(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 441178 A1**

(12) # Opis zgłoszeniowy wynalazku
(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441178**
(22) Data zgłoszenia: **2022.05.13**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.20 BUP 47/2023**

(51) MKP:
C10C 3/02 *(2006.01)*
C10C 3/00 *(2006.01)*
C08L 95/00 *(2006.01)*

(71) Zgłaszający:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(-y):
ANETA FRĄCZEK-SZCZYPTA, Bibice, PL
STANISŁAW BŁAŻEWICZ, Kraków, PL
JANUSZ TOMALA, Racibórz, PL
MACIEJ GUBERNAT, Kraków, PL
TOMASZ LIS, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:
Sposób modyfikacji paku węglowego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów węglowych i grafitowych

(57) Skrót opisu:
Przedmiotem zgłoszenia jest sposób modyfikacji paku węglowego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów węglowych i grafitowych, który charakteryzuje się tym, że pak węglowy rozdrabnia się do uzyskania proszku o średniej wielkości cząstek od 100 do 400 μm i miesza z alkoholem benzylowym w ilości od 10% do 60% wagowych, przez 10 do 20 minut, w temperaturze od 20°C do 80°C. Modyfikowany pak charakteryzuje się obniżoną zawartością wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), zwłaszcza benzo[alfa]pirenów, B[a]P.

PL 441178 A1

Sposób modyfikacji paku węglowego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów węglowych i grafitowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji paku węglowego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów węglowych i grafitowych. Modyfikowany pak charakteryzuje się obniżoną zawartością wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), zwłaszcza benzo[alfa]pirenów (z ang. *benzo[alfa]pirene, benzo[a]pirene*, B[a]P) i przeznaczony jest do stosowania m.in. jako lepiszcze lub syciwo, dodawane do kompozycji węglowych i grafitowych.

Pak węglowy (z ang. *coal tar pitch*, CTP), będący produktem destylacji wysokotemperaturowej smoły koksowniczej jest złożoną mieszaniną węglowodorów, głównie węglowodorów aromatycznych homo- i heterocyklicznych. Jest to kluczowy surowiec w produkcji elektrod węglowych i grafitowych, wykorzystywanych w przemyśle metalurgicznym, w szczególności do produkcji aluminium oraz surówki hutniczej. Pełni on różną rolę w procesie produkcyjnym. Na etapie formowania tzw. wyrobów zielonych pełni rolę lepiszcza, po etapie obróbki termicznej pełni rolę matrycy dla pozostałych, ziarnistych, stałych surowców węglowych, z kolei po procesie wypalania może być stosowany jako syciwo na etapie dogęszczania wyrobów.

Podczas pracy z pakiem węglowym w temperaturze pokojowej, jak również podczas procesu termicznej konwersji paku do stałych produktów węglowych i grafitowych do atmosfery uwalniane są toksyczne substancje, szkodliwe także dla zdrowia, jak WWA, które uwalniają się zarówno na etapie przygotowania surowców do produkcji wyrobów węglowych i grafitowych, jak również we wcześniej fazie obróbki termicznej zwanej karbonizacją. Przed formowaniem wyrobów węglowych proces wymaga podgrzania surowca w mieszalniku do temperatury nieco powyżej temperatury mięknienia paku, który następnie przechodzi z fazy stałej do fazy płynnej i zwilża materiał, następnie formowany w kształtki/bloki o

różnej wielkości. Temperatura ta jest różna w zależności od zastosowanego paku, ale w produkcji klasycznych wyrobów węglowo-grafitowych wynosi ona w granicach 150-160°C. Szkodliwe produkty uwalniane są do otoczenia, szczególnie w początkowej fazie obróbki termicznej wyrobu składającego się z zestawu suchego (najczęściej koksy, antracyty i grafit) oraz lepiszcza czyli paku tj. do temperatury około 600°C.

Jak opisano w publikacji Radovic LR., pt. „Chemistry and physics of carbon", Vol. 28, New York: Marcel Dekker; 2003, szacuje się że około 40% masowych węglowodorów aromatycznych paku węglowego stanowią te, o masie cząsteczkowej poniżej 350 jednostek atomowych, które zaliczane są do WWA.

