



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105905883 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(21)申请号 201610237690.1

C10C 3/06(2006.01)

(22)申请日 2016.04.15

C10C 3/00(2006.01)

(71)申请人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区西滨河路22号
神华大厦

申请人 中国神华煤制油化工有限公司
中国神华煤制油化工有限公司上海
研究院

(72)发明人 常鸿雁 李克健 章序文 张元新
程时富 向柠

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 赵囡囡 金田蕴

(51)Int.Cl.

C01B 31/02(2006.01)

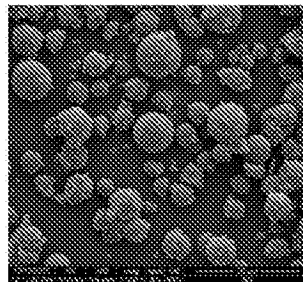
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种中间相炭微球及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种中间相炭微球及其制备方法。其中,该方法包括以下步骤:S1,将煤液化沥青加热;S2,将加热后的煤液化沥青进行蒸馏,得到液化重油和沥青类物质;S3,向液化重油中加入成核促进剂,反应后得到含中间相小球的混合物;S4,将混合物采用洗涤剂进行洗涤,经过滤、干燥后得到中间相炭微球。本发明整个过程简单,可操作性强,具有良好的经济性。此外,利用煤直接液化残渣中的液化重油制备中间相炭微球有利于形成尺寸均一及球形度好的中间相炭微球,同时拓宽了煤液化残渣的应用领域,避免了残渣资源的浪费,对提高煤液化厂的整体经济效益具有非常重要的现实意义。



1. 一种中间相炭微球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,将煤液化沥青加热;

S2,将加热后的所述煤液化沥青进行蒸馏,得到液化重油和沥青类物质;

S3,向所述液化重油中加入成核促进剂,反应后得到含中间相小球的混合物;

S4,将所述混合物采用洗涤剂进行洗涤,经过滤、干燥后得到所述中间相炭微球。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述S1具体包括:将所述煤液化沥青粉碎至粒径 $<3\text{mm}$,然后加入到加热罐里加热到 $300\sim 320^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述S2具体包括:将加热后的所述煤液化沥青加入到薄膜蒸发器中,在 $300\sim 370^{\circ}\text{C}$ 、真空负压 $10\sim 20\text{Pa}$ 条件下进行蒸馏,得到所述液化重油和所述沥青类物质。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述液化重油的软化点 $<110^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述S3具体包括:向所述液化重油中加入所述液化重油质量 $5\sim 10\%$ 的成核促进剂,以 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 升温速率从室温升温至 300°C ,停留 120min 充分混合均匀,然后以 $7\sim 10^{\circ}\text{C}$ 升温速率升温至 $420\sim 460^{\circ}\text{C}$,在惰性气体气氛,搅拌速率为 $200\sim 600\text{r/min}$ 及压力为常压或自升压下,恒温 $4\sim 10\text{h}$ 。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述成核促进剂通过以下步骤制备得到:

1)将煤液化残渣与萃取溶剂混合并搅拌,进行萃取,离心分离得到萃取液;

2)对所述萃取液进行常压或减压蒸馏,得到萃取精制物;

3)将所述萃取精制物在 $400^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、惰性气体气氛以及 $0.1\sim 3.0\text{MPa}$ 下,恒压恒温 $5\sim 16\text{h}$ 发生聚合反应,得到中间相沥青;

4)将所述中间相沥青粉碎至粒度 <1 微米得到所述成核促进剂。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述S4具体包括:将所述S3得到的所述混合物在温度为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 进行一次洗涤,过滤后,将滤渣再进行二次洗涤,经干燥后得到所述中间相炭微球。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述一次洗涤剂为馏程范围为 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的常一线油、减一线油或加氢稳定油。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述二次洗涤的洗涤剂为馏程为 $<110^{\circ}\text{C}$ 的煤液化轻油。

10. 一种中间相炭微球,其特征在于,采用如权利要求1至9中任一种制备方法制备得到。

一种中间相炭微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及煤深度加工领域,具体而言,涉及一种中间相炭微球及其制备方法。

