

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2709446

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОФАЗНОГО ПЕКА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Кондрашева Наталья Константиновна (RU), Бойцова Александра Александровна (RU), Строккин Сергей Викторович (RU)*

Заявка № 2019113812

Приоритет изобретения 06 мая 2019 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 декабря 2019 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 06 мая 2039 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев







ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C10C 1/16 (2019.08); C10C 3/04 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019113812, 06.05.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.05.2019

Дата регистрации:  
17.12.2019

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 06.05.2019

(45) Опубликовано: 17.12.2019 Бюл. № 35

Адрес для переписки:  
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет", отдел интеллектуальной  
собственности и трансфера технологий (отдел  
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):  
Кондрашева Наталья Константиновна (RU),  
Бойцова Александра Александровна (RU),  
Строкин Сергей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет" (RU)

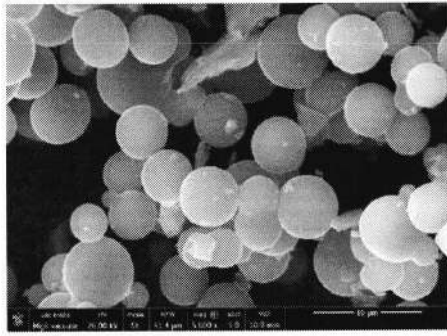
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2230770 C2, 20.06.2004. SU 846548  
A, 15.07.1981. US 5182011 A, 26.01.1993. US  
3173851 A, 16.03.1965.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОФАЗНОГО ПЕКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения сырья для производства изотропных плотных графитированных конструкционных материалов и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности. Для получения мезофазного пека проводят разогрев и последующую карбонизацию сырья с поднятием температуры со скоростью не более 20°С в час до температуры начала карбонизации и формирования мезофазных. По достижении этой температуры поддерживают условия, стимулирующие рост количества и размеров частиц мезофаз. Поднятием температуры производят фиксацию сформированной мезофазной матрицы. В качестве сырья используют асфальтены, полученные в результате ректификации подогретой от 300 до 320°С товарной тяжелой высоковязкой нефти в

вакуумной колонне с температурой верха не менее 125°С, температурой низа не менее 350°С и абсолютным давлением верха 8 кПа с последующей деасфальтизацией отводимого с низа колонны гудрона. Нагревают сырье от температуры начала карбонизации 530-550°С до температуры завершения формирования мезофаз 630-650°С и температуры фиксации мезофаз 780-800°С со скоростью 20°С в час. Пиролиз сырья осуществляют в инертной атмосфере под давлением от 5 до 8 МПа с получением мезоуглеродных микросфер, которые направляют на дальнейшую переработку, и рыхлого коксового остатка, который направляют на деметаллизацию. Обеспечивается получение анизотропного пека с низким содержанием серы и примесей. 1 табл., 5 пр., 7 ил.



Фиг. 7

RU 270946 C1

RU 2709446 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C10C 1/16 (2019.08); C10C 3/04 (2019.08)*

(21)(22) Application: **2019113812, 06.05.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**06.05.2019**

Registration date:  
**17.12.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **06.05.2019**

(45) Date of publication: **17.12.2019 Bull. № 35**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornij  
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i  
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Kondrasheva Natalya Konstantinovna (RU),  
Bojtsova Aleksandra Aleksandrovna (RU),  
Strokin Sergej Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornij  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING MESOPHASE PITCH**

(57) Abstract:

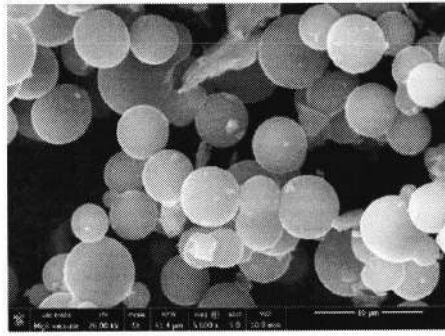
FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention relates to production of raw material for production of isotropic dense graphitized structural materials and can be used in oil refining industry. To obtain mesophase pitch, the raw material is heated and subsequently carbonized with raising temperature at a rate of not more than 20 °C per hour to temperature of carbonization and formation of mesophase. When this temperature is reached, conditions which stimulate growth of the number and size of mesophase particles are maintained. By raising the temperature, the formed mesophase matrix is fixed. As raw materials there are used asphaltenes obtained as a result of rectification heated from 300 to 320 °C from commercial heavy high-viscosity oil in vacuum column with top temperature of not less than 125 °C,

