

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038571**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.16

(51) Int. Cl. *C10C 1/16* (2006.01)
C10C 3/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202092972

(22) Дата подачи заявки
2020.01.29

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕКАМЕННОУГОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПЕКА

(31) **2019119334**

(32) **2019.06.19**

(33) **RU**

(43) **2021.03.31**

(86) **PCT/RU2020/050010**

(87) **WO 2020/256590 2020.12.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ОБЪЕДИНЕННАЯ КОМПАНИЯ
РУСАЛ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Пингин Виталий Валерьевич,
Фризоргер Владимир
Константинович, Маракушина
Елена Николаевна, Казанцев
Максим Евгеньевич, Гурьев
Николай Николаевич, Лазарев Денис**

**Геннадьевич, Никитенко Александр
Владимирович, Андрейков Евгений
Иосифович, Диковинкина Юлия
Александровна, Цаур Анатолий
Григорьевич (RU)**

(74) Представитель:
Панова С.А. (RU)

(56) **КРАСНИКОВА Ольга Васильевна.**
Получение нефтекаменноугольных пеков
совместной переработкой каменноугольной смолы
и тяжелой смолы пиролиза, Автореферат
диссертации на соискание ученой степени к.т.н.,
Уфа, 2013, с. 22, стр. 3-4, 6, 9-10, 14, 16, 18, табл.
2, 6, рис. 4
**RU-C1-2582411
RU-C1-2013416
RU-C1-2517502
US-B2-7008526
US-A-5746906
US-B2-7465387**

(57) Способ включает смешение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки в заданном соотношении, термообработку полученной смеси в жидкой фазе с отделением дистиллятных фракций и неперегоняемого остатка дистилляции в виде низкотемпературного пека, окисление воздухом неперегоняемого остатка дистилляции с получением нефтекаменноугольного связующего пека. Соотношение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки при смешении составляет 49:51-25:75 мас.%, термообработку полученной смеси осуществляют до получения остатка дистилляции с температурой размягчения не менее 35°C. Получаемый нефтекаменноугольный связующий пек используют для изготовления анодной массы алюминиевых электролизеров, изделий и материалов металлургической или электродной промышленности. Способ позволяет расширить сырьевую базу для получения связующих пеков для электродов с пониженным содержанием бенз[а]пирена.

038571 B1

038571 B1

Область техники

Изобретение относится к области металлургии, в частности к способам получения и подготовки электродного пека, предназначенного для производства анодной массы, угольной и графитированной продукции, конструкционных углеграфитовых материалов, и может найти применение в коксохимической, нефтеперерабатывающей, электродной промышленности.

Уровень техники

Основным видом связующего для производства анодной массы является каменноугольный пек - неперегоняемый остаток дистилляции каменноугольной смолы.

Наибольшее распространение в промышленности для получения анодной массы получил каменноугольный электродный пек марки В по ГОСТ 10200-83, показатели качества которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Электродный пек марки В по ГОСТ 10200-83
1. Температура размягчения по КиС (по Меттлеру), °С	85 - 90
2. Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	не менее 31
3. Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	не более 12
4. Выход летучих веществ, %	53 - 57
5. Коксовый остаток, %	-
6. Массовая доля бенз[а]пирена, %	-

Каменноугольный пек является побочным продуктом процесса получения металлургического кокса из углей, масштабы его производства снижаются при росте потребности в связующем пеке со стороны электродной промышленности и производства алюминия электролитическим способом, в частности.

Нефтяные пеки, которые получают переработкой различных нефтяных остатков, могут в ограниченном объеме использоваться при производстве электродной продукции, в основном в виде пропиточных и низкотемпературных пеков. Известен способ получения нефтяного пека вакуумной дистилляцией смолы термического крекинга нефтепродуктов (патент RU 2288251, 26.11.2002). Получаемый пек имеет температуру размягчения 133°С, вязкость 11818 мПа·с при 180°С, коксовый остаток 53,7%. Высокая вязкость и температура размягчения не позволяют применять нефтяной пек в качестве связующего для производства анодной массы и анодов алюминиевых электролизеров.

