

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202391574 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.07.14(51) Int. Cl. C09C 1/48 (2006.01)  
C01B 32/05 (2017.01)  
C01B 32/15 (2017.01)  
C08K 3/04 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2021.11.23

## (54) НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ИЗ ПИРОЛИЗНОГО МАСЛА

(31) 20209899.2

(72) Изобретатель:

(32) 2020.11.25

Ван Ралтен Рутгер Александер Давид,  
Сорди Даниела, Крепин Робин (NL)

(33) EP

(86) PCT/EP2021/082695

(74) Представитель:

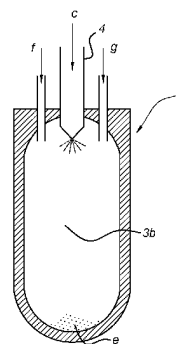
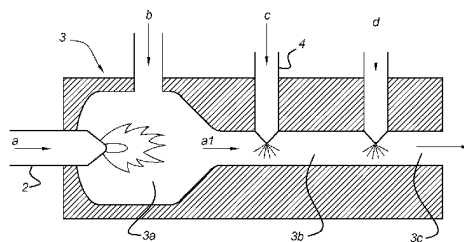
(87) WO 2022/112254 2022.06.02

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

КАРБОНКС Б.В. (NL)

(57) Изобретение относится к способу получения кристаллических углеродных нановолоконных сетчатых структур из пиролизного масла в печном реакторе (3) для получения углеродной сажи, который содержит реакцию зону (3b) и зону (3c) терминации, нагнетанием термодинамически стабильной включающей пиролизное масло микроэмульсии (c), включающей наночастицы металлического катализатора, в реакцию 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 кристаллических углеродных сетчатых структур (e), переносом этих сетчатых структур (e) в зону (3c) терминации и гашением или прекращением формирования кристаллических углеродных сетчатых структур в зоне терминации распылением воды (d).



A1

202391574

202391574

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-578360EA/071

### НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ИЗ ПИРОЛИЗНОГО МАСЛА

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к области пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур из возобновляемых ресурсов, и направлено на новые способы получения таких стабильных сетчатых структур и композитных материалов, включающих такие стабильные структуры. В частности, изобретение относится к области получения технического углерода (углеродной сажи).

#### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Производящая технический углерод промышленность сосредоточена на создании аллотропной модификации углерода, значительно отличающейся от графита и аморфного углерода своим физическим строением, для применения в изготовлении резиновых изделий (например, шин), в полиграфии, в электронных устройствах и кабельных оболочках, и в получении лаков и красок, в том числе в вариантах применения, в которых требуются армирующие и/или пигментные свойства углеродной сажи. В технологии для получения углеродной сажи известны многообразные процессы или способы. Углеродную сажу главным образом получают способами частичного сгорания, исходя из углеродсодержащего газа, такого как метан или ацетилен. Этот способ иногда называют способом получения печной сажи, и используют для него печь, имеющую горелку или камеру сгорания, с последующим реактором. Печной способ, как правило, характеризуется низкими уровнями содержания кислорода, низкими плотностями, высокими температурами и короткими временами пребывания.

В качестве первой стадии способа получения печной сажи распыляют углеводороды при типичных температурах от 1200 до 1900°C, как описано в издании Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, том 14, страницы 637-640 (1977). Для этой цели создают зону, имеющую высокую плотность энергии, сжиганием топливного газа или жидкого топлива с кислородом или воздухом, и нагнетают в нее сырьевой материал для углеродной сажи. Сырьевой материал углеродной сажи распыляется в этих условиях высокотемпературного горения; подачу кислорода поддерживают на средних уровнях при отношении двух объемов подводимого сырья для сажи к примерно одному объему кислорода, чтобы достигать состояния, при котором кислород полностью расходуется в процессе горения. На структуру и/или пористость углеродной сажи как конечного продукта во время ее формирования может влиять присутствие ионов щелочного металла или щелочноземельного металла, и поэтому такие добавки часто вводят в форме водных растворов, которые напыляют на агломераты сырьевого материала для углеродной сажи. Реакцию прекращают только нагнетанием воды (гашением), и углеродную сажу собирают при температуре около 200-250°C и отделяют от отходящего газа посредством стандартных сепараторов или фильтров. Вследствие ее низкой объемной плотности,

полученную углеродную сажу затем гранулируют, например, подают в гранулятор с добавлением воды, к которой могут быть добавлены небольшие количества стимулирующего гранулирование средства.

В хронологическом порядке, и без какого-то ограничения технологии получения печной углеродной сажи, патентные документы US2672402, US4292291, US4636375, WO2000/032701 и US 2004/0248731 представляют описание традиционного или стандартного получения углеродной сажи. Их содержание включено сюда ссылкой. Что касается сырьевого материала для углеродной сажи, то во всем мире получают приблизительно 17,5 миллионов тонн углеродной сажи в год с использованием антраценового масла, каменноугольной смолы и суспензии ПКК (FCC, каталитического крекинга нефти) или смолы из паровых крекинг-установок, в качестве основных сырьевых материалов для получения углеродной сажи. При допущении 50%-ной конверсии, это приводит к выводу, что каждый год для поставок на рынок требуются 35 миллионов тонн сырьевых материалов, образованных из сырой нефти/угля. Замена этих сырьевых материалов на источник возобновляемого сырья могла бы потенциально сократить выбросы CO<sub>2</sub> на 150 миллионов тонн.

Патентный документ US2011/0200518 описывает способ получения пиролизной углеродной сажи (pCB) из резиновых композитов, таких как шинная резина. Однако пиролиз применяют для переработки шин, чтобы получать обугленный материал, который в конечном итоге приводит к углеродной саже; пиролизное масло не используют в качестве сырьевого материала для углеродной сажи. Авторы *Окоуе и др.*, *Journal of Cleaner Production*, 2020 (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123336>) сообщают и раскрывают, что пиролизное масло из шин могло бы быть применено как потенциальное сырье для углеродной сажи (пункт 6, *Spent tyre pyrolysis oil as a potential feedstock for carbon black («Пиролизное масло из отработанных шин в качестве потенциального сырья для углеродной сажи»)*). Однако их оценка основана на экспериментах лабораторного масштаба, и, соответственно, нет выводов относительно применения их в промышленном масштабе, таких как выходы и сорта образованной углеродной сажи, и в плане логистики в обращении с пиролизными маслами. Например, они ссылаются на лабораторные исследования авторов *Wójtowicz и др.*, *Advanced Fuel Research, Inc*, 2004, как показавшие, что при применении масляной фракции из процесса пиролиза отработанных шин углеродная сажа могла бы быть получена с использованием печного реактора, действующего при 1100°C, и при времени пребывания 5 и 20 секунд; и авторов *Toth и др.*, *Green Chemistry*, 2018, том 20, стр. 3981-3992 (<https://doi.org/10.1039/c8gc01539b>), описывающих получение углеродной сажи (CB) из печного реактора с использованием пиролизного биомасла из смеси опилок стволовой древесины в модельном печном реакторе, действующем при температуре в диапазоне 1100-1700°C, с временем пребывания около 30 секунд. Тем не менее, автор *Окоуе* делает вывод, что в настоящее время нет исследований для проверки абсорбционных или структурных свойств углеродной сажи из пиролизного масла (пункт 6, последняя строчка). Это, вместе с тем

фактом, что в настоящее время нет промышленной технологии, в которой применялось бы пиролизное масло для получения углеродной сажи, ясно показывает пробел в знаниях о получении углеродной сажи на основе пиролизного масла.

