



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112831335 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(21) 申请号 202110043925.4

(22) 申请日 2021.01.13

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

(72) 发明人 刘东 龚鑫 李志浩 丁媛媛
张恒

(74) 专利代理机构 青岛高晓专利事务所(普通合伙) 37104

代理人 段雅静

(51) Int. Cl.

C10C 3/08 (2006.01)

C10C 3/02 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,以重质油为原料,经正庚烷萃取分离出不溶物,在脱沥青油中掺杂3wt%~15wt%的生物质浅度交联后,减压深拔得到>450℃馏分的缩聚重产物,添加0~200 μg/g的正庚烷不溶物和1wt%~10wt%自由基催化剂经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青,取不同筛分目数的中间相沥青颗粒加至高沸点分散介质中,乳化成球,经洗涤干燥后得到中间相炭微球。本发明专利以重质油、生物质分子为原料,实现了对两者的有效利用,利用生物质分子的高反应活性基团实现了对炭微球收率、粒径分布、球度的优化,此方法经济性强,操作简单,具有较高的工业应用价值。

1. 一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,以中低温煤焦油、高温煤焦油及其馏分、重质油馏分、减压渣油、FCC油浆中的一种或几种为原料,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 原料经正庚烷萃取分离出不溶物,在脱沥青油中掺杂生物质,在反应温度 $300\sim 380^{\circ}\text{C}$ 、在惰性气体保护下,反应时间 $1\sim 6\text{h}$ 条件下浅度交联后,减压深拔得到 $>450^{\circ}\text{C}$ 组分的缩聚重产物;

(2) 缩聚重产物中添加正庚烷不溶物和自由基催化剂,在反应温度 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $0.1\sim 6\text{MPa}$,反应时间 $8\sim 12\text{h}$ 条件下经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青;

(3) 待冷却至常温后,将中间相沥青粉碎过筛,取不同筛分目数的中间相沥青颗粒均匀分散至高沸点分散介质中,中间相沥青颗粒与高沸点分散介质的配比为 $1:10\sim 1:100\text{g/ml}$,在反应温度 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、保温 $0.5\sim 2\text{h}$,搅拌速度为 $400\sim 600\text{r/min}$ 的条件下中间相沥青颗粒乳化成球,经洗涤干燥后得到中间相炭微球。

2. 根据权利要求1所述的一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,其特征在于:所述步骤(1)中生物质包括含有木质素、纤维素或壳聚糖的天然材料以及生物质热解油中的一种或几种,添加量为脱沥青油质量的 $3\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,其特征在于:所述步骤(2)中自由基催化剂包括 HF/BF_3 、无水 AlCl_3 、 FeCl_3 、 NiCl_3 、 ZnCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或几种,添加量为缩聚重产物的 $1\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$,正庚烷不溶物添加量为 $0\sim 200\mu\text{g/g}$,制备得到的广域中间相沥青的中间相含量为 $80\sim 100\%$,软化点 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,其特征在于:所述步骤(3)中高沸点分散介质的沸点大于 350°C ,包括烷基萘导热油、苜基联苯导热油、二苜基甲基高热油、甲基硅油、甲基苜基硅油中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,其特征在于:所述步骤(3)中得到的中间相炭微球收率 $50\%\sim 70\%$,控制加入的原料中间相沥青颗粒为 >200 目可用于生产中位径为 $12\sim 62\mu\text{m}$ 的炭微球产品。

6. 根据权利要求5所述的一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,其特征在于:控制加入的原料中间相沥青颗粒为 $200\sim 300$ 目可用于生产中位径为 $48\sim 62\mu\text{m}$ 的炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒为 $300\sim 400$ 目可用于生产中位径为 $38\sim 48\mu\text{m}$ 的炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒 $400\sim 500$ 目可用于生产中位径为 $29\sim 38\mu\text{m}$ 的炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒为 $500\sim 600$ 目可用于生产中位径为 $20\sim 29\mu\text{m}$ 的炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒为 >600 目可用于生产中位径为 $12\sim 20\mu\text{m}$ 的炭微球产品。

7. 权利要求1-6任一所述的方法制备得到的中间相沥青和中间相炭微球产品。

8. 权利要求7所述中间相沥青和中间相炭微球产品在高性能材料中的应用,其特征在于,所述高性能材料包括高比表活性炭材料、高效吸附材料、催化剂载体、锂离子电池。

一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,具体以重质油为原料,经过初步诱导缩聚-协同热解-乳化三元组合工艺制备得到中间相炭微球,是一种优质中间相炭微球的制备工艺,属于炭材料制备领域。

