

(19) C2 (11) 52591 (13) UA

(98) а/с 3, м. Київ-119, 04119
(85) 1997-06-09
(74) Черепов Леонід Володимирович, (UA)
(45) [2003-01-15]
(43) null
(24) 2003-01-15
(22) 1995-10-20
(12) null
(21) 97062734
(46) 2003-01-15

(86) 1995-10-20 PCT/US95/13113

(30) 08/334,647 1994-11-07 US

(54) СПОСІБ СОЛЬВЕНТНОГО ФРАКЦІОНУВАННЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МЕЗОФАЗНОЇ СМОЛИ (ВАРІАНТИ) СПОСОБ СОЛЬВЕНТНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОФАЗНОЙ СМОЛЫ (ВАРИАНТЫ) METHOD FOR SOLVENT FRACTIONING FOR OBTAINING MEZO-PHASE PITCH (VERSIONS)

(56) US 5 032 250, A, 1991. 2 UA 41299, C2, 1991. 1

(71)

(72) US Ройман Х. Ернест US Ройман Х. Ернест US Ройман Х. Ернест US Саусарф В. Марк US Саусарф В. Марк US Саусарф В. Марк US Керел В. Марк US Керел В. Марк US Керел В. Марк US Ненні Дж.Едвард US Ненні Дж.Едвард US Ненні Дж.Едвард

(73) US КОНОКО ІНК. US КОНОКО ІНК. US КОНОКО ІНК.

В заявке описан способ получения из изотропной смолы очень чистой мезофазной смолы. Согласно настоящему изобретению осуществляют способ сольвентного фракционирования, который не включает технологических стадий, приводящих к потерям и образованию отходов, связанных с разжижением и фильтрованием такой изотропной смолы. Кроме того, согласно настоящему изобретению, предлагается способ жидкостно-жидкостной экстракции, который позволяет избежать работы с твердыми материалами, а также высоких температур и давлений во время жидкостной экстракции в сверхкритических условиях. И, наконец, настоящее изобретение позволяет регулировать твердость мезофазного продукта.

У заявці описаний спосіб одержання з ізотропної смоли дуже чистої мезофазної смоли. Згідно із даним винаходом здійснюють спосіб сольвентного фракціонування, що не включає технологічних стадій, що приводять до втрат і утворення відходів, пов'язаних до розрідження і фільтрування такої ізотропної смоли. Крім того, згідно із даним винаходом, пропонується спосіб рідинно-рідинної екстракції, що дозволяє уникнути роботи з твердими матеріалами, а також високих температур і тисків під час рідинної екстракції у надкритичних умовах. І, нарешті, даний винахід дозволяє регулювати твердість мезофазного продукту.

The present invention provides a process for obtaining a very clean mesophase pitch from isotropic pitch. This invention utilizes a solvent fractionation process which does not involve the process steps, yield loss and waste generation associated with fluxing and filtering the isotropic pitch. Additionally, this invention provides a liquid/liquid extraction process that avoids the solids handling and the high temperatures and pressures of supercritical fluid extraction. Finally, this invention controls the hardness of the mesophase product.

1. Способ сольвентного фракционирования для получения мезофазной смолы из сырой смолы, включающий:

тепловую выдержку исходного материала, включающего менее 500 част./млн нерастворимых в мезофазе примесей, с получением изотропной, подвергнутой тепловой выдержке смолы, содержащей мезогены;

экстракцию этой подвергнутой тепловой выдержке смолы растворителем при температуре и давлении, достаточных для поддержания растворителя и мезогенов в жидком состоянии, причем эти температура и давление ниже сверхкритических температуры и давления для этого растворителя, с отделением этих мезогенов;

выделение мезогенов;

отгонку растворителя из мезогенов с получением мезофазной смолы.

2. Способ по п. 1, где исходный материал выбирают из группы, включающей ароматические дистилляты каменноугольной смолы, ароматические дистилляты этиленовой смолы, ароматические дистилляты декантированного нефтепродукта, ароматические дистилляты смолы термического крекинга, ароматические остатки каменноугольной смолы, ароматические остатки этиленовой смолы и ароматические остатки декантированного нефтепродукта.

3. Способ по п. 1, где зольность исходного материала составляет менее 50 част./млн.

4. Способ по п. 1, где экстракционная стадия представляет собой жидкостно-жидкостную экстракцию и включает контактирование подвергнутой тепловой выдержке смолы с растворителем при температуре и давлении, достаточных для перевода как растворимой фазы, так и нерастворимой мезогенсодержащей фазы в жидкое состояние, благодаря чему во время осуществления стадии разделения растворимые и нерастворимые материалы непрерывно отделяют в виде жидкостей.

5. Способ по п. 4, где экстракционную смесь охлаждают и растворимые материалы отделяют в виде жидкости, а мезогенсодержащие нерастворимые материалы выделяют в виде твердой смолы.

6. Способ по п. 1, включающий стадию регулирования твердости мезофазной смолы регулированием содержания масла в смоле во время или после стадии тепловой выдержки для регулирования твердости этой мезофазной смолы.

7. Способ по п. 6, где содержание масла в смоле составляет от примерно 0 до примерно 70 мас.% от количества обработанной тепловой выдержкой смолы.

8. Способ по п. 1, где практически все мезогены, первоначально находящиеся в исходном материале, и все мезогены, которые выделяются во время стадии тепловой выдержки, содержатся в мезофазной смоле и где эта мезофазная смола включает менее чем 500 част./млн нерастворимых материалов и в расплавленном состоянии проходит через сито с размерами ячеек 2 микрометра.

