

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042394**(13) **B1**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.02.09**

(21) Номер заявки  
**201990135**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.06.28**

(51) Int. Cl. **C09C 1/50** (2006.01)  
**C01B 32/05** (2017.01)  
**C01B 32/152** (2017.01)  
**C01B 32/158** (2017.01)  
**C01B 32/182** (2017.01)

## (54) ПОЛУЧЕНИЕ СЕТКИ ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

(31) **16176599.5; 17150513.4**

(32) **2016.06.28; 2017.01.06**

(33) **EP**

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/EP2017/065994**

(87) **WO 2018/002137 2018.01.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**КАРБОНКС АйПи 3 Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Ван Ралтен Рутгер Александер Давид,  
Сорди Даниела (NL)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) **US-A1-2013244023  
US-A-3494740**

**YOUNG KYUN MOON ET AL.: "Synthesis of Length-Controlled Aerosol Carbon Nanotubes and Their Dispersion Stability in Aqueous Solution", LANGMUIR, vol. 25, no. 3, 3 February 2009 (2009-02-03), pages 1739-1743, XP055407930, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la8031368, figures 1-4, page 1740 - page 1743**

**US-A1-2005249657**

**US-A1-2015064099**

**GB-A-1514130**

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, который содержит реакционную зону 3b и зону завершения 3c, посредством инжектирования термодинамически стабильной микроэмульсии с, содержащей наночастицы металлического катализатора, в реакционную зону 3b, которая находится при температуре выше 600°C, предпочтительно выше 700°C, более предпочтительно выше 900°C, еще более предпочтительно выше 1000°C, более предпочтительно выше 1100°C, предпочтительно до 3000°C, более предпочтительно до 2500°C, наиболее предпочтительно до 2000°C, с получением сеток e из кристаллических углеродных структур, переноса сеток e в зону завершения 3c и их резкого охлаждения или приостановки с формированием сеток из кристаллических углеродных структур в зоне завершения посредством распыления в воде d.

**B1****042394****042394****B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области получения сеток из кристаллических углеродных структур с улучшенными свойствами и направлено на новые способы получения таких сеток из структур. Настоящее изобретение, в частности, относится к области получения углеродной сажи.

### Уровень техники

Промышленность углеродной сажи сосредоточена на получении аллотропных форм углерода, главным образом, отличающихся от графита и аморфного углерода его физическим расположением, для использования при получении каучуковых изделий, таких как шины, и тому подобное, в полиграфии, электронике и в покрытиях кабелей, при получении лаков и красок, включая применения для использования, в которых необходимы армирующие и/или пигментные свойства углеродной сажи.

В области получения углеродной сажи известны различные способы или технологии. Углеродную сажу, главным образом, получают с помощью способов частичного сжигания, начиная с углеродосодержащего газа, такого как метан или ацетилен. Такой способ иногда упоминается как печной способ получения углеродной сажи, и он использует печь, содержащую горелку или камеру сгорания, за которой следует реактор. Печной способ, как правило, отличается низкими уровнями кислорода, низкими плотностями, короткими временами пребывания и высокими температурами. В качестве первой стадии печного способа получения углеродной сажи, углеводороды атомизируются при типичных температурах от 1200 до 1900°C, как описано в "Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie", Volume 14, page 637-640 (1977). Для этого создается зона, имеющая высокую плотность энергии, посредством сжигания топливного газа или жидкого топлива с помощью кислорода или воздуха, и в нее вводятся исходные материалы углеродной сажи. Исходные материалы углеродной сажи атомизируются в этих условиях горячего сжигания; уровни кислорода в целом подаются при отношении два объема исходных материалов углеродной сажи примерно на один объем кислорода, для достижения полного потребления кислорода в процессе горения. На структуру и/или пористость конечного продукта углеродной сажи может влиять присутствие ионов щелочных металлов или щелочноземельных металлов в ходе образования углеродной сажи, и по этой причине такие добавки часто добавляют в форме водных растворов, которые распыляют над агломератами исходных материалов углеродной сажи. Реакция завершается только посредством инжектирования воды (резкого охлаждения), и углеродную сажу собирают при температуре примерно 200-250°C и отделяют от отработанных газов посредством обычных сепараторов или фильтров. Из-за низкой объемной плотности, полученную в результате углеродную сажу затем гранулируют, например, переносят в устройство для пеллетизации с добавлением воды, к которой могут добавляться малые количества вспомогательных веществ для пеллетизации. В хронологическом порядке, и ни в коем случае не ограничивая область печной технологии углеродной сажи, US 2672402, US 4292291, US 4636375, WO 2000/032701 и US 2004/0248731 приводят описание традиционного или обычного получения углеродной сажи. Тем самым их содержание включается в настоящий документ в качестве ссылок. Следует отметить, имеются также альтернативные способы, такие как способ получения ламповой сажи, способ получения термической сажи, способ получения ацетиленовой сажи и канальной сажи, все они являются вариантами способа, описанного выше, с получением в конце некоторого типа углеродной сажи. Наиболее инновационным является плазменный способ получения углеродной сажи, с преимуществами устранения прямых выбросов диоксида углерода и уменьшения потребления ископаемого топлива. В основном, эти способы получения углеродной сажи при нехватке кислорода являются очень похожими, исключая нахождение различных путей получения условий температуры пиролиза. К настоящему времени, однако, промышленность по-прежнему борется за получение углеродной сажи с помощью способов восстановления при недостатке кислорода с параметрами, сравнимыми с параметрами углеродной сажи, получаемой с помощью традиционного частичного сжигания.

GB 1514130 (1976) также описывает способ получения углеродной сажи из жидких углеводородов посредством частичного сжигания и крекинга углеводородов в печной установке. Эмульсию воды и жидких углеводородов вводят в зону горения печи, с целевым использованием воды для оптимизации атомизации углеводородов. Способ "термической" атомизации жидких углеводородов, которые сами по себе могут испаряться только частично, связан с взрывным испарением воды в момент, когда эмульсия проходит зону горячего сжигания. Способ дает в результате более высокий выход углеродной сажи и более короткие времена реакции. Тип эмульсии, которую можно было бы использовать, не описывается. О различных структурах не сообщается.

US 3494740 (1970) также описывает получение углеродной сажи посредством введения в реакционную зону печи для получения углеродной сажи добавки, содержащей металл, выбранный из группы, состоящей из никеля, ванадия, железа, кобальта и их смесей, в количестве в пределах от 1 до 80 частей массовых на миллион частей массовых углеводородных исходных материалов в указанную печь. Металл может вводиться в воде, в масле или в эмульсии, для реализации однородного диспергирования в исходных материалах углеводородов. Свойства углеродной сажи рассмотрены в табл. 1. Тип эмульсии, которую можно было бы использовать, не описывается. О различных структурах не сообщается.

US 2015/064099 относится к способам получения углеродной сажи с использованием предварительно нагретых исходных материалов с контролем нагара. Для резкого охлаждения используют воду.

### Сущность изобретения

Авторы обнаружили, что хорошо проработанные восстановительные (пиролиз) или окислительные (горение) способы получения углеродной сажи можно использовать для получения сеток кристаллических углеродных структур, имеющих все виды преимущественно улучшенных электрических, механических и термических свойств, посредством введения концепции однофазного эмульгирования с использованием термодинамически стабильных микроэмульсий типа вода/масло или бинепрерывного типа, с наночастицами металлического катализатора, для обычного (печного) получения углеродной сажи. Таким образом настоящее изобретение относится к способу получения сеток из кристаллических углеродных структур посредством создания термодинамически стабильной однофазной эмульсии, содержащей масло, предпочтительно, C14 или выше, более предпочтительно, масло исходных материалов для углеродной сажи, воду и, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество, а также наночастицы металлического катализатора, и воздействия на эмульсию, предпочтительно, на эмульгированные исходные материалы для углеродной сажи, способа получения углеродной сажи, карбонизации указанных исходных материалов для углеродной сажи при повышенных температурах выше 600°C, предпочтительно выше 700°C, более предпочтительно выше 900°C, еще более предпочтительно выше 1000°C, наиболее предпочтительно выше 1100°C, предпочтительно до 3000°C, более предпочтительно до 2500°C, в частности до 2000°C.

В тексте и формуле изобретения "однофазная эмульсия" представляет собой микроэмульсию вода в масле (вода/масло) или бинепрерывную микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора.

В аспекте, настоящее изобретение относится к использованию такой однофазной эмульсии, предпочтительно, эмульгированных исходных материалов для углеродной сажи (то есть однофазной эмульсии, содержащей исходные материалы углеродной сажи) для карбонизации эмульсии в способе получения углеродной сажи, предпочтительно, в печном способе получения углеродной сажи, с получением таким образом сеток из кристаллических углеродных структур. Эмульсию предпочтительно распыляют и атомизируют в реакторе при указанных выше повышенных температурах. Опять же, обнаружено, что однофазная эмульсия должна представлять собой микроэмульсию вода/масло или бинепрерывную микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора.

