



(51) МПК
C01B 31/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012109114/05, 11.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.03.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2013 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2393276 C1, 27.06.2010. RU 2397951 C1, 27.08.2010; . CN 102330069 A, 25.01.2012. RU 99783 U1, 27.11.2010. RU 2353718 C1, 27.04.2009; . RU 2296827 C1, 10.04.2007. RU 2310601 C2, 20.11.2007

Адрес для переписки:

392000, г.Тамбов, ул. Советская, 106, А.Г. Ткачеву

(72) Автор(ы):

Ткачев Алексей Григорьевич (RU),
 Рухов Артем Викторович (RU),
 Туголуков Евгений Николаевич (RU),
 Котельников Сергей Александрович (RU),
 Рухова Марина Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "НаноТехЦентр" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ ЭТАНОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности. Углерод-металлический материал в виде смеси углеродных волокон и капсулированных в неструктурированном углероде частиц никеля диаметром от 10 до 150 нанометров получают каталитическим пиролизом этанола при атмосферном давлении. Катализатор в виде оксидов никеля и магния, наносимый на поверхность графитовой фольги в качестве инертной подложки в пылевидном или гранулированном состоянии, помещают в

замкнутый герметичный объем, в котором поддерживают постоянную температуру 600 - 750 °С. Через входной коллектор подают пары этанола, а через выходной коллектор удаляют газообразные продукты пиролиза. Пары этанола разбавляют инертным газом, например аргоном, в массовом соотношении этанол : инертный газ 1:4...5. Время синтеза от 1 до 180 мин. Изобретение позволяет получать углеродные наноматериалы из возобновляемого сырья и упростить процесс. 5 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 пр.

С 2
 С 2
 8
 5
 4
 8
 5
 1
 6
 9
 5
 2
 5
 1
 6
 5
 4
 8
 R U

R U
 2 5 1 6 5 4 8
 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012109114/05, 11.03.2012

(24) Effective date for property rights:
11.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: 11.03.2012

(43) Application published: 27.09.2013 Bull. № 27

(45) Date of publication: 20.05.2014 Bull. № 14

Mail address:

392000, g. Tambov, ul. Sovetskaja, 106, A.G.
Tkachevu

(72) Inventor(s):

Tkachev Aleksej Grigor'evich (RU),
Rukhov Artem Viktorovich (RU),
Tugolukov Evgenij Nikolaevich (RU),
Kotel'nikov Sergej Aleksandrovich (RU),
Rukhova Marina Olegovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"NanoTekhTsentr" (RU)(54) **METHOD OF OBTAINING CARBON-METAL MATERIAL BY CATALYTIC PYROLYSIS OF ETHANOL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical industry. Carbon-metal material in form of mixture of carbon fibres and capsulated in non-structured carbon nickel particles with diameter from 10 to 150 nanometers are obtained by catalytic pyrolysis of ethanol at atmospheric pressure. Catalyst in form of nickel and magnesium oxides, applied on the surface of graphite foil as inert substrate in dust-like or granulated state, is placed into closed hermetic capacity, in which constant temperature

600 - 750 °C is supported. Ethanol vapour is supplied through input collector, and gaseous pyrolysis products are discharged through output collector. Ethanol vapour is diluted with inert gas, for instance, argon, with weight ratio ethanol: inert gas 1:4...5. Time of synthesis is from 1 to 180 min.

EFFECT: invention makes it possible to obtain carbon nanomaterials from renewable raw material and simplify the process.

6 cl, 3 dwg, 2 ex

Изобретение относится к химической технологии осуществления гетерофазных реакций взаимодействия твердых веществ с газом или термического разложения.

Углерод-металлический материал представляет смесь углеродных волокон и инкапсулированного в неструктурированном углероде частиц никеля диаметром от 10 до 150 нанометров. Углеродные волокна характеризующихся в основном постоянным диаметром, отношение длины к диаметру как 10:1, с упорядоченной кристаллической структурой атомов углерода, имеющих наружный диаметр в диапазоне между 18 и 62 нанометрами. Соотношение углеродных волокон и инкапсулированных частиц никеля 3..4:1.

Технология получения углерод-металлического материала заключается в проведении пиролиза этанола при температуре от 600 до 750°C и атмосферном давлении, в присутствии неподвижного никельсодержащего катализатора, на инертной матрице на основе оксида магния. Пары этанола разбавляются инертным газом (аргон).

