(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119585399 A
(43)申请公布日 2025.03.07

(21)申请号 202480001950.8
(22)申请日 2024.04.19
(30)优先权数据
2023-112329 2023.07.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2024/015540 2024.04.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2025/013371 JA 2025.01.16
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 石川祐太朗 西信宏 太田启介
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩
(51)Int.Cl.
C10C 3/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

粘合剂沥青的制造方法

(57)摘要

一种碳材用粘合剂沥青的制造方法,包含以下工序1～工序3。工序1:对石油系重质油进行热处理的工序,工序2:将由工序1得到的热处理物进行蒸馏,作为高沸点成分得到基础沥青的工序,所述基础沥青的软化温度为60℃以上且110℃以下、固定碳量为50.0质量%以上、初馏点为320℃以上且450℃以下、且喹啉不溶成分QI为1.0质量%以下,工序3:在由工序2得到的基础沥青中添加碳粉并进行混合的工序。

CN 119585399 A

1.一种碳材用粘合剂沥青的制造方法,包含以下工序1～工序3,

工序1:对石油系重质油进行热处理的工序,

工序2:将由工序1得到的热处理物进行蒸馏,作为高沸点成分得到基础沥青的工序,所述基础沥青的软化温度为60℃以上且110℃以下、固定碳量为50.0质量%以上、初馏点为320℃以上且450℃以下、且喹啉不溶成分QI为1.0质量%以下,

工序3:在由工序2得到的基础沥青中添加碳粉并进行混合的工序。

2.如权利要求1所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述基础沥青的3%馏出温度为340℃以上且470℃以下。

3.如权利要求1或2所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述石油系重质油为乙烯底油轻质成分。

4.如权利要求1或2所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述碳粉是选自石墨粉、焦炭粉、炭黑粉和煤焦油中的单体碳粉中的至少一种。

5.如权利要求1或2所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,相对于所述基础沥青100质量份,所述碳粉的添加量为1.0质量份以上且22.0质量份以下。

6.如权利要求1或2所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,由工序3得到的碳材用粘合剂沥青的软化温度为80℃以上且120℃以下,喹啉不溶成分为18.0质量%以下。

7.如权利要求1或2所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述碳材为石墨电极。

粘合剂沥青的制造方法

技术领域

[0001] 本公开的内容涉及石墨电极等碳材用粘合剂沥青(binder pitch)的制造方法。

背景技术

[0002] 在进行铁的再熔炼的电炉中使用的石墨电极等碳材,是通过将焦炭等骨料和沥青(称为“粘合剂沥青”)在粘合剂沥青的软化温度以上的温度下混炼、成型后进行烧成,接着进行石墨化而制造的。碳材由于要求机械强度高、导电率和导热率高等特性,因此优选为高密度。但是,由于在烧成工序中粘合剂沥青中的低分子量成分挥发等,烧成体成为气孔多的结构。因此,通过在制造工序中多次进行向烧成体浸渍沥青(称为“浸渍沥青”)和再烧成,来降低气孔率,使得到的碳材成为高密度。

[0003] 将石脑油等石油系烃进行水蒸气分解或热裂解而制造乙烯、丙烯等烯烃时副生成的重质残渣油(乙烯底油),仅一部分作为炭黑的原料使用,大部分作为燃料使用。因此,将该乙烯底油转化为高附加值产品是该技术领域的课题。为了解决该课题,利用含有大量芳香族化合物的乙烯底油的特性,进行了由乙烯底油制造碳材用粘合剂沥青的尝试。但是,由乙烯底油等石油系重质油制造的石油系沥青,与具有与该石油系沥青相同软化温度的煤焦油沥青相比,碳化率低,因此有得到的碳材的密度变低的倾向。因此,现状是不太使用石油系沥青。

[0004] 粘合剂沥青所要求的性状中,最重要的几种是碳化率、软化温度和初馏点。碳化率越高,得到的烧成体的密度越高,因此能够降低其后的浸渍沥青的浸渍和再烧成的次数,因此优选。软化温度过高时,混炼性及成型性降低,因此优选为120℃左右以下。初馏点过低时,混炼时挥发的轻质成分的量较多,由此在混炼中发生粘度上升,混炼性及成型性降低,因此优选为320℃左右以上。通常,作为提高粘合剂沥青的碳化率和初馏点的方法,有通过蒸馏等除去沥青中的轻质成分的方法,但同时也存在软化温度上升的问题。

[0005] 作为在一定程度上抑制软化温度的上升的状态下提高碳化率的方法,有在比较高碳化率且高软化温度的沥青中添加轻制油(Cut-back oil)的方法(专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:美国专利第6352637号说明书

发明内容

[0009] 【发明要解决的课题】

[0010] 在专利文献1所述的方法中,由于需要添加沸点比较低的轻制油,因此存在所得沥青的初馏点降低的问题。像这样,通过现有的方法难以独立地调整这些参数。

[0011] 本发明提供一种由石油系重质油制造适合作为碳材用粘合剂沥青的高碳化率、且混炼稳定性优异的沥青的方法。

[0012] 【解决课题的手段】

[0013] 本发明人等为了从石油系重质油得到优异的碳材用粘合剂沥青,反复进行了深入的研究。其结果发现,通过在对石油系重质油进行热处理后进行蒸馏而得到的高固定碳量、高初馏点且低软化温度的基础沥青中添加碳粉并进行混合,可以得到适合作为炭材料用粘合剂沥青的沥青,从而达到本发明。

[0014] 即,本公开的内容涉及以下的[1]~[7]。

[0015] [1].一种碳材用粘合剂沥青的制造方法,包含以下工序1~工序3,

[0016] 工序1:对石油系重质油进行热处理的工序,

[0017] 工序2:将由工序1得到的热处理物进行蒸馏,作为高沸点成分得到基础沥青的工序,所述基础沥青的软化温度为60℃以上且110℃以下、固定碳量为50.0质量%以上、初馏点为320℃以上且450℃以下、且喹啉不溶成分QI为1.0质量%以下,