9. Способ по п. 1, где мезогены, когда они находятся в расплавленном состоянии, проходят через фильтр с двухмикронными номинальными, семимикронными абсолютными отверстиями, а их зольность составляет менее 50 част./млн.

10. Способ по п. 1, где жидкостно-жидкостную экстракцию проводят в условиях, не достигающих сверхкритических условий, т.е. при температуре и давлении, которые ниже критических температуры и давления для данного растворителя.

11. Способ сольвентного фракционирования для получения мезофазной смолы из исходного материала, включающий:

тепловую выдержку исходного материала, зольность которого составляет менее 50 част./млн, с получением изотропной, подвергнутой тепловой выдержке смолы, содержащей мезогены;

экстракцию растворителем этой подвергнутой тепловой выдержке смолы, включающей практически все тяжелые нерастворимые в разжиженной массе материалы, которые первоначально содержатся в исходном материале или которые выделяют во время осуществления стадии тепловой выдержки, с отделением этих мезогенов;

выделение мезогенов;

отгонку растворителя из мезогенов с получением мезофазной смолы.

12. Способ по п. 11, где исходный материал выбирают из группы, включающей ароматические дистилляты каменноугольной смолы, ароматические дистилляты этиленовой смолы, ароматические дистилляты декантированного нефтепродукта, ароматические дистилляты

смолы термического крекинга, ароматические остатки каменноугольной смолы, ароматические остатки этиленовой смолы и ароматические остатки декантированного нефтепродукта.

13. Способ по п. 11, где экстракционная стадия представляет собой жидкостно-жидкостную экстракцию, проводимую при температуре и давлении, достаточных для поддержания растворителя и мезогенов в жидком состоянии.

14. Способ по п. 11, где экстракционная стадия представляет собой жидкостно-жидкостную экстракцию и включает контактирование подвергнутой тепловой выдержке смолы с растворителем при температуре и давлении, достаточных для перевода как растворимой фазы, так и нерастворимой мезогенсодержащей фазы в жидкое состояние, благодаря чему во время стадии разделения растворимые и нерастворимые материалы непрерывно отделяют в виде жидкостей.

15. Способ по п. 11, где экстракционную смесь охлаждают и растворимые материалы отделяют в виде жидкости, а мезогенсодержащие нерастворимые материалы выделяют в виде твердой смолы.

16. Способ по п. 11, включающий стадию регулирования твердости мезофазной смолы регулированием содержания масла в смоле во время или после стадии тепловой выдержки.

17. Способ по п. 16, где содержание масла в смоле составляет от примерно 0 до примерно 70 мас.% от количества обработанной тепловой выдержкой смолы.

18. Способ по п. 11, где мезогены, когда они находятся в расплавленном состоянии, проходят через фильтр с двухмикронными номинальными, семимикронными абсолютными отверстиями, а их зольность составляет менее 50 част./млн.

19. Способ сольвентного фракционирования для получения мезофазной смолы из исходного материала, включающий:

- тепловую выдержку исходного материала с получением изотропной, подвергнутой тепловой выдержке смолы, содержащей мезогены;

- регулирование твердости этих мезогенов регулированием содержания масла в смоле, подвергнутой тепловой выдержке;

- экстракцию этой подвергнутой тепловой выдержке смолы растворителем с отделением мезогенов;

- выделение мезогенов;

- отгонку растворителя из мезогенов с получением мезофазной смолы.

20. Способ по п. 19, где исходный материал выбирают из группы, включающей ароматические дистилляты каменноугольной смолы, ароматические дистилляты этиленовой смолы, ароматические дистилляты декантированного нефтепродукта, ароматические дистилляты смолы термического крекинга, ароматические остатки каменноугольной смолы, ароматические остатки этиленовой смолы и ароматические остатки декантированного нефтепродукта.

21. Способ по п. 19, где зольность исходного материала составляет менее 50 част./млн.

22. Способ по п. 19, где экстракционную стадию проводят при температуре и давлении, достаточных для поддержания растворителя и мезогенов в жидком состоянии.

23. Способ по п. 19, где экстракционная стадия включает контактирование подвергнутой тепловой выдержке смолы с растворителем при температуре и давлении, достаточных для перевода как растворимой фазы, так и нерастворимой мезогенсодержащей фазы в жидкое состояние, благодаря чему во время стадии разделения растворимые и нерастворимые материалы непрерывно отделяют в виде жидкостей.

24. Способ по п. 19, где экстракционную смесь охлаждают и растворимые материалы отделяют в виде жидкости, а мезогенсодержащие нерастворимые материалы выделяют в виде твердой смолы.

25. Способ по п. 19, где практически все мезогены, первоначально находящиеся в исходном материале, и все мезогены, которые выделяют во время осуществления стадии тепловой выдержки, содержатся в мезофазной смоле и где эта мезофазная смола включает менее чем 500 част./млн нерастворимых материалов и в расплавленном состоянии проходит через сито с размерами ячеек 2 микрометра.

