

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10C 1/19

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98117508.2

[45]授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11]授权公告号 CN 1069681C

[22]申请日 1998.8.18
[21]申请号 98117508.2
[73]专利权人 中国石油化工集团公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院
[72]发明人 祖德光 李 锐 肖志军 丁宗禹
[56]参考文献
US3547804A 1968. 4. 16 C10G17/00
US3817853A 1972. 5. 30 C10G9/14
US4624775A 1984. 10. 22 C10G9/14
审查员 经德伍

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 一种同时生产碳纤维沥青及针状石油焦的工艺

[57]摘要

一种同时生产碳纤维沥青及针状石油焦的工艺,是以蒸汽裂解制乙烯的付产物 乙烯焦油为原料,通过热处理及减压闪蒸,将乙烯焦油中链烯基芳烃转变为碳纤维沥青分离出去,剩下的乙烯焦油馏分经过延迟焦化得到针状石油焦。该工 艺使乙烯焦油大部分转化为具有高附加值的碳纤维沥青及针状石油焦产品,使 乙烯焦油得到较好的综合利用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种同时生产碳纤维沥青及针状石油焦的工艺，其特征在于乙烯焦油在常压、温度为 320~360℃、停留时间为 20~60 分钟的条件下进行热处理后，生成的链烯基芳烃缩聚物在不超过 350℃ 的温度下进行减压闪蒸后得到碳纤维沥青产品，碳纤维沥青产品中不含有沸点低于 520℃ 的馏分，剩下的乙烯焦油馏分在 400~550℃ 的温度下进行延迟焦化得到针状石油焦产品。

2、按照权利要求 1 的工艺，其特征在于所述的乙烯焦油为蒸汽裂解制乙烯的付产物。

一种同时生产碳纤维沥青及针状石油焦的工艺

本发明属于一种同时生产碳纤维沥青及针状石油焦的工艺，更具体地说，是以乙烯焦油为原料同时生产碳纤维沥青及针状石油焦的工艺。

针状石油焦是六十年代末发展起来的一种新型碳素材料，用它制成的碳素制品具有高结晶度、高纯度、低烧蚀量、低热膨胀系数等特点，因此被广泛应用于炼钢、宇航等重要国民经济部门中，特别是随着超高功率电炉炼钢的广泛使用，针状石油焦供不应求的现象日趋严重。迄今，全世界针状焦年产量为 80 万吨，主要产自美国，生产针状石油焦采用延迟焦化工艺，但其操作条件和原料与一般的延迟焦化不同，因为任何的重质油都可作为延迟焦化的原料，但是并不是所有的重质油都能用来生产针状石油焦。

根据针状焦成焦机理的研究，生产针状焦的原料必须是芳烃含量高，硫、氮、金属等杂质含量低，并在热转化过程中具有较高的中间相生成温度和较宽的中间相生成温度范围，能生成广域中间相的物质。国内外的研究表明生产针状石油焦较理想的原料是某些热裂化渣油和催化裂化澄清油。

随着催化裂化技术的发展，在今天的炼油工业中，热裂化已几乎全部被催化裂化工艺所取代，因此在炼厂中已经无法得到热裂化渣油，另外随着催化裂化技术的提高，重油的转化深度增加，自催化裂化装置外排的催化裂化澄清油愈来愈少，同时由于含硫原油在原油中的比例愈来愈大，催化裂化原料的含硫量日益提高，所以要得到含硫低的催化裂化澄清油也日益困难，因此必须开发其他适合于生产针状石油焦的原料来源。

据统计我国目前蒸汽裂解制乙烯年生产能力达 300 万吨，年产付产物乙烯焦油 100 万吨以上，乙烯焦油中含有大量的芳烃，并且由于蒸汽裂解制乙烯的原料是石脑油及轻柴油，其硫、氮及金属含量低，因此付产的乙烯焦油杂质含量也不高。用乙烯焦油作原料生产针状石油焦不足之处是其中含有较多的容易缩合的链烯基芳烃，它们容易在加热炉炉管中结焦并堵塞炉管，此外由于这些物质缩合的速度很快，由它们缩合生成的中间相小球体，不容易融并、长大并定向排列，因此无法由乙烯焦油得到优质的、热膨胀系数低的针状石油焦。

