



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011123189/05, 08.06.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.06.2011

(45) Опубликовано: 10.12.2012 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2359007 C1, 20.06.2009. SU 1791375 A1, 30.01.1993. RU 2071932 C1, 20.01.1997. RU 2327255 C1, 20.06.2008. RU 2341453 C1, 20.12.2008. RU 2395559 C1, 27.07.2010. US 7008459 B1, 07.03.2006. US 2010/0264079 A1, 21.10.2010.

Адрес для переписки:

680000, г.Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65,
ИВЭП ДВО РАН

(72) Автор(ы):

**Чаков Владимир Владимирович (RU),
Онищенко Дмитрий Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт водных и
экологических проблем Дальневосточного
отделения Российской академии наук
(ИВЭП ДВО РАН) (RU)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в электротехнике, электронике, в химической и нефтехимической промышленности. Сушат исходное возобновляемое растительное сырье, в качестве которого используют сфагновый мох, затем модифицируют водным экстрактом торфяной лечебной грязи в соотношении 1:1 по весу, и тщательно перемешивают до состояния равномерного состава. Смешанную модифицированную массу просушивают до воздушно-сухого состояния и механоактивизируют до размерности 20-30

мкм и далее подвергают пиролизу при температуре 900-950°C в течение 63-67 мин. Изобретение позволяет получить углерод с высокой степенью очистки 98,0-99,5%; исключить выделение в атмосферу экологически вредных газов и сложные технологические операции за счет использования дешевого и доступного 100% возобновляемого растительного сырья, обеспечить экологическую чистоту, простоту и экономичность способа получения углерода. 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011123189/05, 08.06.2011**

(24) Effective date for property rights:
08.06.2011

Priority:

(22) Date of filing: **08.06.2011**

(45) Date of publication: **10.12.2012 Bull. 34**

Mail address:

**680000, g.Khabarovsk, ul. Kim Ju Chena, 65,
IVEhP DVO RAN**

(72) Inventor(s):

**Chakov Vladimir Vladimirovich (RU),
Onishchenko Dmitrij Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut vodnykh i
ehkologicheskikh problem Dal'nevostochnogo
otdelenija Rossijskoj akademii nauk (IVEhP DVO
RAN) (RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING MODIFIED ORGANIC CARBON

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in electrical engineering, electronics, in chemical and petrochemical industry. Initial renewable plant material, represented by sphagnum moss, is dried and then modified with water extract of peat therapeutic mud with ratio 1:1 by weight, and thoroughly mixed until homogenous composition. Mixed modified mass is dried to air-dry state and mechanically activated to dimension 20-30 mcm and then subjected to

pyrolysis at temperature 900-950°C during 63-67 min.

EFFECT: invention makes it possible to obtain carbon with high degree of purification 98,0-99,5 %; eliminate release of ecologically harmful gases into atmosphere and complex technological operations due to application of cheap and available 100% renewable plant raw material, ensure ecological purity, simplicity and efficiency of method of carbon producing.

5 ex

Изобретение относится к производству аморфного модифицированного органического углерода из возобновляемого растительного сырья и может найти применение в электротехнике, электронике, в химической и нефтехимической промышленности, а также в других областях техники.

Известны способы получения углерода с помощью использования невозобновляемого сырья - природного газа:

1. Способ получения пиролитического углерода путем термического разложения метана при воздействии акустических колебаний с уровнем звукового давления 130-146 дБ и частотой 4-15 кГц (п. №1791375).

2. Способ получения углеродного материала путем термического разложения метана на никельсодержащем катализаторе с дальнейшей обработкой науглероженного катализатора бутадиеном, разбавленным аргоном и/или водородом (п. №2071932).

Основной недостаток в обоих случаях - это использование дорогостоящего сырья из углеводородов - метана, бутана, аргона и водорода, а также вредное воздействие на экологию за счет выделения в атмосферу попутных газов при производстве углерода.

Известен способ, в котором с помощью совместной комплексной переработки природного газа и биомассы, в частности древесины, получают углеродный материал и водород. Способ заключается в том, что в высокотемпературной зоне печи осуществляют термическое разложение природного газа и пиролиз высушенных и измельченных древесных отходов древесины. За счет высокой температуры газообразных продуктов реакции термического разложения при движении в противотоке с измельченной древесиной происходит термическая обработка древесины, в результате чего в пористой структуре полученного древесного угля из древесины происходит термическое разложение природного газа. Откладываясь в порах исходной углеродной матрицы древесного угля, углерод термического разложения природного газа образует монолитный углеродный композит в виде пироуглерода (В.М.Зайченко. Комплексная переработка природного газа с получением водорода для энергетики и углеродных материалов широкого промышленного применения. /Труды Международного симпозиума по водородной энергетике 1-2 ноября 2005 г./ - М.: Издательство МЭИ, 2005, стр.95-98).