bottom temperature of not less than 350 °C and an absolute top pressure of 8 kPa with subsequent deasphalting of the tar removed from the bottom of the column. Material is heated from carbonation beginning temperature of 530–550 °C to the temperature of completion of formation of mesophase 630–650 °C and fixation temperature of mesophases 780–800 °C at rate of 20 °C per hour. Pyrolysis of the feedstock is carried out in an inert atmosphere at pressure of 5 to 8 MPa to obtain mesocarbon microspheres, which are directed for further processing, and a loose coke residue, which is sent for demetallization.

EFFECT: obtaining anisotropic pitch with low content of sulfur and impurities.

1 cl, 1 tbl, 5 ex, 7 dwg



Фиг. 7

RU 270946 C1

RU 2709446 C1

Изобретение относится к технологии получения сырья для производства изотропных плотных графитированных конструкционных материалов и изделий на их основе. Изобретение касается способа получения самоспекающегося мезофазного углеродного порошка (мезоуглеродных микросфер) для конструкционных материалов из  
5 высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности.

Известен способ получения пека (авторское свидетельство SU №679614, опубл. 15.08.1979), основанный на обработке каменноугольной смолы вначале органическим растворителем (соединения ряда бензола), отделении нерастворимых частиц, затем  
10 смешении очищенной смолы с парафиновым углеводородом при 70°C и последующей вакуумной перегонке полученной фракции, результатом которого является пек с температурой размягчения 96°C.

Недостатком данного способа является высокий выход летучих компонентов из продукта (60% масс.) и высокая канцерогенность способа, связанная с применением  
15 большого количества соединений ряда бензола в роли растворителей.

Известен способ получения анизотропного мезофазного пека (патент US №4457828, опубл. 07.1984), основанный на нагревании нафталина и других полиароматических углеводородов до температур 100-300°C в присутствии кислоты Льюиса, конкретно  
20 хлорида алюминия, с последующим удалением катализатора из объема реакционной смеси и продолжением термической обработки при температурах 300-500°C.

Недостатком данного способа является необходимость проведения комплекса мероприятий по восстановлению активности катализатора, а также торможение развития мезофаз, вызванное тем, что твердые частицы катализатора, адсорбируясь на  
поверхности жидких кристаллов, ограничивают их рост и слияние.

Известен способ получения мезофазного пека для углеродных изделий (патент SU №999980, опубликован 23.02.1983), включающий нагрев высокотемпературного каменноугольного или нефтяного пека до 350-500°C в инертной среде (не содержащей  
25 свободного кислорода) с последующей выдержкой, при этом молекулы пека поликонденсируются и взаимно ориентируются, создавая внутри пека оптически анизотропные кристаллы и образуя кристаллоидный пек.

Недостатками данного способа является высокое содержание в пеке веществ, нерастворимых в хинолине (7,9-8%).

Известен способ получения мезофазного пека для конструкционных материалов (патент RU №2230770, опубл. 20.04.2004), принятый за прототип, включающий стартовый  
35 разогрев и последующую карбонизацию высокотемпературного пека с поднятием температуры со скоростью не более 20°C в час до температуры начала карбонизации и формирования мезофазных частиц в изотропной карбонизируемой массе (400°C), по достижении которой поддерживают условия, стимулирующие рост количества и размеров частиц мезофаз, путем медленного повышения температуры со скоростью  
40 не более 8 градусов в час до температуры 480°C, при которой завершают формирование мезофазной матрицы, с последующим поднятием температуры до 550°C, которое ведут со скоростью не менее 50 градусов в час, для ее фиксации.

Недостатками данного способа являются риски вспенивания материала на начальных этапах карбонизации, что ведет к увеличению пористости получаемого продукта, и  
45 образования зон с несферолитовой (струйчатой) структурой.

Техническим результатом является получение высококачественного анизотропного пека, представленного мезоуглеродными микросферами, характеризующимися содержанием серы не более 0,6% и отсутствием иных примесей, из асфальтенов с

помощью пиролиза высокого давления в атмосфере водяного пара.

