

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑰ 165736

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 292428

⑵ IntCl<sup>5</sup>:  
C10C 3/00

㉑ Data zgłoszenia: 15.11.1991

⑵ Sposób wytwarzania paku mezofazowego do produkcji włókien węglowych, zwłaszcza grafitowych

⑶ Zgłoszenie ogłoszono:  
13.07.1992 BUP 14/92

⑷ O udzieleniu patentu ogłoszono:  
28.02.1995 WUP 02/95

⑸ Uprawniony z patentu:  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL

⑹ Twórcy wynalazku:  
Wiesław A. Żmuda, Kraków, PL  
Aleksander Długosz, Kraków, PL  
Stanisław Budzyń, Kraków, PL

⑺ Pełnomocnik:  
Adamek-Obłąkowska Maria, Akademia  
Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica

⑸ Sposób wytwarzania paku mezofazowego do produkcji włókien węglowych, zwłaszcza grafitowych, polegający na termicznej obróbce produktów przeróbki smoł węglowych, **znamienny tym**, że jako surowiec wyjściowy stosuje się lekką smołę koksowniczą, pobraną z chłodnic wstępnych lub odsmalaczy technologicznego ciągu oczyszczania surowego gazu koksowniczego, i/lub olej antracenyowy II, które poddaje się termopreparacji z przyrostem temperatury 3 do 15 deg/min do temperatury 400 do 480°C oraz wytrzymuje w temperaturze końcowej w czasie do 3 godzin.

PL 165736 B1

## Sposób wytwarzania paku mezofazowego do produkcji włókien węglowych, zwłaszcza grafitowych

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania paku mezofazowego do produkcji włókien węglowych, zwłaszcza grafitowych, polegający na termicznej obróbce produktów przeróbki smoł węglowych, **znamienny tym**, że jako surowiec wyjściowy stosuje się lekką smołę koksowniczą, pobraną z chłodnic wstępnych lub odsmalaczy technologicznego ciągu oczyszczania surowego gazu koksowniczego, i/lub olej antracenyowy II, które poddaje się termopreparacji z przyrostem temperatury 3 do 15 deg/min do temperatury 400 do 480°C oraz wytrzymuje w temperaturze końcowej w czasie do 3 godzin.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania paku mezofazowego, stanowiącego surowiec do produkcji włókien węglowych, a szczególnie wysokomodułowych włókien grafitowych.

Do produkcji włókien węglowych stosowane są paki, o bardzo szczególnych parametrach. Podstawowym jest temperatura mięknięcia, która powinna być z jednej strony możliwie niska by nie następował rozkład paku powodujący przejście do półkoku i wystąpienie znacznych ilości gazu zakłócającego proces przedzenia a z drugiej strony odpowiednio wysoka z celu zwiększenia wydajności. Większość włókien węglowych wytwarza się obecnie przez karbonizację i grafityzację włókien z poliakrylonitrylu. Produkt wyjściowy do takiej technologii jest jednak bardzo kosztowny, a wydajność karbonizacji niewielka.

Znane są również technologie wykorzystujące produkty przeróbki smoły koksowniczej. Paki takie mają jednak znaczną zawartość składników nierozpuszczalnych w chinolinie szkodliwych i niegrafityzowalnych frakcji składników grupowych oznaczonych jako  $\alpha_2$  pierwotne. Nie jest możliwym uzyskanie z tych surowców odpowiednich do produkcji włókien grafitowych paków mezofazowych. Najbardziej przydatnymi do produkcji wysokomodułowych włókien grafitowych są specjalnie preparowane paki karbochemiczne. Preparacja tych paków polega na specjalnym, kosztownym, ekstrakcyjnym oczyszczaniu od frakcji grupowej  $\alpha_2$ . Przykładowo, sposób przedstawiony polskim opisem patentowym nr 151 114, polega na ekstrakcji paku smołowego z węgla kamiennego, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w gazie w stanie nadkrytycznym i w obecności środka nośnego. Następnie oddziela się frakcję  $\alpha_2$ , którą poddaje się obróbce w temperaturze 380-450°C i wytwarza pak zawierający 40-65% objętościowo mezofazy. Kolejnym zabiegiem jest oddzielenie przez ekstrahowanie, za pomocą gazu w stanie nadkrytycznym i zastosowaniem środka nośnego paku izotropowego. Pozostałość stanowi produkt wyjściowy do produkcji włókien węglowych.

