



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037099 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 200980118683. 8

(22) 申请日 2009. 03. 20

(30) 优先权数据

12/154430 2008. 05. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/037748 2009. 03. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/142807 EN 2009. 11. 26

(73) 专利权人 格拉弗技术国际控股有限公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 D·J·米勒 I·C·路易斯 张清锋

R·T·路易斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 林毅斌

(51) Int. Cl.

C10C 1/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 85109263 A, 1986. 09. 03, 实施例 1.

US 4312742, 1982. 01. 26, 实施例 1.

CN 1903984 A, 2007. 01. 31, 实施例 1-4.

CN 1832639 A, 2006. 09. 13, 权利要求 7.

审查员 李欣玮

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

高焦化值沥青

(57) 摘要

公开了从煤焦油馏出物制备的具有低软化点和高碳值,同时基本不含有喹啉不溶物的高焦化值沥青。该沥青可被用作生产碳和石墨制品的浸渍剂或粘合剂。

1. 用于浸渍碳和石墨制品的沥青,包括具有如下性能的沥青:
软化点为 90℃到 140℃;
修正康拉逊碳焦化值为 55%到 70%;和
低于 2 重量%的喹啉不溶物;
其中所述沥青为煤焦油馏出物衍生的沥青。
2. 如权利要求 1 所述的沥青,其中喹啉不溶物的浓度为低于 1%。
3. 用于碳和石墨制品的粘合剂沥青,包括具有如下性能的沥青:
软化点为 90℃到 140℃;
修正康拉逊碳焦化值为 55%到 70%;以及
低于 5 重量%的喹啉不溶物;
其中所述沥青为煤焦油馏出物衍生的沥青。
4. 制造权利要求 1 或 3 的沥青的方法,包括:
 - a) 将沸程开始于至少 270℃的煤焦油馏出物在压力下进行加热,得到焦油,其中该馏出物用非氧化性气体加压至 0.345MPa(g) 到 0.83MPa(g),并且该馏出物被加热到 400℃到 525℃的温度;
 - b) 采用真空或者惰性气体喷射将所述焦油进行蒸馏以制造焦化值为至少 55%且软化点低于 140℃的沥青,其中该沥青具有低于 0.5 重量%的喹啉不溶物。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中所述沸程开始于 315℃。
6. 制造权利要求 1 或 3 的沥青的连续方法,包括:
 - a) 对沸程开始于 270℃的煤焦油馏出物在压力下加热到 450℃到 525℃的温度,同时煤焦油馏出物流经反应器,得到焦油,其中该馏出物用非氧化性气体加压至 0.345MPa(g) 到 0.83MPa(g);
 - b) 采用真空或者惰性气体喷射对焦油进行蒸馏得到沥青,该沥青的焦化值为至少 55%以及软化点低于 140℃,其中该沥青具有低于 0.5 重量%的喹啉不溶物。
7. 如权利要求 6 所述的方法,进一步包括沸点开始于 315℃的煤焦油馏出物。

高焦化值沥青

[0001] 政府参与

[0002] 本发明得到了美国能源部 (U. S. Department of Energy) 的支持, 奖金号为 DE-FC26-03NT41874。政府在本发明中享受一定的权利。然而, 此处所述的任何观点、发现、结论或建议均是发明人的, 而不必须反映能源部 (DOE) 的观点。

[0003] 发明背景

技术领域

[0004] 本发明涉及煤焦油馏出物中生产沥青的方法, 该沥青可用作生产碳和石墨制品过程中的粘合剂或浸渍剂。更具体地, 本发明涉及基本不含喹啉不溶物的具有高修正康拉逊 (Conradson) 碳 (MCC) 值的沥青。本发明同样包括新的由煤焦油馏出物得到的沥青。

