

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6539726号
(P6539726)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/532 (2006.01)

C O 4 B 35/532

請求項の数 23 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-512446 (P2017-512446)	(73) 特許権者	516340593
(86) (22) 出願日	平成27年5月5日 (2015.5.5)		カルボンヌ サヴォワ
(65) 公表番号	特表2017-519713 (P2017-519713A)		フランス国 ヴェニシュー, リュ ルイ
(43) 公表日	平成29年7月20日 (2017.7.20)		ジュヴェ, 30
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/000093	(74) 代理人	110001427
(87) 国際公開番号	W02015/173479		特許業務法人前田特許事務所
(87) 国際公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)	(72) 発明者	アラール ベネディクト
審査請求日	平成30年2月28日 (2018.2.28)		フランス国 ミオン, アレ デ ゾベピー
(31) 優先権主張番号	1401115		ヌ, 10
(32) 優先日	平成26年5月16日 (2014.5.16)	(72) 発明者	フィグラ フロラン
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 ヴルル, ビス リュ ルイ
			ヴェルネイ, 31
		(72) 発明者	ロズ ジャンミシュル
			フランス国 リヨン, リュ マリー マド
			レーヌ フルカード, 16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンブロックの製造に使用するための炭素系複合材料の調製プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素系複合材料を調製するプロセスであって、

a) 少なくとも、複数の炭素質原料と、溶剤、リグニン、および、必要な場合には、少なくとも1つの結合剤を含むバインダーとからなる混合物を、以下の数式によって定義されたR比に基づいて調製する工程、

(リグニンの質量) / (バインダーの質量) = R (式中、バインダーの質量は、リグニンの質量、溶剤の質量および該当する場合には少なくとも1つの結合剤の質量の合計に相当する)

b) 工程b) の終了時に得られる炭素系複合材料のR比の値が工程a) における混合物のR比の値よりも大きくなるようにR比の値を変動させることによって、ペースト状の炭素系複合材料が得られるまで、工程a) の終了時に得られる混合物をゲル化する工程、および

c) 所望の形状になるように、工程b) の終了時に得られるペースト状の炭素系複合材料を成形する工程とを少なくとも含み、

工程b) は、前記溶剤の少なくとも一部を蒸発させることにより行われる、または工程a) の完了時に得られた前記混合物にリグニンを添加することにより行われることを特徴とする調製プロセス。

【請求項2】

工程a) では、前記混合物は、7よりも高いpH、好ましくは8と12との間のpHを

10

20

有することを特徴とする請求項 1 に記載の調製プロセス。

【請求項 3】

前記溶剤は、炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア性水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化マグネシウム水溶液、および酸化カルシウム水溶液の中から選択された塩基性水溶液であることを特徴とする請求項 2 に記載の調製プロセス。

【請求項 4】

前記溶剤は有機溶剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の調製プロセス。

【請求項 5】

前記溶剤は、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、2-メトキシエタノール、アセトン、およびエタノールの中から選択された有機溶剤であることを特徴とする請求項 4 に記載の調製プロセス。

10

【請求項 6】

前記リグニンはクラフトリグニンであることを特徴とする請求項 1～5 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 7】

工程 a) において前記混合物に含まれる前記リグニンは、粉末状であることを特徴とする請求項 1～6 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 8】

前記リグニンは、工程 a) より前に、前記溶剤の少なくとも一部に溶解されていることを特徴とする請求項 7 に記載の調製プロセス。

20

【請求項 9】

工程 a) における前記混合物は、前記炭素質原料、粉末状の前記リグニン、および前記溶剤をミキサーに入れることによって調製されることを特徴とする請求項 7 に記載の調製プロセス。

【請求項 10】

工程 a) より前に、まず、工程 a) における前記混合物に含まれる乾燥分をすべて混ぜ合わせるによりプレミックスを調製することを特徴とする請求項 7 に記載の調製プロセス。

【請求項 11】

工程 a) における前記混合物は、少なくとも 1 つの結合剤を含むことを特徴とする請求項 1～10 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

30

【請求項 12】

前記結合剤は、多糖類および炭水化物類の中から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の調製プロセス。

【請求項 13】

工程 a) における前記混合物中の R 比の値は、0.25 よりも小さく、好ましくは 0.07 と 0.25 との間であり、より好ましくは 0.15 と 0.20 との間であることを特徴とする請求項 1～12 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 14】

工程 b) の完了時に得られる前記炭素系複合材料のペーストにおける R 比の値は、0.25 よりも大きく、好ましくは 0.30 よりも大きく、より好ましくは 0.30 と 0.70 との間であることを特徴とする請求項 1～13 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

40

【請求項 15】

前記 R 比の値に、ゲル化工程 b) の間には最低でも 1.2 と等しく、好ましくは最低でも 1.5 と等しい S 係数を乗じることを特徴とする請求項 1～14 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 16】

前記 S 係数は、5 よりも小さく、好ましくは 3 よりも小さいことを特徴とする請求項 15 に記載の調製プロセス。

50

【請求項 17】

工程 a) における前記混合物は、5℃と50℃との間の温度で混合されることを特徴とする請求項 1～16 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 18】

工程 c) における成形は、押出し成形、押圧、振動締固め、または鋳造により行われることを特徴とする請求項 1～17 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 19】

工程 c) の完了時に、成形された炭素系複合材料を固体化する工程をさらに備えることを特徴とする請求項 1～18 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 20】