Изобретение охватывает углерод-металлического материал и способ его получения. Известен способ карбонизации углеродсодержащих материалов, включающий подачу жгутов обрабатываемого углеродсодержащего материала в реактор, содержащий теплоизолированный корпус с муфелем, перемещение жгутов через полость реактора при одновременной подаче горячего и холодного инертного газа и отвода продуктов пиролиза, с дополнительным температурным воздействием на газ при проведении пиролиза и отбор обработанных жгутов в промежуточный объем при их охлаждении, (патент Великобритания GB 2184819 МПК D01F 9/22, D01F 9/32, 1987 г.).

Недостатком такого способа является низкая производительность процесса карбонизации, связанная с невозможностью поддержания постоянства температуры при перемещении в полости печи жгутов с обрабатываемым материалом, а также с ограничениями по температуре из-за опасности перегрева продукта, что влечет за собой ухудшение его свойств и невозможность получения инкапсулированных в неструктурированном углероде частиц никеля. Другим недостатком является необходимость обработки исходного материала перед карбонизацией и непригодность этого способа получать продукты путем каталитического пиролиза.

Наиболее перспективным является способ, позволяющий обрабатывать исходные газообразные углеводородные продукты. В этом случае предварительная обработка исходного материала сводится к минимуму. В патенте США №5165909, МПК D01F 9/10, 1992 г. описан способ непрерывного получения углеродных волокон, который включает контактирующее формирование волокон на катализаторе, содержащем металлические частицы, с газом, содержащим углерод. Процесс синтеза осуществляют непрерывно за счет постоянной подачи в реакционную зону содержащего атомы углерода газа и содержащего металл катализатора и выведение из реакционной зоны продуктов пиролиза, причем газ после очистки вновь возвращают в реакционную зону. В качестве содержащего углерод газа может использоваться окись углерода, различные углеводороды, в том числе содержащих кислород, такие, как формальдегид, уксусный альдегид, ацетон, метанол, этиловый спирт, или их смесь, а также ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол, кумол, этилбензол, нафталин, фенантрен, антрацен или их смеси, Кроме того, могут использоваться неароматические углеводороды, такие, как метан, этан, пропан, этилен, пропилен или ацетилен или их смеси. При этом предпочтение отдается углеводороду-метану.

В качестве катализатора используют сплавы и металлы: железо, кобальт, или никель в виде частиц, имеющих диаметр между 3,5 и 70 нанометров с жаропрочной добавкой оксида алюминия, силиката алюминия, и химические соединения на основе углерода.

Согласно патенту синтез ведут при контакте газа с катализатором в течение от 10 секунд до 30 минут и при давлении от одной десятой до десяти атмосфер, и температуре от 900°C до 1150°C. Способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом заключается в том, что в реактор подают исходный продукт - углеводородный газ и распыляют катализатор в виде сплава на основе никеля, который нагревают до температуры 600-1150°C, при этом непрерывно подают в реактор углеводородный газ и отводят газообразные продукты пиролиза и готовый продукт вместе с катализатором охлаждают на поверхности фильтра, установленного на входе циркуляционного компрессора. Пиролиз проводят в вертикальной печи, в верхней части которой располагают патрубок подачи углеводородного газа, ленточные нагреватели и бункер с катализатором. На нижней части бункера с катализатором располагают питательный клапан, который подает в реакционную зону печи катализатор в виде порошкообразного никеля с добавлением окиси алюминия. В нижней части располагают второй патрубок подачи углеводородного газа. Расстояние между питающим клапаном и вторым патрубком подачи углеводородного газа является реакционной зоной, ниже которой расположено основание печи, снабженное фильтром, являющимся сборником готового продукта перед его выгрузкой, полость между фильтром и нижней частью корпуса реактора соединена с входом циркуляционного компрессора.

Однако полученные таким способом продукты пиролиза подвергаются длительному нагреву потоком циркулирующего горячего газа, содержащего смесь углеводородного газа, продуктов пиролиза и катализатора, что обуславливает разброс свойств готового продукта, т.е. в продукте кроме углеродных волокон могут образовываться вкрапления графита и сажи, которые являются нетоварной формой, которые снижают качество продукта в целом, а для некоторых приложений (например, микроэлектроника, электрохимия и др.) применение такого продукта является невозможным. Другими недостатками известного способа является невозможность получения инкапсулированных в неструктурированном углероде частиц никеля.

