



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I496879 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：099145973

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 27 日

(51)Int. Cl. : C10C3/02 (2006.01) C10C3/08 (2006.01)

(71)申請人：國家中山科學研究院 (中華民國) NATIONAL CHUNG-SHAN INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

桃園市龍潭區中正路佳安段 481 號

(72)發明人：張信評 (TW)；葛春明 (TW)；林慶章 (TW)；曾信雄 (TW)；張廷宇 (TW)

(56)參考文獻：

TW 366358

CN 1081665C

US 4277324

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 17 頁

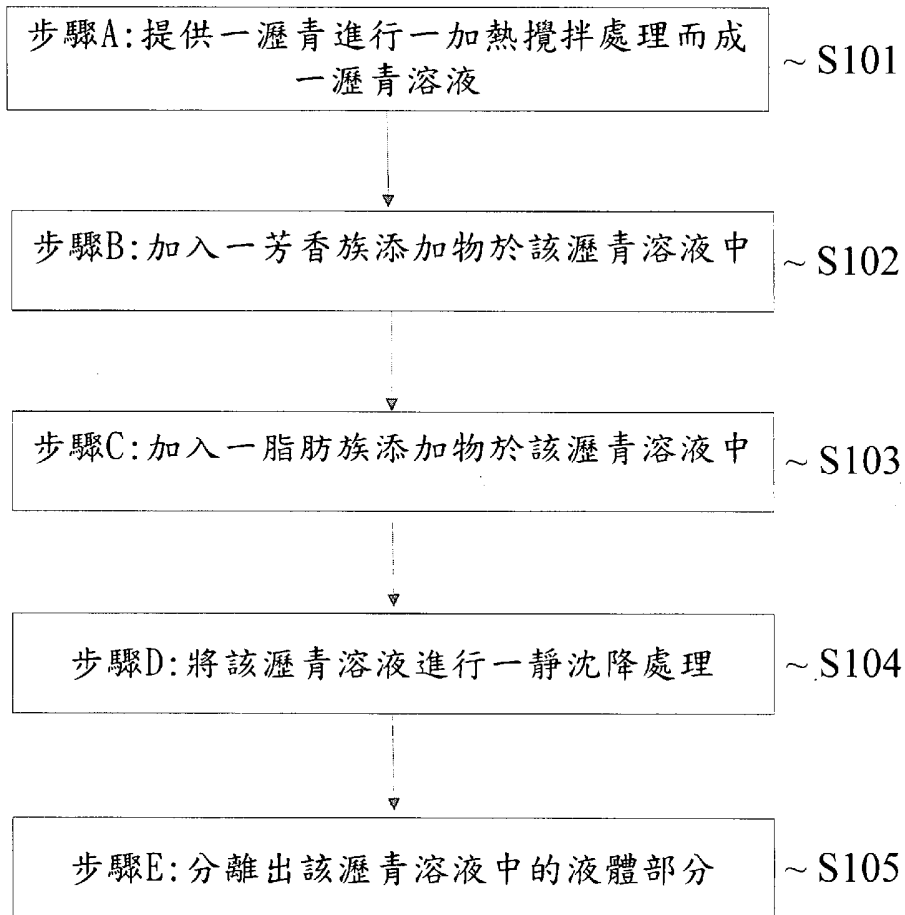
(54)名稱

一種淨化瀝青製作方法

THE MANUFACTURING PROCESSING OF THE REFINED PITCH

(57)摘要

一種淨化瀝青製作方法，其步驟包括：(A)提供一瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液；(B)加入一芳香族添加物於該瀝青溶液中；(C)加入一脂肪族添加物於該瀝青溶液中；(D)將該瀝青溶液進行一靜置沉降處理；(E)分離出該瀝青溶液中的液體部分。藉此，以達到可在短時間、熱處理下製備得到高含量的介相瀝青。



第一圖

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種淨化瀝青製備方法，特別是關於一種製備出可在短時間、熱處理下得到高含量的介相瀝青製備方法。