前記固体化する工程は、30℃と100℃との間の温度で実施される乾燥および／または空気対流の適用で構成されることを特徴とする請求項 19 に記載の調製プロセス。

【請求項 21】

炭酸ナトリウム水溶液にクラフトリグニン粉末を溶解することにより、リグニンの塩基性水溶液を調製する工程、

複数の炭素質原料を前記リグニンの塩基性水溶液と混ぜ合わせることににより混合物を調製する工程、

前記炭酸ナトリウム水溶液を蒸発させることににより、前の工程で得られた混合物が自発的にゲル化し、ペースト状の炭素系複合材料を得る工程、および

前記ペースト状の炭素系複合材料を成形する工程とを少なくとも含む

ことを特徴とする請求項 1～20 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセス。

【請求項 22】

カーボンブロック製造プロセスであって、

a) 請求項 1～21 のうちいずれか 1 項に記載の調製プロセスを用いて炭素系複合材料を調製する工程、および

b) 固体焼成炭素系複合生成物を得るために、工程 a) の完了時に得られた炭素系複合材料を加熱 (cook) する工程を少なくとも含む

ことを特徴とするカーボンブロック製造プロセス。

【請求項 23】

工程 b) の完了時に得られる前記生成物を黒鉛化する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 22 に記載のカーボンブロック製造プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンブロック（例えば、プリベーク陽極またはセーデルベリ (Soderberg) 陽極、アルミニウム産業における陰極、鉄鋼製造および電気冶金の分野における電極、あるいは耐火炭素質ブロック）の製造に使用するための炭素系複合材料の調製プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウム産業において従来の方法で実施されるカーボンブロックの製造プロセスは、以下の工程を含む。

a) 複数の炭素質原料（例えば、コークス、無煙炭、およびグラファイトから選択されたもの）と、ピッチと、場合によっては、例えば成形および熱処理を容易にするために用いる複数の添加剤とを含む混合物を調製する。ピッチは、この混合物中でバインダーとして使用する。

b) この混合物を、約 160℃の温度まで加熱する。その結果、ピッチが液状になって炭素質原料を湿らす。この混合物は、約 1 時間混練される。

c) 混練の終了時には、温度を約 110℃まで下げることによって混合物を冷却して、例えば、押出し成形、押圧、振動締固め、鋳造などにより、成形できるだけの結合力のある

10

20

30

40

50

ペースト状の炭素系複合材料を得る、すなわち、密度を高くして何らかの所要形状にする。このようにして、「未加工」の生成物を得る。

d) この後、成形された「未加工」の生成物を急速に冷却し、取り扱いの際に、破損の危険がなくなるようにする。

e) この後、このようにして得られた生成物を焼成する。この生成物を黒鉛化してもよい。

【0003】

ピッチは、高分子量の石油の蒸留残留物またはコールタールの蒸留残留物である。

【0004】

焼成は、ピッチをコークス化することにより生成物を導電化するために行われる。焼成温度は約1000℃である。黒鉛化は、3000℃前後でコークスをグラファイトにするために行われる。

【0005】

この製造プロセスは、焼成と黒鉛化との間および／または黒鉛化後に含浸工程を含んでもよい。

【0006】

焼成は、通常、ある期間の後、混合・混練・成形装置からある程度離れた炉内で行われる。この期間は、操作上の必要条件に応じて変動する。上述の理由のため、成形工程（例えば、押出し成形工程）の終了時における炭素質生成物の形状が全く同じに保たれることが不可欠である。同じことが、この生成物の貯蔵および搬送中にも当てはまる。

【0007】

成形工程の終了時にこの生成物の特徴を実現すべく、コークス、グラファイト、および無煙炭が容易には湿らない炭素質材料であることを踏まえて、ピッチは、これらの炭素質原料の混合物用のバインダーとして用いられる。

【0008】

ピッチが十分な粘度になって炭素質原料を湿らすことにより混練工程中に均質な混合物を生成するためには、混合物を少なくとも160℃の温度まで加熱する必要がある。しかしながら、このような高温時には、ピッチは、毒性の高い粒子およびガス（すなわち、多環芳香族炭化水素）を放出する。また、ピッチは、発がん性化合物であることが知られている。

【0009】

このため、このカーボンプロック製造プロセスは、炭素系複合材料を調製する際にピッチをバインダーとして用いるが、放出される揮発性材料の毒性の点で完全に満足できるものではない。

【0010】

また、この製造プロセスにおける工程は、とりわけ、各製造工程（混練、成形）でピッチの湿潤性および炭素質原料混合物の流動性を調整するために、高温（具体的には、ほぼ100℃と160℃との間）で実施されなければならない。言い換えれば、この製造プロセスは、相当量のエネルギー（具体的には熱エネルギー）を消費する。

【0011】

この点において、米国特許第4,072,599号明細書には、炭素質原料用のバインダーとしてピッチを用いるカーボン電極製造プロセスの例が記載されている。上述のように、このプロセスは、放出される揮発性材料の毒性の点で満足できるものではない。

【0012】

また、このカーボン電極製造プロセスの代替プロセスが記載されている米国特許第4,704,230号明細書がよく知られている。この米国特許第4,704,230号明細書では、上述の炭素質原料用のバインダーは、等しい割合の尿素およびリグノスルホネートからなる。尿素およびリグノスルホネートは、固体として混合物に添加される。炭素質原料を混合させる工程は、混合物を十分に均質化するために尿素を液化してこれを液状に維持すべく、少なくとも132℃の温度で実施される。この後、カーボン電極の製造に適し

10

20

30

40

50

た炭素系複合材料を得るべく、押出し成形等の従来技術を用いて、混合物を成形する。

【0013】

このため、米国特許第4,704,230号明細書に記載されたプロセス中では、ピッチが、尿素およびリグノスルホネートからなる別のバインダーに替えられるので、ピッチが起因となる毒物排出の問題を最小限にできる。