[0018] 工序3:在由工序2得到的基础沥青中添加碳粉并进行混合的工序。

[0019] [2].如[1]所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述基础沥青的3%馏出温度为340℃以上且470℃以下。

[0020] [3].如[1]或[2]所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述石油系重质油为乙烯底油轻质成分。

[0021] [4].如[1]~[3]的任一项所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述碳粉是选自石墨粉、焦炭粉、炭黑粉和煤焦油中的单体碳(free carbon)粉中的至少一种。

[0022] [5].如[1]~[4]的任一项所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,相对于所述基础沥青100质量份,所述碳粉的添加量为1.0质量份以上且22.0质量份以下。

[0023] [6].如[1]~[5]的任一项的碳材用粘合剂沥青的制造方法,由工序3得到的碳材用粘合剂沥青的软化温度为80℃以上且120℃以下,喹啉不溶成分为18.0质量%以下。

[0024] [7].如[1]~[6]的任一项所述的碳材用粘合剂沥青的制造方法,所述碳材为石墨电极。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,可以从石油系重质油得到适合作为碳材用粘合剂沥青的沥青。具体而言,可以得到高碳化率且混炼稳定性优异的碳材用粘合剂沥青。通过将该粘合剂沥青用于碳材制造,可以得到高密度的碳材。

附图说明

[0027] 图1是表示对石脑油等进行热裂解的石油化学工艺和乙烯底油的制造工序的流程图。

[0028] 图2是表示各种糊料(针状焦和各种粘合剂沥青的混炼物,针状焦:粘合剂沥青=3:7(质量比))在170℃下的粘度上升率随时间变化的图。

具体实施方式

[0029] 以下对本发明的优选实施方式进行说明,但应理解是是,本发明不受限于这些方式,在其精神和实施范围内可以进行各种应用。

[0030] 在本说明书中,当数值范围使用“~”时,两端的数值分别为上限值和下限值,均包含在数值范围内。软化温度、固定碳量、喹啉不溶成分、初馏点等各值是通过实施例项中记

载的方法测定的。

[0031] <粘合剂沥青的制造方法>

[0032] 一种实施方式的粘合剂沥青的制造方法,至少依次包含以下工序1～工序3,也可以追加其他工序。

[0033] 工序1(热处理工序):对石油系重质油进行热处理的工序。

[0034] 工序2(蒸馏工序):对工序1中得到的热处理物进行蒸馏,作为高沸点成分得到软化温度为60℃以上110℃以下、固定碳量为50.0质量%以上、初馏点为320℃以上450℃以下、喹啉不溶成分(QI)为1.0质量%以下的基础沥青的工序。

[0035] 工序3(碳粉混合工序):在工序2中得到的基础沥青中添加碳粉并混合,得到粘合剂沥青的工序。

[0036] 作为原料使用的石油系重质油,只要能够在工序2中得到具有所希望的特性的基础沥青即可,没有特别限定,优选具有如下组成。即,石油系重质油中的沸点低于150℃的馏分的含量优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下,进一步优选为1质量%以下。石油系重质油中的沸点150℃以上且低于450℃的馏分的含量优选为75质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为90质量%以上。石油系重质油中的沸点450℃以上且小于550℃的馏分的含量优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为8质量%以下。石油系重质油中的沸点550℃以上的馏分的含量优选为5质量%以下,优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下。在此所说的各温度范围的馏分的含量是指求出该石油系重质油的蒸馏曲线时的各温度范围内的馏出量。作为蒸馏曲线的计算方法,可以从JIS K2254:2018、ASTM D7500-15及ASTM D7169-16中根据该石油系重质油的种类选择适当的方法进行测定。

[0037] 作为具有上述组成的石油系重质油,可以例示乙烯底油轻质成分。在石油化学工业中,一般将石脑油等在高温下热裂解,将得到的热裂解物蒸馏,分离成乙烯、丙烯及其他烯烃、苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物、裂解汽油、裂解煤油等各馏分,作为产品。将这些馏分中沸点最高的重质馏分称为乙烯底油,用于炭黑等的原料及燃料(参照图1)。由于石脑油等热裂解设备多被称为乙烯设备,因此上述的重质馏分被称为乙烯底油。

[0038] 通过含石脑油原料的热裂解得到的乙烯底油的性状,也取决于含石脑油的原料种类、热裂解条件、精制蒸馏塔的运转条件等,但一般50%馏出温度为200℃～400℃,芳香族碳含有比例为50质量%以上,闪点为70℃～100℃,50℃运动粘度小于40mm^2/s。但是,由于乙烯底油是烃的混合物,因此上述值可以多少有变动。

[0039] 所谓乙烯底油轻质成分,是指通过蒸馏操作等从乙烯底油中蒸馏除去任意比例(例如5质量%～70质量%)的轻质成分而得到的馏出液。将此时得到的高沸点成分称为乙烯底油重质成分。只要在上述优选组成的范围内,也可以在乙烯底油轻质成分中添加乙烯底油、乙烯底油重质成分、其他重质油。作为其他的重质油,没有特别限定,可以列举出例如流化催化裂解油(FCC澄清油)、常压蒸馏剩余油、减压蒸馏剩余油、各种石油系重质油进行氢化处理而成的重质油、裂解煤油、煤焦油等。沥青中的硫成分和氮成分成为烧成时膨化的原因,因此优选少。使用含有大量金属成分的沥青制造石墨电极时,由于这些金属成分在石墨化时蒸发,石墨电极的密度降低,因此有时在产品的品质方面不优选。从这些观点出发,作为其他重质油,优选硫成分、氮成分和金属成分少的重质油。作为这样的其他重质油,优选流化催化裂解油(FCC澄清油)和裂解煤油。流化催化裂解油(FCC澄清油)的性状也取决于

原料、运转条件等,但一般50%馏出温度为300℃～450℃、闪点为60℃～160℃、40℃运动粘度小于40mm^2/s。但是,由于流化催化裂解油(FCC澄清油)是复杂的混合物,因此上述值可以稍微变动。在一个实施方案中,石油系重质油是乙烯底油轻质成分。