Известны способы получения нефтяных пеков различными методами термической обработки тяжелой смолы пиролиза или ее фракций (патенты RU 2645524, 21.06.2017; RU 2659262, 14.09.2017; RU 2663148, 14.09.2017; RU 2647735, 01.06.2017; RU 94028240, 27.07.1994). Получаемые пеки, в зависимости от применяемой технологии, имеют широкий диапазон температур размягчения от 70 до 155°С при отсутствии в составе пека α_1 -фракции (веществ, нерастворимых в хинолине) и низком содержании α -фракции (веществ, нерастворимых в толуоле) 10-18%. Низкое содержание α -фракции и отсутствие α_1 -фракции, а также низкий выход коксового остатка не позволяют применять нефтяной пек в качестве связующего для производства анодной массы и анодов алюминиевых электролизеров.

Известен способ получения нефтяного пека совместной термической переработкой нефтепродуктов термического крекинга и тяжелой смолы пиролиза (заявка RU 95100115, 05.01.1995). Получаемые нефтяные пеки имеют низкое содержание α_1 -фракции до 1,8% и повышенный выход летучих веществ 62-70%, что не позволяет использовать такой пек взамен каменноугольного пека марки В по ГОСТ 10200 с требуемыми качественными характеристиками, указанными в табл. 1.

Имеются данные, свидетельствующие, что нефтяной пек можно применять в качестве связующего электродного пека, предварительно смешав его в определенной пропорции с каменноугольным пеком. Например, в патенте US 5746906А, 08.10.1995, предложен способ получения гибридного нефтекаменноугольного пека с температурой размягчения в интервале 107-114°С и пониженным содержанием полиароматических углеводородов (ПАУ) путем смешения каменноугольного пека с повышенной температурой размягчения и нефтяного пека с пониженной температурой размягчения в соотношении 60:40. Получаемый смешанный связующий пек имеет температуру размягчения 110-112°С, содержание α_1 -фракции 10-12%, что делает его пригодным для изготовления анодной массы алюминиевых электролизеров Содерберга и для предварительно обожженных анодов. Описанный способ получения связующего нефтекаменноугольного пека применим в случае доступности промышленных объемов нефтяного пека на рынке.

По другому известному способу (патент RU 2080418, 27.05.1997) предложено в производстве анодной массы в качестве углеродсодержащего связующего использовать гомогенную смесь, полученную путем смешивания каменноугольного пека с нефтяным пеком при соотношении 19:1-2:1. Смешивание каменноугольного пека с нефтяным выполняют перекачиванием смеси из нижней зоны емкости в верхнюю зону из расчета 1-3-кратного обмена общим потоком в турбулентном режиме.

Недостатком способов получения нефтекаменноугольного пека, использующих смешение нефтяно-

го и каменноугольного, является необходимость наличия промышленного производства нефтяного пека. Кроме того, проведение стадии смешения каменноугольного и нефтяного пеков требует капитальных и энергетических затрат, связанных с созданием установки, включающей обогреваемые емкости для пеков и аппаратуру для перемешивания.

Известен способ получения нефтекаменноугольного пека дистилляцией смолы с последующим окислением (патент RU 2569355, 06.06.2014), в котором в качестве смолы используют продукт совместного коксования смеси каменноугольной шихты с нефтяным полукоксом с выходом летучих веществ от 14 до 25% при содержании нефтяного полукокса в коксуемой смеси 10-50 мас.%. Способ позволяет расширить сырьевую базу для получения нефтекаменноугольного пека, упростить способ его получения.

Известны способы совместной переработки каменноугольной смолы или каменноугольного пека с тяжелыми нефтяными остатками. Например, в патенте RU 2517502, 06.12.2012, проводится обработка в поле гидроударно-кавитационных импульсов и при подаче воздуха. Получаемый связующий нефтекаменноугольный пек характеризуется пониженным содержанием бенз[а]пирена до 5,2 мг/г пека и коксовым остатком 49,9% при соотношении исходного сырья 50:50.