【先前技術】

瀝青含碳率可高達90%左右，本身具備高度石墨化的特性，可以說是優良碳材原料來源之一，它的來源豐富且其價格低廉，通常是由石油與煤化工業的副產品(例如石油精製殘渣油、石油渣油、煤焦油與煤瀝青)及少部份的純芳烴所組成。焦油經過300~400℃蒸餾處理後，剩餘的固態殘留物，一般被稱為瀝青。因此隨著瀝青來源的不同，可以分成兩大類，分別是煤焦瀝青(coal tar pitch)與石油瀝青(petroleum pitch)。

由於瀝青內含有一定量的固體微粒，這些固體微粒以煤焦瀝青而言，通常來自於煤焦化過程中，上升煤氣流挾帶的煤灰顆粒、爐壁耐火磚粉末、爐門、煤氣集管鐵件腐蝕的鐵屑與氧化物粉末，其粒徑大約是10 μm 左右，或是大約25 μm 的碳黑或煤焦粉末所構成。而就石油瀝青而言，這些固體微粒通常是石油觸媒催化製程中，來自於設備腐蝕的鐵屑所構成。上述這些固體微粒的特性是不溶於奎林(Quinoline)溶劑，所以這些固體微粒一般稱為奎林不溶物(Quinoline Insoluble ; QI)，這些奎林不溶物(QI)可以依據ASTM D2318來進行檢測。由

於這些10~25 μm 的固體微粒(QI)廣泛懸浮在瀝青內，以及瀝青具備高黏滯性係數的特徵，使得這些固體微粒QI不容易從瀝青內被有效地移除。同時它也會阻礙體介相瀝青(buck mesophase pitch)的生成與融併，使得瀝青不能轉化為高順向性、光學異方向性的介相瀝青。若是用於碳纖維紡絲過程中，這些固體微粒(QI)可能堵塞紡絲孔，或者殘留在碳纖維產品內，容易形成碳纖維的斷裂來源。因此如何有效地移除瀝青內的奎林不溶物(QI)成分，進而得到低奎林不溶物(QI)含量的淨化瀝青，將決定瀝青可否被運用到高品質碳材料的關鍵因素。

瀝青中包含甲苯不溶物(Toluene Insoluble ;TI)，甲苯不溶物大部分是由中分子量的瀝青(又被稱為 β 樹脂)所構成，瀝青內 β 樹脂代表瀝青本身黏結的能力，高品質瀝青之 β 樹脂含量必須大於18 %，因此如何調整瀝青的 β 樹脂是一項重要的工作。瀝青的 β 樹脂的計算是甲苯不溶物(TI)含量減掉奎林不溶物(QI)含量，當奎林不溶物(QI)含量非常微小時， β 樹脂就幾乎等於甲苯不溶物(TI)含量。

習知淨化瀝青的製作方法，包含瀝青的奎林不溶物分離方法，例如美國發明專利US4259171，實施例是使用200 g瀝青、90 g煤油(kerosene)與90 g甲基萘(methyl naphthalene)等成分互相混合後，於 $250\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 操作溫度與2.1 bar的操作壓力條件，進行3小時的熱處理，該實施例可以得到150 g的淨化瀝青，其中軟化點約 $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、

QI的含量0.08 wt%，TI的含量14.7 wt%， β 樹脂的含量14.6 wt%。另外一個實施例200 g瀝青、83 g煤油(kerosene)與83 g苯(benzene)等成分互相混合後，在上述同樣的操作條件下，該實施例可以得到90 %的淨化瀝青產率，其中測得軟化點56 °C、QI的含量0.1 wt%，TI的含量13.0 wt%， β 樹脂的含量12.9 wt%。

上述美國發明專利US4259171有下列3項缺點：(1)第1個實施例的製程操作溫度必須大於200 °C以上與2.1 bar的操作壓力，由於製程需要加壓熱處理，使得設備設計必須考慮到人員安全性的相關問題，增加設備操作的風險。(2)第2個實施例使用毒性溶劑「苯」來當作瀝青萃取溶劑，該溶劑具備劇毒，增加人員操作的風險。(3)第1個與第2個實施例得到的瀝青軟化點分別是64 °C與56 °C，瀝青軟化點太低，增加前處理工作的不方便。