Хорошо известно, что используемые в технике углеродные волокна могут быть изготовлены из мезофазной смолы. Углеродные волокна, изготовленные из мезофазной смолы, характеризуются высокой степенью молекулярной ориентации и обладают легким весом, прочностью, жесткостью, тепло- и электропроводностью, а также химической и термической инертностью. Изготовленные из мезофазы углеродные волокна используют в качестве армирующего компонента в композиционных материалах, и они находят применение в авиационно-космической промышленности и могут быть использованы при изготовлении высококачественного спортивного оборудования. В противоположность им углеродные волокна, изготовленные из изотропной смолы, проявляют незначительную молекулярную ориентацию. В результате они обладают относительно низкими механическими свойствами.

Мезофазную смолу нельзя получить обычным путем из существующих углеводородных фракций, таких, как фракции, получаемые при переработке нефти, и из фракций продуктов переработки угля, таких, как жидкие продукты перегонки каменного угля. Однако известны методы переработки углеводородных фракций с получением мезофазной смолы. Один хорошо известный метод состоит в получении мезофазной смолы из изотропной смолы, которая содержит мезогены. Изотропные смолы, которые содержат мезогены, обычно получают обработкой ароматического сырья. Такая обработка, которая хорошо известна в данной области техники, может включать одну или несколько стадий тепловой выдержки с перемешиванием или без него и с барботированием или продувкой газом или без него. Барботирование газом можно проводить с использованием инертного газа или газообразного окислителя либо использовать одновременно оба варианта. Получение изотропной смолы из содержащего ароматические продукты сырья описано во многих патентах. Некоторыми типичными из этих патентов являются патент США 4283269, относящийся к тепловой выдержке разжиженной смолы; патент Японии 65090/85, относящийся к тепловой обработке в присутствии газообразного окислителя; патент США 4464248, относящийся к каталитической тепловой выдержке, патенты США 3595946 и 4066737, относящиеся к использованию реакционноспособного окислительного материала, патент США 4474617, относящийся к использованию газообразного окислителя, а также многие другие. Кроме того, получение и экстракция изотропной смолы для выделения мезофазной смолы описаны в патентах США 4184942, 4219404, 4363715, 4892642.

В последнее время мезофазную смолу обычно получают тепловой обработкой сырой смолы для выделения мезогенсодержащей изотропной смолы с последующим сольвентным фракционированием для выделения мезогенов. Обычно современные способы сольвентного фракционирования включают следующие стадии:

- (1) разжижение изотропной смолы в горячем растворителе;
- (2) выделение нерастворимых в разжиженной массе компонентов фильтрованием, центрифугированием или с помощью других приемлемых средств;
- (3) добавление в чистый фильтрат разжиженной массы антирастворителя (смешивающегося с имеющимся раствором) для осаждения целевых мезогенов;
- (4) выделение этих мезогенов промывкой и сушкой и
- (5) плавление мезогенов с получением мезофазной смолы.

Такая методика сольвентного фракционирования хорошо известна в данной области техники и более подробно описана в многочисленных патентах. Так, например, в патенте США 4208267 впервые говорится о том, что изотропная смола способна выделять нерастворимую в растворителях фракцию, которая в течение нескольких минут выдержки при температуре ее плавления ("спекания") становится мезофазной. В этом патенте описан способ экстрагирования, при осуществлении которого предусмотрено использование растворителя, смешивающегося с уже имеющимся раствором, и сбор мезогенов как нерастворимого остатка.

В патенте США 4277324, который включен в настоящее описание в качестве ссылки, описан способ вышеупомянутого сольвентного фракционирования и приведены условия, методы и растворители/антирастворители, которые могут быть использованы при сольвентном фракционировании. Кроме того, в патенте '324 описано разжижение изотропной смолы с последующим фильтрованием разжиженной смеси. Далее в этом патенте описано добавление антирастворителя для

осаждения из разжиженного фильтрата целевых нерастворимых мезогенов. И, наконец, патент США 5032250, который включен в настоящее описание в качестве ссылки, относится к сверхкритической жидкостно-жидкостной экстракции изотропной смолы для прямого получения мезофазной смолы. Сольвентное фракционирование, описанное в патенте '250, проводят при таких повышенных температуре и давлении, благодаря которым в жидком состоянии находятся как растворимые, так и нерастворимые компоненты.

Таким образом, существует необходимость в разработке другого способа получения мезофазной смолы из изотропной смолы, в результате осуществления которого можно получить очень чистую мезофазу. Более того, существует необходимость в разработке способа сольвентного фракционирования, который не включает технологических стадий, ведущих к потерям и образованию отходов, связанных с переводом в разжиженное состояние и. фильтрованием изотропной смолы. Существует также необходимость в разработке способа жидкостно-жидкостной экстракции, который бы позволил избежать работы с твердыми материалами и при осуществлении которого не требовалось бы применение высоких температуры и давления для сверхкритической жидкостной экстракции. И, наконец, существует также необходимость регулирования твердости мезофазного продукта при осуществлении этого способа без создания высоких температуры и давления во время сверхкритической жидкостной экстракции.

Определения

В контексте данного описания и формулы изобретения приведенные ниже термины и определения имеют следующие значения.

Термин "смола" обозначает вещества, получаемые в качестве побочных продуктов при проведении различных промышленных и производственных процессов и обладающие свойствами смол, таких, как природный асфальт, нефтяные пеки и тяжелые нефтепродукты, образующиеся как побочные продукты во время промышленного крекинга нефти, и смолы, образующиеся при перегонке каменного угля.

Термин "нефтяной пек" обозначает остаточный углеродистый материал, получаемый во время каталитического и термического крекинга продуктов предварительной грубой разгонки нефти и остатков.