Если смотреть глазами специалиста в данной области, использование воды должно, по меньшей мере, сводиться к минимуму, а предпочтительно, исключаться в секторе реакции в традиционном способе получения углеродной сажи для получения соответствующего выхода и предпочтительных сферических структур углеродной сажи, где вода используется в дальнейшем только для завершения реакции углеродной сажи в реакторе. В лучшем случае, вода иногда используется в качестве носителя при распылении ионов щелочных металлов и щелочноземельных металлов над материалом углеродной сажи, где на конечных стадиях способа агломерации пористость продукта углеродной сажи может тонко настраиваться в соответствии с потребностями рынка. В зависимости от источника, исходные материалы для углеродной сажи фактически могут даже обезвоживаться перед поступлением в способ для увеличения плотности топлива и оптимизации атомизации. При таком широко распространенном нежелании использования воды, не говоря уже о большем, в ходе традиционного получения углеродной сажи, кроме как для целей резкого охлаждения на заключительных стадиях, идея эмульгирования исходных материалов для углеродной сажи перед атомизацией выходит за пределы воображения специалистов в данной области. Однако авторы обнаружили, что замена обычного получения углеродной сажи атомизацией стабильной однофазной эмульсией, содержащей масло исходных материалов углеродной сажи, в реакторе оказывает существенное влияние, при котором получается новый кристаллический углеродный материал, состоящий из сетки из структур, как правило, нановолокон, вместо получаемой обычно аморфной углеродной сажи на основе агрегатов сферических частиц. Кристаллические углеродные структуры сеток настолько отличаются от морфологии, что они имеют свойства, которые отличаются и даже превосходят агрегаты углеродной сажи, некоторые из них дополнительно обсуждаются ниже.

Не имея желания ограничиваться какой-либо теорией, авторы считают, что ориентирование и структурирование молекул поверхностно-активного вещества, масляной фазы и водной фазы вместе с наночастицами металлического катализатора вызывают процесс формирования сетки, который является уникальным для этого нового материала и способа. Обнаружено, что наночастицы металлического катализатора являются самыми важными. Микро- и макроструктуры эмульсий (либо вода в масле, либо бинепрерывная), как считается, действуют в качестве предшественника/эскиза для конечной сетки из углеродных структур, из которых углеродосодержащие фракции (масляная фаза и поверхностно-активное вещество) будут формировать волокна и соединения, в то время как водная фракция помогает ориентированию фазы масло/поверхностно-активное вещество и возникновению пористости сетки. Присутствие металлического катализатора облегчает карбонизацию углеродных компонентов в виде структуры волокна вместо получаемой обычно сферической ориентации. Смесь из несмешиваемых масляной и водной фазы не будет давать этих структур, то есть без присутствия металлического катализатора в термодинамически стабильной матрице. После атомизации эмульсии при высоких температурах процесс карбонизации мгновенно "замораживает" углеродные фракции в их эмульсионной структуре в присутствии

металлического катализатора, при этом вода испаряется, оставляя сетку из (нано)волокон. В этом процессе, авторы обнаружили ключ к получению исходных углеродных материалов, то есть масла, такого как исходные материалы для углеродной сажи, в форме однофазной эмульсии, как описано выше, для процесса атомизации. Авторы также обнаружили, что одна только смесь воды и исходных материалов или иным образом термодинамически нестабильные эмульсии являются вредными для процесса, и они не будут давать сетки из кристаллических углеродных структур. Дополнительные доказательства приведены ниже.

Авторы также обнаружили, что однофазные эмульсии, подвергаемые воздействию атомизации и последующей карбонизации, должны содержать металлические наночастицы, которые действуют в качестве катализаторов при формировании этих кристаллических сеток. Повышенная концентрация наночастиц металлического катализатора дополнительно увеличивает выход. Самым важным является применение бинепрерывных микроэмульсий или микроэмульсий вода в масле (вода/масло), где эмульсии содержат наночастицы металлического катализатора, эти эмульсии содержат сплошную фазу масло/поверхностно-активное вещество, таким образом, уже формируя структуру сетки. Бинепрерывные микроэмульсии являются наиболее предпочтительными.

#### Краткое описание чертежей

Фиг. 1А представляет собой схему непрерывного печного способа получения углеродной сажи по настоящему изобретению, который включает, вдоль оси реактора 3, зону 3а горения, реакционную зону 3b и зону 3с завершения, посредством создания потока а1 горячих отработанных газов в зоне сжигания посредством сжигания топлива а в кислородсодержащем газе b и прохождения отработанных газов а1 из зоны 3а горения в реакционную зону 3b, распыления (атомизации) однофазной эмульсии с в реакционной зоне 3b, содержащей горячие отработанные газы, карбонизации указанной эмульсии при повышенной температуре и резкого охлаждения или остановки реакции в зоне 3с завершения посредством впрыскивания воды d, с получением сеток e из кристаллических углеродных структур согласно настоящему изобретению.

Фиг. 1В представляет собой схему полунепрерывного способа получения углеродной сажи, где однофазная эмульсия с атомизируется с помощью сопла 4 в верхней части реактора 3 в реакторной зоне 3b при повышенных температурах, указанная эмульсия карбонизируется при повышенной температуре в реакторной зоне 3b, и сетки из кристаллических углеродных структур e собираются в нижней части реактора. В дополнение к этому имеются два газовых впуска, которые входят в реактор сверху, для добавления инертного газа f, предпочтительно, азота, для контроля и/или понижения уровней кислорода и для введения в реактор углеродосодержащего газа g, предпочтительно ацетилена или этилена.

Фиг. 2А и 2В представляют собой SEM (полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа) изображения углеродной сажи и сеток из углеродных структур соответственно.

Фиг. 3 показывает SEM изображение сеток из кристаллических углеродных структур, полученных в бинепрерывной микроэмульсии с 100 mM металлического катализатора  $\text{FeCl}_3$ .

Фиг. 4 изображает модуль упругости согласно ISO 527 для углеродных сеток (квадратики) и для стекловолокна (кружочки), она показывает механическую прочность кристаллических сеток, которая сравнима с параметрами волокон. Углеродная сажа, как обнаружено, не придает никаких армирующих свойств композиту.

Фиг. 5 показывает объемное сопротивление различных соединений (полиамид PA6: квадратики; PET: кружочки), полученных при различных нагрузках сеток из кристаллических углеродных структур, приготовленных с использованием рецепта согласно примеру 1.

#### Варианты осуществления изобретения

1. Способ получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, который содержит реакционную зону 3b и зону завершения 3с, посредством инжектирования микроэмульсии вода в масле или бинепрерывной микроэмульсии с, содержащей наночастицы металлического катализатора, в реакционную зону 3b, которая находится при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ , предпочтительно выше  $700^\circ\text{C}$ , более предпочтительно выше  $900^\circ\text{C}$ , еще более предпочтительно выше  $1000^\circ\text{C}$ , более предпочтительно выше  $1100^\circ\text{C}$ , предпочтительно до  $3000^\circ\text{C}$ , более предпочтительно до  $2500^\circ\text{C}$ , наиболее предпочтительно до  $2000^\circ\text{C}$ , с получением сеток из кристаллических углеродных структур e, перемещения этих сеток e в зону 3с завершения и резкого охлаждения или приостановки формирования сеток из кристаллических углеродных структур в зоне завершения посредством впрыскивания воды d.

2. Способ согласно варианту осуществления 1, где указанный реактор представляет собой печной реактор 3 для получения углеродной сажи, который содержит, вдоль оси реактора 3, зону 3а горения, реакционную зону 3b и зону 3с завершения, посредством получения потока горячих отработанных газов а1 в зоне сжигания посредством сжигания топлива в кислородсодержащем газе b и прохождения отработанных газов а1 из зоны 3а горения в реакционную зону 3b, распыления микроэмульсии вода в масле или бинепрерывной микроэмульсии с, содержащей наночастицы металлического катализатора, в реакционной зоне 3b, содержащей горячие отработанные газы, карбонизацию указанной эмульсии при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ , предпочтительно выше  $700^\circ\text{C}$ , более предпочтительно выше  $900^\circ\text{C}$ , еще более предпочтительно выше  $1000^\circ\text{C}$ , более предпочтительно выше  $1100^\circ\text{C}$ , предпочтительно до  $3000^\circ\text{C}$ , более

предпочтительно до 2500°C, наиболее предпочтительно до 2000°C, и резкого охлаждения или приостановки реакции в зоне завершения 3с посредством впрыскивания воды d, с получением сеток e из кристаллических углеродных структур.

3. Способ по любому из предыдущих вариантов осуществления, где масляная фаза в эмульсии является ароматической и/или алифатической, предпочтительно она содержит по меньшей мере 50 мас.% соединений C14 или выше, по отношению к общей массе масляной фазы.

