



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004102619/15, 29.01.2004

(24) Дата начала действия патента: 29.01.2004

(45) Опубликовано: 20.11.2005 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2114783 С1, 10.07.1998. RU 2181073 С1, 10.04.2002. SU 1836138 С1, 23.08.1993.

Адрес для переписки:

644012, г.Омск, ул. Королева, 28, ЗАНПО "Вега-2000-Сибирская органика", зам.директора по научной работе В.А.Левицкому

(72) Автор(ы):

Плаксин Г.В. (RU),
Левицкий В.А. (RU),
Чернышёв А.К. (RU),
Шипицын Д.В. (RU),
Третьяков А.Г. (RU),
Лихолобов В.А. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

ЗАНПО "Вега-2000-Сибирская органика" (RU),
Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения пористых углеродных материалов. Способ получения пористого углеродного материала из природного органического сырья, включает карбонизацию сырья в неокислительной среде и активацию кислородсодержащими агентами при температуре 750-900°C, в качестве сырья используют сапропель с содержанием органического вещества 55-98 мас.%, перед карбонизацией его охлаждают до 0÷(-50)°C, карбонизацию ведут при 300-700°C до получения суммарного объема пор 0,3-2,5 см³/г, среднего

радиуса макропор 100-5000 нм при следующей функции распределения пор по размерам: поры радиусом более 100 нм 60-80%, радиусом 2-100 нм - 15-30% и радиусом менее 2 нм - 1-10% от общего объема пор, карбонизованный продукт активируют до получения материала с распределением пор по размерам: поры радиусом более 100 нм - 50-75%, радиусом 2-100 нм 20-40% и радиусом менее 2 нм - 1-15% от общего объема пор. Сорбент преимущественно макропористой структуры, который может быть использован как носитель для приготовления широкого круга катализаторов, в качестве матрицы для приготовления нанесенных сорбентов. 1 табл.

C1
C3
C5
C2
C6
C2
RU

RU
2 2 6 4 2 5 3
C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004102619/15, 29.01.2004

(24) Effective date for property rights: 29.01.2004

(45) Date of publication: 20.11.2005 Bull. 32

Mail address:

644012, g.Omsk, ul. Koroleva, 28, ZANPO
"Vega-2000-Sibirskaja organika",
zam.direktora po nauchnoj rabote V.A.Levitskomu

(72) Inventor(s):

Plaksin G.V. (RU),
Levitskij V.A. (RU),
Chernyshev A.K. (RU),
Shipitsyn D.V. (RU),
Tret'jakov A.G. (RU),
Likhobolov V.A. (RU)

(73) Proprietor(s):

ZANPO "Vega-2000-Sibirskaja organika" (RU),
Institut problem pererabotki uglevodorodov
(IPPU) SO RAN (RU)

(54) POROUS CARBON MATERIAL PREPARATION PROCESS

(57) Abstract:

FIELD: carbon materials.

SUBSTANCE: preparation of carbon material from organic raw material comprises carbonization of raw material in non-oxidative medium and activation by oxygen-containing agents at 750-900°C, said raw material being sapropel with content of organic substance 55-98%. Raw material is preliminarily cooled to 0(-50)°C and carbonization is carried out at 300-700°C until summary pore volume 0.3-2.5 cm³/g and average macropore radius 100 to 5000 nm are obtained at following size

distribution of pore radius: 60-80% above 100 nm, 15-30% 2-100 nm, and 1-10% below 2 nm based on total pore volume. Carbonized product is activated to give following size distribution: 50-75% above 100 nm, 20-40% 2-100 nm, and 1-15% below 2 nm. Material having mainly macroporous structure can be used as carrier in preparation of various-type catalysts and as matrix in preparation of deposited sorbents.

EFFECT: optimized preparation process conditions.

1 tbl, 18 ex

R U 2 2 6 4 2 5 3 C 1

R U 2 2 6 4 2 5 3 C 1

Изобретение относится к области получения пористых углеродных материалов и может найти применение в нефтехимической, химической и микробиологической промышленности, электрокатализе, электрохимических процессах, медицине для получения катализаторов, носителей катализаторов и адсорбентов для осветления окрашенных растворов, водоподготовке и очистке сточных вод, извлечения из растворов веществ с крупным размером молекул.

