

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045613**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.12.11

(21) Номер заявки
202391144

(22) Дата подачи заявки
2021.10.15

(51) Int. Cl. **C08J 3/24** (2006.01)
C08K 3/011 (2018.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C10G 49/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТОЧЕК РАЗМЯГЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(31) **63/092,912**

(32) **2020.10.16**

(33) **US**

(43) **2023.07.25**

(86) **PCT/CA2021/000092**

(87) **WO 2022/077090 2022.04.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЭНГОЛД ИНК. (CA)

(72) Изобретатель:
Чэнь Вэйсин (CA)

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(56) CA-3003763
US-4283231
CN-106867557
CN-101376102

(57) Изобретение относится к способу обработки углеводородных материалов термопластичной природы, которые являются жидкими при комнатной температуре или становятся жидкими при нагревании, для повышения их температуры точки размягчения до 400°C. Способ включает стадии смешивания серосодержащего газообразного катализатора с углеводородным материалом в реакторе с регулируемыми параметрами среды, нагревания смеси до температуры в диапазоне от 280 до 480°C в проточной газовой среде и выдерживания смеси при этой температуре в течение периода времени, лежащего в диапазоне от 2 до 5 ч, и перемешивания смеси и продолжения перемешивания до тех пор, пока углеводородный материал не станет твердым.

B1

045613

045613
B1

Область техники

Разработан термический и химический способ повышения точек размягчения нефтяных углеводородных материалов без изменения химических составов исходных углеводородных материалов.

Предшествующий уровень техники

Нефть и производные от нефти продукты являются сложными смесями углеводородных полимерных материалов с различными молекулярными массами.

Нефтепродукты, относящиеся к категории термопластичных полимеров, имеют точки размягчения и точки плавления, зависящие от их молекулярной массы и от внутримолекулярных и межмолекулярных сил внутри полимера. Точки плавления термопластичных полимеров с молекулярной массой порядка 100 моль/г лежат значительно ниже -50°C , что означает, что они всегда являются жидкими при комнатной температуре, тогда как полимеры с молекулярной массой, превышающей 400 моль/г, имеют более высокие точки размягчения, обычно превышающие 50°C .

При очень низких температурах термопластичные полимеры являются очень хрупкими. При повышении температуры обычно происходит внезапное снижение их жесткости. Температурную точку, при которой это происходит, называют точкой стеклования, T_g . Между T_g и температурой плавления (T_m) термопластичного полимера находится резиноподобное состояние, называемое точкой размягчения, при которой полимеры размягчаются, и их можно растянуть с получением филаментов, например волокон. Затем эти волокна можно обработать с получением углеродных волокон.

Если такие нефтяные материалы используют в качестве прекурсоров для получения углеродных волокон, то их точки размягчения предпочтительно должны лежать в диапазоне от 230 до 280°C , чтобы обеспечить достаточную прочность для вытягивания или прядения с получением волокон. Если точка размягчения лежит ниже такой температуры, то нефтепродукт является слишком мягким, будет иметь тенденцию к разжижению и не будет пригодным для манипулирования. Нефтепродукты с точками размягчения, лежащими в этом диапазоне, обычно-нефтяной пек, вначале формируют из расплава с получением эковолокон. Эковолокна затем стабилизируют или окисляют в процессе, который обычно осуществляют при температуре в диапазоне от примерно 200 до примерно 400°C в течение нескольких часов в кислородсодержащем газе для поперечного сшивания молекул до точки, в которой волокна не плавятся или не слипаются друг с другом. Затем следует карбонизация, осуществляемая при значительно более высоких температурах, в характерном случае от примерно 1000 до примерно 2000°C , в бескислородной среде.

Если нефтепродукт имеет более низкую точку размягчения, лежащую ниже 230°C , то такой материал приведет к нежелательному слипанию эковолокон при их нагревании до температуры окисления/стабилизации. Поэтому желательно повышать точки размягчения нефти и нефтепродуктов.

Использование нефтепродуктов с точками размягчения, лежащими ниже 230°C , может также привести к существенному снижению выхода углеродных волокон более чем на 50% из-за присутствия большой фракции компонентов с низкими молекулярными массами, которые могут быть летучими, по сравнению с выходами углеродных волокон из нефтепродуктов с более высокими точками размягчения, таких как, например, нефтяной пек. При более высокой точке размягчения также могут потребоваться более короткие времена стабилизации (например, Fueller et al., Патент США № 3959448).

С другой стороны, также известно, что прекурсоры углеродных волокон на основе нефтяного пека с высокими точками размягчения требуют более высокой температуры формования из расплава. Полученные углеродные волокна, произведенные при высоких температурах формования, обычно обладают меньшей прочностью на сжатие при низких температурах (Патент США № 5213677, 1993, Spinning pitch for carbon fibers and process for its production). Поэтому для производства углеродных волокон очень важным является изменение и регулирование температуры точки размягчения.

Существуют ситуации, когда сырые нефти или битумы предпочтительно преобразовать в их твердые формы. Примером могут быть тяжелая сырая нефть или битум, например - извлекаемые из нефтеносных песков в провинции Альберта. После преобразования тяжелого битума в твердое состояние его можно транспортировать так же, как уголь. Для этого применения может потребоваться повышение точек размягчения этих тяжелых углеводородных материалов до примерно 100°C .

Точки размягчения нефтяных материалов обычно повышают посредством удаления легкой фракции из нефтяных материалов во время термической конденсации ($>350^{\circ}\text{C}$). При повышении температуры происходят дегидрогенизация, поперечное сшивание, конденсация и т.п., при которых выделяются H_2 , H_2O , H_2S и низкомолекулярные компоненты. В то же время оставшиеся материалы приобретают более высокую молекулярную массу с более низким отношением Н/С и более высокой точкой размягчения.