В патенте RU 2013416, 19.07.1992, в каменноугольную смолу перед дистилляцией добавляют 10-35% дистиллятных крекинг-остатков или пиролизной смолы. Получаемый пек имеет температуру размягчения до 81°C, содержание α -фракции до 25% и содержание бенз[а]пирена 1,3-1,8%.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения связующего для изготовления углеродных материалов (патент RU 2582411, 24.11.2014). Согласно известному изобретению связующее получают термической обработкой смеси каменноугольной смолы и жидкого продукта нефтепереработки в соотношении от 85:15 до 50:50 мас.% при 410-430°C с последующим окислением воздухом неперегоняемого остатка дистилляции при 325-360°C и при подаче воздуха из расчета 20-70 дм³/кг пека. Недостатком известного способа является ограничение доли жидкого нефтепродукта в смеси до 50 мас.%. Данное ограничение вызвано тем, что при повышении доли жидкого продукта нефтепереработки в смеси более 50 мас.% получаемый связующий пек имеет низкие значения веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине (α - и α_1 -фракции), что не позволяет использовать такой пек при изготовлении анодных масс и углеродных изделий. Кроме того, данный способ не позволяет получить электродный пек, удовлетворяющий требованиям по показателю массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), не более 12%, при использовании в качестве компонента сырья каменноугольной смолы с высоким содержанием α_1 -фракции.

Раскрытие изобретения

Задачей заявленного изобретения является получение нефтекаменноугольного связующего пека с пониженным содержанием бенз[а]пирена и увеличенной долей нефтепродуктов, как более дешевого и доступного сырья при сохранении прочих качественных показателей на уровне, позволяющем использовать нефтекаменноугольный связующий пек для изготовления анодных масс, угольных и графитированных электродов, конструкционных углеродных материалов.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения нефтекаменноугольного связующего пека, включающем смешение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки в заданном соотношении, термообработку полученной смеси в жидкой фазе с отделением дистиллятных фракций и неперегоняемого остатка дистилляции в виде низкотемпературного пека, окисление воздухом неперегоняемого остатка дистилляции с получением нефтекаменноугольного связующего пека, согласно заявленному изобретению, соотношение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки при смешении составляет 49:51-25:75 мас.%, термообработку полученной смеси осуществляют до получения остатка дистилляции с температурой размягчения не менее 35°C в непрерывном или периодическом режимах, а расход воздуха при окислении низкотемпературного пека составляет 30-120 дм³/кг пека.

При этом предпочтительно использовать жидкий продукт нефтепереработки с высоким содержанием ароматических соединений, обладающий плотностью при 20°C не менее 1020 кг/м³, вязкостью при 100°C не более 20 сСт; коксуемостью не менее 5%; отгоном фракции, выкипающей до 300°C, не более 5%; оптимально, чтобы плотность каменноугольной смолы составляла 1190-1225 кг/м³, содержание веществ, нерастворимых в хинолине, не менее 4 мас.%; термообработку смеси целесообразно осуществлять при температуре 400-440°C; температура при окислении низкотемпературного пека предпочтительно составляет 325-360°C; в целях совершенствования технологии при получении нефтекаменноугольного связующего пека в непрерывном режиме перед окислением неперегоняемый остаток дистилляции, имеющий температуру размягчения менее 35°C, подвергают повторной термообработке посредством возврата его на стадию смешения каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки; при получении нефтекаменноугольного связующего пека в периодическом режиме термообработку полученной смеси предпочтительно осуществляют в течении 1-4 ч до получения неперегоняемого остатка дистилляции, имеющего температуру размягчения не менее 35°C.

Предложенное изобретение относится к применению вышеуказанного способа для получения анодной массы, угольных и графитированных электродов, конструкционных углеродных материалов (продуктов коксохимической или нефтеперерабатывающей промышленности) с пониженным содержанием

бенз[а]пирена. Изобретение может быть реализовано на коксохимических, нефтеперерабатывающих или нефтехимических предприятиях. Получаемый по заявляемому изобретению нефтекаменноугольный связующий пек может быть использован для производства углеродных изделий и материалов на предприятиях металлургической и электродной промышленности.