另外美國發明專利US4517072則是使用甲基吡咯烷銅(n-methyl-2-pyrrolidone)溶劑進行奎林不溶物QI含量萃取，在不同的焦油與甲基吡咯烷銅比例下，配合75~95 °C的操作溫度下進行混合，再進一步蒸餾處理得到瀝青，但其QI含量只能降低到0.7 wt%。上述美國發明專利US4517072有下列2項缺點：(1)淨化瀝青之QI含量，最低只可以降低到0.7 wt%。(2)使用的甲基-吡咯烷銅，其售價昂貴，成本偏高。

有鑑於此，須提供一種淨化瀝青製作方法，瀝青工作溫度不宜太高，保持在200°C以下，並使用便宜的芳香族添加物與脂肪族添加物等材料，藉由溶劑之溶解度差異，去

除瀝青內QI含量，得到小於0.05 wt% QI含量的淨化瀝青。如此一來，方能同時兼具成本與時效，符合達到在短時間、低溫熱處理下製備得到高含量的介相瀝青。

【發明內容】

鑒於上述習知技術之缺點，本發明之主要目的在於提供一種淨化瀝青製作方法，整合一瀝青、一芳香族添加物、一脂肪族添加物、及一靜置沈降處理製程等，以在短時間、熱處理下製備得到高含量的介相瀝青。

為了達到上述目的，根據本發明所提出之一方案，提供一種淨化瀝青製作方法，其步驟包括：(A)提供一瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液；(B)加入一芳香族添加物於該瀝青溶液中；(C)加入一脂肪族添加物於該瀝青溶液中；(D)將該瀝青溶液進行一靜置沈降處理；(E)分離出該瀝青溶液中的液體部分。

上述之步驟(A)中該加熱攪拌處理係包含一控制溫度，步驟(A)是在控制溫度的範圍下進行瀝青加熱攪拌，以便將瀝青加熱軟化，由固體逐漸轉化成高黏稠性的瀝青溶液，其中，該控制溫度範圍在100~200℃時，瀝青皆可軟化轉換成一瀝青溶液，但最佳的實施溫度範圍在120~180℃，而所謂的攪拌，只要能攪動瀝青，避免瀝青發生黏著於設備上的攪拌法皆可，並未特別設限。

步驟(B)中加入一芳香族添加物於該瀝青溶液中，其目的是利用芳香族添加物去降低瀝青的黏滯性係數以及增加瀝青的流動性，蓋因瀝青即使加熱超過軟化點時，瀝青依

舊呈現高黏稠的特性，加入芳香族添加物於高黏稠瀝青溶液中，將使該高黏稠瀝青溶液具有較高的流動性，以利後續步驟，其中，該芳香族添加物可選自煤焦油、洗油、蔥、萘、十六烷、甲基萘、蒸餘油等其中之一。同時，芳香族添加物加入瀝青溶液中可持續進行攪拌，以利加速芳香族添加物與瀝青溶液的混合，該攪拌的時間範圍可為10~60分鐘，最佳的攪拌時間可為20~40分鐘。

步驟(C)中加入一脂肪族添加物於該瀝青溶液中，其目的是利用脂肪族添加物去凝結瀝青溶液內懸浮固體微粒，也就是將促使瀝青溶液的奎林不溶物(QI)進行凝結在一起，使得奎林不溶物(QI)增加重量、密度，以利後續步驟，其中，該脂肪族添加物可選自煤油、葵烷、乙烯酮等其中之一。同時，脂肪族添加物加入瀝青溶液中可持續進行攪拌，以利加速脂肪族添加物與瀝青溶液的混合，該攪拌的時間範圍可為1~40分鐘，最佳的攪拌時間範圍可為5~30分鐘。

步驟(D)中進行一靜置沈降處理，主要是利用密度的不同，將瀝青溶液與奎林不溶物(QI)作分離。蓋因奎林不溶物(QI)經脂肪族添加物的加入，將凝結成一密度較大的固體凝結物，當進行靜置沈降處理一段時間後，密度大的奎林不溶物(QI)凝結物，將逐漸下沉至底部，因而分離了瀝青溶液與奎林不溶物(QI)，其中，靜置沈降處理的時間範圍可為60~180分鐘，最佳的靜置沈降處理時間範圍可為100~150分鐘。