背景技术

[0002] 煤液化残渣是一种高炭、高灰和高硫的物质,室温下的外观呈固体沥青状,软化点应在190℃左右,固含量50%左右。煤液化残渣中液化重油含量约20%左右,这部分重质液化油不仅可以用于回配用做煤直接液化循环溶剂,还非常适合作为制备炭素材料的原料。中间相炭微球是一种近似石墨结构的新型炭材料,由于其具有独特的层状结构和球形特点,因而在锂离子电池负极材料、制备高比表面积球形活性炭等方面得到了很好应用。

[0003] 有关煤液化残渣制备中间相炭微球的专利较少,中国专利CN102225755A公开了一种基于煤液化残渣为原料制备中间相炭微球的方法。但是此专利采用的是煤液化残渣中的重质液化油与沥青类物质的混合物为原料制备得到的中间相炭微球。而且,此混合物的分子量分布范围较宽,在反应过程中分子量高的部分反应活性很高,在较低的温度的即可转化为中间相,而分子量低的在较高温度下反应较长时间也很难转化为中间相,导致在制备中间相炭微球的过程中,很难得到尺寸比较均一的中间相炭微球。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种中间相炭微球及其制备方法,以提供一种尺寸均一及球形度好的中间相炭微球。

[0005] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种中间相炭微球的制备方法。该方法包括以下步骤:S1,将煤液化沥青加热;S2,将加热后的煤液化沥青进行蒸馏,得到液化重油和沥青类物质;S3,向液化重油中加入成核促进剂,反应后得到含中间相小球的混合物;S4,将混合物采用洗涤剂进行洗涤,经过滤、干燥后得到中间相炭微球。

[0006] 进一步地,S1具体包括:将煤液化沥青粉碎至粒径<3mm,然后加入到加热罐里加热到300~320℃。

[0007] 进一步地,S2具体包括:将加热后的煤液化沥青加入到薄膜蒸发器中,在300~370℃、真空负压10~20Pa条件下进行蒸馏,得到液化重油和沥青类物质。

[0008] 进一步地,液化重油的软化点<110℃。

[0009] 进一步地,S3具体包括:向液化重油中加入液化重油质量5~10%的成核促进剂,以10~15℃升温速率从室温升温至300℃,停留120min充分混合均匀,然后以7~10℃升温速率升温至420~460℃,在惰性气体气氛,搅拌速率为200~600r/min及压力为常压或自升压下,恒温4~10h。

[0010] 进一步地,成核促进剂通过以下步骤制备得到:1)将煤液化残渣与萃取溶剂混合并搅拌,进行萃取,离心分离得到萃取液;2)对萃取液进行常压或减压蒸馏,得到萃取精制物;3)将萃取精制物在400℃~450℃、惰性气体气氛以及0.1~3.0MPa下,恒压恒温5~16h发生聚合反应,得到中间相沥青;4)将中间相沥青粉碎至粒度<1微米得到成核促进剂。

[0011] 进一步地,S4具体包括:将S3得到的混合物在温度为200~300℃进行一次洗涤,过滤后,将滤渣再进行二次洗涤,经干燥后得到中间相炭微球。

[0012] 进一步地,一次洗涤剂为馏程范围为300~400℃的常一线油、减一线油或加氢稳定油。

[0013] 进一步地,二次洗涤的洗涤剂为馏程为<110℃的煤液化轻油。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供了一种中间相炭微球。该中间相炭微球采用上述任一种制备方法制备得到。

[0015] 通过本发明方法得到的液化重油是将煤液化沥青(沥青类物质与液化重油的混合物)经过蒸馏得到的,整个工艺过程简单,可操作性强,具有良好的经济性。此外,利用煤直接液化残渣中的液化重油制备中间相炭微球有利于形成尺寸均一及球形度好的中间相炭微球,同时拓宽了煤液化残渣的应用领域,避免了残渣资源的浪费,对提高煤液化厂的整体经济效益具有非常重要的现实意义。

附图说明

[0016] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0017] 图1示出了本发明实施例1得到的中间相炭微球的偏光显微镜图片;