Podczas prowadzonych badań, nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest bardzo istotne uproszczenie technologii wytwarzania utwardzonego paku mezofazowego, przez zastosowanie kabrochemicznego surowca płynnego i prostą, sterowaną obróbkę termiczną. Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że jako surowiec wyjściowy stosuje się: lekką smołę koksowniczą pobraną z chłodnic wstępnych lub odsmalaczy technologicznego ciągu oczyszczania surowego gazu koksowniczego, lub olej antracenyowy II, albo ich mieszaninę. Surowiec wyjściowy poddaje się termopreparacji, polegającej na podgrzewaniu do temperatury od 400 do 480°C, z przyrostem temperatury 3-15 deg/min, oraz wytrzymuje w temperaturze końcowej w czasie do 3 godzin, w zależności od końcowej temperatury obróbki termicznej i szybkości ogrzewania.

Parametry obróbki dobierane są w celu uzyskania dużego zróżnicowania stosunku składników grupowych  $\alpha_1/\alpha_2$ , gdzie  $\alpha_1$  oznacza składniki grupowe nierozpuszczalne w benzenie a rozpuszczalne w chinolinie. Wskaźnik ten podstawowo rzutuje na parametry lepkości paku w wyższych temperaturach. Otrzymany pak mezofazowy jest utwardzany do temperatury mięknięcia powyżej 160°C, ma stopień przereagowania w mezofazę w granicach 70% nadaje się bezpośrednio do wytwarzania grafityzowanych włókien wysokomodułowych. Sposób według wynalazku eliminuje kosztowny i uciążliwy etap ekstrakcyjnego uzdatniania surowca, surowiec wstępny jest łatwo dostępny i względnie tani.

Wynalazek zobrazowany jest opisem trzech przykładowych procesów otrzymywania paków mezofazowych.

#### Przykład I.

##### A. Parametry procesu:

- surowiec wstępny: lekka smoła koksownicza
- termopreparacja: szybkość podgrzewania
- temperatura końcowa
- czas wytrzymania w temperaturze końcowej

$$V_t = 5 \text{ [dek/min]}$$

$$t_k = 450 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$T_{tk} = 15 \text{ [min]}$$

##### B. Parametry uzyskanego paku mezofazowego:

- pozostałość po skoksowaniu
- temperatura mięknięcia określona metodą Metlera
- ilość części nierozpuszczalnych w benzenie

$$LK = 63 \text{ [%]}$$

$$TM_M = 155 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$BI = 51,3 \text{ [%]}$$

#### Przykład II.

##### A. Parametry procesu:

- surowiec wstępny: olej antracenyowy II
- termopreparacja:

$$V_t = 10 \text{ [deg/min]}$$

$$t_k = 450 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$T_{tk} = 5 \text{ [min]}$$

##### B. Parametry uzyskanego paku mezofazowego:

$$LK = 65 \text{ [%]}$$

$$TM_M = 163 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$BI = 56,6 \text{ [%]}$$