【0014】

ただし、この炭素系複合材料調製プロセスも、尿素的融点が原因で少なくとも132℃の高温で実施されなければならないので、非常に大量のエネルギーを消費し、リグノスルホネート中の揮発性有機化合物を放出することになる。

【0015】

また、この調製プロセスの完了時に得られる炭素系複合材料に含まれる尿素は以下の欠点を有する。

- ・この尿素により、炭素系複合材料の炭素利用率が下がる。尿素は、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ で表される化学式を有する有機化合物である。
- ・この尿素により、炭素系複合材料の気孔率が上がる。なぜなら、カーボン電極製造プロセスにおける焼成工程中に尿素を脱ガス処理するからである。

【0016】

また、この製造プロセス中に温度が上昇することにより、リグノスルホネートがダメージを受け、リグノスルホネートの結合特性が低下し得る。リグニンは、80℃から劣化する傾向にあることが分かっている。言い換えれば、この炭素系複合材料製造プロセスにおいて、このような高温（約132℃）下でリグニンをリグノスルホネートの形でバインダーに使用することは最適ではなく、リグニンが上述のプロセス中に劣化することは確実にある。

【0017】

米国特許第4,704,230号明細書に記載のプロセスは、カーボン電極のようなカーボンブロックを製造するために炭素系複合材料を調製するための従来のプロセスの代替プロセスであるが、以上のような理由のため、このプロセスも十分に満足できるものではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、カーボンブロック製造プロセス（より広義には、カーボンブロックを製造するために炭素系複合材料を調製するプロセス）に固有の、上に詳述した欠点を修正することを提案するものである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本プロセスの発明者らは、発がん性化合物として分類される化合物（ピッチ等）を用いないのに加えて、今まで知られてきた調製プロセスよりも必要エネルギー量がはるかに少ない、新しい炭素系複合材料調製プロセスを実に驚くべき方法で開発した。同時に、このプロセスにより、カーボンブロックの製造に使用するのに全面的に適した物理的特性および化学的特性を有する炭素系複合材料を実現する。

【0020】

本発明に係る調製プロセスは以下の長所も有する。

- ・このプロセスでは、ピッチを用いた従来のプロセスよりもバインダーの必要量が少なくてすむ。このことは、調製プロセスの炭素利用率が向上し、原料のコストが低減するという点で好適である。
- ・このプロセスは、カーボンブロック用の炭素系複合材料を調製するプロセスを行うために作られた既存の設備において、何の問題もなく実施できる。

【0021】

このため、本発明の第1の主題は、炭素系複合材料を調製するプロセスである。このプ

10

20

30

40

50

ロセスは、

a) 少なくとも、複数の炭素質原料と、溶剤、リグニン、および、必要な場合には、少なくとも1つの結合剤を含むバインダーとからなる混合物を、以下の数式によって定義されたR比に基づいて調製する工程、

(リグニンの質量) / (バインダーの質量) = R (式中、バインダーの質量は、リグニンの質量、溶剤の質量および該当する場合には少なくとも1つの結合剤の質量の合計に相当する)

b) 工程b) の終了時に得られる炭素系複合材料のR比の値が工程a) における混合物のR比の値よりも大きくなるようにR比の値を変動させることによって、ペースト状の炭素系複合材料が得られるまで、工程a) の終了時に得られる混合物をゲル化する工程、および

c) 所望の形状になるように、工程b) の終了時に得られるペースト状の炭素系複合材料を成形する工程、を少なくとも含むことを特徴とする。

【0022】

上記調製プロセスの工程a) では、上記混合物は、

- ・ コークス(石油コークス、ピッチコークス、金属コークス、鋳物用コークスなど)
- ・ 無煙炭
- ・ 炭素質ブロックから再生利用された材料、すなわち、粉碎された炭素質ブロックの破片
- ・ (約3000℃の温度で黒鉛化可能な炭素を熱処理することにより得られる) 人造グラファイト

の中から選択される最適な組み合わせの炭素質材料を含む。

【0023】

上記炭素質原料の粒径は、好ましくは50mmよりも小さく、より好ましくは30mmよりも小さい。上記炭素質原料およびこれらの粒径は、当業者によって選択され、当業者が上記炭素系複合材料に望む物理的特性、化学的特性および機械的特性に応じて決められる。

【0024】

「バインダー」という語は、上記リグニン、溶剤、および、もしあれば結合剤をまとめて呼ぶときに使われる。リグニンの質量は、リグニンの乾燥分の質量であると理解される。

【0025】

上記プロセスの工程b) の間にR比を修正することにより、具体的には、工程a) において、上記バインダーによる上記炭素質原料の十分な湿潤性を実現できるとともに、工程b) において上記バインダーをゲル化することにより上記混合物をゲル化できる。

【0026】

上記混合物のゲル化とは、成形できるだけの結合力があるペースト状の炭素系複合材料が得られるまで上記混合物の粘度が変化する(R比とともに高くなる)ことを意味する。これは、R比を変動させると、バインダーの粘度が変化するからである。

【0027】

成形とは、上記ペースト状の炭素系複合材料の密度を高くすることと、例えば、押出し成形、押圧、振動締固め、または鋳造により上記ペーストを特定の所要形状にすることを意味する。

【0028】

好ましくは、上記R比の値に、ゲル化工程b) の間には最低でも1.2と等しく、好ましくは最低でも1.5と等しいS係数を乗じる。

【0029】

試験によれば、このようにR比を変化させることにより、混合物の流動性を変化させ、工程a) において、リグニンにより炭素質原料の湿潤性を最適化できるのに続いて、工程b) の完了時に、成形に適した上記炭素系複合材料の結合力を実現できる。