Способ позволяет расширить сырьевую базу для получения нефтекаменноугольных связующих пеков с пониженным количеством бенз[а]пирена и пригодных для изготовления анодных масс, угольных и графитированных электродов, конструкционных углеродных материалов.

Получаемый нефтекаменноугольный связующий пек полностью соответствует требованиям ГОСТ 10200 к качеству пека марки В, температура размягчения нефтекаменноугольного связующего пека от 85 до 90°C, содержание веществ, нерастворимых в толуоле, 32-39 мас. %.

Для получения нефтекаменноугольного связующего пека по заявленному изобретению термообработка смеси может производиться в периодическом или непрерывном режимах.

Достижению поставленной задачи способствует использование жидкого продукта нефтепереработки с высоким содержанием ароматических соединений, обладающего плотностью при 20°C не менее 1020 кг/м³, вязкостью при 100°C не более 20 сСт; коксумостью не менее 5%; отгоном фракции, выкипающей до 300°C, не более 5%,

Достижению поставленной задачи способствует использование каменноугольной смолы с плотностью 1190-1225 кг/м³, содержанием веществ, нерастворимых в хиолине, не менее 4 мас. %.

Достижению поставленной задачи способствует то, что термообработку смеси осуществляют при температуре 400-440°C, расход воздуха при окислении неперегоняемого остатка дистилляции составляет 30-120 дм³/кг пека, температура при окислении неперегоняемого остатка дистилляции составляет 325-360°C.

При получении нефтекаменноугольного связующего пека в непрерывном режиме достижению поставленной задачи способствует то, что перед окислением остаток дистилляции подвергают повторной термообработке посредством возврата его на стадию смешения каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки.

При получении нефтекаменноугольного связующего пека в периодическом режиме достижению поставленной задачи способствует то, что термообработку полученной смеси осуществляют в течении 1-4 ч.

Исследование термообработки смеси каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки показало, что при дистилляции смесей каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки при соотношении от 49:51 до 25:75 мас. % в температурных условиях дистилляции каменноугольной смолы нельзя получить остаток дистилляции (пек) с необходимой температурой размягчения (не менее 85°C для марки В по ГОСТ 10200-83 или в пределах 80-90°C для нефтекаменноугольных пеков, полученных методом смешения) и другими показателями качества, удовлетворяющими требованиям к пекам для производства анодной массы. Использование доли каменноугольной смолы более 49 мас. % и менее 25 мас. % приводит к получению нефтекаменноугольного связующего пека, не удовлетворяющего требованиям к связующему пеку.

Для улучшения характеристик нефтекаменноугольного пека после стадии совместной дистилляции смеси каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки предлагается подвергнуть полученный неперегоняемый остаток дистилляции (температура размягчения в пределах 35-70°C) окислению воздухом. Под совместной дистилляцией смол понимают смешение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки, термообработку полученной смеси при повышенной температуре в жидкой фазе с отделением дистиллятных фракций и неперегоняемого остатка дистилляции.

Термообработку (совместную дистилляцию) необходимо вести до получения неперегоняемого остатка дистилляции с температурой размягчения не менее 35°C, в противном случае (при получении неперегоняемого остатка дистилляции с температурой размягчения менее 35°C) стадии окисления воздухом будет недостаточно для получения нефтекаменноугольного связующего пека, удовлетворяющего требованиям к связующему пеку.

Предлагаемый способ позволяет получить нефтекаменноугольный пек с показателями качества, близкими к таковым для каменноугольного электродного пека, низким содержанием бенз[а]пирена и более высокой долей продукта нефтепереработки.

Конкретные значения технологических параметров зависят от характеристик используемой каменноугольной смолы, продукта нефтепереработки, состава смеси, поступающей на дистилляцию, температуры размягчения остатка дистилляции после первой стадии и требуемых показателей нефтекаменноугольного пека.