[0005] 碳和石墨体是多孔的, 并且许多由碳或石墨生成的产品需要用合适的浸渍剂如聚合物树脂或沥青浸渍碳或石墨原料来降低其孔隙度并增加强度。树脂有某些固有的缺陷: 许多都具有高的粘度, 低碳产率, 高反应活性, 并且在碳化过程中易于过度地收缩并形成玻璃状的非石墨化碳。对于碳电极, 更经常使用沥青作为浸渍剂。沥青是通常煤焦油或石油焦油的热处理过程中得到的多环芳烃的复杂混合物。在环境温度下, 沥青呈固体但实际上是玻璃态物质, 随着温度的升高逐渐软化为液态。

[0006] 一般来讲, 煤焦油通过将煤破坏性蒸馏为焦炭而产生, 其中被视为是该过程的副产物。一旦通过将煤破坏性蒸馏为焦炭而获得了煤焦油, 便可将煤焦油通过蒸馏出物离为多个馏出物。蒸馏过程的残余物是商业上有用的沥青, 其可被用作浸渍剂沥青或粘合剂沥青。

[0007] 在煤焦化的操作过程中, 产生由煤颗粒、热解碳和无机灰组成的不熔固体并将其引入到煤焦油中。更具体地, 作为来自煤的破坏性蒸馏的塔顶产物而获得的煤焦油含有不熔碳固体, 该不熔碳固体是通过气相碳化或者作为煤夹带的结果而形成的。这些称为喹啉不溶物 (QI) 的材料随后在焦油蒸馏为沥青的过程中浓缩。在浸渍过程中 QI 固体阻碍熔化的沥青渗入到碳体的孔中。它们还用于抑制沥青碳化过程中大范围中间相沥青的发展, 这样降低了最终石墨产品的性能。

[0008] 作为浸渍剂使用时, 沥青的 QI 含量应该低, 通常低于 2%, 且优选低于 1%。实际用作浸渍剂时, 沥青的软化点要保持在 90-120°C。较高软化点的沥青需要过高的浸渍温度且限制了其作为浸渍剂沥青的应用。

[0009] 现有技术中具有这些性能的商业化沥青具有 40-50% 的碳产率。期望使浸渍沥青的碳产率最大化, 但这只能通过将软化点提高到过高的水平上来实现。

[0010] 如在 H. G. Franck 和 J. W. Stadelhefer 撰写的, Springer Verlag 所编辑的 (1987) “Industrial Aromatic Chemistry”, 379 页所示, 典型的石墨电极用煤焦油浸渍沥青具有 2% 的 QI 含量以及 38% 的修正康拉逊碳 (MCC) 值为。

[0011] 如 M. D. Kiser 等 (美国专利号 6, 827, 841) 所示, 软化点为 118-124°C 的适合浸渍的石油沥青具有约 49% 的 MCC 值。L. R. Rudnick 等 (Am. Chem. Sec. Div. of Fuel Chem. 2006,

51) 还制备了软化点为 112℃的低 QI 沥青,且其碳产率为 47-51%。

[0012] 对于粘合剂沥青,碳产率可以通过向沥青中加入更多的 QI 提高。比如,如在 Industrial Aromatic Chemistry 中所示,用于电极的粘合剂沥青的典型性能是 10%的 QI 和 56%的碳产率。然而,正如前面所指出的,高的 QI 水平降低沥青衍生的碳的石墨化,并且将提高石墨电极的电阻率。

[0013] 一般来讲,基于 MCC 测试浸渍沥青具有不高于 40-50%的焦化值。典型地,浸渍沥青在室温下是固体,且必须将其预热到高温使其转变为适合用于浸渍的低粘度液体。为了能作为典型碳和石墨电极的商用浸渍剂,沥青应该具有不超过 140℃的软化点。同样传统的是在加入沥青浸渍剂之前先预热碳或石墨电极材料到升高的温度。然后将电极冷却下来以将浸渍剂固化在石墨电极中。在沥青浸渍到碳或石墨体中以后,通常经过再次烘焙将浸渍剂碳化。