【0030】

しかしながら、このS係数は、好ましくは5よりも小さく、より好ましくは3よりも小さい状態に保たれるべきであり、これにより、上記ペースト状の炭素系複合材料を乾燥し過ぎないようにし、且つ／または、上記バインダーから多すぎる量の溶剤を除去するのに必要なエネルギーを制限する。

【0031】

本発明のある実施形態では、工程a)における上記混合物中の上記溶剤は、水溶液である。

【0032】

本発明のある実施形態では、上記調製プロセスの工程a)では、上記混合物のpHが塩基性、すなわち、7よりも高く、好ましくは8と12との間である。これにより、腐食のリスクが回避され、特に、粉末状のリグニンが上記混合物に添加された場合、リグニンの溶解が促進される。

10

【0033】

また、pHが塩基性であることにより、周囲温度下でも上記混合物の炭素質原料の湿潤性の向上および湿潤の促進が可能になる。

【0034】

よって、これらすべての理由のため、pHが塩基性であることは、本発明に係る調製プロセスの工程a)では好適であり得る。

【0035】

これを実現するために、上記混合物は、炭酸ナトリウム、アンモニア性塩基、または、水酸化カリウム(KOH、すなわちカセイカリ)、水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)および酸化カルシウム(CaO、すなわち生石灰)等の弱い塩基から選択された少なくとも1つの塩基を含むことがより望ましい。

20

【0036】

このため、工程a)の上記溶剤は、好適には、炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア性水溶液、または、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムおよび酸化カルシウム等の弱い塩基の水溶液の中から選択される。

【0037】

上記溶剤として炭酸ナトリウム水溶液が使用される場合、本発明に係る調製プロセスの完了時に得られる上記炭素系複合生成物は、上記炭素系複合生成物を特定の用途で使用する場合(例えば、アルミニウム電気分解用の陽極を製造する場合)に不利になる濃度のナトリウムを含み得る。このため、上記炭素系複合材料をこれらの用途で使用する場合、アンモニア性水溶液等の他の溶剤が代わりに使用される。アンモニア性水溶液の利点は、60℃前後で容易に蒸発するので、最終生成物(上記炭素系複合材料)中に検出されないことである。

30

【0038】

上記水溶液中の塩基の質量濃度は、好ましくは、30%未満であり、より好ましくは、1%と10%との間である。

【0039】

本発明の別の実施形態では、上記溶剤は有機溶剤であり、好ましくは、クラフトリグニンが溶けやすい有機溶剤である。以下に、クラフトリグニンについて詳細に説明する。

40

【0040】

上記有機溶剤は、好ましくは、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、2-メトキシエタノール、アセトン、およびエタノールの中から選択される。これらの有機溶剤は、クラフトリグニンを溶解するという利点を有する。

【0041】

本発明に係る調製プロセスに従って得られる炭素系複合材料が、カーボンプロック(例えば、アルミニウム電気分解用の陽極)を製造するためのものであり、その産業用途において、これらのカーボンプロック中のナトリウム濃度が低いかまたはゼロであることが要求される場合には、有機溶剤(好ましくは、上に詳述された有機溶剤)の使用を優先でき

50

る。

【0042】

上記溶剤は、水性溶剤および有機溶剤の二元混合物であってもよい。

【0043】

リグニンは、メトキシ化フェニルプロパン構造からなる3次元非晶質ポリマーである。リグニンは、熱可塑性ポリマーである。リグニンは、パラクマリルアルコール、コニフェリルアルコール、およびシナピルアルコールを重合したものであってもよい。

【0044】

工程a)の上記混合物中の上記リグニンは、好ましくは、製紙プロセス（例えば、パルプを製造するプロセス）に由来する。このプロセス中、リグニンは、残留物として生成され、セルロースファイバーだけが残るように木材の望ましくない成分をできる限り除去するために、あらゆる努力がなされる。

10

【0045】

パルプ製造プロセス中には、リグニンを含有する黒液が、残留物として回収される。これらの黒液は、以下の物質から構成され得る。

・（「クラフトプロセス」としても知られる）硫酸塩法にて生成される黒液中に存在するリグニンであるクラフトリグニン。世界で製造される化学パルプのほぼ90%は、炭酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムに基づくこの硫酸塩法によるものである。クラフトリグニンは、チオリグニンおよびフェノラートの混合物である。クラフトリグニンは、疎水性の物質であるが、アルカリ性媒体に溶ける。クラフトプロセスにより得られるリグニンは、塩基性水溶液に溶けやすいことが分かっている。

20

・（「重亜硫酸法」とも呼ばれる）亜硫酸塩法による黒液中にあるリグノスルフェート（lignosulfates）。これらの物質は、水溶性であるが、これらの硫黄含有量は、6%に達し得る。リグノスルフェートは、上述の米国特許第4,704,230号明細書に記載されたプロセスで使用されるリグニンと同族のものである。

【0046】

このため、発明の本実施形態では、調製プロセスの利点は、製紙プロセス（例えば、パルプ製造）において残留物として生じたリグニンを再生利用することである。リグニンは、（セルロースに次ぐ）第2の天然ポリマーであり、大量に使用できるという利点がある。

30

【0047】

調製プロセスの工程a)では、上記混合物中のリグニンは、好ましくは、クラフトリグニンである。クラフトリグニンには、リグノスルホネートと比べて、以下の長所がある。

・クラフトリグニンは、硫黄含有量が少ない。硫黄がある場合、アルミニウム電気分解プロセス、焼成、または、炭素質材料の黒鉛化中には、環境の観点から不利になり得る。

・クラフトリグニンは、上述の通り、塩基性媒体に溶けやすい。工程a)における上記混合物用の塩基性水溶液により、官能基同士（具体的には、酸同士、リグニン分子同士）の起こり得る相互作用の中和、および、リグニンの溶解の促進が可能になる。