На предшествующем уровне техники раскрыты несколько способов, разработанных для повышения точек размягчения изотропного пека (Carbon Fibers, Technology & Engineering, 3rd Edition, J-B Donnet, R.C. Bansal, 1998, page 45). Они включают термическую конденсацию при пониженном давлении, применение выпарного аппарата с распределяемой пленкой, окисление посредством продувки кислородсодержащим газом, сульфидирование, аддитивный способ и ПВХ-способ. На предшествующем уровне техники также раскрыто много способов, кратко изложенных ниже, предназначенных для повышения

или снижения точки размягчения и вязкости мезофазного пека с целью использования его в качестве прекурсоров для производства углеродных волокон.

Термическая модификация:

Эти способы направлены на удаление легких молекулярных фракций, которые препятствуют образованию мезофазы.

Сольвентная модификация:

Использование растворителей, при этом материал с наименьшей молекулярной массой остается в растворе, тогда как материалы с более высокими молекулярными массами выпадают в осадок и извлекаются для формования углеродных волокон из расплава.

Гидрогенизация:

Мезофазный пек превращают в частично гидрогенизированный конденсированный кольцевой ароматический углеводород, что может привести к образованию пека с более высокой молекулярной массой, более низкой температурой плавления и более низкой вязкостью.

Каталитическая модификация:

Добавляют кислоты Льюиса (например, $AlCl_3$, HF/BF_3) для обеспечения каталитической полимеризации, которая может повысить точку размягчения и вязкость мезофазы.

Одним из основных барьеров, препятствующих широкому использованию углеродных волокон, является стоимость получения сырьевых материалов, из которых производят волокна. В большинстве способов обычно требуются нагревание стандартного пекового материала при высоких температурах в течение периода, равного нескольким часам (например, в публикациях Lewis et al., US Pat. № 3967729, Singer, US Pat. № 4005183 и Schulz, US Pat. № 4014725) или заключительная фильтрация для удаления добавок и твердых веществ из реакционной смеси.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу обработки углеводородных материалов термопластичной природы, которые являются жидкими при комнатной температуре или становятся жидкими при нагревании, для повышения их температуры точки размягчения до 400°C. Способ включает следующие стадии:

- a) смешивание серосодержащего газообразного катализатора с углеводородным материалом в реакторе с регулируемыми параметрами среды;
- b) нагревание смеси до температуры в диапазоне от 280 до 480°C в проточной газовой среде и выдерживания смеси при этой температуре в течение периода времени, лежащего в диапазоне от 2 до 5 ч; и
- c) перемешивание смеси и продолжение перемешивания до тех пор, пока углеводородный материал не станет твердым.

Конечную точку размягчения углеводородного материала можно регулировать посредством регулирования количеств катализатора, температуры и времени обработки и типа газовых сред, используемых в способе.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Описание настоящего изобретения приведено с целью его иллюстрации и описания, но оно не предназначено для того, чтобы быть исчерпывающим или ограничивающим настоящее изобретение описанной формой. Специалистам в данной области техники будут очевидны многочисленные модификации и вариации, не отступающие от сущности и объема настоящего изобретения. Варианты осуществления настоящего изобретения выбраны и описаны с целью наилучшего разъяснения принципов настоящего изобретения и его практического применения, а также для того, чтобы позволить специалистам в данной области техники понять различные варианты осуществления изобретения с различными модификациями, подходящими для предполагаемого конкретного применения. В той мере, в которой приведенное ниже описание относится к конкретному варианту осуществления или конкретному применению настоящего изобретения, его следует считать исключительно иллюстративным и не ограничивающим формулу настоящего изобретения.

Настоящее изобретение относится к способу повышения точек размягчения углеводородных материалов, в том числе нефти, ее тяжелых фракций после переработки и других термопластичных полимерных материалов. Продукт, полученный этим способом, можно использовать в качестве прекурсора для углеродных волокон или активированного угля или для отверждения углеродного материала для его транспортировки в твердой форме.

Способ обработки является относительно коротким, в характерном случае менее 5 ч, и его можно осуществить как в установке периодического действия, так и в установке непрерывного действия. Периодический процесс можно осуществить посредством проведения всех стадий в одном реакторе, тогда как непрерывная схема может потребовать многих реакторов для последовательного завершения требуемых стадий. Продукты, полученные данным способом, могут затем служить прекурсорами для углеродных волокон.

Настоящий способ включает термический и химический процесс, который исключает изменение химических составов исходных углеводородных материалов. Способ является относительно коротким, и

полученные материалы можно использовать непосредственно в качестве сырьевых материалов для производства углеродных волокон или активированного угля с хорошими технологическими свойствами, выходами продукта и производительностью. Этот способ также можно использовать для преобразования углеводородных жидкостей в твердые вещества для облегчения транспортировки посредством повышения точек размягчения или плавления этих жидкостей, так что они остаются твердыми при комнатной температуре. Обработанные углеводородные материалы, имеющие повышенные точки размягчения, являются полутвердыми или твердыми материалами при комнатной температуре без изменения их химического состава. Полутвердые или твердые материалы затем можно переработать дальше в твердые физические формы, включающие порошки и гранулы. Гранулы можно повторно нагреть до температуры, подходящей для экструзии или литья с получением продуктов различных форм и размеров.

Углеводородные материалы, которые можно обработать по настоящему изобретению, включают углеводородный материал, являющийся продуктом переработки угля, углеводороды, полученные из битумов нефтеносных песков, например, такие как тяжелые остатки после флюид-каталитического крекинга (FCC; от англ.: fluid catalytic cracking) или каталитического крекинга остаточного сырья (RCC; от англ.: residue catalytic cracking), асфальт, нефтяной пек, остаток после вакуумной перегонки или асфальтены. Асфальтены являются распространенным компонентом нефти и также являются термопластичными полимерами. Асфальтены - это твердые осадки, полученные из битума или сырой нефти, и технически их определяют как нерастворимый в н-гептане и растворимый в толуоле компонент нефти. Остаток после вакуумной перегонки (VDR; от англ.: vacuum distillation residue), также называемый тяжелым остатком, также является компонентом нефти.