Патентный документ WO2013/170358 описывает получение углеродной сажи с очень низким содержанием Полициклического Ароматического Углеводорода (ПАУ) из пиролизного масла в печном реакторе. Однако он очень обобщенно заявляет о способности получать углеродную сажу любой N-серии из масла, сформированного пиролизом отработанных шин, без указания каких-либо конкретных характеристик способа или продукта для исполнения изобретения. Фактически, в промышленности, как правило, считается, что использование описанного способа получения углеродной сажи из пиролизного масла приводило бы к выходам, которые являются слишком низкими, и к слишком низкому качеству, чтобы быть коммерчески приемлемыми, особенно в отношении получения такого же ряда сортов, которые могут быть получены с использованием стандартного сырьевого материала для углеродной сажи. На основе условий формирования углеродной сажи, патентный документ WO 2018/002137 описывает способ получения кристаллических углеродных сетчатых структур в реакторе для образования печной сажи с использованием углеродного сырья в форме термодинамически стабильной микроэмульсии, включающей наночастицы металлического катализатора. Патентный документ WO 2019/224396 относится к применению пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур для армирования эластомеров, используемых во многих технологических областях, таких как шины, конвейерные ленты, рукава, и т.д. Пиролизное масло в качестве источника углерода конкретно не упомянуто.

С использованием иной технологии, патентный документ EP3486212 описывает способ получения кристаллических углеродных наноструктур и/или сети кристаллических углеродных наноструктур. Он включает приведение взаимно-непрерывной микроэмульсии, содержащей металлические наночастицы, в контакт с подложкой, причем металлические наночастицы и газообразный источник углерода подвергают обработке с химическим осаждением из паровой фазы.

Пиролизное масло представляет собой жидкостную смесь молекул, образованных из различных источников, таких как отслужившие свой срок шины, отходы пластиков или биомасса. Точный состав пиролизного масла весьма зависит как от источника, так и от условий обработки. Большие вариации состава между партиями и необходимость в модернизации некоторых стадий для получения высококачественных масел (Zhang *и др.*, *Energy Conversion and Management*, 2007, том 48, стр. 87-92, и Miandad *и др.*, *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, том 102, стр. 822-838) ограничивали промышленное применение пиролизного масла получением тепловой и электрической энергии. Существует значительная вариация в плане уровней серы и воды в зависимости от источника и условий обработки. То же касается содержания ароматических соединений, и эти вариации препятствуют разработке регулируемого в промышленном масштабе

получения углеродной сажи, основанного на пиролизном масле как источнике углеродного сырья.

Остается насущная потребность в усовершенствовании традиционного способа получения углеродной сажи с перспективой устойчивого развития, причем устойчивое развитие подразумевается как поиск подходов к повышению эффективности, с которой используют природные ресурсы для удовлетворения человеческих потребностей в отношении химических продуктов и сервисов путем разработки, изготовления и применения результативных, эффективных, безопасных и экологически более благоприятных химических продуктов и способов (по определению Организации экономического сотрудничества и развития, OECD). Стадия очистки продуктов пиролиза не делает пиролиз привлекательным кандидатом для получения углеродной сажи, обеспечивающим повышенную стабильность, и во всяком случае увеличивает затраты на исполнение способа. Непосредственное применение пиролизного масла в промышленном процессе для получения углеродной сажи тем самым представляло бы достижение устойчивого развития.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Авторы настоящего изобретения нашли, что общепринятые способы получения углеродной сажи восстановлением (пиролизом) или окислением (сжиганием) могут быть применены для преобразования пиролизного масла в новый углеродный наполнитель, составленный сетью пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, имеющих все типы благоприятным образом улучшенных электрических, механических и термических свойств, внедрением концепции однофазного эмульгирования с использованием термодинамически стабильных микроэмульсий «вода-в-масле (w/o)», «масло-в-воде (o/w)» или взаимно-непрерывного типа, предпочтительно «w/o» или взаимно-непрерывного типа, наиболее предпочтительно взаимно-непрерывного типа, с наночастицами металлического катализатора, и с масляной фазой, включающей пиролизное масло или состоящей из него, для традиционного (печного) получения углеродной сажи. Преимущество, связанное с однофазным эмульгированием, применяемым в контексте изобретения, является не просто использованием обильно наличествующих и экономически привлекательных сырьевых материалов без необходимости в интенсивной обработке, но оно также делает возможным получение материалов углеродной сажи из отработанных масел из процессов пиролиза, делая его стабильным (циркуляционным), и это может быть осуществлено в промышленном масштабе как технический признак стабильности продукта. Также было найдено, что способ обеспечивает получение углеродных сетчатых структур с улучшенными характеристиками смачиваемости.

Тем самым изобретение относится к способу получения пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, созданием термодинамически стабильной однофазной эмульсии, включающей пиролизное масло, воду и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, и также

наночастицы металлического катализатора, и подверганием эмульгированного пиролизного масла обработке способом получения углеродной сажи, карбонизацией указанного эмульгированного пиролизного масла 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 особенности до 2000°C.

Вышеуказанные способы представляют собой промышленные процессы, отличающиеся тем, что время пребывания однофазной эмульсии в реакторе (и тем самым пиролизного масла, которое подвергают обработке в форме эмульсии) составляет менее 5 секунд, предпочтительно менее 2 секунд, более предпочтительно 1-1000 миллисекунд, наиболее предпочтительно 10-500 мсек.

В родственном аспекте изобретение относится к применению такой однофазной эмульсии эмульгированного пиролизного масла для карбонизации эмульсии в способе получения углеродной сажи, предпочтительно в способе формирования печной углеродной сажи, тем самым получая стабильные пористые, химически взаимосвязанные, включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры. Эмульсию предпочтительно набрызгивают и распыляют в реактор при вышеупомянутых повышенных температурах.

В предпочтительном варианте исполнения пиролизное масло представляет собой главным образом источник углеродного сырья в вышеуказанном способе, предпочтительно составляя по меньшей мере 50%, более предпочтительно 75-100% всего углеродного сырьевого материала, подаваемого в процесс. В наиболее предпочтительном варианте исполнения только пиролизное масло представляет собой источник углеродного сырья.

Под термином «пиролизное масло» подразумевают любое масло, (непосредственно) образованное пиролизом различных потоков из химических процессов, таких как биомасса (например, древесина, водоросли, рис, ореховая скорлупа), отработанные шины или непригодные для утилизации пластики, подвергаемые обработке соответствующим изобретению способом без дополнительной заблаговременной обработки. Пиролизное масло не имеет отношения к обугленному материалу, полученному из пиролиза этих сырьевых материалов. Содержание серы в пиролизном масле обычно варьирует от 0,002% до 3% (согласно стандарту ASTM D1619), содержание воды обычно составляет между 1-40 вес.%, содержание атомов кислорода от 0,2% до 50 вес.%, и содержание углерода предпочтительно составляет по меньшей мере 40 вес.%. Содержание ароматических соединений в источнике углерода не является существенным; способ согласно изобретению действует как с алифатическими, ароматическими соединениями, так и с комбинациями двух типов углерода. В свете вышеизложенного, пиролизное масло, как подводимое на обработку, является неочищенным, то есть, не было подвергнуто очистке заранее.

На всем протяжении текста описания и пунктов формулы изобретения «однофазная

эмульсия» представляет собой термодинамически стабильную микроэмульсию «вода-в-масле (w/o)» или «масло-в-воде (o/w)» или взаимно-непрерывную микроэмульсию, включающую наночастицы металлического катализатора. Наиболее предпочтительны взаимно-непрерывные микроэмульсии, включающие наночастицы металлического катализатора.

