



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 890968

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 28.09.73 (21) 1968680/23-26

(23) Приоритет - (32) 30.09.72

(31) 97650/72 (33) Япония

Опубликовано 15.12.81. Бюллетень № 46

Дата опубликования описания 17.12.81

(51) М. Кл.³

С 01 В 31/02
С 01 В 31/08

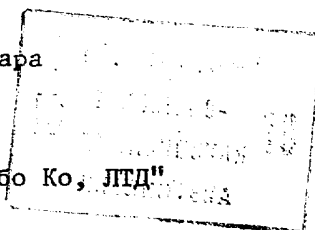
(53) УДК 661.666.
.1(088.3)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ясуо Амаги, Ясуси Нисимура и Ясуо Уехара
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Куреха Кагаку Когьо Кабусики Кайся и Тойбо Ко, ЛТД"
(Япония)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

1

Изобретение относится к способу получения пористого материала из углерода, в частности к получению активированного угля; пористый углеродный материал применяется в качестве носителя катализаторов, для изготовления теплостойких кирпичей, композиций, составленных обычно из пластиков и теплостойких материалов, а активированный уголь применяется для очистки воды, извлечения вредных компонентов из выхлопных газов.

Известен способ получения углеродного материала в виде микросфер, включающий смешение нагретого до 250°C каменноугольного пека с антраценовым или хризеновым маслом с образованием микросфер, отделение микросфер фильтрованием или центрифугированием, промывку их горячим бензолом, термоокислительную обработку и последующий обжиг [1].

Недостатком указанного способа является то, что высококипящий ароматический углеводород используется

2

лишь в качестве экстрагирующего растворителя для удаления нерастворимых частей хинолина пека, что не обеспечивает получение однородного пористого углеродного материала (пористых микросфер).

Наиболее близким к изобретению является способ получения пористого углеродного материала (в виде полых микросфер), включающий смешивание пека с температурой размягчения 60-350°C, содержащем углерода равно или более 80%, отношением водород/углерод 0,2:1 и содержанием нерастворимой в нитробензоле фракции менее 60% при нагреве с органическим растворителем, имеющим низкую температуру кипения (бензол), диспергирование смеси в воде в присутствии защитного коллоида с образованием микросфер из этой смеси и затем, если это необходимо, после удаления растворителя до его содержания в микросфере от 0,2 до 1,0%, нагрев микросфер до температуры, вызывающей испарение растворителя.

теля в микросферах и образование в них полых сфер, окисление полых микросфер пека при нагреве до 400°C и последующий обжиг отвержденных микросфер в инертной атмосфере при температуре выше 600°C для получения полых микросфер углерода [2].

Однако механическая прочность, в частности прочность на сжатие полученного таким образом полого углеродного материала (микросфер) или полых микросфер активированного угля, полученных путем активации упомянутых полых микросфер углерода, не является достаточной, так как прочность на сжатие полых углеродных микросфер после обжига по этому способу составляет $60,4 \text{ кгс/см}^2$. Это обусловлено тем, что, хотя в известном способе предусмотрено образование пор путем испарения растворителя в виде пузырьков через полутвердый пек (смолу), нагретый почти до точки размягчения, предоставляется достаточно трудным контролировать образование одинаковых по размеру пор, а различия в размерах пор приводят к неоднородности толщины стенок пор, вызывающей недостаточную прочность на сжатие материала.

Цель изобретения — повышение прочности при сжатии пористого углеродного материала.

Указанная цель достигается тем, что предложенный способ получения пористого углеродного материала включает смешивание пека, имеющего точку размягчения $50-350^{\circ}\text{C}$, содержание углерода $80-97 \text{ вес.}\%$, отношение водород/углерод $0,3:2,5$ и нерастворимую в нитробензоле фракцию в количестве менее $60 \text{ вес.}\%$, с ароматическим углеводородом или его производным с температурой кипения $200-400^{\circ}\text{C}$, формование смеси, экстрагирование из формованной смеси ароматического углеводорода низкокипящим растворителем, окисление формованной смеси при температуре до 400°C и последующий обжиг при температуре выше 600°C в инертной атмосфере, используют ароматический углеводород или его производное с температурой кипения $200-400^{\circ}\text{C}$ и перед окислением из формованной смеси экстрагируют ароматический углеводород низкокипящим растворителем; дополнительно после обжига материал активируют паром или воздухом, в качестве низкокипящего растворителя

используют бутан, пентан, гексан, гептан, метанол, этанол, пропанол, бутанол, нафта или керосин.

Пек в предлагаемом варианте не содержит такие элементы, как сера, галогены, металлы и другие, отличные от углерода и водорода. Желательно, чтобы содержание этих компонентов составляло менее $1 \text{ вес.}\%$.