Zgodnie z raportem o substancjach rakotwórczych: „The 13th Report on Carcinogens,. U.S. Department of Health and Human Services, 2014", WWA są obiektem szczególnej uwagi z racji udowodnionych właściwości rakotwórczych i mutagennych. Około 90% nowotworów ludzkich wywołanych jest działaniem chemicznych związków kancerogennych, wśród których głównymi przedstawicielami są właśnie WWA. Z tego powodu ich stężenie jest monitorowane w różnych środowiskach, takich jak powietrze, woda, gleba, żywność, a także w organizmach żywych. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, stosowanym w większości krajów Unii Europejskiej, materiał czy substancja klasyfikowana jest jako genotoksyczna jeśli suma stężeń takich WWA jak benzo[a]antracen, chrysen, benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzo[k]fluoranten benzo[e]piren, benzo[a]piren oraz dibenzo[a,h]antracen, przekracza 1000 mg/kg. Spośród związków WWA, szczególnie niebezpieczne są B[a]P uznane jako mutagenne i potencjalnie kancerogenne, a ich najniższe dopuszczalne stężenie wynosi 100 ppm, zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia

2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).

Tymczasem, jak opisano m.in. w publikacji Marakushina EN i in. pt „Emission of carcinogenic polyaromatic hydrocarbons in the carbonization of coal pitch", Coke Chem. 2010 Mar., 53(3):105–9, pak węglowy stosowany w klasycznej technologii elektrod węglowych odznacza się zawartością B[a]P znacznie powyżej 10000 ppm. Dlatego też przemysł materiałów węglowych i grafitowych musi dostosować dotychczasowe rozwiązania technologiczne do wymagań wynikających z ww. rozporządzenia. Powoduje to konieczność obniżenia zawartości B[a]P w paku węglowym lub nawet opracowania nowego, alternatywnego środka wiążącego (lepiszcza), będącego nośnikiem węgla.

W ostatnich latach podejmowane były już próby obniżenia zawartości B[a]P w pakach węglowych.

Znany jest z opisu patentowego PL152451 B1 sposób usuwania benzopirenu ze smół i paków węglowych, polegający na ogrzewaniu smoły i paków z dodatkiem substancji wielkocząsteczkowych o strukturze aromatycznej. Jako substancje wielkocząsteczkowe o strukturze aromatycznej stosuje się polistyren, poli(tereftalan etylenu), żywice kumaranowo-indenowe, żywice węglowodorowe z olejów popirolitycznych lub mieszaniny tych substancji w ilości co najmniej równej zawartości benzopirenu w oczyszczanym surowcu. Ogrzewanie prowadzi się w temperaturach powyżej 150°C, a najkorzystniej w temperaturach 250-400°C przez co najmniej 15 minut. Korzystnie, substancje wielkocząsteczkowe wprowadza się w postaci stężonych roztworów w produktach smołowych, najkorzystniej w tych, które poddawane są oczyszczaniu. Usuwanie benzopirenu prowadzi się bezpośrednio w kolumnie destylacyjnej, w której dokonywany jest przerób smół węglowych na oleje smołowe oraz pak węglowy. Usuwanie benzopirenu z paku węglowego prowadzi się przed jego granulacją lub konfekcjonowaniem.

Znana jest z opisu patentowego PL181568 B1 mieszanka pakowo-polimerowa o obniżonej zawartości benzo[a]pirenu i sposób jej wytwarzania. Mieszanka zawiera związki polimerowe z aktywnymi grupami hydroksylowymi, zwłaszcza poli(glikole etylenowe) i/lub nienasycone żywice poliestrowe w ilości powyżej 5% masowych. Sposób wytwarzania tej mieszanki polega na tym, że pak węglowy ogrzewa się w temperaturze od 100 do 210°C z polimerami zawierającymi aktywne grupy hydroksylowe, zwłaszcza poli(glikolami etylenowymi) i/lub nienasyconymi żywicami poliestrowymi, dodanymi w ilości powyżej 5% masowych w stosunku do paku oraz ewentualnie z dodatkiem modyfikatorów i/lub inicjatorów, i/lub przyspieszaczy polimeryzacji. Jako inicjatory polimeryzacji stosuje się nadtlenki organiczne, zwłaszcza nadtlenek ketonu metyloetylowego, hydronadtlenek kumylu, nadtlenek benzoilu. Jako przyspieszacze polimeryzacji stosuje się organiczne sole kobaltu, zwłaszcza nafteniany, żywiczany i octany. Natomiast jako modyfikatory stosuje się bitumy naftowe, zwłaszcza takie jak asfalty naftowe i pozostałości po destylacji atmosferycznej i próżniowej ropy naftowej.

