

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2774997

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Кудинова Анна Андреевна (RU), Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU), Рудко Вячеслав Алексеевич (RU), Пягай Игорь Николаевич (RU)*

Заявка № 2021130318

Приоритет изобретения 19 октября 2021 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 27 июня 2022 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 октября 2041 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/33 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021130318, 19.10.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2021

Дата регистрации:
27.06.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2021

(45) Опубликовано: 27.06.2022 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Кудинова Анна Андреевна (RU),
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),
Рудко Вячеслав Алексеевич (RU),
Пягай Игорь Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2558590 C1, 10.08.2015. US
4082694 A, 04.04.1978. Kondrasheva N. K. et al.
Influence of Pressure in the Coking of Heavy Oil
Tar and Asphalt on the Coke Properties and
Structure, Coke and Chemistry, 2018, Vol. 61, No.
12, P. 483-488. Natalia K. Kondrasheva et al.
Effect of Delayed Coking Pressure on the Yield
and Quality of Middle and Heavy (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения углеродного пористого материала, который осуществляется следующим образом: исходное сырье, в качестве которого используют гудрон, асфальт, тяжелую сланцевую смолу, тяжелый газойль каталитического крекинга, подвергают замедленному коксованию при температуре от 495 до 505 °С и избыточном давлении от 1,5 до 3,5 ати с получением нефтяного кокса, затем полученный нефтяной кокс измельчают и

смешивают его с порошком гидроксида калия в массовом соотношении 3:1, карбонизацию смеси проводят при температуре от 745 до 755 °С, далее промывают раствором соляной кислоты концентрацией от 0,8 до 1,2 М, затем водой до нейтрального значения рН промывных вод, после этого сушат при температуре от 105 до 120 °С с получением углеродного пористого материала с удельной площадью поверхности от 800 до 2300 м²/г. 4 пр., 1 табл.

(56) (продолжение):

Distillates Used as Components of Environmentally Friendly Marine Fuels, Energy & Fuels, 2018, P. A-I. Фримантл М. Химия в действии, Издательство "Мир", 1998, с. 198. Романенко А. В. и др. УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, Промышленный катализ в лекциях Выпуск 7, 2007, с.8-9, 22-24, 37, 38. интернет-источник <https://ru.wikipedia.org/wiki/Коксование>, опубликованный в Wayback Internet Archive Machine 19.03.2006.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 774 997**⁽¹³⁾ **C1**(51) Int. Cl.
C01B 32/33 (2017.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
C01B 32/33 (2022.05)(21)(22) Application: **2021130318, 19.10.2021**(24) Effective date for property rights:
19.10.2021Registration date:
27.06.2022

Priority:

(22) Date of filing: **19.10.2021**(45) Date of publication: **27.06.2022** Bull. № 18

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kudinova Anna Andreevna (RU),
Litvinova Tatiana Evgenevna (RU),
Rudko Viacheslav Alekseevich (RU),
Piagai Igor Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**(54) **METHOD FOR OBTAINING ACTIVE CARBON MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: material engineering.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing a carbon porous material, which is carried out as follows: the feedstock, as which tar, asphalt, heavy shale resin, heavy catalytic cracking gas oil, is subjected to delayed coking at a temperature of 495 to 505°C and an overpressure of 1.5 to 3.5 atm to obtain petroleum coke, then the resulting petroleum coke is crushed and mixed with potassium hydroxide powder in a mass ratio of 3: 1, carbonation of the mixture is

carried out at a temperature from 745 to 755°C, next is washing with a hydrochloric acid solution with a concentration of 0.8 to 1.2 M, then with water to a neutral pH value of the washing waters, after that drying at a temperature of 105 to 120°C to obtain a carbon porous material with a specific surface area of 800 to 2300 m²/g.

EFFECT: expansion of the range of methods for obtaining active carbon materials.

1 cl, 4 ex, 1 tbl

C 1
7 6 6 4 7 7
R U

R U
2 7 7 4 9 9 7
C 1

Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности, в частности к способу получения активных углеродных материалов (УМ) из нефтяного кокса замедленного коксования, и может быть использовано для получения высокоактивных сорбентов и углеродных носителей катализаторов нефте-, газохимической и других отраслей промышленности. Активные углеродные материалы получают путем активации нефтяного кокса гидроксидом калия в инертной среде при температуре 745-755°C.

Известен способ получения наноструктурированного углеродного материала (Патент РФ №2206394, опубл. 20.06.2003) путем окислительного сульфирования серной кислотой углеродного материала в присутствии соли азотной кислоты с последующим плавлением в присутствии гидроксидов металлов I группы для полного разложения сульфокислот и получения фенолятов. Полученный продукт подвергают карбонизации при 600-1000°C в инертной атмосфере, а затем промывают дистиллированной водой. Полученный продукт обладает высокой удельной площадью поверхности (3000-4000 м²/г) и уникальными адсорбционными свойствами.