Термин "нефтяной кокс" обозначает твердый неплавкий остаток, образующийся в результате высокотемпературной термической обработки нефтяного пека.

Термин "изотропная смола" обозначает смолу, включающую молекулы, которые не ориентированы в оптически упорядоченном жидком кристалле.

"Анизотропная смола" или "мезофазная смола" представляет собой смолу, включающую молекулы, имеющие ароматические структуры, которые благодаря взаимодействию ассоциированы между собой с образованием оптически упорядоченных жидких кристаллов, находящихся в зависимости от температуры либо в жидком, либо в твердом состоянии.

Термин "мезогены" обозначает молекулы, которые в расплавленном или разжиженном состоянии образуют мезофазную смолу. Эти молекулы включают смесь разнообразных крупных ароматических молекул, которые при нагревании структурируются с образованием жидких кристаллов. Изотропная смола может содержать мезогены, и эти мезогены могут быть выделены добавлением соответствующего растворителя.

Термин "волокна" обозначает элементарные нити, длина которых приемлема для формования технических изделий.

"Ориентированная молекулярная структура" представляет собой ориентацию мезофазных доменов в изготавливаемых углеродсодержащих изделиях, причем эта ориентация происходит относительно оси искусственного объекта и обеспечивает придание этому искусственному объекту структурных свойств.

"Окисление/стабилизация" представляет собой процесс изготовления искусственного объекта из неразжижаемой или неплавкой смолы взаимодействием этого искусственного объекта с кислородом или другим окислителем.

"Точки размягчения и плавления" определяют при нагревании образца со скоростью приблизительно 5°C/мин в инертной атмосфере с помощью микроскопа, снабженного средством для нагрева образца. Точку размягчения для высушенной смолы определяют по первым признакам округления углов частиц этой смолы. Температурой

плавления высушенной смолы является температура, при которой наблюдают первое видимое истечение размягченной смолы.

Чистая изотропная исходная смола представляет собой смолу, которая содержит менее 500 част./млн нерастворимых в мезофазе компонентов. В предпочтительном варианте такая смола содержит менее 250 част./млн нерастворимых в мезофазе компонентов.

К нерастворимым в мезофазе компонентам относятся те соединения, которые обычно не растворяются в мезофазной смоле. Как правило, нерастворимые в мезофазе компоненты включают неорганическую золу, кокс и другие продукты.

Пековое масло представляет собой ту часть смолы, которая в условиях атмосферного давления кипит при температуре, равной или ниже 525°C.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается усовершенствованный способ сольвентного фракционирования с целью получения мезофазной смолы. Такой усовершенствованный способ позволяет уменьшить количества направляемых в отход побочных продуктов за счет устранения стадий разжижения и фильтрации выдержанной при повышенной температуре смолы. Кроме того, способ по настоящему изобретению позволяет исключить работу с твердыми материалами за счет проведения жидкостно-жидкостной экстракции в более мягких, чем сверхкритические, условиях. Более того, предлагаемый способ позволяет регулировать твердость получаемого из мезофазной смолы продукта. И, наконец по настоящему изобретению предлагается мезофазная смола, которая включает высокомолекулярные соединения, обычно удаляемые при осуществлении известных способов во время разжижения и фильтрации подвергнутой тепловой выдержке смолы.

В соответствии с предлагаемым новым способом чистое сырье подвергают тепловой выдержке для получения изотропной смолы, содержащей мезогены. После тепловой выдержки эти мезогены отделяют жидкостно-жидкостной экстракцией подвергнутой тепловой выдержке смолы в одну единственную стадию в условиях умеренных температур и давлений. Содержащую мезогены фазу выделяют либо в виде жидкости, либо в виде твердого материала и отпаривают весь оставшийся растворитель, получая мезофазную смолу.

Способ сольвентного фракционирования по настоящему изобретению обеспечивает возможность регулирования твердости получаемой мезофазной смолы. В частности содержание пекового масла в подвергнутой тепловой обработке изотропной смоле регулируют либо во время, либо после стадии тепловой выдержки, обеспечивая тем самым возможность регулировать твердость получаемой в качестве продукта мезофазной смолы. В свою очередь регулирование твердости смолы позволяет регулировать температуру плавления получаемой смолы и скорость стабилизации искусственных объектов, изготовленных из такой смолы.

Преимущество настоящего изобретения также заключается в уменьшении количества направляемых в отход побочных продуктов и увеличении выхода мезофазного продукта. Поскольку стадия разжижения подвергнутой тепловой обработке изотропной смолы исключена, то при практическом осуществлении настоящего изобретения не образуется никаких нерастворимых в разжиженной массе материалов. Таким образом, мезофазная смола по настоящему изобретению обычно содержит все нерастворимые в разжиженной массе тяжелые органические материалы, которые первоначально входят в состав изотропной исходной смолы или образуются на стадии тепловой выдержки. При осуществлении ранее известного метода экстракции эти компоненты совместно с нерастворимыми в разжиженной массе материалами направляли в отход, в то время как преимущество настоящего изобретения состоит именно в том, что эти компоненты включают в мезофазную смолу.

А. Сольвентное фракционирование

Настоящее изобретение позволяет упростить получение чистой мезофазной смолы путем сольвентного фракционирования. В основе этого нового способа сольвентного фракционирования лежит использование чистой изотропной смолы. Обычно соответствующие изотропные смолы можно приготовить из чистого ароматического сырья. Предпочтительное сырье включает ароматические дистилляты жидкого продукта переработки каменного угля, этиленовой смолы, декантированного нефтепродукта, газойля и чистых ароматических

остатков жидкого продукта переработки каменного угля, этиленовой смолы и декантированного нефтепродукта. Предпочтительным сырьем является дистиллят декантированного нефтепродукта. Хотя интервал температур кипения такого дистиллята решающего значения не имеет, целесообразно использовать дистилляты с температурами кипения в интервале от примерно 370 до 510°C.