Авторы настоящего изобретения допускали, что существует предубеждение в отношении применения пиролизного масла в качестве сырьевого материала для углеродной сажи в промышленном масштабе. На взгляд квалифицированного специалиста, (неочищенное) пиролизное масло было бы непригодным сырьевым материалом для получения углеродной сажи по нескольким причинам. Во-первых, в традиционном способе получения углеродной сажи применение воды должно быть по меньшей мере минимизировано, и предпочтительно вообще исключено из реакционного сектора, для получения надлежащих выходов и предпочтительно сферических структур углеродной сажи. Это приводит к широко распространенному нежеланию использовать любую воду во время традиционного получения углеродной сажи, разве что для целей гашения на заключительных стадиях. Подобным образом, некоторые пиролизные масла могут содержать чрезмерные количества атомов серы или кислорода, чтобы обеспечивать формирование надлежащей структуры углеродной сажи, тогда как другие пиролизные масла не содержат достаточный прекурсор (содержание ароматических соединений) для образования значительных количеств углеродной сажи в реакторе промышленного масштаба, вследствие малых времен пребывания в промышленных реакторах для получения углеродной сажи, которые не оставляют достаточного времени для образования графитовых слоев из неидеальных прекурсоров. Комбинация высокого содержания воды, низкого содержания ароматических соединений, высокого содержания атомов кислорода и/или высокого содержания атомов серы, и необходимость выдерживания длительного времени пребывания делают применение (неочищенного) пиролизного масла для получения углеродной сажи в печном реакторе (для которого требуются низкие времена пребывания для формирования высококачественной углеродной структуры) непригодным для установок промышленного масштаба, и это является тем, что побуждало квалифицированного специалиста отказываться от этого экологически благоприятного сырьевого материала.

Авторы настоящего изобретения нашли, что усовершенствование стандартного способа получения углеродной сажи распылением стабильной однофазной эмульсии с частицами металлического катализатора делает возможной работу с пиролизным маслом без необходимости в предварительной стадии очистки. Авторы настоящего изобретения уверены, что ориентация и структурирование молекул поверхностно-активного вещества, фазы пиролизного масла и водной фазы совместно с наночастицами металлического катализатора приводят к способу формирования сетчатой структуры, которая является уникальной в отношении нового материала и способа. Авторы настоящего изобретения нашли, что ключевым фактором является применение пиролизного масла в форме

однофазной эмульсии, как описано выше, для процесса распыления.

Для изобретения являются существенными наночастицы металлического катализатора. Однофазные эмульсии, подвергаемые распылению и последующей карбонизации, должны включать металлические наночастицы, которые действуют как катализаторы в формировании пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур. Повышение концентрации наночастиц металлического катализатора дополнительно увеличивает выходы. Существенным является использование взаимно-непрерывных или «вода-в-масле (w/o)» микроэмульсий, причем эмульсии включают наночастицы металлического катализатора, каковые эмульсии включают непрерывную фазу «масло/поверхностно-активное вещество», тем самым уже формируя сетчатую структуру, или микроэмульсий «масло-в-воде (o/w)», причем эмульсия включает наночастицы металлического катализатора. Наиболее предпочтительны взаимно-непрерывные микроэмульсии. Микроструктуры эмульсий (либо «вода-в-масле», «масло-в-воде», либо взаимно-непрерывных), как представляется, действуют как факторы упорядочивания прекурсоров для конечной углеродной сетчатой структуры, из которой углеродсодержащие фракции (фаза пиролизного масла и поверхностно-активное вещество) будут формировать волокна и связки, тогда как водная фракция содействует ориентации фазы пиролизного масла/поверхностно-активного вещества и пористости сетчатой структуры. Присутствие металлического катализатора стимулирует карбонизацию углеродных компонентов с образованием волокнистой структуры, вместо обычно получаемой сферической ориентации. Смесь несмешивающихся пиролизного масла и водной фазы не будет давать эти структуры, то есть, без металлического катализатора в присутствующей термодинамически стабильной матрице. Когда эмульсию распыляют при высоких температурах, процесс карбонизации мгновенно «замораживает» углеродные фракции в их эмульсионной структуре в присутствии металлического катализатора, тогда как вода испаряется, приводя к сетчатой структуре (нано)волокон.

Применением вышеуказанной эмульсии с активным компонентом, тем самым стимулируя процесс катализа (кинетически), и не термодинамически, авторы настоящего изобретения были в состоянии создавать графитовые слои в миллисекундных масштабах времени, что позволяет использовать способ в масштабе промышленного реактора для получения углеродной сажи. Это основано на понимании авторами настоящего изобретения формирования углеродной сажи с узким распределением кристаллитов и частиц по размерам, выстраивания кристаллитов по одному направлению или образования филаментов. Более того, катализатор обеспечивает возможность конверсии различных сырьевых материалов (ароматических и алифатических), тем самым позволяя применять пиролизное масло для получения углеродной сажи как продуктов с адекватными техническими характеристиками.

Пиролизное масло может быть получено из потоков нескольких отходов, таких как биомасса (древесина, водоросли, рис, ореховая скорлупа, и т.д.), отработанные шины или



непригодные для утилизации пластики, и тем самым способ получения углеродного наполнителя согласно настоящему изобретению можно рассматривать как способ переработки отходов, и даже как вторичное использование, по двум соображениям. Во-первых, при допущении, что пиролизное масло представляет собой недорогой продукт, применение его для получения высококачественного углеродного наполнителя обуславливает высокую ценность источника. Во-вторых, при значительном улучшении свойств, которые углеродный наполнитель сообщает полимеру, таких как механическое упрочнение, регулирование удельной электрической проводимости (для диапазонов антистатической (ESD) или электростатической (EMI) защиты) и теплопроводности, свойства этих повторно используемых полимеров (обычно с худшими характеристиками), в сочетании с описываемым в этом изобретении углеродным наполнителем, могут быть сравнимыми или даже лучшими, чем свойства первоначальных полимеров, и/или исходных полимеров с углеродными наполнителями, полученными из образованных из сырой нефти сырьевых материалов.

Кроме того, благодаря этому изобретению способ получения углеродного наполнителя становится циркуляционным в результате вторичного использования потоков отходов, более того, повышает стабильность способа, и тем самым также продукта, образованного этим способом. Например, если рассматривать шины как источник пиролизного масла, это значит, что шины, содержащие углеродные наполнители, используются как источник для получения тех же углеродных наполнителей, что сокращает «углеродистый след» конечного продукта. Кроме того, этот углеродный наполнитель может быть циркулярно получен в промышленном масштабе, делая его первым вторично используемым углеродным наполнителем, который сформирован из потоков отходов в промышленном масштабе. Области применения этого циркулярно используемого углеродного наполнителя являются разнообразными: резины (шины и резинотехнические изделия), термопластичные материалы, 3D-печать, терморезистивные смолы, покрытия и чернила, аккумуляторные электроды, накапливающие энергию материалы, или мембраны для очистки воды. Поэтому изобретение также относится к применению стабильных пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, в частности, для повышения стабильности в каучуках (шинах и резинотехнических изделиях), термопластичных материалах, в 3D-печати, терморезистивных смолах, покрытиях и красках, аккумуляторных электродах, накапливающих энергию материалов, или мембранах для очистки воды.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1А представляет схематическое изображение способа получения углеродной сажи в печи непрерывного действия в соответствии с настоящим изобретением, которая содержит, вдоль оси реактора **3**, зону **3a** горения, реакционную зону **3b**, и зону **3c** терминации, созданием потока горячего отходящего газа **a1** в зоне горения сжиганием топлива **a** в содержащем кислород газе **b**, и пропуском отходящего газа **a1** из зоны **3a**

горения в реакционную зону **3b**, напылением (распылением) однофазной эмульсии **c** в реакционной зоне **3b**, содержащей горячий отходящий газ, карбонизацией указанной эмульсии при повышенной температуре, и гашением или прекращением реакции в зоне **3c** терминации распылением воды **d**, для получения пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур **e** согласно изобретению;

#### ПУНКТЫ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения кристаллических углеродных сетчатых структур из пиролизного масла в реакторе **3**, который содержит реакционную зону **3b** и зону **3c** терминации, нагнетанием однофазной эмульсии **c**, которая представляет собой микроэмульсию, включающую пиролизное масло и наночастицы металлического катализатора согласно 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, для получения кристаллических углеродных сетчатых структур **e**, переносом этих сетчатых структур **e** в зону **3c** терминации, и гашением или прекращением формирования кристаллических углеродных сетчатых структур в зоне терминации распылением воды **d**.