上述淨化瀝青製作方法更可包含一步驟(F)，步驟(F)係為將步驟(E)中分離出來的該液體部分進行一減壓蒸餾處理，其主要的目的為移除先前加入的芳香族與脂肪族添加物，利用蒸餾的方法，移除芳香族與脂肪族添加物，減壓表示在小於大氣壓力下進行蒸餾流程，蓋因，壓力越小，愈有助於芳香族與脂肪族添加物的移除。本發明中，步驟(A)~步驟(F)可重覆進行數次流程，以更加淨化該瀝青。

為了達到上述目的，根據本發明所提出之另一方案，提供一種介相瀝青製作方法，其步驟包括：(1)提供一瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液；(2)加入一芳香族添加物於該瀝青溶液中；(3)加入一脂肪族添加物於該瀝青溶液中；(4)將該瀝青溶液進行一靜置沈降處理；(5)分離出該瀝青溶液中的液體部分；(6)將該液體部分進行一減壓蒸餾處理；(7)將該液體進行一熱處理製程。藉此，透過本發明得以達到製備出高含量的介相瀝青。

以上之概述與接下來的詳細說明及附圖，皆是為了能進一步說明本發明為達成預定目的所採取的方式、手段及功效。而有關本發明的其他目的及優點，將在後續的說明及圖示中加以闡述。

【實施方式】

以下係藉由特定的具體實例說明本發明之實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之其他優點與功效。

請參考第一圖，為一種淨化瀝青製作方法流程示意

圖。如圖所示，本發明提供一種淨化瀝青製作方法，其步驟包括：步驟(A)提供一瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液S101，也就是將瀝青進行加熱攪拌製程，加熱瀝青到超過軟化點(softening point)以上，加熱溫度控制在100~200℃，最佳加熱溫度在120~180℃，使得瀝青由固體(常溫狀態)熔融成液體(超過軟化點的狀態)，但即使將瀝青加熱超過軟化點時轉換成瀝青溶液，瀝青溶液依舊呈現高黏稠的特性。

步驟(B)為加入一芳香族添加物於該瀝青溶液中S102，為了使得芳香族添加物與瀝青(溶質)達到均勻的混合效果，可攪拌該瀝青溶液，攪拌時間可控制在10~60分鐘，最佳攪拌時間可在20~40分鐘，其中，加入一芳香族添加物的目的為利用芳香族添加物來溶解瀝青，降低黏滯性係數與增加瀝青溶液的流動性。本實施例中，芳香族添加物可選自煤焦油、洗油、蔥、萘、十六烷、甲基萘、蒸餘油等其中之一。

步驟(C)加入一脂肪族添加物於該瀝青溶液中S103，加入脂肪族添加物於瀝青溶液內，是為了增加瀝青溶液內QI成分相互凝結的機會，攪拌時間控制在1~40分鐘，最佳攪拌時間在5~30分鐘，讓原本懸浮在瀝青內的奎林不溶物(QI)，凝結後增加重量，與周圍其它瀝青達到明顯的密度差異，其中，該脂肪族添加物可選自煤油、癸烷、乙烯酮等其中之一。

步驟(D)將該瀝青溶液進行一靜置沉降處理S104，瀝青

溶液於靜置狀態下，沈降溫度控制在60~140℃，最佳沈降溫度在80~120℃，沈降時間控制在60~180分鐘，最佳沈降時間在100~150分鐘。

步驟(E)分離出該瀝青溶液中的液體部分S105，分離的方法有許多態樣，例如，本實施例中，利用抽取方式抽取上方瀝青溶液(但不以此為限)，蓋因此時瀝青溶液中，奎林不溶物(QI)大都因密度過大沈降到底部，因此，越上方的瀝青溶液淨化越徹底，可得，奎林不溶物(QI)含量小於0.05 wt%的瀝青溶液，去除步驟(B)與步驟(C)所加入的添加物後，經冷卻後，及可得奎林不溶物(QI)含量小於0.05 wt%的瀝青。若是顧及產量，可用別的方法分離出瀝青溶液，在重複步驟(A)~(E)的淨化瀝青步驟後，即可純化瀝青溶液而得到奎林不溶物(QI)含量小於0.05 wt%的瀝青。

