



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102533303 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201110326050. 5

C10C 3/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 24

(30) 优先权数据

10-2010-0103628 2010. 10. 22 KR

(71) 申请人 SK 新技术株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 黄亨基 金祐成 金周会 金奎泰

朴三龙 曹太铉

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C10C 1/16 (2006. 01)

C10C 1/18 (2006. 01)

C10C 1/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种煤焦油沥青的制法及含有该煤焦油沥青的沥青的制法

(57) 摘要

本发明涉及一种煤焦油沥青的制法及含有该煤焦油沥青的沥青的制法, 其中所得的沥青适用于铺设道路, 并且包含煤焦油沥青和石油沥青的混合物, 更具体而言, 本发明涉及这样的方法, 该方法通过使用具有大量芳香成分的油馏分来制备与石油沥青的相容性得到改善的煤焦油沥青, 从而抑制在将煤焦油沥青与石油沥青简单混合时三氯乙烯不溶物的增加以及材料的分离, 本发明还涉及包含所述煤焦油沥青的沥青的制备方法, 其中这种含有所述煤焦油沥青的沥青可非常有效地用作铺路材料。

1. 一种制备煤焦油沥青的方法,包括:
 - a) 将 (i) 石脑油裂解渣油或油浆与 (ii) 煤焦油以 1 : 1 ~ 1 : 8 的重量比混合,从而获得混合物;
 - b) 在 200°C ~ 250°C 下对所述混合物进行常压蒸馏,从而获得常压蒸馏渣油;以及
 - c) 在 330°C ~ 380°C 下对所述常压蒸馏渣油进行真空蒸馏。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 (i) 所述石脑油裂解渣油或所述油浆与 (ii) 所述煤焦油的重量比在 1 : 2 至 1 : 4 的范围内。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述石脑油裂解渣油为这样的渣油,其是石脑油裂解制备烯烃的副产物,沸点为 150°C ~ 600°C,并包含大于或等于 80 重量%的具有大于或等于 10 个碳原子的芳烃。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述油浆为这样的油馏分,其是炼油工艺中重油催化裂解的副产物,沸点为 250°C ~ 650°C,并包含 10 重量% ~ 25 重量%的饱和烃和 75 重量% ~ 90 重量%的芳香化合物。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 a) 还包括加入酮类溶剂,使得 (i) 和 (ii) 相对于所述酮类溶剂的重量比为 2 ~ 9。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述酮类溶剂选自由丙酮、甲乙酮及其混合物组成的组。
7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中 a) 包括将所述煤焦油与所述酮类溶剂混合,将所得的混合物离心,以及将去除了淤渣的上清液与所述石脑油裂解渣油或所述油浆混合。
8. 一种包含煤焦油沥青的沥青的制备方法,包括将权利要求 1 至 7 中任意一项所制备的所述煤焦油沥青与石油沥青以 1 : 2 ~ 1 : 9 的重量比混合。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述混合在 130°C ~ 180°C 以及 100rpm ~ 1,000rpm 的搅拌条件下进行。

一种煤焦油沥青的制法及含有该煤焦油沥青的沥青的制法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于 2010 年 10 月 22 日、名称为“Method for preparing coal tar pitch having improved compatibility with asphalt and asphalt containing the same”（与石油沥青的相容性得到改善的煤焦油沥青以及含有该煤焦油沥青的沥青的制备方法）的韩国专利申请 No. 2010-0103628 的优先权，该专利申请的全部内容以引用方式并入本申请中。

技术领域

[0003] 本发明涉及使用芳香油馏分制备与石油沥青的相容性得到改善的煤焦油沥青的方法，以及适用于铺设道路的含煤焦油沥青的沥青的制备方法。

背景技术

[0004] 沥青在很久之前已经被用于道路铺设，并且随着 19 世纪后期炼油工艺的引入和发展，铺设道路对作为炼油工艺副产品的沥青的需求急剧增加。目前，全世界大部分的道路都用沥青进行铺设，这在未来若干年内不会有太大的变化。然而，石油正在逐渐耗尽，因此认为石油的成本将持续增加。因此，如果广泛应用将相对低廉的沥青转化为昂贵燃油的先进工艺，则预期用于铺设道路的沥青的供应从长远角度看将会降低。

