

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1032923C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92114370.2

[51]Int.Cl⁶

C10C 3/04

[45]授权公告日 1996 年 10 月 2 日

[24]颁证日 96.6.29

[21]申请号 92114370.2

[22]申请日 92.12.12

[30]优先权

[32]91.12.13[33]US[31]806,683

[73]专利权人 康诺科有限公司

地址 美国俄克拉何马州

[72]发明人 W·M·卡尔贝克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于制造中间相沥青的改进的方法

[57]摘要

一种生产供制造碳纤维用的各向异性沥青产品的改进的方法。将金属烷芳基磺酸盐与基本上不含中间相沥青的碳质原料混合,将这一混合物在高温下加热一段时间,与此同时使非氧化性的喷射气体例如氮通过该原料。这一工艺过程进行足够长的时间,得到适合用来制造优质碳纤维的、含有 50%—100% (体积) 中间相的各向异性的沥青。

根据本发明的一个方面,使用氧化活性的气体作为喷射气体。

权 利 要 求 书

1. 适宜于制造碳纤维的中间相沥青制造方法，其中包括在喷射气体存在下对基本上不含中间相沥青的碳质原料进行加热，所述原料选自重芳烃石油馏份和由煤得到的重质烃馏分，其中金属烷芳基磺酸盐的量足以在碳质原料中提供大约10至大约120ppm的金属，而所述金属烷芳基磺酸盐包括含2-20个碳原子的直链或支链烷基，所述喷射气体选自氧化性气体和惰性气体并且所述加热在大约350℃至大约500℃的温度和大约1.0至大约20SCFH/磅原料的喷射气体流量下进行大约10至大约30小时。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中氧化性气体选自氧气，臭氧，过氧化氢，二氧化氮，甲酸蒸气，氯化氢蒸气及其混合物。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中氧化性气体为氧气和惰性气体的混合物，其中氧气量为大约0.1至大约1.0%。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中碳质原料为沥青。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中碳质原料为石油沥青。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中惰性气体为氮气。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中惰性气体选自氮气，氩气，二氧化碳，氙气，氦气，甲烷，一氧化碳，烃基烟道气，蒸汽及其混合物。

8. 根据权利要求1所述的方法，其中磺酸盐包括带有一个以上与所述金属烷芳基磺酸盐中的芳环相连的烷基的化合物。

9. 根据权利要求1所述的方法，其中所述金属烷芳基磺酸盐中的金属组分选自钼，镍，铬和钒。

10. 根据权利要求1所述的方法，其中金属烷芳基磺酸盐选自己

基萘基磺酸钒，丁基苳基磺酸锰，丙基蒎基磺酸镍，辛基苳基磺酸钼，壬基苳基磺酸钠，十二烷基萘基磺酸钒，十九烷基蒎基磺酸锰，十一烷基萘基磺酸镁，十六烷基苳基磺酸镍，癸基萘基磺酸铬，十四烷基萘基磺酸钼，十八烷基蒎基磺酸钴，十三烷基苳基磺酸钛，十七烷基苳基磺酸钴，十五烷基萘基磺酸铁，十八烷基蒎基磺酸锌，十二烷基萘基磺酸镉，以及十六烷基苳基磺酸铝。

说 明 书

用于制造中间相沥青的改进的方法

一般地说，普通的沥青具有非晶形结构，这种沥青被用作粘结剂来制造炭极体，例如炭精电极。在钢和铝的制造过程中要使用炭精电极。

非晶形的沥青在惰性气体气氛中被加热到至少约 350°C 的温度时，沥青的分子就变成定向排列，在沥青内产生一种光学有序的液态晶体。这种液态晶体叫作中间相。中间相液态晶体用来制造优质碳纤维。非晶形沥青不适合在碳纤维生产工艺过程中使用。

