(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118574913 A
(43)申请公布日 2024.08.30

(21)申请号 202380017385.X
(22)申请日 2023.01.24
(30)优先权数据
22152942.3 2022.01.24 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/051683 2023.01.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/139287 EN 2023.07.27
(71)申请人 雨碳有限公司
地址 比利时泽尔扎特
申请人 雨碳德国有限公司
(72)发明人 M·斯帕尔 C·库恩特
J·克拉斯 B·德诺
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 陈哲锋
(51)Int.Cl.
C10C 3/00(2006.01)
C10C 3/06(2006.01)
C04B 35/532(2006.01)
C04B 35/628(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
C04B 35/52(2006.01)
C25C 3/12(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H05B 7/085(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

在制造用于钢和铝生产以及电池的电极的涂覆、粘合和浸渍工艺中应用的改善的热塑性碳前体材料

(57)摘要

本发明涉及碳前体材料,其特征在于高于290℃的闪点和在110℃与300℃梅特勒之间的软化点并且包含衍生自石油基原料的石油衍生的沥青产品,该石油基原料具有如通过SARA分析测量的浓度为按重量计小于40%的沥青质。此外,本发明涉及此种碳前体材料在用于钢/铁合金/硅生产中使用的电弧炉的石墨电极或用于铝生产的碳电极的生产中的粘合/涂覆/浸渍工艺中的用途,和/或在制造用于制造电池电极的石墨颗粒中的用途。本发明进一步涉及包含呈转化态的所述沥青粘合剂的碳或石墨电极、并且特别是电池电极。本发明还提供了用于生产包含石油衍生的沥青产品的涂覆和/或粘合和/或浸渍碳前体材料的方法,该方法包括以下步骤:提供石油基原料,该石油基原料具有通过SARA分析测量的浓度为按重量计小于40%的沥青质;在大气压下在高于300℃下热处理所述石油基原料;以及随后蒸馏经热处理的材料,从而获得为所述石油衍生的沥青产品的蒸馏残余物。

CN 118574913 A

1.一种碳前体材料,所述碳前体材料包含衍生自石油基原料的石油衍生的沥青产品,所述石油基原料具有浓度为按重量计小于40%的沥青质(如根据ASTM D2007通过粘土-凝胶吸收色谱法测量的SARA),所述石油衍生的沥青产品的特征在于如根据ISO 3679测量的高于290℃的闪点和根据ASTM D3104测量的在90℃与300℃之间的梅特勒软化点。

2.如权利要求1所述的碳前体材料,其中,所述石油衍生的沥青产品具有在110℃与250℃之间的梅特勒软化点。

3.如权利要求1或2所述的碳前体材料,其中,所述石油衍生的沥青产品具有如根据ASTM D4715测量的至少50%的Alcan焦炭值。

4.如以上权利要求中任一项所述的碳前体材料,其中,所述石油衍生的沥青产品具有至少50%的Alcan焦炭值、低于500mg/kg的B[a]P含量和高于110℃的梅特勒软化点,或者具有至少70%的Alcan焦炭值、如根据ISO 18287测量的低于100mg/kg的B[a]P含量和高于200℃的梅特勒软化点。

5.如以上权利要求中任一项所述的碳前体材料,其中,所述石油衍生的沥青产品具有在180℃下低于600mPa.s的粘度,同时具有在110℃与130℃之间的梅特勒软化点。

6.如以上权利要求中任一项所述的碳前体材料,其中,所述石油基原料的特征进一步在于具有如通过SARA分析测量的按重量计>10%的饱和烃浓度和/或按重量计>35%的树脂浓度。

7.如权利要求1至6中任一项所述的碳前体材料,所述碳前体材料仅由所述石油衍生的沥青产品组成。

8.如权利要求1至6中任一项所述的碳前体材料,所述碳前体材料包含25至90重量%的所述石油衍生的沥青产品、和煤焦油基沥青。

9.如以上权利要求中任一项所述的碳前体材料在用于钢和/或铁合金和/或硅生产中使用的电弧炉的石墨电极、或用于铝生产的(半)石墨化电极的生产中的粘合、浸渍、涂覆工艺中的用途。