[0005] 已经对用来替换沥青的材料进行了大量研究，但目前还没有发明出大量使用的沥青替代品。在沥青的供应和需求尚不充分的 20 世纪早期，将煤焦油用作铺设道路用的材料。尤其是在瑞典等国家，在覆盖道路方面已经采用了至少数千万吨煤焦油。然而，由于已经提高了所制备的沥青的量，因此供应需求形势得到满足，并且就成本而言沥青具有优异的性能，因此自从 20 世纪中期以来几乎不再使用煤焦油来铺设道路。

[0006] 目前，正在研究这样的煤焦油，其可大量使用以确保存在能够应付沥青来源短缺问题的替代材料。具体而言，由于从煤焦油蒸馏而得到的煤焦油沥青的物理化学性质与石油沥青的物理化学性质相似，因此已经试图将煤焦油沥青与石油沥青混合来制备用于铺设道路的沥青。然而，煤焦油沥青存在如下问题，由于对应于石油沥青主要要求标准（根据 ASTM D2042-09）的三氯乙烯不溶物含量（其是指不溶于三氯乙烯的材料的量）大，因此在将煤焦油沥青与石油沥青混合之后，由于煤焦油沥青的存在而超出石油沥青的不溶物含量标准。此外，当将煤焦油沥青与石油沥青的混合物在高温（即，150℃）下保存时，可能发生材料的分离。这是因为煤焦油沥青破坏了石油沥青的内部稳定平衡结构，从而可以使得石油沥青的沥青质成分和煤焦油沥青的高沸点部分凝集并分离 / 沉淀。因此，为了将煤焦油沥青混入石油沥青中从而用于铺设道路，去除三氯乙烯不溶性材料并且改善与石油沥青的相容性被认为是非常重要的。

[0007] 目前为止，人们对降低煤焦油沥青的三氯乙烯不溶物含量几乎没有进行过研究，但降低沥青的甲苯或喹啉不溶物含量在美国专利 No. 4, 402, 824 中有所披露，其披露了制造具有低含量的甲苯不溶物的煤焦油沥青的方法，该方法包括将酮类溶剂与煤焦油混合，

将混合物离心从而使甲苯不溶性材料析出,之后对除析出的不溶性材料之外的上清液进行常压蒸馏和真空蒸馏(减压蒸馏)。此外,美国专利 No. 4,640,761 披露了在高温下将煤焦油离心后可以降低甲苯不溶物含量。

[0008] 然而,涉及降低甲苯不溶物含量的常规专利与降低三氯乙烯不溶物的含量(涉及沥青的纯度)之间没有直接关系。此外,这些专利都没有考虑改善与石油沥青的相容性,从而难以提高煤焦油沥青(从其中仅去除了甲苯不溶性材料)与石油沥青的相容性。因此,为了有利于将煤焦油沥青与石油沥青混合,有必要从煤焦油沥青中去除三氯乙烯不溶性材料并改善其与石油沥青的相容性。

发明内容

[0009] 因此,考虑相关技术中遇到的问题而完成了本发明,并且本发明旨在提供煤焦油沥青和含有所述煤焦油沥青的沥青的制备方法,其中在制备煤焦油沥青后可降低三氯乙烯不溶物含量,并且在制备含有该煤焦油沥青的沥青后,在将煤焦油沥青和石油沥青的混合物高温保存时可以抑制所述混合物的分离。

[0010] 本发明的第一方面提供一种制备煤焦油沥青的方法,包括 a) 将 (i) 石脑油裂解渣油或油浆与 (ii) 煤焦油以 1 : 1 ~ 1 : 8 的重量比混合,从而获得混合物;b) 在 200°C ~ 250°C 下对所述混合物进行常压蒸馏,从而获得常压蒸馏渣油;以及 c) 在 330°C ~ 380°C 下对所述常压蒸馏渣油进行真空蒸馏。