[0040] 裂解煤油是指石油化学工艺生产的主要碳原子数为9以上的烃的混合物,是1大气压下沸点在90℃～230℃范围内的馏分。但是,由于裂解煤油是烃的混合物,因此碳原子数和沸点可以多少有变动。

[0041] 作为裂解煤油的主要成分,可以列举出例如二甲苯、苯乙烯、烯丙基苯、丙基苯、甲基乙基苯、三甲基苯、甲基苯乙烯、二环戊二烯、茚满、茚、甲基丙基苯、甲基丙烯基苯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯、甲基茚、萘、甲基二环戊二烯等。

[0042] (工序1:热处理工序)

[0043] 工序1是对石油系重质油进行热处理的工序。热处理优选在密闭容器中的非氧化性气体气氛中实施。作为非氧化性气体,可以列举出例如氮气、氩气、氢气、甲烷或乙烷等低级烷烃以及这些非氧化性气体的混合气体。从成本和操作的容易性的观点出发,优选氮气。

[0044] 热处理温度优选为380℃以上,更优选为400℃以上,进一步优选为410℃以上。热处理温度优选为500℃以下,更优选为480℃以下,进一步优选为450℃以下。这些上限值和下限值可以任意组合。优选的范围为380℃～500℃,更优选为400℃～480℃,进一步优选为410℃～450℃。

[0045] 合适的热处理时间取决于热处理温度。热处理温度为380℃～400℃时,从达到规定的热处理温度时(以下同样)开始,优选为3小时～48小时,更优选为6～48小时。热处理温度超过400℃且为430℃以下时,优选1小时～24小时,更优选3小时～16小时。热处理温度超过430℃且为500℃以下时,优选为0.1小时～16小时,更优选为0.5小时～8小时。各热处理温度条件下的适当热处理时间的上限值和下限值可以任意组合。

[0046] 通过在满足上述热处理温度和热处理时间的条件下对具有上述优选组成的石油系重质油进行热处理,可以得到具有特别适合石墨电极等碳材制造的物性的基础沥青。该基础沥青在石墨电极等碳材的制造时可以作为粘合剂沥青和浸渍沥青使用。

[0047] 热处理开始时的压力(初始压力)优选为0MPaG,但没有特别限制。密闭容器内的压力因热处理中发生的热裂解产生的氢气及甲烷、乙烷等低级烷烃等而上升。对于密封容器内的压力没有限制,也可以根据需要进行脱压。但是,在加压条件下实施时,工序2中得到的基础沥青的产量有增加的倾向,因此优选加压条件。作为在加压条件下实施时的优选压力范围,例如为0.1MPaG～15MPaG左右。

[0048] 如日本特开昭60-179493号公报及日本特开昭60-240790号公报所记载的那样,在石油系重质油的热处理时可以添加固体催化剂等添加剂,但此时需要在工序3之前追加添加剂的除去工序。

[0049] (步骤2:蒸馏步骤)

[0050] 工序2是通过蒸馏由工序1得到的热处理物,除去低沸点物,作为高沸点成分得到具有所希望特性的沥青的工序。将具有所述希望特性的沥青称为“基础沥青”。工序2中的蒸馏方法可以是常压蒸馏、减压蒸馏(真空蒸馏)或将常压蒸馏和减压蒸馏组合而成的方法中的任一种,可以适当选择。蒸馏装置的内部温度优选不超过360℃。这是由于,如果超过360℃,则容易发生聚合等反应,有时在蒸馏装置的内壁发生焦化。下限温度不影响沥青的特

性,但如果温度低,则为了蒸馏除去低沸点物,必须降低蒸馏压力,因此在经济性方面优选为200℃以上。在进行减压蒸馏(真空蒸馏)时,为了得到初馏点320℃以上的基础沥青,蒸馏时的压力优选为100PaA～10000PaA,更优选为500PaA～3000PaA,进一步优选为800PaA～2000PaA。一般来说,终馏点越高,初馏点越高。虽然也根据使用的石油系重质油的种类、工序1的热处理条件及工序2的蒸馏条件等而异,但是为了使得到的基础沥青的初馏点为320℃以上、3％馏出温度为340℃以上,优选常压换算时的终馏点为320℃以上,更优选为330℃以上。

[0051] 在工序2中得到的一个实施方式的基础沥青的软化温度为60℃以上,更优选为70℃以上。在工序2中得到的一个实施方式的基础沥青的软化温度为110℃以下,更优选为100℃以下。这些上限值和下限值可以任意组合。优选的范围为60℃以上110℃以下,更优选为70℃以上100℃以下。虽然也根据工序3中添加并混合的碳粉的种类及添加量而异,但如果软化温度为60℃以上110℃以下,则得到的粘合剂沥青的软化温度为80℃以上120℃以下,因此优选。软化温度的测定根据实施例的项目中记载的方法。

[0052] 由于存在固定碳量越高则碳化率越高的倾向,因此一实施方式的基础沥青的固定碳量为50.0质量％以上,更优选为51.0质量％以上。固定碳量的上限没有特别限定,例如为75.0质量％或85.0质量％。固定碳量的测定根据实施例的项目中记载的方法。

[0053] 一个实施方式的基础沥青的初馏点为320℃以上,更优选350℃以上。一个实施方式的基础沥青的初馏点为450℃以下,更优选400℃以下。这些上限值和下限值可以任意组合。优选的范围为320℃以上450℃以下,更优选350℃以上400℃以下。初馏点为320℃以上时,混炼温度(例如140℃～180℃)下的轻质成分的挥发量少,因此混炼中的沥青的粘度难以上升,能够良好地混炼。另一方面,如果初馏点超过450℃,则虽然也取决于工序1的原料及热处理条件等,但由于基础沥青的软化温度有时超过110℃,因此初馏点优选为450℃以下。初馏点的测定根据实施例的项目中记载的方法进行。