10.如以上权利要求中任一项所述的碳前体材料在用于制造碳涂覆颗粒和碳颗粒复合材料的涂覆和粘合工艺中的用途,所述碳涂覆颗粒和碳颗粒复合材料用作用于制造电池电极的电极材料。

11.一种石墨或碳电极,所述石墨或碳电极包含呈转化态的如权利要求1至8中任一项所述的碳前体材料。

12.一种电池电极,所述电池电极包含呈转化态的如权利要求1至8中任一项所述的碳前体材料。

13.一种用于生产如权利要求1至8中任一项所述的碳前体材料的方法,所述方法包括以下步骤:

-提供石油基原料,所述石油基原料具有通过SARA分析(如根据ASTM D2007通过粘土-凝胶吸收色谱法测量的SARA)浓度为按重量计小于40%的沥青质

-在大气压下在高于300℃下热处理所述石油基原料,以及

-随后蒸馏经热处理的材料,其中所述蒸馏步骤适于获得为所述石油衍生的沥青产品的蒸馏残余物。

14.如权利要求13所述的方法,其中,所述蒸馏步骤适于获得具有如根据ASTM D3104测

量的在90℃与300℃之间的梅特勒软化点的蒸馏残余物。

15.如权利要求13或14所述的方法,其中,所述蒸馏步骤适于获得具有如根据ASTM D4715测量的至少50%的Alcan焦炭值的蒸馏残余物。

16.如权利要求13所述的方法,其中,所述石油基原料具有如通过SARA分析测量的按重量计>10%的饱和烃浓度和/或按重量计>35%的树脂浓度。

17.如权利要求13所述的方法,其中,所述热处理在300℃与400℃之间进行。

18.如权利要求13所述的方法,其中,所述经热处理的材料的蒸馏包括真空蒸馏。

19.如权利要求13至18中任一项所述的方法,所述方法包括将所述石油衍生的沥青产品与煤焦油基沥青混合,获得在混合物中按重量计25%至90%的量的所述石油衍生的沥青产品。

20.一种用于制造石墨或碳电极的方法,所述方法包括:

-提供许多待涂覆颗粒

-使用如以上权利要求1至8中任一项所述的碳前体材料涂覆和/或粘合所述颗粒,

-进一步进行成型并且石墨化或碳化,以形成石墨或碳电极。

在制造用于钢和铝生产以及电池的电极的涂覆、粘合和浸渍工艺中应用的改善的热塑性碳前体材料

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及碳前体材料。

[0002] 另外,本发明涉及用于生产此种碳前体材料的方法。

[0003] 更具体地,本发明总体上涉及此种碳前体材料在用于制造用于电弧炉的石墨化电极、用于铝生产的(半)石墨化碳阳极/阴极和索德伯格(Söderberg)糊的粘合和或浸渍工艺中的用途,或作为碳涂覆颗粒的涂覆材料或用于将精细颗粒粒料团聚成较大的导电聚集体或含碳颗粒复合材料的用途,或者产生用于产生电池电极材料粉末的碳基质的用途。

[0004] 此外,本发明涉及电极、更具体地电池电极,这些电极包含具有由此种碳前体材料制成的颗粒涂层的电极材料,或嵌入在用此种碳前体材料制成的碳基质中以形成用作电池电极材料的颗粒复合材料的颗粒粒料的复合材料。

背景技术

[0005] 传统上,用于制造用于电弧炉的石墨电极、用于铝生产的碳阳极/阴极和索德伯格糊以及电池电极、特别是锂离子电池的涂覆、粘合或浸渍工艺中的烃沥青材料是煤焦油沥青。另外,用于在电极第一次碳化后浸渍石墨电极的烃浸渍沥青典型地基于煤焦油蒸馏产品。

[0006] 作为在钢生产中使用的冶金焦炭生产的副产品,煤焦油的供应一直很充足。然而,最近由于对天然铁的需求减少,冶金焦炭产量减少,并且因此可用的煤焦油也减少。使用电弧炉的较高的废铁或废钢循环利用也促成了此趋势。此外,钢生产正在从高CO_2排放的制造工艺(像使用冶金煤作为还原介质的高炉)转向用氢气直接还原铁矿石,这是煤焦油供应量预期下降的另一个原因。