迄今已采用过的将各种芳烃原料转变成中间相沥青的方法有许多种，本发明的方法是对这些现有技术方法的改进。

近年来，出现了大量涉及到将碳质沥青原料转变成适用于制造具有合乎要求的弹性模量、抗拉强度和延伸率性能的碳纤维的含中间相的沥青。

美国专利 NO. 4209500 (授予 Chwastiak) 是关于生产可用于制造碳纤维的、中间相含量较高的沥青。该专利是涉及适合用来制造碳纤维的中间相沥青的生产方法的一系列专利中的一个。广义地说，这些专利中的每一个都涉及到对碳质原料加热处理或热裂化，与此同时进行搅拌和/或使惰性气体通过其中，从而生产出适合用来制造碳纤维的沥青产品。

Chwastiak 的专利中指出，早先的美国专利 3976729 和 4017327 (授予 Lewis 等人) 提到在加热处理的过程中对碳质原料进行搅拌。美国专利 3974264 和 4026788 (授予 McHenry) 指出，在加热处理的过程中使用惰性喷射气体。在 McHenry 的专利中

还公开了在用惰性气体喷射的同时，搅动或搅拌原料。

美国专利 4096056 (授予 Haywood 等人) 公布了由石油制造软化点为 135°C 的沥青，这种沥青被定义为各向同性的沥青。最高的处理温度是在正常喷射温度以下。该专利描述了分为两步进行的氧处理工艺方法。

美国专利 4202755 (授予 Spiegelman 等人) 是关于由石油残渣制造各向同性的沥青的方法，该方法包括：向石油残渣中加入低浓度的金属钠，使所述的石油残渣与空气或其它氧源接触，与此同时将温度在约 650°F 至 750°F 下保持一段规定的时间。

美国专利 4303631 (授予 Lewis 等人) 描述了采用先热处理然后用惰性气体喷射的方法制造可纺丝的中间相。

美国专利 4460454 (授予 Iijima 等人) 和美国专利 4460455 (授予 Moriya 等人) 公布了一种制造适合用作碳纤维生产原料的沥青的方法，该方法包括：在有氢和氢化催化剂存在的情况下使石油渣油氢化，对所得到的渣油进行溶剂萃取，然后将所得到的萃取组分热改性。这种渣油中钒的含量低于 15ppm ，镍的含量低于 7ppm 。

美国专利 4469585 (授予 Cukier 等人) 公布了一种具有抗氧化性的各向同性的沥青粘合剂组合物的制造方法，它包括，向处于熔融态的煤焦油或石油沥青中添加可溶性的烷芳基磺酸或它的盐。适用的盐含有选自元素周期表中第 I 族和第 II 族的金属以及铵。

美国专利 4554148 (授予 Gomi 等人) 是关于一种制造碳纤维的方法，它包括：将原料油热裂解，除去裂解的轻质烃组分，得到含有 $5-40\%$ (重量) 中间相的沥青产物，其中的金属含量至少是 200ppm 。中间相沥青是在液相中热裂解大约 $0.3-10$ 小时的工艺

过程中产生出来的。

美国专利 4600496 (授予 Cheng 等人) 是关于一种使各向同性的沥青转变为中间相沥青的方法, 其中, 向原料沥青内加入催化量的金属的氧化物、二酮、羧酸盐和碳酰, 所述的金属选自钒、铬、钼、铁、镍和钴。据说, 由这样所得到的中间相沥青制成的碳纤维比由未催化的中间相沥青制造的碳纤维的抗拉强度高而弹性模量低。

美国专利 4664774 (授予 Chu 等人) 描述了一种通过喷射空气使重油氧化然后用惰性气流汽提、除去不希望的低沸点组分从而制得煤焦油沥青的方法。

美国专利 4704333 (授予 EIkins 等人) 是关于由中间相沥青制造碳纤维的方法, 所述的中间相沥青是由含有催化有效量的选自下组的化合物的沥青制成的: 钒、铬、铁和钴; 钒、铬和镍的二酮; 镍和钴的羧酸盐; 以及钼的碳酰。这些化合物在原料沥青中的含量为约 0.3 — 15% (重量)。

日本专利 65090 (Yamada 等人) 描述了一种通过在氧化性气体存在的条件下, 在 350°C — 500°C 温度下对原料加热处理来生产用于制造碳纤维的中间相沥青。