4. Способ по любому из предыдущих вариантов осуществления, где указанная эмульсия содержит по меньшей мере 1 мМ наночастиц металлического катализатора, предпочтительно имеющего средний размер частиц в пределах между 1 и 100 нм.

5. Сетка из кристаллических углеродных структур, которую можно получить с помощью способа по любому из предыдущих вариантов осуществления, где указанные углеродные структуры химически связаны между собой с помощью множества соединений, включая Y- и H-соединения.

6. Сетка согласно варианту осуществления 5, имеющая по меньшей мере одно, предпочтительно по меньшей мере два, более предпочтительно по меньшей мере три, наиболее предпочтительно все следующие далее свойства:

(i) йодное число (IAN), по меньшей мере, 250 мг/г согласно ASTM D1510;

(ii) площадь поверхности адсорбции азота (N2SA), по меньшей мере, 250 м<sup>2</sup>/г согласно ASTM D6556;

(iii) статистическая площадь поверхностного слоя (STSA), по меньшей мере, 120 м<sup>2</sup>/г согласно ASTM D6556;

(iv) число абсорбции масла (OAN), по меньшей мере, 150 см<sup>3</sup>/100 г согласно ASTM D2414.

7. Сетка согласно варианту осуществления 5 или 6, где указанные структуры имеют среднюю толщину 1-400 нм, предпочтительно в пределах между 5 и 350 нм, более предпочтительно до 100 нм, в одном из вариантов осуществления, в пределах между 50 и 100 нм, и/или среднюю длину в пределах 100-10000 нм, предпочтительно 200-5000 нм, более предпочтительно 500-5000 нм; и/или где структуры имеют среднее аспектное отношение длины к толщине по меньшей мере 2.

8. Композит, содержащий сетки из углеродных структур согласно любому из вариантов осуществления 5-7, дополнительно содержащий один или более полимеров, например для придания механической прочности, электропроводности или теплопроводности указанному композиту на основе полимера, и где указанные сетки находятся в любом количестве в пределах 1-70 мас.%, предпочтительно, 10-50 мас.%, более предпочтительно в пределах между 20 и 40 мас.% по отношению к общей массе полимера в композите.

9. Композит согласно варианту осуществления 8, имеющий E модуль, повышающийся с концентрацией сетки, как измерено согласно ISO 527.

10. Применение эмульгированных исходных материалов углеродной сажи в способе получения углеродной сажи, предпочтительно, в печном способе получения углеродной сажи, для получения сеток из кристаллических углеродных структур.

11. Способ полунепрерывного получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, где микроэмульсия вода в масле или бинепрерывная микроэмульсия с, содержащая наночастицы металлического катализатора, инжектируется из верхней части реактора 3, предпочтительно посредством распыления с использованием впуска 4 для аэрозоля, с получением аэрозоля, и где указанные сетки e образуются при повышенной температуре, по меньшей мере, 600°C, предпочтительно 700-1200°C и осаждаются в нижней части реактора, и где повышенную температуру получают с использованием пиролиза (например, источника тепла вне реактора, с использованием N<sub>2</sub>, обедненного кислородом) или посредством горения (источника тепла внутри реактора, использующий воздух или кислород).

12. Способ непрерывного получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, где микроэмульсия вода в масле или бинепрерывная микроэмульсия с, содержащая наночастицы металлического катализатора, инжектируется из верхней части реактора 3, указанный реактор предпочтительно представляет собой реактор для получения термической сажи, предпочтительно, посредством распыления с использованием впуска 4 для аэрозоля, для получения аэрозоля, и где указанные сетки e образуются при повышенной температуре по меньшей мере 600°C, предпочтительно 700-1200°C, и осаждаются в нижней части реактора, и где повышенную температуру получают с использованием горения (источника тепла внутри реактора, с использованием воздуха или кислорода), но где эмульсия инжектируется только при условиях пиролиза.

#### Подробное описание

Настоящее изобретение может быть описано лучше всего как модифицированный способ получения углеродной сажи, где "модифицированный" понимается как то, что соответствующее масло, предпочтительно, масло, содержащее, по меньшей мере, 14 атомов C (>C14), такое как масло исходных материалов для углеродной сажи (CBFS), подается в реакционную зону реактора для получения углеродной сажи как часть однофазной эмульсии, которая представляет собой термодинамически стабильную микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора. Эмульсия предпочтительно подается в реакционную зону посредством распыления, атомизируя таким образом эмульсию до капель. Хотя способ можно осуществлять в периодическом или полунепрерывном режиме, модифицированный спо-

соб получения углеродной сажи предпочтительно осуществляется как непрерывный способ. Однофазная эмульсия представляет собой микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора. Предпочтительная однофазная эмульсия содержит масло CBFS, и может упоминаться как "эмульгированное CBFS" в контексте настоящего изобретения.

В одном из вариантов осуществления, настоящее изобретение относится к способу получения сеток из кристаллических углеродных структур согласно настоящему изобретению в реакторе 3, который содержит реакционную зону 3b и зону 3c завершения, посредством инжектирования однофазной эмульсии с, представляющей собой микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора, предпочтительно, эмульсии, содержащей CBFS, по настоящему изобретению, в реакционную зону 3b, которая находится при температуре выше 600°C, предпочтительно выше 700°C, более предпочтительно выше 900°C, еще более предпочтительно выше 1000°C, более предпочтительно выше 1100°C, предпочтительно до 3000°C, более предпочтительно до 2500°C, наиболее предпочтительно до 2000°C, с получением сеток e из кристаллических углеродных структур, переноса этих сеток e в зону 3c завершения и резкого охлаждения или приостановки образования сеток из кристаллических углеродных структур в зоне завершения посредством впрыскивания воды d. Однофазную эмульсию предпочтительно распыляют в реакционной зоне. Сошлемся на фиг. 1A.

В предпочтительном варианте осуществления, настоящее изобретение относится к способу получения сеток из кристаллических углеродных структур по настоящему изобретению в печном реакторе 3 для получения углеродной сажи, который содержит, вдоль оси реактора 3, зону 3a горения, реакционную зону 3b и зону 3c завершения, посредством создания потока горячих отработанных газов a1 в зоне горения посредством сжигания топлива a в кислородсодержащем газе b и прохождения отработанных газов a1 из зоны 3a горения в реакционную зону 3b, распыления (атомизации) однофазной эмульсии с по настоящему изобретению, предпочтительно, микроэмульсии, содержащей наночастицы металлического катализатора, предпочтительно, эмульсии, содержащей CBFS, в реакционной зоне 3b, содержащей горячие отработанные газы, карбонизации указанной эмульсии при повышенных температурах (при температуре выше 600°C, предпочтительно выше 700°C, более предпочтительно выше 900°C, еще более предпочтительно выше 1000°C, более предпочтительно выше 1100°C, предпочтительно до 3000°C, более предпочтительно до 2500°C, наиболее предпочтительно до 2000°C), и резкого охлаждения или приостановки реакции (то есть образования сеток из кристаллических углеродных структур e) в зоне 3c завершения посредством впрыскивания воды d. Реакционная зона 3b содержит по меньшей мере один выпуск (предпочтительно, сопло) для введения эмульсии, предпочтительно, посредством атомизации. Сошлемся на фиг. 1A.

Времена пребывания эмульсии в реакционной зоне печного реактора для получения углеродной сажи могут быть относительно короткими, предпочтительно, в пределах 1-1000 мс, более предпочтительно, 10-100 мс.

В соответствии с обычными способами получения углеродной сажи, масляная фаза может быть ароматической и/или алифатической, предпочтительно содержащей, по меньшей мере, 50 мас.% соединений C14 или выше, более предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас.% соединений C14 или выше (по отношению к общей массе масла). Список типичных масел, которые можно использовать, для получения стабильных эмульсий, но не ограничиваясь этим, включает масла исходных материалов для углеродной сажи (CBFS), фенольные масла, антраценовые масла, жирные кислоты (с короткой-средней-длинной цепью), сложные эфиры жирных кислот и парафины. Масло предпочтительно представляет собой соединение C14 или выше. В одном из вариантов осуществления, масло предпочтительно имеет высокую ароматичность. В данной области, ароматичность предпочтительно характеризуется в терминах Bureau of Mines Correlation Index (BMCI). Масло предпочтительно имеет BMCI >50. В одном из вариантов осуществления, масло имеет низкую ароматичность, предпочтительно, оно имеет BMCI <15.