W zgłoszeniu patentowym DE4112955 A1 ujawniono sposób, w którym pak węglowy poddawano destylacji pod ciśnieniem nie większym niż 1 mbar, w temperaturze 300 do 380°C, w celu usunięcia benzo[a]pirenu wraz z innymi lotnymi składnikami paków węglowych. Uzyskany pak węglowy zawierał poniżej 50 ppm benzo[a]pirenu.

W publikacji Ciesińska W. i in., pt.: „Badania wpływu polieteroli na benzo[a]piren zawarty w paku węglowym", Zeszyty Naukowe. Chemia, Politechnika Śląska, 1999, Z. 140, s. 335—338, przedstawiono wyniki badań mających na celu ocenę skuteczności oddziaływania polieteroli na B[a]P zawarty w paku węglowym. Wykazano, że zastosowanie poli(oksyetyleno)dioli znacznie zmniejsza zawartość benzo[a]pirenu w paku i nadaje bitumowi korzystne właściwości termoreologiczne.

W Publikacji Zieliński J. i in., pt.: „Badania wpływu modyfikacji paku węglowego nienasycona żywicą poliestrową lub glikolami

polioksyetylenowymi na zawartość benzo[a]pirenu w paku modyfikowanym", Polimery, 1998, T. 43, nr 3, s. 175--185 przedstawiono wyniki badania wpływu czasu (do 5 h) i temperatury (140-150°C) wygrzewania na skuteczność oddziaływania nienasyconej żywicy poliestrowej (Polimalu 138) i glikoli polioksyetylenowych (PEG) z B[a]P zawartym w paku węglowym. Stosowanie tych modyfikatorów prowadziło do zmniejszenia zawartości B[a]P o około 90%.

W publikacji Kuznetsov PN. i in., pt. „ Getting an Alternative Pitch Binder by Thermal Dissolution of Coal", American Journal of Applied Sciences 2016, 13, s.7-13 przedstawiono proces otrzymywania alternatywnego spoiwa pakowego na drodze rozpuszczania węgla w oleju antracenowym w temperaturze 350 – 400°C i ciśnieniu 1-2,5 MPa. Zawiesiny wygrzewano przez 1- 3h. Zastosowane oleje antracenowe zawierały zarówno aktywne donory wodoru (acenaften, dihydroantracen, fluoren, karbazol), nośniki wodoru (fenantren, fluoranten, piren) oraz substancje ze zdolnościami solwatacyjnymi (chinolina, indol, fenol). Otrzymano spoiwa pakowe z obniżoną zawartością B[a]P, niższą kilkukrotnie od jego zawartości w pakach węglowych o porównywalnym punkcie mięknienia, tj. 98-115°C.

W publikacji Yang J. i in., pt. „Preparation of isotropic pitch-based carbon fiber using hyper coal through co-carbonation with ethylene bottom oil", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2016, 34 s. 397-404 opisano proces otrzymywania paku przędzalniczego mogącego posłużyć do wytwarzania włókien węglowych z frakcji węgla (ang. HPC) rozpuszczalnej w tetrahydrofuranie (ang. THFS), jako alternatywnego prekursora tanich włókien węglowych. Posłużono się metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej w której THFS mieszano w proporcjach 5/5 z produktem ubocznym krakingu benzyny ciężkiej (ang. ethylene bottom oil, EBO), poddawano destylacji w temperaturze 320°C przez 1h, której produktem był pak podstawowy. Pak przędzalniczy otrzymywano na drodze kolejnego ogrzewania w 200-300°C w próżni 5 hPa, co skutkowało

usunięciem lotnych frakcji i nadaniu pożądanej wartości punktu mięknienia (ok. 200°C).