2. Способ согласно пункту 1, причем указанный реактор представляет собой печной реактор **3** для получения углеродной сажи, который содержит, вдоль оси реактора **3**, зону **3a** горения, реакционную зону **3b** и зону **3c** терминации, созданием потока горячего отходящего газа **a1** в зоне горения сжиганием топлива **a** в содержащем кислород газе **b**, и пропусканьем отходящего газа **a1** из зоны **3a** горения в реакционную зону **3b**, распылением микроэмульсии, включающей пиролизное масло и наночастицы **c** металлического катализатора, в реакционную зону **3b**, содержащую горячий отходящий газ, карбонизацией указанной микроэмульсии 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 гашением или прекращением реакции в зоне **3c** терминации распылением воды **d**, для получения кристаллических углеродных сетчатых структур **e**.

3. Способ согласно любому из предшествующих пунктов, в котором фаза пиролизного масла в эмульсии имеет содержание углерода по меньшей мере 40 вес.%, и содержание добавленной воды до 50 вес.%, содержание серы до 4 вес.%, и содержание атомов кислорода до 50 вес.%, в расчете на общий вес пиролизного масла.

4. Способ согласно любому из предшествующих пунктов, причем указанная эмульсия включает по меньшей мере 1 мМ наночастиц металлического катализатора, предпочтительно имеющих средний размер частиц между 1 и 100 нм.

5. Способ согласно любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей

мере 50 вес.%, предпочтительно весь углеродный сырьевой материал, из которого формируют сетчатые структуры, подается в виде пиролизного масла в однофазной эмульсии.

6. Способ согласно любому из предшествующих пунктов, в котором время пребывания в реакторе пиролизного масла, которое вводится в однофазной эмульсии **c**, составляет менее 5 секунд, предпочтительно менее 2 секунд, более предпочтительно 1-1000 миллисекунд, наиболее предпочтительно 10-500 миллисекунд.

7. Способ согласно любому из предшествующих пунктов, в котором пиролизное масло, вводимое в реактор **3**, имеет содержание серы между 0,5 и 4,0 вес.%, в расчете на вес пиролизного масла.

8. Способ согласно любому из предшествующих пунктов, в котором пиролизное масло, вводимое в реактор **3**, имеет содержание атомов кислорода между 10 и 50 вес.%, в расчете на вес пиролизного масла.

9. Стабильный пористый углеродный сетчатый материал, который включает химически взаимосвязанные углеродные нановолокна, получаемые способом согласно любому из предшествующих пунктов, причем поры в сетчатой структуре имеют величину диаметра внутриволокнистых пор 5-150 нм, по измерению с использованием Ртутной Интрузионной Порометрии согласно стандарту ASTM D4404-10, причем по меньшей мере 20 вес.% углерода в углеродных сетчатых структурах находятся в кристаллической форме, и углеродные нановолокна имеют среднее аспектное отношение длины к толщине волокон по меньшей мере 2, причем значение pH полученного углеродного сетчатого материала составляет не более 8,5, предпочтительно между 4 и 8,5, наиболее предпочтительно между 5,5 и 7,5, и причем углерод происходит из пиролизного масла.

10. Применение эмульгированного пиролизного масла в способе получения углеродной сажи, предпочтительно способе получения печной углеродной сажи, для формирования стабильных кристаллических углеродных сетчатых структур.

11. Стабильный продукт, включающий стабильные пористые углеродные сетчатые структуры согласно пункту 9.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Изобретение относится к стабильным пористым, химически взаимосвязанным, включающим углеродные нановолокна углеродным сетчатым структурам, которые предпочтительно могут быть сформированы способом получения пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур в реакторе **3**, предпочтительно в реакторе для получения печной сажи, который содержит реакционную зону **3b** и зону **3c** терминации, впрыскиванием микроэмульсии «вода-в-масле», «масло-в-воде» или взаимно-непрерывной микроэмульсии **c**, включающей наночастицы металлического катализатора и пиролизное масло, 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, наиболее предпочтительно выше 1100°C, предпочтительно до 3000°C, более предпочтительно до

2500°C, в особенности до 2000°C, для формирования стабильных пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур **e**, переносом этих сетчатых структур **e** в зону 3с терминации, и гашением или прекращением формирования пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур в зоне терминации распылением воды **d**.

В более предпочтительном варианте исполнения сетчатые структуры могут быть получены вышеуказанным способом, причем указанный реактор представляет собой печной реактор 3 для формирования углеродной сажи, который содержит, вдоль оси реактора 3, зону 3а горения, реакционную зону 3b, и зону 3с терминации, созданием потока горячего отходящего газа a1 в зоне горения сжиганием топлива **a** в содержащем кислород газе **b**, и пропусканьем отходящего газа a1 из зоны 3а горения в реакционную зону 3b, распылением микроэмульсии «вода-в-масле», «масло-в-воде» или взаимно-непрерывной микроэмульсии **c**, включающей наночастицы металлического катализатора и пиролизное масло, в реакционной зоне 3b, содержащей горячий отходящий газ, карбонизацией указанной эмульсии 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 гашением или прекращением реакции в зоне 3с терминации распылением воды **d**, для получения пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур **e**.

Вышеуказанные способы представляют собой промышленные способы. Типичные уровни производительности промышленных реакторов составляют 1-5 тонн стабильных пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур в час. Типичные времена пребывания в реакторе 3 составляют между 1 и 1000 мсек.

Сетчатые структуры предпочтительно получают вышеуказанным способом, причем дополнительные технологические подробности приведены здесь ниже в разделе, озаглавленном «Способ получения включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур», и в сопроводительных Фигурах.

На всем протяжении описания и пунктов формулы изобретения термины «углеродные сетчатые структуры», «углеродные сети», «включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры» и «углеродные нановолоконные сетчатые структуры» использованы взаимозаменяемо. Подробности относительно сетчатых структур, образованных из углеродных нановолокон, и подробности изготовления приведены ниже.

### **Способ получения включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур**

Способ получения стабильных пористых, химически взаимосвязанных,

включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, может быть лучше всего описан как модифицированный способ получения углеродной сажи, в котором пиролизное масло подают в реакционную зону реактора для формирования углеродной сажи как часть однофазной эмульсии, которая представляет собой термодинамически стабильную микроэмульсию, включающую наночастицы металлического катализатора. Эмульсию предпочтительно подают в реакционную зону распылением, тем самым измельчая эмульсию на капельки. Модифицированный способ получения углеродной сажи благоприятным образом исполняют как непрерывный процесс.

В одном аспекте изобретение относится к способу получения углеродных сетчатых структур из пиролизного масла в реакторе **3**, который содержит реакционную зону **3b** и зону **3c** терминации, нагнетанием однофазной эмульсии **c**, которая представляет собой микроэмульсию, включающую пиролизное масло и наночастицы металлического катализатора согласно 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, для получения пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур **e**, переносом этих сетчатых структур **e** в зону **3c** терминации, и гашением или прекращением формирования пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур в зоне терминации распылением воды **d**. Однофазную эмульсию предпочтительно распыляют в реакционной зоне. Приведена ссылка на фигуру 1.

В предпочтительном варианте осуществления изобретение относится к способу получения пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур согласно изобретению в печном реакторе **3**, который содержит, вдоль оси реактора **3**, зону **3a** горения, реакционную зону **3b**, и зону **3c** терминации, созданием потока горячего отходящего газа **a1** в зоне горения сжиганием топлива **a** в содержащем кислород газе **b**, и пропусканием отходящего газа **a1** из зоны **3a** горения в реакционную зону **3b**, напылением (распылением) однофазной эмульсии **c**, включающей пиролизное масло и наночастицы металлического катализатора согласно изобретению, предпочтительно микроэмульсии, включающей пиролизное масло и наночастицы металлического катализатора, в реакционной зоне **3b**, содержащей горячий отходящий газ, карбонизацией 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 гашением или прекращением реакции (то есть, формирования пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур **e**) в зоне **3c** терминации распылением воды **d**. Реакционная зона **3b** включает по меньшей мере один впускной канал (предпочтительно сопло) для введения эмульсии,

предпочтительно распылением. Приведена ссылка на фигуру 1. Времена пребывания эмульсии в реакционной зоне печного реактора для получения углеродной сажи могут быть относительно короткими, предпочтительно в диапазоне 1-1000 мсек, более предпочтительно 10-500 мсек. Более длительные времена пребывания могут оказывать влияние на свойства углеродных сетчатых структур. Одним примером может быть размер кристаллитов, который является повышенным, когда используют более длительные времена пребывания.