CBFS представляет собой экономически привлекательный источник масла в контексте настоящего изобретения, и предпочтительно представляет собой смесь тяжелых углеводородов, содержащую преимущественно соединения C14-C50, сумма соединений C14-C50 предпочтительно составляет, по меньшей мере, 50 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас.% от исходных материалов. Некоторые из наиболее важных исходных материалов, используемых для получения углеродной сажи, включают осветленную суспензию в нефтепродукте (CSO), полученную от жидкостного каталитического крекинга газойлей, остаток в установке крекинга этилена из парового крекинга нефти и каменноугольных масел. Присутствие парафинов (<C15) существенно ограничивает их пригодность, и более высокая ароматичность является предпочтительной. Концентрация ароматических соединений определяет скорость, при которой образуются углеродные зародыши. Исходные материалы для углеродной сажи предпочтительно имеют высокие BMCI, чтобы они могли давать высокий выход при минимальной подаче тепла, уменьшая тем самым стоимость получения. В предпочтительном варианте осуществления и в соответствии с современными спецификациями CBFS, масло, включая смеси масел, имеют значение BMCI больше 120. Хотя специалист в данной области без проблем поймет, что именно является пригодным CBFS, исключительно в качестве ориентира, отметим, что с точки зрения выхода значение BMCI для CBFS предпочтительно больше, чем 120, еще более предпочтительно, больше, чем 132. Количество асфальтена в масле предпочтительно меньше 10 мас.%, предпочтительно, меньше 5,0 мас.% от массы CBFS. CBFS

предпочтительно имеет низкое содержание серы, поскольку сера отрицательно влияет на качество продукта, приводит к понижению выхода и вызывает коррозию оборудования.

Предпочтительно, чтобы содержание серы в масле согласно ASTM D1619 было меньше 8,0 мас.%, предпочтительно меньше 4,0 мас.%, более предпочтительно меньше 2,0 мас.%.

Эмульсия, предпочтительно эмульсия, содержащая CBFS, представляет собой "однофазную эмульсию", что, как понимается, обозначает, что масляная фаза и водная фаза оптически выглядят как одна смешиваемая смесь, не демонстрируя визуально физического разделения масла, воды или поверхностно-активного вещества. Однофазная эмульсия может представлять собой макроэмульсию или микроэмульсию, и может быть стабильной либо кинетически, либо термодинамически. Процесс, с помощью которого эмульсия полностью разрушается (коалесценция), то есть система разделяется на объемные масляную и водные фазы, в целом, как считается контролируется с помощью четырех различных механизмов потери капель, то есть Броуновской флокуляции, расслоения, седиментационной флокуляции и диспропорционирования.

"Стабильная однофазная эмульсия" в контексте настоящего изобретения, как понимается, означает, что эмульсия не показывает физического разделения, видимого невооруженным глазом, предпочтительно, это отражается терминами эмульсии, не показывающей никакого изменения pH больше чем на 1,0 единицу pH, и/или эмульсии, не показывающей никакого изменения вязкости больше 20%, в течение периода времени, который превышает время получения сетки из углеродных структур. Термин "стабильный" может означать "термодинамически стабильный" или "кинетически стабильный" (при добавлении энергии, например, посредством перемешивания). На практике, однофазная эмульсия считается стабильной, если оптически не наблюдается расслоения, то есть одна фаза сохраняется в течение периода, по меньшей мере, 1 мин после приготовления эмульсии. Таким образом является предпочтительным, чтобы эмульсия сохраняла свой pH в пределах 1,0 единицы pH и/или свою вязкость с изменением меньше 20% в течение периода времени, по меньшей мере, 1 мин, предпочтительно, по меньшей мере, 5 мин после приготовления. Хотя для целей манипулирования предпочтительна продолжительная стабильность, отметим, что способ получения может по-прежнему получать выгоду от использования эмульсий стабильных в течение относительно коротких промежутков времени, 1 мин, предпочтительно, 5 мин. Посредством добавления энергии (перемешивания) стабильность эмульсии может быть продлена, и кратковременная стабильность может продлеваться с использованием перемешивания in-line. Хотя макроэмульсии не являются термодинамически стабильными, и они всегда возвращаются в свои исходные, несмешиваемые отдельные фазы масла и воды, скорость разрушения может быть достаточно малой, чтобы сделать их кинетически стабильными в течение всего способа получения.

При условии, что получается стабильная, однофазная эмульсия, количества воды и масла никак не ограничиваются, но отмечено, что уменьшение количества воды (и увеличение количества масла) улучшает выход. Содержание воды, как правило, находится в пределах между 5 и 50 мас.% эмульсии, предпочтительно в пределах 10-40 мас.%, еще более предпочтительно до 30 мас.%, более предпочтительно составляет 10-20 мас.% эмульсии. Хотя можно рассматривать и более высокие количества воды, это будет осуществляться за счет выхода. Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы считают, что водной фазе приписывается форма и морфология сеток, получаемых таким образом.

Выбор поверхностно-активного вещества (веществ) не считается ограничивающим фактором, при условии, что сочетание масла, воды и поверхностно-активного вещества (веществ) дает в результате стабильную микроэмульсию, как определено выше, в настоящем документе. В качестве дополнительного ориентира для специалиста в данной области, отметим, что поверхностно-активное вещество можно выбирать на основе гидрофобности или гидрофильности системы, то есть гидрофильно-липофильного баланса (HLB). HLB поверхностно-активного вещества является мерой степени до которой оно является гидрофильным или липофильным, определенной посредством вычисления значений для различных областей молекулы, согласно методу Griffin или Davies. Соответствующее значение HLB зависит от типа масла и количества масла и воды в эмульсии, и специалист в данной области может его легко определить на основе требований сохранения термодинамически стабильной, однофазной эмульсии, как определено выше. Обнаружено что эмульсия, содержащая больше 50 мас.% масла, предпочтительно имеющая меньше 30 мас.% водной фазы, стабилизировалась бы лучше всего с помощью поверхностно-активного вещества, имеющего значение HLB выше 7, предпочтительно выше 8, более предпочтительно выше 9, наиболее предпочтительно выше 10. С другой стороны, эмульсия самое большее с 50 мас.% масла стабилизировалась бы лучше всего с помощью поверхностно-активного вещества, имеющего значение HLB ниже 12, предпочтительно ниже 11, более предпочтительно ниже 10, наиболее предпочтительно ниже 9, в частности ниже 8. Поверхностно-активное вещество предпочтительно выбирается, чтобы оно было совместимо с масляной фазой. В случае, когда масло представляет собой эмульсию, содержащую CBFS, с этим CBFS, предпочтительным является поверхностно-активное вещество с высокой ароматичностью, в то время как масло с низким BMCI, такое как имеющее BMCI <15, стабилизировалось бы лучше всего с использованием алифатических поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активное вещество (вещества) может быть катионным, анионным или неионным, или представлять собой их смесь. Одно или несколько неионных поверхностно-активных веществ являются предпочтительными для повышения вы-

ходов, поскольку в конечном продукте не будет оставаться остаточных ионов. Для получения чистого потока хвостовых газов, структура поверхностно-активного вещества предпочтительно содержит мало серы и азота, предпочтительно, не содержит серы и азота. Неограничивающие примеры типичных неионных поверхностно-активных веществ, которые можно использовать для получения стабильных эмульсий, представляют собой коммерчески доступные серии Tween, Span, Hypermer, Pluronic, Emulan, Neodol, Triton X и Tergitol.

В контексте настоящего изобретения, микроэмульсия представляет собой дисперсию, состоящую из воды, масла (предпочтительно, CBFS), и поверхностно-активного вещества (веществ), которая представляет собой единую оптически изотропную и термодинамически стабильную жидкость с диаметром диспергированных доменов, изменяющихся приблизительно от 1 до 500 нм, предпочтительно от 1 до 100 нм, обычно от 10 до 50 нм. В микроэмульсии, домены дисперсной фазы либо глобулярные (то есть капли), либо они соединены между собой (с получением бинепрерывной микроэмульсии). В предпочтительном варианте осуществления, хвосты поверхностно-активного вещества образуют сплошную сетку в масляной фазе эмульсии вода в масле (вода/масло) или в бинепрерывной эмульсии. Домены воды должны содержать металлический катализатор, предпочтительно, имеющий средний размер частиц в пределах между 1 и 100 нм.

Однофазная эмульсия, то есть микроэмульсия вода/масло или бинепрерывная микроэмульсия, предпочтительно, бинепрерывная микроэмульсия, дополнительно содержит наночастицы металлического катализатора предпочтительно, имеющие средний размер частиц в пределах между 1 и 100 нм. Специалист в данной области найдет ясные указания в области углеродных нанотрубок (CNT) относительно получения и применения этих видов наночастиц. Эти металлические наночастицы, как обнаружено, улучшают образование сетки с точки зрения как скоростей, так и выходов, и воспроизводимость. Способы получения соответствующих металлических наночастиц находятся в Vinciguerra et al. "Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes" *Nanotechnology* (2003) 14, 655; Perez-Cabero et al. "Growing mechanism of CNTs: kinetic approach" *J. Catal.* (2004) 224, 197-205; Gavillet et al. "Microscopic mechanisms for catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes" *Carbon*. (2002) 40, 1649-1663 и Amelinckx et al. "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes" *Science* (1994) 265, 635-639, их содержание, относительно получения металлических наночастиц, включается в настоящий документ в качестве ссылок.