[0011] 根据本发明的第二方面,a) 还可以包括加入酮类溶剂,使得 (i) 和 (ii) 相对于酮类溶剂的重量比可以为 2 ~ 9。

[0012] 本发明的第三方面提供一种包含煤焦油沥青的沥青的制备方法,包括将上述方法制得的煤焦油沥青与石油沥青以 1 : 2 ~ 1 : 9 的重量比混合。

具体实施方式

[0013] 本发明可以通过下述说明来实现。应当理解下述的说明仅仅对本发明的实施方案进行了阐释,而本发明并非一定局限于这些实施方案。

[0014] 根据本发明的实施方案,为了降低煤焦油沥青的不溶物含量并改善煤焦油沥青与石油沥青的相容性,提供了一种制备煤焦油沥青的方法,包括将作为石油化学工艺和炼油工艺副产品的石脑油裂解渣油或油浆与煤焦油混合,并对所述混合物进行常压蒸馏和真空蒸馏,并且本发明还提供了制备沥青的方法,所述沥青包含通过上述方法制得的煤焦油沥青。

[0015] 在本发明的实施方案中可用的是,石脑油裂解渣油是指这样一种黑褐色渣油,其是将石脑油裂解以制备诸如乙烯、丙烯、丁二烯等烯烃时得到的副产物,并主要由具有大于或等于 10 个碳原子的芳烃构成。石脑油裂解渣油的沸点可在约 150°C 至约 600°C 范围内,尤其是在约 250°C 至约 500°C 范围内。另外,石脑油裂解渣油的芳香成分(即,具有大于或等于 10 个碳原子的芳烃)的量可(例如)为大于或等于约 80 重量%,尤其是大于或等于约 85 重量%。该数值范围仅仅是示例性的,本发明并不一定局限于此。

[0016] 在本发明的实施方案中可用的是,油浆可以是作为炼油工艺中重油催化裂解副产品的油馏分。就这点而论,重油催化裂解的主要目的是通过在催化剂存在下将真空瓦斯油

(VGO)、常压渣油 (AR)、其加氢脱硫油或它们的混合物裂解来制备作为轻油的汽油。在该情况中,在由此获得的半成品中,可使用作为最底部油馏分的油浆。

[0017] 特别可用的是沸点在约 250°C 至约 650°C 范围内、进一步在约 350°C 至约 560°C 范围内的油浆。油浆的示例性组成包括约 10 重量%~25 重量%的饱和烃和约 75 重量%~90 重量%的芳香化合物,并且如石脑油裂解渣油一样,油浆含有大量的芳香化合物。

[0018] 根据本发明的示例性实施方案,首先将石脑油裂解渣油或油浆与煤焦油混合。就这点而论,该混合可以在搅拌(例如,转速为约 100rpm~1,000rpm,尤其是约 200rpm~500rpm)下进行。

[0019] 在约 200°C~250°C 下对由此获得的混合物进行常压蒸馏,并将所得的渣油在约 330°C~380°C 下进行真空蒸馏,从而回收作为渣油的煤焦油沥青。

[0020] 在上述实施方案中,混合的 (i) 石脑油裂解渣油或油浆与 (ii) 煤焦油的重量比可落在约 1:1 至约 1:8((i):(ii)) 的范围内,尤其是在约 1:2 至约 1:4 的范围内。如果所使用的煤焦油的量低,则尽管使用了煤焦油,也不能实现经济效益。相反,如果使用的煤焦油的量太大,则在后续的蒸馏过程中通过石脑油裂解渣油或油浆对煤焦油沥青赋予的改良效果可能会劣化。因此,可按照上述重量比将这些材料进行混合。

[0021] 根据本发明的另一示例性实施方案,可将煤焦油和石脑油裂解渣油或油浆进一步与沸点(例如)为小于或等于约 200°C 的酮类溶剂混合。酮类溶剂的例子可包括饱和以及不饱和的酮化合物,例如丙酮、甲乙酮、二乙基酮、频哪酮、异丁基甲基酮、二异丙基酮、甲基丁基酮、二丙基酮、甲基乙烯基酮、甲基庚酮、环戊酮、环己酮、乙戊酮、己基甲基酮等,它们可以单独使用或以组合方式使用。特别可用的是丙酮、甲乙酮或其混合物。

[0022] 根据示例性实施方案,将煤焦油、石脑油裂解渣油或油浆以及酮类溶剂在搅拌(转速为约 100rpm~1,000rpm,尤其是约 200rpm~500rpm) 情况下混合,并将所得混合物离心(如在约 1,000rpm~10,000rpm 的转速,尤其是约 2,000rpm~5,000rpm 的转速下离心),之后在约 200°C~250°C 下对除离心管的底部淤渣沉淀之外的上清液进行常压蒸馏。随后,在约 330°C~380°C 下对常压蒸馏渣油进行真空蒸馏,从而回收作为渣油的沥青。

