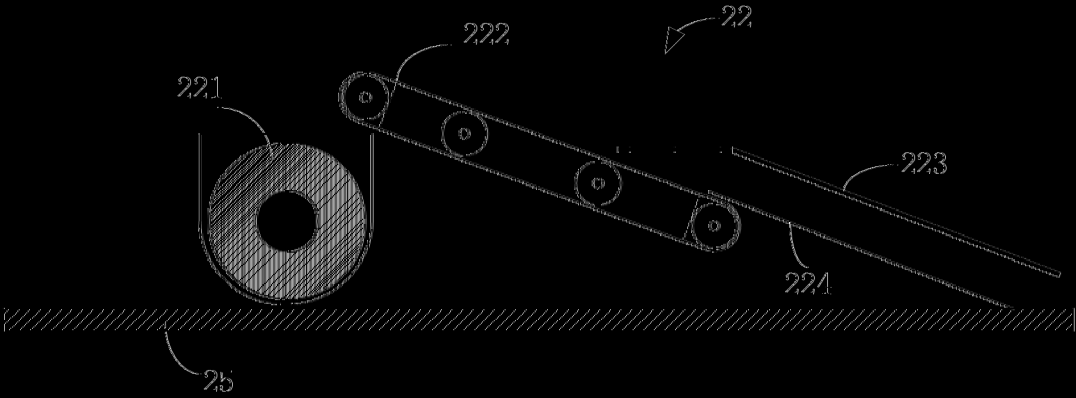


图 6

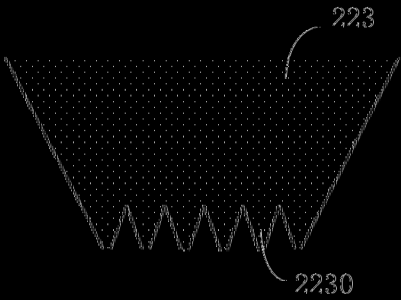


图 7