[0014] 有许多特征用来描述不同类型的可用于浸渍石墨或碳制品的沥青。这些特征包括通过 MCC 方法测定的沥青的焦化值、喹啉中不溶物的百分比、以及煤焦油沥青的软化点。特别地,软化点通过 ASTM 标准 D3104 方法测定,且其通常定义为在规定的测试条件下特定煤焦油沥青开始软化的温度。MCC 值采用标准方法 ASTM D-2416 来确定,以及 QI 含量通过 ASTM D-2318 方法测定。

[0015] 已经开发了许多不同的方法用于制造用于不同用途的具有各种特征的沥青。例如,在 Haywood 等的专利 US4,096,056 中,公开了将石油转变成沥青的方法,其中制造了软化点为约 135℃的沥青。另外,这项 '056 专利还包括了氧处理的公开内容。

[0016] Kiser 等(专利号 US6,827,841)使用生物柴油材料作为混合物组分来生产沥青。

[0017] 在美国专利 US4,931,162 中,Romine 描述了适于生产碳质人造物品的清洁沥青的制备方法,该沥青通过芳烃进料中蒸馏不含中间相形成树脂的馏出物材料而获得。馏出物被加热以得到不含中间相馏出物但包含中间相形成树脂的热的浸透馏出物。该热的浸透馏出物在惰性气体喷射下进一步加热转变成中间相沥青,该沥青适于制造碳纤维。

[0018] 在美国专利申请公开 No. 20040232041 中,Kiser 等描述了使用加氢处理来生产软化点为 121℃以及修正康拉逊碳产率为 51%的低硫沥青。

[0019] Lewis(US 专利号 5,501,729)请求保护用于碳或石墨体的沥青基浸渍剂以及浸渍方法。具体地,'729 的专利中还描述了沥青和在相对低的温度下是热固性的可聚合液体的混合物。

[0020] 在 Saver 等的专利 US7,033,485 中,描述了使用蒸发蒸馏来生产基本不含喹啉不溶物的高软化点的煤焦油沥青的方法。该方法要求保护煤焦油沥青、石油沥青或者其组合用作蒸发蒸馏进料的用途。

[0021] 遗憾的是,通过现有技术的方法所生产的煤焦油沥青不具备用于浸渍碳和石墨电极的良好组合性能。当沥青中基本不含喹啉不溶物时,通常不具备足够的碳产率,也不具备足够低的软化点。另外,随着石油价格的不断上涨,使用石油生产沥青变得越来越没有优势。

[0022] 因此所期望的是由煤焦油产生的高焦化值沥青,该沥青在具有足够低的软化点的同时基本不含喹啉不溶物。事实上,已经发现包括比现有技术预期更高的焦化值和足够低的软化点的组合特性对于使用煤焦油衍生沥青浸渍石墨或碳制品是必要的。同样需要产生

这样沥青材料的方法。

[0023] 发明简述

[0024] 这里公开的是煤焦油馏出物衍生的沥青，具有独特的结合特性，使之可用于浸渍石墨或碳制品。所公开的沥青显示出迄今尚未发现的喹啉不溶物含量、软化点和碳产率的结合特性。另外，煤焦油馏出物进料生产中间相沥青的特殊方法利用了独特的工艺条件，并且因此提供了软化点温度不超过 90 到约 140℃ 的各相同性的沥青。

[0025] 更具体地，本发明的碳沥青通过 MCC 方法测得的碳产率为约 55% 至约 70%。与其它基本不含喹啉不溶物的沥青相比时，这是很高的相对 MCC 值，并且因此更加适合用于浸渍石墨和碳制品。相比较，在约 90-140℃ 的类似软化点下，石油沥青可能具有约 40% 至约 55% 的 MCC 值。另外，由所公开的生产沥青的方法所获得的高焦化值更可与高喹啉不溶物煤焦油粘合剂沥青相媲美，尽管其是基本不含喹啉不溶物的。