为克服以上的缺点，USP3,547,804 提出将乙烯焦油与某些沸点约为 380~410℃ 的轻馏分混合，利用这些轻馏分冲刷加热炉炉管以防止乙烯焦油在延迟焦化的炉管中结焦，该方法得到的针状石油焦热膨胀系数较低。

USP3,817,853 提出乙烯焦油在进行延迟焦化以前先经加氢处理以除去其中的高反应活性物质，该方法虽然可以由乙烯焦油生产出优质的针状石油焦，

但是由于加氢处理装置的建设及操作费用都很高，故该方法生产针状石油焦的生产成本很高。

USP4,624,775 公开了一种在乙烯焦油中掺混 10~40%的煤焦油生产针状石油焦的方法，这对于炼油厂来说，为了生产针状焦需外购大量的煤焦油，因而也非常不方便。

本发明的目的是提供一种比较经济有效的从乙烯焦油生产针状石油焦的工艺，并使乙烯焦油得到更好的综合利用。

本发明提供的工艺是：乙烯焦油经热处理后，生成的链烯基芳烃缩聚物经减压闪蒸后得到碳纤维沥青产品，剩下的乙烯焦油馏分经过延迟焦化得到针状石油焦产品。

本发明提供的工艺是这样具体实施的：以蒸汽裂解制乙烯的付产物乙烯焦油为原料，在常压下热处理 20~60 分钟后，减压闪蒸分离得到链烯基芳烃缩聚物即碳纤维沥青产品和沸点低于 520℃的馏分，该馏分与热处理得到的轻馏分一起经过延迟焦化得到针状石油焦产品。

本发明中热处理温度既不能过低，也不能过高，最好为 320~360℃。

本发明中减压闪蒸温度不超过 350℃，所得的碳纤维沥青产品中不含有沸点低于 520℃的馏分。

本发明中延迟焦化为本领域技术人员所公知的现有技术，温度为 400~550℃。

以下结合附图详细说明本发明的工艺过程。

图 1 是乙烯焦油热处理的工艺流程示意图。

来自管线 11 的乙烯焦油原料经泵 1 送入加热炉 2 中加热，然后进入热处理反应器 3 中，在常压、320~360℃、停留 20~60 分钟的条件下进行缩合，乙烯焦油中的轻馏分从热处理反应器 3 顶部经管线 8 流出，而乙烯焦油中的重馏分及链烯基芳烃的缩聚物从热处理反应器 3 底部流出，进入加热器 4 中用蒸汽进一步加热后，进入闪蒸塔 5，在真空发生器 7 的减压作用下使沸点低于 520℃的乙烯焦油重馏分从闪蒸塔顶部流出，进入接受器 6 后经管线 9 与来自管线 8 的乙烯焦油轻馏分混合后称为予处理后的乙烯焦油，作为生产针状石油焦的原料，而从闪蒸塔底部流出的则是链烯基芳烃的缩聚物——碳纤维沥青产品。

图 2 是予处理后的乙烯焦油通过延迟焦化生产针状石油焦的工艺流程示意图。

来自管线 12 的针状石油焦的原料即予处理后的乙烯焦油进入加热炉 15 的对流室加热至 350℃后，进入中间罐 13，在中间罐中与从分馏塔 19 塔底

流出的焦化蜡油混合后经管线 14 进入加热炉 15 的辐射段加热，然后进入焦炭塔 16 或 17 进行焦化，两个焦炭塔轮换操作，其中一个焦炭塔进行反应生焦，另一个已充满焦炭的焦炭塔则进行除焦，得到针状石油焦产品。焦化生成的油气则经管线 18 进入分馏塔 19，在分馏塔焦化生成的油气被分离为焦化干气、焦化汽油、焦化柴油、焦化蜡油。