【0048】

本発明のある実施形態では、リグニンは、クラフトプロセスにより得られた黒液の形で、工程a)における上記混合物に混合される。この後、工程a)の上記混合物中の溶剤は、少なくとも、クラフトリグニンが溶解された黒液を含有する。

40

【0049】

しかしながら、上記黒液は、品質が変動し得る。これにより、得られた炭素質生成物の物理的特性、化学的特性、および機械的特性がばらつくリスクが生じる可能性がある。

【0050】

この理由のため、本発明の別の実施形態では、工程a)で混合物に混合されたリグニンは、リグニンパウダーとして提供される。リグニンは、好ましくは、クラフトプロセス中に生じた黒液の抽出および浄化を行うためのプロセスから得られたものである。このリグニンパウダーは、不純物を含まないという利点を有する。

50

【0051】

粉末のリグニン化合物を得ることを目的として、黒液に含まれるリグニンの抽出および浄化を行うためのプロセスは、酸処理、アルカリ処理、または熱処理から構成され得る。リグニンは、二酸化炭素および硫酸を酸性化することにより、クラフトプロセスにおいて黒液から析出される。これに関して、米国特許出願公開第2010/0325947号明細書には、不純物を含まないリグニンを得ることが可能となるパルプ製造プロセスで生じる黒液から、粉末状のリグニンを抽出するプロセスが記載されている。このプロセスは、商用名「リグノブースト (ligno boost (R))」により知られている。製紙産業のクラフトプロセス中に生じた黒液に由来するリグニンの抽出および浄化を行うプロセスは、十分に当業者の能力の範囲内である。

10

【0052】

粉末状のリグニンが存在する本発明の実施形態では、このリグニンパウダーは、調製プロセスの工程a)よりも前に、好ましくは塩基性溶液（例えば、7よりも高いpHを有する水溶液、より好ましくは8と12との間のpHを有する水溶液）である溶剤の少なくとも一部に溶解されていてもよい。この好ましいpHの範囲の利点は、リグニンを効果的に溶解できることと、混合物の調製を産業的に行うのが容易であることとの両方である。高塩基性水溶液は、産業レベルにおける取り扱いに関して多くの問題がある。続いて、このように得られたリグニンを含有する塩基性水溶液は、工程a)における炭素質原料を含む混合物に混合される。

【0053】

リグニンパウダーの溶解は、周囲温度で行ってもよい。あるいは、約80℃までリグニンおよび溶剤の温度を上昇させることにより、リグニンパウダーの溶解を促進してもよい。

20

【0054】

本発明の別の実施形態では、上述の炭素質原料に加えて、粉末状のリグニン、および、上に詳述したように、好ましくは塩基性水溶液（例えば、炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア性水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) 水溶液、または酸化カルシウム水溶液）である溶剤をミキサーに入れることにより、工程a)の混合物を調製する。

【0055】

本発明の別の実施形態では、工程a)よりも前に、まず、工程a)における混合物に含まれる乾燥物質（すなわち、少なくとも炭素質原料および粉末状リグニン）をすべて混ぜ合わせるによりプレミックスを調製する。その後、溶剤をこのプレミックスに添加する。

30

【0056】

本発明のある実施形態では、工程a)における混合物は、全質量中の以下の質量パーセントの乾燥物質をこの混合物中に含む。

- ・ 80%～97%、好ましくは90%～97%の複数の炭素質原料
- ・ 3%～20%、好ましくは3%～10%のリグニン

【0057】

炭素質原料およびリグニンの割合は、本発明に係る調製プロセスの完了時に得られる炭素系複合材料に必要な物理的特性および化学的特性に応じて調整できる。工程a)の混合物中の成分をこのように調整することは、十分に当業者の能力の範囲内である。

40

【0058】

好適には、工程a)における混合物は、少なくとも1つの結合剤を含む。この結合剤は、上記混合物中のリグニンの結合特性を向上させる効果がある。

【0059】

結合剤は、多糖類および炭水化物類の中から選択されてもよい。特に、これらの材料は、本発明に係る調製プロセスに従って得られた炭素系複合材料の炭素利用率を向上させる。これらの材料は、リグニンとの相互作用が強いことが知られている。

50

【0060】

工程 a) における混合物中では、結合剤の質量は、リグニンの質量の 20% に達し得る。

【0061】

工程 a) における混合物中の R 比の値は、好ましくは 0.25 未満であり、より好ましくは 0.07 と 0.25 との間であり、さらに好ましくは 0.15 と 0.20 との間である。

【0062】

工程 a) における混合物中における、上に定義された R 比は、以下を確保するために特に適切である。

- ・リグニンの良好な溶解性
- ・炭素質原料の良好な湿潤性
- ・本発明に係る調製プロセスの工程 a) における混練の容易性

【0063】

これにより、工程 a) の完了時に均質な混合物を得ることができる。また、工程 a) では、混合物中の溶剤の量を可能な限り少なくすることが有効である。なぜなら、この後、調製プロセス中に、溶剤の少なくとも一部を除去することが必要になり得るからである。

【0064】

工程 a) における混合物は、当業者に公知の添加剤をさらに含有してもよい。これらの添加剤は、調製プロセスの完了時に得られる炭素系複合材料の成形および熱処理を容易にするために用いる。

【0065】

工程 a) における混合物は、好適には、5℃と 50℃との間の温度、好ましくは 10℃と 40℃との間の温度、より好ましくは 15℃と 25℃との間の温度で混練される。このため、調製プロセスの工程 a) は、周囲温度で実施されてもよい。このように工程 a) を実施することは、本発明に係る調製プロセスのエネルギー消費の観点から特に好適である。