Наночастицы металлического катализатора используются в бинепрерывной микроэмульсии или в микроэмульсии вода/масло, предпочтительно, в бинепрерывной микроэмульсии или микроэмульсии вода/масло, содержащей CBFS. В одном из вариантов осуществления, наиболее предпочтительной является бинепрерывная микроэмульсия. Предпочтительно, однородность металлических частиц в указанной (бинепрерывной) микроэмульсии контролируется посредством смешивания первой (бинепрерывной) микроэмульсии, в которой водная фаза содержит соль комплекса металла, которая может восстанавливаться до конечных металлических частиц, и второй (бинепрерывной) микроэмульсии, в которой водная фаза содержит восстановитель, который может восстанавливать указанную соль комплекса металла; при смешивании комплекс металла восстанавливается, формируя таким образом металлические частицы. Контролируемая окружающая среда (бинепрерывной) эмульсии стабилизирует частицы относительно спекания или Оствальдовского созревания. Размер, концентрации и срок жизни частиц катализатора легко контролируются. Настройка среднего размера металлических частиц в указанном выше диапазоне, например, посредством изменения молярного отношения металлического предшественника и восстанавливающего агента, считается рутинной процедурой. Увеличение относительного количества восстанавливающего агента дает более мелкие частицы. Металлические частицы, полученные таким образом, являются монодисперсными, отклонения от среднего размера частиц предпочтительно находятся в пределах 10%, более предпочтительно, в пределах 5%. Также, настоящая технология не предусматривает ограничений на реальный предшественник металла, при условии, что он может восстанавливаться. Неограничивающие примеры эффективных видов катализаторов представляют собой благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag), элементы семейства железа (Fe, Co и Ni), Ru и Cu. Пригодные для использования комплексы металлов представляют собой, но, не ограничиваясь этим, (i) предшественники платины, такие как  $H_2PtCl_6$ ,  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ;  $K_2PtCl_4$ ;  $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ ;  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ;  $Pt(C_5H_7O_2)_2$ , (ii) предшественники рутения, такие как  $Ru(NO)(NO_3)_3$ ;  $Ru(dip)_3Cl_2$  [dip=4,7-дифенил-1,10-фенантролин];  $RuCl_3$ , или (iii) предшественники палладия, такие как  $Pd(NO_3)_2$ , или (iv) предшественники никеля, такие как  $NiCl_2$  или  $NiCl_2 \cdot xH_2O$ ;  $Ni(NO_3)_2$ ;  $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ;  $Ni(CH_3COO)_2$ ;  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ ;  $Ni(AOT)_2$  [AOT=бис(2-этилгексил)-сульфосукцинат]. Неограничивающие пригодные для использования восстанавливающие агенты представляют собой газообразный водород, гидрид натрия-бора, бисульфат натрия, гидразин или гидразин гидрат, этиленгликоль, метанол и этанол. Также пригодными для использования являются лимонная кислота и додециламин. Тип предшественника металла не представляет собой важной части настоящего изобретения. Металл частиц (бинепрерывной) микроэмульсии предпочтительно выбирается из группы, состоящей из Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru и Cu, и их смесей, для контроля морфологии сеток из углеродных структур, образующихся в конечном счете. Металлические наночастицы остаются погруженными внутри этих структур, где металлические частицы физически прикреплены к структурам. Хотя нет

никакой минимальной концентрации металлических частиц, при которой эти образуются эти сетки, фактически, сетки образуются с использованием модифицированного способа получения углеродной сажи по настоящему изобретению, обнаружено, что выход увеличивается с концентрацией металлических частиц. В предпочтительном варианте осуществления, концентрация активного металла составляет по меньшей мере 1 мМ, предпочтительно по меньшей мере, 5 мМ, предпочтительно по меньшей мере 10 мМ, более предпочтительно по меньшей мере 15 мМ, более предпочтительно по меньшей мере 20 мМ, в частности по меньшей мере 25 мМ, наиболее предпочтительно до 3500 мМ, предпочтительно до 3000 мМ. В одном из вариантов осуществления металлические наночастицы составляют до 250 мМ. Это концентрации катализатора по отношению к количеству водной фазы (бинепрерывной) микроэмульсии.

Атомизация однофазной эмульсии, предпочтительно эмульсии с, содержащей CBFS, предпочтительно реализуется посредством распыления, с использованием системы сопел 4, которая позволяет каплям эмульсии войти в контакт с горячими отработанными газами a1 в реакционной зоне 3b, что приводит в результате к традиционной карбонизации, образованию сетки и последующей агломерации, с получением сеток e из кристаллических углеродных структур по настоящему изобретению. Стадия инжектирования предпочтительно включает повышение температур выше 600°C, предпочтительно в пределах между 700 и 3000°C, более предпочтительно между 900 и 2500°C, более предпочтительно между 1100 и 2000°C.

В другом, но родственном аспекте настоящего изобретения, настоящее изобретение относится к способу полунепрерывного получения сеток из кристаллических углеродных структур по настоящему изобретению в реакторе 3, где однофазная эмульсия с по настоящему изобретению инжектируется из верхней части реактора 3, предпочтительно с помощью распыления с использованием впуска 4 для аэрозоля, с получением аэрозоля, и при этом указанные сетки e образуются при температуре, по меньшей мере, 600°C, предпочтительно, 700-1200°C, и осаждаются в нижней части реакторной печи. Повышенная температура и условия реакции могут достигаться с использованием пиролиза (например, источника тепла вне реактора, с использованием N<sub>2</sub>, обедненного кислородом) или с помощью горения (источника тепла внутри реактора, с использованием воздуха или кислорода). В другом варианте осуществления, для полунепрерывного способа, удобно работать с газообразными углеродными исходными материалами выше температуры их крекинга, например, с метаном, этаном, пропаном, бутаном, этиленом, ацетиленом и пропиленом, монооксидом углерода, с окисленными углеводородами, такими как метанол; с ароматическими углеводородами, такими как толуол, бензол и нафталин, и со смесями указанных выше веществ, например, монооксида углерода и метана. Сошлемся на фиг. 1B. Типичные времена пребывания увеличиваются по сравнению с предпочтительным печным способом получения углеродной сажи, при этом времена пребывания эмульсии в реакторе, как правило, порядка 1 ч - 7 дней, более предпочтительно, 8 ч - 3 дней. Однофазная эмульсия представляет собой, как определено выше, микроэмульсию вода в масле (вода/масло) или бинепрерывную микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора.

В связи с этим, настоящее изобретение относится также к способу непрерывного получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, где однофазная эмульсия с по настоящему изобретению инжектируется из верхней части реактора 3, указанный реактор предпочтительно представляет собой реактор для получения термической сажи, предпочтительно, посредством распыления с использованием впуска 4 для аэрозоля, с получением аэрозоля, и при этом указанные сетки e формируются при повышенной температуре по меньшей мере 600°C, предпочтительно 700-1200°C, и осаждаются в нижней части реактора, и при этом повышенную температуру получают с использованием горения (источника тепла внутри реактора, с использованием воздуха или кислорода), но при этом эмульсию инжектируют только при условиях пиролиза. В другом варианте осуществления, непрерывному процессу "пиролиза", охватывающему стадию начального горения, удобно работать с газообразными углеродными исходными материалами выше их температуры крекинга, например, с метаном, этаном, пропаном, бутаном, этиленом, ацетиленом и пропиленом, монооксидом углерода, с окисгенированными углеводородами, такими как метанол; с ароматическими углеводородами, такими как толуол, бензол и нафталин, и со смесями указанных выше веществ, например, монооксида углерода и метана. Сошлемся на фиг. 1B. Время пребывания эмульсии в реакторе предпочтительно находится в пределах от 1 до 600 с, более предпочтительно от 5 до 60 с. Однофазная эмульсия, как определено выше, представляет собой микроэмульсию вода в масле (вода/масло) или бинепрерывную микроэмульсию, содержащую наночастицы металлического катализатора.

Согласно рассмотренным выше полунепрерывным и непрерывным способам по настоящему изобретению можно получать сетки с кристаллическими углеродными структурами (то есть сетки из кристаллических углеродных структур). В родственном аспекте, настоящее изобретение, таким образом, относится к сеткам из кристаллических углеродных структур, полученных или получаемых с помощью способа по настоящему изобретению. Термин "углеродные структуры", как понимается, включает кристаллические аллотропные формы углерода на основе sp<sup>2</sup>, то есть вещества, в которых атом углерода связан с соседними тремя атомами углерода в виде гексагональной структуры, включая графен, фуллерен, углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки. Способ по настоящему изобретению делает возможным рост сеток из кристаллических углеродных структур, сформированных из углеродных струк-

тур, которые химически соединены друг с другом с помощью множества соединений, включая Y- и H-соединения. В контексте настоящего изобретения, "сетка" предпочтительно, как понимается, содержит по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 5, более предпочтительно по меньшей мере 10, более предпочтительно по меньшей мере 100, более предпочтительно по меньшей мере 500 химически связанных узлов.