Известны способы получения микропористых углеродных материалов из природного органического сырья - каменного угля различной стадии метаморфизма, древесины различных пород и опилок, торфа, косточек различных плодов. Способы получения включают нагрев и карбонизацию в неокислительной среде порошкообразного или зерненного органического сырья при температуре 500-600°C до получения углеродного материала (полукокса) с последующей активацией его парогазовой смесью при 850-950°C. В результате взаимодействия карбонизата (полукокса) с парогазовой смесью активатора в углеродном материале развивается прежде всего микропористая структура, вследствие чего они становятся активными [В.М.Мухин, А.В.Тарасов, В.Н.Клушин. Активные угли России. - М., 2000].

Способы предназначены для получения преимущественно микропористых материалов с высоким содержанием объема микропор и низким содержанием мезо- и макропор. Микропористая структура таких материалов определяется, кроме параметров процесса, главным образом природой (структурой) исходного природного органического сырья. Известно, что из указанных видов сырья в результате образуются преимущественно микропористые углеродные материалы. К недостаткам известных способов можно отнести невозможность получения материалов с низким содержанием микропор и высоким содержанием мезо- и макропор.

Известен способ получения микро-, мезо-, макропористых сорбентов из косточек плодовых сорбентов. Способ получения включает карбонизацию косточкового сырья в интервале температур 20-750°C, активацию дробленого карбонизатов при 900-1000°C, сепарацию на магнитном сепараторе и отмытку дистиллированной водой. Получаемые сорбенты имеют суммарный объем пор 1,10-1,45 см³/г и объем микропор 0,52-1,1 см³/г [Пат. РФ №2166990, 2001].

Недостатком настоящего способа является высокое содержание микропор, объем которых составляет 0,36-100% от суммарного объема пор и низкое содержание объема мезо- и макропор.

Известен способ получения активированного угля, позволяющий повысить адсорбционную способность за счет увеличения объема мезопор. В соответствии со способом бурый уголь подвергают автоклавной обработке водяным паром при 200°C, а затем, без карбонизации, активируют парогазовой смесью при 700-750°C. Способ позволяет получать сорбенты, содержащие 19,0-42,9% микропор, 18,6-46,3% мезопор и 27,0-54,3% макропор (А.с. СССР №1699914, 1991).

Недостатком способа является невозможность получения углеродных материалов с низким содержанием микропор и высоким содержанием макропор.

Известен способ получения активированного угля, позволяющий повысить адсорбционную емкость по высокомолекулярным веществам за счет увеличения объема макропор. В соответствии со способом дробленую скорлупу фруктовых косточек обрабатывают раствором щелочи, промывают водой, обрабатывают 3-4 нормальным раствором соляной кислоты при объемном отношении к скорлупе 1,5-2,0 при 95-100°C, сушат, карбонизуют при 180-350°C и термообрабатывают в инертной среде при 750-850°C. Способ позволяет получать сорбенты с объемом макропор 0,27-0,94 см³/г (А.с. СССР №1589465, 1988).

Недостатком известного способа является то, что одновременно с макропорами сорбенты содержат достаточно большое количество микропор - до 30-40%. Другим недостатком способа является сложность технологии, включающая обработку сорбентов

высококонцентрированными щелочами и кислотами с последующей промывкой водой, в результате чего образуется большой объем сточных вод.

Известен инертный макропористый носитель и способ его получения, включающий сушку при 70-80°С дисперсного лигноцеллюлозного материала (преимущественно, 5 древесные опилки) в среде азота, смешения лигноцеллюлозного материала с реагентами, карбонизацию при 230-280°С и охлаждение. В качестве реагентов используют смесь галогенсодержащих (фтористый калий или натрий), серосодержащих (персульфат калия или элементная сера) и кислородсодержащих веществ (permanganat калия). По данному способу получают материал с удельной поверхностью 0,1-1,0 м²/г, объемом пор 3,7-4,2 10 см³/г, объемом макропор 3 см³/г, средним радиусом пор около 1000 нм при следующей функции распределения пор по размерам: поры радиусом менее 10 нм 1-5%, поры радиусом 10-100 нм 4-10%, поры радиусом 100-5000 нм 75-80%, поры более 5000 нм 10-15%. Основное назначение сорбента - сбор нефти с поверхности воды и почвы, 15 использование в качестве теплоизоляционного материала (Пат. РФ №2181073, 2002).

Недостатками известного способа является его сложность и экологическая опасность. Это обусловлено использованием вредных, ядовитых и экологически опасных реагентов, например фторидов и персульфатов. Требуется тщательная очистка от вредных и 20 экологически опасных реагентов как самих сорбентов, так и сточных вод и отходов производства.

Другим недостатком таких сорбентов является то, что они не отличаются стабильностью пористой структуры и емкостных параметров, особенно при воздействии температуры, превышающей начальную температуру обработки, и содержат значительное количество 25 водо- и органорастворимых веществ.