Способы по настоящему изобретению можно применять к любым другим углеводородным материалам, имеющим термопластичную природу.

Стадиями способа являются:

а) смешивание катализатора или твердой химической добавки с углеводородным материалом в реакторе с регулируемыми параметрами среды;

б) нагревание углеводородных материалов или указанной смеси до температуры в диапазоне от 280 до 480° в проточной газовой среде, например в среде чистого азота, чистого пара, кислородсодержащего газа или их смеси, и выдерживание смеси при этой температуре в течение периода времени, который может соответствовать всему периоду обработки или может быть только определенным периодом времени способа обработки;

в) перемешивание смеси, в ходе которого углеводородные материалы становятся маловязкими, и продолжение перемешивания до конца процесса обработки, когда углеводородный материал становится твердым.

Стадию смешивания можно осуществлять при комнатной температуре перед стадией нагревания, или стадию смешивания можно осуществлять после нагревания углеводородных материалов во время стадии нагревания.

Перемешивание можно осуществлять после смешивания и нагревания, или перемешивание можно осуществлять во время одной или обеих стадий смешивания и нагревания. Соответственно, способ можно осуществлять в форме трех разделенных по времени стадий, двух разделенных по времени стадий или в форме одной стадии.

Точку размягчения углеводородных материалов в способе по настоящему изобретению можно повысить до 400°C, более предпочтительно до температуры в диапазоне от 100 до 350°C посредством изменения следующих переменных:

Катализаторы - они способствуют повышению точки размягчения за счет реакций поперечного сшивания в углеводородных материалах без изменения химии исходных углеводородных материалов. Поперечное сшивание молекулярных компонентов, в частности компонентов с низкой молекулярной массой, приводит к образованию более крупных молекул с более высокими точками размягчения.

Катализаторы предпочтительно являются серосодержащими катализаторами, имеющими, например, формулу S_xO_y . Такие катализаторы могут включать соединения, содержащие $H_2SO_4^-$, HSO_3^- , $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} . Эти катализаторы могут разлагаться и вызывать желаемое поперечное сшивание углеводородных материалов в диапазоне температур от примерно 250 до примерно 500°C. Эти разлагаемые газообразные катализаторы можно добавлять в реактор посредством пропускания пузырьков газа через углеводородные материалы и смешивать с углеводородными материалами посредством перемешивания. Объемную скорость потока газообразного катализатора, текущего в реактор, можно варьировать в зависимости от количества углеводородного материала, подлежащего обработке, и от скорости потока газа в газовой среде.

Важной является доза катализатора, так как если доза слишком велика, то поперечное сшивание будет настолько выраженным, что обрабатываемые углеводороды могут преобразоваться в терморезистивные пластики или коксы. Слишком низкая доза катализатора не обеспечит достаточных реакций поперечного сшивания.

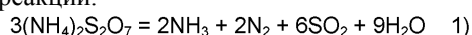
В альтернативном варианте осуществления твердую порошкообразную химическую добавку можно

добавить в реактор и смешать с углеводородным материалом. Порошкообразные химические добавки разлагаются на газообразные катализаторы, которые являются каталитическими для процесса поперечного сшивания. Затем катализаторы могут разлагаться дальше с образованием газообразных фаз, которые удаляют из реактора, причем они не связываются с углеводородными материалами. В результате, химия исходных углеводородных материалов не нарушается.

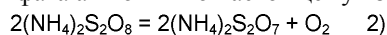
Твердые химические добавки предпочтительно являются соединениями, содержащими аммоний, серу и кислород. Химические добавки могут включать $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (персульфат аммония), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ (пиросульфат аммония), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (сульфат аммония), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосульфат аммония), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (сульфит аммония), NH_4HSO_4 (гидросульфат аммония), NH_4HSO_3 (гидросульфит аммония), $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (сульфид аммония), и наиболее предпочтительно химической добавкой является пиросульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Указанные виды химических добавок разлагаются с образованием соединений, содержащих HSO_4^- , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_2 или S, или их комбинаций, которые служат катализаторами, вызывающими поперечное сшивание и/или вулканизацию углеводородного сырья.

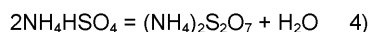
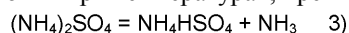
Одной из твердых порошкообразных химических добавок, которую можно добавить, является пиросульфат аммония. Определено, что термическое разложение пиросульфата аммония идет в соответствии со следующим уравнением реакции:



Персульфат аммония также можно использовать в качестве твердой химической добавки, которая разлагается с образованием пиросульфата аммония по настоящему изобретению при 120°C в реакции 2.



В качестве твердой химической добавки можно использовать сульфат аммония, который разлагается с образованием пиросульфата аммония при температурах, превышающих 250°C :



Пирофосфат аммония из реакции 4 может разлагаться дальше с образованием газообразных катализаторов в соответствии с реакцией 1).

Опять-таки доза катализаторов или твердых химических добавок важна для предотвращения передозировки, которая может вызвать сильное поперечное сшивание, образование не размягчающегося материала, сходного с коксом, или образование материалов с очень высокими точками размягчения. В таких случаях передозировки химические добавки или газообразные катализаторы могут быть захвачены или связаны с углеводородами, что приводит к нежелательному химическому изменению обрабатываемых исходных углеводородных материалов.

Доза химических добавок может иметь любое значение, лежащее в диапазоне от 1 до 50% от углеводородных материалов, подлежащих обработке, в зависимости от начальной точки размягчения углеводородных материалов, подлежащих обработке, температуры обработки, газообразной среды, желаемого повышения точки размягчения и желаемых конечных реологических свойств обработанных материалов. В случае прямого добавления газообразного катализатора количество добавленного газообразного катализатора может быть равным количеству газа, выделяемого при разложении твердой химической добавки.