Технический результат достигается тем, что в качестве сырья используют асфальтены, полученные в результате ректификации подогретой от 300 до 320°C товарной тяжелой высоковязкой нефти в вакуумной колонне с температурой верха не менее 125°C, температурой низа не менее 350°C и абсолютным давлением верха 8 кПа с последующей деасфальтизации отводимого с низа колонны гудрона, далее сырье нагревают от температуры начала карбонизации, равной от 530 до 550°C до температуры завершения формирования мезофаз, равной от 630 до 650°C, и температуры фиксации мезофаз, равной от 780 до 800°C, со скоростью 20°C в час, при этом пиролиз сырья осуществляют в инертной атмосфере под давлением от 5 до 8 МПа, с получением мезоуглеродных микросфер, которые направляют на дальнейшую переработку и рыхлого коксового остатка, который направляют на деметаллизацию.

Способ переработки тяжелых нефтяных остатков поясняется фигурами:

фиг. 1 - технологическая схема переработки тяжелых нефтяных остатков;

фиг. 2 - график зависимости массы образца от температуры пиролиза при разных давлениях;

фиг. 3 - Структура коксового остатка, получаемого при пиролизе под давлением водяного пара в 0,1 МПа;

фиг. 4 - Сферолиты, получаемые при пиролизе под давлением водяного пара в 1 МПа;

фиг. 5 - Сферолиты, получаемые при пиролизе под давлением водяного пара в 2 МПа;

фиг. 6 - Сферолиты, получаемые при пиролизе под давлением водяного пара в 5 МПа;

фиг. 7 - Сферолиты, получаемые при пиролизе под давлением водяного пара в 8 МПа.

Способ осуществляется следующим образом (фиг. 1). Подготовленная товарная тяжелая высоковязкая нефть с массовой долей воды не более 0,5% и механических примесей не более 0,05% по трубопроводу поступает в подогреватель, представляющий из себя трубчатую печь. Нефтяная смесь поступает сначала в конвекционную, а затем в радиантную часть печи. После подогрева от 300 до 320°C нефть поступает на ректификацию в питательную секцию вакуумной колонны с температурой верха не менее 125°C и температурой низа не менее 350°C, абсолютное давление верха 8 кПа.

Температура кубовой части колонны поддерживается с помощью выносного подогревателя в виде трубчатой печи. Разрежение в верхней части колонны обеспечивается эжектором. Гудрон отбирается с низа колонны насосом, после чего охлаждается в теплообменниках и по трубопроводу подается в верхнюю часть экстракционной колонны на блоке деасфальтизации. В низ колонны через подогреватель подается растворитель: сжиженный пропан либо н-гептан. Получаемый в результате взаимодействия растворителя и гудрона раствор асфальта с низа колонны поступает в печь, после чего подается в испаритель, а затем в отпарную колонну, с низа которой отпаренный асфальт откачивается с установки на блок пиролиза под давлением. В реакторе пиролиза происходит стартовый разогрев и последующая карбонизация сырья с поднятием температуры со скоростью не более 20 градусов в час до температуры начала карбонизации и формирования мезофазных частиц в изотропной карбонизируемой массе, равной от 530 до 550°C. По достижении этой температуры поддерживают условия, стимулирующие рост количества и размеров частиц мезофаз, путем медленного повышения температуры до значения от 630 до 650°C, при котором

завершают формирование мезофазной матрицы. Поднятием температуры от 780 до 800°C со скоростью 20°C в час производят фиксацию сформированной мезофазной матрицы. Пиролиз сырья осуществляется в инертной атмосфере (не содержащей свободного кислорода) под давлением от 5 до 8 МПа, поддерживаемом с помощью перегретого водяного пара. В результате процесса получают мезоуглеродные микросферы (около 30% мае. на сырье), которые направляют на дальнейшую переработку и рыхлый коксовый остаток, который направляют на деметаллизацию. Способ поясняется следующими примерами:

Пример 1: Тяжелая нефть Ярегского месторождения подвергнута деасфальтизации путем смешения с н-гептаном в соотношении 1/40 (г/мл). Полученная смесь отфильтрована, осадок на фильтре высушен и промыт 150 мл н-гептана в аппарате Сокслета для очистки от смол.