背景技术

[0002] 石油作为现代工业的“血液”,对我国社会经济发展和国防安全有着不可估量的作用。随着全球原油资源的重质化,石油炼制过程中出现越来越多难处理的重质油。制备具有极大开发潜力和应用前景的炭材料不失为一种对重质油的有效利用方式。生物燃料作为一种可部分代替化石燃料的潜在能源具有绿色、可再生、无硫等优势,但其生产成本一般较高。将生物质与重油共炼可以高效地利用生物质,缓解石油短缺的问题,具有很好的经济和环境效益。生物质与重质油的共炼通过利用炼厂已有设备可有效降低炼厂的投资费用进而降低生产成本。

[0003] 中间相沥青是一种复杂的芳香类碳氢化合物聚集体,是向列型液晶,因其具有良好的可塑性和可加工性,是性能优异的前驱体。特别是随着新能源行业的兴起,锂离子电池的迅猛发展,中间相沥青作为一种新兴的负极材料,也具有极广阔的发展空间。中间相炭微球是稠环芳烃平面大分子在表面自由能的作用下形成的球状或类球状的结构,其主要的制备方法包括缩聚法、乳化法以及悬浮法。高品质中间相炭微球因其具有高强度、超高的比表面积和吸附能力,且拥有良好的球形特点且粒径均匀,具有良好的化学稳定性、热稳定性、导热导电性等优点,正越来越受到人们的重视。

[0004] 高品质中间相炭微球作为非常优质的炭材料前驱体,能够成为很多复合材料的基体,目前已被广泛应用于高性能材料的制备领域,如高比表活性炭材料、高效吸附材料、催化剂载体、锂离子电池等。但其生产制备过程中存在收率低、成本高以及严重腐蚀设备等问题,工业化生产中间相炭微球深受限制,且目前工业化生产的中间相炭微球形貌及缩聚程度都难以达到高性能应用的标准,因此高品质中间相炭微球的研究发展刻不容缓。

[0005] 专利CN108821275A公开了一种锂离子电池用高容量、高倍率石墨负极材料及其制备方法,以沥青和生物质焦油为原料,通过交联、缩聚、惰性气氛下3000~3200℃石墨化处理制备而成,该方案将沥青与生物质焦油共炼,加工工艺温和、简单,通过控制生物质焦油的成分、含量以及交联条件影响石墨层间距,得到目的产品。专利CN110357069A公开了一种乳化法制备中间相炭微球的方法,首先用供氢溶剂、改性催化剂以及乳化溶剂制备溶剂体系;其次将中低温煤焦油沥青加入溶剂体系中,制备中间相沥青;最后将中间相沥青用有机溶剂抽提、干燥,空气气氛下预氧化、N₂气氛下炭化、石墨化得到中间相炭微球。该发明对反应条件的要求较高,工艺流程复杂,石墨化度不理想。CN104108697A公开了一种中间相沥青炭微球的制备方法,将粉碎好的原料与硅油按照一定的比例加入到高压反应釜中;在一定的搅拌速度下惰性气体氛围中逐渐升温到预定温度;在此温度保持一段时间后关闭加热,自然冷却到室温;用离心分离的方法将中间相炭微球从导热介质硅油中分离出来。然后经

过炭化,石墨化制备最终样品。同样存在石墨化程度不理想,工艺复杂的缺点。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,以重质油为原料,取正庚烷萃取油掺杂生物质,浅度交联、协同缩聚制备出高品质中间相沥青,进而以其为原料经过乳化制备出高性能的中间相炭微球,扩大了原料的来源,是一种优质中间相炭微球的制备工艺。

[0007] 本发明的一种重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法,以中低温煤焦油、高温煤焦油及其馏分、重质油馏分、减压渣油、FCC油浆中的一种或几种为原料,包括以下步骤:

[0008] (1) 原料经正庚烷萃取分离出正庚烷不溶物,脱沥青油中掺杂生物质,在反应温度 $300\sim 380^{\circ}\text{C}$ 、惰性气体保护下,反应时间 $1\sim 6\text{h}$ 条件下浅度交联后,减压深拔得到 $>450^{\circ}\text{C}$ 组分的缩聚重产物;

[0009] (2) 缩聚重产物中添加正庚烷不溶物和自由基催化剂,在反应温度 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $0.1\sim 6\text{MPa}$,反应时间 $8\sim 12\text{h}$ 条件下经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青;