Нагревание - деполимеризация, которое приводит к удалению низкомолекулярных веществ за счет испарения летучих фаз при нагревании. Температуру и время обработки можно изменять с целью регулирования скорости реакции и технологических свойств обработанного углеводородного материала для потенциального будущего формования из расплава и другой обработки активированного угля. Углеводороды часто могут карбонизироваться при температурах, превышающих 480°C , и поэтому обработку следует производить при температуре, лежащей ниже 480°C , во избежание карбонизации или образования кокса. Кроме того, температура обработки должна быть выше температуры термического разложения любых химических добавок, добавляемых в реактор, чтобы гарантировать их разложение с образованием газообразных катализаторов, вызывающих поперечное сшивание. В варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительным является нагревание до температур, лежащих в диапазоне от 280 до 480°C .

Газовые среды в реакторе - газовой средой может быть чистый азот, чистый пар, кислородсодержащий газ или их комбинации. Эти газы присутствуют в дополнение к газообразному катализатору, образуемому при разложении добавленных твердых каталитических химических добавок. Газовая среда служит для модификации углеводородного материала в соответствии с одним из следующих механизмов: прикрепление к цепям углеводородных материалов и удлинение цепей или отщепление боковых цепей. Отщепление цепей приводит к обрезанию цепей, например - к потере алифатических боковых цепей, и приводит к более низким отношениям водорода к углероду в обрабатываемом углеводородном материале. Это обеспечивает дополнительное регулирование молекулярных структур конечного углеводородного продукта, то есть прекурсора углеродного волокна, в отношении формуемости из расплава,

температуры формования и конечных механических свойств образующихся углеродных волокон. Прочный газ также снижает вероятность осаждения или прилипания углеводородного материала к внутренним сторонам оборудования, в котором производится обработка.

В зависимости от свойств углеводородных материалов-прекурсоров, необходимых для дальнейшей переработки в углеродные волокна, выбор типа газовых потоков и время их пребывания в реакторе можно варьировать во время обработки. Выбор газовых сред будет изменять эффективность катализаторов в отношении обеспечения поперечного сшивания. Азотная газовая среда способствует образованию кокса и повышает точки размягчения более эффективно, чем паровая среда. Пар предпочтителен, если углеводородные материалы достигли высокой точки размягчения и присутствует высокий риск образования кокса. Газовая среда также влияет на изменение химической структуры обрабатываемых исходных углеводородных материалов, например за счет расщепления цепей с целью удаления определенных боковых цепей или молекулярных групп, как указано выше, и дегидрогенизации, которая вызывает удаление водорода из углеводородных молекул. Дегидрогенизация приводит к снижению отношения Н/С, что может быть желательным для определенных последующих применений обработанных углеводородных материалов.

Влияние перемешивания - перемешивание выполняет многочисленные задачи, включающие перенос тепла между углеводородными материалами и стенкой реактора, которую можно нагревать снаружи, смешивание газообразных катализаторов или химических добавок с углеводородными материалами, усиление испарения и смешивание газовой среды с обрабатываемыми углеводородными материалами.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения, подробно проиллюстрированном в Примере 6 ниже, авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что в случае углеводородных материалов, содержащих асфальтены, на повышение точки размягчения этих углеводородов также влияют содержание асфальтенов в углеводородном материале, а также точка размягчения асфальтенового компонента углеводородных материалов.

По этой причине в случае углеводородных материалов, содержащих асфальтены, стадии нагревания газовой среды в течение определенного периода времени по настоящему способу были несколько изменены. В частности, авторы настоящего изобретения изменили способ и включили две или более отдельные подстадии нагревания в газовой среде, причем для каждой из отдельных подстадий характерна по меньшей мере одна специфическая температура нагрева, специфическая газовая среда и/или специфический период времени, отличающиеся от других подстадий. Это обеспечивает регулирование 1) точек размягчения асфальтенового содержимого, 2) количества асфальтенового содержимого и, соответственно, 3) общей точки размягчения.

В примере осуществления настоящего изобретения способ может включать три отдельные подстадии выдерживания смеси при первой температуре в течение первого периода времени в первой газовой среде; затем выдерживания смеси при второй температуре в течение второго периода времени во второй газовой среде; и затем выдерживания смеси при третьей температуре в течение третьего периода времени в третьей газовой среде.

Что касается отдельных температур для каждой подстадии, то в примере осуществления настоящего изобретения любая из первой температуры, второй температуры или третьей температуры может соответствовать температурам, при которых происходит разложение твердых химических добавок, или одна или более температур могут быть температурой, при которой происходят реакции поперечного сшивания или вулканизации углеводородных материалов, или они могут быть температурами, при которых происходят реакции между потоками газов и углеводородными материалами. Также возможна ситуация, когда все эти явления происходят при одной и той же температуре, которая может быть второй или третьей температурой обработки.

Настоящий способ предусматривает следующие аспекты:

Он объединяет различные процессы модификации молекул (деполимеризацию, поперечное сшивание, расщепление и крекинг) в совокупность отдельных технологических условий в одной обработке; эти условия можно подобрать так, чтобы они соответствовали различным требованиям к конечным продуктам.

В отличие от других способов, химические добавки и газообразные катализаторы после обработки преобразуются в газообразные фазы, и их легко удалить из обрабатываемых углеводородных материалов, что приводит к минимальным изменениям химии исходных углеводородных материалов.

Углеводородные материалы, полученные способом по настоящему изобретению, имеют меньшее содержание алифатических углеводородов, чем исходные углеводородные материалы. Более высокая ароматичность более желательна при использовании продукта в качестве углеродного прекурсора для изготовления углеродных волокон.

Способ по настоящему изобретению можно использовать для обработки любых углеводородных материалов, независимо от их происхождения. Хотя в данной публикации продемонстрированы примеры с углеводородными материалами, полученными из нефти, представленный способ можно использовать для обработки других типов углеводородов, например углеводородов, полученных из угля, или в других процедурах обработки при сходной термопластичной природе.

Для дополнительного описания способа по настоящему изобретению можно сослаться на приведенные ниже примеры. Если не указано иное, все доли и проценты являются массовыми.

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1.