[0023] 根据另一示例性实施方案,可首先将煤焦油和酮类溶剂混合并离心(例如在约 1,000rpm~10,000rpm 的转速,尤其是约 2,000rpm~5,000rpm 的转速下离心)。之后,进一步将除离心管的底部淤渣沉淀之外的上清液与石脑油裂解渣油或油浆混合,并在约 200°C~250°C 下对该混合物进行常压蒸馏。之后,在约 330°C~380°C 下对所得的常压蒸馏渣油进行真空蒸馏,从而回收作为渣油的煤焦油沥青。

[0024] 在上述实施方案中,煤焦油和石脑油裂解渣油或油浆相对于酮类溶剂的重量比可为约 2~9,尤其是约 2~4。在这点上,如果所使用的酮类溶剂的量增加,则回收溶剂的成本将增加。相反,如果所使用的酮类溶剂的量低于合适的水平,则其在提高煤焦油中所含的三氯乙烯不溶性材料的分离效果方面可能不足。因此,上述混合比是可取的。

[0025] 可将如此制得的煤焦油沥青与石油沥青混合从而制备含有煤焦油沥青的沥青。就这点而论,可以在搅拌情况下(在约 100rpm~1,000rpm 的转速,尤其是约 200rpm~500rpm 的转速下搅拌)于约 130°C~180°C 进行混合。

[0026] 在本发明的实施方案中,石油沥青的例子包括从炼油厂获得的典型石油产品,例如直链沥青、沥青膏、稀释沥青 (cutback asphalt)、乳化沥青、氧化沥青、改性沥青等。通

常,可使用动态粘度(60℃)为约 $1 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s} \sim 1 \text{m}^2/\text{s}$ 且根据 ASTM D-5 的针入度(25℃)为约 5 ~ 400 的石油沥青。此外,着火点(COC 型, ASTM D-92)可为至少约 280℃,由 ASTM D 4142 所测定的沥青质含量可为约 2 重量% ~ 30 重量%。

[0027] 混合的煤焦油沥青与石油沥青的重量比可在约 1 : 2 至约 1 : 9(煤焦油沥青 : 石油沥青)的范围内,尤其是在约 1 : 2 至约 1 : 5 的范围内。当所使用的石油沥青的量降低时,与石油沥青化学性质不同的煤焦油沥青的量会相对提高,从而使得难以满足用于道路的沥青标准。相反,如果使用太多的石油沥青,则通过与煤焦油沥青掺混从而代替石油沥青材料的效果可能不大。考虑这些,可按照上述混合比来添加这些材料。

[0028] 提出下列实施例和试验例来进行示意性说明,但是其不应被理解为限制本发明。

[0029] 相容性评价

[0030] 为了评价相容性,将样品在 150℃ 的烘箱中保存两天,之后用肉眼进行观察。此外,为定量评价相容性,采用基于 AASHTO PP5 的试管法,使得样品的保存条件更严格。具体来说,将 55g 样品装入直径为 25mm 且长度为 140mm 的铝管中,之后将该试管在 163℃ 的烘箱中保存三天,冷却至室温,并将其分为上、中、下三部分。之后,测量上部和下部样品的三氯乙烯不溶物含量,并且采用所测得值的差异来评价相容性。

[0031] 实施例 1

[0032] 在 250℃ 下分别对第一混合物(煤焦油 : 石脑油裂解渣油 = 5 : 1)、第二混合物(煤焦油 : 油浆 = 5 : 1)和粗煤焦油进行常压蒸馏,之后在 360℃ 下对该常压蒸馏渣油进行真空蒸馏,从而回收煤焦油沥青。之后,将所获得的煤焦油沥青与石油沥青(AP-5, SK 能源公司)以 5(石油沥青) : 1(煤焦油沥青)的重量比在 150℃ 且 300rpm 的搅拌条件下混合,从而制备三种含有煤焦油沥青的沥青样品。测量煤焦油 沥青中的三氯乙烯不溶物含量以及含有煤焦油沥青的沥青的性质。结果在下面的表 1 和表 2 中示出。

[0033] 表 1

[0034] 三种煤焦油沥青样品的三氯乙烯不溶物含量的比较

[0035]