[0007] 煤焦油沥青粘合剂的另一个缺点是相当大量(在典型的粘度范围内,约10000ppm)的苯并(a)芘(B[a]P),其被归类为致癌物质。除了B[a]P含量之外,一些其他聚芳族成分也被认为对健康和环境是危害性的。一般来讲,可以使用16种EPA-PAH来计算这些材料的毒性指标值。

[0008] 在尝试生产比煤焦油沥青含有更少苯并[a]芘并且确保未来供应可靠性的替代性沥青时,已经考虑了石油衍生的沥青。

[0009] 然而,如果在电极生产工艺中使用纯的常规的石油衍生的沥青,则其无法获得与煤焦油沥青相同的所制造的碳人工制品的品质参数。第一个缺点是,它的焦炭产率比煤焦油沥青低。

[0010] 此外,现有工业石油基沥青可能具有起始于200℃的闪点(其远低于煤焦油沥青的典型闪点),并且因此在电极制造工艺中引起了潜在的安全性问题,该电极制造工艺可能包括在最高达200℃的温度下的热混合工艺。这也限制了石油沥青可以与煤焦油沥青共混的程度。

[0011] 现有工业石油基沥青的另一个缺点是,这些沥青类型在加热至400℃时产生比煤

焦油沥青显著更多的挥发物,这潜在地干扰了碳阳极或阴极制造中应用的碳化工艺。

[0012] 总之,现有技术尝试中没有一种提供了能够以可观量的量/共混比使用以可靠地为铝和钢工业提供大量产品的煤焦油沥青的替代性碳前体材料。

[0013] 因此,本发明的总体目的是提供替代性碳前体,该替代性碳前体允许提高供应可靠性,并满足在粘合、涂覆和浸渍工艺中使用、以及还有在(半)石墨化碳电极和电池电极的制造中用作导电碳的前体的必要要求。

[0014] 本发明的另一个目的是提供用于粘合、涂覆和浸渍工艺的替代性碳前体,该替代性碳前体导致石墨电极、预焙阳极和索德伯格糊铝生产、碳阳极和电池电极具有相似焦炭值以及相似的加工和性能。

[0015] 本发明的另外的目的是提供具有较低的B[a]P和16种EPA-PAH总含量的用于粘合、涂覆和浸渍工艺的替代性碳前体。

发明内容

[0016] 在根据本发明的第一方面,提供了碳前体材料,该碳前体材料包含衍生自石油基原料的石油衍生的沥青产品,该石油基原料具有通过SARA分析测量的浓度为按重量计小于40%的沥青质,所述石油衍生的沥青产品的特征在于高于290℃的闪点和在110℃与300℃梅特勒(Mettler)之间的软化点。

[0017] 在本发明的第二方面,提供了此种碳前体材料在用于钢生产中使用的电弧炉的石墨电极或用于铝生产的(半)石墨化电极的生产中作为粘合剂和/或浸渍材料的用途,和/或作为用于制造电池电极的石墨颗粒的涂覆和/或粘合材料的用途。

[0018] 在根据本发明的第三方面,提供了包含呈转化态的所述沥青粘合剂的碳或石墨电极、并且特别是电池电极。

[0019] 在根据本发明的第四方面,提供了用于生产包含贯穿本文本所述的石油衍生的沥青产品的涂覆和/或粘合和/或浸渍碳前体材料的方法,该方法包括以下步骤:

-提供具有通过SARA分析浓度为小于40重量%的沥青质的石油基原料

-在大气压下在高于300℃下热处理所述石油基原料

-随后蒸馏经热处理的材料,从而获得为所述石油衍生的沥青产品的蒸馏残余物

具体实施方式

[0020] 在根据本发明的第一方面,提供了碳前体材料,其特征在于高于290℃的闪点和在90℃与300℃梅特勒之间的软化点,并且其包含衍生自石油基原料的沥青产品,该石油基原料具有通过SARA分析(根据ASTM D2007的粘土-凝胶吸收色谱法)测量的浓度为按重量计小于40%的沥青质。

