СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1138034 A

4(51) C 10 B 55/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

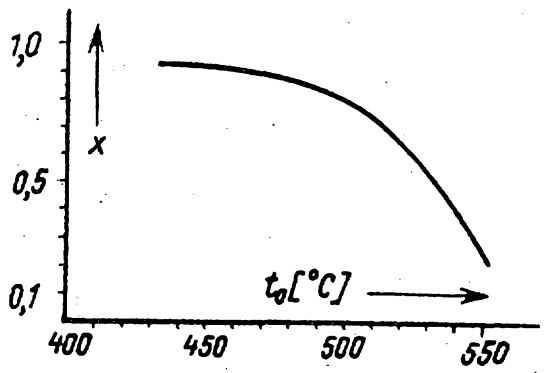
К ПАТЕНТУ

(21) 3340898/23-26
(22) 18.09.81
(31) P 3035593.2
(32) 20.09.80
(33) ФРГ
(46) 30.01.85. Бюл. № 4
(72) Херберт Глазер, Карл-Хейнц Кох, Рольф Марретт и Манфред Мейнбрекксе (ФРГ)
(71) Рютгерсверке АГ (ФРГ)
(53) 665.777.4(088.8)
(56) 1. Степаненко М.А. и др. Сырье на основе высокоплавкого каменноугольного пека для электроэрозионного графита. – "Химия твердого топлива", 1972, № 6, с. 118-121.

(54)(57) СПОСОБ КОКСОВАНИЯ ВЫСОКОКИПЯЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, включающий коксование углеводородов в тонком слое, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью снижения содержания летучих веществ до 4-8% и коэффициента термического расширения до $(2-4)\cdot 10^{-6} K^{-1}$, скорость нагревания $\frac{dt}{d\hat{\tau}}$ (К/мин) при коксовании поддерживают в зависимости от толщины слоя δ (мм) по уравнению

$$\frac{dt}{d\hat{\tau}} = \frac{500}{\delta}$$

и время коксования $\hat{\tau}$ (мин) определяют в зависимости от толщины слоя δ (мм) по уравнению $\hat{\tau} = a \cdot \delta^{x}$, причем фактор пропорциональности a вычисляют из времени коксования в предварительном опыте на обогреваемом предметном столике микроскопа и он составляет порядка 3-9 мин, а зависящий от температуры экспонент x определяют исходя из установленной в ходе предварительного опыта конечной температуры коксования t_E и из диаграммы.



(19) SU (11) 1138034 A

Изобретение относится к способам коксования углеводородов с получением высококачественного кокса и может быть использовано в нефтехимической и электродной промышленности.

Известен способ коксования высококипящих ароматических углеводородов, включающий коксование углеводородов в тонком слое 15-30 мм при 475-515°С в течение 35 мин [1].

Недостатком известного способа является низкое качество получаемого кокса - высокое содержание летучих веществ и высокое значение коэффициента термического расширения (КТР).

Цель изобретения - снижение содержания летучих веществ до 4-8% и коэффициента термического расширения до $(2-4)\cdot10^{-6}\,К^{-1}$.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу коксования высококипящих ароматических углеводородов, включающему коксование углеводородов в тонком слое, скорость нагревания $\frac{dt}{d\hat{c}}$ (К/мин) при коксовании поддерживают в зависимости от толщины слоя δ (мм) по уравнению

$$\frac{dt}{d\hat{c}} = \frac{500}{\delta}$$

и время коксования $\hat{c}$ (мин) определяют в зависимости от толщины слоя δ (мм) по уравнению $\hat{c} = a\cdot\delta^{x}$, причем фактор пропорциональности a вычисляют из времени коксования в предварительном опыте на обогреваемом предметном столике микроскопа и он составляет порядка 3-9 мин, а зависящий от температуры экспонент x определяют исходя из установленной в ходе предварительного опыта конечной температуры коксования t_{ϵ} и из диаграммы.

Анизотропные коксы получают из нефтяных фракций или из подверженных предварительной обработке пеков каменноугольной смолы путем коксования в температурном диапазоне около 500°С под давлением. При этом важно, чтобы коксование в пределах от 370 - 500°С с образованием соответствующей структуры кокса осуществлялось с минимальным температурным градиентом.

Согласно предлагаемому способу пригодные смеси высококипящих ароматических углеводородов коксуют по строго определенной температурной и временной программе тонкими слоями, предпочтительно под атмосферным давлением, и существенную для этой программы функциональную взаимосвязь между толщиной слоя и оптимальным временем коксования для данного типа загрузки устанавливают с помощью простого предварительного опыта. Для этого незначительное количество исходного продукта в стандартных условиях коксуют на обогреваемом предметном столике микроскопа. Разогретый до 350°С продукт на обогреваемом столике медленно нагревают (15 К/мин) до появления первых мезофаз в пеке, что можно наблюдать через микроскоп. При этом температура указывает наименьшую температуру коксования t_0. После этого температуру столика приблизительно с той же скоростью повышают до 550°С и определяют время $\hat{c}^{+}$ до застывания мезофазы с получением сырого кокса.