Перечисленные недостатки устраняет способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом, заключающийся в том, что в продуваемый аргоном реактор распыляют катализатор в виде пылевидного сплава на основе никеля, нагревают до температуры 600-1150°C, после чего производят непрерывную подачу углеводородного газа и отвод газообразных продуктов пиролиза, и по окончании процесса пиролиза готовый продукт вместе с катализатором охлаждают, в реактор с нагревателями, размещенными над и под установленным диском, струйным распылителем подают инертный газ и катализатор, поступающий в распылитель через дозатор в камеру - осадитель, имеющую вид перевернутого стакана с сечением в виде сектора вращающегося диска, в котором производят осаждение пылевидного катализатора на верхнюю поверхность диска при включенном приводе вращения диска слоем 1-3 мм, затем подают углеводородный газ со стороны нижней поверхности диска, который нагревают, при этом отвод газообразных продуктов пиролиза осуществляется через патрубки, которые размещены в верхней части реактора и камеры - осадителя, и по окончании процесса пиролиза включают привод вращения диска и скребком удаляют твердые продукты пиролиза в охлаждаемую емкость отбора продуктов пиролиза, в которую также подают инертный газ. (Патент РФ №2296827, МПК DOIF 9/127, DOIF 9/133, 2005 г).

Однако, этому способу присущ недостаток, заключающийся в образовании только углеродных волокон и капсулированных в углеродных волокнах частиц никеля и

невозможности получения инкапсулированных в неструктурированном углероде частиц никеля.

Известен также способ получения нанотрубок из возобновляемого сырья (Заявка на изобретение №2008113245 МПК C07C 1/00. 2009 г.), Способ включает следующие 5
стадии: а) синтез спирта(ов) брожением, б) дегидратация спирта, с) введение в псевдооживленный слой, во втором реакторе, порошкообразного катализатора при температуре 450-850°C, который содержит, по меньшей мере, один металл, причем катализатор нанесен на инертную твердую подложку с диаметром гранул катализатора менее 300 мкм; д) приведение алкена, полученного на стадии б) в контакт с 10
порошкообразным катализатором стадии с), для формирования углеродных нанотрубок и водорода на поверхности указанного катализатора каталитическим разложением указанного алкена и е) извлечение углеродных нанотрубок, полученных на стадии д).

Однако, в описанном способе, контакт паров этанола происходит с взвешенным слоем катализатора, что приводит к нестабильности условий роста нанотрубок по 15
всему объему аппарата, а также невозможности получения инкапсулированных в неструктурированном углероде частиц катализатора.

Известен также принятый за прототип способ получения углеродных нанотрубок с инкапсулированными частицами никеля и кобальта (Патент РФ №2310601, МПК C01B 31/02, 2007 г). Согласно этому способу готовят раствор ацетилацетоната кобальта или 20
никеля в бензоле или его смеси с этиловым спиртом. Сосуд наполняют полученным раствором. Заполняют барботер бензолом. Установку герметизируют и заполняют азотом из баллона. Кварцевый реактор, выполненный с возможностью нагрева в высокотемпературной печи, нагревают в токе азота, подаваемого из баллона. Затем в 25
сосуд с реакционной смесью подают азот и под давлением распыляют раствор ацетилацетоната кобальта или никеля через капилляр в реакционной зоне реактора с получением соответствующего катализатора. После этого в реактор подают бензол из барботера, в результате чего происходит разложение бензола на катализаторе.

Данный способ в качестве источника углерода использует бензол, который является более дорогостоящим сырьем по сравнению с этанолом, так же этанол получают их 30
возобновляемых источников. В получаемом материале частицы никеля инкапсулированными в углеродных нанотрубках, а не в неструктурированном углероде и не имеют форму близкую к сферической. Также применение летучего катализатора на основе раствора ацетилацетоната кобальта или никеля в бензоле или его смеси с этиловым спиртом значительно усложняет управление процессом синтеза по сравнению 35
с использованием пылевидного или гранулированного катализатора на носителе.