本发明提供的工艺采用热处理和闪蒸的方法予处理乙烯焦油，与加氢处理或溶剂处理方法相比，工艺和设备简单、操作费用低、切实可行，同时得到两种具有高附加值的碳纤维沥青及针状石油焦产品，针状石油焦符合生产高功率石墨电极的要求，使乙烯焦油得到较好的综合利用。

图 1 是乙烯焦油热处理的工艺流程示意图。

图 2 是予处理后的乙烯焦油通过延迟焦化生产针状石油焦的工艺流程示意图。

附图中各编号说明如下：1 代表泵，2、15 代表加热炉，3 代表热处理反应器，4 代表加热器，5 代表闪蒸塔，6 代表接受器，7 代表真空发生器，8、9、10、11、12、14、18、20 均代表管线，13 代表中间罐，16、17 代表焦炭塔，19 代表分馏塔。

下面的实施例将对本发明提供的方法予以进一步的说明。

我国到目前为止尚没有建立统一的针状石油焦质量标准和评定方法，中国石油化工集团公司石油化工科学研究院在研究开发生产针状石油焦的工艺时，参照国外针状石油焦的规格标准并和冶金部协商，将针状石油焦分为三个等级，热膨胀系数小于 $2.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 者为超高功率针状焦，热膨胀系数为 $2.3 \sim 2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 者为高功率针状焦，热膨胀系数为 $2.6 \sim 3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 者为次针状焦。热膨胀系数的测试温度为 $25 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 1

乙烯焦油原料在常压、温度 320°C 的条件下热处理 30 分钟后，减压闪蒸分离得到链烯基芳烃缩聚物即碳纤维沥青产品和沸点低于 520°C 的馏分，该馏分与热处理得到的轻馏分一起在 $450 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 下经过延迟焦化得到针状石油焦产品。原料和产品性质如表 1 所示。

实施例 2

乙烯焦油原料在常压、温度 360°C 的条件下热处理 20 分钟后，减压闪蒸分离得到链烯基芳烃缩聚物即碳纤维沥青产品和沸点低于 520°C 的馏分，该馏

分与热处理得到的轻馏分一起在 450~500℃下经过延迟焦化得到针状石油焦产品。原料和产品性质如表 1 所示。

对比例 1

乙烯焦油原料不经过热处理直接经过延迟焦化，只得到一种产品，并且针状石油焦的质量不合格，热膨胀系数为 $3.95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。原料和产品性质如表 1 所示。

表 1

	实施例 1	实施例 2	对比例 1
热处理			
温度, °C	320	360	—
停留时间, 分钟	30	20	—
延迟焦化温度, °C	450~500	450~500	450~500
针状焦原料性质			
密度 (20°C), 克/厘米 ³	1.004	1.001	1.025
粘度 (100°C), 毫米 ² /秒	2.31	2.2	3.35
残炭, 重%	3.4	3.2	9.8
硫, 重%	0.01	0.008	0.02
氮, 重%	0.003	0.002	0.004
化学族组成, 重%			
饱和烃	24.9	26.2	11.0
芳 烃	48.6	48.5	65.2
胶 质	20.0	18.3	9.4
沥青质	6.5	7.0	14.4
碳纤维沥青产率, 重%	16	19	0
碳纤维沥青性质			
软化点, °C	228	270	—
喹啉不溶物, 重%	0.55	0.68	—
针状石油焦性质			
真密度, 克/厘米 ³	2.12	2.10	2.14
热膨胀系数 (25~600°C), 10 ⁻⁶ /°C	2.05	1.97	3.95