[0054] 一个实施方式的基础沥青的喹啉不溶成分(QI)为1.0质量％以下,更优选0.5质量％以下,进一步优选0.1质量％以下。如果基础沥青的QI为1.0质量％以下,则虽然也取决于在工序3中添加并混合的碳粉的种类及添加量,但由于得到的粘合剂沥青的QI为18.0量％以下,因此优选。对于基础沥青QI的下限没有特别限定,例如为0.0质量％或0.001质量％。QI的测定根据实施例的项目中记载的方法进行。

[0055] 一个实施方式的基础沥青的3％馏出温度优选为340℃以上,更优选为380℃以上。一个实施方式的基础沥青的3％馏出温度优选为470℃以下,更优选为450℃以下。这些上限值和下限值可以任意组合。优选的范围为340℃以上470℃以下,更优选为380℃以上450℃以下。3％馏出温度为340℃以上时,混炼温度(例如150℃～170℃)下的轻质成分的挥发量少,因此混炼中的沥青的粘度难以上升,能够良好地混炼。另一方面,当3％馏出温度超过470℃时,虽然也取决于工序1的原料及热处理条件等,但由于基础沥青的软化温度有时超过110℃,因此3％馏出温度优选为470℃以下。3％馏出温度的测定根据实施例的项目中记载的方法进行。

[0056] (步骤3:碳粉混合步骤)

[0057] 工序3是在工序2中得到的基础沥青中添加碳粉并混合的工序。使用的碳粉只要是能够在不使得到的粘合剂沥青的混炼性和成型性恶化的情况下提高碳化率即可,没有特别

限定。例如,可以使用粒径为1nm～20μm左右的碳粉。在此,上述粒径范围中,10nm以上的粒子的粒径意味着用激光衍射·散射法测定时的平均粒径(中值径:D50),小于10nm的粒子的粒径意味着用电子显微镜观察测定时的算术平均径。作为这样的碳粉,可以列举出人造石墨粉、天然石墨粉等石墨粉、焦炭粉、炭黑粉、以及煤焦油中的单体碳粉等,优选选自人造石墨粉、焦炭粉和炭黑粉中的至少一种。碳粉可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。在一个实施方案中,碳粉是选自人造石墨粉和炭黑粉中的至少一种。

[0058] 碳粉的添加量相对于基础沥青100质量份,优选为1.0质量份以上,更优选为3.0质量份以上,进一步优选为5.0质量份以上。碳粉的添加量相对于基础沥青100质量份,优选为22.0质量份以下,更优选为18.0质量份以下,进一步优选为11.0质量份以下。这些上限值和下限值可以任意组合。优选的范围是,相对于100质量份基础沥青为1.0质量份以上22.0质量份以下,更优选3.0质量份以上18.0质量份以下,进一步优选5.0质量份以上11.0质量份以下。虽然也根据基础沥青中的喹啉不溶成分的量而不同,但在上述范围内时,得到的粘合剂沥青中的喹啉不溶成分为18.0质量%以下,不会使混炼性及成型性恶化,可以提高碳化率。

[0059] 对基础沥青和碳粉的混合方法没有特别限定,优选碳粉良好地分散在基础沥青中的方法。

[0060] 可以列举出例如,将基础沥青和碳粉在基础沥青的软化温度以上的温度下混合的方法等。在基础沥青软化温度以上的温度下混合基础沥青和碳粉时,混合温度优选为350℃以下,更优选为250℃以下,进一步优选为200℃以下。虽然也根据混合条件等而异,但如果为350℃以下,则能够将混合时可能发生的基础沥青的变质抑制到最小限度。混合时间没有特别限定,例如为5分钟～24小时。虽然也取决于混合条件等,但如果在上述范围内,则可以使碳粉很好地分散在基础沥青中。对于混合气氛没有特别限定,可以在空气下或非氧化性气体气氛下进行,但从将混合时可能发生的基础沥青的变质抑制到最小限度的观点出发,优选在非氧化性气体气氛下实施。作为非氧化性气体,可以列举出例如氮气、氩气、氢气、甲烷或乙烷等低级烷烃的气体以及这些非氧化性气体的混合气体。从成本和操作容易性的观点出发,优选氮气。作为进行混合的装置,没有特别限定,例如可以使用可加热的搅拌机、捏合机等。

[0061] 作为其他混合方法的例子,可以列举出将基础沥青溶解在适当的溶剂中并与碳粉混合的方法。此时,需要在混合后通过减压蒸馏等除去溶剂的工序。合适的溶剂可以使用苯、甲苯、二甲苯、喹啉、吡啶、及它们混合物等,只要它们能够很好地溶解基础沥青即可。也可以利用石油化学工艺中得到的含有大量苯和甲苯等的馏分。作为此类馏分的例子,可以列举出裂解汽油和裂解煤油。

[0062] 裂解汽油是指石油化学工艺生产的,主要是碳原子数为6～8的烃的混合物,是1大气压下沸点在65℃～150℃范围内的馏分。但是,由于裂解汽油是烃的混合物,因此碳原子数和沸点可以多少有变动。

[0063] 作为裂解汽油的主要成分,可以列举出例如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、己烷等。

[0064] 关于裂解煤油,如前所述。

[0065] 使用溶剂进行的混合可以在室温或加热条件下进行。在常压下混合时,混合优选

在使用的溶剂的沸点以下实施。在使用的溶剂的沸点以上的温度下混合时,可以在回流条件下实施,也可以使用密闭容器在加压下实施。虽然也根据混合条件等而异,但混合温度优选350℃以下,更优选250℃以下,进一步优选200℃以下。虽然也根据混合条件等而异,但如果为350℃以下,则能够将混合时可能发生的基础沥青的变质抑制到最小限度。对于混合时间没有特别限定,例如为5分钟～24小时。虽然也取决于混合条件等,但如果在上述范围内,则可以使碳粉很好地分散在基础沥青中。对于混合气氛没有特别限定,可以在空气下或非氧化性气体气氛下进行,但从将混合时可能发生的基础沥青的变质抑制到最小限度的观点出发,优选在非氧化性气体气氛下实施。作为非氧化性气体,可以列举出例如氮气、氩气、氢气、甲烷或乙烷等低级烷烃以及这些非氧化性气体的混合气体。从成本和操作容易性的观点出发,优选氮气。