請參考表一，為瀝青、芳香族與脂肪族添加物不同參數組合表。如表所示，編號1是瀝青與芳香族、脂肪族添加物比例為1:1:0時，量測淨化後的瀝青，可以得到瀝青內含有1.81 wt% QI含量與29.3 wt% TI含量的淨化瀝青。編號2是瀝青與芳香族、脂肪族添加物比例為4:3:1時，量測淨化後的瀝青，可以得到瀝青內含有0.76 wt% QI含量與26.9 wt% TI含量的淨化瀝青。編號3是瀝青與芳香族、脂肪族添加物比例為2.6:1.6:1時，量測淨化後的瀝青，得到瀝青內含有0.01 wt% QI含量與27.7 wt% TI含量的淨化瀝青，達到高品質淨化瀝青的水準(QI含量小於0.05 wt% 的瀝青)。編號4是瀝青與芳香族、脂肪族添加物比例為2:1:1時，量測淨化

後的瀝青含量，得到瀝青內含有0.01 wt% QI含量與13 wt% TI含量的淨化瀝青。編號5是瀝青與芳香族、脂肪族添加物比例為4:1:3時，量測淨化後的瀝青，得到瀝青內含有0.01 wt% QI含量與1.3 wt% TI含量的淨化瀝青。編號6是瀝青與芳香族、脂肪族添加物比例為1:0:1時，該溶劑無法溶解瀝青，因此無法取得瀝青溶液上層的瀝青液體，導致淨化瀝青的產率與QI含量及TI含量無法估算。

表一、瀝青、芳香族與脂肪族添加物不同參數組合表

編號	瀝青:芳香族添加物:脂肪族添加物	QI (wt%)	TI (wt%)
1	1 : 1 : 0	1.81	29.3
2	4 : 3 : 1	0.76	26.9
3	2.6 : 1.6 : 1	~0.01	27.7
4	2 : 1 : 1	~0.01	13
5	4 : 1 : 3	~0.01	1.3
6	1 : 0 : 1	N.A	N.A

由於低QI含量的淨化瀝青在短時間熱處理後，就能夠快速轉化成高含量的介相瀝青，可以減少熱處理時間、人力與成本。因此本發明表一中的編號3所得之淨化瀝青可再經一熱處理製程，熱處理製程中，溫度範圍可控制在350~450 °C，最佳熱處理溫度範圍可控制在380~420 °C；熱處理時間範圍控制在2~10 小時，最佳熱處理時間範圍可控制在4~8小時。藉此，透過本發明得以達到製作出高含量的介相瀝青。

上述之實施例僅為例示性說明本發明之特點及其功效，而非用於限制本發明之實質技術內容的範圍。任何熟

習此技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與變化。因此，本發明之權利保護範圍，應如後述之申請專利範圍所列。

【圖式簡單說明】

第一圖係為本發明一種淨化瀝青製作方法流程示意圖。

【主要元件符號說明】

S101-S105

步驟

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99145913

※ 申請日：99. 12. 27

※ I P C 分類：

C10C 3/2 (2006.01)

C10C 3/8 (2006.01)

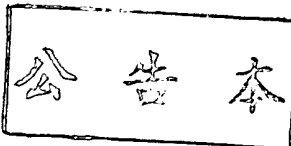
一、發明名稱：(中文/英文)

一種淨化瀝青製作方法 (The manufacturing processing of the refined pitch)