Остаток вакуумной перегонки использовали в качестве сырьевого углеводородного материала. Этот остаточный материал имеет химический состав, указанный в табл. 1 как Образец 0. Твердый порошок $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ в количестве 600 г добавили к 2 кг остатка вакуумной перегонки. Смесь поместили в герметично закрытый цилиндрический реактор и перемешивали со скоростью 30 об/мин (оборотов в минуту) во время нагревания до различных конечных температур и выдерживания при конечной температуре в течение 120 мин. Поток газообразного N_2 поддерживали в течение всего времени нагревания и охлаждения смеси, когда углеводородные материалы находились в жидком состоянии. Полученные материалы проанализировали для определения их выходов относительно начальной массы остатков вакуумной перегонки, химических составов, точек размягчения с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC; от англ.: differential scanning calorimetry) и относительного процентного содержания ароматических углеводородов с использованием протонного ядерного магнитного резонанса ($^1\text{H NMR}$; от англ.: proton nuclear magnetic resonance). Полученные результаты приведены в табл. 1. Сырьевой углеводородный материал был вязкой жидкостью при комнатной температуре, и его точка размягчения была ниже комнатной температуры, но не была измерена. Обработка при 350°C (Образец 1) привела к снижению содержания углерода и водорода, но к повышению содержания азота, серы и кислорода, ароматической фракции, а также к скачку точки размягчения от температуры, лежавшей ниже комнатной, до $\sim 300^\circ\text{C}$. Обработка при 380°C привела к минимальному изменению химических составов, за исключением снижения содержания водорода, но к повышению точки размягчения всего до 240°C , что ниже точки размягчения Образца 1, который обрабатывали при более низкой температуре. Когда температуру обработки повысили до 450°C (Образец 3), остатки превратились в кокс (не размягчающийся). При всех условиях обработки выход обработанных материалов снижался при повышении температуры обработки.

Таблица 1. Результаты примера 1

Код образца	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ (%)	Темп. ($^\circ\text{C}$)	Время (минуты)	Газ	ТР ($^\circ\text{C}$)	Выход (%)	Ароматич. (%)	Алифатич. (%)	%				
									C	H	N	S	O
Образец 0	0	0	0	Нет	< 25	100	10,5	89,50	87	9,7	0,9	2,3	0,1
Образец 1	30%	350	120	N_2	300	81	17,36	82,64	82,8	8,2	1,9	3,8	3,3
Образец 2	30%	380	120	N_2	240	71	19,66	80,34	87,4	8,0	1,1	2,9	0,6
Образец 3	30%	450	120	N_2	Кокс	37,5	Нет данных		89,5	5,0	1,5	3,3	0,7

ТР=точка размягчения.

Пример 2.

К таким же остаткам вакуумной перегонки, которые использовали в примере 1, добавили большее количество твердого порошка $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ для получения Образца 4. К Образцу 4 применили те же процедуры обработки, которые были выполнены в случае Образца 2 в примере 1. Увеличение количества $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ с 30 до 40% привело к преобразованию остатков в не размягчающийся материал (кокс).

Таблица 2. Результаты примера 2

Код образца	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ (%)	Темп. ($^\circ\text{C}$)	Время (минуты)	Газ	ТР ($^\circ\text{C}$)	Выход (%)	Ароматич. (%)	Алифатич. (%)	%				
									C	H	N	S	O
Образец 0	0	0	0				10,5	89,50	87	9,7	0,9	2,3	0,1
Образец 2	30	380	120	N_2	240	71	19,66	80,34	87,4	8,0	1,1	2,9	0,6
Образец 4	40	380	120	N_2	Кокс	67	16,74	83,26	87,7	7,71	1,0	3,1	0,4

Пример 3.

Те же самые остатки вакуумной перегонки, которые использовали в примере 1, обработали в различных средах. К Образцу 2 из примера 1 и Образцу 5 из этого примера добавили одинаковое количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ и обработали при одной и той же температуре. Образец 2 обработали в среде чистого газообразного азота в течение 2 ч, тогда как Образец 5 затем дополнительно обработали в паре в течение одного дополнительного часа. Обработка в паре после обработки в азоте повысила точку размягчения Образца 5 на 40°C .

Таблица 3. Результаты примера 3

Код образца	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ (%)	Темп. ($^\circ\text{C}$)	Время (минуты)	Газ	ТР ($^\circ\text{C}$)	Выход (%)	Ароматич. (%)	Алифатич. (%)	%				
									C	H	N	S	O
Образец 0	0	0	0	Нет	< 25		10,5	89,50	87	9,7	0,9	2,3	0,1
Образец 2	30	380	120 (N_2)	N_2	240	71	19,66	80,34	87,4	8,0	1,1	2,9	0,6
Образец 5	30	380	120 (N_2) + 60 (пар)	N_2 + пар	280	72,5	19,88	80,12	87,4	7,9	1,1	2,9	0,7

ТР=точка размягчения.

Пример 4.

Те же самые остатки вакуумной перегонки, которые использовали в примере 1, обработали в различных средах. Образец 6 в этом примере обработали при 400°C вначале в N_2 в течение часа и затем в

паре в течение часа. Образец 7 в этом примере также обработали при 400°C, но вначале в паре в течение часа и затем в N₂ в течение часа. Образец 6 имеет точку размягчения около 182°C, тогда как Образец 7 после обработки был не размягчающимся (кокс). Кроме того, Образец 7 имел более низкое содержание водорода и меньший выход продукта, чем Образец 6. По-видимому, обработка с использованием вначале пара способствует дегидрогенизации и расщеплению цепей.

Таблица 4. Результаты примера 4

Код образца	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	Темп. (°C)	Время (минуты)	Газ	ТР (°C)	Выход %	Ароматич. %	Алифатич. %	%				
									C	H	N	S	O
Образец 0	0	0	0	Нет	< 25	Нет	10,5	89,50	87	9,7	0,9	2,3	0,1
Образец 6	30	400	60 (N ₂) + 60 (пар)	N ₂ + пар	182	70	17,97	82,03	88,3	8,2	1,0	2,8	0,3
Образец 7	30	400	60 (пар) + 60 (N ₂)	Пар + N ₂	Кокс	60	15,54	84,46	88,0	7,9	1,1	2,8	0,2

ТР=точка размягчения.