Согласно опытам, проведенным с разными смесями ароматических углеводородов при разных толщинах слоев, установлено, что существует следующая зависимость времени коксования $\hat{c}$ от толщины слоя δ :

$$\hat{c} = a\cdot\delta^{x},$$

где x - зависимый от температуры экспонент;

a - фактор пропорциональности.

Зависимость от температуры экспонента как функция окончательной температуры коксования изображена в приложенной диаграмме (см. чертеж).

Фактор пропорциональности a корректирует воздействия продукта и различия в термодинамических условиях производственной установки по отношению к обогреваемому столику, он составляет порядка 3 - 9 мин при вычислении времени коксования $\hat{c}$ в минутах. В первом приближении его определяют на основе предварительного опыта. При необходимости его можно в производственных условиях незначительно скорректировать по уравнению

$$a^{+} = \frac{\hat{c}^{+}}{\delta^{x}} \sim a.$$

Установлено, что необходимое для получения анизотропных коксов предварительное мезофазное состояние, приводящее к образованию больших текстур, должно иметь высокую теку-

честь и появляется уже в слоях толщиной в несколько миллиметров при времени коксования порядка нескольких минут.

Это допускает коксование слоями толщиной до 100 мм, предпочтительно 5-50 мм, в относительно короткий срок и в случае получения высокоанизотропных коксов. Скорость нагрева при этом может колебаться в широких пределах. В случае тонких слоев она может быть очень высокой (например 150°С/мин), в то время как в случае толстых слоев она должна быть ниже в целях обеспечения плотной структуры кокса с толстыми распорками.

Особенно выгодной оказалась скорость нагрева по уравнению

$$\frac{dt}{d\hat{c}} = 500 \frac{мм \cdot К}{мин} \cdot \frac{1}{\delta} \frac{1}{мм}.$$

Скорость нагревания $\frac{dt}{d\hat{c}} = \frac{500}{\delta}$ указывает на максимальную величину. Качество кокса ухудшается только в случае превышения этой величины. Более медленная скорость нагревания возможна, но требует более длительного времени нагревания, вследствие чего способ является менее экономичным. Время коксования $\hat{c} = a \cdot \delta^x$ является наименьшим временем коксования. Более длительное время коксования без снижения качества возможно, но способ будет менее экономичным.

Процесс коксования можно проводить периодически, например в обжиговой печи с решетчатыми насадками и регулируемой температурной программой, или непрерывно, например в тоннельной печи со стальным ленточным конвейером, отдельные зоны которой в соответствии с вычисленной скоростью конвейера и выбранной скоростью нагрева поддерживаются на определенной температуре.

Под смесями высококипящих ароматических углеводородов подразумевают остатки, получаемые в результате переработки угля или минеральных масел, с температурой начала кипения свыше 350°С и содержанием ароматических соединений свыше 70%, например остатки от переработки угля, каменноугольной смолы, остаточных масел, получаемых в результате каталитического и термического крекинга фракций минеральных масел.

Особенно целесообразно применять предлагаемый способ к пекам и пекоподобным веществам, температура начала кипения которых выше их температуры коксования.

Пример 1. Пек каменноугольной смолы с точкой размягчения (Т.Р.) 90°С (по Кремеру и Сарнову) и содержанием нерастворимых в хинолине компонентов (НХ) 0,3% подвергают предварительному нагреву до 350°С, затем его наносят слоем толщиной 2 мм на подогретый до 350°С предметный столик микроскопа и температуру столика медленно повышают (15 К/мин). При температуре t_0=390°С под микроскопом можно наблюдать появление мезофаз. Затем повышают температуру столика до 550°С. Через 9 мин мезофазы затвердевают с образованием полукокса. Окончательная температура коксования t_E составляет 500°С. На основании экспонента x (0,8 согласно диаграмме), толщины слоя δ^x (2 мм) и времени коксования $\hat{c}$ (9 мин) можно вычислить фактор пропорциональности по следующему уравнению:

$$a = \frac{\hat{c}^+}{(\delta_+)^x} = 5,17.$$

Пек коксуют слоями толщиной 10 мм на решетчатых насадках в обогреваемой газом обжиговой печи в атмосфере дымовых газов под нормальным давлением. Время коксования $\hat{c}$ можно вычислить из данных предварительного опыта:

$$\hat{c} = a \cdot \delta^x = 5,17 \cdot 10^{0,8} = 32,6 \text{ мин}.$$

В подогретую до 350°С обжиговую печь подают насадки, наполненные пеком, а потом температуру выдерживают 29,6 мин.