【0066】

上述したように、例えば、粉末状のリグニンが混合物に添加された場合、溶剤にリグニンを溶解し易くするために、調製プロセスの工程 a) の開始時に、混合物の温度を約 80℃まで上昇させてもよい。

【0067】

調製プロセスの工程 a) において均質な混合物を得るために、例えば、混練機、コンクリートミキサー、または、上記炭素質原料を混合するのに適した他のタイプのミキサーを用いてもよい。

【0068】

工程 a) では、混合物を混合する際に、炭素質原料が溶剤およびリグニンにより完全に湿らされることにより、リグニンが上述の炭素質原料のバインダーとして作用するようにすることが重要である。

【0069】

上記プロセスの工程 b) では、工程 a) の終了時に得られる混合物が、ペースト状の炭素系複合材料になるまでゲル化される。

【0070】

工程 b) ではペースト状の炭素系複合材料を得ることが重要である。この目的は、上記材料（すなわち、原料）の物理的特性および化学的特性を効果的にするとともに、上述の最新の調製プロセスを用いて得られる炭素系複合材料の物理的特性および化学的特性と同等にするためである。

【0071】

上述のように、ゲル化工程 b) の間、上に定義された R 比の値は、工程 a) における混合物の R 比の値に応じて大きくなる。

10

20

30

40

50

【0072】

驚くべきことに、上に定義されたこのR比を大きくすれば、工程a)の完了時に得られる混合物が自発的にゲル化し、ペースト状の炭素系複合材料になることが分かっている。このペースト状の炭素系複合材料は、工程c)で成形できるだけの結合力があり、本発明の調製プロセスに従って得られた炭素系複合材料についての上に詳述された産業上の用途に応じた取り扱いをするのに最適である。

【0073】

工程b)の完了時に得られるペースト状の炭素系複合材料のR比の値は、好適には0.25よりも大きく、より好ましくは0.30よりも大きく、さらに好ましくは0.30と0.70との間である。しかしながら、R比の値が過度に大きい（すなわち、0.70よりも大きい）場合の欠点としては、工程b)の完了時に得られるペースト状の炭素系複合材料が粉々になり得ることが挙げられる。

10

【0074】

好適には、工程b)であるゲル化工程は、5℃と150℃との間の温度で実施する。

【0075】

本発明のある実施形態では、工程b)は、溶剤の少なくとも一部を蒸発させることにより実施される。例えば、工程a)において混合物中にあった溶剤の半分を蒸発させることにより、上に定義されたR比の値が、工程a)の混合物中では、0.20であったが、工程b)の完了時には0.40になる。

【0076】

例えば、溶剤の蒸発は、25℃と150℃との間の温度で、好ましくは、リグニンの劣化を回避するために40℃と80℃との間の温度で、より好ましくは約50℃の温度で、空気吸引または空気対流により工程a)の混合物を乾燥させることにより行われる。この蒸発は、好適には15分と1時間との間の時間、より好ましくは約30分間行われる。

20

【0077】

溶剤蒸発装置としては、ミキサー、混練機、コンクリートミキサー、回転ドラム、凍結乾燥機、加熱室、トンネル式乾燥機、マイクロ波加熱炉や高周波誘導炉等の炉内で加熱、吸引、空気対流を用いる蒸発システムが挙げられる。勿論、溶剤蒸発装置は、十分に当業者の能力の範囲内である。

【0078】

好適には、溶剤は、空気掃出をペースト状炭素系複合材料の攪拌と併用して、対流により蒸発させる。

30

【0079】

本発明の別の実施形態では、工程b)は、工程a)の完了時に得られる混合物にリグニンを添加することにより実施される。工程b)は、好ましくは、混合物が均質な状態を確実に保つように段階的に実施され、上に定義されたR比の値が好ましくは0.25よりも大きく、より好ましくは0.30よりも大きく、さらに好ましくは0.30と0.70との間になるまで実施される。

【0080】

非常に好適な方法では、工程b)において、工程a)の完了時に得られる混合物に、リグニン粉末（好ましくはクラフトリグニン粉末）を添加する。

40

【0081】

好ましくは、工程b)中にペースト状の炭素系複合材料を混練することにより、形成中の炭素系複合材料が全体にわたって均一にゲル化されるようにする。

【0082】

調製プロセスの工程b)は、アルミニウム製造または製鋼産業の技術分野において使用される従来の成形技術を用いてこの後に行われる成形に最適なペースト状炭素系複合材料を得るために重要である。

【0083】

調製プロセスの工程c)の間に、炭素系複合材料が所要形状になるように、工程b)の

50

完了時に得られるペースト状の炭素系複合材料を成形する。

【0084】

成形工程は、押出し成形、押圧、振動締固め、または鋳造により実施されてもよい。

【0085】

成形工程c)は、好適には、15℃と50℃との間の温度または周囲温度で実施される。この温度は、上に詳述した最新の炭素系複合材料調製プロセス中に必要な温度よりもはるかに低い温度である。

【0086】

必要な場合には、本発明に係る調製プロセスは、成形工程c)の完了時に、より容易に取り扱いおよび保存ができるように機械的強度を向上させるべく、成形された炭素系複合材料を凝固させる工程をさらに含む。

10

【0087】

この凝固工程は、好ましくは、熱処理（例えば、30℃と100℃との間の温度で実施される乾燥および／または空気対流の適用）で構成される。より厳密には、この凝固工程の間に、炭素系複合材料の表面に外皮が形成され、結合力および機械的強度を向上させる。