Пример 5.

Те же остатки вакуумной перегонки, которые использовали в примере 1, обработали с использованием двух отдельных стадий обработки, в каждой из которых использовали различные отдельные температуры и газовые среды. Образец 8 в этом примере вначале обработали при 350°C в N₂ в течение 2 ч, а затем при 400°C только в паре в течение 2 ч. Образец 9 в этом примере также вначале обработали при 350°C, но в паре в течение 2 ч, а затем при 400°C, но в N₂ в течение 2 ч. Образец 8 имел более высокую точку размягчения и более высокий выход продукта, чем Образец 9. Кроме того, изменение последовательности газовых сред на обратную, то есть переход от N₂ к пару в Образце 8, но от пара к N₂ в Образце 9, привело к снижению содержания C в образце 8, но к повышению содержания C в Образце 9. В обоих случаях содержание водорода снизилось, однако большее снижение содержания водорода было обнаружено в Образце 9. Все эти изменения привели к значительно более низкому молярному отношению H/C в Образце 9. 1-я обработка в N₂ способствует поперечному сшиванию, которое приводит к более высокому выходу продукта и более высокой точке размягчения, чем в паре, тогда как 1-я обработка в паре усиливает дегидрогенизацию и расщепление цепей.

Таблица 5. Результаты примера 5

Код образца	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	1-я обработка			2-я обработка			ТР (°C)	Выход %	C	H	N	S	O	Отношение H/C
		T (°C)	Время (ч)	Газ	T (°C)	Время (ч)	Газ								
		Нет данных													
Образец 0		Нет данных						< 25	100	87	9,7	0,9	2,3	0,1	1,34
Образец 8	20	350	2,0	N ₂	400	2,0	Пар	250	77	84,6	8	1,1	3	3,3	1,13
Образец 9	20	350	2,0	Пар	400	2,0	N ₂	220	56	88,5	7,4	1,2	2,8	0,1	1,00

Пример 6.

Те же остатки вакуумной перегонки, которые использовали в примере 1, обработали с использованием двух или трех отдельных стадий обработки, в каждой из которых использовали различные отдельные температуры, различное время обработки и различные газовые среды. В этом примере добавили твердый порошок (NH₄)₂S₂O₇ в количестве, равном 7 мас.% или 4 мас.% от массы остатка вакуумной перегонки, которое было гораздо меньше, чем количества, добавленные в предыдущих примерах. Образец 10 в этом примере вначале обработали при 330°C в N₂ в течение 2 ч, а затем при 420°C в паре в течение 2 ч, что обеспечило точку размягчения, равную 180°C. Образец 11 в этом примере был Образцом 10, дополнительно обработанным при 410°C в течение 1 ч в азоте в качестве 3-ей стадии, что повысило точку размягчения на 20°C. Когда время 3-ей обработки увеличили до 3 ч, точка размягчения (Образец 12) повысилась еще на 20°C по сравнению с точкой размягчения Образца 11. К образцам 13-15 добавили 4 мас.% твердого порошка (NH₄)₂SO₄. Во время 2-ой стадии эти образцы обработали при более высокой температуре и в газообразном азоте, вместо пара. Образцы 15 также имели более высокую температуру 1-ой обработки. Пример иллюстрирует, что различные количества нерастворимых C5-компонентов, а именно содержания асфальтенов, присутствующих в углеводородных материалах, могут изменять точку размягчения всего материала. Точки размягчения нерастворимых C5-компонентов/асфальтенов также можно изменять посредством обработок. Количество асфальтенов и их точки размягчения влияют на вязкость обработанных углеводородных материалов и их способность быть экструдированными в форме волокон.

Таблица 6. Результаты примера 6

Код образца	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	1-я обработка Т(°С)/Время (ч)/Газ	2-я обработка Т(°С)/Время (ч)/Газ	3-я обработка Т(°С)/Время (ч)/Газ	ТР (°С)	Нерастворимые С5-компоненты (%)	ТР нерастворимых С5- компонентов (°С)
Образец 0		Нет данных			< 25	< 30	~160
Образец 10	7	330/2/N ₂	420/2/пар	Нет данных	180	72	220
Образец 11	7	330/2/N ₂	420/2/пар	410/1/N ₂	200	75	230
Образец 12	7	330/2/N ₂	420/2/пар	410/3/N ₂	220	81	270
Образец 13	4	330/2/N ₂	435/1,5/N ₂	Нет данных	170	77	240
Образец 14	4	330/2/N ₂	435/1,5/N ₂	400/2/N ₂	200	86	260
Образец 15	4	350/2/N ₂	435/1,5/N ₂	400/2/N ₂	230	90	260

Пример 7.

В этом примере исходным сырьем, использованным для обработки, были асфальтены, которые являются твердыми осадками, полученными при добавлении н-пентанового растворителя в битум или сырую нефть; этот способ известен специалистам в данной области техники как сольвентная деасфальтизация. Способ можно применять к битуму или сырой нефти непосредственно или после процессов термической конверсии или крекинга. Асфальтен является твердым материалом при комнатной температуре, но начинает размягчаться при нагревании до температуры, превышающей 80°С, и становится вязкой жидкостью, когда температура достигает 190°С. То, что асфальтены размягчаются в широком диапазоне температур, отражает их сложные составы, характеризующиеся различной молекулярной структурой и молекулярными массами. При добавлении (NH₄)₂S₂O₇ и проведении последующих процедур, сходных с процедурами, описанными в примере 1, могут происходить изменение точек размягчения асфальтенов и все остальные эффекты, наблюдаемые при обработке остатков от перегонки. Однако доза (NH₄)₂S₂O₇, необходимая для достижения такого же уровня изменений или эффектов, в случае асфальтенов значительно снижена по сравнению с остатками от перегонки. Например, добавление 10% (NH₄)₂S₂O₇ в асфальтены преобразовало асфальтены в кокс при температуре обработки, равной 350°С. В противоположность этому, посредством добавления в асфальтены всего 5% (NH₄)₂S₂O₇ можно повысить точку размягчения асфальтенов до 265°С.