Известен способ получения углеродных сорбентов, выбранный в качестве прототипа, 25 включающий карбонизацию при температуре 600-950°С и активацию при температуре 750-900°С природного органического сырья - бурого угля (Пат. РФ №2114783, 1998).

Недостатком известного способа является то, что по нему невозможно получить мезо- и макропористые углеродные материалы.

Задачей изобретения является разработка способа получения углеродного сорбента, 30 обладающего преимущественно макропористой структурой для процессов адсорбции и катализа.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения пористого углеродного материала из природного органического сырья, включающем карбонизацию сырья в 35 неокислительной среде и активацию кислородсодержащими агентами при температуре 750-900°С, в качестве сырья используют сапропель с содержанием органического вещества 55-98 мас.%, перед карбонизацией его охлаждают до 0-(-50)°С, а карбонизацию ведут при 300-700°С до получения суммарного объема пор 0,3-2,5 см³/г, среднего радиуса макропор 100-5000 нм при следующей функции распределения пор по размерам: 40 поры радиусом более 100 нм 60-80%, радиусом 2-100 нм 15-30% и радиусом менее 2 нм - 1-10% от общего объема пор, затем активируют до получения материала с распределением пор по размерам: поры радиусом более 100 нм 50-75%, радиусом 2-100 нм 20-40% и радиусом менее 2 нм - 1-15% от общего объема пор.

Использование сапропеля с содержанием органического вещества менее 55 мас.% не 45 позволит получить сорбенты с заявленными характеристиками. Кроме того, сорбенты будут содержать большое количество минеральных примесей, что отрицательно скажется на сорбционной емкости, а также свойствах приготовленных на их основе катализаторов и сорбентов. Использование сапропелей с содержанием органического вещества более 98 мас.% ограничено дефицитностью и малым объемом запасов сапропеля в 50 месторождениях.

Охлаждение сапропеля перед карбонизацией обеспечит получение макропористых сорбентов с заданным распределением пор по размерам. Это обусловлено тем, что при замерзании внутриклеточной воды происходит разрыв стенок клетки с последующим

формированием макропор при карбонизации. Охлаждение также способствует удалению связанной воды из сапропеля при последующем нагревании. Верхнее значение температуры охлаждения 0°C определяется температурой замерзания воды, нижнее значение температурного диапазона - 50°C - тем, что более низкие температуры не оказывают существенного влияния на формирование пористой структуры и удаление связанной воды. Кроме того, более глубокое обезвоживание сапропеля, которому способствует его охлаждение, повышает экономичность процесса.

Дополнительная активация сорбента кислородсодержащими агентами в диапазоне температур 750-900°C приводит как к увеличению суммарного объема пор до 0,4-2,5 см³/г, так и к изменению функции распределения пор по размерам: поры радиусом более 100 нм 50-75%, радиусом 2-100 нм 20-40% и радиусом менее 2 нм - 1-15% от общего объема пор.

Активация приводит к некоторому (до 5%) увеличению объема мелких мезопор, и на 5-10% крупных мезопор. Одновременно происходит снижение на 5-10% объема макропор без существенного изменения среднего размера пор. Такое изменение способствует увеличению емкости сорбента по отношению к среднемолекулярным веществам. В то же время в процессе активации не происходит существенного увеличения объема микропор, который может составлять не более 1% от общего объема пор.

Наличие в сорбенте крупных пор, в которых перенос реагирующих веществ осуществляется за счет молекулярной диффузии, облегчает доступ реагентов в глубь зерна катализатора или сорбента и в 10-100 раз увеличивает скорость реакции по сравнению с однородно пористыми структурами.

В приведенных ниже примерах суммарный объем, размер и распределение пор по размерам определялись методами ртутной порометрии и из изотермы адсорбции азота.

Пример 1 (по прототипу).

60 г бурого угля (Омское месторождение) с размером частиц 0,5-1,0 мм высушенному при 105°C в течение 2 часов помещают в кварцевый реактор диаметром 80 мм с внешним электронагревателем и нагревают в токе аргона (140 л/ч) до температуры 650°C со скоростью 10°C/мин, выдерживают при этой температуре 2 часа. Затем в реактор вместо инертного газа подают водяной пар с расходом 0,8 кг пара/1 кг сорбента и сорбент выдерживают в атмосфере водяного пара при температуре 850°C в течение 20 мин.