【0088】

本発明に係る炭素系複合材料調製プロセスの特に好適な実施形態は、

- ・炭酸ナトリウム水溶液にクラフトリグニン粉末（好適には精製されたクラフトリグニン）を好ましくは約80℃で溶解することにより（注：クラフトリグニン中の硫黄濃度、ナトリウム濃度、および灰分率（ash rate）は最小である）、例えば、質量濃度が500g/LでありpH10を有するリグニンの塩基性水溶液を調製する工程、

20

- ・好適には約10分間、周囲温度（約25℃）で、このようにして得られたリグニンの塩基性水溶液と複数の炭素質原料（例えば上に詳述されたもの）を混ぜ合わせることで混合物を調製する工程、

- ・好ましくは50℃の温度に設定された空気吸引ミキサー内で、上記炭酸ナトリウム水溶液を（好適には約30分間）蒸発させることにより、前の工程で得られた混合物が自発的にゲル化し、ペースト状の炭素系複合材料を得る工程、および

- ・例えば押出し成形により、周囲温度（すなわち、約25℃）で上記ペースト状の炭素系複合材料を成形する工程を含む。

30

【0089】

本発明に係る調製プロセスの完了時に得られる炭素系複合材料におけるバインダーの乾燥分の質量パーセント（すなわち、本質的にはリグニンの質量であり、ある特定の場合には、工程a)で混合物に添加された結合剤および乾燥した溶剤の残留物の質量）は、好適には10%未満、より好ましくは8%未満である。上述のバインダーの乾燥分の質量パーセントは、本発明に係るプロセスの完了時に得られる炭素系複合材料の乾燥分の合計質量に応じて計算される。

【0090】

なお、本発明における調製プロセスを用いて得られる炭素系複合材料は、ピッチをバインダーとして用いて得られる炭素系複合材料よりも50%少ない質量のバインダー乾燥分を含んでもよい。実際、ピッチの質量パーセントは、通常、このような炭素系複合材料の乾燥質量の10%と20%の間である。このため、本発明に係る調製プロセスは、炭素利用率が非常に高く、バインダーの使用量が少量であるので実施コストも低くなる。

40

【0091】

また、炭素系複合材料中のバインダーの質量パーセントを低減すれば、焼成中に放出される揮発性物質の生成をより急速に且つ大幅に抑制できる。

【0092】

このため、本発明に係る炭素系複合材料調製プロセスは、以下の長所を有する。

- ・ピッチを非発がん性物質すなわちリグニンに差し替えられるとともに、製紙プロセスの

50

残留物として生じたりグニンを再利用できる。

- ・このプロセスの混合工程、ゲル化工程、および成形工程を、既存の設備（具体的には、ピッチをバインダーとして用いる炭素系複合材料を調製するための設備）で実施できる。
- ・最新の炭素系複合材料の物理的特性および化学的特性に相当する最適な物理的特性および化学的特性を有する炭素系複合材料を実現しながら、このプロセスによる（熱）エネルギーの消費量を非常に大きく低減できる。

【0093】

実際、本発明に係る調製プロセスにおける工程が、最新プロセスの工程に必要な温度よりも低い温度で（または全く加熱する必要なく）実施されるので、本発明に係る調製プロセスの総エネルギー消費量（特に熱消費量）は、最新プロセスの総エネルギー消費量よりもはるかに低くてすむ（80%よりもさらに低い）。このことは、本発明の非常に大きな長所である。

10

【0094】

混合工程に関して留意すべきは、本発明に係る調製プロセスでは、例えばピッチまたは尿素およびリグニンの混合物をバインダーとして使用する従来の調製プロセスのように高温でこの工程を実施する必要がないということである。実際、本発明に係る調製プロセスの工程a)における混合工程は、周囲温度で行うことができる。

【0095】

最後に、本発明に係る調製プロセスによれば、最新のプロセスの生産性よりも少なくとも50%生産性が向上する。なぜなら、炭素質原料を湿らせるための混合工程は、ピッチまたは尿素およびリグニンの混合物を用いる場合よりも迅速に進み、材料を高温（すなわち、約160℃）に加熱する必要がなくなるからである。

20

【0096】

本発明はまた、本発明に係る調製プロセスで得られる炭素系複合材料をカーボンブラックの製造に用いる用途に関する。このカーボンブラックは、例えばアルミニウム電解槽または鉄鋼製造炉内で電極として使用されるか、あるいは、耐火物として使用される。

【0097】

本発明はまた、カーボンブロックを製造するプロセスに関する。このプロセスは、以下の工程を少なくとも含む。

a) 上述のような調製プロセスを用いて炭素系複合材料を調製する工程

30

b) 固体焼成炭素系複合生成物を得るまで、工程a)の完了時に得られた炭素系複合材料を加熱（cook）する工程

【0098】

本発明のある実施形態では、カーボンブロックを製造する上記プロセスは、工程b)の完了時に得られる上記生成物を黒鉛化する工程をさらに含む。

【0099】

通常の焼成工程および通常の黒鉛化工程は、完全に当業者の能力の範囲内である。これらの工程のパラメータは、電極製造（具体的には、アルミニウムまたは鉄鋼製造あるいは炭素質耐火物の製造）の技術分野において従来から使用されていた技術的パラメータである。

40

【0100】

上記カーボンブロックは、好ましくは、プリベーク陽極またはセーデルベリ（Soderberg）陽極、アルミニウム産業における陰極、鉄鋼製造および電気冶金の分野における電極、または耐火炭素質ブロックである。

【0101】

また、本発明に係るカーボンブロックを製造するプロセスは、カーボンブロックを製造する既存のプロセスを実施する設備（具体的には、炭素系複合材料を調製する際に、ピッチをバインダーとして用いる設備）で非常に容易に実施され得る。