Для характеристики различий в структуре асфальтенов, обретаемых в результате процесса пиролиза, использован сканирующий электронный микроскоп Quanta 250 FEG от FEI (с эмиссионной пушкой теплового поля). Для определения элементного состава асфальтенов и продуктов пиролиза применялась энергодисперсная рентгеновская спектроскопия при напряжении 20 кВ.

Изменение массы асфальтенов в зависимости от температуры и давления получено с помощью термогравиметрического анализатора высокого давления. Перегретый водяной пар использовался в качестве продувочного газа. Температура повышалась со скоростью 20°C/час до значения температуры 800°C. Значение давления 0,1 МПа. Масса образца 0,16 мг.

В результате эксперимента зафиксирована температура начала пиролиза 380-390°C. Значение температуры окончания основной стадии пиролиза составило 560-580°C (Фиг. 2). Получен рыхлый коксовый остаток (Фиг. 3). Формирование сферических структур не наблюдается.

Пример 2: Экстракция асфальтенов из тяжелой ярегской нефти и анализ их элементного состава и структурного и термогравиметрического поведения проведены методами, описанными в примере 1. Температура повышалась со скоростью 20°C/час до значения температуры 800°C. Давление водяного пара 1 МПа. Масса образца 0,16 мг.

В результате эксперимента зафиксирована температура начала пиролиза 390-400°C. Значение температуры окончания пиролиза составило 580-590°C (Фиг. 2). Наблюдается формирование сферических структур размером 2-5 мкм (Фиг. 4).

Пример 3: Экстракция асфальтенов из тяжелой ярегской нефти и анализ их элементного состава и структурного и термогравиметрического поведения проведены методами, описанными в примере 1. Температура повышалась со скоростью 20°C/час до значения температуры 800°C. Значение давления 2 МПа. Масса образца 0,16 мг.

В результате эксперимента зафиксирована температура начала пиролиза 470-480°C. Значение температуры окончания пиролиза составило 590-600°C (Фиг. 2). Наблюдается формирование ряда сферических структур размером 2-5 мкм (Фиг. 5). Содержание углерода в сферах 96,4%, серы 1,5% (Таблица 1). Выход сфер составил около 1% от исходной массы сырья.

Пример 4: Экстракция асфальтенов из тяжелой ярегской нефти и анализ их элементного состава и структурного и термогравиметрического поведения проведены методами, описанными в примере 1. Температура повышалась со скоростью 20°C/час до значения температуры 790°C. Давление водяного пара 5 МПа. Масса образца 0,16 мг.



В результате эксперимента зафиксирована температура начала пиролиза 520-530°C. Значение температуры окончания пиролиза составило 625-635°C (Фиг. 2). Наблюдается формирование примерно 10% от массы исходного сырья сферических структур размером 2-5 мкм (Фиг. 6). Содержание углерода в сферах 96,8%, серы 1,1% (Таблица 1).

5 Пример 5: Экстракция асфальтенов из тяжелой ярегской нефти и анализ их элементного состава и структурного и термогравиметрического поведения проведены методами, описанными в примере 1. Температура повышалась со скоростью 20°C/час до значения температуры 790°C. Давление водяного пара 8 МПа. Масса образца 0,16 мг.

10 В результате эксперимента зафиксирована температура начала пиролиза 530-550°C. Значение температуры окончания основной стадии пиролиза составило 630-650°C (Фиг. 2). Получены сферические структуры размерами 3-7 мкм (Фиг. 7), характеризующиеся содержанием углерода 97,3% масс, и серы 0,6% масс (Таблица 1). Выход мезосфер составил около 30% от исходной массы сырья.

15 Таблица 1 - Сравнение химического состава коксового остатка и мезосфер

Элемент	Асфальтены	Поверхность кокса	Сферы 2 МПа	Сферы 5 МПа	Сферы 8 МПа
С	93,2	91,1	96,4	96,9	97,3
О	4,1	1,6	2,1	2,1	2,1
S	1,4	2,8	1,5	1,1	0,6
Mg	0,1	0,1	-	-	-
Al	0,2	0,5	-	-	-
Si	0,3	1,2	-	-	-
Na	0,1	0,2	-	-	-
K	0,1	0,3	-	-	-
Ca	0,1	0,2	-	-	-
V	0,1	0,3	-	-	-
Fe	0,2	1,4	-	-	-
Ni	0,1	0,3	-	-	-