[0010] (3) 待冷却至常温后,将中间相沥青粉碎过筛,取不同筛分目数的中间相沥青颗粒,在中间相沥青颗粒与分散介质的配比为 $1:10\sim 1:100\text{g/ml}$ 的条件下,加至分散介质中,在反应温度 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、保温 $0.5\sim 2\text{h}$ 、搅拌速度为 $400\sim 600\text{r/min}$ 的条件下中间相沥青颗粒乳化成球,经洗涤干燥后得到中间相炭微球。

[0011] 上述步骤(1)中生物质包括含有木质素、纤维素、壳聚糖的天然材料以及生物质热解油中的一种或几种,添加量为脱沥青油的 $3\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$ 。

[0012] 上述步骤(2)中自由基催化剂包括 HF/BF_3 、无水 AlCl_3 、 FeCl_3 、 NiCl_3 、 ZnCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或几种,添加量为缩聚重产物的 $1\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$,正庚烷不溶物添加量为 $0\sim 200\mu\text{g/g}$,优选为 $20\sim 180\mu\text{g/g}$,得到广域中间相沥青的中间相含量 $80\sim 100\%$,软化点 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

[0013] 上述步骤(3)中分散介质为沸点大于 350°C 的高沸点分散介质,包括烷基萘导热油、苜基联苯导热油、二苜基甲基高热油、甲基硅油、甲基苯基硅油中的一种或几种,筛分 $200\sim 600$ 目的中间相沥青颗粒,将中间相沥青颗粒高度分散于分散介质中。

[0014] 上述步骤(3)中得到的中间相炭微球收率 $50\%\sim 70\%$,控制加入的原料中间相沥青颗粒为 $200\sim 300$ 目可用于生产中位径为 $48\sim 62\mu\text{m}$ 的中间相炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒为 $300\sim 400$ 目可用于生产中位径为 $38\sim 48\mu\text{m}$ 的中间相炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒 $400\sim 500$ 目可用于生产中位径为 $29\sim 38\mu\text{m}$ 的中间相炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒为 $500\sim 600$ 目可用于生产中位径为 $20\sim 29\mu\text{m}$ 的中间相炭微球产品;控制加入的原料中间相沥青颗粒为 >600 目可用于生产中位径为 $12\sim 20\mu\text{m}$ 的中间相炭微球产品。

[0015] 本发明还提供了采用上述的方法制备得到的中间相沥青和中间相炭微球产品,以及该中间相沥青和中间相炭微球产品在高性能材料中的应用,所述高性能材料包括高比表面积活性炭材料、高效吸附材料、催化剂载体、锂离子电池。

[0016] 本发明采用浅度交联-协同缩聚-乳化三元组合工艺来制备中间相炭微球,重质油

原料的组成较为复杂,组成分子的热缩聚反应活性不均一,若直接热缩聚会出现中间相小球粒径分布过宽、融并严重的现象,因此,首先通过溶剂萃取,将反应活性较高的正庚烷不溶物先分离,接着加入生物质材料进行初步诱导缩聚,由于生物质热解产物中含有较多活泼含氧集团,可以与渣油中的芳烃分子发生氧化交联,从而增加了中间产物的芳香度和反应活性;接着加入自由基催化剂和正庚烷不溶物进行协同缩聚,自由基催化剂的加入可以在较低的温度下引发碳正离子反应,促进了体系内的氢转移反应,有效降低了反应速率,有利于芳香分子片层的有序排列,因而在保证各向异性结构含量较高的情况下,可以在一定程度上降低中间相沥青的软化点,而少量的正庚烷不溶物可以作为成核促进剂,能够缩短中间相成核的时间,在二者的协同作用下,使得广域中间相沥青在短时间内迅速的形成,提高了中间相沥青的产率。接着在高沸点分散介质的乳化分散作用下,中间相沥青颗粒可以乳化形成粒径分布均一的中间相碳微球。该方法实现了生物质材料和劣质重油的高附加值利用,解决了劣质渣油及生物质大规模生产利用的问题,合理配置了自然资源。

[0017] 本发明工艺与已有制备工艺相比的有益效果是:

[0018] (1) 本发明以重质油、生物质分子为原料,实现了对两者的有效利用。此方法经济性强,自由度高,操作简单,具有较高的工业应用价值。

[0019] (2) 采用生物质分子的高反应活性基团实现了对重油中芳香分子的氧化交联,从而增加了原料油分子的分子量和芳香度,进一步通过协同缩聚反应可制备出广域中间相沥青(低软化点、高中间相含量)。

[0020] (3) 采用浅度交联-协同缩聚-乳化三元组合工艺,可以制备得到粒径分布均一的中间相炭微球,且通过筛分不同目数的中间相沥青颗粒可以灵活调控中间相炭微球的中位径。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例进一步叙述本发明所提供的重油制备中间相沥青和中间相炭微球的方法。

[0022] 实施例1

[0023] 以中低温煤焦油为原料,原料油经正庚烷萃取分离出不溶物,在200g脱沥青油中掺杂10g木屑,在反应温度350℃、氮气气氛,反应时间5h条件下浅度交联,减压深拔得到>450℃组分的缩聚重产物;缩聚重产物中添加30mg正庚烷不溶物和5gHF/BF₃,在反应温度440℃、反应压力3MPa,反应时间10h条件下经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青,制备得到的广域中间相沥青的中间相含量为96.5%,软化点250℃;待冷却至常温后,将中间相沥青粉碎过筛,取200~300目的中间相沥青颗粒均匀分散至烷基萘导热油中,中间相沥青颗粒与分散介质的配比为1:50(g/ml),在反应温度350℃、保温2h,搅拌速度为500r/min的条件下中间相沥青颗粒乳化成球,经洗涤干燥后得到收率为55%,中位径56μm的中间相炭微球产品。

[0024] 实施例2

[0025] 以FCC油浆为原料,原料油经正庚烷萃取分离出不溶物,在200g脱沥青油中掺杂15g纤维素,在反应温度350℃、氮气气氛,反应时间5h条件下浅度交联,减压深拔得到>450℃组分的缩聚重产物;缩聚重产物中添加30mg正庚烷不溶物和10g NiCl₃,在反应温度430

℃、反应压力3MPa,反应时间8h条件下经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青,制备得到的广域中间相沥青的中间相含量为96.9%,软化点230℃;待冷却至常温后,将中间相沥青粉碎过筛,取300~400目的中间相沥青颗粒均匀分散至苜基联苯导热油中,中间相沥青颗粒与分散介质的配比为1:55(g/ml),在反应温度350℃、保温2h,搅拌速度为500r/min的条件下中间相沥青颗粒乳化成球,经洗涤干燥后得到收率为58%,中位径44μm的中间相炭微球产品。

[0026] 实施例3

[0027] 以减压渣油为原料,原料油经正庚烷萃取分离出不溶物,在200g脱沥青油中掺杂15g壳聚糖,在反应温度350℃、氮气气氛,反应时间5h条件下浅度交联,减压深拔得到>450℃组分的缩聚重产物;缩聚重产物中添加20mg正庚烷不溶物和10g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,在反应温度420℃、反应压力3MPa,反应时间12h条件下经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青,制备得到的广域中间相沥青的中间相含量为95.8%,软化点240℃;待冷却至常温后,将中间相沥青粉碎过筛,取400~500目的中间相沥青颗粒均匀分散至甲基硅油中,中间相沥青颗粒与分散介质的配比为1:60(g/ml),在反应温度350℃、保温2h,搅拌速度为500r/min的条件下中间相沥青颗粒乳化成球,经洗涤干燥后得到收率为60%,中位径32μm的中间相炭微球产品。

[0028] 实施例4

[0029] 以高温煤焦油及其馏分为原料,原料油经正庚烷萃取分离出不溶物,在脱沥青油中掺杂15g木屑,在反应温度350℃、氮气气氛,反应时间5h条件下浅度交联,减压深拔得到>450℃组分的缩聚重产物;缩聚重产物中添加30mg正庚烷不溶物和7g无水 AlCl_3 ,在反应温度430℃、反应压力3MPa,反应时间8h条件下经二者协同诱导缩聚得到广域中间相沥青,制备得到的广域中间相沥青的中间相含量为95.3%,软化点240℃;待冷却至常温后,将中间相沥青粉碎过筛,取500~600目的中间相沥青颗粒均匀分散至二苜基甲基高热油中,中间相沥青颗粒与分散介质的配比为1:65(g/ml),在反应温度350℃、保温2h,搅拌速度为500r/min的条件下中间相沥青颗粒乳化成球,经洗涤干燥后得到收率为60%,中位径22μm的中间相炭微球产品。