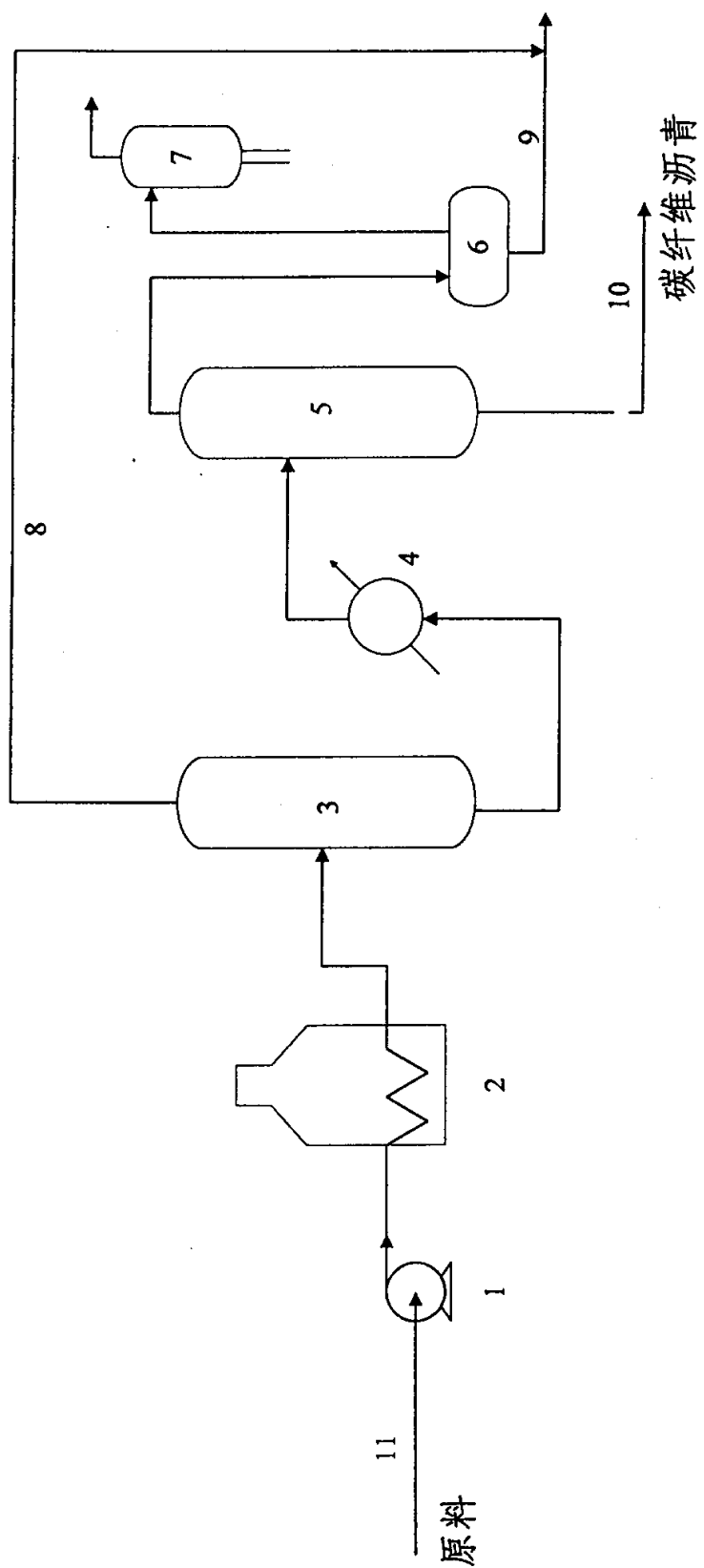


图1

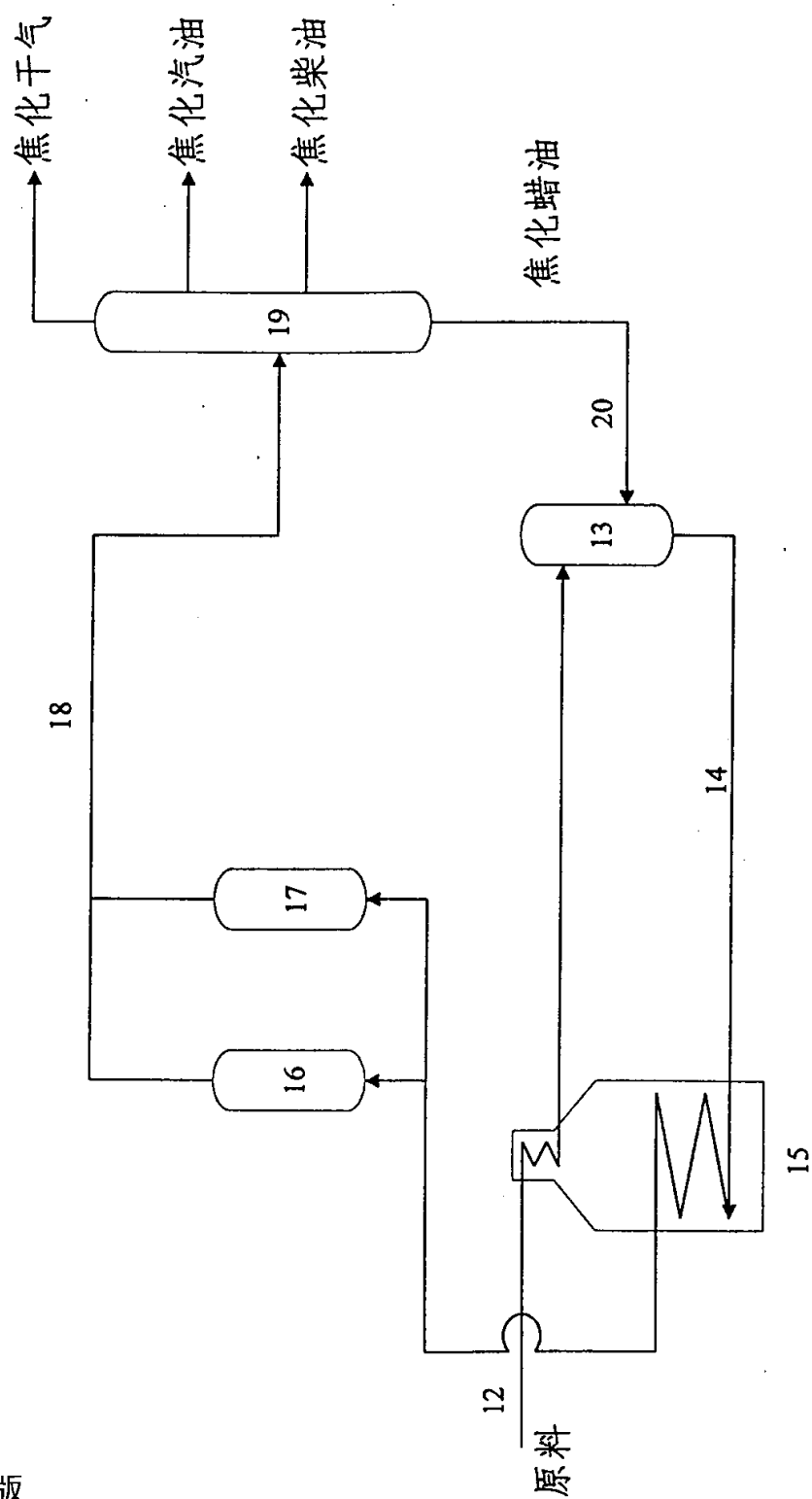
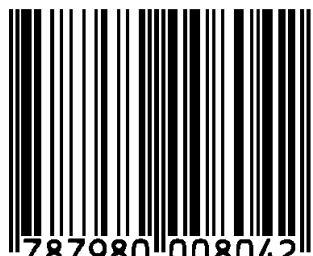


图 2

知识产权出版社出版
ISBN 7-980008-04-9



9 787980 008042 >