Таблица 7. Результаты примера 7

	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	Темп. °С	Время мин.	Газ	ТР °С	Выход %	Ароматич. %	Алифатич. %	C H N S O				
Образец A0	0	0	0	Нет	190	100	13,1	86,90	81,5	8,5	1	7,25	1,8
Образец A1	20	380	120	N ₂	Кокс	72,5	10,5	89,50	80,6	7,14	1,45	8,4	2,4
Образец A2	10	350	120	N ₂	Кокс	82,5	15,97	84,03	79,83	7,62	1,56	8,35	2,6
Образец A3	5	350	120	N ₂	265	89,5	19,22	80,78	81,51	7,96	1,08	7,75	1,7

Пример 8.

Способ по настоящему изобретению использовали в качестве стадии предварительной обработки в последующем процессе производства активированного угля. В этом примере использовали те же остатки вакуумной перегонки, которые были использованы в примере 1. 600 г твердого порошка (NH₄)₂S₂O₇ добавили к 2 кг остатка вакуумной перегонки. Смесь поместили в герметично закрытый реактор и перемешивали в то время, пока смесь нагревали до 350°С и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Поток газообразного N₂ поддерживали в течение всего нагревания и охлаждения смеси от и до комнатной температуры. Поддерживали либо поток чистого N₂, либо подавали пар во время выдерживания при 350°С в течение 2 ч. Материал, полученный в результате предварительной обработки при различных условиях, использовали для проведения химической активации для производства активированного угля. Процедура химической активации подробно описана на предшествующем уровне техники (Activated carbon with high surface area and its making method - Публикация США № 2019/0202702). Такие же условия химической активации были применены к предварительно обработанным остаткам вакуумной перегонки. Предварительная обработка остатков перегонки, смешанных с 30% (NH₄)₂S₂O₇, при 350°С в N₂ привела к повышению выхода активированного угля без сокращения удельной площади поверхности полученного активированного угля. Однако предварительная обработка остатков перегонки, смешанных с 30% (NH₄)₂S₂O₇, при 350°С в паре привела к сокращению удельной площади поверхности полученного активированного угля, но к повышению выхода активированного угля.

Таблица 8. Результаты примера 8

	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	Предварительная обработка	Карбонизация	Активация	Удельная площадь поверхности (м ² /г)	Выход активированного угля (% от остатков перегонки)
Образец В0	0	Нет	500°C × 1 ч	800°C × 1 ч	1682	22,1
Образец В1	30	350°C × 2 ч в N ₂			1680	28,45
Образец В2	30	350°C × 2 ч в паре			1392	35

Пример 9.

Способ по настоящему изобретению использовали в качестве стадии предварительной обработки в последующем процессе производства активированного угля. В этом примере использовали те же остатки вакуумной перегонки, которые были использованы в примере 1. 600 г твердого порошка (NH₄)₂S₂O₇ добавили к 2 кг остатка вакуумной перегонки. Смесь поместили в герметично закрытый реактор и перемешивали в то время, пока смесь нагревали до 400°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Поток газообразного N₂ поддерживали в течение всего нагревания и охлаждения смеси от и до комнатной температуры. Поддерживали либо поток чистого N₂, либо подавали пар во время выдерживания при 400°C в течение 2 ч. Материал, полученный в результате предварительной обработки при различных условиях, использовали для проведения химической активации для производства активированного угля. Процедура химической активации подробно описана на предшествующем уровне техники (Activated carbon with high surface area and its making method - Публикация США № 2019/0202702). Такие же условия химической активации были применены к предварительно обработанным остаткам вакуумной перегонки. Как показано в табл. 8, предварительная обработка остатков перегонки, смешанных с 30% (NH₄)₂S₂O₇, при 400°C в паре привела к увеличению удельной площади поверхности активированного угля при небольшом снижении выхода активированного угля. Однако предварительная обработка остатков перегонки, смешанных с 30% (NH₄)₂S₂O₇, при 400°C в азоте вызвала значительное сокращение удельной площади поверхности полученного активированного угля, но повышение выхода активированного угля.

Таблица 9. Результаты примера 9

	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	Предварительная обработка	Карбонизация	Активация	Удельная площадь поверхности (м ² /г)	Выход активированного угля (% от остатков перегонки)
Образец В0	0	Нет	500°C × 1 ч	800°C × 1 ч	1682	22,1
Образец В3	30	400°C × 2 ч в паре			1956	21,1
Образец В4	30	400°C × 2 ч в N ₂			1128	42,5

Пример 10.

В этом примере использовали те же остатки вакуумной перегонки, которые были использованы в примере 1. Их обрабатывали также, как описано в примерах с 1 по 6, с получением обработанных остатков вакуумной перегонки, которые имели точку размягчения или точку плавления, лежавшие выше комнатной температуры. Такие обработки могут быть выполнены для предотвращения преобразования остатков вакуумной перегонки в не размягчающийся материал (кокс). При таких условиях обработки вязкая жидкость остатков вакуумной перегонки преобразуется в полутвердые и/или твердые материалы без изменения их химического состава, и их можно транспортировать так же, как твердые материалы. Эти полутвердые или твердые материалы можно перерабатывать дальше в различные физические формы, например в порошки посредством размолла с последующим охлаждением и в гранулы с использованием экструдера, пока они еще остаются формуемыми во время охлаждения или после повторного нагревания, или отливать в формах любых форм и размеров. Твердую форму остатков перегонки можно переработать дальше с получением углеродных волокон, активированного угля или использовать в качестве порошкообразного топлива для сжигания.

Пример 11.