Предлагаемый способ получения нефтекаменноугольного связующего пека может быть осуществлен как в периодическом, так и в непрерывном режиме на существующих установках переработки каменноугольной смолы и не требует наличия производства нефтяного пека и создания установки для смешения пеков.

Проведение предлагаемого процесса в непрерывном режиме связано с получением в начальный период времени, пока по технологической линии, включающей трубчатую печь для нагрева смеси камен-

ноугольной смолы и продукта нефтепереработки, испаритель для отделения дистиллятной фракции смолы от неперегоняемого остатка (пека) и термовыдержки пека и кубы-реакторы для окисления пека воздухом, не установится стабильный температурный режим, мягких пеков с температурами размягчения менее 35°C. Поэтому такие пеки из испарителя направляются не на стадию окисления, а в промежуточную емкость, откуда они могут дозироваться в исходную смесь и повторно направляться на стадию испарения.

При проведении предлагаемого процесса в периодическом режиме достижение температуры размягчения не менее 35°C неперегоняемого остатка дистилляции (низкотемпературного пека) регулируют временем термообработки смеси.

Нефтекаменноугольный связующий пек, получаемый по предлагаемому способу, пригоден для получения анодной массы для алюминиевых электролизеров с технологией самообжигающихся анодов, а также для изготовления предварительно обожженных анодов алюминиевых электролизеров, угольных и графитированных электродов, углеродных конструкционных материалов.

Основные отличия предложенного изобретения от прототипа:

расширение диапазона соотношения каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки (49:51-25:75);

каменноугольная смола содержит не менее 4 мас.% веществ, нерастворимых в хинолине;

увеличен период термообработки в периодическом режиме до 4 ч;

увеличена температура термообработки смеси до 440°C;

увеличен расход воздуха при окислении до 120 дм³/кг пека.

Осуществление изобретения

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Каменноугольная смола имеет плотность при 20°C 1222 кг/м³, содержание α-фракции 12%, α₁-фракции 7,7%. Тяжелый газойль каталитического крекинга имеет плотность при 20°C 1045 кг/м³, коксуемость 7%, вязкость при 100°C 16 сСт; содержание α-фракции 0,8%, α₁-фракция отсутствует. Смесь каменноугольной смолы и тяжелого газойля каталитического крекинга в соотношении каменноугольная смола:тяжелый газойль 49:51 мас.% помещают в круглодонную стеклянную колбу вместимостью 0,5 дм³. Проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 430°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 66°C.

Затем полученный низкотемпературный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 5 ч при расходе воздуха 30 дм³ на 1 кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составляет 99,3% на загрузку низкотемпературного пека.

Пример 2. Смешивают каменноугольную смолу и тяжелый газойль каталитического крекинга, как в примере 1, в соотношении 40:60 мас.%. Проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 430°C и выдержке в течение 2 ч, получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 61°C.

Затем полученный низкотемпературный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 5,5 ч, при расходе воздуха 40 дм³ на 1 кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составляет 99,5% на загрузку низкотемпературного пека.

Пример 3. Смешивают каменноугольную смолу и тяжелый газойль каталитического крекинга, как в примере 1, в соотношении 25:75. Проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 430°C и выдержке в течение 2 ч, получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 60°C.

Затем полученный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 5 ч при расходе воздуха 40 дм³ на 1 кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составил 99,5% на загрузку.

Пример 4. Каменноугольная смола имеет плотность при 20°C 1192 кг/м³, содержание α-фракции 7,5%, α₁-фракции 4,1%. Тяжелый газойль каталитического крекинга имеет плотность при 20°C 1031 кг/м³, коксуемость 5%, вязкость при 100°C 14 сСт; содержание α-фракции 0,3%, α₁-фракция отсутствует. Смесь каменноугольной смолы и тяжелого газойля каталитического крекинга в соотношении каменноугольная смола:тяжелый газойль 30:70 мас.% помещают в круглодонную стеклянную колбу вместимостью 0,5 дм³. Проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 430°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 57°C.

Затем полученный низкотемпературный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 5,5 ч, при расходе воздуха 36 дм³ на 1 кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составляет 96,2% на загрузку низкотемпературного пека.