Задачей изобретения является разработка более эффективного способа получения углерод-металлического материала, позволяющего упростить процесс и снизить затраты.

Задача решается тем, что согласно способу получения углерод-металлического материала каталитическим пиролизом этанола, заключающийся в том, что катализатор 40
наносит на поверхность инертной подложки и помещают в замкнутый герметичный объем, в котором поддерживают постоянную температуру, через входной коллектор подают пары этанола, а через выходной коллектор удаляют газообразные продукты пиролиза, при этом пары этанола разбавляют инертным газом в массовом соотношении этанол: инертный газ 1:4..5.

В качестве инертного газа для разбавления паров этанола используют аргон.

Катализатор используют в виде сплава оксидов никеля (II) и магния в массовом соотношении NiO:MgO 4:1.

Температуру поддерживают постоянной при синтезе в пределах от 600 до 750°C.

Синтез проводят при атмосферном давлении.

Катализатор, наносимый на поверхность инертной подложки, используют в пылевидном или гранулированном состоянии.

5 Разбавление паров этанола инертным газом в массовом соотношении этанол: инертный газ 1:4..5 обеспечивает получение парогазовой смеси с оптимальным соотношением в ней паров этанола. При меньшем содержании паров этанола снижается производительность по конечному продукту, а при большем происходит неполное протекание реакции каталитического пиролиза, ведущее к образованию сажи, что снижает качество синтезируемого наноматериала.

10 Использование в качестве инертного газа для разбавления паров этанола аргона обеспечивает повышение качества, так как аргон не участвует в реакциях каталитического пиролиза из-за своей инертности.

Использование катализатора в виде сплава оксидов никеля (II) и магния в массовом соотношении NiO:MgO 4:1 обеспечивает более полную отработку катализатора при 15 проведении пиролиза за счет исключения агломерирования частиц катализатора.

Поддержание постоянства температуры при синтезе в пределах от 600 до 750°C обеспечивает достижение однородности синтезируемых углеродных нанотрубок с инкапсулированными частицами никеля.

20 Проведение синтеза при атмосферном давлении резко снижает стоимость оборудования и повышает удобство при его обслуживании.

Применение катализатора, наносимого на поверхность инертной подложки, в пылевидном или гранулированном состоянии позволяет использовать традиционные формы оксидных катализаторов и существующее оборудование для их переработки и дозирования.

25 Для проведения синтеза образцов в системах на основе УНТ и наночастиц никель-магниевого сплава в качестве исходных веществ использовались следующие коммерчески доступные препараты: этиловый спирт (спектрально чистый, Merck), вода деионизованная (6 МОм), сплава оксидов никеля (II) и магния в массовом соотношении NiO: MgO 4: 1>98%, Merck).

30 Согласно настоящему изобретению способ получения УНТ с инкапсулированными частицами никеля заключается в том, что гранулированный катализатор, на основе никеля и жаропрочного оксида магния, наносят на поверхность инертной подложки и помещают в замкнутый герметичный объем, в котором поддерживают температуру 600-750°C, по входящему коллектору подают исходную парогазовую 35 углеродсодержащую смесь, а через выходящий коллектор удаляют газообразные продукты пиролиза. Катализатор представляет твердый сплав оксидов никеля и магния (NiO:MgO) в массовом соотношении 4:1. Парогазовая углеродсодержащая смесь состоит из паров этанола и аргона (C₂H₅OH:Ar) в массовом соотношении 1:4..5. Время синтеза от 1 до 180 минут.

40 Исследование образцов проводили сканирующей электронной микроскопией на приборе Quanta 200 3D, просвечивающей электронной микроскопией (JEM 2000), а также рентгеноспектральным микроанализом ("JEOL JSM-840"+"LINK AN-10000" (20 кВ, 120 с, ZAF)), термогравиметрическим анализом (NETZSCH STA 409PC), спектроскопией комбинационного рассеяния (Dilor Z-24, Ar - лазер 5 мВт).