В этом примере исходным сырьевым материалом, использованным для обработки, был битум из нефтеносных песков после удаления разбавителей. Разбавители обычно добавляли в битум из нефтеносных песков в количестве 30% для снижения вязкости для удобства транспортировки по трубопроводу. Удаление разбавителей производили посредством нагревания битума из нефтеносных песков при 150°C в течение 2 ч под вакуумом. Остаток обрабатывали с получением твердого битума с точкой размягчения, равной примерно 110°C. Твердый битум с такой точкой размягчения можно безопасно транспортировать так же, как уголь. Битум после удаления разбавителей имел точку размягчения, лежавшую ниже 20°C (Образец С0). Посредством добавления различного количества (NH₄)₂S₂O₇ и регулирования температуры обработки в диапазоне от 330 до 350°C все образцы (образцы с С1 по С3) смогли достигнуть точки размягчения, равной примерно 110°C. Однако выход продуктов твердого битума был разным - он составил примерно 89,5%, когда температура обработки была равна 330°C, но снизился до примерно 69%, когда

температуру обработки повысили до 350°C.

Таблица 10. Результаты примера 11

Код образца	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ (%)	Температура (°C)	Время (ч)	Газ	Выход (%)	TP (°C)
Образец С0	Не определено					< 20
Образец С1	26	330	2	N ₂	89,5	110
Образец С2	22	340	2	N ₂	84,4	110
Образец С3	20	350	2	N ₂	69	110

Пример 12.

В этом примере был использован тот же способ получения образцов углеводородов, что и в примере 11. Однако добавление катализатора (NH₄)₂S₂O₇ было заменено на добавление (NH₄)₂S₂O₈ (персульфата аммония) и (NH₄)₂SO₄ (сульфата аммония) соответственно. Персульфат аммония при 120°C разлагается на (NH₄)₂S₂O₇ и O₂. Можно получить такие же результаты, как приведенные в табл. 10, при условии, что количество добавленного (NH₄)₂S₂O₈ примерно на 10% выше, чем количество (NH₄)₂S₂O₇, указанное в табл. 10. В противоположность этому, если необходимо добавить (NH₄)₂SO₄, то его количество должно быть примерно на 25% выше, чем количество (NH₄)₂S₂O₇, чтобы получить такие же результаты, как приведенные в табл. 10. (NH₄)₂SO₄ разлагается до (NH₄)₂S₂O₇, как показано в Реакциях 3) и 4).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки углеводородных материалов термопластичной природы, которые являются жидкими при комнатной температуре или становятся жидкими при нагревании, для повышения их температуры точки размягчения до 400°C, причем указанный способ включает стадии, на которых:

а) смешивают серосодержащий газообразный катализатор с углеводородным материалом в реакторе с регулируемыми параметрами среды;

б) нагревают указанную смесь до температуры в диапазоне от 280 до 480°C в проточной газовой среде и выдерживают указанную смесь при данной температуре в течение периода времени в диапазоне от 2 до 5 ч и

с) перемешивают указанную смесь, причем продолжают перемешивать до тех пор, пока указанный углеводородный материал не станет твердым.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная газовая среда выбрана из группы, состоящей из азота, пара, кислородсодержащего газа и их смесей.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный газообразный катализатор представляет собой газообразный катализатор, содержащий серу и кислород.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия смешивания с катализатором включает:

а) смешивание с твердой порошкообразной химической добавкой, содержащей аммоний, серу и кислород; и

б) обеспечение возможности разложения указанной твердой порошкообразной химической добавки с получением газообразного катализатора.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанные химические добавки, содержащие аммоний, серу и кислород, выбраны из группы, состоящей из (NH₄)₂S₂O₈ (персульфат аммония), (NH₄)₂S₂O₇ (пиросульфат аммония), (NH₄)₂SO₄ (сульфат аммония), (NH₄)₂S₂O₃ (тиосульфат аммония), (NH₄)₂SO₃ (сульфит аммония), (NH₄)HSO₃ (гидросульфит аммония), (NH₄)₂S (сульфид аммония).

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный серосодержащий катализатор выбран из группы, состоящей из соединений, содержащих HSO₄⁻, HSO₃⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₂ или S и их комбинаций.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что указанные химические добавки, содержащие аммоний, серу и кислород, разлагаются с образованием соединений, содержащих HSO₄⁻, HSO₃⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₂, S и их комбинаций.

8. Способ по п.4, отличающийся тем, что стадия нагревания смеси в проточной газовой среде и выдерживания в течение периода времени включает две или более отдельные подстадии, причем температура нагрева, газовая среда и период времени различаются для каждой отдельной подстадии.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанные две или более отдельные подстадии включают три отдельные подстадии выдерживания смеси при первой температуре в течение первого периода времени в первой газовой среде; затем выдерживания смеси при второй температуре в течение второго периода времени во второй газовой среде и затем выдерживания смеси при третьей температуре в течение третьего периода времени в третьей газовой среде.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что одна или более из первой температуры, второй температуры или третьей температуры совпадают с любым одним или более из следующего: температура разложения химических добавок, температура, при которой происходит сшивание углеводородных материалов, или температура, при которой происходят реакции между потоками газов и углеводородными материалами.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что он дополнительно включает охлаждение обработанной

смеси до конечной температуры.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что указанная конечная температура выбрана из комнатной температуры и промежуточной температуры между комнатной температурой и третьей температурой.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанные углеводородные материалы имеют повышенную температуру точки размягчения, составляющую от 100 до 350°C.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанные углеводородные материалы, имеющие повышенную температуру точки размягчения, используют в качестве сырья для производства углеродных волокон или активированного угля.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанные углеводородные материалы, имеющие повышенную температуру точки размягчения, являются полутвердыми или твердыми материалами при комнатной температуре без изменения их химического состава.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что полутвердые или твердые материалы можно дополнительно переработать в твердые физические формы, включающие порошки и гранулы.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что гранулы можно повторно нагреть до температуры, подходящей для экструзии или литья с получением различных форм и размеров.