В данном способе, кроме древесины в качестве сырья для производства углерода и водорода, существует необходимость частичного использования дорогостоящего природного газа, состоящего в основном из метана, для термической диссоциации которого к тому же требуется большая внешняя энергия, что приводит к большим энергозатратам. Кроме того, этот способ, как и первые два способа, оказывает вредное воздействие на экологию за счет выделения в атмосферу попутных газов.

В качестве прототипа принято техническое решение - способ получения углерода, углеводородного топлива и технического водорода из биомассы (п. №2359007). В данном способе исходную биомассу, а именно древесную биомассу сушат, а затем последовательно подвергают термообработке: в предкарбонизаторе при температуре 250-400°C; карбонизаторе при температуре 600-700°C и активаторе при температуре 850-900°C. Угольный остаток из активатора подают в реактор науглероживания с внешним подогревом для получения пироуглерода и водорода. Газы из карбонизатора проходят через систему пылеулавливания и конденсатор высокомолекулярных углеводородов. Из конденсатора газы, содержащие неконденсирующиеся топливные компоненты, подают в топку предкарбонизатора

и/или активатора и внешним потребителям. Часть, или все жидкие высокомолекулярные углеводороды из конденсатора направляют в испаритель, в котором образуются пары жидких высокомолекулярных углеводородов, которые затем направляют в реактор науглероживания, где они охлаждают нижние слои пироуглерода, а в верхних происходит их термическая диссоциация на поверхности пористой угольной матрицы активного угля. Углерод в виде пироуглерода осаждается в порах угольной матрицы активного угля, а водород поступает в межзерновое пространство матрицы. Так как скорость образования пироуглеродов пропорциональна давлению паров углеводородов в реакторе науглероживания, то предпочтительно создавать в реакторе избыточное давление. Все процессы термообработки в сушилке, предкарбонизаторе, карбонизаторе и активаторе осуществляют в аппаратах локально псевдожиженного слоя, а процесс науглероживания ведут в гравитационно движущемся плотном или псевдожиженном слое.

При необходимости большой степени науглероживания угольной матрицы, с целью получения углерода с более высокой чистотой, в реактор науглероживания дополнительно подают определенное количество природных углеводородов, например, природного газа, выделяющего при производственном процессе минеральные примеси, содержание которых может достигать 5-6%, что не позволяет получить достаточно чистый углерод. Кроме того, этот способ оказывает вредное воздействие на экологию за счет выделения в атмосферу попутных газов. Необходимость дополнительного введения дорогостоящего природного газа, а также наличие технологических операций с высоким давлением приводит к усложнению технологического процесса производства углерода и, как следствие, - к повышению стоимости.

Техническим результатом заявляемого технического решения является получение углерода с высокой степенью очистки 98,0-99,5% с использованием 100% возобновляемого растительного сырья, при помощи экологически чистого, технологически простого и экономичного способа производства.

Технический результат достигается тем, что способ получения модифицированного органического углерода включает сушку исходного возобновляемого растительного сырья, пиролиз его и вывод продуктов процесса с выделением из них углерода, при этом в качестве исходного возобновляемого растительного сырья используют сфагновый мох, который после сушки размещают в герметичную емкость, где подвергают его модификации водным экстрактом торфяной лечебной грязи в соотношении 1:1 по весу, затем тщательно перемешивают до состояния равномерного состава, после чего смешанную модифицированную массу просушивают до воздушно-сухого состояния и механоактивизируют до размерности 20-30 мкм и далее подвергают пиролизу при температуре 900-950°C в течение 63-67 мин.

В заявляемом способе для получения углерода используют только возобновляемое растительное сырье в виде сфагнового мха, в котором аккумулировано углерода больше, чем в любом другом виде растений, и водный экстракт торфяной лечебной грязи с содержанием растворенного органического углерода с концентрацией 1,5-2,0 г/л, что на порядок выше, чем в газообразных формах этого вещества. Кроме того, в водном экстракте торфяной лечебной грязи присутствуют в достаточном количестве углерод ароматической структуры со степенью ароматичности (f_a) от 48 до 50%. Данный углерод при модификации сфагнового мха позволяет не только обеспечивать значительный рост (на 20-25%) межкристаллической пористости, но и способствует

появлению на углеродной поверхности новых функциональных групп с новыми химическими свойствами, что приводит к дополнительной активации поверхности получаемого материала, и, как следствие, - получению углерода более высокой чистоты. При модификации сфагнового мха водным экстрактом торфяной грязи при весовом их соотношении 1:1 происходит дополнительное максимальное насыщение сфагнового мха углеродом. В пропорции, когда больше жидкости, то есть водного экстракта, увеличиваются расходы на высушивание модифицированной массы сфагнового мха, а когда меньше - не достигается эффект науглероживания и не достигается необходимая концентрация депонированного углерода ароматических структур.