Фаза пиролизного масла может быть ароматической и/или алифатической. Однофазная эмульсия с наночастицами металлического катализатора позволяет квалифицированному специалисту применять разнообразные источники для пиролиза, без стадий очистки. Хорошими примерами являются масла, образованные пиролизом биомассы, пластиков или отработанных шин. Содержание углерода в этом пиролизном масле должно быть по меньшей мере 40 вес.%, содержание воды может составлять между 1-40 вес.%, содержание серы до 4 вес.%, и содержание атомов кислорода от 0,2 до 50%. В одном варианте исполнения содержание атомов кислорода предпочтительно составляет между 10 и 50%.

В стандартном способе получения углеродной сажи пиролизное масло предпочтительно имеет низкое содержание серы, так как сера оказывает вредное влияние на качество продукта, приводя к более низкому выходу и коррозии оборудования. Предпочтительно, чтобы содержание серы в пиролизном масле согласно стандарту ASTM D1619 было менее 8,0 вес.%, предпочтительно ниже 4,0 вес.%, более предпочтительно менее 2,0 вес.%. В одном варианте исполнения содержание серы в пиролизном масле согласно стандарту ASTM D1619 составляет между 0,5 и 8 вес.%, предпочтительно между 0,5 и 4,0 вес.%; для способа согласно изобретению не является необходимой работа с уровнями содержания серы, типичными для очищенного пиролизного масла ниже 0,002 вес.%.

Сырьевой материал, используемый для получения формируемой авторами настоящего изобретения сети пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, находится в форме масляного компонента в эмульсии, которая включает по меньшей мере пиролизное масло, поверхностно-активное вещество и воду. Содержание масла в эмульсии составляет по меньшей мере 50 вес.%, добавленная вода может составлять между 1-50 вес.%, и содержание поверхностно-активного вещества варьирует в зависимости от содержания масла и воды. В предпочтительном варианте исполнения весь углеродный сырьевой материал поставляется одним или многими пиролизными маслами, из одного или различных источников пиролизного масла. Другими словами, масло в эмульсии предпочтительно состоит из пиролизного масла. Содержание воды в пиролизном масле также представляет собой параметр, принимаемый во внимание, когда формируют эмульсию. Эта эмульсия представляет собой однофазную эмульсию в том смысле, что невооруженным глазом не может быть замечено физическое разделение. Когда проводят

исследование под микроскопом, могут быть различимыми отдельные масляная и водная фазы. Более конкретно, наблюдают микроэмульсии «вода-в-масле», «масло-в-воде» или взаимно-непрерывную микроэмульсию. Эмульсия является термодинамически стабильной, чем подразумевается, что не требуется внешняя сила для сохранения постоянства в течение по меньшей мере 1 минуты, и значение pH водной фазы предпочтительно сохраняется в пределах диапазона  $\pm 1$  единицы pH, и вязкость эмульсии проявляет вариации только в пределах интервала  $\pm 20\%$ .

Водная фаза эмульсии содержит активный компонент, который проявляет каталитическое действие во время формирования пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур. Активный компонент образован металлическими частицами или комплексами металлов, с размерами в диапазоне от 1-100 нм. Металл может быть благородным металлом (Au, Ag, Pd, Pt, и т.д.), переходным металлом (Fe, Ru, и т.д.), или другими металлами, такими как Ti или Cu. Подходящие комплексы металлов представляют собой, но без ограничения этим, платиновые прекурсоры, такие как  $H_2PtCl_6$ ; рутениевые прекурсоры, такие как  $Ru(NO)(NO_3)_3$ ; или (iii) прекурсоры палладия, такие как  $Pd(NO_3)_2$ , или прекурсоры никеля, такие как  $NiCl_2$ . Концентрация активного металла в водной фазе должна составлять  $>1$  mM.

Эмульсия пиролизного масла представляет собой «однофазную эмульсию», чем подразумевают, что фаза пиролизного масла и водная фаза визуально воспринимаются как единая смесь взаимно смешивающихся компонентов, не проявляющая физическое разделение пиролизного масла, воды или поверхностно-активного вещества для невооруженного глаза. Однофазная эмульсия представляет собой микроэмульсию. Процесс, при котором эмульсия полностью разрушается (коалесценция), то есть, система разделяется на объемные масляную и водную фазы, как правило, рассматривают как обусловленный четырьмя различными механизмами укрупнения капель, то есть, Броуновской флокуляцией, отстаиванием, седиментационной флокуляцией и диспропорционированием.

При условии, что получена стабильная однофазная эмульсия, количества добавленной воды и пиролизного масла не считаются ограниченными, но следует отметить, что сниженные количества воды (и повышенные количества пиролизного масла) улучшают выходы. Содержание добавленной воды (то есть, без учета содержания воды в пиролизном масле) типично составляет между 5 и 50 вес.% относительно эмульсии, предпочтительно 10-40 вес.%, еще более предпочтительно до 30 вес.%, более предпочтительно 10-20 вес.% эмульсии. В отношении уровней содержания добавленной воды нужно учитывать, как много воды уже имеется в пиролизном масле. В то время, как можно рассматривать большие количества воды, это может быть за счет выхода. Без намерения вдаваться в любую теорию, авторы настоящего изобретения полагают, что водная фаза обуславливает форму и морфологию полученных при этом сетчатых структур.

Как правило, присутствуют 5-30 вес.% поверхностно-активного вещества, предпочтительно 10-20 вес.%, в расчете на вес эмульсии, образованной в стадии а). Поверхностно-активное вещество может быть неионным поверхностно-активным веществом со значением гидрофильно-липофильного баланса (HLB) по меньшей мере 7, предпочтительно со значением HLB 10. Также могут быть использованы ионные поверхностно-активные вещества, такие (но без ограничения этим) как диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ), стабилизирующий воду в масляных смесях. Выбор поверхностно-активного(-ных) вещества(-ств) не считается ограничивающим фактором, при условии, что комбинация пиролизного масла, воды и поверхностно-активного(-ных) вещества(-ств) приводит к стабильной микроэмульсии, как здесь определено выше. В качестве дополнительной инструкции для квалифицированного специалиста следует отметить, что поверхностно-активное вещество может быть выбрано на основе гидрофобности или гидрофильности системы, то есть, гидрофильно-липофильного баланса (HLB). Значение HLB поверхностно-активного вещества представляет собой меру степени, насколько оно является гидрофильным или липофильным, определяемую расчетными значениями для различных участков молекулы, согласно методу Гриффина или Дэвиса. Надлежащие значения HLB зависят от типа пиролизного масла и количества пиролизного масла и воды в эмульсии, и могут быть легко определены квалифицированным специалистом на основе требований сохранения термодинамически стабильной однофазной эмульсии, как определено выше. Обнаружено, что эмульсия, включающая более 50 вес.% пиролизного масла, предпочтительно имеющая менее 30 вес.% водной фазы, была бы стабилизирована лучше всего посредством поверхностно-активного вещества, имеющего значение HLB выше 7, предпочтительно выше 8, более предпочтительно выше 9, наиболее предпочтительно выше 10. С другой стороны, эмульсия с не более 50 вес.% пиролизного масла была бы стабилизирована лучше всего посредством поверхностно-активного вещества, имеющего значение HLB ниже 12, предпочтительно ниже 11, более предпочтительно ниже 10, наиболее предпочтительно ниже 9, в особенности ниже 8.