Недостатками данного способа являются низкий выход целевого продукта - около 20%, вызванного интенсивным протеканием реакций окисления в присутствии сильной кислоты, и необходимость использования большого числа реагентов для активации поверхности углеродного материала.

Известен способ получения микропористых углеродных сорбентов (Патент РФ №2436625, опубл. 20.12.2011), включающий в себя стадии измельчения древесины березы до размера частиц 2-3 мм, их карбонизации в инертной среде при 300-800°C с выдержкой при конечной температуре 30 мин, активации в инертной среде в присутствии гидроксида калия, взятого в массовом соотношении уголь : щелочь равном 1:3, при 800°C в течение 1 ч и промывки полученных углеродных материалов сначала раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой. Полученный углеродный адсорбент имеет удельную площадь поверхности около 1023 м²/г.

Недостатками данного способа являются необходимость проведения предварительной карбонизации сырья, низкая удельная площадь поверхности получаемого углеродного материала, определяемого видом используемого сырья - древесины березы.

Известен способ получения активных углей из ароматических карбоновых кислот (Патент US №3817874, опубл. 18.06.1974), включающий предварительный нагрев исходного материала в две ступени, сначала до температуры 200-275°C с выдержкой при конечной температуре в течении 1-4 ч и последующий нагрев до 350-600°C с выдержкой при конечной температуре 15-45 мин. Полученный промежуточный материал затем пропитывают концентрированным раствором оксида или гидроксида щелочного или щелочноземельного металла, после чего растворитель испаряют. Активацию углеродного продукта проводят в присутствии CO₂ при температуре 600-800°C в течение 0,5-1,5 часов. Полученный продукт имеет площадь поверхности 100-1300 м²/г.

Недостатком данного способа является необходимость проведения процесса в несколько стадий при различных температурных режимах, что усложняет процесс получения активированного материала и увеличивает время процесса. Удельная площадь поверхности получаемого углеродного материала является низкой, так как в качестве активирующего агента используется CO₂.

Известен способ получения активированного углеродного материала (Патент US №4082694, опубл. 04.04.1978) из измельченного угля, каменноугольного кокса, нефтяного кокса или их смеси в присутствии водного гидроксида калия при двух температурах. Способ включает в себя измельчение исходного сырья до размеров менее 10 меш,

перемешивание его с твердым гидроксидом калия, содержащим не менее 2% воды, в соотношении углеродный материал : щелочь = 1 : 3. Полученную смесь нагревают при перемешивании в инертной среде сначала до 600-900°C и выдерживают при конечной температуре от 15 мин до 13 ч, затем нагревают до 1300-1800°C и выдерживают при этой температуре от 20 мин до 4 ч. Полученный продукт затем охлаждают, промывают водой для удаления неорганических веществ, и сушат. Активированный углеродный материал имеет эффективную площадь поверхности превышающую 2300 м²/г.

Недостатками данного способа является проведение процесса активации в две стадии и высокая температура активации продукта на второй стадии, что уменьшает выход целевого продукта и увеличивает время протекания процесса до получения целевого продукта. Использование угля в шихте увеличивает зольность полученного активированного углеродного материала, что снижает качество готового продукта.

Известен способ получения углеродного сорбента из углеродсодержащего материала (Патент РФ №2558590, опубл. 10.08.2015), взятый за прототип, включающий совместное измельчение углеродсодержащего материала со щелочью или карбонатом щелочного металла в массовом соотношении КОН : УМ = 1 : 1 - 3 : 1, карбонизацию полученной смеси, прессование в пресс-форме под давлением 400 МПа в таблетки, их последующий нагрев до 800°C в токе азота и выдержку при данной температуре в течении 2 ч, промывку продукта соляной кислотой, а затем водой до нейтрального значения рН промывных вод. Выход активного углеродного материала составляет 45-60 %, а удельная площадь поверхности изменяется в интервале 780-2300 м²/г.

Недостатками данного способа является длительное время активации УМ и необходимость прессования сырья под высоким давлением.

Техническим результатом является получение активного углеродного материала с высокой площадью поверхности.