Сетки предпочтительно имеют по меньшей мере одно, предпочтительно по меньшей мере два, более предпочтительно по меньшей мере три, наиболее предпочтительно все следующие свойства:

(i) йодное число (IAN) по меньшей мере 250 мг/г, более предпочтительно по меньшей мере 300 мг/г, предпочтительно 300-1000 мг/г, согласно ASTM D1510;

(ii) площадь поверхности адсорбции азота (N<sub>2</sub>SA) по меньшей мере 250 м<sup>2</sup>/г, более предпочтительно по меньшей мере 300 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно 300-1000 м<sup>2</sup>/г, согласно ASTM D6556;

(iii) статистическая площадь поверхностного слоя (STSA), по меньшей мере 120 м<sup>2</sup>/г, более предпочтительно по меньшей мере 150 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно 150-1000 м<sup>2</sup>/г, согласно ASTM D6556;

(iv) число абсорбции масла (OAN) по меньшей мере 150 cc/100 г, предпочтительно 150-500 см<sup>3</sup>/100 г согласно ASTM D2414;

где

IAN=йодное число: количество грамм йода, адсорбируемых на килограмм углеродной сажи при заданных условиях, как определено в ASTM D1510;

N<sub>2</sub>SA=площадь поверхности адсорбции азота: общая площадь поверхности углеродной сажи, которая вычисляется из данных по адсорбции азота с использованием теории БЭТ, согласно ASTM D6556;

STSA=статистическая площадь поверхностного слоя: площадь наружной поверхности углеродной сажи, которая вычисляется по данным адсорбции азота с использованием теории de Boer и модели углеродной сажи согласно ASTM D6556; и

OAN=число абсорбции масла: количество кубических сантиметров дибутилфталата (DBP) или парафинового масла, поглощаемого 100 г углеродной сажи при заданных условиях.

Значение OAN пропорционально степени структурного уровня углеродной сажи, определенного согласно ASTM D2414.

Для каждого параметра из IAN, N<sub>2</sub>SA (или NSA), STSA и OAN - все это типичные параметры характеристики материалов углеродной сажи - сетки демонстрируют превосходные свойства по сравнению с традиционной углеродной сажой. Сетки по настоящему изобретению предпочтительно характеризуются по меньшей мере одним параметром, предпочтительно по меньшей мере двумя, более предпочтительно всеми параметрами (i), (ii) и (iii), поскольку это типичные пути характеристики свойств площади поверхности материалов. В одном из вариантов осуществления сетки демонстрируют по меньшей мере одно свойство из (i), (ii) и (iii) и, кроме того, соответствуют (iv).

Эти структуры, образующие сетку, можно описать как нановолокна, которые являются сплошными (то есть непористыми), предпочтительно, имеют средний диаметр или толщину 1-400 нм, более предпочтительно, в пределах между 5 и 350 нм, более предпочтительно до 100 нм, в одном из вариантов осуществления 50-100 нм, по сравнению со средним размером частиц 8-500 нм для сферических частиц углеродной сажи. В одном из вариантов осуществления, средняя длина волокна (то есть среднее расстояние между двумя соединениями) предпочтительно находится в пределах 100-10000 нм, более предпочтительно, 200-5000 нм, более предпочтительно, 500-5000 нм, как можно определить, например, с использованием SEM. Альтернативно, нановолокна или структуры могут предпочтительно описываться в терминах среднего аспектного отношения длины и толщины волокна, по меньшей мере, 2, предпочтительно, по меньшей мере, 3, более предпочтительно, по меньшей мере, 4, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 5; это дает резкий контраст с аморфными (физически ассоциируемыми) агрегатами, формируемыми из сферических частиц, получаемых при обычном получении углеродной сажи. Агрегаты сеток из углеродных структур по настоящему изобретению, как правило, имеют размеры порядка 0,1-100 мкм, предпочтительно, 1-50 мкм, что наблюдается с помощью анализа лазерной дифракции и динамического рассеяния света.

Настоящее изобретение также относится к композиту, содержащему сетки из углеродных структур по настоящему изобретению, дополнительно содержащему один или более полимеров, например, для придания механической прочности, электропроводности или теплопроводности указанному композиту на основе полимера. Сетки могут добавляться в любом количестве, адаптированном для желаемых характеристик, например, 1-70 мас.%, более предпочтительно 10-50 мас.%, еще более предпочтительно в пределах 20-40 мас.%, по отношению к общей массе полимера в композите. В одном аспекте, композит показывает зависимый от концентрации сеток модуль упругости (E-модуль, то есть увеличение с повышением концентрации сеток), например, как измерено согласно ISO 527.

#### Примеры

Пример 1А. Получение сетки из кристаллических углеродных структур.

Приготавливают 100 галлонов (38 литров) исходных материалов, состоящих из

a) суспензии в нефтепродукте для получения углеродной сажи (масло CBO или CBFS);

b) водной фазы, содержащей 3500 mM соли предшественника металла (FeCl<sub>3</sub>);

- с) водной фазы, содержащей восстанавливающий агент (3650 мМ лимонной кислоты);  
 d) поверхностно-активного вещества (TritonX; HLB 13,4).

Точная композиция микроэмульсий (a+b+d) и (a+c+d) детализируется ниже.

| Эмульсия | СВО | Вода/FeCl <sub>3</sub> | Вода/CA | TritonX |
|----------|-----|------------------------|---------|---------|
| a+b+d    | 70% | 10%                    | 0%      | 20%     |
| a+c+d    | 70% | 0%                     | 10%     | 20%     |

Обе микроэмульсии (a+b+d), (a+c+d) добавляют друг к другу и получают посредством перемешивания однофазную микроэмульсию, и указанная микроэмульсия стабильна в течение более 1 ч, это дольше, чем вся продолжительность эксперимента.

Сетки, полученные таким образом, имеют следующие характеристики:

IAN=382,5 мг/г, согласно ASTM D1510;

N2SA=350 м<sup>2</sup>/г (ASTM D6556);

STSA=160,6 м<sup>2</sup>/г (ASTM D6556);

OAN=170 см<sup>3</sup>/100 г (ASTM D2414).

Пример 2. Углеродная сажа в сравнении с сеткой.

Углеродные сетки согласно примеру 1 сравнивают с обычной углеродной сажей, полученной с использованием (а). Углеродная сажа стандартных сортов, как правило, имеет площадь поверхности адсорбции азота (NSA или N2SA), изменяющуюся до 150 м<sup>2</sup>/г (каучуковая углеродная сажа сорта N100).

Морфологию углеродных сеток оценивают с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Обнаружено, что составляющие элементы углеродной сетки представляют собой химически ковалентно связанные сплошные углеродные (нано)волокна со средним диаметром волокон ниже 100 нм. С другой стороны, составляющие элементы углеродной сажи представляют собой гранулы, в которых слои графита организованы в сферической форме (диаметр 8-300 нм). SEM изображения углеродной сажи и составляющих элементов углеродных сеток показаны на фиг. 2А и 2В, соответственно. Обнаружено, что углеродные сетки организованы в агрегаты размером 1-100 мкм, в то время как агрегаты углеродной сажи, как правило, соответствуют пределам 85-500 нм.

Пример 3. Воздействие металлических наночастиц.

Концентрация металлического катализатора оказывает влияние на конечные выходы реакций: приготавливают три бинепрерывных микроэмульсии, по 20 г, из изопропилпальмитата (35 мас.%), бутанола (11,25 мас.%), Tween 80 (33,75 мас.%), воды (20 мас.%). В то время как первая загрузка приготавливается без каких-либо металлических наночастиц, две загрузки содержат 50 и 200 мМ металлический наночастиц из FeCl<sub>3</sub> (по отношению к лимонной кислоте и FeCl<sub>3</sub> в отношении 10:1). Каждая из эмульсий стабильна в течение всей продолжительности экспериментов. Эксперимент без металлических наночастиц осуществляют, по меньшей мере, 10 раз.

В каждом случае эмульсии вводят в среднюю часть кварцевой трубки термического горизонтального трубчатого реактора. Реактор нагревают до 750°C (3 К/мин) в потоке азота 130 см<sup>3</sup>/мин (н.у.) и выдерживают в течение 90 мин при этой же температуре. Через первые 60 мин поток газообразного азота уменьшают до 100 см<sup>3</sup>/мин (н.у.) и добавляют поток газообразного этилена при 100 см<sup>3</sup>/мин (н.у.). В течение последних 30 мин при 750°C этилен убирают продувкой из азота при 130 см<sup>3</sup>/мин (н.у.) в течение последних 30 мин, а затем реактор охлаждают.