Выход получаемого полукокса составляет 45%, содержание летучих веществ 4,5%. Кальцинированный при 1300°С кокс имеет объемно-аналитический коэффициент теплового расширения $3,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ в температурном диапазоне от 20 до 200°С.

Время коксования можно сократить до 30 мин с повышением содержания летучих веществ до 6%, но без изменения коэффициента теплового расширения. Фактор пропорциональности снижается на 9% (до 4,75).

Пример 2. Используют твердый пек каменноугольной смолы с Т.Р. 150°С (по К. и С.) и значением НХ 0,2%. Температура коксования 500°С и время коксования τ^{*}=8 мин. Фактор пропорциональности составляет, следовательно, 4,59.

Пек непрерывно коксуют слоем толщиной 5 мм в струе инертного газа под обычным давлением на стальном ленточном конвейере, нагреваемом снизу с помощью газоструйного аппарата до 500°С. Скорость конвейера рассчитана так, чтобы пековый кокс по истечении вычисленного времени коксования 16,6 мин выходил из зоны нагрева.

Выход получаемого пекового кокса 79%, содержание летучих веществ 7,6%. Кальцинированный при 1300°С кокс имеет объемно-аналитический коэффициент теплового расширения 3,0±0,2× $\times 10^{-6}$ $К^{-1}$ в температурном диапазоне от 20 до 200°С.

Пример 3. Остаток от перегонки остаточного масла, получаемого в результате пиролиза нафты в этилен, с Т.Р. 120°С и значением НХ 0,15% рассматривают и коксуют по примеру 1 при окончательной температуре 490°С в слое толщиной 50 мм. Фактор пропорциональности α, вычисленный из предварительного опыта, составляет 6,3. Время коксования 162 мин при толщине слоя 50 мм. Обжиговую печь нагревают со скоростью 10 К/мин.

Выход получаемого кокса 68%, содержание летучих веществ 6%. В кальцинированном состоянии кокс имеет объемно-аналитический коэффициент теплового расширения 4,0±0,2× $\times 10^{-6}$ $К^{-1}$.

Пример 4. Ароматический остаток гидрирования угля с содержанием ароматических соединений 89%, Т.Р. 125°С и НХ 0,1% рассматривают и коксуют аналогично примеру 1 в слое толщиной 100 мм при конечной температуре 480°С. Фактор пропорциональности составляет 4,0, а время коксования, следовательно, 220 мин при толщине слоя 100 мм. Обжиговая печь разогревается со скоростью 0,6 К/мин. Выход получаемого полукокса составляет 89% с содержанием летучих веществ 6,5%. В кальцинированном состоянии кокс имеет объемно-аналитический коэффициент теплового расширения $3,2\pm0,2\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$.

Пример 5. Полученный перегонкой твердый каменноугольный пек с Т.Р. 210°С (по К. и С.) и НХ ниже 0,1% рассматривают аналогично примеру 1. Конечная температура коксования составляет 450°С, а фактор пропорциональности 9,0. Пек слоем толщиной 15 мм коксуют в течение 100 мин. Скорость нагревания обжиговой печи составляет 20 К/мин. Получают полукокс с содержанием летучих веществ 7%. Выход 92%. Объемно-аналитический коэффициент теплового расширения кальцинированного кокса составляет $2,7\pm0,2\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ в температурном диапазоне от 20 до 200°С.

Пример 6. Твердый пек каменноугольной смолы с Т.Р. 150°С (по К.и С.) и НХ 0,2%, для которого по примеру 2 при толщине слоя 5 мм предварительно определяют время коксования 16,6 мин при нагреве до 500°С, должен быть нагрет за 10 мин до температуры 500°С.

Ускорение коксования обусловливает не только понижение выхода кокса до 80,2% при содержании летучих компонентов 9,6%, но и резкое увеличение объемно-аналитического коэффициента теплового расширения кальцинированного до 1300°С кокса до $5,3\pm0,4\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ в температурных пределах от 20 до 200°С.

Пример 7. Твердый пек каменноугольной смолы по примеру 2 при толщине слоя 5 мм должен быть нагрет и прококсован за 60 мин до 500°С. Резкое замедленное коксование загрузки обусловливает более сложное аппаратурное оформление и значительное повышение качества кокса.

Полученный с 78%-ным выходом пековый кокс содержит 6,2% летучих веществ. После кальцинирования при 1300°С полученный кокс имеет объемно-аналитический коэффициент теплового расширения $2,9\pm0,2\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ в температурном интервале 20-200°С.