[0026] 在一个实施方案中，沥青是通过将高沸程的煤焦油馏出物转化为软化点为约 90℃ - 约 140℃ 的各相同性沥青而产生的。将煤焦油馏出物转变为沥青的过程涉及到煤焦油馏出物在约 50psig (0.345MPa(g)) 到约 120psig (0.83MPa(g)) 的压力下的热处理（在至少约 350℃ 的温度下（在一个实施方案中热处理在至少 350℃ 至低于 440℃ 的温度））以产生焦油。在本发明的至少一个实施方案中，热处理可以将高沸点馏出物中相对低分子量的组分聚合成沥青中发现的较大的分子类型。所采用的压力足以使得大多数馏出物在热处理过程中保持液态，并防止馏出物组分的挥发。接下来，采用真空或者惰性气体喷射蒸馏加热处理得到的焦油以获得具有合适的软化点和相对高的焦化产率性能的无固体的沥青。

[0027] 有利的是，为了产生新的沥青，在约 50psig (0.345MPa(g)) 到约 120psig (0.83MPa(g)) 的压力下采用至少 400℃ 的热处理将高沸程的煤焦油馏出物转化为焦油。接下来进行蒸馏以产生焦化值为约 55% - 约 70%，和软化点为约 90℃ - 约 140℃ 的沥青。

[0028] 因此，本发明的一个目的是煤焦油馏出物衍生的沥青，该沥青具有约 90℃ - 约 140℃ 的软化点以及约 55% - 约 70% 的焦化产率。

[0029] 本发明的另一个目的是沥青，该沥青具备的特征使得它适于用于浸渍石墨制品或碳制品。

[0030] 本发明的又一目的是制造有益沥青的方法，该沥青具有使得它可被用作生产石墨或碳制品的粘合剂沥青的组合特性。比如，在一个实施方案中，本发明的沥青具有低于约 15 重量% 的喹啉不溶物。在另一个更优选的实施方案中，沥青中喹啉不溶物的浓度低于约 5%。在又一个实施方案中，沥青具有的喹啉不溶物的浓度低于约 2%。

[0031] 发明的再一个目的是制造新沥青的方法，该方法包括在热处理和加压步骤两者下将高沸程的煤焦油馏出物转化为沥青。

[0032] 这些方面以及其它方面在阅读了以下说明后对本领域技术人员来说是显而易见的，其可以通过以下步骤完成，提供高沸程的煤焦油馏出物，并以以下流程将煤焦油馏出物转变为沥青，所述流程包括在约 50psig (0.345MPa(g)) 到约 120psig (0.83MPa(g)) 的压力下对煤焦油馏出物进行热处理，接下来对得到的焦油进行蒸馏。在一个优选的实施方案中，得到的沥青的 MCC 碳产率为约 55% - 约 70%，以及软化点为约 90℃ - 约 140℃，优选 110℃ - 130℃。

[0033] 这种独特的沥青基本不含喹啉不溶物,但是其 MCC 值却接近于具有相似软化点的含有更高喹啉不溶物的煤焦油粘合剂沥青的值。有利的是,新的沥青基本不含喹啉不溶物,并且因此基本上不含固体残余物,该固体残余物会另外不利地影响煤焦油馏出物衍生的沥青的性能。

[0034] 应该理解的是,前面的一般性描述和后续的详细描述提供了本发明的实施方案,且意欲提供理解本发明权利要求所要求保护的本质和特征的概述或框架。

[0035] 优选实施方案的详细说明

[0036] 煤焦油馏出物作为通过所公开的方法制造基本不含固体和高焦化值的沥青的起始材料,其通过煤焦油的蒸馏获得。煤焦油衍生自用于从煤生产冶金焦炭的焦化过程。另外,从煤中生产煤焦油是一种高温破坏性蒸馏过程,该过程将含沥青煤转变成焦炭和煤焦油。

[0037] 从煤的破坏性蒸馏过程中作为塔顶产物得到的煤焦油中包含通过气相碳化或者煤夹带结果形成的不溶碳固体。另外,在随后对煤焦油进行蒸馏的蒸馏过程中,可以向煤焦油中加入碱金属来预防腐蚀。