45 Пример 1. В трубчатую печь на подложке из графитовой фольги загружали катализатор в количестве 10 граммов. Трубчатую печь герметизировали и через входной коллектор подавали инертный газ. После вытеснения воздуха, на автоматическом регуляторе температуры устанавливали уставку в 700°C и включали нагрев. После

выхода реактора на температурный режим, подачу инертного газа прекращали и начинали подачу смеси этанола и аргона с общим массовым расходом 1,4 кг/ч и соотношением $C_2H_5OH: Ar$ 1:4,3. Время синтеза 40 минут. После окончания синтеза прекращали подачу исходной реакционной смеси и выключали нагрев. Газообразные продукты пиролиза вытесняли инертным газом. После охлаждения трубчатую печь разгерметизировали и из нее извлекали подложку с полученным материалом.

Результат: Масса полученного материала составляет 33 грамма. Анализ материала показал содержание в нем углеродных волокон диаметром от 22 до 31 нанометра, длиной до 2 микрометров, инкапсулированных в неструктурированном углероде частиц никеля диаметром от 30 до 39 нанометров.

Пример 2. В емкостной промышленный реактор для синтеза углеродных материалов РСНУ-2000М штатными средствами загружали 40 граммов катализатора. Через входной коллектор подавали инертный газ и включали нагрев резистивным методом. После выхода реактора на температурный режим в $650^{\circ}C$, подача инертного газа прекращали и подавали смесь этанола и аргона с общим массовым расходом 11,6 кг/ч и соотношением $C_2H_5OH: Ar$ 1:4. Синтез проводили в течение 30 мин. После окончания синтеза прекращали подачу исходной реакционной смеси и выключали нагрев. Полученный материал штатными средствами выгружали из реактора. Газообразные продукты пиролиза из реактора вытесняли инертным газом.

Результаты: Масса полученного материала составляет 43 грамма. Анализ материала показал содержание в нем углеродных волокон диаметром от 22 до 31 нанометр и длиной до 2 микрометров и инкапсулированных в неструктурированном углероде частиц никеля диаметром от 30 до 39 нанометров.

На фиг.1-3 представлены микрофотографии образцов УНТ, полученных при проведении экспериментов. На концах и в полостях УНТ хорошо видны частицы никеля размером около 30-40 нм. Металла вне полостей УНТ не наблюдалось.

Предлагаемый способ обеспечивает получение углерод-металлического материала высокого качества.

Формула изобретения

1. Способ получения углерод-металлического материала в виде смеси углеродных волокон и капсулированного в неструктурированном углероде частиц никеля диаметром от 10 до 150 нанометров каталитическим пиролизом этанола, заключающийся в том, что катализатор в виде оксидов никеля и магния наносят на поверхность инертной подложки и помещают в замкнутый герметичный объем, в котором поддерживают постоянную температуру, через входной коллектор подают пары этанола, а через выходной коллектор удаляют газообразные продукты пиролиза, отличающийся тем, что пары этанола разбавляют инертным газом в массовом соотношении этанол : инертный газ 1:4...5.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертного газа для разбавления паров этанола используют аргон.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор используют в виде сплава оксидов никеля (II) и магния в массовом соотношении $NiO:MgO$ 4:1.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что температуру поддерживают постоянной при синтезе в пределах от 600 до $750^{\circ}C$.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что синтез проводят при атмосферном давлении.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор, наносимый на поверхность инертной подложки в виде графитовой фольги, используют в пылевидном или

гранулированном состоянии.