#### Przykład III.

##### A. Parametry procesu:

- surowiec wstępny: mieszanina 50% lekkiej smoły koksowej i 50% oleju antracenyowego II
- termopreparacja:

$$V_t = 5 \text{ [deg/min]}$$

$$t_k = 450 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

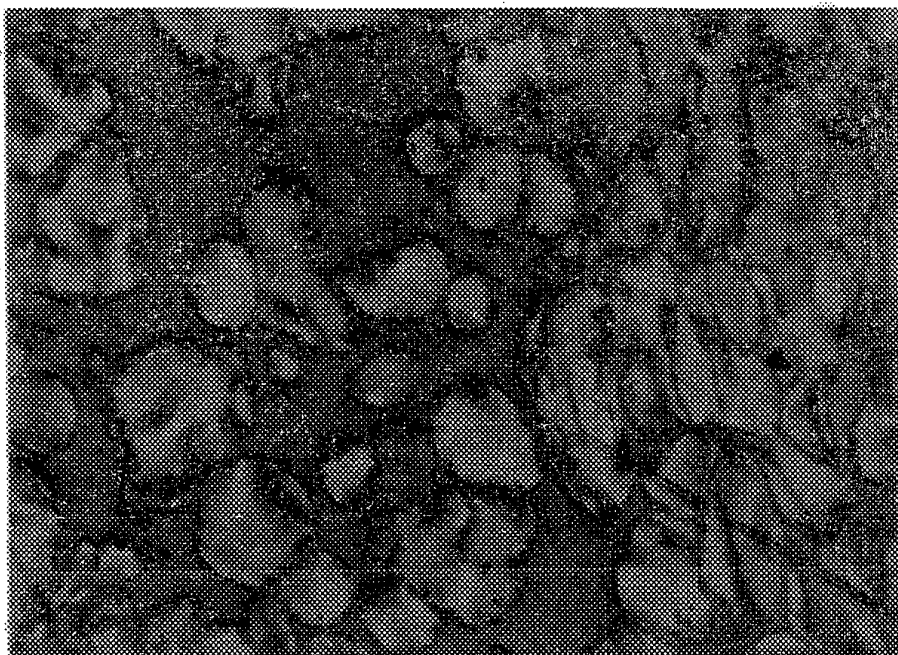
$$T_{tk} = 15 \text{ [min]}$$

##### B. Parametry uzyskanego paku mezofazowego:

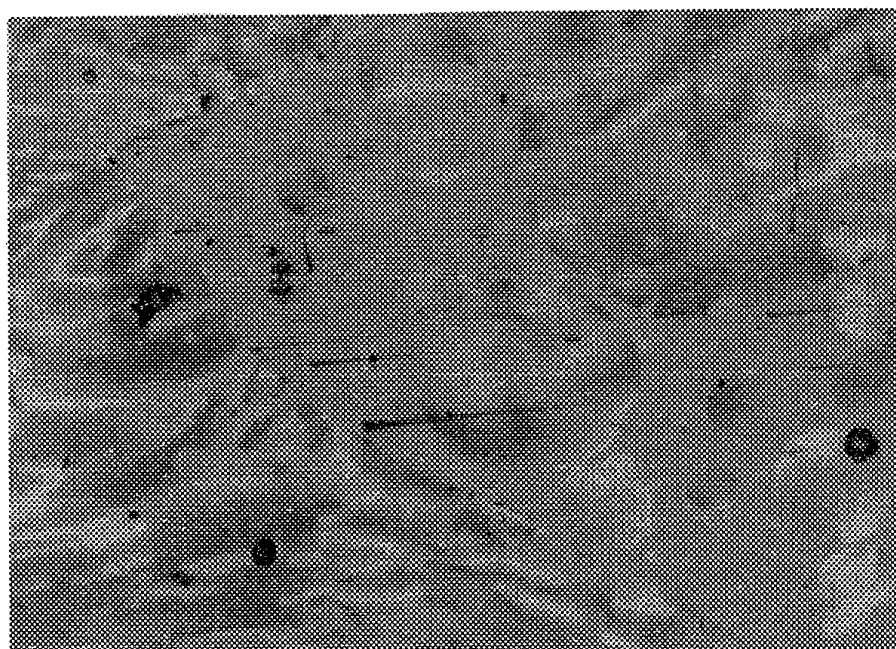
$$LK = 68 \text{ [%]}$$

$$TM_M = 161 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$BI = 60,1 \text{ [%]}$$



*fig.1*



*fig.2*