[0038] 在煤焦油的蒸馏过程中,煤焦油被分成至少两种产物,重残留产物为煤焦油沥青残留物和塔顶产物为煤焦油馏出物。在煤焦油蒸馏的一个实施方案中,利用多个蒸馏塔将煤焦油分离为煤焦油沥青和几种不同沸程的煤焦油馏出物。

[0039] 得到的煤焦油沥青残留物和煤焦油馏出物根据蒸馏过程、操作条件和起始煤焦油材料,可以具有各种不同的沸程特性。煤焦油馏出物的沸程同分子量组成相关,其中较高沸点馏出物馏分包含较高百分比的高分子量组分。

[0040] 同通过石油原料裂解产生的芳香族残留物类似,从煤焦油的蒸馏中得到的煤焦油馏出物包含高比例的缩聚芳烃化合物。具体来说,煤焦油馏出物的元素碳重量百分数为约 85% - 约 95%,和元素氢重量百分数为约 3% - 约 8%。煤焦油馏出物的其它元素组分包括但不限于氮、氧和硫。

[0041] 生产所公开沥青的第一步是选择具有相对高沸程的煤焦油馏出物。具有高温沸程的煤焦油馏出物可包括诸如下列材料:轻杂酚油,其沸程典型地始于约 270°C 到 315°C,中间杂酚油,其沸程典型地开始于约 315°C 和 355°C 之间,和重杂酚油,其沸程典型地开始于约 355°C。高沸程煤焦油馏出物在常压下的沸程应至少约 270°C,优选约 315°C,和更优选 355°C 左右开始。

[0042] 所选择的高沸点煤焦油馏出物应该基本上不含喹啉不溶物,喹啉不溶物可限制其作为浸渍剂的应用,以及抑制大范围中间相的发展。本领域中熟知的是,喹啉不溶物典型地被定义为贯穿碳化或焦化过程中存在于煤焦油中的固体颗粒,并能够对含有这些颗粒的沥青的性能赋予不希望的性质。不溶物可以包括煤颗粒、直径低于约 1 微米的精细碳固体和无机灰。因此,任选地基本上不含喹啉不溶物的煤焦油馏出物可用于所公开的方法,且煤焦油馏出物应该包含不超过约 0.5 重量%的喹啉不溶物,优选低于 0.1 重量%。

[0043] 在选择了相对高沸程(例如沸程开始于至少 270°C,在某些情况下开始于约 315°C,或甚至开始于 355°C)的基本不含喹啉不溶物的煤焦油馏出物以后,煤焦油馏出物经历一个既施加压力又施加温度的转化步骤。在一个实施例,馏出物是初始沸程开始于高于 355°C 的重杂酚油。将馏出物材料保持在约 400°C 到约 525°C,优选约 410°C 到约 475°C

的温度,更优选温度为约 420℃到约 440℃。一旦馏出物材料达到前面所说的温度,煤焦油馏出物在上述温度下保持约 1-约 7 小时,优选约 3-约 7 小时,且更优选约 5 小时。另外,在煤焦油馏出物材料的该热处理过程中,所述过程包括约 50psig(0.345MPa(g))到约 120psig(0.83MPa(g))的相对高的系统压力。优选,系统压力保持在约 70psig(0.48MPa(g))到约 100psig(0.69MPa(g))。加热不局限于任何特定的速率,尽管发现的一个有效速率是约每小时 1℃到约每小时 10℃的升温速率。

[0044] 可选择地,本发明的方法可以作为连续方法进行,由此煤焦油馏出物通过直流式装置进行处理,并经历与将馏出物聚合为焦油的需求相一致的较高的温度(至少约 400℃,且更优选约 450℃-约 525℃或更高的数量级)以及较高的压力。

[0045] 煤焦油馏出物在相对较高的压力下进行该热处理后,接下来采用真空或惰性气体喷射对得到的材料进行蒸馏。蒸馏残余物由适合用作浸渍剂或粘合剂的各相同性的沥青组成。轻馏出物产物由可被收集起来并用于不同的其它用途的较轻分子量的烃组成。