[0066] 使用溶剂进行基础沥青和碳粉的混合时,工序3以后需要除去溶剂的工序。对于溶剂的除去方法没有特别限定,但优选在不使基础沥青变质的情况下能够有效地除去溶剂的方法。作为这样的溶剂除去方法,可以列举出蒸馏等。此时的蒸馏方法可以是常压蒸馏、减压蒸馏(真空蒸馏)或将常压蒸馏和减压蒸馏组合而成的方法中的任一种,可以适当选择。蒸馏装置的内部温度优选不超过360℃。这是因为超过360℃时容易发生聚合等反应,有时会发生基础沥青的变质。下限温度及进行减压蒸馏(真空蒸馏)时的压力不会影响基础沥青的物性,因此可以根据所使用的溶剂的种类选择适当条件。

[0067] 工序3中得到的一个实施方式的粘合剂沥青中的碳粉的合计含量优选为1.0～18.0质量%,更优选为3.0～15.0质量%,进一步优选为5.0～10.0质量%。

[0068] 工序3中得到的一个实施方式的粘合剂沥青的软化温度优选为80℃以上,更优选为90℃以上。工序3中得到的一个实施方式的粘合剂沥青的软化温度优选为120℃以下,更优选为110℃以下。这些上限值和下限值可以任意组合。优选的范围为80℃以上120℃以下,更优选为90℃以上110℃以下。如果为80℃以上120℃以下,则能够在混炼温度(例如140℃～180℃)下充分软化,因此显示良好的混炼性。软化温度的测定根据实施例的项目中记载的方法进行。

[0069] 工序3中得到的一个实施方式的粘合剂沥青的喹啉不溶成分优选为18.0质量%以下,更优选为15.0质量%以下,进一步优选为10.0质量%以下。18.0质量%以下时,在石墨电极的制造工序之一的混炼工序中,由于粘合剂沥青能够充分润湿针状焦表面,因此显示良好的成型性。工序3中得到的一个实施方式的粘合剂沥青的喹啉不溶成分优选为1.0质量%以上,更优选为3.0质量%以上,进一步优选为5.0质量%以上。粘合剂沥青的喹啉不溶成分中,除了在基础沥青中含有的喹啉不溶成分之外,还含有在工序3中添加的碳粉。喹啉不溶成分的测定根据实施例的项目中记载的方法进行。

[0070] <石墨电极的制造工序>

[0071] 碳材是指石墨质管类、石墨质坩埚、石墨质槽、石墨电极等各种成型碳材。以下叙述石墨电极的一般的制造工序。

[0072] 1.混炼工序

[0073] 将针状焦和粘合剂沥青一起混合及混炼工序。

[0074] 2.成型工序

[0075] 将混炼物成型而得到规定尺寸及形状的成型体的工序。

[0076] 3.烧成工序

[0077] 将成型体烧成而得到烧成体的工序。

[0078] 4.浸渍工序

[0079] 在烧成体中填充浸渍沥青的工序。

[0080] 5.再烧成工序

[0081] 将填充有浸渍沥青的烧成体再次烧成而得到再烧成体的工序。

[0082] 6.石墨化工序

[0083] 将再烧成体石墨化而得到石墨化体的工序。

[0084] 7.加工工序

[0085] 通过切削等将石墨化体成型为规定形状,作为石墨电极的工序。

[0086] 1.混炼工序

[0087] 粉碎、分级,将按规定比例和粒度配合的针状焦和粘合剂沥青一起混合及混炼。粘合剂沥青的配合量虽然也根据混炼方法和成型方法而不同,但通常相对于100质量份针状焦为20质量份～30质量份左右。

[0088] 混炼物也可以含有氧化铁等膨化抑制剂。

[0089] 混合和混炼可以使用市售的混合机或混炼机。作为具体的例子,可以列举出搅拌机、捏合机等混合机以及混炼机等。混炼温度根据使用的粘合剂沥青而不同,但一般为140℃～180℃左右。在混炼之后,将混炼物冷却至适于随后成型的温度(例如100℃～130℃)。

[0090] 虽然也根据制造的碳材的种类及制造方法等而不同,但使用的粘合剂沥青的软化温度优选为80℃～120℃。固定碳量优选为45.0质量%以上,更优选为50.0质量%以上。

[0091] 2.成型工序

[0092] 将混炼物成型而得到规定尺寸及形状的成型体。成型方法可以根据目标碳材从挤出成型、模制成型等中适当选择。在目标碳材为石墨电极的情况下,一般向圆柱形状挤出成型。

[0093] 3.烧成工序

[0094] 将前工序的成型体升温,在700℃～1000℃下烧成,得到烧成体。烧成工序优选在燃烧排气非氧化性气氛下进行。成型体在升温初期软化,在200℃～500℃通过粘合剂沥青的热裂解及缩聚产生大量的分解气体,发生气孔的生成和体积收缩。在500℃～600℃下,粘合剂沥青碳化。烧成工序包括冷却在内通常需要1个月左右。

[0095] 4.浸渍工序

[0096] 在烧成工序中,通常粘合剂沥青的质量的35%～45%作为挥发成分而失去。此时,在烧成体中产生大量的气孔。使该气孔中填充浸渍沥青的是浸渍工序。浸渍例如通过在高压釜中放入烧成体,在减压下脱气后注入熔融的浸渍沥青,在约200℃下以1MPa左右的气压向气孔注入浸渍沥青来进行。

[0097] 虽然也根据制造的碳材的种类及制造方法等而不同,但使用的浸渍沥青的软化温度优选为80℃～120℃。固定碳量优选为45.0质量%以上,更优选为50.0质量%以上。