Koppers 股份有限公司公布的德国专利申请公开 DE 2221707 描述了制造各向同性的碳纤维的方法, 其中先使原料与氧反应, 然后真空蒸馏, 除去未氧化的低沸点组分。

根据本发明, 采用如下所述的方法得到经光学各向异性测定为含有 50 — 100% (体积) 中间相的沥青产物: 即使含有金属烷芳基磺酸盐、基本上不含有中间相沥青的碳质原料与喷射气体在高温下接触足够长的时间, 从而制得沥青产物, 这种沥青产物通常基本上是 100%

的中间相,它具有适合于纤维纺丝的熔点,由它制成的纤维具有良好的性能。

根据本发明的一个方面,所述喷射气体是氧化性气体,根据本发明的另一方面,喷射气体是惰性气体。

在本发明的方法中使用的碳质原料是重芳烃石油馏分和由煤得到的重质烃馏分,最好是包含被称作沥青的物质。使用的所有原料基本上都不含有中间相沥青。

在本文中,“沥青”一词是指在石脑油裂化工业中作为副产物得到的石油沥青、天然沥青和重油,由石油沥青得到的高碳含量的沥青,以及在各种工业生产工艺过程中作为副产物产生的具有沥青性质的其它物质;

“石油沥青”一词指的是由石油馏分的热裂化和催化裂化得到的残油含碳物质;

“各向异性沥青或中间相沥青”是指由具有芳族结构的分子构成的沥青,所述的芳族结构通过相互作用联系在一起,形成光学有序的液态晶体;

“各向同性沥青或非晶形沥青”是指由没有排列成光学有序的液态晶体的分子构成的沥青。

一般地说,具有高芳香度的沥青适合用于实施本发明。

经核磁共振谱测定为芳族碳含量为约75%—90%的碳质沥青特别适合用于本发明的方法,适用于本发明方法的还有含这些沥青或能转变成这种沥青的高沸点、高芳族含量的物流。

以重量计算,上述适用的沥青含有约88%—93%的碳和约7%—5%的氢。在这些沥青中一般还有一些碳和氢以外的其它元素,例

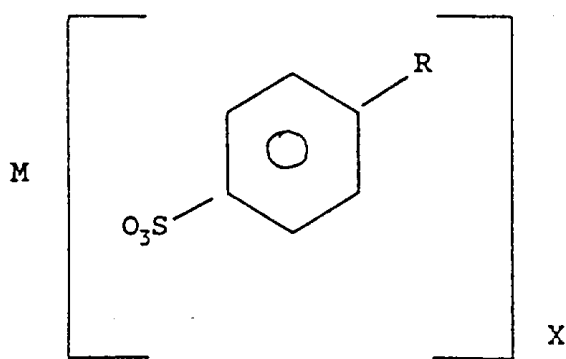
如硫和氮，关键的是，这些其它元素不能超过沥青重量的大约4%。

另外，通常这些可以使用的沥青的平均分子量约为200—1000。

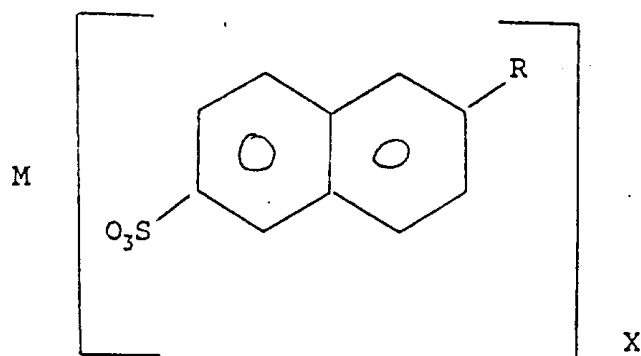
满足上述要求的石油沥青是优先选择用来实施本发明的原料。因此，很显然，石油起源的碳质残渣，尤其是已知在高温例如350°C—450°C温度范围内热处理时以相当大的数量（例如约90%体积或更高）形成中间相的各向同性的碳质石油沥青，是特别理想的用于实施本发明的原料。