Используемый в данном описании и формуле изобретения термин "чистый" означает, что зольность приемлемого сырья должна составлять менее 50част./млн, и оно не должно содержать углеродистые нерастворимые загрязнения. Предпочтительное дистиллятное сырье, как правило, представляет собой прозрачные жидкости янтарной окраски. Черные "дистилляты" неприемлемы, поскольку они обычно включают захватываемые и/или суспендированные углеродсодержащие загрязнения. Применение предпочтительного сырья обычно позволяет получать мезофазный продукт, содержащий менее 500част./млн нерастворимых в мезофазе материалов. Предпочтительный мезофазный продукт обычно содержит менее 50част./млн загрязнений, не растворяющихся в мезофазе.

Содержание обуславливающих зольность загрязнений в мезофазном продукте можно определить сжиганием навески образца в температурном интервале 450 - 850°C и сопоставлением веса оставшейся золы с начальным весом образца. Содержание нерастворимых углеродистых загрязнений в мезофазном продукте можно определять наблюдением за истечением мезофазной смолы или жидкостной экстракцией нерастворимых материалов через металлическую сетку или сетчатый фильтр с номинальным размером ячеек 2 микрометра и абсолютным размером 7 микрометров. При нагревании до температуры, приблизительно на 50°C превышающей температуру плавления предпочтительных продуктов, эти последние способны проходить через 2-микронные отверстия без заметного их засорения.

После определения приемлемого сырья в соответствии со способом по настоящему изобретению осуществляют стадию тепловой выдержки. Как хорошо известно, во время тепловой выдержки сырье выделяет изотропную смолу, которая содержит мезофазные предшественники, известные как мезогены. При осуществлении способа по настоящему изобретению стадию тепловой выдержки проводят при температуре в интервале от примерно 360 до примерно 550°C. Более того, с целью избежать образования кокса согласно настоящему изобретению применяют тепловой поток низкой плотности (плотность теплового потока является мерой количества тепловой энергии, перетекающей или проходящей через единицу площади данной поверхности в единицу времени). В предпочтительном варианте плотность теплового потока составляет менее 12 ватт на квадратный дюйм. Кроме того, с целью предотвратить загрязнение смолы неорганическими соединениями необходимо принять соответствующие меры предосторожности, включая использование чистого оборудования и устранение механического износа.

Настоящее изобретение можно практически выполнять проведением либо непрерывного процесса, либо периодического процесса. Когда проводят непрерывный процесс, тепловую выдержку прекращают в условиях, в которых получаемая смола оказывается полностью изотропной. Однако для осуществления экстракционных стадий по настоящему изобретению приемлемы получаемые после тепловой выдержки практически изотропные смолы, которые содержат мезофазу.

В известных способах сольвентного фракционирования после тепловой выдержки необходимо проведение стадии разжижения и фильтрования подвергнутой тепловой выдержке смолы с целью удаления загрязнения. Однако настоящее изобретение позволяет устранить эти технологические стадии благодаря применению чистой, подвергнутой тепловой выдержке, не содержащей частиц смолы. Таким образом, способ по настоящему изобретению осуществляют непосредственно от момента тепловой выдержки исходной смолы до экстракции растворителем подвергнутой тепловой выдержке смолы, содержащей мезогены или мезофазу.

Способ экстракции растворителем по настоящему изобретению можно осуществлять либо жидкостно-жидкостной экстракцией, либо экстракцией в системе жидкость - твердое тело. Предпочтительны жидкостно-жидкостные экстракционные процессы, поскольку при их проведении быстро устанавливается равновесие, и они хорошо

адаптируются к осуществлению непрерывных процессов. Дополнительное преимущество жидкостно-жидкостного процесса состоит в возможности исключить такие стадии обработки твердых материалов, как вываривание, фильтрование, промывка, сушка и повторное плавление, с которыми связано осуществление экстракционных процессов в системе жидкость - твердое тело. Жидкостно-жидкостные экстракционные процессы проводят при температуре и давлении, достаточных для поддержания подвергнутой тепловой выдержке смолы, растворителя и осажденных мезогенов в жидком состоянии. Приемлемая температура, как правило, составляет от примерно 100 до примерно 400°C. В предпочтительном варианте температура обычно составляет от примерно 180 до примерно 340°C. При проведении процесса экстракции растворителем давление в системе должно быть достаточным для поддержания растворителя в жидком состоянии. Как правило, требуемым давлением является то давление, которое самопроизвольно создается растворителем при температуре проведения процесса. Обычно жидкостно-жидкостную экстракцию проводят в условиях, не достигающих сверхкритических условий для растворителя, т.е. при температуре и давлении во время экстракции, которые ниже критических температуры и давления для данного растворителя.

Процесс экстракции проводят в течение промежутка времени, достаточного для того, чтобы обеспечить полноту солюбилизации и экстракции немезофазных компонентов. Процесс экстракции, как правило, завершают в течение интервала времени от примерно 2 до примерно 60 мин. По завершении экстракции систему разделяют на две фазы. В дальнейшем фазу растворителя удаляют, а нерастворимую фазу, образующую мезофазу, выделяют в виде жидкости или охлаждают и выделяют в виде твердого материала. Весь остаточный растворитель удаляют из мезофазного продукта однократным испарением или с помощью других приемлемых методов, получая мезофазную смолу, не содержащую растворителей.