Пример 8. Согласно примеру 3 остаток от перегонки остаточного масла, получаемого в результате пиролиза нафты в этилен, с Т.Р. 120°С и значением НХ 0,15% коксуют в течение 80 мин при конечной температуре 490°С.

Выход получаемого кокса 80,4%, содержание летучих веществ 14,8%. В кальцинированном состоянии кокс имеет объемно-аналитический коэффициент теплового расширения $6,5\pm0.4\times\times10^{-6}\,K^{-1}$ в температурном интервале 20-200°С.

Пример 9. Коксуют указанный в примере 2 твердый пек каменноугольной смолы при окончательной температуре 800°С, поступая иначе, чем по условиям, указанным в примере 2. Вследствие более высокой температуры коксования, получают пониженный выход кокса, составляющий 67 вес.%, с содержанием летучих веществ 2,9 вес. %. Ухудшается объемно-аналитический коэффициент теплового расширения кальцинированного до 1300°С кокса ($7,8\pm0,8\cdot10^{-6}\,K^{-1}$) в температурном диапазоне 20-200°С.

Пример 10. Остаток от перегонки остаточного масла, получаемого в результате пиролиза нафты в этилен, как указано в примере 3, коксуют при окончательной температуре 750°С, поступая иначе, чем по условиям, указанным в примере 3. Выход кокса составляет 57 вес. % с содержанием летучих веществ 2,6 вес. %. Объемно-аналитический коэффициент теплового расширения кальцинированного кокса ухудшается $(9,3\pm1,5\times\times10^{-6}\,K^{-1}$.

Пример 11. Остаток от перегонки остаточного масла, получаемого в результате пиролиза нафты в этилен, как указано в примере 3, коксуют, поступая по условиям, указанным в примере 3, но со скоростью коксования 50 К/мин. В результате быстрой отгонки летучих веществ выход кокса понижается на 52 вес. %. Содержание летучих веществ в коксе составляет 5,9 вес.%. Кальцинированный кокс показывает повышенные коэффициент теплового расширения и негомогенность: $5,4\pm0,4\cdot10^{-6}\,K^{-1}$.

В таблицу сведены режимы в предварительном опыте и условия параметров коксования (где δ - толщина слоя; $\tau_т$ - срок коксования; $t_к$ - конечная температура коксования; t_{λ} - температура применения пека; $\frac{dt}{d\tau_{max}}$ - рассчитанный максимальный температурный градиент; $\frac{dt}{d\tau}$ - выбранный температурный градиент).

Опыт	δ_*, мм	$\hat{\tau}^*$, мин	t^*, °С	X^*	a^*	δ, мм	$\frac{dt}{d\hat{\tau}_{max}}$, К/мин	$\frac{dt}{d\hat{\tau}}$, К/мин	$\hat{\tau}_T$, мин	$\hat{\tau}$, мин	t_A	t_E
1	2	9	500	0,8	5,17	10	50	50	32,6	30	350	500
2	2	8	500	0,8	4,59	5	100	50	16,6	16,6	350	500
3	2	11	490	0,83	6,3	50	10	10	162	162	350	490
4	2	7,3	480	0,87	4,0	100	5	0,6	220	220	350	480
5	2	16,8	450	0,9	9,0	15	33	20	103	100	350	450
6	2	8	500	0,8	4,59	5	100	50	16,6	10,0	350	500
7	2	8	500	0,8	4,59	5	100	50	16,6	60,0	350	500
8	2	11	490	0,83	6,3	60	10	10	162	80	350	490
9	2	8	500	0,8	4,59	5	100	50	16,6	16,6	350	800
10	2	11	490	0,83	6,3	50	10	10	162	162	350	750
11	2	11	490	0,83	6,3	50	10	50	162	162	350	490

Примечание. Все параметры, обозначенные *, относятся к предварительному опыту, все остальные – к самому коксованию.

Сравнительный пример (прототип). Коксуют указанный в примере 2 твердый пек каменноугольной смолы в тонком слое (30 мм) в течение 35 мин при температуре 515°С. Зеленый кокс, полученный с выходом 85 вес. % и с содержанием летучих веществ, составляющим 14,8 вес.%, сильно вспучивался и имел высокий объемно-аналитический коэффициент теплового расширения ($8,9 \pm 2,0 \times 10^{-6} K^{-1}$), из чего следует, что полученный сырой кокс не пригоден для производства высоконагруженных электродов стальной промышленности.

Составитель Н.Стрижова
Редактор М.Петрова Техред Т.Маточка Корректор М.Леонтюк

Заказ 10559/44 Тираж 547 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4