一般说来，任何由石油或煤得到的重质烃馏分都可以用来在本发明的方法中作为碳质原料。除了石油沥青之外，适用的原料还有重芳烃石油物流、乙烯裂化装置焦油、煤衍生物、石油热焦油、流化床催化裂化装置残油、以及沸点在650°F—950°F范围内的芳烃馏分。优先选择使用石油沥青类的原料。

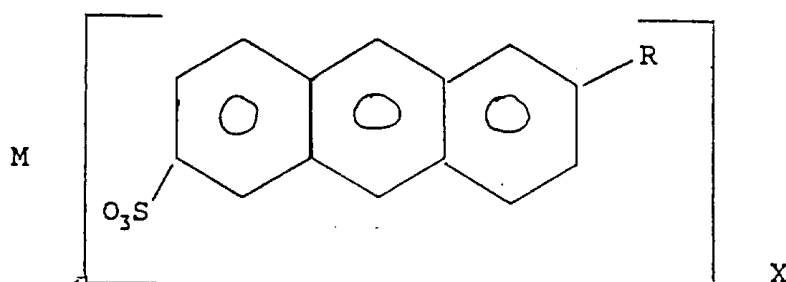
与碳质原料混合的磺酸盐是由下列化学式表示的可溶于沥青的金属烷芳基磺酸盐：



式中M是金属，X是M的化合价，R是含2—20个碳原子的直链或支链的烷基。



式中 M 是金属，X 是 M 的化合价，R 是含有 2—20 个碳原子的直链或支链烷基。



式中 M 是金属，X 是 M 的化合价，R 是含有 2—20 个碳原子的直链或支链的烷基。

适用的磺酸盐还包括有一个以上的烷基接到金属烷芳基磺酸盐的芳环上的化合物。

一般地说，烷芳基磺酸盐的金属部分可以是元素周期表中的任何金属，不过，优先选择的是第 V 至第 VIII 族的金属，特殊适用的金属是钼、镍、铬和钒。

可以使用的金属烷芳基磺酸盐的例子有：己基萘基磺酸钒、丁基苺基磺酸锰、丙基蒽基磺酸镍、辛基苺基磺酸钼、壬基苺基磺酸钠、十二烷基萘基磺酸钒、十九烷基蒽基磺酸锰、十一烷基萘基磺酸镁、十六烷基苺基磺酸镍、癸基萘基磺酸铬、十四烷基萘基磺酸钼、十八

烷基萘基磺酸钴、十三烷基苄基磺酸钛、十七烷基苄基磺酸钴、十五烷基萘基磺酸铁、十八烷基萘基磺酸锌、十二烷基萘基磺酸镉，以及十六烷基苄基磺酸铝。

将上述金属烷芳基磺酸盐掺入到碳质原料中，掺入的数量应能有效地使该原料转变成中间相沥青。这些磺酸盐可以起到提高中间相沥青产物的产率或缩短所需处理时间的作用，或者同时起到这两种作用。通常，与所述原料混合的磺酸盐的数量应能在碳质原料中提供约 10—120ppm 的金属，最好是能提供约 20—40ppm 的金属。所使用的数量取决于在这一工艺过程中使用的具体的碳质原料和金属烷芳基磺酸盐。

在本发明的方法中使用氧化性气体时，优先选用的气体是氧与惰性气体例如氮的混合气体，这种混合气体中含有约 0.1—1.0% 的氧，最理想的是含有约 0.2—0.5% 的氧。除了氧以外的其它气体如臭氧、过氧化氢、二氧化氮、甲酸蒸气和氯化氢蒸气也可以在本发明的方法中用作氧化性成分。这些氧化性气体也可以与各种惰性（非氧化性）成分混合起来使用。一般说来，可以使用任一种气流或者各种不同的气流与适宜的氧化性成分的混合物，所述的氧化性成分对于形成中间相的原料的氧化活性应与采用上面所述氧浓度所提供的相等。