[0098] 5.再烧成工序

[0099] 将填充有浸渍沥青的烧成体再次烧成而得到再烧成体。再烧成也可以在与上述烧成工序相同的条件下进行。浸渍工序和再烧成工序也可以根据需要反复进行。

[0100] 6.石墨化工序

[0101] 将再烧成体装入由绝缘材料包围起来的炉子(艾奇逊炉、LWG炉等)中,对再烧成体实施通电而进行焦炭填充、或对再烧成体实施电阻发热而进行热处理。石墨化温度为2000℃～3000℃。该温度对于将再烧成体中的非晶质碳转换为晶质石墨是必要的。为了将再烧成体转换为石墨化体,优选进行几天的热处理。

[0102] 7.加工工序

[0103] 通过切削等机械加工将石墨化体制成规定形状的石墨电极制品。石墨电极的密度(体积密度)根据使用的电炉设备和电炉的运转条件而不同,但优选为1.5g/cm^3～1.9g/cm^3。

[0104] 【实施例】

[0105] 进一步参照以下的实施例和比较例来说明本发明,这些实施例表示本发明的一例,但本发明并不受限于这些实施例。

[0106] ＜软化温度(SP)的测定方法＞

[0107] 软化温度根据JIS K 2425:2006《杂酚油(creosote)、加工焦油及焦油沥青试验方法》中的“8.焦油沥青的软化温度测定方法(环球法)”进行测定。

[0108] ＜固定碳(FC)量的测定方法＞

[0109] 固定碳量根据JIS K 2425:2006《杂酚油、加工焦油及焦油沥青试验方法》中的“11.固定碳成分定量方法”进行测定。

[0110] ＜甲苯不溶成分(TI)的测定方法＞

[0111] 甲苯不溶成分(TI)根据JIS K 2425:2006《杂酚油、加工焦油及焦油沥青试验方法》的《14.2加工焦油和焦油沥青的甲苯不溶成分定量方法》中记载的过滤法进行测定。

[0112] ＜喹啉不溶成分(QI)的测定方法＞

[0113] 喹啉不溶成分(QI)根据JIS K 2425:2006《杂酚油、加工焦油及焦油沥青试验方法》的“15.焦油沥青的喹啉不溶成分定量方法”中记载的过滤法进行测定。

[0114] 〈基础沥青的蒸馏性状的测定方法〉

[0115] 根据JIS K 2254:2018《石油产品－蒸馏性状的求法》中记载的“6.减压法”,测定了基础沥青的初馏点及3％馏出温度。

[0116] ＜沥青的真密度的测定方法＞

[0117] 沥青的真密度通过真密度分析仪AccuPyc Ⅱ1340(Micromeritics公司)测量。使用氦气作为置换气体,在25℃下进行测定。

[0118] 〈电极评价〉

[0119] 使用实验室用捏合机(株式会社トーシン、TDR200-3型)混合粘合剂沥青和针状焦(针状焦:粘合剂沥青＝8:2,质量比),通过模制成型成型为电极片的形状(圆柱状;50mmΦ×35mm),制作成型体。通过在约1000℃下烧成成型体,制造烧成体。根据JIS R 7222:2017《石墨材料的物理特性测定方法7.体积密度的测定方法》测定成型体及烧成体的密度。碳化率使用式(1)计算。

[0120] $$\text{碳化率}\ (\%) = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \times 100 \qquad (1)$$

[0121] W_1:成型体制作中使用的粘合剂沥青的重量

[0122] W_2:成型体制作中使用的针状焦的重量

[0123] W_3:烧成体重量

[0124] ＜碳粉＞

[0125] 人造石墨粉使用人造石墨微粉(UF-G5)(株式会社レゾナック,粒径:3μm)。炭黑粉使用炭黑(MA230)(三菱化学株式会社,粒径:30nm)。

[0126] 〈碳粉和基础沥青的混合方法〉

[0127] 将基础沥青放入烧杯中,用油浴升温至规定的温度使基础沥青溶解。向其中添加碳粉,使用三合一电机(スリーワンモーター)混合,由此制备粘合剂沥青。使用的碳粉的种类、碳粉的添加量、混合温度及混合时间如实施例及比较例的项目中的记载。

[0128] ＜混炼温度下的稳定性评价＞

[0129] 将实施例和比较例的粘合剂沥青和针状焦在150℃混合5分钟(针状焦:粘合剂沥青＝3:7,质量比),将制备的糊料作为测定样品进行评价。将该测定样品在测定温度170℃、剪切速度10s^{-1}下测定1小时,记录粘度随时间的变化。使用MCR72(Anton Paar公司)测量粘度。以测定开始10分钟后的粘度为基准,使用式(2)计算粘度上升率(%)。测定开始60分钟后的粘度上升率为1.0%以下时,判定为在混炼温度(在此为170℃)下稳定。测定开始60分钟后的粘度上升率为1.0%以下时判定为“良”,粘度上升率超过1.0%时判定为“不良”,在表1中总结了结果。粘度上升率的随时间变化记载在图2中。

[0130] $$\text{粘度上升率}\ (\%) = \frac{\eta_{Xmin} - \eta_{10min}}{\eta_{10min}} \times 100 \qquad (2)$$

[0131] η_{10min}:测定开始10分钟后的粘度

[0132] η_{Xmin}:测定开始X分钟后的粘度

[0133] ＜乙烯底油重质成分及轻质成分＞

[0134] 以894kg的乙烯底油(5质量%馏出温度:196℃、90质量%馏出温度:575℃)为原料,在理论级数15段(苏尔寿填料(Sulzer packing))的蒸馏设备中,在釜温101℃、操作压力533～1067PaA下蒸馏精制,得到544kg的乙烯底油重质成分作为釜残液。得到的乙烯底油重质成分的初馏点为218℃。将作为馏出成分得到的成分作为乙烯底油轻质成分使用。

[0135] 〈原料组成(沸点范围)的测定方法〉

[0136] 根据ASTM D7500-15(通过气相色谱对于沸点范围100～735℃的馏分和润滑基油测定沸程分布的标准试验方法,“Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distributionof Distillates and Lubricating Base Oils—in Boiling Range from 100℃to 735℃by Gas Chromatography”)中记载的方法测定原料乙烯底油和乙烯底油轻质成分的原料组成(沸点范围)。测量使用分析仪AC SIMDIS Analyzer(PAC公司)。