Ароматический углеводород или его производные, должны иметь температуру кипения в диапазоне от 200 до 400°C и хорошую совместимость с пеком. При смешении с пеком ароматическое вещество обеспечивает определенную температуру размягчения и вязкость пека, так что смесь может легко формоваться в соответствующую конфигурацию, например, в сферические частицы.

Ароматические углеводороды или их производные, используемые в изобретении, включают ароматические углеводороды, имеющие одно или три кольца подобно нафталину, метилнафталину, диметилнафталину, антрацену, фенантрону, трифенилу, бифенилу, дифенилметану, дифенилу и другим, а также их алкильные производные. Хотя это не является необходимым, весовое соотношение смолы к ароматическому углеводороду предпочтительно в диапазоне $5-50:100$; пек смешивают с ароматическим углеводородом при нагревании для получения разжиженной смеси, смесь помещают в соответствующую форму и отверждают, например, ее диспергируют в виде сфер в соответствующей среде.

Приготовленную таким способом смесь отделяют затем от ароматического углеводорода для приготовления пористого пека. Т.е., полученную смесь погружают в растворитель, легко растворяющий ароматический углеводород или его производную, и в то же время с трудом растворяющий пек.

В соответствии с изобретением, сформированную из пека и ароматического углеводорода смесь погружают в низкокипящий растворитель, при этом ароматический углеводород экстрагируется указанным растворителем и удаляется из полученного материала, хотя внешняя форма материала остается неизменной, таким образом, материал, имеющий бесчисленное количество микропор — остатков ароматического углеводорода, теперь на-

полняется растворителем для экстракции. Наличие бесчисленных микропор, т.е. пористость материала, благоприятна для проведения последующих процессов отверждения (придания неплавкости), карбонизации и активации. Поскольку процесс отверждения включает гетерогенную реакцию между твердым пеком и газообразным или жидким окислителем, то пористость позволяет окислителю легко проникать внутрь смолы, что вызывает достаточную обработку отверждением. Кроме того, освобождение газообразного продукта при окислении в процессе карбонизации и диффузия инертного газа внутрь смолы могут быть облегчены тем же способом, что и в процессе отверждения.

Пек окисляется окислителем в интервале от нормальной температуры до 400°C для получения тугоплавкого пористого пека. Окислителем может служить газ, например, O_2 , O_3 , SO_3 , NO_2 или Cl_2 , смешанный газ, полученный разбавлением некоторых из упомянутых газов воздухом или азотом или воздух, а также жидкий окислитель, например, смесь серной кислоты, фосфорной кислоты, азотной кислоты и хромовой кислоты или кислый раствор перманганата. Эти окислители могут использоваться по отдельности или в комбинации.

На стадии отверждения пек предпочтительно обрабатывать первоначально при температуре ниже его точки размягчения, между тем постоянно повышая температуру обработки, так как точка размягчения повышается в процессе отверждения.

Отвержденный таким способом пористый пек затем подвергают обжигу в инертной атмосфере при температуре выше 600°C для получения прочного пористого углеродного материала.

Характерной особенностью пористого углеродного материала является его пористость и уменьшенная кажущаяся плотность при повышенной прочности на сжатие.

Пористый углеродный материал может изготавливаться в форме сфер, пластин, стержней, волокон и т.д. Имеющий такую форму углеродный материал может быть легко активирован.

Пример 1. Пек получают термическим крекингом нефти "Серия" и перегонкой фракций, имеющих точку ки-

пения ниже 350°C (при вакууме 5 мм рт.ст.) . 75 кг полученного пека с точкой размягчения 198°C , содержащего 95 вес.% углерода, с весовым отношением водорода к углероду 0,6, содержащего 35 вес.% нерастворимой в нитробензоле фракции, и 25 кг нафталина помещают в автоклав с внутренним объемом 400 л и смешивают при 160°C .

Затем к смеси добавляют 200 кг водного 0,2%-ного раствора поливинилового спирта (имеющего коэффициент омыления 86%), при этом смесь размешивают при 150°C в течение 40 мин со скоростью 300 об/мин для диспергирования смеси в растворе. Затем смесь охлаждают, чтобы получить шлам, содержащий пековые сферы. Большую часть воды удаляют из шлама, а к нему для удаления содержащегося нафталина добавляют шестикратное к весу сфер количество метанола. Затем сферические частицы пека высушивают воздухом. Промытый шлам содержит нафталина менее 1 вес.%.