实施本发明的方法时所使用的氧化性气体的比率至少是每磅原料 0.1 标准立方英尺/小时 (SCFH)，最好是约 1.0—20 SCFH/磅。喷射氧化性气体一般是以大气压或稍高一些的压力进行，例如 1—3 个大气压，必要时也可以使用更高的压力。

在缺少氧化性气体的情况下，可以使用惰性气体作为喷射物质。适宜的惰性气体有氮、氩、二氧化碳、氦、氖、甲烷、一氧化碳、烃

基烟道气、蒸汽、以及它们的混合气体。喷射以至少 0.1 SCFH/磅 原料的气体流量进行，优选的流量是约 $1.0 - 20 \text{ SCFH/磅}$ ，也就是说与使用氧化性气体时的比率相同。

一般地，向碳质原料中加入金属烷芳基磺酸盐会使本发明方法生产的中间相沥青的熔化温度升高，无论喷射气体是氧化性的还是惰性的都是如此。通常，将中间相沥青纺丝时要求其熔化温度在 360°C 以下，最好是低于 340°C ，因此需要对该工艺过程的操作条件（包括处理时间）加以控制，以使中间相沥青的熔化温度保持在对于纺丝来说可以允许的程度。

使含有金属烷芳基磺酸盐的热裂化的碳质原料转变成中间相沥青是按如下所述方法进行的，即通常在大气压力下对上述原料进行高温加热，同时喷射惰性气体或氧化性气体，需要的话还进行搅拌。所采用的操作条件包括，温度在约 $350^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ 范围内，最理想的是约 $370^\circ\text{C} - 425^\circ\text{C}$ 。加热步骤在约 $10 - 30$ 小时的时间内完成，最好是在约 $16 - 24$ 小时之间，依所采用的温度来确定。

前已述及，将中间相沥青纺丝时通常要求其熔化温度在 360°C 以下，最好是低于 340°C 。与采用不含金属烷芳基磺酸盐的原料所得到的产物数量相比，在一定的时间内，本发明的方法所生产出的、熔点符合纺丝要求的中间相沥青的数量要大得多。反过来说，采用本发明的方法获得所需数量的中间相沥青产物的时间要短得多。

与使用不含烷芳基磺酸盐的原料相比，采用本发明的生产方法时中间相产物的产率（即向中间相的转化率）比较高。此外，由这种中间相沥青产物制造的碳纤维具有改善的性能，即较高的拉伸应变和改

善的延伸率，对于弹性模量没有不利影响。

获得缩短反应时间和提高产率这些改进，是由于采用了金属烷芳基磺酸盐与碳质原料的混合物并结合使用惰性喷射气体。如果使用氧化性气体喷射原料混合物会产生更为惊人的改善，因而这种工艺是最理想的方法。

本发明的工艺过程中所需要的热量可以用任何常规的方法提供，例如与热油间接热交换、利用电能、或者采取其它方法。

用本发明的方法生产的中间相沥青可以采用惯用的方法纺成连续的各向异性碳纤维，例如熔体纺丝然后是单独进行的热固和碳化工序。如上所述，这些方法都是已知技术，因此它们不是本发明的关键特征。

读了下面的示例性的实施例，可以更充分地理解本发明。

实施例 I

使用由流化床催化裂化装置得到的倾析油（850°F+馏分）作为原料，制造中间相沥青。用容量为340ml左右的玻璃反应器进行试验，在该反应器内装入约200克的倾析油。将由氮气以及含有不同数量氧的氮气所构成的喷射气体以每磅反应器装料4标准立方英尺/小时的速率注入反应器。在倾析油中加入了镍或钒的那些试验中，镍或钒是以金属烷芳基磺酸盐的形式提供的。所有试验都是在385°C反应温度和基本上大气压力下进行的。试验结果列于表1中。