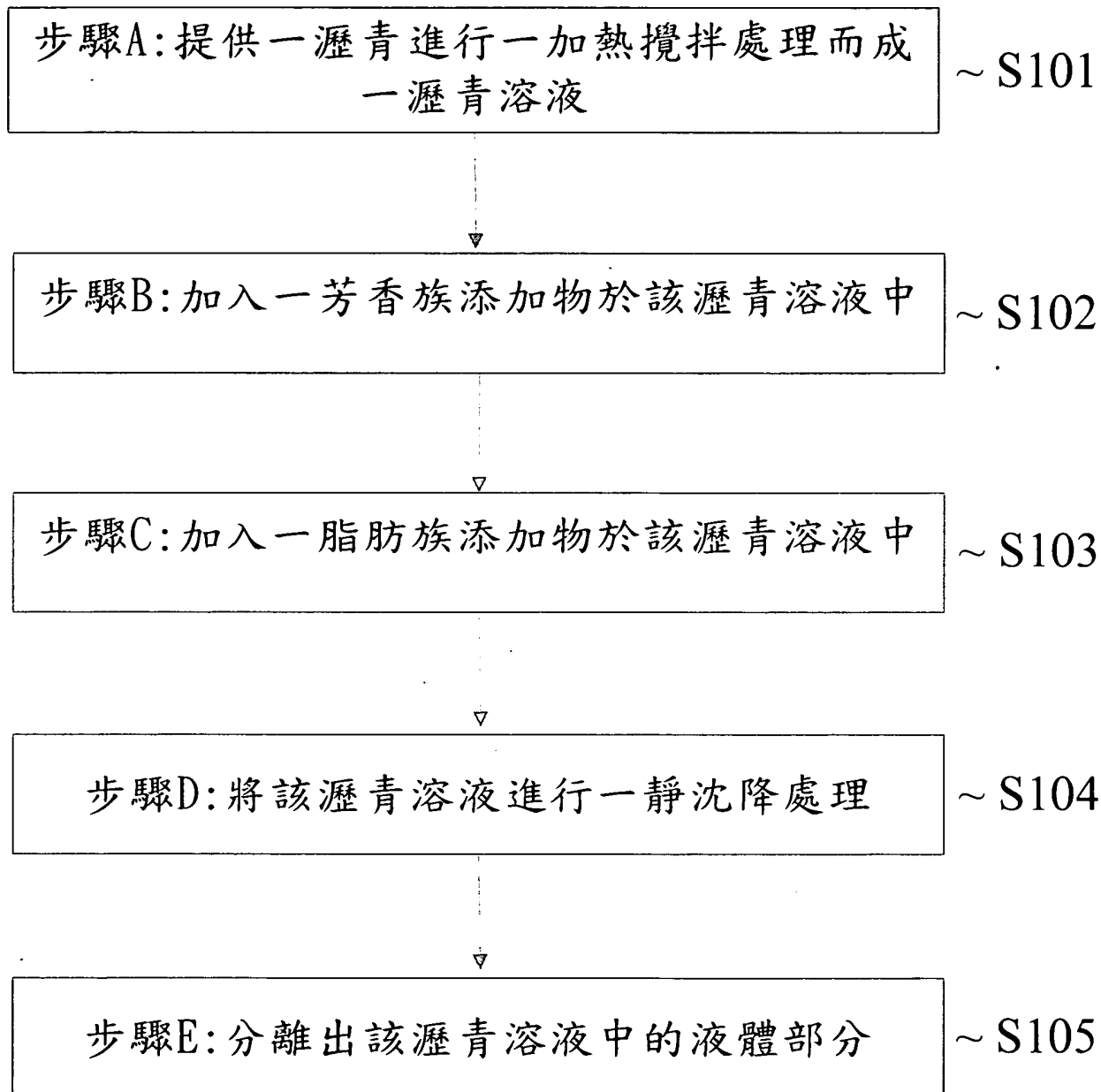
二、中文發明摘要：

一種淨化瀝青製作方法，其步驟包括：(A)提供一瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液；(B)加入一芳香族添加物於該瀝青溶液中；(C)加入一脂肪族添加物於該瀝青溶液中；(D)將該瀝青溶液進行一靜置沈降處理；(E)分離出該瀝青溶液中的液體部分。藉此，以達到可在短時間、熱處理下製備得到高含量的介相瀝青。