[0137] (实施例1)

[0138] 将3000g乙烯底油轻质成分导入容量为6.0L的SUS高压釜中。在氮气气氛下密闭高压釜,一边搅拌一边将容器内部以4℃/min的速度升温至430℃,实施热处理。在达到430℃后过了6小时的时候,冷却至室温,取出热处理物。通过减压蒸馏装置对该热处理物进行减压蒸馏,蒸馏除去低沸点成分,得到720g(收率24%)作为高沸点成分的基础沥青。得到的基础沥青的物性如表1记载。在该基础沥青110.4g中添加9.6g人造石墨粉,使用三合一电机(three one motar)在140℃下加热混合30分钟,由此制备粘合剂沥青120g,实施各种评价。

[0139] (实施例2)

[0140] 在实施例1中得到的基础沥青114g中添加6g炭黑粉,使用三合一电机在140℃下加热混合30分钟,由此制备粘合剂沥青120g,实施各种评价。

[0141] (比较例1)

[0142] 将550g乙烯底油引入容量为1.0L的SUS高压釜中。在氮气气氛下密闭高压釜,一边搅拌一边将容器内部以4℃/min的速度升温至380℃,实施热处理。在达到380℃后过了36小时的时候,冷却至室温,取出热处理物。通过减压蒸馏装置对该热处理进行减压蒸馏,蒸馏除去低沸点成分,作为高沸点成分得到226g(收率41%)的沥青。得到的沥青的物性如表1所述。在该沥青110.4g中添加人造石墨粉9.6g,将在140℃加热混合30分钟而得到的沥青120g作为粘合剂沥青实施各种评价。

[0143] (比较例2)

[0144] 将乙烯底油减压蒸馏但不进行热处理,得到沥青。得到的沥青的物性如表1所述。在该沥青110.4g中添加人造石墨粉9.6g,将通过在140℃加热混合30分钟而得到的沥青120g作为粘合剂沥青实施各种评价。

[0145] (比较例3)

[0146] 将实施例1中得到的基础沥青作为粘合剂沥青实施各种评价。

[0147] (参考例1)

[0148] 显示了市售的煤焦油系粘合剂沥青的数据。

[0149]

表1

			实施例1	实施例2	比较例1
			乙烯底油轻质成分	乙烯底油轻质成分	乙烯底油
原料	原料种类				
	原料组成/质量%（沸点范围）	<150℃	0	0	0
		150℃≤b.p.<450℃	100	100	71
		450℃≤b.p.<550℃	0	0	15
		≥550℃	0	0	14
基础沥青的调制条件	热处理条件	温度/ ℃	430	430	380
		时间/ hrs	6	6	36
	蒸馏条件	终馏点（常压换算）/ ℃	385	385	320
基础沥青的物性	软化温度/ ℃		91	91	87
	固定碳量/质量%		51.1	51.1	50.8
	甲苯不溶成分/质量%		3.0	3.0	17.5
	喹啉不溶成分/质量%		0.0	0.0	0.0
	初馏点/ ℃		372	372	311
	3%馏出温度/ ℃		399	399	333
碳粉添加条件	种类		人造石墨粉	炭黑粉	人造石墨粉
	相对于基础沥青100质量份的添加量/质量份		8.7	5.3	8.7
粘合剂沥青的物性	软化温度/ ℃		93	94	90
	固定碳量/质量%		55.3	53.4	54.2
	喹啉不溶成分/质量%		8.0	5.0	8.0
	真密度/ $g \cdot cm^{-3}$		1.250	1.234	1.254
	混炼温度(170℃)下的稳定性	粘度上升率/ %	良	良	不良
			<0.1	<0.1	1.5
电极评价	成型体密度/ $g \cdot cm^{-3}$		1.850	1.857	1.771
	碳化率/质量%		74.1	61.4	66.5
	烧成体密度/ $g \cdot cm^{-3}$		1.616	1.584	1.587

[0150]

表1续

			比较例2	比较例3	参考例1
	原料种类		乙烯底油	乙烯底油轻质成分	煤焦油沥青
原料	原料组成/质量%（沸点范围）	<150℃	0	0	-
		150℃≤b.p.<450℃	71	100	-
		450℃≤b.p.<550℃	15	0	-
		≥550℃	14	0	-
基础沥青的调制条件	热处理条件	温度/ ℃	-	430	-
		时间/ hrs	-	6	-
	蒸馏条件	终馏点（常压换算）/ ℃	270	385	-
基础沥青的物性	软化温度/ ℃		116	91	-
	固定碳量/质量%		27.2	51.1	-
	甲苯不溶成分/质量%		0.0	3.0	-
	喹啉不溶成分/质量%		0.0	0.0	-
	初馏点/ ℃		245	372	-
	3%馏出温度/ ℃		279	399	-
碳粉添加条件	种类		人造石墨粉	-	-
	相对于基础沥青100质量份的添加量/质量份		8.7	-	-
粘合剂沥青的物性	软化温度/ ℃		117	91	90-100
	固定碳量/质量%		33.5	51.1	50-60
	喹啉不溶成分/质量%		8.0	0.0	5-10
	真密度/ g·cm^{-3}		1.200	1.214	-
	混炼温度(170℃)下的稳定性		不良	良	良
		粘度上升率/ %	3.3	0.3	0.6
电极评价	成型体密度/ g·cm^{-3}		1.821	1.847	-
	碳化率/质量%		38.9	58.4	55-65
	烧成体密度/ g·cm^{-3}		1.433	1.548	-

[0151] 从实施例1、实施例2及比较例3的电极评价结果的比较可知，通过添加碳粉，碳化率提高，得到的烧成体的密度也提高。另外，将实施例1和比较例1比较可知，即使在使用相同的碳粉的情况下，在基础沥青的物性值不适当的情况下，也不能充分地得到其效果。即，比较例1的粘合剂沥青为与实施例1相同程度的固定碳量及真密度，但基础沥青的初馏点