表 1

反应温度: 385 °C

喷射速率: 4 SCFH/磅原料

试验 No	原 料	喷射时间 (小时)	中间相产率 (重量%)	熔化温度 (°C)
氮 喷 射 气 体				
1	倾析油	30	24.4	300
2	倾析油 + 磺酸盐	30	24.7	317
3	倾析油 + 40 ppm Ni	30	27.7	337
4	倾析油 + 40 ppm V	30	26.1	357
5	倾析油 + 40 ppm V	22	25.0	322
含0.2%氧的氮喷射气体				
6	倾析油	32	27.0	318
7	倾析油 + 磺酸盐	32	25.3	313
8	倾析油 + 40 ppm Ni	21	29.5	---
9	倾析油 + 40 ppm V	21	29.4	330
含0.5%氧的氮喷射气体				
10	倾析油	28	27.8	317
11	倾析油 + 磺酸盐	28	27.5	323
12	倾析油 + 40 ppm Ni	28	30.3	360
13	倾析油 + 40 ppm V	28	29.7	355
14	倾析油 + 40 ppm V	20	27.5	328
含1.0%氧的氮喷射气体				
15	倾析油	21	30.5	319
16	倾析油 + 磺酸盐	21	32.8	323
17	倾析油 + 40 ppm V	21	31.8	334
18	倾析油 + 40 ppm V	18	32.2	315

在试验 2、7、11 和 16 中使用的磺酸盐是非金属的胺磺酸盐。可以看出，与只使用倾析油的那些试验相比，这种磺酸盐对中间相产率或熔点的影响是微不足道的。

由表中还可以看出，对于每一种喷射气体来说，当原料中存在有烷芳基磺酸钒时，在处理时间长短相同的情况下，中间相沥青的产率略有提高，熔点则显著地提高了。为了得到与单独使用倾析油时相同的熔点，必须大大地缩短处理时间。

实施例 2

使用与实施例 1 中所述相同的反应器和操作条件，另外进行了一系列试验。但是，进行所有这些试验都是为了获得熔点为 306 °C 的中间相产物。这些结果列于表 2 中。

表 2

试验 No	喷射气体	处理时间(小时)		中间相产率(重量%)	
		不含 V	含 40 ppm V	不含 V	含 40 ppm V
1	N ₂	37	22.0	24.4	25.0
2	含 0.2% O ₂ 的 N ₂	31	19.0	27.0	29.4
3	含 0.5% O ₂ 的 N ₂	29	18.5	27.8	29.7
4	含 1.0% O ₂ 的 N ₂	22	17.5	30.5	31.8

由表中的数据可以清楚地看出，原料中使用金属烷芳基磺酸盐并且将氧喷射气体与金属烷芳基磺酸盐结合使用，显著地缩短了获

得具有一定熔点的中间相产物所需要的处理时间。此外，单独地或者与氧喷射结合起来使用金属烷芳基磺酸盐还显著地提高了所得到的中间相产物的产率。例如，比较一下试验2中所得到的结果，在倾析油原料中加入40ppm的钒使得中间相产率提高了9%，并且处理时间也缩短了40%。

将试验1中和有40ppm钒的试验2中得到的中间相产物加工成碳纤维。由喷射氮气的产物制成的纤维，其抗拉强度为319kpsi，延伸率为0.8%，弹性模量为33mpsi。在存在有钒并喷射氧的条件下进行的试验的相应数值分别为375、1.02和32。很明显，在添加钒的情况下得到的碳纤维具有改善的抗拉强度（18%）和延伸率（28%），对弹性模量无明显影响。

实施例3

在相当于实施例1所述的条件下又进行了一系列试验。试验结果示于表3中。

表 3

试验 No	时间 (小时)	喷射 气体	金 属	产率 (重量%)	中间相 百分数	熔 点 (°C)
1	24	N2	-	24.3	100	286
2	30	N2	-	23.5	100	300
3	40	N2	-	24.9	100	323
4	40	N2	-	24.5	100	319
5	40	N2	-	24.6	100	329
6	22	N2	40 ppm V	25.0	100	322
7	30	N2	40 ppm V	26.8	100	353
8	30	N2	40 ppm V	25.4	100	360
9	22	N2	80 ppm V	27.8	100	381
10	22	N2	80 ppm V	29.1	100	---
11	16	N2	120 ppm V	28.1	100	445
12	30	N2	40 ppm Ni	28.6	100	334
13	30	N2	40 ppm Ni	26.9	100	340