Сетки из углеродных структур получают только с помощью металлических наночастиц. Ни в одном из десяти экспериментов без металлических наночастиц сеток не обнаруживают. Исследование, проведенное в присутствии 200 мМ FeCl<sub>3</sub>, показывает увеличение выхода сеток из углеродных структур, по сравнению с результатами, сообщаемыми для 50 мМ FeCl<sub>3</sub>.

SEM изображение сеток, полученных с помощью бинепрерывной микроэмульсии на основе изопропилпальмитата (35 мас.%), бутанола (11,25 мас.%), Tween 80 (33,75 мас.%) и воды (20 мас.%), с 100 мМ наночастиц Fe, показано на фиг. 3.

Пример 4. График Е-модуля в PA6.

Порошок углеродной сетки, такой как получают согласно рецепту примера 1, компаундируют при различных нагрузках (10, 20, 30, 40 мас.%) в Polyamide 6 (Akulon F223D), посредством двухшнекового экструдера (L/D=38, D=25 мм) и сравнивают со стекловолокном (Chopvantage 3540), компаундированным при нагрузках 10, 20, 30 мас.%, при таких же условиях. Е модуль измеряют согласно ISO 527, на образцах, высушенных как формованные бруски для испытаний на растяжение. Результаты показаны в виде графика на фиг. 4, и показывают рабочие характеристики углеродных сеток, которые сравнимы с параметрами стекловолокна. Углеродная сажа, как обнаружено, не обеспечивает значительного армирования для термопластика, при любой концентрации.

Пример 5. График электропроводности PA6 и PET.

Объемное сопротивление измеряют на различных компаундах, полученных с помощью углеродной сетки, приготовленной с использованием рецепта согласно примеру 1, при различных нагрузках Polyamide 6 (Akulon F223D) и PET (Ramapet N1), посредством двухшнекового экструдера (L/D=38, D=25 мм).

Результаты показаны в виде графика на фиг. 5. Кривые перколяции показывают хороший контроль дозировки в статичном диссипативном диапазоне и то, что высокие характеристики проводимости достигаются при высоких нагрузках. В противоположность этому, порог перколяции углеродной сажи для проводящих применений обнаружен при более низких дозировках, то есть при <20 мас.%, и контроль дозировки в статичном диссипативном диапазоне является неудовлетворительным. Кроме того, компаунды углеродных сеток не расслаиваются до нагрузки 30 мас.%, в то время как компаунды с углеродной сажей, как известно, расслаиваются даже при низкой степени заполнения.

#### Пример 6. Механическая прочность.

Сетки из углеродных нановолокон (низкая IAN, высокая кристалличность), полученные с помощью модифицированного способа получения углеродной сажи по настоящему изобретению, как обнаружено, могут улучшать механические свойства термопластичных (и термоусадочных) полимерных смол. Добавление 10 мас.% сеток из углеродных нановолокон в сополимер полипропилена дает в результате повышение прочности при растяжении (при разрыве) 15% и повышение модуля упругости 16% по сравнению с эталоном из чистого полимера. Brabender®Plasticorder® используют для смешивания достаточного количества сеток из углеродных нановолокон и полипропилена при 210°C и 80 об/мин. Образцы формуют под давлением и исследуют с помощью устройства для исследований на растяжение Instron 3366 10 kN при 23°C, RH (относительной влажности) 50%.

| <u>10%<br/>УглеродX<br/>/ PP</u>  | Модуль Юнга<br>(напряжение<br>растяжения<br>при 0,05% -<br>0,25%) | Напряжение<br>растяжения<br>на пределе<br>прочности<br>(нулевая<br>крутизна) | Деформация<br>растяжения<br>на пределе<br>прочности<br>(нулевая<br>крутизна) | Напряжение<br>растяжения<br>при разрыве<br>(автоматиче<br>ский сброс<br>нагрузки) | Деформация<br>растяжения<br>при разрыве<br>(автоматиче<br>ский сброс<br>нагрузки) |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                   | (МПа)                                                             | (МПа)                                                                        | (%)                                                                          | (МПа)                                                                             | (%)                                                                               |
| Средн. зн<br>ач.                  | 1459,99                                                           | 20,05                                                                        | 7,68                                                                         | 19,76                                                                             | 9,80                                                                              |
| Стандарт<br>ное<br>отклонен<br>ие | 149,72                                                            | 1,13                                                                         | 0,20                                                                         | 1,14                                                                              | 0,91                                                                              |
|                                   | 10,3%                                                             | 5,6%                                                                         | 2,6%                                                                         | 5,8%                                                                              | 9,3%                                                                              |

| <u>PP<br/>эталон</u>              | Модуль Юнга<br>(напряжение<br>растяжения<br>при 0,05% -<br>0,25%) | Напряжение<br>растяжения<br>на пределе<br>прочности<br>(нулевая<br>крутизна) | Деформация<br>растяжения<br>на пределе<br>прочности<br>(нулевая<br>крутизна) | Напряжение<br>растяжения<br>при разрыве<br>(автоматиче<br>ский сброс<br>нагрузки) | Деформация<br>растяжения<br>при разрыве<br>(автоматиче<br>ский сброс<br>нагрузки) |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                   | (МПа)                                                             | (МПа)                                                                        | (%)                                                                          | (МПа)                                                                             | (%)                                                                               |
| Средн. зн<br>ач.                  | 1258,35                                                           | 18,95                                                                        | 8,76                                                                         | 17,14                                                                             | 13,54                                                                             |
| Стандарт<br>ное<br>отклонен<br>ие | 141,14                                                            | 1,17                                                                         | 0,89                                                                         | 1,37                                                                              | 4,30                                                                              |
|                                   | 11,2%                                                             | 6,2%                                                                         | 10,2%                                                                        | 8,0%                                                                              | 31,7%                                                                             |

#### Пример 7. Получение с помощью плазменного реактора.

Сетки из углеродных нановолокон получают посредством использования плазмы вместо горения газообразного углерода. Используемая газообразная плазма представляет собой азот (N<sub>2</sub>) при 60 кВт, при начальной скорости потока плазмы 12 Нм<sup>3</sup>/ч. Скорость потока аргона устанавливают при 0,6 Нм<sup>3</sup>/ч. Скорость потока исходных материалов (эмульсии) устанавливают при 2,5 кг/ч. Осуществляют ГХ-измерения для мониторинга H<sub>2</sub> и хода преобразования углерода. Температуру при инжектировании устанавливают при 1400°C, примерное время пребывания составляет 4 с. Собранный материал имеет плотность 0,13 г/см<sup>2</sup> и показывает присутствие сеток из углеродных нановолокон, наблюдаемых с помощью SEM и ТЕМ, смотри фигуры. Средний диаметр волокон, как определено, составляет 70 нм, в то время как длина между узлами составляет 5-10 диаметров волокна.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сеток из кристаллических углеродных структур в печном реакторе 3 для получения углеродной сажи, содержащем реакционную зону 3b и зону 3c завершения, посредством инжектирования микроэмульсии вода в масле или бинепрерывной микроэмульсии с, содержащей наночастицы металлического катализатора, в реакционную зону 3b, имеющую температуру выше 600°C и до 3000°C, с получением сеток e из кристаллических углеродных структур, перемещения сеток e в зону завершения 3c и резкого охлаждения или приостановки формирования сеток из кристаллических углеродных структур в зоне завершения посредством впрыскивания воды d, причем масляная фаза в эмульсии является арома-

тической и/или алифатической и содержит по меньшей мере 50 мас.% соединений C14 или выше, по отношению к общей массе масляной фазы.

2. Способ по п.1, где реактор 3 дополнительно содержит зону 3а горения, где зона горения 3а, реакционная зона 3b и зона 3с завершения расположены вдоль оси реактора 3 и где способ дополнительно содержит получение потока горячих отработанных газов a1 в зоне горения посредством сжигания топлива в кислородосодержащем газе b и прохождения отработанных газов a1 из зоны 3а горения в реакционную зону 3b, распыления микроэмульсии вода в масле или бинепрерывной микроэмульсии с, содержащей наночастицы металлического катализатора, в реакционной зоне 3b, содержащей горячие отработанные газы, карбонизации эмульсии при температуре выше 600°C и до 3000°C и резкого охлаждения или приостановки реакции в зоне завершения 3с посредством впрыскивания воды d, с получением сеток из кристаллических углеродных структур e.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, где температура в зоне 3b реактора составляет выше 1100 и до 2000°C.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где эмульсия содержит по меньшей мере 1 мМ наночастиц металлического катализатора.

5. Способ по п.4, где наночастицы металлического катализатора имеют средний размер частиц в пределах между 1 и 100 нм.