Технический результат достигается тем, что исходное сырье, в качестве которого используют гудрон, асфальт, тяжелую сланцевую смолу, тяжелый газойль каталитического крекинга, подвергают замедленному коксованию при температуре от 495 до 505°C и избыточном давлении от 1,5 до 3,5 ати. с получением нефтяного кокса, с выходом летучих веществ менее 9 %, карбонизацию смеси проводят при температуре от 745 до 755°C, далее промывают раствором соляной кислоты концентрацией от 0,8 до 1,2 М, затем водой до нейтрального значения рН промывных вод, после этого сушат при температуре от 105 до 120°C с получением углеродного пористого материала с удельной площадью поверхности от 800 до 2300 м²/г.

Способ осуществляется следующим образом. В качестве исходного сырья замедленного коксования используют гудрон, асфальт, тяжелую сланцевую смолу, тяжелый газойль каталитического крекинга. Сырье коксуют в камере коксования при температуре от 495 до 505°C и избыточном давлении от 1,5 до 3,5 ати. Полученный нефтяной кокс с низким выходом летучих веществ менее 9 % выгружают в емкость-приемник, а затем помещают в мельницу. В мельнице нефтяной кокс измельчают до размеров частиц менее 100 мкм. Затем измельченный нефтяной кокс помещают в емкость-смеситель и смешивают с порошком гидроксида калия в массовом соотношении гидроксид калия : кокс = 3 : 1. Полученную смесь помещают в высокотемпературную печь и карбонизируют при температуре от 745 до 755°C и скоростью нагрева от 5 до 6°C/мин в инертной атмосфере азота с выдержкой при конечной температуре в течение от 55 до 65 мин. После нагрева продукт охлаждают в печи в инертной атмосфере азота до комнатной температуры. Затем УМ выгружают в емкость-приемник и промывают

сначала раствором соляной кислоты концентрацией от 0,9 до 1,1 М, затем водой для удаления остатков кислоты из продуктов реакции до нейтрального значения рН промывных вод. Промывная вода отправляется на блок очистки и утилизации. После промывки УМ сушат при от 105 до 120°C в сушильном шкафу до постоянной массы. 5 Полученный углеродный пористый материал обладает высокой удельной площадью поверхности от 800 до 2300 м²/г.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Гудрон коксуют при температуре 490-510°C и избыточном давлении от 1,4 до 3,6 ати. Полученный нефтяной кокс после выгрузки измельчают до размеров 10 частиц менее 100 мкм, смешивают с порошком гидроксида калия в массовом соотношении КОН : УМ = 3 : 1 и карбонизируют при температуре от 745 до 755°C со скоростью нагрева от 5 до 6°C/мин. В инертной атмосфере азота с выдержкой при конечной температуре в течение 55-65 мин. После активации продукт охлаждают в инертной атмосфере азота до комнатной температуры, выгружают и промывают 15 сначала раствором соляной кислоты концентрацией 0,8-1,2 М, затем водой для удаления остатков щелочи из продуктов реакции до нейтрального значения рН промывных вод и сушку УМ при 105-120°C до постоянной массы. Удельная площадь поверхности активного УМ, определенная по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), представлена в таблице 1.

Пример 2. Асфальт коксуют при температуре 490-510°C и избыточном давлении от 1,4 до 3,6 ати. Полученный нефтяной кокс после выгрузки измельчают до размеров частиц менее 100 мкм, смешивают с порошком гидроксида калия в массовом соотношении КОН : УМ = 3 : 1 и карбонизируют при температуре от 745 до 755°C со скоростью нагрева от 5 до 6°C/мин. В инертной атмосфере азота с выдержкой при конечной температуре в течение от 55 до 65 мин. После активации продукт охлаждают в инертной атмосфере азота до комнатной температуры, выгружают и промывают 25 сначала раствором соляной кислоты концентрацией 0,8-1,2 М, затем водой для удаления остатков щелочи из продуктов реакции до нейтрального значения рН промывных вод и сушку УМ при 105-120°C до постоянной массы. Удельная площадь поверхности активного УМ, определенная по методу БЭТ, представлена в таблице 1.

Пример 3. Тяжелую сланцевую смолу коксуют при температуре 490-510°C и избыточном давлении от 1,4 до 3,6 ати. Полученный нефтяной кокс после выгрузки измельчают до размеров частиц менее 100 мкм, смешивают с порошком гидроксида калия в массовом соотношении КОН : УМ = 3 : 1 и карбонизируют при температуре 35 от 745 до 755°C со скоростью нагрева от 5 до 6°C/мин. В инертной атмосфере азота с выдержкой при конечной температуре в течение от 55 до 65 мин. После активации продукт охлаждают в инертной атмосфере азота до комнатной температуры, выгружают и промывают сначала раствором соляной кислоты концентрацией 0,8-1,2 М, затем 40 водой для удаления остатков щелочи из продуктов реакции до нейтрального значения рН промывных вод и сушку УМ при 105-120°C до постоянной массы. Удельная площадь поверхности активного УМ, определенная по методу БЭТ, представлена в таблице 1.