Поверхностно-активное вещество предпочтительно выбирают совместимым с фазой пиролизного масла. В случае, что пиролизное масло имеет высокое значение индекса корреляции (VMCI), предпочтительным является поверхностно-активное вещество с высокой ароматичностью, тогда как пиролизное масло с низким VMCI, такое как характеризующее величиной VMCI <15, было бы лучше всего стабилизировано с использованием алифатических поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активное(-ные) вещество(-ва) могут быть катионными, анионными или неионными, или их смесью. Предпочтительны одно или многие неионные поверхностно-активные вещества, чтобы повысить выходы, поскольку никакие остаточные ионы не будут удержаны в конечном продукте. Чтобы получить чистый поток остаточного газа, структура поверхностно-активного вещества предпочтительно содержит мало серы и азота, предпочтительно вообще не содержит серу и азот. Неограничивающие примеры



типичных неионных поверхностно-активных веществ, которые могут быть использованы для получения стабильных эмульсий, представляют собой имеющиеся в продаже на рынке серии твинов, сорбитанов, Hypermer, Pluronic, Emulan, Neodol, Triton X и Tergitol.

В контексте изобретения микроэмульсия представляет собой дисперсию, образованную водой, пиролизным маслом и поверхностно-активным(-ными) веществом(-вами), которая представляет собой визуально однородную и термодинамически стабильную жидкость с диаметром диспергированных доменов в диапазоне приблизительно от 1 до 500 нм, предпочтительно от 1 до 100 нм, обычно от 10 до 50 нм. В микроэмульсии домены дисперсной фазы являются либо глобулярными (то есть, капельками), либо взаимосвязанными (с образованием взаимно-непрерывной микроэмульсии). В предпочтительном варианте исполнения «хвосты» поверхностно-активного вещества образуют непрерывную сетчатую структуру в масляной фазе эмульсии «вода-в-масле (w/o)» или «масло-в-воде (o/w)» или взаимно-непрерывной микроэмульсии. Водные домены должны содержать металлический катализатор, предпочтительно имеющий средний размер частиц между 1 нм и 100 нм.

Однофазная эмульсия, то есть, w/o, o/w или взаимно-непрерывная микроэмульсия, предпочтительно взаимно-непрерывная микроэмульсия, дополнительно включает наночастицы металлического катализатора, предпочтительно имеющие средний размер частиц между 1 нм и 100 нм. Квалифицированный специалист найдет подробные инструкции в области углеродных нанотрубок (CNT) для получения и использования наночастиц этих типов. Эти металлические наночастицы найдены улучшающими формирование сетчатой структуры в отношении как скоростей, так и выходов, и в плане воспроизводимости. Способы получения подходящих металлических наночастиц приведены в работах авторов Vinciguerra *и др.*, «*Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes*», *Nanotechnology*, (2003), том 14, стр. 655; Perez-Cabero *и др.*, «*Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach*», *J. Catal.*, (2004), том 224, стр. 197-205; Gavillet *и др.*, «*Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes*», *Carbon.*, (2002), том 40, стр. 1649-1663, и Amelinckx *и др.*, «*A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes*», *Science*, (1994), том 265, стр. 635-639, содержание которых в отношении получения металлических наночастиц включено здесь ссылкой. В одном варианте исполнения весовое отношение «вода:поверхностно-активное вещество» составляет величину между 2:1 и 1:5, предпочтительно между 1:1 и 1:4.

Наночастицы металлического катализатора используют во включающей пиролизное масло взаимно-непрерывной, w/o или o/w микроэмульсии. В одном варианте исполнения наиболее предпочтительна взаимно-непрерывная микроэмульсия. Однородность металлических частиц в указанной (взаимно-непрерывной) микроэмульсии благоприятным образом регулируют смешением первой (взаимно-непрерывной) микроэмульсии, в которой водная фаза содержит металлокомплексную соль, способную восстанавливаться до конечных металлических частиц, и второй (взаимно-непрерывной)

микроэмульсии, в которой водная фаза содержит восстановитель, способный восстанавливать указанную металлокомплексную соль; при смешении комплекс металла восстанавливается, образуя тем самым металлические частицы. Регулируемая среда (взаимно-непрерывной) эмульсии стабилизирует частицы против агломерирования или Оствальдовского созревания. Можно легко регулировать размер, концентрации и прочность частиц катализатора. Как считается, обычными экспериментами можно настраивать средний размер частиц металла в пределах вышеуказанного диапазона, например, модифицированием молярного соотношения прекурсора металла и восстановителя. Увеличение относительного количества восстановителя приводит к более мелким частицам. Полученные таким образом металлические частицы являются монодисперсными, отклонения от среднего размера частиц предпочтительно составляют величину в пределах 10%, более предпочтительно в пределах 5%. Кроме того, настоящая технология не создает ограничений в отношении конкретного прекурсора металла, при условии, что он может быть восстановлен.

Неограничивающими примерами наночастиц, включенных в содержащие углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, являются благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag), элементы семейства железа (Fe, Co и Ni), Ru, и Cu. Подходящие комплексы металлов представляют собой, но без ограничения этим, (i) платиновые прекурсоры, такие как  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ;  $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , (ii) прекурсоры рутения, такие как  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Ru}(\text{dip})_3\text{Cl}_2$  [dip=4,7-дифенил-1,10-фенантролин];  $\text{RuCl}_3$ , или (iii) прекурсоры палладия, такие как  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , или (iv) прекурсоры никеля, такие как  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  [AOT=бис(2-этилгексил)сульфосукцинат], в которых x может быть любым целым числом, выбранным из 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10, и обычно составляет 6, 7 или 8. Неограничивающие подходящие восстановители представляют собой газообразный водород, боргидрид натрия, бисульфат натрия, гидразин или гидразин-гидрат, этиленгликоль, метанол и этанол. Также пригодны лимонная кислота и додециламин. Тип прекурсора металла не является существенной частью изобретения.

Металл частиц (взаимно-непрерывной) микроэмульсии предпочтительно выбирают из группы, состоящей из Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru и Cu, и их смесей, чтобы регулировать морфологию образованных в конечном итоге углеродных сетчатых структур. Металлические наночастицы в конечном счете оказываются внедренными внутрь этих структур, где металлические частицы физически связаны со структурами. В то время, как существует минимальная концентрация металлических частиц, при которой формируются эти сетчатые структуры - фактически, сетчатые структуры образуются с использованием модифицированного способа получения углеродной сажи согласно изобретению -, было найдено, что выходы повышаются с увеличением концентраций металлических частиц. В предпочтительном варианте исполнения 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 особенности по меньшей мере 25 мМ, наиболее предпочтительно до 3500 мМ, предпочтительно до 3000 мМ. В одном варианте исполнения металлические наночастицы содержатся в количестве до 250 мМ. Эти величины представляют концентрации катализатора относительно количества водной фазы (взаимно-непрерывной) микроэмульсии.

Измельчение включающей пиролизное масло однофазной эмульсии предпочтительно производят распылением, с использованием системы 4 сопел, которая позволяет приводить капельки эмульсии в контакт с горячим отходящим газом **a1** в реакционной зоне **3b**, приводя к традиционной карбонизации, формированию сетчатой структуры и последующему агломерированию, с образованием пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур **e** согласно изобретению. Стадия впрыскивания предпочтительно предусматривает повышенные температуры выше 600°C, предпочтительно между 700 и 3000°C, более предпочтительно между 900 и 2500°C, более предпочтительно между 1100 и 2000°C.

#### **Стабильные пористые углеродные сетчатые структуры**

Сетчатые структуры согласно изобретению могут быть охарактеризованы так, как указано ниже.

Термины «стабильные пористые углеродные сетчатые структуры» и «материал стабильных пористых углеродных сетчатых структур» использованы взаимозаменяемо.