Пример 5. Смешивают каменноугольную смолу и тяжелый газойль каталитического крекинга, как в примере 4, в соотношении 25:75 мас.% и помещают в круглодонную стеклянную колбу вместимостью 0,5 дм³. Проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 440°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 41°C.

Затем полученный низкотемпературный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 8 ч при

расходе воздуха 70 дм³ на 1 кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составляет 98,6% на загрузку низкотемпературного пека.

Пример 6. Тяжелая смола пиролиза имеет плотность при 20°C 1051 кг/м³, коксуюемость 11%, вязкость при 100°C 18 сСт; содержание α -фракции 0,6%, α_1 -фракция отсутствует.

Смешивают каменноугольную смолу, как по примеру 1, и тяжелую смолу пиролиза в соотношении 49:51 мас.% и проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 400°C с выдержкой при этой температуре в течение 4 ч. Получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 42°C.

Затем полученный низкотемпературный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 4 ч при расходе воздуха 80 дм³/кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составляет 91% на загрузку низкотемпературного пека.

Пример 7. Смешивают каменноугольную смолу, как по примеру 1, и тяжелую смолу пиролиза, как по примеру 6, в соотношении 25:75 мас.% и проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 440°C с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. Получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 69°C.

Затем полученный низкотемпературный пек обрабатывают воздухом при 325°C в течение 2 ч при расходе воздуха 55 дм³/кг пека. Выход нефтекаменноугольного связующего пека составляет 99,4% на загрузку низкотемпературного пека.

Пример 8 (по прототипу). Смешивают каменноугольную смолу и тяжелый газойль каталитического крекинга, как в примере 1, в соотношении 60:40. Проводят дистилляцию смеси при конечной температуре жидкой фазы 430°C и выдержке в течение 2 ч, получают низкотемпературный пек с температурой размягчения 70°C.

Затем полученный пек обрабатывают воздухом при 340°C в течение 4 ч при расходе воздуха 36 дм³ на 1 кг пека. Выход окисленного нефтекаменноугольного пека составил 99,5% на загрузку.

Условия получения нефтекаменноугольного пека и его характеристики по примерам 1-8 приведены в табл. 2, массовая доля золы во всех образцах нефтекаменноугольных песков не превышает 0,3%.

Пример 9 (в непрерывном режиме). Каменноугольная смола имеет плотность при 20°C 1209 кг/м³, содержание α -фракции 11%, α_1 -фракции 8%. Смесь каменноугольной смолы и тяжелого газойля каталитического крекинга как по примеру 1 в соотношении каменноугольная смола:тяжелый газойль 49:51 мас.% разогрели в трубчатой печи до 436°C, затем разогретую смесь смол со скоростью подачи 9 т/ч подали в испаритель, где произошло разделение на пары дистиллятных фракций, поступившие в ректификационную колонну, и неперегоняемый остаток дистилляции. Температура размягчения неперегоняемого остатка дистилляции составила 47°C. Неперегоняемый остаток дистилляции направили в куб-реактор, где обработали при 340°C при расходе 70 дм³/кг пека подогретого воздуха. Полученный нефтекаменноугольный связующий пек имел свойства, указанные в табл. 2, массовую долю золы 0,2%.

Неперегоняемый остаток дистилляции, температура размягчения которого составляла менее 35°C, направляли в промежуточную емкость. После выхода процесса в установившийся режим, т.е. при достижении температуры размягчения остатка дистилляции 47°C (выполнено условие более 35°C), остаток, накопленный в промежуточной емкости, дозировали небольшими порциями в рабочее хранилище исходной смеси каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки и вместе с исходным сырьем подавали на повторную переработку с получением нефтекаменноугольного связующего пека со свойствами, указанными в табл. 2.