Далее сорбент охлаждают в инертной среде до комнатной температуры со скоростью 45 °C/час. Полученный сорбент имеет следующие физико-химические и адсорбционные свойства:

	Суммарный объем пор, см ³ /г	0,28
	Средний радиус пор, нм	0,7; 4,0; 100
	Объем пор с радиусом, %/V _Σ :	
	>100 нм.	29
40	2-100 нм	4
	<2 нм	67

Пример 2.

60 г сапропеля оз. Молодавское (Омская обл.) с размером частиц 0,5-1,0 мм, содержащего 80 мас.% органического вещества, высушенного при 105°C в течение 2 часов, помещают в кварцевый реактор диаметром 80 мм с внешним электронагревателем и нагревают в токе аргона (140 л/ч) до температуры 650°C со скоростью 10°C/мин, выдерживают при этой температуре 2 часа.

Далее сорбент охлаждают в инертной среде до комнатной температуры со скоростью 45 °C/ч. Полученный сорбент имеет следующие физико-химические и адсорбционные свойства:

Суммарный объем пор, см ³ /г	0,30
Средний радиус пор, нм	254

Объем пор с радиусом, %/V _Σ :	
>100 нм	59
2-100 нм	35
<2 нм	6

5 Пример 3. Сапропель оз. Молодавское (Омская обл.), содержащий 80 мас.% органического вещества, охлаждают до температуры -10°C и выдерживают при этой температуре 24 часа. Далее сапропель нагревают до температуры 105°C и сушат при 105 °C в течение 2 часов. Затем 60 г сухого сапропеля с размером частиц 0,5-1,0 мм помещают в кварцевый реактор диаметром 80 мм с внешним электронагревателем, нагревают в токе аргона (140 л/ч) до температуры 650°C со скоростью 10°C/мин и выдерживают при этой температуре 2 часа.

10 Далее сорбент охлаждают в инертной среде до комнатной температуры со скоростью 45 °C/ч. Полученный сорбент имеет следующие физико-химические и адсорбционные 15 свойства:

Суммарный объем пор, см ³ /г	0,72
Средний радиус пор, нм	3200
Объем пор с радиусом, %/V _Σ :	
>100 нм	74
2-100 нм	23
<2 нм	3

Примеры 4-14

Примеры 4-14 проводились в условиях примера 2 и отличались тем, что используют 25 сапропель с содержанием органической массы 55-98 мас.%, сапропель перед карбонизацией охлаждают при температуре 0-50°C. Результаты, полученные в примерах 4-14, приведены в таблице.

30 Пример 15. Сапропель оз. Молодавское (Омская обл.), содержащий 80 мас.% органического вещества, охлаждают до температуры -10°C и выдерживают при этой температуре 24 часа. Далее сапропель нагревают до температуры 105°C и сушат в течение 2 часов. Затем 60 г сухого сапропеля с размером частиц 0,5-1,0 мм помещают в кварцевый реактор диаметром 80 мм с внешним электронагревателем, нагревают в токе аргона (140 л/ч) до температуры 650°C со скоростью 10°C/мин и выдерживают при этой температуре 2 часа.

35 Затем в реактор вместо аргона подают водяной пар с расходом 0,4 кг пара/1 кг сорбента и сорбент выдерживают в атмосфере водяного пара при температуре 850°C в течение 20 мин.

Далее сорбент охлаждают в инертной среде до комнатной температуры со скоростью 45 °C/ч. Полученный сорбент имеет следующие физико-химические и адсорбционные 40 свойства:

Суммарный объем пор, см ³ /г	1,51
Средний радиус пор, нм	820
Объем пор с радиусом, %/V _Σ :	
>100 нм	64
2-100 нм	27
<2 нм	9

Примеры 15-18

Примеры 15-18 проводят в условиях примера 15 и отличаются тем, что сапропель, 50 карбонизованный при 300-700°C, дополнительно подвергают активации в среде водяного пара при температуре 850-900°C. Результаты, полученные в примерах 15-18, приведены в таблице.

Таким образом, представленные результаты показывают, что заявляемый способ

позволяет получать широкопористые углеродные сорбенты из органических сапропелей. Полученные по заявляемому способу углеродные сорбенты по своим структурным параметрам существенно отличаются от известных пористых углеродных материалов и могут представлять интерес как носители для катализаторов или адсорбенты. В России 5 неизвестно промышленное производство широкопористых углеродных сорбентов. Поэтому организация промышленного производства позволит устранить дефицит сорбентов такого класса. Получаемые по заявляемому способу сорбенты могут быть использованы как носители для приготовления широкого круга нанесенных катализаторов с различными активными компонентами, например, металлами VIII группы периодической системы 10 Д.И.Менделеева (палладием, платиной, никелем, кобальтом и др.), а также с другими активными металлами и их соединениями, кислотами (например, фосфорной), различными микроорганизмами. Кроме того, углеродные сорбенты могут быть использованы в качестве матрицы для приготовления нанесенных сорбентов, эффективных в сорбционных, гидрометаллургических или электрохимических процессах получения цветных, редких 15 благородных металлов (например, Cu, Au, Pt, Pd, Re, Ni, Co, W, Mo и др.). Полученные по заявлению способу сорбенты испытаны в процессах водоподготовки и очистки промышленных сточных вод. Сорбенты с высокой степенью извлекают органические соединения, ионы железа.