Пример 4. Тяжелый газойль каталитического крекинга коксуют при температуре 4900-510°C и избыточном давлении от 1,5 до 3,5 ати. Полученный нефтяной кокс после выгрузки измельчают до размеров частиц менее 100 мкм, смешивают с порошком 45 гидроксида калия в массовом соотношении КОН : УМ = 3 : 1 и карбонизируют при температуре от 745 до 755°C со скоростью нагрева от 5 до 6°C/мин. В инертной атмосфере азота с выдержкой при конечной температуре в течение от 55 до 65 мин. После активации продукт охлаждают в инертной атмосфере азота до комнатной

температуры, выгружают и промывают сначала раствором соляной кислоты концентрацией 0,8-1,2 М, затем водой для удаления остатков щелочи из продуктов реакции до нейтрального значения рН промывных вод и сушку УМ при 105-120°C до постоянной массы. Удельная площадь поверхности активного УМ, определенная по методу БЭТ, представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Удельная площадь поверхности активного углеродного материала, полученного при использовании гудрона, асфальта, тяжелой сланцевой смолы, тяжелого газойля каталитического крекинга в качестве сырья замедленного коксования

Вид сырья УМ	Параметры коксования		Скорость нагрева печи, °С/мин	Температура активации УМ, °С	Время проведения активации, мин	Температура сушки, °С	Концентрация раствора соляной кислоты, М	Удельная площадь поверхности активного УМ, м ² /г	Выход активного УМ, %
	Давление (избыт.), ати	Температура, °С							
Гудрон	1,4	510	5	745	65	105	0,8	2290-2066	71
	1,5	500	5	745	60	110	1,0	2302-2080	78
	2,5	495	6	750	55	115	1,1	1674-1702	76
	3,5	505	5	755	60	110	0,9	1168-1051	72
	3,6	490	6	750	65	120	1,2	1148-1027	70
Асфальт	1,4	490	6	750	65	120	1,2	1588-1420	65
	1,5	495	5	745	60	110	1,0	1599-1428	70
	2,5	505	5	755	60	105	0,9	1247-1168	67
	3,5	500	5	745	65	115	1,1	1163-1029	69
	3,6	510	6	750	55	105	0,8	1143-1011	62
Тяжелая сланцевая смола	1,4	510	6	755	65	120	1,2	1012-978	69
	1,5	500	6	750	60	110	1,1	1036-994	74
	2,5	495	5	745	60	115	0,9	844-838	75
	3,5	505	5	750	55	110	1,0	1190-1049	78
	3,6	490	5	755	65	105	0,8	1155-1034	70
Тяжелый газойль каталитического крекинга	1,4	490	6	745	55	105	0,8	1635-1511	72
	1,5	500	6	745	60	110	1,0	1677-1554	75
	2,5	505	5	750	60	115	1,1	1506-1504	73
	3,5	495	5	755	65	110	0,9	1383-1378	72
	3,6	510	5	745	55	120	1,2	1380-1372	66

Предлагаемый способ получения активных углеродных материалов позволяет использовать сырье низкого качества в процессе замедленного коксования для получения нефтяного кокса, после активации которого получают высокопористый углеродный материал с высокой удельной площадью поверхности. При этом УМ, полученный при низком избыточном давлении замедленного коксования, показывает наилучшие результаты по показателю удельной площади поверхности, что делает его перспективным материалом для использования в качестве сорбента или носителя катализатора. Способ увеличивает сырьевую базу для получения пористых углеродных материалов и не требует проведения дополнительных стадий карбонизации.

(57) Формула изобретения

Способ получения углеродного пористого материала, который осуществляется следующим образом: исходное сырье, в качестве которого используют гудрон, асфальт, тяжелую сланцевую смолу, тяжелый газойль каталитического крекинга, подвергают замедленному коксованию при температуре от 495 до 505 °С и избыточном давлении от 1,5 до 3,5 ати с получением нефтяного кокса, затем полученный нефтяной кокс измельчают и смешивают его с порошком гидроксида калия в массовом соотношении 3:1, карбонизацию смеси проводят при температуре от 745 до 755 °С, далее промывают раствором соляной кислоты концентрацией от 0,8 до 1,2 М, затем водой до нейтрального значения рН промывных вод, после этого сушат при температуре от 105 до 120 °С с получением углеродного пористого материала с удельной площадью поверхности от

800 до 2300 м²/г.

5

10

15

20

25

30

35

40

45