[0021] 众所周知,沥青质是固体,这些固体不溶于石蜡溶剂并且具有高熔点,并且由于其高度芳香环结构和高分子量而倾向于容易形成各向同性焦炭。例如,沥青质可以是戊烷或庚烷不溶物(参见例如EP 0072243B1)。

[0022] SARA分析是用于测量重质原油、馏分油和原料中的饱和烃、沥青质、树脂、芳香族化合物的常用方法。SARA分析典型地通过粘土凝胶吸附色谱法(ASTM D2007)进行并且容易通过分析服务实验室获得。

[0023] 此外,如贯穿本文本提及的沥青质的量包括ASTM D-2007中定义的损失。

[0024] 所述具有按重量计小于40%的沥青质的石油基原料的特征可以进一步在于具有通过SARA分析测量的按重量计>10%的饱和烃浓度和/或按重量计>35%的树脂浓度。

[0025] 在特定实施例中,所述石油基原料可以具有通过SARA分析测量的小于35%、小于30%或甚至小于25%(按重量计)的沥青质。此外,如上所提及的沥青质的量可以包括ASTM D2007中定义的损失。

[0026] 根据本发明的碳前体材料可以将常规的煤焦油基沥青的更有利特性与石油基沥青的更有利特性组合,即

-在等同软化点下,煤焦油沥青水平下的焦化值因此高于现有的石油沥青,和/或

-在等同软化点下,煤焦油沥青水平下的粘度因此低于现有的石油沥青,和/或

-在任何等同软化点下,闪点优于煤焦油沥青和石油沥青两者,和/或

-在任何等同软化点下,苯并[a]芘含量低于煤焦油沥青和常规石油沥青两者,和/或

-低于400℃的挥发物的产生非常少,这在等同软化点下优于常规煤焦油和石油沥青。

-通过碳化前体材料形成焦炭的各向同性,这使其特别适合于电极应用

[0027] 本发明的碳前体材料可能显示出高碳产率与高闪点和熔融态下的低粘度以及低B[a]P含量组合。此外,它可能显示出对于颗粒涂覆工艺而言理想的低喹啉不溶物含量和甲苯不溶物含量,以及良好的用于干式颗粒涂覆工艺的研磨特性。它还可以展示出高闪点和低粘度以在粘合和涂覆工艺中与粉末进行安全高效的混合,同时由于B[a]P浓度低和/或毒性指标得到改善而是环境友好的。

[0028] 高闪点和熔融态下的低粘度可以使得碳前体材料还适合于在液态下直接涂覆。在此情况下,可以将新生产的碳前体材料直接喷射到通过强力混合器或流化床进行流化的待涂覆的颗粒中。还可以将新生产的液态碳前体直接用于颗粒粘合和团聚。在此情况下,将热液态前体直接喷洒到在加热混合器中通过高剪切力进行处理的待团聚的颗粒上。

[0029] 另外,在纯的石油衍生的沥青和石油沥青与煤焦油沥青的共混物(具有高于25%的可观量的石油沥青)迄今为止都由于低焦化值和高粘度而不能满足制造石墨电极的要求的情况下,根据本发明的碳前体材料可以允许满足该应用的要求,同时具有较低的B[a]P含量。

[0030] 此外,在纯的石油衍生的沥青和石油沥青与煤焦油沥青的共混物(具有高于25%的可观量的石油沥青)迄今为止都由于低焦化值、低闪点和低于400℃的挥发物的大量产生而不能满足制造用于铝行业的半石墨化碳阳极和石墨化碳阴极以及索德伯格糊的要求的情况下,根据本发明的碳前体材料可以允许满足该应用的要求,并具有较低的B[a]P含量。

[0031] 根据本发明的碳前体材料的另一个优点是,在常规的石油衍生的沥青针对电池电极的制造具有在焦化值、粘度和苯并[a]芘含量方面的缺点的情况下,此碳前体材料可以提供关于这些参数的实质性优点。