由表中可以看出，在倾析油原料中使用钒和镍使得中间相产物的产率提高了，并且熔点也明显地升高。因此，对于获得与不加金属的试验相同的熔点，可以显著缩短反应时间。此外还可以看出，所有试验都产生了100%的中间相产物。

实施例4

采用实施例1中所述的方法，又进行了一系列试验。这些试验是针对另外一些金属烷芳基磺酸盐进行的。试验结果列于表4中。

表 4

试验 No	时间 (小时)	喷射 气体	金 属	产率 (重量%)	中间相 百分数	熔点 (°C)
1	20	N ₂	-	20.3	92	287
2	20	N ₂	-	17.8	86	279
3	22	N ₂	-	18.9	100	285
4	22	N ₂	-	13.3	100	284
5	24	N ₂	-	17.0	100	297
6	24	N ₂	-	16.9	100	296
7	28	N ₂	-	16.7	100	298
8	28	N ₂	-	17.5	100	296
9	32	N ₂	-	17.1	100	308
10	32	N ₂	-	16.7	100	308
11	16	N ₂	40 ppm V	19.9	81	289
12	16	N ₂	40 ppm V	20.8	62	297
13	20	N ₂	40 ppm V	19.8	100	325
14	20	N ₂	40 ppm V	19.6	100	337
15	25.5	N ₂	40 ppm V	18.3	100	367
16	25.5	N ₂	40 ppm V	17.8	100	363
17	24	N ₂	40 ppm Cu	20.2	100	299
18	24	N ₂	40 ppm Cu	17.1	100	298
19	24	N ₂	40 ppm Fe	18.1	100	297
20	24	N ₂	40 ppm Fe	17.8	100	297
21	24	N ₂	40 ppm Ni	19.5	100	328
22	24	N ₂	40 ppm Ni	18.0	100	326
23	24	N ₂	40 ppm Cr	19.6	100	347
24	24	N ₂	40 ppm Cr	18.7	100	345
25	24	N ₂	40 ppm Mo	21.7	100	358
26	24	N ₂	40 ppm Mo	20.5	100	363
27	19	0.2% O ₂	40 ppm Cu	21.4	93	287
28	19	0.2% O ₂	40 ppm Cu	21.7	92	283
29	19	0.2% O ₂	40 ppm Cr	22.2	95	285
30	19	0.2% O ₂	40 ppm Cr	20.7	96	288
31	19	0.2% O ₂	40 ppm Ni	22.4	98	302
32	19	0.2% O ₂	40 ppm Ni	21.0	97	304
33	19	0.2% O ₂	40 ppm V	19.6	98	334
34	19	0.2% O ₂	40 ppm V	19.8	98	335
35	19	0.2% O ₂	40 ppm Mo	22.8	100	333
36	19	0.2% O ₂	40 ppm Mo	22.6	100	334

可以看出，所使用的金属都导致了至少中等程度的改善，使用铬、钒和钼时，产率和熔点的提高十分显著。此外，还可以看出，当处理时间缩短到20小时以下时，产物中所含中间相的百分数降低了。

实施例 5

采用实施例1的方法又进行了一系列试验。在每一个试验中，使工艺过程持续足够长的时间，以获得300℃的中间相熔点。

表 5

试验 No	试验 的 类 型	处理时间 (小时)	产 率 (重量%)	每小时生产 率的提高(%)
1	喷射 N_2	33	17	44
2	原料中有40ppm Ni, 喷射 N_2	24	18.8	
3	在 N_2 喷射气体中含有 0.2%的 O_2	28.5	19.6	
4	原料中有40ppm Ni, 喷射含0.2% O_2 的 N_2	19	21.7	67

比较一下试验1和2的处理时间和产率的变化可以看出，原料中加有镍的试验2，每小时生产率提高了44%。对试验3和4进行的类似的比较表明，加入镍后每小时生产率提高了67%。

以上出于说明本发明的目的，描述了一些具体的实施方案和细节，对于本专业的普通技术人员来说，不言而喻，在不超出本发明的精神和范围的情况下可以作各种改变和改进。