Сферические частицы пека нагревают в псевдооживленном слое при помощи горячего воздуха до 300°C (скорость нагрева $25^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) и выдерживают при 300°C в течение двух часов с целью получения пористых неплавких сферических частиц пека. Полученные неплавкие частицы пека нагревают в атмосфере азота до 1000°C при скорости нагрева $200^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и выдерживают при этой температуре в течение часа для получения пористых углеродных сферических частиц, имеющих средний размер 450 мк и почти правильную сферическую форму. Прочность на сжатие полученных таким образом сферических пористых углеродных частиц составляет $980,3 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Пример 2. Неплавкие сферические углеродные частицы, полученные в примере 1, нагревают с использованием псевдооживленного слоя до 900°C со скоростью нагрева $200^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ в атмосфере пара и выдерживают при 900°C на протяжении 3 ч, тем самым получают пористые активированные сферические углеродные частицы.

Полученные таким способом пористые сферические частицы имеют средний диаметр 400 мк, коэффициент иодистого поглощения 950 мг/л (определенный при равновесной концентрации 1 г/л), 85%-ный индекс карамельного обесцвечивания (выявленный по

японскому промышленному стандарту K-1470) и площадь поверхности $1100 \text{ м}^2/\text{г}$, что является показателем высокой активности. Прочность на сжатие продукта составляет $520,2 \text{ кгс}/\text{см}^2$.

П р и м е р 3. Остаток от вакуумной дистилляции нефти "Кафьи" помещают в контейнер с температурой $410-420^\circ\text{C}$, через который в течение двух часов пропускают пар с температурой $430-450^\circ\text{C}$ для термической обработки и дистилляции, приводящей к образованию смолистого остатка. 10 кг полученного пека с точкой размягчения 210°C , содержанием углерода $84 \text{ вес.}\%$, отношением водорода к углероду $0,75$, содержанием $27 \text{ вес.}\%$ нерастворимой в нитробензоле фракции, и $2,5 \text{ кг}$ нафталина смешивают при 160°C . Затем смесь по каплям вводят в гексан через размещенное на дне контейнера сопло с внутренним диаметром 1 мм . Перпендикулярно соплу для предотвращения охлаждения капающей из сопла смеси смонтирована цилиндрическая обогревательная трубка длиной 2 м , температуру которой поддерживают на уровне 140°C . В результате смесь принимает форму сфер, имеющих диаметр около 2 мм . Сферы осторожно перемешивают в гексане при комнатной температуре в течение трех часов для экстрагирования из них нафталина. Затем сферы извлекают из гексана и сушат, чтобы получить сферы пека, содержащие только $2,5\%$ нафталина. Полученные пековые сферы подвергают нагреву горячим воздухом до 300°C со скоростью нагрева $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдерживают при 300°C в течение трех часов для получения неплавких пористых пековых сфер. Затем сферы нагревают в атмосфере азота до 1000°C со скоростью нагрева $200^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдерживают в течение часа с целью получения пористых углеродных сфер. Сферы имеют средний размер $1,8 \text{ мм}$ и почти правильную сферическую форму, прочность на сжатие составляет $710 \text{ кгс}/\text{см}^2$.

П р и м е р 4. Пористые углеродные сферы, полученные в примере 3, нагревают при 450°C на воздухе на протяжении 10 ч , чтобы получить пористые активированные сферы. Средний размер этих сфер составляет $1,6 \text{ мм}$, индекс иодистого поглощения $700 \text{ мг}/\text{г}$ (при испытании с равновесной концентрацией $1 \text{ г}/\text{л}$), карамельная обесцвечивае-

мость - 90% (определяется по методологии, предписанной японским промышленным стандартом K-1470), удельная поверхность - $850 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует о высокой активности, прочность на сжатие - $340 \text{ кгс}/\text{см}^2$.

П р и м е р 5. 80 вес.ч. пека и 20 вес.ч. метилнафталина перемешивают в малой испытательной прядильной машине. И использованный пек представляет собой остаток, полученный при вакуумной дистилляции остаточного продукта от производства этилена, и имеет точку размягчения 180°C , содержание углерода $92 \text{ вес.}\%$, отношение водорода к углероду $0,84$, и нерастворимую в нитробензоле фракцию в количестве $2 \text{ вес.}\%$. Смесь вливают струей с потоком воздуха в сопло диаметром 5 мм при температуре сопла 130°C , ее погружают в нефть и удаляют метилнафталин, в результате получается волокнистый материал, состоящий, в основном, из пека; высушенный волокнистый материал содержит менее 1% метилнафталина. Волокнистый материал нагревают горячим воздухом до 300°C со скоростью нагрева $25^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдерживают при 300°C в течение 1 ч для получения неплавкого волокнистого пека. Затем полученное волокно подвергают термической обработке (обжиг) в атмосфере азота при 1000°C при скорости нагрева $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдерживают при 1000°C в течение 1 ч с целью получения волокнистого углеродного материала. Средний диаметр отдельного волокна составляет 15 мк , прочность на растяжение $6 \text{ т}/\text{см}^2$, а модуль - $250 \text{ тс}/\text{см}^2$. Кроме того, прочность на сжатие такого волокна (в диаметральной направленности) составляет $600 \text{ кгс}/\text{см}^2$.