[0032] 另外,与常规的石油衍生的沥青相比,根据本发明的碳前体材料可以以显著更高的与煤焦油沥青的共混比应用,从而满足增加向下游用户供应高品质碳前体的可靠性的目的。

[0033] 在本发明的实施例中,石油衍生的沥青产品可以具有在90℃与300℃梅特勒之间、优选地在110℃与250℃之间、并且更优选地在120℃与220℃梅特勒之间的软化点。鉴于颗粒涂覆应用,高于120℃的软化点可以允许将碳前体研磨成用于干式颗粒涂覆工艺中的精细颗粒。

[0034] 此外,石油衍生的沥青产品可以具有至少50% ALCAN或至少55% ALCAN、并且优选地高于60% ALCAN的焦炭值,导致碳化/石墨化后碳人工制品的孔隙率较低,并且从而导致在作为铝生产和电池单元中的电极的随后使用中特性更佳。

[0035] 在本发明的实施例中,石油衍生的沥青产品可以具有至少50%ALCAN的焦炭值、低于500mg/kg的B[a]P含量和高于110℃梅特勒的软化点。

[0036] 在本发明的实施例中,石油衍生的沥青产品可以具有高于290℃的闪点、至少55%ALCAN的焦炭值、低于500mg/kg的B[a]P含量和高于110℃梅特勒的软化点。

[0037] 在另一个实施例中,石油衍生的沥青产品可以具有至少70%ALCAN的焦炭值、低于100mg/kg的B[a]P含量和高于200℃梅特勒的软化点。

[0038] 随着碳前体材料在碳化工艺(其为在惰性气体气氛或真空中进行热处理)期间转化为碳,由于在碳化工艺期间形成的挥发物较少,因此足够高的焦炭产率允许避免所得石墨颗粒的高孔隙率。可以形成具有以下形态的致密碳层,该形态有利于在电极颗粒表面处形成高效固体电解质界面,即由与电解质接触的电化学活性电极表面积处的电解质分解产物形成的钝化层。在液体电解质的情况下,此钝化层是在被液体电解质润湿的电化学活性电极表面积处形成的。在颗粒表面形成的碳膜的性质和品质正向影响固体电解质界面并且因此正向影响几种电池单元参数,像比电荷损失、电流倍率放电和充电性能、充电/放电循环稳定性以及电池单元的安全性性能。

[0039] 在本发明的实施例中,石油衍生的沥青产品可以具有在180℃下低于600mPa.s的粘度和/或在200℃下低于200mPa.s的粘度,同时具有在110℃与130℃梅特勒之间的软化点。

[0040] 在另一个实施例中,粘度在300℃下可以低于2000mPa.s,同时具有230℃梅特勒的软化点。

[0041] 以上低熔体粘度增强了颗粒表面的润湿和浸渍,使得碳的薄膜在颗粒表面处均匀分布得以实现。增强的表面润湿和浸渍导致对几何颗粒表面还有对微孔和中孔的良好覆盖率以及典型地可以在颗粒表面处发现的粗糙度。

[0042] 本发明的碳前体材料可以包含按重量计25%至90%、并且优选地按重量计50%至90%的所述石油衍生的沥青产品,和煤焦油基沥青。

[0043] 在本发明的甚至更优选的实施例中,碳前体材料可以仅由所述石油衍生的沥青产品组成,即含有按重量计100%的石油衍生的沥青产品。

[0044] 在碳前体材料含有按重量计100%的石油衍生的沥青产品的情况下,苯并[a]芘含量可以低于500ppm。在按重量计85%的石油衍生的沥青产品和煤焦油基沥青的情况下该含量可以低于2000ppm,在按重量计50%的石油衍生的沥青产品的情况下低于6000ppm,或在按重量计25%的石油衍生的沥青产品的情况下低于8500ppm。

[0045] 在本发明的实施例中,碳前体材料可以具有如通过SARA方法测量的浓度为按重量计至少80%、或至少90%的沥青质。这可以确保电极材料表面的致密(低孔隙率)均匀的碳