6. Сетка из кристаллических углеродных структур, получаемая способом по любому из предыдущих пунктов, где углеродные структуры химически связаны между собой с помощью множества соединений, включая Y- и H-соединения, где структуры имеют среднюю толщину 1-400 нм и/или среднюю длину в пределах 100-10000 нм и/или где структуры имеют среднее аспектное отношение длины к толщине по меньшей мере 2.

7. Сетка по п.6, где структуры имеют среднюю толщину в пределах между 5 и 100 нм и/или среднюю длину в пределах 100-5000 нм.

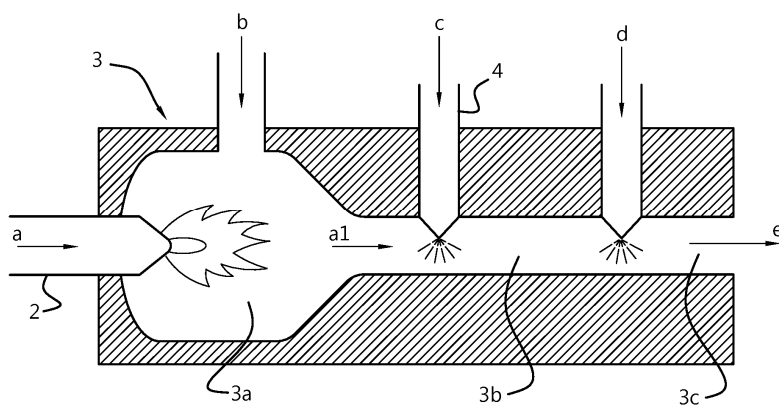
8. Композит, содержащий сетки из углеродных структур по любому из пп.6, 7, дополнительно содержащий одну или более термопластичных и термоусадочных полимерных смол, для придания механической прочности, электропроводности или теплопроводности композиту на полимерной основе, и где сетки находятся в количестве в пределах 1-70 мас.% по отношению к общей массе полимера в композите.

9. Композит по п.8, в котором сетки находятся в количестве в пределах между 20 и 40 мас.% по отношению к общей массе полимера в композите.

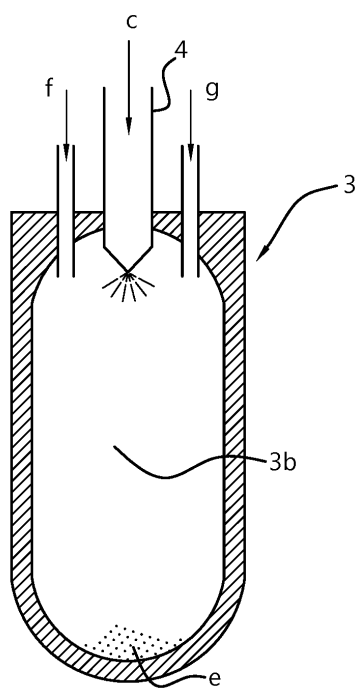
10. Композит по п.9, имеющий значение E модуля, повышающееся с концентрацией сетки, как измерено согласно ISO 527.

11. Способ полунепрерывного получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, где микроэмульсию вода в масле или бинепрерывную микроэмульсию с, содержащую наночастицы металлического катализатора, инжектируют из верхней части реактора 3 посредством распыления с использованием впуска 4 для аэрозоля с получением аэрозоля, и где сетки e формируют при повышенной температуре между 700-1200°C и осаждают в нижней части реактора, и где повышенную температуру получают с использованием пиролиза или посредством горения, причем масляная фаза в эмульсии является ароматической и/или алифатической и содержит по меньшей мере 50 мас.% соединений C14 или выше, по отношению к общей массе масляной фазы.

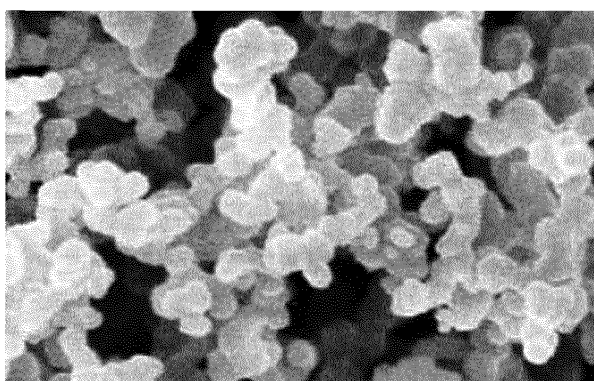
12. Способ получения сеток из кристаллических углеродных структур в реакторе 3, где микроэмульсию вода в масле или бинепрерывную микроэмульсию с, содержащую наночастицы металлического катализатора, инжектируют из верхней части реактора 3, где реактор представляет собой реактор для получения термической сажи, посредством распыления с использованием впуска 4 для аэрозоля для получения аэрозоля, и где сетки e формируют при повышенной температуре между 700-1200°C и осаждают в нижней части реактора, и где повышенную температуру получают посредством начального этапа горения с использованием источника тепла внутри реактора с использованием воздуха или кислорода, и где эмульсию инжектируют исключительно при условиях пиролиза, причем масляная фаза в эмульсии является ароматической и/или алифатической и содержит по меньшей мере 50 мас.% соединений C14 или выше, по отношению к общей массе масляной фазы.



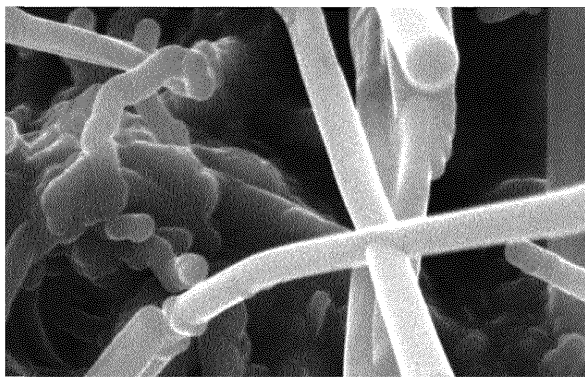
Фиг. 1А



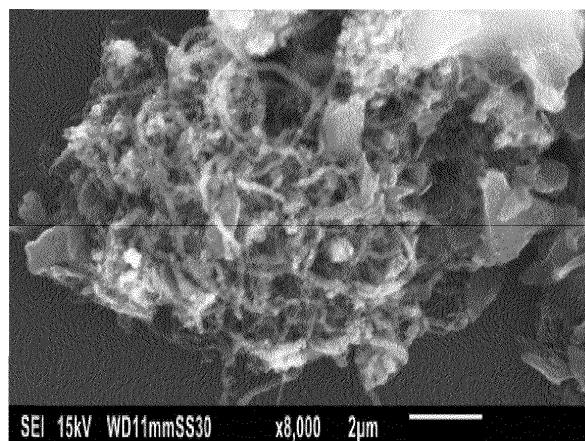
Фиг. 1В



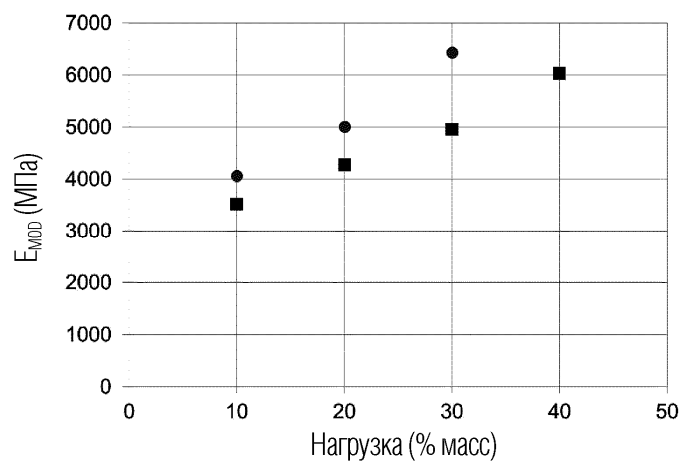
Фиг. 2А



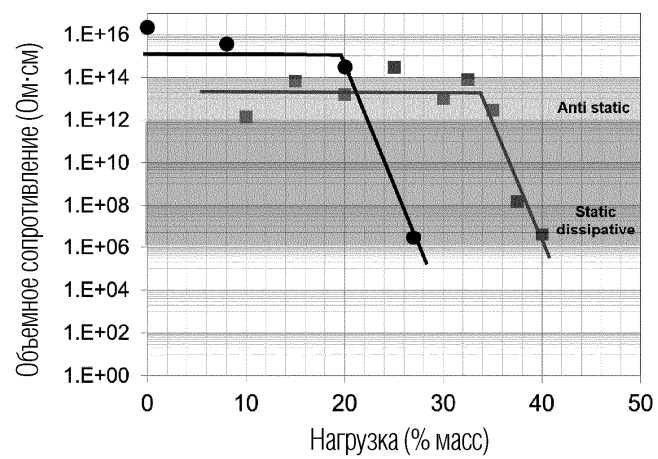
Фиг. 2В



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2