Сорбенты испытаны в качестве адсорбента для иммобилизации не растущих 20 бактериальных клеток - клеток кишечной палочки E.coli K12, почвенных бацилл Bacillus subtilis sp. и родококков Rhodococcus sp. Ir. Исследование адсорбционных свойств сорбентов по отношению к Bacillus sp. показало, что адсорбция изученных микроорганизмов является достаточно прочной и по величине на 1-2-порядка превышает 25 адсорбцию бактерий на промышленных гранулированных углеродных носителях (до 500 мг сухих клеток/г адсорбента), что обусловлено высокой доступной поверхностью сапропелевых сорбентов по сравнению с величиной геометрической поверхности гранулированных носителей. Сапропелевые сорбенты имеют размер пор, который намного превышает размер бактериальной клетки. Поэтому адсорбцию микроорганизмов на сапропелевом сорбенте можно рассматривать как идеальный случай адсорбции крупных 30 биологических объектов на плоской гладкой поверхности. Показана высокая адсорбционная способность сапропелевых сорбентов по отношению к Rhodococcus sp. Ir. Уникальная структура сорбентов позволяет микроорганизмам свободно проникать внутрь пористого пространства и делает всю поверхность доступной для адсорбции. Поэтому сапропелевый сорбент является перспективным адсорбентом для не растущих 35 бактериальных клеток.

Таблица
Условия синтеза и свойства сапропелевых углеродных макропористых сорбентов

№№ п/п	Содержание органического вещества, мас.%	Температура охлаждения °C	Температура, °C		V_{Σ} , см ³ /г	R_{cp} , нм	Распределение пор по размерам, %/ V_{Σ}			
			карbonизации	активации			>100 нм	2-100 нм	<2 нм	
40	1.	По прототипу	-	650	850	0,28	0,7; 4; 100	29	4	67
	2.	80	-	650	-	0,30	254	59	35	6
	3.	80	-10	650	-	0,72	3200	74	23	3
	4.	55	-10	650	-	0,35	1930	60	30	10
45	5.	98	-10	650	-	0,93	4570	78	18	4
	6.	49	-10	650	-	0,29	520	55	37	8
	7.	80	-10	300	-	0,45	3000	69	22	9
	8.	80	-10	500	-	0,60	3200	70	20	10
	9.	80	0	650	-	0,61	1100	69	27	4
50	10.	80	-50	650	-	1,89	3400	80	17	3
	11.	80	-60	650	-	1,62	3940	79	18	4
	12.	80	-40	700	-	1,81	4050	78	15	5
	13.	80	-40	600	-	1,70	3100	73	19	8
	14.	98	-40	650	-	2,0	4920	80	16	4
	15.	80	-10	650	850	1,51	820	64	27	9

16.	80	-40	650	850	1,92	720	61	29	10
17.	98	-10	650	850	1,73	670	75	21	4
18.	60	-10	700	900	0,92	110	50	35	15

5

Формула изобретения

Способ получения пористого углеродного материала из природного органического сырья, включающий карбонизацию сырья в неокислительной среде и активацию кислородсодержащими агентами при температуре 750-900°С, отличающийся тем, что в качестве сырья используют сапропель с содержанием органического вещества 55-98
¹⁰ мас.%, перед карбонизацией его охлаждают до 0-(-50)°С, а карбонизацию ведут при 300-700°С до получения суммарного объема пор 0,3-2,5 см³/г, среднего радиуса макропор 100-5000 нм при следующей функции распределения пор по размерам: поры радиусом более 100 нм 60-80%, радиусом 2-100 нм - 15-30% и радиусом менее 2 нм - 1-10% от общего
¹⁵ объема пор, затем активируют до получения материала с распределением пор по размерам: поры радиусом более 100 нм - 50-75%, радиусом 2-100 нм - 20-40% и радиусом менее 2 нм - 1-15% от общего объема пор.

20

25

30

35

40

45

50