	三氯乙烯不溶物含量(重量%)
第一混合物	7%
第二混合物	7%
粗煤焦油	25%

[0036] 表 2

[0037] 三种含有煤焦油沥青的沥青样品的性质比较

[0038]

	三氯乙烯不溶物含量(重量%)	于 150℃ 下保存两天后用肉眼观察	相容性(试管法)(%)
第一混合物	0.9%	无材料分离	1.1
第二混合物	1.0%	无材料分离	0.8
粗煤焦油	5.2%	生成大量沉淀	8.7

[0039] 由表 1 和表 2 显而易见的是,与典型的煤焦油沥青相比,通过将石脑油裂解渣油或油浆与煤焦油混合、之后对该混合物进行蒸馏(常压蒸馏和真空蒸馏)而获得的煤焦油沥青的三氯乙烯不溶物含量显著降低。此外,在通过将本实施例的煤焦油沥青与石油沥青混合所获得的含煤焦油沥青的沥青中,即使在高温保存较长时间之后,也没有观察到在典型的含煤焦油沥青的沥青中出现的材料分离。

[0040] 实施例 2

[0041] 在 3,000rpm 的转速下分别对第三混合物(煤焦油:石脑油裂解渣油:丙酮=5:1:1)、第四混合物(煤焦油:油浆:丙酮=5:1:1)、第五混合物(煤焦油:丙酮=5:1)和粗煤焦油进行离心,之后在 250℃ 下对已经去除了沉淀物的上清液进行常压蒸馏。在 360℃ 下对该常压蒸馏渣油进行真空蒸馏,从而获得煤焦油沥青。之后,将所获得的煤焦油沥青与石油沥青(AP-5, SK 能源)以 5(石油沥青):1(煤焦油沥青)的重量比在 150℃ 以及 300rpm 的搅拌条件下混合,从而制备四种含有煤焦油沥青的沥青样品。测量煤焦油沥青中的三氯乙烯不溶物含量以及含有煤焦油沥青的沥青的性质。结果在下面的表 3 和表 4 中示出。

[0042] 表 3

[0043] 四种煤焦油沥青样品的三氯乙烯不溶物含量的比较

[0044]

	三氯乙烯不溶物含量(重量%)
第三混合物	3%
第四混合物	3%
第五混合物	4%
粗煤焦油	22%

[0045] 表 4

[0046] 四种含有煤焦油沥青的沥青样品的性质比较

[0047]

	三氯乙烯不溶物含量(重量%)	于 150℃ 保存两天后用肉眼观察	相容性(试管法)(%)
第三混合物	0.2%	无材料分离	0.3
第四混合物	0.2%	无材料分离	0.6
第五混合物	1%	生成少量沉淀	1.3
粗煤焦油	4.8%	生成大量沉淀	6.8

[0048] 由表 3 和表 4 显而易见的是,与典型的煤焦油沥青相比,通过将石脑油裂解渣油或油浆、煤焦油以及酮类溶剂混合、之后对该混合物进行离心然后蒸馏(常压蒸馏和真空蒸馏)而获得的煤焦油沥青的三氯乙烯不溶物含量显著降低。此外,在通过将本实施例的煤焦油沥青与石油沥青混合所获得的含煤焦油沥青的沥青中,即使在高温保存较长时间之后,也没有观察到在典型的含煤焦油沥青的沥青中出现的材料分离。

[0049] 然而,在通过将酮类溶剂与煤焦油混合并对该混合物进行离心之后蒸馏(如美国专利 No. 4,402,824 所述)所获得的煤焦油沥青中,三氯乙烯不溶物含量大大降低,但其在

与石油沥青混合后发生材料分离。

[0050] 如前所述,本发明提供了与石油沥青的相容性得到改善的煤焦油沥青以及含有所述煤焦油沥青的沥青的制备方法。根据本发明的实施方案,可将与石油沥青相比价格低廉的煤焦油沥青与石油沥青混合使用,从而确保得到更经济的道路铺设材料,由此有助于获得保证在未来能够应付石油沥青产量降低问题的替代材料。

[0051] 尽管为了示例性目的而公开了本发明的实施方案,但本领域技术人员应当理解,在不偏离所附权利要求书公开的本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种不同的变型和修改。因此,这些变型和修改也应当理解为落在本发明的范围内。