Первое и самое главное, эти сетчатые структуры являются повторно используемыми, а именно, что углерод получен из отходов (то есть, отработанных шин, непригодных для утилизации пластиков или отходов биомассы). Преобразованием этих отходов в полезный углеродный продукт может быть сэкономлено до 150 миллионов тонн CO<sub>2</sub> в год. Сюда не входят любые выгоды, которые углеродный продукт может обеспечивать, будучи используемым в композитных материалах с эластомерами или пластмассами. Повторно используемый или стабильный углеродный продукт может быть применен для снижения сопротивления качению и/или повышения износостойкости, когда используется в шинах, или улучшает механические и электрические свойства повторно используемых пластиков; прокладывает путь к действительно стабильным высокоэффективным пластикам и шинам. В конце срока службы продукт может быть полностью повторно использован, или может служить опять как сырьевой материал для пиролиза, замыкая цикл. В этом смысле термины «стабильный» и «повторно используемый» в контексте изобретения применены взаимозаменяемо, и эта терминология имеет промышленное, а также техническое значение, которое выходит за пределы способа его получения. Продукт, который получен из неочищенного пиролизного масла, можно рассматривать как есть, и также может быть описан как продукт со сниженным «углеродистым следом».

В контексте настоящего изобретения стабильность предпочтительно понимают как стремление к улучшению эффективности, с которой природные ресурсы используют для

удовлетворения человеческих потребностей в отношении химических продуктов и сервисов в результате проектирования, изготовления и использования результативных, эффективных, безопасных и экологически более благоприятных химических продуктов и способов (по определению OECD). Стадия пиролитического рафинирования не делает пиролиз привлекательным кандидатом для получения более стабильной углеродной сажи, и в любом случае повышает стоимость процесса. Непосредственное использование пиролизного масла в промышленном процессе для получения углеродной сажи тем самым представляло бы достижение устойчивого развития. Продукт, который является результатом такой обработки неочищенного повторно используемого пиролизного масла, воспринимается квалифицированными специалистами и потребителями как стабильный продукт (то есть, продукт в виде углеродной сетчатой структуры, образованный из неочищенного пиролизного масла).

По сравнению с углеродом из сырой нефти, углерод, образованный из пиролизного масла, имеет более низкое значение рН, и значительное количество полярных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные группы, на поверхности этих сетчатых структур. Эти группы повышают сродство сетчатых структур к полярным полимерам (то есть, эпоксидным смолам, полиамидам и сложным полиэфирам, функционализированному синтетическим бутадиенстирольным каучуком (SSBR) кремнеземному материалу), и к кислотным реакционноспособным молекулам (привитым малеиновым ангидридом полипропилену или полиэтилену, силанам и аminosиланам). В частности, углерод, полученный из пиролизного масла, имеет значения рН не выше 7,5. Без намерения вдаваться в теорию, это может обуславливать лучшее взаимодействие с матрицей, тем самым приводя к продукту с улучшенными характеристиками, такими как улучшение взаимодействия наполнителя с матрицей. Значение рН конечного продукта предпочтительно составляет величину между 4 и 7,5, наиболее предпочтительно между 5,5 и 7,5, более предпочтительно 5,5-7,3, наиболее предпочтительно 5,5-7,0.

Квалифицированному специалисту будет понятно, что пористая сетчатая структура имеет отношение к трехмерной структуре, которая позволяет текучим средам или газам проникать через нее. Пористая сетчатая структура также может быть названа пористой средой или пористым материалом. Поровый объем пористых сетчатых структур согласно изобретению составляет 0,1-1,5 см<sup>3</sup>/г, предпочтительно 0,2-1,5 см<sup>3</sup>/г, более предпочтительно 0,3-1,3 см<sup>3</sup>/г, и наиболее предпочтительно 0,4-1,5 см<sup>3</sup>/г, по измерению методом Брунауэра, Эммета и Теллера (BET) (стандарт ASTM D6556-09).

Включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры могут иметь диаметр внутривчастичных пор с величиной, как измеренной с использованием Ртутной Интрузионной Порометрии (стандарт ASTM D4404-10) 5-150 нм, предпочтительно 10-120 нм, и наиболее предпочтительно 10-100 нм.

Включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры могут иметь внутривчастичный объем, как измеренный с использованием Ртутной Интрузионной Порометрии (стандарт ASTM D4404-10) 0,10-1,1 см<sup>3</sup>/г, предпочтительно 0,51-1,0 см<sup>3</sup>/г, и

наиболее предпочтительно 0,59-0,91 см<sup>3</sup>/г.

Пористую углеродную сетчатую структуру согласно изобретению (или частицу пористой углеродной сетчатой структуры согласно изобретению) можно рассматривать как крупную молекулу, в которой атомы углерода по существу являются ковалентно взаимосвязанными. Этим подразумевается, что частица пористой углеродной сетчатой структуры представляет собой частицу с химически взаимосвязанными (то есть, ковалентно связанными) волокнами, имеющими внутричастичную пористость, отличную от внутричастичной пористости, которая имеет отношение к пористой сетчатой структуре, созданной многочисленными молекулами или частицами, и в которой поры образованы промежутками между физически агрегированными частицами или молекулами. В контексте настоящего изобретения внутричастичная пористость также может быть обозначена как внутримолекулярная пористость, так как частицу углеродной сетчатой структуры согласно изобретению можно рассматривать как огромную молекулу, в которой заключены поры. Тем самым внутричастичная пористость и внутримолекулярная пористость имеют одно и то же значение в настоящем тексте, и могут быть использованы взаимозаменяемо для описания пористых сетчатых структур согласно изобретению. В сравнении же с традиционной углеродной сажой, которая не имеет структуру с внутричастичной пористостью внутри частицы углеродной сажи, агрегаты частиц углеродной сажи могут иметь свойства межчастичной пористости. Тогда как межчастичная/межмолекулярная пористость представляет собой пространство внутри самой сетчатой структуры.

Без намерения вдаваться в теорию, представляется, что преимущество наличия сетчатой структуры с внутричастичной пористостью перед сетчатой структурой с межчастичной пористостью состоит в том, что первая является более прочной и более упругой против измельчения и разрушения при воздействии прилагаемой силы. Внутримолекулярная пористость имеет отношение к порам, существующим внутри (нано)частицы. Межчастичная пористость имеет отношение к порам, существующим в результате наслоения отдельных частиц. Межчастичные поры являются более слабыми вследствие поверхностей раздела между частицами, и склонны схлопываться. Внутричастичные поры являются прочными вследствие окружающей их ковалентно связанной структуры, и могут противостоять большим силам и давлениям без разрушения.

Как было отмечено здесь выше, известные армирующие агенты, такие как углеродная сажа, состоят из агрегатов или агломератов сферических частиц, которые могут формировать трехмерную структуру, но без любого ковалентного связывания между отдельными частицами (не являются «химически взаимосвязанными»), тем самым образуя межчастичную пористость. В порядке обобщения, внутричастичная пористость подразумевает ситуацию, в которой атомы углерода, окружающие поры, ковалентно связаны, тогда как межчастичная пористость имеет отношение к порам, находящимся между частицами, которые физически агрегированы, агломерированы, или являются тому подобными.

Поскольку сетчатую структуру согласно изобретению можно рассматривать как одну огромную молекулу, нет необходимости в сшивании частиц или частей сетчатой структуры между собой. Поэтому предпочтительно, чтобы химически взаимосвязанные углеродные нановолокна в пористой сетчатой структуре представляли собой несшитые, с внутричастичной пористостью, химически взаимосвязанные, включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры, имеющие внутричастичную пористость. В предпочтительном варианте исполнения объем внутричастичных пор может быть охарактеризован, как дополнительно описано ниже, например, методом Ртутной Интрузионной Порометрии (стандарт ASTM D4404-10) или методом Брунауэра, Эммета и Теллера (ВЕТ) (стандарт ISO 9277:10).

Квалифицированному специалисту будет без труда понятно, что выражение «химически взаимосвязанные» в пористых, химически взаимосвязанных, включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур подразумевает, что углеродные нановолокна взаимосвязаны с другими углеродными нановолокнами химическими связями. Также понятно, что химическая связь является синонимом молекулярной или ковалентной связи. Как правило, те места, где углеродные нановолокна соединены, обозначены как связки или соединения волокон, которые тем самым могут быть просто названы как «ковалентные связки». Эти термины в этом тексте используются взаимозаменяемо. В углеродных сетчатых структурах согласно изобретению связки образованы ковалентно связанными атомами углерода. Кроме того, из этого следует, что длина волокна определяется как расстояние между связками, которые соединены волоконным углеродным материалом.