三、英文發明摘要：



八、圖式：



第一圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S101-S105

步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

七、申請專利範圍：

1. 一種淨化瀝青製作方法，其步驟係包括：
 - (A) 提供一瀝青；
 - (B) 提供芳香族添加物及脂肪族添加物，其中芳香族係為蒽或萘、脂肪族係為癸烷；使該芳香族添加物及該脂肪族添加物重量總和與該瀝青之重量比為 1:1，芳香族添加物：脂肪族添加物重量比為 1:0.625~3；
 - (C) 該瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液，其中該加熱攪拌處理係包含一控制溫度，該控制溫度範圍係為 100~200℃；
 - (D) 加入該芳香族添加物於該瀝青溶液中；
 - (E) 加入該脂肪族添加物於該瀝青溶液中；
 - (F) 將該瀝青溶液進行一靜置沈降處理；
 - (G) 分離出該瀝青溶液中的液體部分，可得低於 0.05wt% 奎林不溶物(QI)之瀝青。
2. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，其中，該控制溫度範圍進一步限縮為 120~180℃。
3. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，其中，該瀝青與該芳香族添加物的重量比範圍係為 $1 < (\text{該瀝青} / \text{該芳香族添加物}) \leq 2.5$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，其中，該瀝青與該脂肪族添加物的重量比範圍係為 $1 < (\text{該瀝青} / \text{該脂肪族添加物}) \leq 2.5$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，步驟

- (C)中更包含一步驟，其中，攪拌該瀝青溶液持續一段時間，該時間範圍係為 10~60 分鐘。
6. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，步驟(C)中更包含一步驟，其中，攪拌該瀝青溶液持續一段時間，該時間範圍係為 20~40 分鐘。
7. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，步驟(D)中更包含一步驟，其中，攪拌該瀝青溶液持續一段時間，該時間範圍係為 1~40 分鐘。
8. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，步驟(E)中更包含一步驟，其中，攪拌該瀝青溶液持續一段時間，該時間範圍係為 5~30 分鐘。
9. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，其中，步驟(F)中該靜置沉降處理進行 60~180 分鐘。
10. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，其中，步驟(F)中該靜置沉降處理進行 100~150 分鐘。
11. 如申請專利範圍第 1 項之一種淨化瀝青製作方法，更包含一步驟(H)，其中，該步驟(H)係為將該液體部分進行一減壓蒸餾處理。
12. 如申請專利範圍第 13 項之一種淨化瀝青製作方法，其中，該步驟(A)~(H)可重複進行數次流程，以純化該瀝青。
13. 一種介相瀝青製作方法，其步驟包括：
- (1)提供一瀝青；
 - (2)提供芳香族添加物及脂肪族添加物，其中芳香族係為蔥或萘、脂肪族係為癸烷；使該芳香族添加物及該脂肪

族添加物重量總和與該瀝青之重量比為 1:1，芳香族添加物及脂肪族添加物重量比為 1:0.625~3；

(3) 該瀝青進行一加熱攪拌處理而成一瀝青溶液，其中該加熱攪拌處理係包含一控制溫度，該控制溫度範圍係為 100~200°C；

(4) 加入該芳香族添加物於該瀝青溶液中；

(5) 加入該脂肪族添加物於該瀝青溶液中；

(6) 將該瀝青溶液進行一靜置沉降處理；

(7) 分離出該瀝青溶液中的液體部分，可得低於 0.05wt% 奎林不溶物(QI)之瀝青；

(8) 將該液體部分進行一減壓蒸餾處理；

(9) 將該液體進行一熱處理製程，該熱處理製程中溫度範圍可控制在 350~450°C。

14. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，其中，步驟(3)中該加熱攪拌處理的溫度範圍進一步限縮控制在 120~180°C。

15. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，其中，該瀝青與該芳香族添加物的重量比範圍係為 $1 < (\text{該瀝青} / \text{該芳香族添加物}) \leq 2.5$ 。

16. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，其中，該瀝青與該脂肪族添加物的重量比範圍係為 $1 < (\text{該瀝青} / \text{該脂肪族添加物}) \leq 2.5$ 。

17. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，步驟(4)中更包含一步驟，其中，攪拌該瀝青溶液持續一段

時間，該時間範圍係為 20~40 分鐘。

18. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，步驟(5)中更包含一步驟，其中，攪拌該瀝青溶液持續一段時間，該時間範圍係為 5~30 分鐘。
19. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，其中，步驟(6)中該靜置沉降處理可進行 100-150 分鐘。
20. 如申請專利範圍第 13 項之一種介相瀝青製作方法，其中，步驟(9)中該熱處理製程中溫度範圍進一步限縮控制在 380~420°C。