Оптимальный интервал температур для пиролиза 900-950°C, а время 63-67 мин. Если температура и время пиролиза меньше, соответственно, 900°C и 63 мин, то получена структура углерода в виде кокса, что нежелательно, например, для анодных матриц из-за особенности аморфной структуры и более низкой чистоты углерода. В случае, если температура и время выше, соответственно, 950°C и 67 мин - структура полученного углерода более выраженная кристаллическая, приводящая к росту степени графитизации, что в свою очередь пагубно отражается на циклируемости анодных матриц из получаемого углерода и, кроме того, приводит к повышению энергозатрат на проведение пиролиза.

Получаемая заданная размерность механоактивизированной массы сырья 20-30 мкм - это оптимальная размерность, которая благоприятно влияет на процесс уплотнения загружаемой массы сырья и выход чистого углерода после пиролиза.

Именно использование в качестве сырья сфагнового мха с его высоким содержанием углерода и модификация его водным экстрактом торфяной лечебной грязи, а также оптимальные режимы технологических операций и размерность механоактивизированной массы сырья позволяют получить углерод с высокой, 98,0-99,5%, степенью очистки. Использование же дешевого и доступного 100% возобновляемого сырья, исключаящего выделение в атмосферу попутных вредных газов, а также сложные технологические операции с высокими давлениями обеспечивает экологическую чистоту, простоту и экономичность способа получения углерода.

Способ иллюстрируется следующими примерами

Пример 1

Очищенный от механических посторонних примесей сфагновый мох, например, секции *Palustria*, помещают в сушилку, где мох просушивают до воздушно-сухого состояния, После сушки мох размещают в герметичную емкость, где подвергают его модификации, добавляя водный экстракт торфяной лечебной грязи (приготовленный по патенту №2252768) в соотношении 1:1 по весу, тщательно перемешивают, например, в шаровой мельнице до состояния равномерного состава. Смешанную модифицированную массу указанных компонентов просушивают электропушкой или на открытом воздухе до воздушно-сухого состояния, а затем механоактивируют в активаторе, например в энергонаряженной мельнице. В результате механоактивации смеси из мха и водного экстракта торфяной грязи получена совершенно однородная смесь гранулометрического состава с размерностью 25 мкм, которую подвергают дальнейшему пиролизу при температуре 925°C в течение 65 мин. Получен углерод со степенью очистки 99,5% в виде порошка черного цвета с размерностью 25-130 нм, который выводят из системы методом высыпания из реактора в герметичном боксе для предотвращения окисления.

Физико-химические показатели углерода:

удельная поверхность 500-900 м²/г; насыпная плотность 0,95-1,02 г/см³; физическая плотность 2,05-2,12 г/см³; зольность 0,21-0,5; размерность 25-130 нм.

Электрохимические показатели: циклируемость 400-850 циклов.

Пример 2

Способ осуществляют по примеру 1, только в качестве сфагнового мха используют мох секции *Acutifolia*. с примесью других секций не более 50%. Размерность механоактивизированной массы сырья 20 мкм. Температура пиролиза 900°C, время пиролиза 63 мин. Получен углерод со степенью очистки 98%. Способ достигает технического результата. Физико-химические, электрохимические показатели аналогичны показателям по примеру 1.

Пример 3

Способ осуществляют по примеру 1, только в качестве сфагнового мха используют мхи секций *Polustria* и *Acutifolia*. в пропорции 50/50%. Размерность механоактивизированной массы сырья 30 мкм. Температура пиролиза 950°C, время пиролиза 67 мин. Получен углерод со степенью очистки 99%. Способ достигает технического результата. Физико-химические, электрохимические показатели аналогичны показателям по примеру 1.

Пример 4

Температура, время пиролиза и размерность ниже заявленных значений, а модификацию сфагнового мха водным экстрактом торфяной лечебной грязью осуществляют при весовом их соотношении 1:0,9. Рассматриваемый способ не достигает технического результата, так как содержание полученного углерода составляет 97%.

Пример 5

Температура, время пиролиза и размерность больше заявленных значений, а модификацию сфагнового мха водным экстрактом торфяной лечебной грязью осуществляют при весовом их соотношении 1:1,1. Способ не достигает технического результата, так как содержание полученного углерода в данном случае составляет 96%, к тому же увеличиваются расходы на высушивание модифицированной массы сфагнового мха.

Таким образом, с использованием 100% возобновляемого растительного сырья при оптимальных режимах технологических операций заявляемый способ позволяет получить модифицированный углерод с высокой степенью очистки 98,0-99,5%.

Формула изобретения

Способ получения модифицированного органического углерода, включающий сушку исходного возобновляемого растительного сырья, пиролиз его и вывод продуктов процесса с выделением из них углерода, отличающийся тем, что в качестве исходного возобновляемого растительного сырья используют сфагновый мох, который после сушки размещают в герметичную емкость, где подвергают его модификации водным экстрактом торфяной лечебной грязи в соотношении 1:1 по весу, затем тщательно перемешивают до состояния равномерного состава, после чего смешанную модифицированную массу просушивают до воздушно-сухого состояния и механоактивируют до размерности 20-30 мкм и далее подвергают пиролизу при температуре 900-950°C в течение 63-67 мин.