При проведении экстракционных процессов в системах жидкость - твердое тело смолу и экстракционный растворитель смешивают при температуре, достаточной для осаждения мезогенов в виде твердых частиц. Смолу и растворитель перемешивают до экстрагирования растворителем всех растворимых компонентов этой смолы. Как правило, на проведение этой операции требуется от 15 минут до пяти часов.

Б. Регулирование твердости смолы

Настоящее изобретение предоставляет также возможность изменять твердость получаемой мезофазной смолы. Твердость нерастворимых продуктов экстракции прямо связана с концентрацией ароматического масла в экстракционной системе. В частности повышение содержания пекового масла в смоле, подвергнутой тепловой выдержке, ведет к получению с несколько уменьшенным выходом более твердой экстрагированной мезофазной смолы с более высокой температурой плавления.

Регулирование содержания ароматической масляной фракции можно осуществлять регулированием содержания пекового масла в смоле, подвергнутой тепловой выдержке. Это регулирование может быть достигнуто либо отгонкой легких фракций из сырья с целью удалить избыточные количества масел, либо добавлением пекового масла. По другому варианту в соответствии с настоящим изобретением масло можно добавлять во время процесса сольвентного фракционирования. Хотя содержание искового масла может составлять 0 - 70 вес. %, предпочтительное сырье обычно включает от примерно 0 до примерно 40 вес. % масла. Обычно минимальное содержание масла в сырье ограничено возможностями удаления масла отгонкой или барботированием, а максимальное содержание масла ограничено целевым выходом мезофазной смолы.

Пековые масла, пригодные для добавления в изотропную исходную смолу, включают как природные пековые масла, так и целый ряд разнообразных ароматических масел, полученных из нефти, угля и в процессах синтеза. Обычно предпочтительны природные пековые масла. Предпочтительные пековые масла обычно включают значительную фракцию, которая кипит в интервале 450 - 525°C. Независимо от используемого масла выход мезофазной смолы может изменяться, поскольку вследствие взаимодействия такого масла с растворителем на экстракционный процесс могут также влиять любые изменения в пековых маслах.

В. Увеличенный выход мезофазной смолы

Как указано выше, настоящее изобретение позволяет исключить стадии разжижения и фильтрования подвергнутой тепловой выдержке смолы перед выделением мезофазной смолы. Как правило, эти стадии процесса используют для удаления нерастворимых в мезогенах материалов. Однако во время этих стадий удаляют также часть относительно крупных молекул высокой молекулярной массы, содержащихся в изотропной сырой смоле. Исключение таких стадий процесса позволяет получать мезофазную смолу, содержащую эти прежде удаляемые соединения. Благодаря этому неожиданная возможность удерживать соединения большей молекулярной массы позволяет достичь увеличенного выхода мезофазного продукта. Помимо увеличения выхода мезофазной смолы за счет включения в продукт материалов, нерастворимых в разжиженной массе, настоящее изобретение исключает образование направляемых в отход углеродистых материалов, а также позволяет исключить такие стадии процесса, как разжижение и фильтрование разжиженной массы, и необходимое для их проведения оборудование.

ПРИМЕРЫ

Сущность настоящего изобретения более подробно проиллюстрирована на приведенных ниже примерах. Во всех случаях, если не указано иное, количества материалов выражены в весовых частях или процентах. Объем настоящего изобретения не ограничен теорией, которая приведена в этих примерах. Напротив, фактический объем изобретения следует определять, основываясь на прилагаемой формуле изобретения.

В примерах 1 и 2 проиллюстрирован способ сольвентного фракционирования по настоящему изобретению. В этих примерах представлено эффективное получение мезофазной смолы без осуществления стадий разжижения и фильтрования подвергнутой тепловой выдержке смолы.

Пример 1

Декантированный продукт переработки нефти подвергали вакуумной перегонке для выделения дистиллята с номинальным диапазоном температур кипения 427 - 493°C, содержавшего менее 10част./млн нерастворимого в мезофазе зольного компонента. Этот дистиллят обрабатывали тепловой выдержкой в автоклаве с мешалкой в течение 3ч 40 мин при 441°C и давлении 120фунтов/кв.дюйм. Подвергнутую тепловой выдержке смолу выделяли с выходом 64,8 вес. %. Эта смола представляла собой полностью изотропный материал, который содержал 11% нерастворимых в тетрагидрофуране компонентов и менее 10част./млн нерастворимого в мезофазе зольного компонента.

Экстракцию проводили смешением 1 весовой части смолы с 5 весовыми частями растворителя в автоклаве, который продували азотом. Растворитель состоял из ксилола и гептана в весовом соотношении 70 : 30. Этот сосуд герметизировали и растворитель со смолой нагревали до 200°C, причем избыточное давление при этих условиях самопроизвольно устанавливалось на уровне 76фунтов/кв.дюйм. Смесь смолы с растворителем перемешивали при этой температуре в течение 30мин, а затем оставляли стоять для осаждения в течение 15 минут, после чего давали остыть. С днища реактора извлекали "пирог" из твердой смолы. Этот экстракционный остаток сушили в вакууме при 150°C, а затем при 360°C, получая в качестве продукта мезофазную смолу с выходом 22,0 вес. % от количества подвергнутой тепловой выдержке смолы. Испытания показали, что эта мезофазная смола характеризовалась 100%-ной анизотропностью и точками размягчения и плавления соответственно 330 и 344°C.