涂层,降低了对电解质的表面反应性并且减少了电极材料与电池电解质直接接触的表面积。另外,在随后的碳前体碳化中在颗粒表面处形成的形态碳层确保了电池单元电极中电极材料的良好导电性和颗粒接触。

[0046] 在本发明的方面,碳前体材料可以在用于电弧炉的石墨电极或用于铝工业的半石墨化碳阳极和石墨化碳阴极以及索德伯格糊的生产中的粘合/浸渍/涂覆工艺中使用,和/或用于制造电池电极的电极材料的颗粒。待涂覆的颗粒可以是石墨、硅、氧化硅或其具有碳表面层的碳质复合材料,从而获得碳质粉末状材料或粉末复合材料。相同性质的颗粒也可以使用相同的碳前体材料团聚。

[0047] 根据本发明,提供了用于生产如贯穿本文本所述的包含石油衍生的沥青产品的碳前体材料的方法,该方法包括以下步骤:

-提供具有通过SARA分析浓度为小于40重量%的沥青质的石油基原料

-在大气压下在高于300℃下热处理所述石油基原料

-随后蒸馏经热处理的材料,其中所述蒸馏适于获得为所述石油衍生的沥青产品的蒸馏残余物。

[0048] 诸位发明人发现,所述石油基原料的典型低的沥青产率可以通过在大气压下在高于300℃、并且优选地最高达400℃下的热处理得到显著改善。此处理可以可选地在催化剂或反应性诱导剂像有机过氧化物、超强酸、强路易斯酸、氧气或选择的石油流的存在下进行,这些催化剂或反应性诱导剂适合于促进芳香族成分的聚合和缩合芳香族多环烃的形成。

[0049] 经热处理的原料的蒸馏可以包括例如使用真空蒸馏塔的真空蒸馏,以获得为所述石油衍生的沥青产品的蒸馏残余物。可以进行此随后蒸馏,旨在去除挥发性成分,并且可以产生石油衍生的沥青产品并且因此以超过30%的合理沥青产率产生具有宽范围的软化点的碳前体材料。典型地,蒸馏的最终沸点可能在450℃至650℃之间的大气当量温度(AET)下。

[0050] 在该方法的优选实施例中,将所述石油基原料在380℃下热处理最高达8h并且随后在真空下蒸馏至所获得的石油衍生的沥青产品在经济的沥青产率下显示出目标软化点的程度。

[0051] 在本发明的方法中,所述具有按重量计小于40%的沥青质的石油基原料的特征可以进一步在于具有如通过SARA分析测量的按重量计>10%的饱和烃浓度和/或按重量计>35%的树脂浓度。

[0052] 在本发明的方法的特定实施例中,所述石油基原料可以具有如通过SARA分析测量的按重量计小于35%、小于30%或甚至小于25%的沥青质。

[0053] 此外,此种方法可以包括将所述石油衍生的沥青产品与煤焦油基沥青混合,获得在混合物中具有按重量计25%至90%的量的所述石油衍生的沥青产品的碳前体材料。

[0054] 碳前体的制造工艺可以是用于制造石墨或碳电极的方法的一部分。所述方法可以包括提供许多待涂覆的颗粒,使用碳前体材料涂覆和/或粘合颗粒,进一步进行成型并且石墨化或碳化,以形成石墨或碳电极。

[0055] 下表展示了根据本发明的实施例的碳前体材料配制品的实例,即表1提供了仅含有石油衍生的沥青产品的碳前体材料的实例1-5,而表2提供了含有与煤焦油基沥青混合的

石油衍生的沥青产品的实例6-8。

[0056] 表1：

产品 参数	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
软化点（SP），梅特勒 以°C 计（SPM）	124	148	209	115	230
TI 以 wt.%计	3.8	5.5	20.4	4.8	34.0
QI 以 wt.%计	0.6	0.6	0.8	2.5	10.0
β-树脂 以 wt.%计	3.2	4.9	19.6	2.3	24.0
焦炭值，ALCAN，以 wt.%计	60.5	66.8	78.1	54.6	85.0
B[a]P 含量 以 ppm 计	41	27	18	94	48
16 种 EPA-PAH 总和， 以 wt.%计	0.1	0.03	0.09	0.07	0.03
闪点（小规模平衡）， 以°C 计，最小值	> 300	295	> 300	> 300	> 300
熔体粘度（visc） 以 mPa s 计 -160°C -180°C -200°C -220°C	 3624 609 178 85	 4831 1192 393	 98170	 1532 427 116 42	