W znanych rozwiązaniach, w celu obniżenia zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a zwłaszcza B[a]P w pakach węglowych zwykle stosuje się wiele składników, bazujących głównie na polimerach i żywicach węglowodorowych bądź poliestrowych oraz pochodnych alkoholi polihydroksylowych. Zastosowane związki zawierają ponadto modyfikatory i inicjatory, które często stanowią substancje drażniące i toksyczne, jak nadtlenki organiczne czy naftenianу o silnym działaniu korozyjnym. Istotnym ograniczeniem stosowanym w znanych ze stanu techniki technologiach modyfikacji paków, jest stosowanie wysokich temperatur w zakresie 100-400°C, co wiąże się z dużą energochłonnością. Znane procesy wymagają także zastosowania specjalnych układów jak np. kolumny destylacyjne.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu modyfikacji paku węglowego, o zmniejszonej zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza benzo[alfa]pirenów, który to sposób nie wymaga stosowania wysokich temperatur ani specjalistycznej aparatury oraz nie są w nim stosowane substancje drażniące i toksyczne.

Istota sposobu modyfikacji paku węglowego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów węglowych i grafitowych, polegającego na mieszaniu go z organicznym związkiem chemicznym i ogrzewaniu, charakteryzuje się tym, że pak węglowy o temperaturze mięknienia od 100 do 235°C, rozdrabnia się do uzyskania proszku o średniej wielkości cząstek od 100 do 400 μm i miesza z alkoholem benzylowym w ilości od 10 do 60% wagowych, przez 10 do 20 min, w temperaturze od 20 do 80°C.

Korzystnie, pak węglowy miesza się z alkoholem benzylowym początkowo z prędkością 50 obr./min, przez 2 minuty, a następnie z prędkością 600 obr./min, przez 10-20 minut.

Sposób modyfikacji paku węglowego, według wynalazku, bazuje na użyciu tylko jednej, nietoksycznej substancji modyfikującej - alkoholu benzylowego, należącego do grupy alkoholi aromatycznych, który stosuje się np. w przemyśle spożywczym. Pak węglowy w technologii materiałów węglowych i grafitowych pełni rolę lepiszcza ziaren koksu węgla antracytowego lub grafitu oraz źródło węgla w procesie dosycania. Miesza się go z suchym zestawem do produkcji wyrobów węglowych i grafitowych, a następnie formuje kształtki. Alkohol benzylowy wpływa na obniżenie temperatury mięknienia paku, w wyniku reakcji chemicznej z węglowodorami o dużej masie cząsteczkowej, prowadząc do ich rozkładu. W efekcie tworzą się nietoksyczne związki o niskiej masie cząsteczkowej które zmniejszają lepkość paku, co pozwala na prowadzenie procesu formowania wyrobów węglowych i grafitowych we wczesnych stadiach ich otrzymywania w temperaturze pokojowej, bądź w temperaturze poniżej temperatury mięknienia paku wyjściowego. Prowadzenie wczesnych etapów technologicznych w obniżonej temperaturze lub nawet pokojowej powoduje eliminacje głównego zagrożenia stosowania paków zawierających WWA, w szczególności B[a]P. Poprawia to znacząco bezpieczeństwo pracy pracowników oraz przyczyni się do redukcji uwalnia produktów toksycznych do środowiska. W konwencjonalnych sposobach formowania wyrobów węglowych procesy wymagały zwykle podgrzania surowca do temperatury około 50°C powyżej temperatur mięknienia paku, w której następowało intensywne wydzielanie się WWA do atmosfery.

Alkohol benzylowy może być stosowany zarówno jako modyfikator paków miękkich o temperaturze mięknienia około 100-150°C i paków twardych o temperaturze mięknienia powyżej 200°C, powodując obniżenie zawartości B[a]P w obydwu przypadkach w zakresie 50- 60%.