Пример 2

То же дистиллятное сырье, которое использовали в примере 1, подвергали тепловой выдержке аналогично описанному выше с достижением выхода 68,4 вес. % обработанной смолы, содержащей 11% материала, нерастворимого в тетрагидрофуране. Эту смолу экстрагировали смесью ксилола с гептаном в весовом соотношении 50 : 50, используя 5 частей растворителя на одну часть смолы. Создавали условия, указанные в примере 1, причем во время экстракции самопроизвольно установившееся избыточное давление составляло 90фунтов/кв.дюйм. Выход мезофазной смолы после вакуумной сушки при 360°C составлял 23,0 вес. % от количества смолы, подвергнутой тепловой выдержке. Продукт характеризовался 100%-ной

анизотропностью и точками размягчения и плавления соответственно 312 и 325°C. Содержание нерастворимого в мезофазе зольного компонента полученной мезофазной смолы составляло согласно анализу менее 10 част./млн.

Примеры 3 - 8 показывают возможность регулировать согласно настоящему изобретению твердость получаемой мезофазной смолы. Как описано выше, повышение твердости смолы соответствует повышению температуры плавления.

Примеры 3 - 6

Подвергнутую тепловой выдержке смолу из тяжелых ароматических фракций готовили с использованием имевшего температуру кипения выше 454°C остатка декантированного продукта перегонки среднеконтинентальной нефти. Такой остаточный декантированный нефтепродукт включал 92% углерода, 6,5% водорода и содержал 82% ароматических углеродных атомов по данным ¹³C-ЯМР. Этот остаточный декантированный нефтепродукт подвергали тепловой выдержке в течение 6,9ч при 398°C. Полученная тяжелая ароматическая, обработанная тепловой выдержкой смола включала 20 вес. % материала, нерастворимого в тетрагидрофуране (ТГФ), причем при 23°C использовали 1г смолы на 20мл ТГФ. Пековое сырье для экстракций в примере 3 готовили регулированием содержания искового масла в обработанном тепловой выдержкой декантированном нефтепродукте. В примере 3 из обработанной тепловой выдержкой смолы масло удаляли вакуумной отгонкой фракции, эквивалентной фракции, отгоняемой под атмосферным давлением до температуры кипения 524°C. Согласно данным примерам такую смолу обозначали как обработанную тепловой выдержкой смолу с 0% масла. В примере 4 из обработанной тепловой выдержкой смолы в вакууме отгоняли легкие фракции, эквивалентные фракции, отгоняемой под атмосферным давлением до температуры кипения 357°C, получая смолу с 9% масла. В примере 5 использовали обработанную тепловой выдержкой смолу без отгонки из нее легких фракций, содержащую 19% масла. Смолу с 28% масла в примере 6 получали смешением пекового масла с температурой кипения в диапазоне 454 - 524°C со смолой, из которой не отгоняли легкие фракции.

Каждую подвергнутую тепловой выдержке смолу экстрагировали смешением измельченной смолы и растворителя в герметизированном автоклаве, из которого откачивали воздух, и нагреванием при перемешивании до 230 - 235°C. Каждую экстракционную смесь готовили при соотношении 1 грамм смолы с содержанием масла 0% на 8мл растворителя. В данном примере растворитель включал толуол и пековые масла с температурами кипения менее 524°C (т. е. пековые масла, диапазон температур кипения которых находился ниже 524°C). При экстракционной температуре устанавливалось давление 160 - 185 фунтов/кв.дюйм. Эту смесь перемешивали в течение 1 ч, а затем ей давали отстояться в течение 15мин перед охлаждением. После удаления фазы растворителя и охлаждения шлама с днища реактора собирали полученную нерастворимую смолу в виде плотного "пирога".

Каждую получаемую нерастворимую смолу измельчали, сушили и затем разжижали в вакууме при 360°C для удаления практически всего растворителя. Разжиженные смолы оказывались полностью анизотропными. Температуру плавления каждой разжиженной смолы определяли термомеханическим анализом (ТМА) путем нагревания со скоростью 10°C в минуту в токе азота. За точку плавления принимали второй пик. Примеры показали, что с увеличением количества масла в экстракционной среде температура плавления разжиженной смолы существенно повышалась. Как отмечено выше, повышение температуры плавления смолы отражает повышение твердости смолы.

Таблица 1

Примеры 3 - 6

Пример №	3	4	5	6
Процентное содержание масла в исходной смоле	0	9	19	28
Получаемая разжиженная смола				
доля в % от сырья с 0% масла	34,0	30,4	27,2	26,1

температура плавления по ТМА, ° С	324	333	338	345
-----------------------------------	-----	-----	-----	-----

Примеры 7 и 8 свидетельствуют о возможности регулировать температуру плавления получаемой смолы, выход и процентную степень анизотропии путем регулирования количества пекового масла, содержащегося во время экстракции.

Примеры 7 и 8

Использовали образец тяжелой ароматической смолы Aerocarb 400 фирмы Ashland Chemical Co. Эта смола включала 94% углерода, а ее коксуемость составляла 72%. Такая смола содержала менее 1% нерастворимых в хинолине материалов и 17,5% нерастворимых в толуоле материалов. Температура размягчения смолы составляла почти 210°C. Продукт Aerocarb 400 не содержал заметного количества пекового масла (материал, который под атмосферным давлением кипел при температуре ниже 524°C).