Пример 10 (в непрерывном режиме). Смесь каменноугольной смолы, как по примеру 9, и тяжелого газойля каталитического крекинга, как по примеру 1, в соотношении каменноугольная смола:тяжелый газойль 25:75 мас.% разогрели в трубчатой печи до 440°C, затем разогретую смесь смол со скоростью подачи 9 т/ч подали в испаритель, где произошло разделение на пары дистиллятных фракций, поступившие в ректификационную колонну, и неперегоняемый остаток дистилляции. Температура размягчения неперегоняемого остатка дистилляции составила 36°C. Неперегоняемый остаток дистилляции направили в куб-реактор, где обработали при 340-350°C при расходе 120 дм³/кг пека подогретого воздуха. Полученный нефтекаменноугольный связующий пек имел свойства, указанные в табл. 2, массовую долю золы 0,2%.

Неперегоняемый остаток дистилляции, температура размягчения которого составляла менее 35°C, направляли в промежуточную емкость. После выхода процесса в установившийся режим, т.е. при достижении температуры размягчения остатка дистилляции 35°C (выполнено условие более 35°C), остаток, накопленный в промежуточной емкости, дозировали небольшими порциями в рабочее хранилище исходной смеси каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки и вместе с исходным сырьем подавали на повторную переработку с получением нефтекаменноугольного связующего пека со свойствами, указанными в табл. 2.

Пример 11. Нефтекаменноугольный связующий пек, полученный по примеру 10, смешали с прокаленным нефтяным коксом в соотношении 29,3 мас.% пека, 70,7 мас.% кокса. Смешение проводили при температуре 195°C. Полученную расплавленную анодную массу набили в металлические формы и обо-

жгли в шахтной печи при температуре 960°C в течение 3 ч, скорость подъема температуры до 960°C составила 15°C. Охлажденную анодную массу после обжига высверлили полым сверлом внутренним диаметром 50 мм и определили показатели качества, указанные в табл. 3.

Пример 12. Нефтекаменноугольный связующий пек, полученный по примеру 10, смешали с прокаленным нефтяным коксом в соотношении 14,5 мас.% пека, 85,5 мас.% кокса. Смешение проводили при температуре 178°C. Прессование "зеленого" анода провели при температуре 160°C в течение 36 с. "Зеленый" анод обожгли в шахтной печи при температуре 1100°C. Из обожженного анода высверлили полым сверлом внутренним диаметром 50 мм керны и определили показатели качества полученного продукта, указанные в табл. 4.

Таблица 2

Пример	Соотношение каменноугольная смола: продукт нефтепереработки	Температура термообработки (°C) и выдержка (ч)	Tr ₁ , °C	Условия обработки пека воздухом		Параметры окисленного нефтекаменноугольного пека					
				T, °C	Расход воздуха, дм ³ /кг пека	Tr ₂ , °C	α, %	α ₁ , %	V, %	К.о., %	Бенз[а]пирен, %
1	49:51	430°C, 2 ч	66	340	30	90	39	11	53	56	0,41
2	40:60	430°C, 2 ч	61	340	40	85	35	9	54	54	0,38
3	25:75	430°C, 2 ч	60	340	36	85	34	7	55	53	0,37
4	30:70	430°C, 2 ч	57	340	36	90	34	4	57	52	0,39
5	25:70	440°C, 2 ч	46	340	70	87	34	3	57	52	0,39
6	49:51	400°C, 4 ч	51	360	80	86	34	10	55	55	0,36
7	25:75	440°C, 1 ч	69	325	55	90	35	8	56	53	0,28
8	60:40	430°C, 2 ч	70	340	36	92	41	13	51	-	-
9	49:51	436°C	47	340	70	90	35	11	55	56	0,43
10	25:75	440°C	35	340-350	120	86	32	9	56	54	0,38

где Tr₁ - температура размягчения низкотемпературного пека после термической обработки и выдержки по методу "Кольцо и стержень", °C

Tr₂ - температура размягчения окисленного пека по методу "Кольцо и стержень", °C;

К.о.- коксовый остаток при 550°C, %;

α - массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %;

α₁ - массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %;

V - массовая доля летучих веществ, %;