Dużą korzyścią zaproponowanej metody jest możliwość przygotowania modyfikowanego paku bezpośrednio w zakładzie produkcyjnym, w którym jest on stosowany do wyrobów węglowo-grafitowych. Proces nie wymaga specjalnej aparatury poza mieszalnikami,

które stosowane są powszechnie w branży materiałów węglowo-grafitowych.

Wynalazek objaśniono poniżej w praktycznych przykładach jego realizacji, nie ograniczających jego zakresu.

Przykład 1

Do rozdrobnionego proszku paku węglowego o frakcji ziaren od 100 do 200μm, charakteryzującego się temperaturą mięknienia 235°C i zawartością B[a]P na poziomie 300 ppm, dodaje się 23% wagowych alkoholu benzylowego. Składniki miesza się za pomocą mieszadła Eiricha, w temperaturze 80°C, początkowo z prędkością 50 obr./min, przez 2 minuty, a następnie z prędkością 600 obr./min, przez 13 minut. Otrzymany produkt charakteryzuje się temperaturą mięknienia (wg. Mettlera) 100°C, a udział B[a]P wynosi 120 ppm (ulega obniżeniu w stosunku do zawartości początkowej o 60%).

Przykład 2

Do rozdrobnionego proszku paku węglowego o frakcji ziaren od 200 do 400μm, charakteryzującego się temperaturą mięknienia 140°C i zawartością B[a]P na poziomie 600 ppm, dodaje się 20% wagowych alkoholu benzylowego. Składniki miesza się za pomocą mieszadła Eiricha, w temperaturze 20°C, początkowo z prędkością 50 obr./min, przez 2 minuty, a następnie z prędkością 600 obr./min, przez 20 minut. Otrzymany produkt charakteryzuje się temperaturą mięknienia (wg. Mettlera) 100°C, a udział B[a]P wynosi 270 ppm (ulega obniżeniu w stosunku do zawartości początkowej o 55%).

Przykład 3

Do rozdrobnionego proszku paku węglowego o frakcji ziaren od 100 do 200μm, charakteryzującego się temperaturą mięknienia 103°C i zawartością B[a]P na poziomie 12700 ppm, dodaje się 21% wagowych

alkoholu benzylowego. Składniki miesza się za pomocą mieszadła Eiricha, w temperaturze 20°C, początkowo z prędkością 50 obr./min, przez 2 minuty, a następnie z prędkością 600 obr./min, przez 10 minut. Otrzymany produkt charakteryzuje się temperaturą mięknienia (wg. Mettlera) 35,5°C, a udział B[a]P wynosi 5080 ppm (ulega obniżeniu w stosunku do zawartości początkowej o 60%).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji paku węglowego, przeznaczonego do wytwarzania wyrobów węglowych i grafitowych, polegający na mieszaniu go z organicznym związkiem chemicznym i ogrzewaniu, znamienny tym, że pak węglowy o temperaturze mięknienia od 100 do 235°C rozdrabnia się do uzyskania proszku o średniej wielkości cząstek od 100 do 400 μm i miesza z alkoholem benzylowym w ilości od 10 do 60% wagowych, przez 10 do 20 min, w temperaturze od 20 do 80°C.
2. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że pak węglowy miesza się z alkoholem benzylowym początkowo z prędkością 50 obr./min, przez 2 minuty, a następnie z prędkością 600 obr./min, przez 10-20 minut.

URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.441178

Klasyfikacja zgłoszenia: C10C3/02 (2006.01), C10C3/00 (2006.01), C08L95/00 (2006.01)

Poszukiwania prowadzone w klasach: C10C; C08L

Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: bazy UPRP, Epoquenet (Epodoc), Espacenet; wyszukiwarki: Google i Google Scholar

Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN 103834423 A (UNIVERSITY WUHAN SCIENCE & ENG., CN), 04.06.2014	1-2
A	CN 106244183 A (UNIVERSITY HEBEI TECHNOLOGY, CN), 21.12.2016	1-2
A	CN 107033614 A (HUBEI GREENHOME MATERIALS TECH. INC., CN), 11.08.2017	1-2
A	PL 181568 B1 (INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ, PL), 31.08.2001	1-2

☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
& – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał/-a: Monika Szymańska data 28.12.2022r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 13.05.2022 r.