5

10

15

20

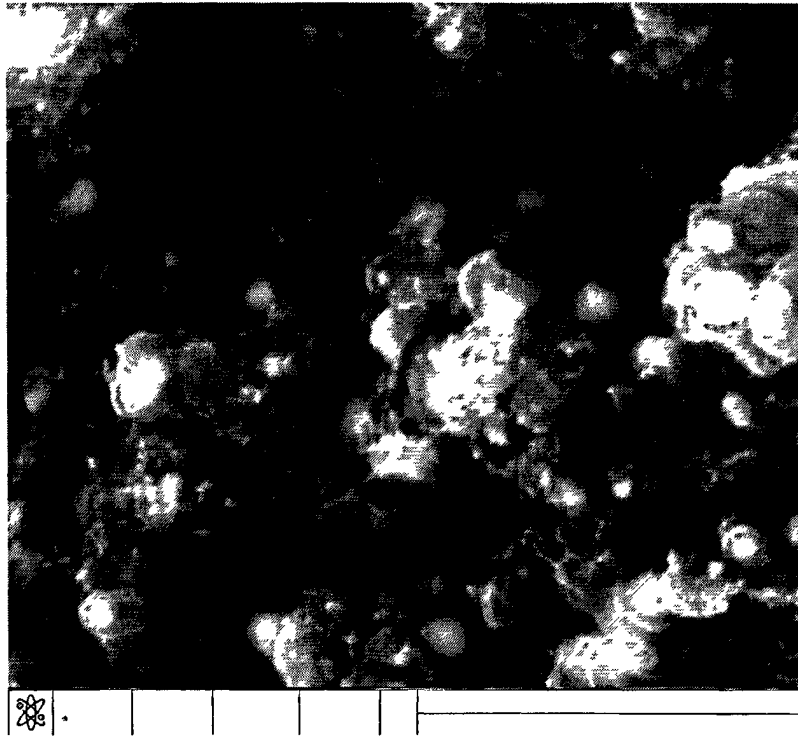
25

30

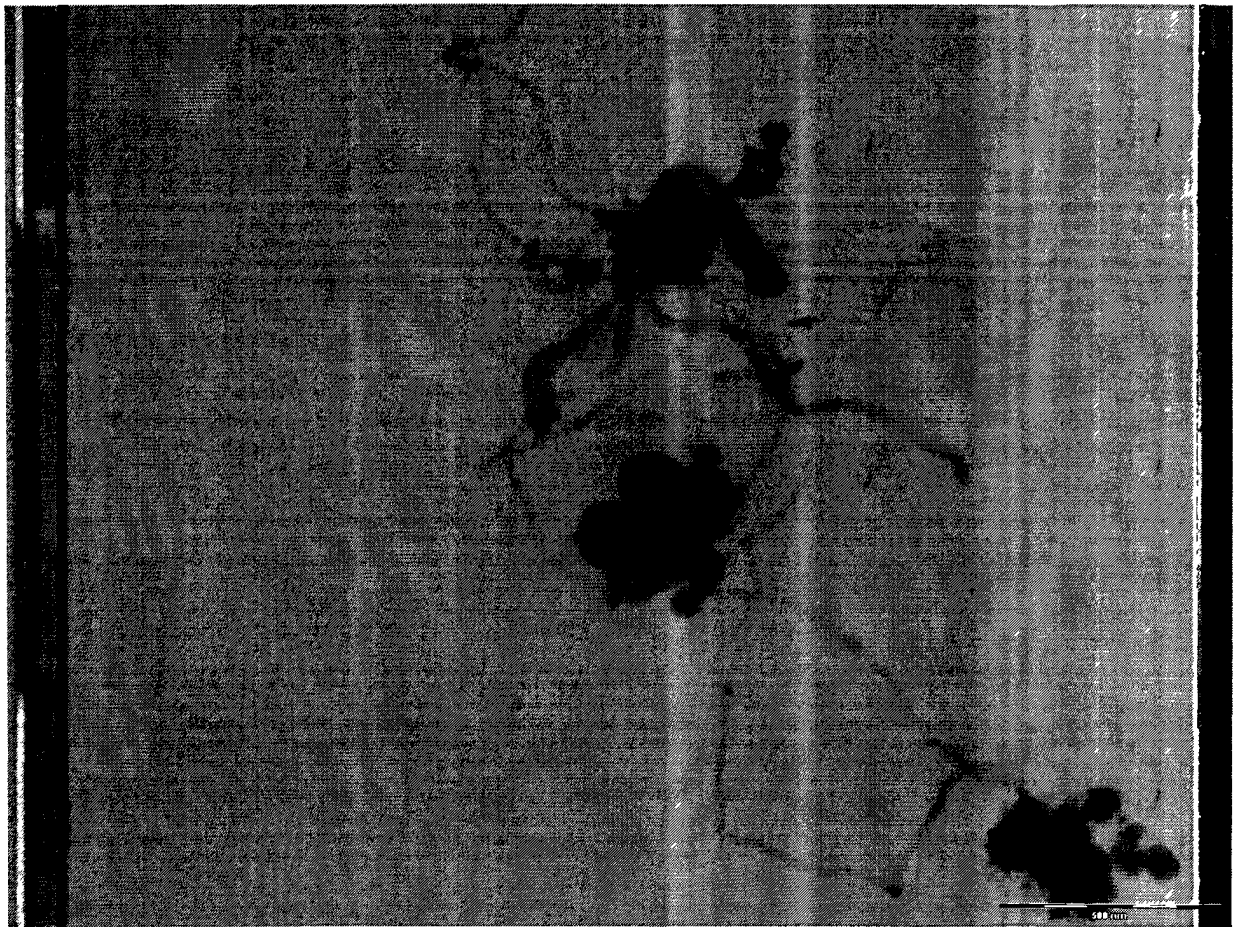