П р и м е р 6. Полученный в примере 5 волокнистый углеродный материал обрабатывают паром при 850°C в течение 8 ч для получения волокнистого активированного углеродного материала. Средний диаметр отдельного волокна составляет 12 мк , индекс иодистого поглощения $830 \text{ мг}/\text{г}$ (определяется при равновесной концентрации $1 \text{ г}/\text{л}$), степень карамельного обесцвечивания 83% (определяется согласно японскому промышленному стандарту K-1470), и удельная поверхность составляет $950 \text{ м}^2/\text{г}$, указывая на высокую активность углеродного волокнистого активированного материала.

ла. Кроме того, прочность на сжатие такого волокна (в диаметральной направлении) равняется 348 кгс/см^2 .

Пример 7. Пек получен термическим крекингом нефти "Серия" и перегонкой фракций, имеющих точку кипения ниже 380°C при вакууме 5 ммрт.ст. 70 вес. ч. полученного таким образом пека, имеющего точку размягчения 220°C , содержание углерода 94 вес.%, отношение водорода к углероду 0,65 и нерастворимую в нитробензоле фракцию в количестве 47 вес.%, и 30 вес.ч. фенантрена, смешивают при 180°C и помещают смесь толщиной 1 см в металлическую форму размером $5 \times 5 \times 3 \text{ см}$, а затем охлаждают для получения отформованных плиток. Плитки погружают в гептан, взятый в 15-кратном объеме по сравнению с плитками, размещают гептан в течение 20 ч при комнатной температуре для экстрагирования из плиток фенантрена. Полученные пластинки подвергают нагреву горячим воздухом от комнатной температуры до 300°C со скоростью 10°C/ч и выдерживают при 300°C на протяжении 5 ч для получения неплавких отформованных пековых плиток. Полученные плитки обжигают в атмосфере азота путем нагрева до 1000°C со скоростью нагрева 50°C/ч и выдерживают при 1000°C в течение 3 ч с целью получения пористых отформованных углеродных плиток. Плитки имеют прочность на сжатие 550 кгс/см^2 , модуль Юнга $4 \times 10^4 \text{ кгс/см}^2$, удельное сопротивление $0,03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и объемную плотность $1,7 \text{ г/мл}$.

Пример 8. Неплавкие смолистые плитки, полученные в примере 7, нагревают в газообразной смеси пара и азота в объемном соотношении 3:7 до 900°C со скоростью нагрева 50°C/ч и выдерживают при 900°C в течение 5 ч для получения активированных пористых углеродных плиток. Полученные плитки имеют индекс иодистого поглощения 750 мг/г (определяется при равновесной концентрации 1 г/л), степень карамельной обесцвечиваемости 80% (определяется согласно предписанию японского промышленного стан-

дарт К-1470) и удельную поверхность $950 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует о высокой активности. Прочность на сжатие материала составляет 290 кгс/см^2 .

Прочность на сжатие полых микросфер (т.е. полых сфер после обжига) определяется тем же способом, что и в примерах 1-8 и составляет $60,4 \text{ кг/см}^2$, что указывает на преимущество предлагаемого способа.

Формула изобретения

1. Способ получения пористого углеродного материала, включающий смешивание пека, имеющего точку размягчения $50-350^\circ\text{C}$, содержание углерода 80-97 вес.%, отношение водорода к углероду 0,3:2,5 и нерастворимую в нитробензоле фракцию в количестве менее 60 вес.%, с ароматическим углеводородом при нагревании, формование смеси, окислении формованной смеси при температуре до 400°C и последующий обжиг при температуре выше 600°C в инертной атмосфере, отличающийся тем, что, с целью повышения прочности при сжатии пористого материала, используют ароматический углеводород или его производное с температурой кипения $200-400^\circ\text{C}$ и перед окислением из формованной смеси экстрагируют ароматический углеводород низкокипящим растворителем.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что после обжига материал активируют паром или воздухом.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве низкокипящего растворителя используют бутан, пентан, гексан, гептан, метанол, этанол, пропанол, бутанол, нефть или керосин.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 1458195, кл. С 01 В, 1966.

2. Патент Франции № 2093853, кл. С 10 С 3/00, опублик. 28.01.72 (прототип).

Составитель Т. Ильинская

Редактор Н. Ромжа Техред М. Надь Корректор М. Коста
Заказ 11036/88 Тираж 508 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4