【0102】

実際、このような設備における混合装置は、この装置に対して技術的に何ら変更を加え

50

ることなく、本発明に係る炭素系複合材料調製プロセスの工程 a) のために非常に容易に使用できる。

【0103】

また、本発明の調製プロセスにおける溶剤の蒸発によりゲル化が行われる工程 b) は、ミキサー、あるいは、空気対流を攪拌と組み合わせて用いる冷却装置で実施できる。これらの装置は、上述の最新カーボンプロック製造プロセスで通常使用するタイプの装置である。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】図1は、石油コークスを含む炭素質原料に対する接触角を基準とした等反応線図である。 10

【図2】図2は、グラファイトを含む炭素質原料に対する接触角を基準とした等反応線図である。

【図3】図3は、塩基性水溶液中のリグニンの質量濃度に応じて、pHの関数として粘度の変化を表す曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0105】

実施例

粉末状クラフトレグニンが溶解された炭酸ナトリウム水溶液の炭素質原料（より具体的には、a）石油コークスを含む炭素質原料（図1）、b）グラファイトを含む炭素質原料（図2））の湿潤性を求めるために分析が行われた。 20

【0106】

分析を行うために、炭酸ナトリウム水溶液のリグニン濃度およびpHを変動させ、これらの固形の炭素質生成物に対する接触角を、約25℃の周囲温度で測定した。接触角は、溶液中のリグニンと炭素質原料との表面相互作用、すなわち、湿潤性を表す。

【0107】

図1および図2は、リグニンの質量濃度およびpHの関数として、炭素質原料に対する溶液中のリグニンの接触角を基準とした等反応線図を示す。

【0108】

より正確には、リグニンの質量濃度は、以下の「数1」によって定義される。 30

「数1」

$$\text{リグニンの質量濃度} = (\text{リグニンの質量}) / (\text{バインダーの質量}) \times 100 \dots (1)$$

【0109】

言い換えれば、「数1」は、上に詳述されたR比の100倍に相当する。

【0110】

バインダーの質量は、リグニンおよび炭酸ナトリウム水溶液の質量の合計に相当する。

【0111】

リグニンを含有する塩基性水溶液は、石油およびグラファイトから選択される炭素質原料を湿らせるのに特に適していることが、図1および図2のグラフから分かる。なぜなら、接触角が小さい場合、湿潤性が高くなるからである。 40

【0112】

また、Pa・sで表される、粉末状クラフトレグニンが溶解された塩基性水溶液の粘度を、上に詳述された「数1」に従って求められるリグニンの質量濃度を変えて測定した。

【0113】

このため、図3の曲線は、リグニンの質量濃度が異なる場合の、粉末状クラフトレグニンが溶解された炭酸ナトリウム水溶液のpHの関数としての粘度の変化を表す。

【0114】

このため、リグニンの質量濃度が高くなればなるほど（R比が高くなればなるほど）、リグニンを含有する塩基性水溶液の粘度が高くなることが図3から分かる。 50

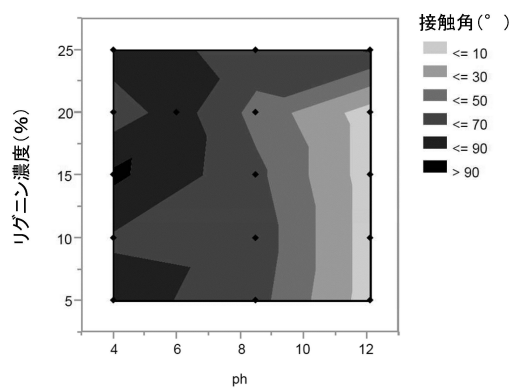
【0115】

このため、pHが8.5のときに、リグニンの質量濃度（すなわち、上に定義されたR比）を変動させれば、リグニンを含有する塩基性水溶液の粘度の実質的变化が見られる。

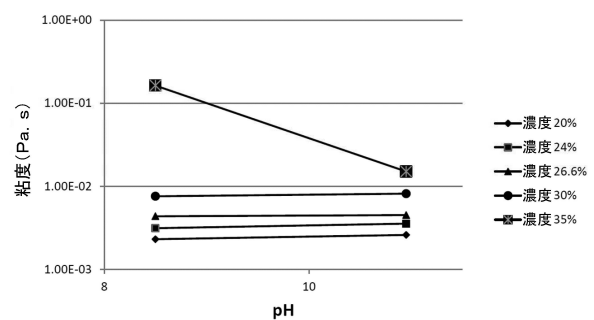
【0116】

上述の実験で見られた粘度の変化におけるこの現象は、本発明に係る炭素系複合材料調製プロセスにおける上に詳述された工程b)の間に混合物中で自発的にゲル化が起こる原因である。

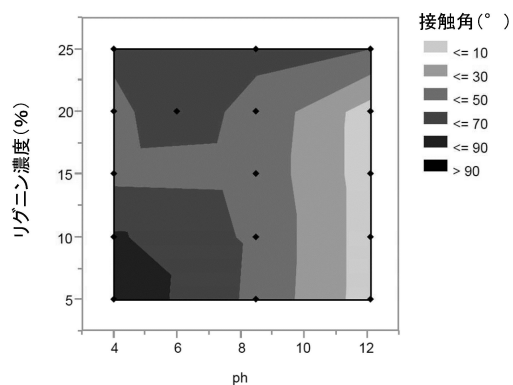
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

審査官 谷本 怜美

- (56)参考文献 米国特許第04058403 (US, A)
米国特許第03567808 (US, A)
特公昭51-033803 (JP, B1)
特開平05-320662 (JP, A)
特開平11-147707 (JP, A)
特開2001-247372 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/00-35/84