低。因此,混炼温度下的稳定性低,在混炼中发生粘度上升(参照图2)。其结果,由于混炼性及成型性降低,所以成型体密度比较低,碳化率和烧成体密度也变低。比较例2的基础沥青由于软化温度、固定碳量及初馏点不适当,因此混炼时的稳定性差,碳化率及烧成体密度也成为大幅低的值。综上所述,在具有适当的软化温度、固定碳量、初馏点及喹啉不溶成分(QI)的基础沥青中添加碳粉是重要的。

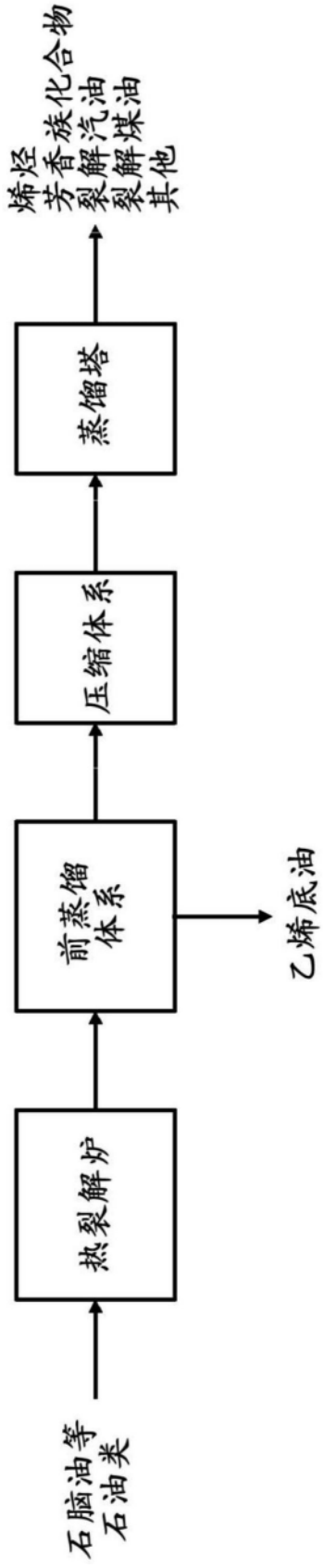


图1

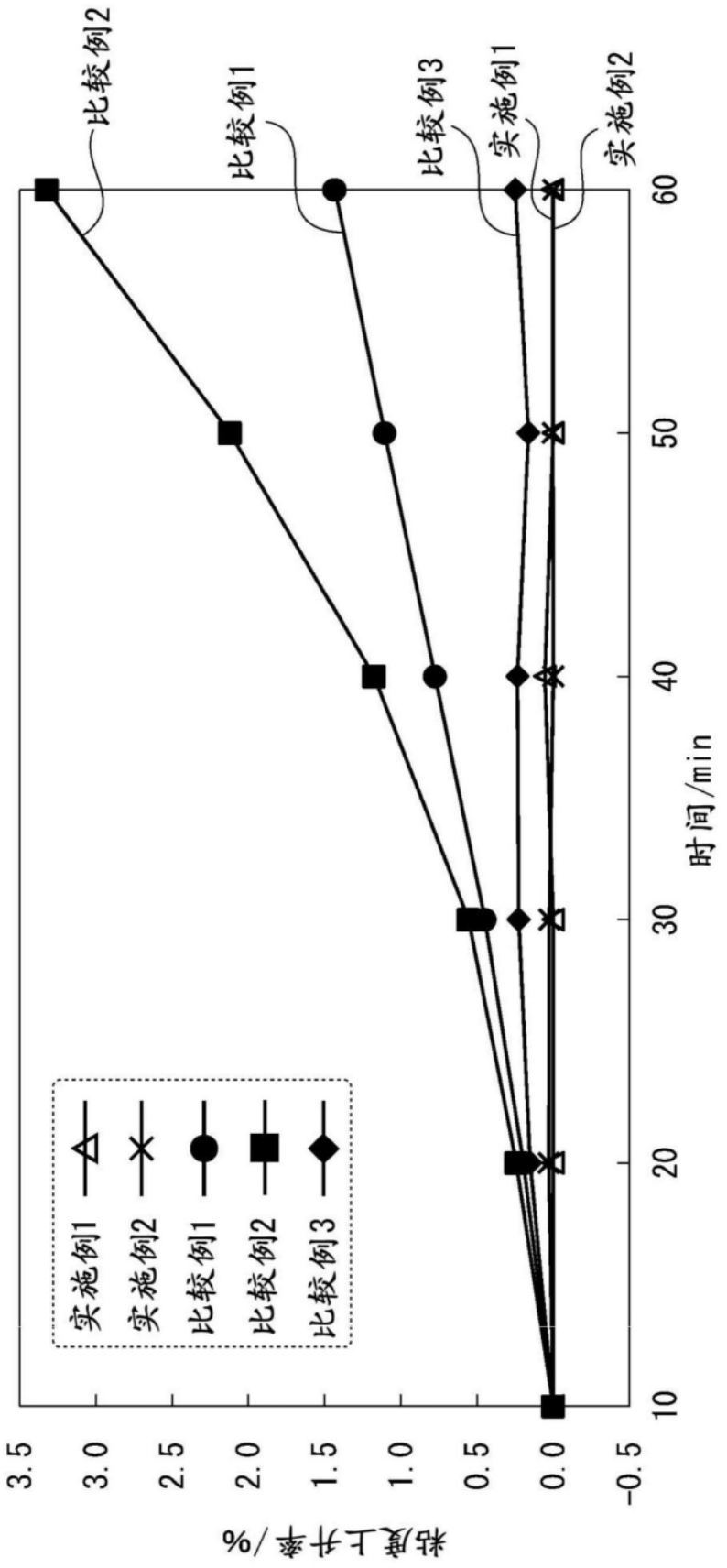

比较例2
比较例1
比较例3
实施例1
实施例2
实施例1
实施例2
比较例1
比较例2
比较例3
粘贴上升率/%
时间/min
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
10
20
30
40
50
60

图2