-240°C		171	11500	20	
-260°C			2243		
-280°C			613		
-300°C			248		1838
-320°C					778
-340°C					249
在 160°C 下 60 秒后的粘度恢复率，以%计	96			91	
熔体粘度指数 $Log_{10}100*(visc)/SPM$					
-160°C	2.87				
-180°C	2.25	2.49		2.77	
-200°C	1.81	2.08		2.29	
-220°C	1.56	1.75	2.39	1.80	
-240°C	0.92	1.51	1.94	1.41	
-260°C			1.60	1.13	
-280°C			1.33		
-300°C			1.15		1.42
-320°C					1.26
-340°C					1.04
SARA（起始材料），以 wt.%计					
-饱和烃	13.8	13.8	13.8	15.4	
-芳香族化合物	15.2	15.2	15.2	7.2	
-树脂	47.4	47.4	47.4	42.7	
-沥青质	19.9	19.9	19.9	32.6	
SARA（最终产品），以 wt.%计					
-饱和烃	0.8	0.5		1.6	
-芳香族化合物	0.4	0.3		1.2	
-树脂	7.0	7.2		19.5	
-沥青质	90.7	92.0		76.7	

[0057] 表2：

产品 参数	煤焦油沥青 1	典型的石油沥青	实例 6	实例 7	实例 8
煤焦油沥青 1 中实例 1 的量	0	-	25	50	85
软化点，梅特勒 以°C 计（SPM）	118	116	116	120	125
TI 以 wt.%计	27.8	17.8	20.3	16.3	8.8
QI 以 wt.%计	7.8	1.0	3.4	2.3	2.3
β-树脂 以 wt.%计	20	16.8	16.9	14.0	6.5
焦炭值，ALCAN，以 wt.%计	58.4	46.7	60.9	60.7	60.5
B[a]P 含量 以 ppm 计	12176	1161	8454	5650	1724
16 种 EPA-PAH 总和，以 wt.%计	8.8	2.03	6.6	4.4	1.4
闪点（小规模平衡），以°C 计，最小值	260-280	226	295	300	300
熔体粘度（visc） 以 mPa s 计 -140°C -150°C -160°C -170°C -180°C -190 -200°C -210°C -220°C	 28600 9200 3500 750	 52100 8120 1770 607			

-240°C -260°C -280°C -300°C -320°C -340°C					
在160°C下60秒后的粘度恢复率，以%计	96		91	96	94
熔体粘度指数 $Log_{10}100*(visc)/SPM$ -160°C -180°C -200°C -220°C -240°C -260°C -280°C -300°C -320°C -340°C	 2.87 2.25 1.81 1.56 0.92	 2.49 2.08 1.75 1.51			
SARA（起始材料），以 wt.%计 -饱和烃 -芳香族化合物 -树脂 -沥青质		 1.3 12.0 22.2 63.8			
SARA（最终产品），以 wt.%计 -饱和烃 -芳香族化合物 -树脂 -沥青质	 0.5 0.4 3.0 83.7	 1.1 0.5 8.7 89.2	 3.0 93.0	 3.0 93.0	 3.0 93.0

[0058] 实例9：

使用实例5和2的碳前体材料，平均粒度为17mm且BET SSA为6.0m^2 g^{-1}的球形天然

石墨的BET比表面积(BET SSA)的减少：

将天然石墨与适当量的根据本发明的碳前体一起(总质量等于50g)悬浮于四氢呋喃(THF,100mL)中。将所得混合物在室温下超声处理1h,然后将四氢呋喃在不低于300毫巴(绝对压力)的持续真空下,在40℃的温度下缓慢蒸发。一旦固体饼形成,再添加100mL THF,并且重复蒸发步骤,直到获得自由流动的粉末。将所得材料在80℃下干燥24h,然后将干燥的物料在惰性气体气氛下在1050℃下热处理2h。然后将所得碳化材料通过200μm筛进行筛分。