[0046] 得到的沥青具有相对低的软化点(适合在生产碳和石墨制品中用作商业化的浸渍剂或粘合剂)和高的碳产率的独特组合。沥青的软化点或者软化温度同它的分子量组成有关;大量高分子量组分的存在通常导致软化温度的提高。本领域公知的实践是,由其软化点来部分表征沥青。

[0047] 通常,存在多种确定软化温度的方法,且通过这些不同的方法测定的温度彼此之间稍有不同。

[0048] Mettler 软化点方法是被广泛接受的用于评价沥青的标准。具体来说,Mettler 软化点方法包括取少量沥青样品,并将样品装在放在 Mettler 软化点装置上的杯子中。然后以约 2℃每分钟加热样品直到样品的粘度达到约 10,000 泊,该方法在 ASTM D-3461 中有描述。

[0049] 一般来讲,本领域中已知的是,焦化值是通过 MCC 方法测定的,MCC 方法测定经过高温下碳化热处理后由沥青衍生的焦炭重量百分比。高的焦化值对于形成碳和石墨制品的浸渍剂以及用作生产碳和石墨制品中的粘合剂是有利的。较高的焦化值对应于石墨或碳电极中较高量的焦炭。最终碳制品中的该较高量的焦炭在制造石墨电极的情况下是有利的,因为它导致较高的产物密度和强度。从加工观点来看,较高的碳产率也是有利的,因为它可以减少浸渍过程中所用的循环次数。沥青的 MCC 值采用标准方法 ASTM D-2416 来测定。

[0050] 通过前述方法所得到的沥青应该具有约 90℃-约 140℃的软化点以及约 55%-约 70%的 MCC 值。

[0051] 下面的实施例是为了举例说明本发明,而并非意欲以任何方式构成对本发明范围的限制。

实施例

[0052] 将沸程起始于高于 355℃的高沸程的煤焦油馏出物(称为重杂酚油)在 430℃-435℃下的用非氧化性气体加压至约 100psig(0.69MPa(g))压力的反应器中进行热处理 5 个小时。从反应器中收集得到的焦油,然后在惰性气体喷射下进行蒸馏得到各相同性的沥青。沥青的软化点确定为约 128℃。MCC 方法测定的沥青的焦化值为约 61.4%。为了比较的目的,一种基本不含喹啉不溶物的 Ashland 石油沥青在相似的约 128℃的软化点

将很可能具有约 52% – 约 54% 的 MCC 值。

[0053] 从高沸程煤焦油馏出物中得到的沥青将很可能是作为普通碳和石墨生产中的浸渍剂或者可能的粘合剂的优异候选物。如上所述的,使用高沸程煤焦油馏出物前体进行的加压热处理和蒸馏过程产生了独特分子量的沥青组合物,其具有现有技术中迄今为止未见的软化点和碳产率性能的良好结合。

[0054] 因此,通过实施所公开的方法,制备了具有迄今为止尚未被认知的特性的沥青。这些沥青显示了出乎意料令人满意的高焦化值和低软化点的特性,而且基本不含喹啉不溶物。

[0055] 另外,本发明包括将高沸程煤焦油馏出物转化为沥青的方法,该沥青具备低的软化点和高的碳产率的特性,并且具有低于约 0.5 重量%的喹啉不溶物。

[0056] 在本申请中提及的所有引用的专利以及出版物的公开内容都以其整体引入本文作为参考。

[0057] 上述的说明意欲使本领域中的技术人员能够实施本发明。而不拟详述对本领域技术人员来说阅读了该说明以后非常明显的所有可能的变化和改进。然而,所有如此的变化和改进都意欲包括在由下述权利要求所限定的本发明的保护范围内。权利要求试图覆盖有效实现本发明意图目的任何排列方式或序列的所指元素和步骤,除非上下文中特别指出了相反的含义。