Таблица 3

Показатель качества анодной массы	Значение
удельное электросопротивление, мкОм·м	68
предел прочности на сжатие, кг/см ²	321
предел прочности на изгиб, кг/см ²	134
общая пористость, %	29,1
реакционная способность в CO ₂ , мг/см ² ·ч	10,9
осыпаемость в CO ₂ , мг/см ² ·ч	0,2
реакционная способность в воздухе, мг/см ² ·ч	142

Таблица 4

Показатель качества обожженного анода	Значение
удельное электросопротивление, мкОм·м	56
предел прочности на сжатие, кг/см ²	392
кажущаяся плотность, г/см ²	1,57
газопроницаемость, нПм	1,8
Остаток образца от карбоксильной реакции (CRR), %	88
Пыль от карбоксильной реакции (CRR), %	2

Результат примера 8 (по прототипу) показывает, что при использовании каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки в соотношения 60:40 содержание α₁-фракции в полученном продукте (окис-

ленном нефтекаменноугольном пеке) выше 12%, что не соответствует требованиям ГОСТ 10200, см. табл. 1.

Результаты примеров 1-7, 9-10 свидетельствуют о соответствии полученного по предлагаемому способу нефтекаменноугольного связующего пека требованиям ГОСТ 10200 к качеству пека марки В, температура размягчения нефтекаменноугольного связующего пека, полученного по предлагаемому способу, от 85 до 90°C, содержание веществ, нерастворимых в толуоле, 32-39%, содержание бенз[а]пирена не более 0,43%. Способ позволяет расширить сырьевую базу для получения связующих пеков для электродов.

Результат примера 11 свидетельствует о пригодности анодной массы, полученной на основе нефтекаменноугольного связующего пека по данному способу, для применения в самообжигающемся аноде алюминиевого электролизера.

Результат примера 12 свидетельствует о пригодности полученного по предлагаемому способу нефтекаменноугольного связующего для изготовления продуктов, таких как предварительно обожженные аноды, которые можно изготавливать в электродной и использовать металлургической промышленности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения нефтекаменноугольного связующего пека, включающий смешение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки в заданном соотношении, термообработку полученной смеси в жидкой фазе с отделением дистиллятных фракций и неперегоняемого остатка дистилляции в виде низкотемпературного пека, окисление воздухом неперегоняемого остатка дистилляции с получением нефтекаменноугольного связующего пека, отличающийся тем, что соотношение каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки при смешении составляет 49:51-25:75 мас.%, термообработку полученной смеси осуществляют до получения остатка дистилляции с температурой размягчения не менее 35°C в непрерывном или периодическом режимах, а расход воздуха при окислении низкотемпературного пека составляет 30-120 дм³/кг пека.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют жидкий продукт нефтепереработки с высоким содержанием ароматических соединений, удовлетворяющий следующим условиям: плотность при 20°C не менее 1020 кг/м³, вязкость при 100°C не более 20 сСт, коксуемость не менее 5%, отгон фракции, выкипающей до 300°C, не более 5%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют каменноугольную смолу с плотностью 1190-1225 кг/м³ и содержанием веществ, нерастворимых в хинолине, не менее 4 мас.%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что термообработку смеси осуществляют при температуре 400-440°C.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура при окислении низкотемпературного пека составляет 325-360°C.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в непрерывном режиме неперегоняемый остаток дистилляции, имеющий температуру размягчения менее 35°C, перед окислением направляют на стадию повторной термообработки посредством возврата его на стадию смешения каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в периодическом режиме термообработку полученной смеси осуществляют в течении 1-4 ч до получения неперегоняемого остатка дистилляции, имеющего температуру размягчения не менее 35°C.

8. Нефтекаменноугольный связующий пек, полученный способом по любому из пп.1-7.

9. Анодная масса, включающая нефтекаменноугольный связующий пек, отличающаяся тем, что нефтекаменноугольный связующий пек получен способом по любому из пп.1-7.

10. Продукт металлургической или электродной промышленности, для производства которого используется нефтекаменноугольный связующий пек, отличающийся тем, что нефтекаменноугольный связующий пек получен способом по любому из пп.1-7.