实例 5			
量 [wt.%]	焙烧损失 [wt.%]	碳负载量 [wt.%]	BET SSA [$m^2 g^{-1}$]
0	0	0	6
3	0.63	2.37	4.15
5	0.89	4.11	3.53
7	1.41	5.59	2.39
8	1.58	6.42	2.32

实例 2			
量 [wt.%]	焙烧损失 [wt.%]	碳负载量 [wt.%]	BET SSA [$m^2 g^{-1}$]
0	0	0	6
3	1.01	1.99	4.36
5	1.73	3.27	2.74
7	2.35	4.65	2.12
8	2.67	5.33	1.83

[0059] 实例10：

使用CTP与实例6、7和8的碳前体材料的中试阳极生产程序：

将基于标准煅烧石油焦炭的干聚集体预热至混合温度,转移至预热的10L强力混合器中并且均质化一分钟。将液态碳前体预热至高于SPM 100℃的温度,并且在干混合1min后添加。将阳极糊在180℃下混合10分钟。混合后,将糊冷却至高于SPM 20℃,转移至预热的中试阳极压机中,并且随后以42MPa压制一分钟。将生坯阳极取出,冷却至环境温度并且计算生坯表观密度。将阳极批次使用20℃/h的加热速率焙烧至1210℃的等同温度。焙烧后,测量阳极重量和物理尺寸以计算收缩率和焙烧损失。每个阳极钻三个50mmØ的芯,将其切割成所需的大小并且根据相应的方法进一步分析。参见下表中的结果：

		CTP	实例 6	实例 7	实例 8
粘合剂水平	[%]	14.5	14.1	14	13.5
混合温度	[°C]	180	180	180	180
生坯表观密度	[kg/dm³]	1.648	1.642	1.646	1.641
焙烧损失	[%]	4.9	4.9	5	4.6
焙烧收缩率	[%]	2.2	2.2	1.5	2.3
焙烧表观密度	[kg/dm³]	1.598	1.594	1.593	1.598
比电阻	[μΩm]	55.3	53.14	53.79	56.54
挠曲强度	[MPa]	11.34	10.94	10.86	8.74
压缩强度	[MPa]	48.1	48.2	47.5	
静态弹性模量	[GPa]	4.8	5.1	4.6	
透气性	[nPm]	0.29	0.3	0.4	0.37

[0060] 下表提供了如本文本中所使用的产品参数的分析程序的概述：

分析	单位	标准/方法
软化点，梅特勒	°C	ASTM D3104
喹啉不溶物，QI	%（按重量计）	DIN 51921
甲苯不溶物，TI	%（按重量计）	DIN 51906
β-树脂	%（按重量计）	计算 TI-QI
焦炭产率（值），Alcan	%（按重量计）	ASTM D4715
苯并[a]芘含量	ppm	ISO 18287

16 种 EPA-PAH 总和	%（按重量计）	ISO 18287
闪点（小规模平衡）	°C	ISO 3679
在 160°C-300°C 温度下的动态粘度	mPa.s	ASTM D5018
60 秒后的粘度恢复率（180°C）	%	根据 DIN91143-2 的内部方法
SARA（起始材料）		ASTM D2007
-沥青质	%（按重量计）	
-树脂	%（按重量计）	
-芳香族化合物	%（按重量计）	
-饱和烃	%（按重量计）	
SARA（最终沥青产品）		ASTM D2007
-沥青质	%（按重量计）	
-树脂	%（按重量计）	
-芳香族化合物	%（按重量计）	
-饱和烃	%（按重量计）	
生坯表观密度	kg/dm3	
焙烧损失	%（按重量计）	内部方法
焙烧收缩率	%（按体积计）	内部方法
焙烧表观密度		ISO 12985-1
比电阻	μΩm	ISO 11713
挠曲强度	MPa	ISO 12986-1
压缩强度	MPa	ISO 18515
静态弹性模量	GPa	ISO 18515
透气性	nPm	ISO 15906