35

40

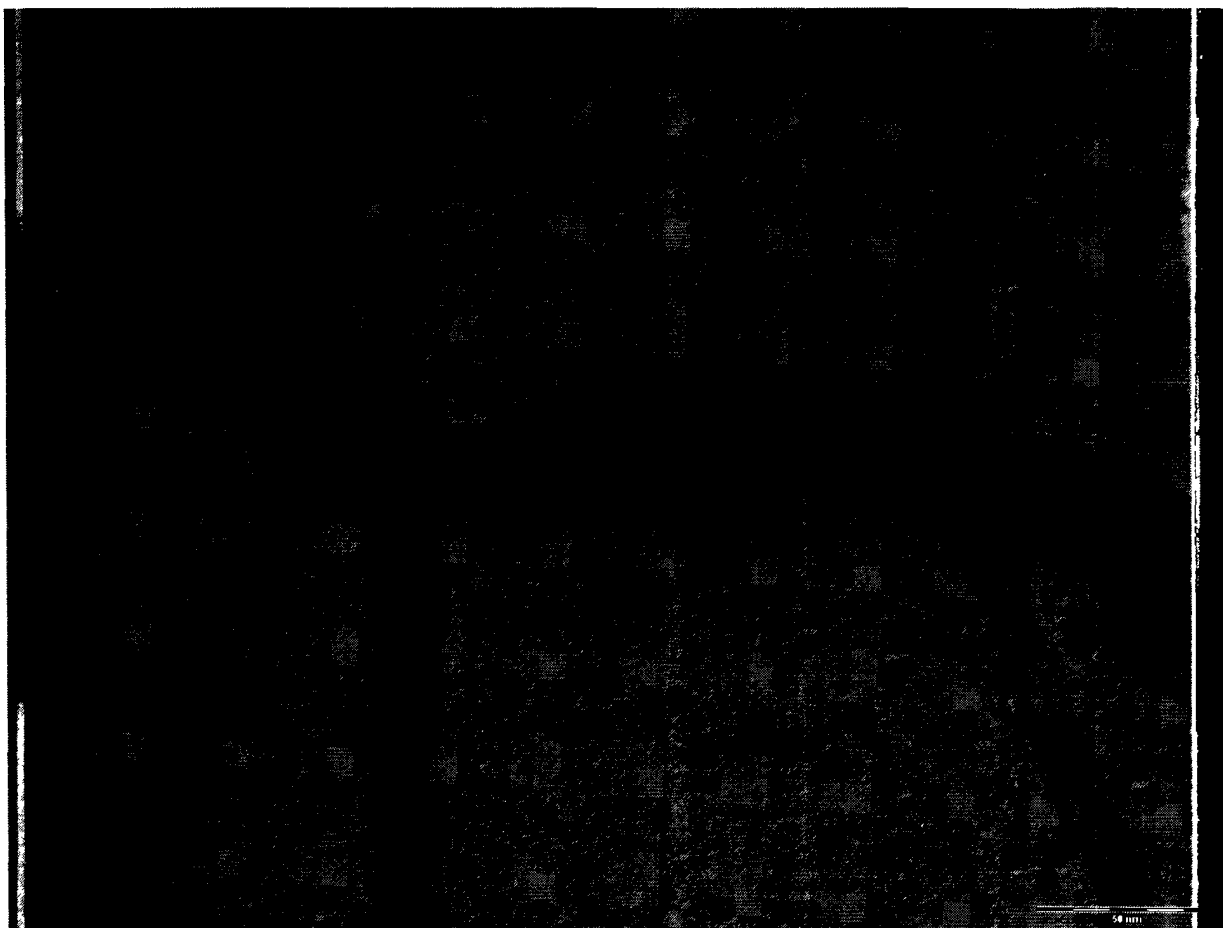
45



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3