35 (57) Формула изобретения

Способ получения мезофазного пека, включающий стартовый разогрев и последующую карбонизацию сырья с поднятием температуры со скоростью не более 20°C в час до температуры начала карбонизации и формирования мезофазных частиц в изотропной карбонизируемой массе, по достижении этой температуры поддерживают условия, стимулирующие рост количества и размеров частиц мезофаз, путем повышения температуры до температуры, при которой завершают формирование мезофазной матрицы, поднятием температуры производят фиксацию сформированной мезофазной матрицы, отличающийся тем, что в качестве сырья используют асфальтены, полученные в результате ректификации подогретой от 300 до 320°C товарной тяжелой высоковязкой нефти в вакуумной колонне с температурой верха не менее 125°C, температурой низа не менее 350°C и абсолютным давлением верха 8 кПа с последующей деасфальтизацией отводимого с низа колонны гудрона, далее сырье нагревают от температуры начала

карбонизации, равной от 530 до 550°C, до температуры завершения формирования мезофаз, равной от 630 до 650°C, и температуры фиксации мезофаз, равной от 780 до 800°C, со скоростью 20°C в час, при этом пиролиз сырья осуществляют в инертной атмосфере под давлением от 5 до 8 МПа с получением мезоуглеродных микросфер, которые направляют на дальнейшую переработку, и рыхлого коксового остатка, который направляют на деметаллизацию.

10

15

20

25

30

35

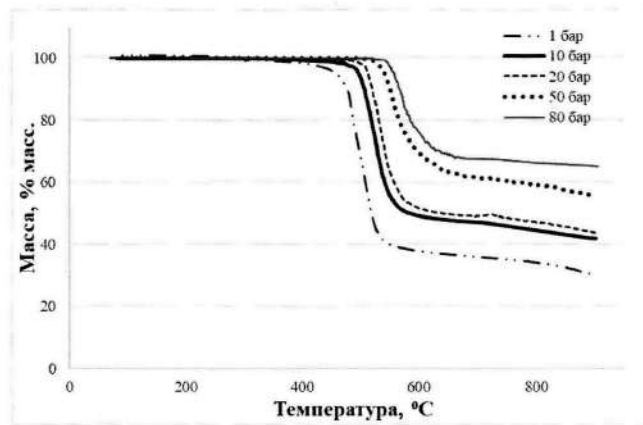
40

45

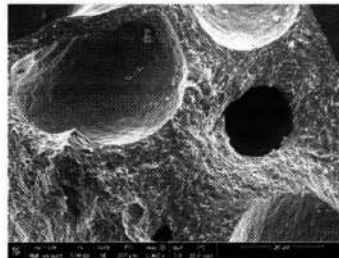
1



Фиг. 1

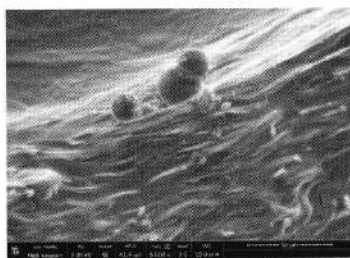


Фиг. 2

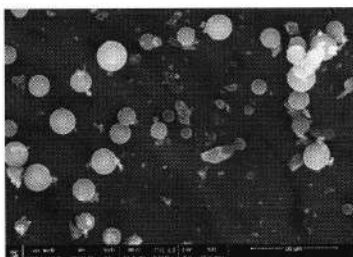


Фиг. 3

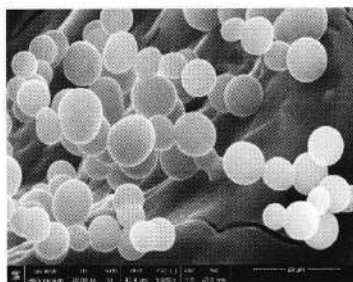
2



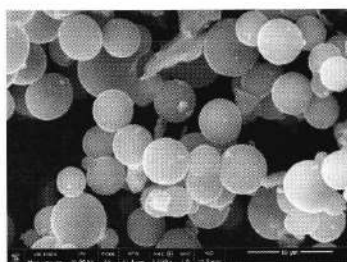
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7