[0018] 图2示出了本发明实施例2得到的中间相炭微球的偏光显微镜图片;

[0019] 图3示出了本发明实施例3得到的中间相炭微球的偏光显微镜图片;

[0020] 图4示出了对比例1得到的中间相炭微球的偏光显微镜图片;

[0021] 图5示出了实施例1得到的中间相炭微球的SEM图;以及

[0022] 图6示出了对比例1得到的中间相炭微球的SEM图。

具体实施方式

[0023] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0024] 根据本发明一种典型的实施方式,提供一种中间相炭微球的制备方法。该制备方法包括以下步骤:S1,将煤液化沥青加热;S2,将加热后的煤液化沥青进行蒸馏,得到液化重油和沥青类物质;S3,向液化重油中加入成核促进剂,反应后得到含中间相小球的混合物;S4,将混合物采用洗涤剂进行洗涤,经过滤、干燥后得到中间相炭微球。

[0025] 其中,煤液化沥青是沥青类物质与液化重油的混合物。例如,中国神华煤制油化工有限公司上海研究院的煤液化沥青(沥青类物质与液化重油的混合物),该煤液化沥青的软化点一般在120~160℃。

[0026] 通过本发明方法得到的液化重油是将煤液化沥青经过蒸馏得到的,整个工艺过程简单,可操作性强,具有良好的经济性。此外,利用煤直接液化残渣中的液化重油制备中间相炭微球有利于形成尺寸均一及球形度好的中间相炭微球,同时拓宽了煤液化残渣的应用领域,避免了残渣资源的浪费,对提高煤液化厂的整体经济效益具有非常重要的现实意义。

[0027] 优选的,S1具体包括:将煤液化沥青粉碎至粒径<3mm,然后加入到加热罐里加热到300-320℃。其中,将煤液化沥青粉碎至粒径<3mm既方便进料,又能在较短的时间让沥青

软化熔融。

[0028] 优选的, S2具体包括: 将加热后的煤液化沥青加入到薄膜蒸发器中, 在300~370℃、真空负压10~20Pa条件下进行蒸馏, 得到液化重油和沥青类物质。工艺过程简单, 可操作性强, 具有良好的经济性。液化重油的软化点<110℃。

[0029] 优选的, S3具体包括: 向液化重油中加入液化重油质量5~10%的成核促进剂, 以10~15℃升温速率从室温升温至300℃, 停留120min充分混合均匀, 然后以7~10℃升温速率升温至420~460℃, 在惰性气体气氛, 搅拌速率为200~600r/min及压力为常压或自升压下, 恒温4~10h。考虑到300℃前液化重油化学性质基本不变, 为节约时间, 采用快速升温的方式。而当温度高于300℃时, 液化重油开始发生热分解及热聚合反应, 但反应比较缓和, 可以采用较快的速率, 但比300℃前低的速率进行升温。

[0030] 根据本发明一种典型的实施方式, 成核促进剂通过以下步骤制备得到: 1) 将煤液化残渣与萃取溶剂混合并搅拌, 进行萃取, 离心分离得到萃取液; 2) 对萃取液进行常压或减压蒸馏, 得到萃取精制物; 3) 将萃取精制物在400℃~450℃、惰性气体气氛以及0.1~3.0MPa下, 恒压恒温5~16h发生聚合反应, 得到中间相沥青; 4) 将中间相沥青粉碎至粒度<1微米得到成核促进剂。根据本发明一种典型的实施方式, 成核促进剂的制备可参见专利201310153232.6制备得到的中间相沥青。

[0031] 优选的, S4具体包括: 将S3得到的混合物在温度为200~300℃进行一次洗涤, 过滤后, 将滤渣再进行多次洗涤, 经干燥后得到中间相炭微球。一次洗涤的目的是为了在较高的温度下将中间相炭微球表面的沥青洗干净, 而多次洗涤是为了将一次洗涤后残留在中间相炭微球表面的溶剂彻底洗掉。