Смолу Aerocarb 400 экстрагировали после добавления ароматического пекового масла с диапазоном температур кипения 454-524°C в условиях, приведенных в таблице 2. Масло, полученное в результате вакуумной перегонки подвергнутого тепловой выдержке пекового масла по методике из примера 3, добавляли в толуол. Экстракционные процессы проводили согласно предыдущим примерам. С дна реактора собирали нерастворимые материалы, которые измельчали и разжижали с получением разжиженных продуктов, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2

Примеры 7 и 8

Пример №	7	8
Процентное содержание масла в исходной смоле	0,0	20,0
Экстракция		
толуол (мл) : исходная смола (г)	8 : 1	8 : 1
температура, °С	230	233
давление, фунты/кв.дюйм	155	175
Получаемая разжиженная смола		
доля в % от сырья с 0% масла	39,9	30,3
температура плавления по ТМА, ° С	310	323
анизотропия, об. %	52	77

Примеры 9 - 10 и данные из таблицы 3 свидетельствуют о возможности согласно настоящему изобретению селективно сохранять более высокомолекулярные соединения в получаемой конечной мезофазной смоле. Эта возможность обеспечивает достижение более высокого выхода получаемого мезофазного продукта.

Пример 9

Ту же обработанную тепловой выдержкой смолу, которая описана в примере 5, экстрагировали смесью этилбензола с ксилолами (42,9 вес. % м-ксилола, 24,6 вес. % этилбензола, 21,6 вес. % п-ксилола и 10,8 вес. % о-ксилола) в соотношении 8мл растворителя на грамм смолы. Экстракцию проводили в герметизированном автоклаве, из которого откачивали воздух. Смесью нагревали при перемешивании до 320° С в течение 1 часа и 20 минут. Избыточное давление достигало 100 фунтов/кв.дюйм. Эту смесь перемешивали в течение 1 часа, а затем ей давали отстояться в течение 15 минут при 231°C. После охлаждения автоклава открывали и с дна реактора извлекали плотный "пирог" из нерастворимой смолы. Эту полученную смолу измельчали и нагревали в вакууме до 360°C, удаляя 21,5% летучих веществ. С выходом 25,3% получали не содержавшие растворителя мезогены с температурой плавления 386°C.

Пример 10

Для сравнения обработанную тепловой выдержкой смолу, описанную в примере 9, смешивали с равным весовым количеством толуола и нагревали до 110°C с получением разжиженной смеси. Эту смесь фильтровали с использованием небольшого количества ускорителя фильтрации Celite для удаления нерастворимых в разжиженной массе материалов. Доля этих нерастворимых в

разжиженной массе материалов составляла 9,4%. Такие нерастворимые в разжиженной массе материалы представляли собой неплавкие материалы и являлись относительно высокомолекулярными компонентами смолы. Из очищенной разжиженной профильтрованной смолы отгоняли толуол и хранили в атмосфере азота.

Для проведения экстракции измельченную профильтрованную разжиженную смолу загружали в чистый автоклав. Этот автоклав герметизировали, откачивали из него воздух и добавляли 1,1 весовую часть ксилола. Профильтрованную разжиженную массу облагораживали перемешиванием с одновременным нагреванием до 90° С в течение 1/2 часа. Эту облагороженную разжиженную смесь разбавляли дополнительным количеством ксилола, вследствие чего готовая смесь содержала 8 мл растворителя на грамм исходной обработанной тепловой выдержкой смолы, не фильтрованной в разжиженном состоянии. Экстракцию проводили при 231°С в течение 30 минут под избыточным давлением 100 фунтов/кв.дюйм. Смеси давали отстояться в течение 15 минут при 231°С, а затем ее охлаждали. С днища реактора извлекали твердый "пирог" нерастворимой смолы. В результате нагревания до 360°С в вакууме удаляли летучие компоненты. С выходом 18,5% получали не содержащие растворителя мезогены с частичным плавлением при 363°С.

Пример 9 и сравнительный пример 10 подтверждают преимущества увеличения выхода за счет повышения содержания высокомолекулярного компонента в подвергнутой растворительной экстракции мезофазе. Это преимущество достигается с лишь небольшим повышением температура плавления не содержащих растворителей мезогенов.

Таблица 3

Примеры 9 и 10

Пример №	9	10
Температура плавления получаемой мезофазной смолы	386°С	363°С
Выход сухой мезофазной смолы	25,28%	18,53%

Для любого специалиста в данной области техники очевидно, что жидкостно-жидкостную экстракцию чистой, обработанной тепловой выдержкой смолы с получением чистой мезофазной смолы в примерах 1 и 2, регулирование твердости смолы регулированием содержания масла в примерах 3 - 8 и увеличение выхода за счет включения нерастворимых в органической разжиженной массе материалов в мезофазную смолу, как описано в примере 9, можно сочетать, разработав особенно эффективный способ получения мезофазной смолы.

Более того, из данного описания или возможностей практического выполнения изобретения, представленного в нем, для любого специалиста в данной области техники очевидны различные варианты выполнения настоящего изобретения. Следует иметь в виду, что данное описание и примеры представлены лишь в целях иллюстрации и пояснения настоящего изобретения, в то время как фактический объем и сущность изобретения определяются формулой изобретения.