[0032] 优选的, 一次洗涤剂为馏程范围为300~400℃的常一线油、减一线油或加氢稳定油。相对于其它的萃取溶剂具有洗涤效率高、易于回收优势。

[0033] 优选的, 多次洗涤的洗涤剂为馏程为<110℃的煤液化轻油。采用此馏程的轻油是因为多次洗涤后中间相炭微球表面即使残留部分轻油, 但由于其馏程较低可以很容易的挥发或蒸发掉。

[0034] 根据本发明一种典型的实施方式, 提供一种中间相炭微球。该中间相炭微球采用上述制备方法制备得到。

[0035] 下面将结合实施例进一步说明本发明的有益效果。

[0036] 实施例1

[0037] 将20kg粒度小于3毫米的煤液化沥青加入到加热罐中于300℃加热熔化, 将加热后的原料加入到薄膜蒸发器中, 在300℃、真空负压10Pa条件下进行蒸馏, 蒸馏4h后, 分别得到液化重油和沥青类物质。向液化重油中加入占液化重油质量5%中间相沥青(<1微米), 以15℃/min从室温升温至300℃, 停留120min充分混合均匀, 然后以7℃/min升温至420℃, 在氮气气氛, 搅拌速率为200r/min, 压力为常压下, 恒温10h;

[0038] 将上述条件得到的混合物采用300~400℃常侧二线油进行一次洗涤, 经过滤、分离后用<110度的煤液化油进行二次洗涤, 经过滤、分离、干燥得到中间相炭微球。

[0039] 实施例2

[0040] 将20kg粒度小于3毫米的煤液化沥青加入到加热罐中于320℃加热熔化, 将加热后的原料加入到薄膜蒸发器中, 在320℃、真空负压20Pa条件下进行蒸馏, 蒸馏6h后, 分别得到

液化重油和沥青类物质。向液化重油中加入占液化重油质量10%中间相沥青,以10℃/min从室温升温至300℃,停留120min充分混合均匀,然后以10℃/min升温至460℃,在氮气气氛,搅拌速率为600r/min,压力为常压下,恒温4h;

[0041] 将上述条件得到的混合物采用300~400℃减一线油进行一次洗涤,经过滤、分离后用<110度的煤液化油进行二次洗涤,经过滤、分离、干燥得到中间相炭微球。

[0042] 实施例3

[0043] 将20kg粒度小于3毫米的煤液化沥青加入到加热罐中于300℃加热熔化,将加热后的原料加入到薄膜蒸发器中,在350℃、真空负压15Pa条件下进行蒸馏,蒸馏5h后,分别得到液化重油和沥青类物质。向液化重油中加入占液化重油质量8%中间相沥青,以12℃/min从室温升温至300℃,停留120min充分混合均匀,然后以9℃/min升温至440℃,在氮气气氛,搅拌速率为400r/min,压力为常压下,恒温6h;

[0044] 将上述条件得到的混合物采用300~400℃加氢稳定侧线油进行一次洗涤,经过滤、分离后用<110度的煤液化油进行二次洗涤,经过滤、分离、干燥得到中间相炭微球。

[0045] 实施例1-3得到的中间相炭微球的偏光显微镜图片分别如图1-3所示,从图片中可以看出中间相炭微球尺寸均一、球形度好,实施例1的SEM(扫描电子显微镜)图如图5所示,从图片中可以看出中间相炭微球的粒度分布比较均匀,表面洗涤的比较干净。

[0046] 对比例1

[0047] 以煤液化沥青为原料,以15℃/min从室温升温至300℃,停留120min充分混合均匀,然后以7℃/min升温至420℃,在氮气气氛,搅拌速率为200r/min,压力为常压下,恒温10h;

[0048] 将上述条件得到的混合物采用300~400℃常一线油进行一次洗涤,经过滤、分离后用<110℃的煤液化油进行二次洗涤,经过滤、分离、干燥得到中间相炭微球。

[0049] 对比例1得到的中间相炭微球的偏光显微镜图如图4所示,从图片中可以看出中间相炭微球尺寸不均一,对比例1的SEM图如图6所示,从图片中可以看出中间相炭微球的粒径分布较宽,洗涤后中间相小球粘连较多,且有部分小球已裂开。

[0050] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0051] 利用本发明提供的制备方法,以煤液化沥青为原料,将其进行薄膜蒸馏,可以得到分子量分布范围较窄的液化重油。以该液化重油制备中间相炭微球,有利于形成尺寸均一及球形度好的中间相炭微球。该煤液化沥青作为煤液化残渣的溶剂萃取产物,能够制得性能较好的中间相炭微球,对于拓宽煤液化残渣的应用领域、避免资源的浪费、提高煤液化厂的整体经济效益具有重要的现实意义。

[0052] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

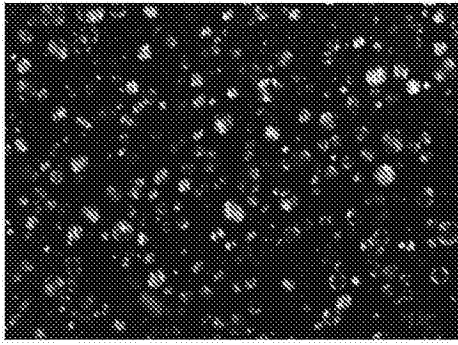


图1

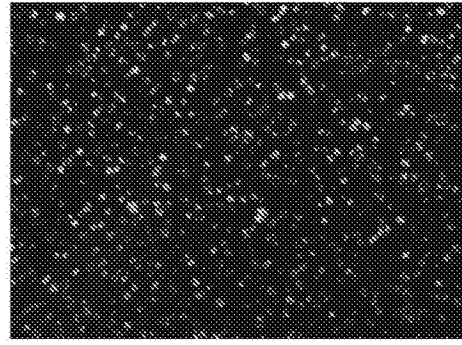


图2

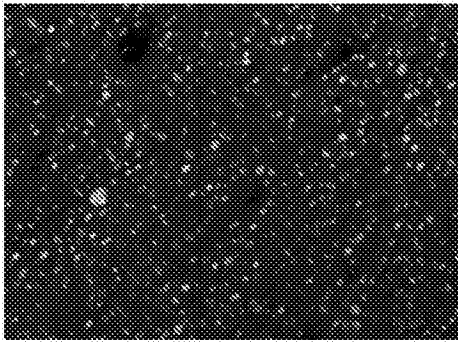


图3

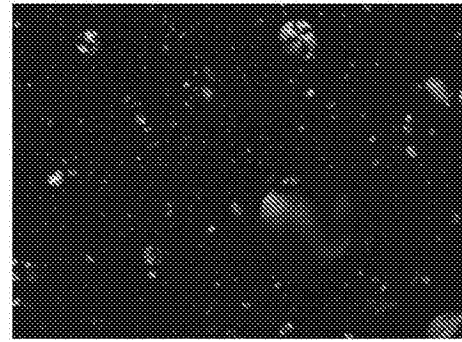


图4

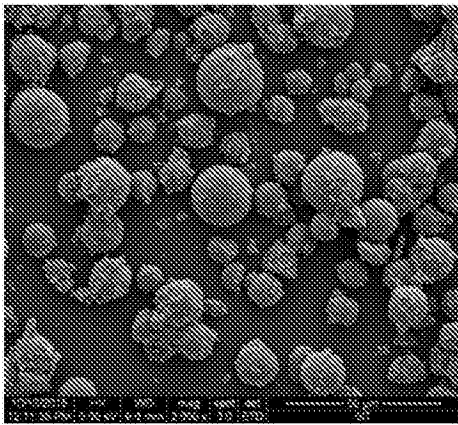


图5

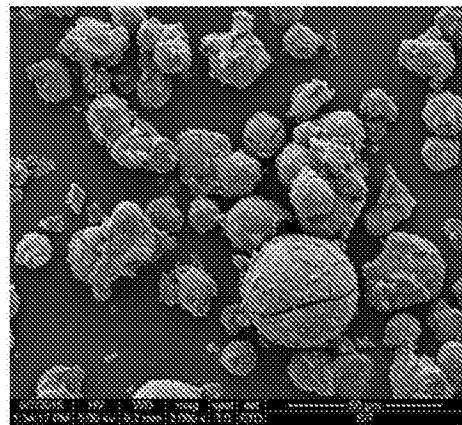


图6