По меньшей мере часть волокон во включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структурах согласно изобретению представляет собой кристаллические углеродные нановолокна. Предпочтительно по меньшей мере 20 вес.% углерода в углеродных сетчатых структурах согласно изобретению являются кристаллическими, более предпочтительно по меньшей мере 40 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 60 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 вес.%. В альтернативном варианте, количество кристаллического углерода составляет 20-90 вес.%, более предпочтительно 30-70 вес.%, и более предпочтительно 40-50 вес.%, сравнительно со всем углеродом в углеродных сетчатых структурах согласно изобретению. Здесь «кристаллический» имеет свое обычное значение, и имеет отношение к степени структурной упорядоченности в материале. Другими словами, атомы углерода в нановолокнах до некоторой степени размещены в регулярном, периодическом порядке. Области объемов, которые являются кристаллическими, могут быть обозначены как кристаллиты. Углеродный кристаллит тем самым представляет собой индивидуальный углеродный кристалл. Мерой величины углеродных кристаллитов является высота напластования графитовых слоев. Сорты углеродной сажи согласно стандарту ASTM имеют высоту напластования графитовых слоев внутри этих кристаллитов в диапазоне 11-

13 Å (ангстрем). Включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры согласно изобретению имеют высоту напластования графитовых слоев по меньшей мере 15 Å (ангстрем), предпочтительно по меньшей мере 16 Å, более предпочтительно по меньшей мере 17 Å, еще более предпочтительно по меньшей мере 18 Å, еще более предпочтительно по меньшей мере 19 Å, и дополнительно более предпочтительно по меньшей мере 20 Å. При необходимости могут быть получены углеродные сетчатые структуры с кристаллитами крупнее, чем 100 Å (ангстрем). Поэтому углеродные сетчатые структуры согласно изобретению имеют высоту напластования вплоть до 100 Å (ангстрем), более предпочтительно до 80 Å, еще более предпочтительно до 60 Å, еще более предпочтительно до 40 Å, и еще более предпочтительно до 30 Å. Поэтому понятно, что высота напластования графитовых слоев внутри кристаллитов в углеродных сетчатых структурах согласно изобретению составляет 15-90 Å (ангстрем), более предпочтительно 16-70 Å, еще более предпочтительно 17-50 Å, и еще более предпочтительно 18-30 Å, и наиболее предпочтительно 19-25 Å.

Пористые, химически взаимосвязанные, включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры могут быть определены как имеющие химически взаимосвязанные углеродные нановолокна, причем углеродные нановолокна взаимосвязаны соединительными участками, причем некоторые (обычно 3 или более, предпочтительно по меньшей мере 10 или более) нановолокна являются ковалентно связанными. Указанные углеродные нановолокна представляют собой те части сетчатой структуры между связками. Как правило, волокна представляют собой удлиненные тела, которые являются сплошными (то есть, не пустотелыми), предпочтительно имеющими средний диаметр или толщину 1-500 нм, предпочтительно 5-350 нм, более предпочтительно до 100 нм, в одном варианте исполнения 50-100 нм, сравнительно со средним размером частиц 10-400 нм для частиц углеродной сажи. В одном варианте исполнения средняя длина волокон (то есть, среднее расстояние между двумя связками) предпочтительно составляет величину в диапазоне 30-10000 нм, более предпочтительно 50-5000 нм, более предпочтительно 100-5000 нм, более предпочтительно по меньшей мере 200-5000 нм, например, как может быть определено с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Нановолокна или структуры предпочтительно могут быть описаны в терминах среднего аспектного отношения длины к толщине волокна, составляющего по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 3, более предпочтительно по меньшей мере 4, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 5, предпочтительно не более, чем ниже 50; в резком контрасте с аморфными (физически ассоциированными) агрегатами, образованными из сферических частиц, полученных в условиях традиционного получения углеродной сажи.

Структуры нановолокон могут быть определены как углеродные сетчатые структуры, сформированные химически взаимосвязанными углеродными нановолокнами. Указанные углеродные сетчатые структуры имеют трехмерную конфигурацию, в которой

существует отверстие между углеродными нановолокнами, которое доступно для сплошной фазы, которая может быть жидкостью - такой как растворитель или водная фаза -, газом, или любой другой фазой. Указанные углеродные сетчатые структуры имеют диаметр по меньшей мере 0,5 мкм, предпочтительно диаметр по меньшей мере 1 мкм, предпочтительно диаметр по меньшей мере 5 мкм, более предпочтительно диаметр по меньшей мере 10 мкм, еще более предпочтительно диаметр по меньшей мере 20 мкм, и наиболее предпочтительно 25 мкм по всем измерениям. Иначе говоря, углеродные сетчатые структуры имеют диаметр по меньшей мере 1 мкм по двум измерениям и по меньшей мере 5 мкм в диаметре, предпочтительно диаметр по меньшей мере 10 мкм, более предпочтительно диаметр по меньшей мере 20 мкм, и наиболее предпочтительно диаметр по меньшей мере 25 мкм, в другом измерении. Здесь, и также на протяжении всего текста, термин «измерение» использован в своем обычном значении и подразумевает пространственное измерение. Есть 3 пространственных измерения, которые ортогональны относительно друг друга, и которые определяют пространство в его нормальном физическом смысле. Кроме того, возможно, что указанные углеродные сетчатые структуры имеют диаметр по меньшей мере 10 мкм по двум измерениям и по меньшей мере 15 мкм в диаметре, предпочтительно диаметр по меньшей мере 20 мкм, более предпочтительно диаметр по меньшей мере 25 мкм, более предпочтительно диаметр по меньшей мере 30 мкм, и наиболее предпочтительно диаметр по меньшей мере 50 мкм, в другом измерении.

Включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры могут иметь размер агрегатов в объемном отношении, как измеренный с использованием лазерной дифракции (стандарт ISO 13320) или анализом динамического рассеяния света, составляющий 0,1-100 мкм, предпочтительно 1-50 мкм, более предпочтительно 4-40 мкм, более предпочтительно 5-35 мкм, более предпочтительно 6-30 мкм, более предпочтительно 7-25 мкм, и наиболее предпочтительно 8-20 мкм.

Удельная площадь поверхности включающих углеродные нановолокна углеродных сетчатых структур, по измерению методом Брунауэра, Эммета и Теллера (BET) (стандарт ISO 9277:10), предпочтительно составляет величину в диапазоне 40-120 м<sup>2</sup>/г, более предпочтительно 45-110 м<sup>2</sup>/г, еще более предпочтительно 50-100 м<sup>2</sup>/г, и наиболее предпочтительно 50-90 м<sup>2</sup>/г.

Пористые, химически взаимосвязанные, включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры также могут включать частицы углеродной сажи, встроенные как часть сетчатой структуры. Эти частицы чаще всего находятся при связках между углеродными нановолокнами, но также могут быть частицы углеродной сажи, присутствующие в других частях сетчатой структуры. Частицы углеродной сажи предпочтительно имеют диаметр, составляющий по меньшей мере 0,5 диаметра углеродных нановолокон, более предпочтительно по меньшей мере такой же диаметр, как у углеродных нановолокон, еще более предпочтительно по меньшей мере в 2 раза больший диаметр, чем у углеродных нановолокон, еще более предпочтительно по



меньшей мере в 3 раза больший диаметр, чем у углеродных нановолокон, и еще более предпочтительно по меньшей мере в 4 раза больший диаметр, чем у углеродных нановолокон, и наиболее предпочтительно по меньшей мере в 5 раз больший диаметр, чем у углеродных нановолокон. Предпочтительно, чтобы диаметр частиц углеродной сажи составлял не более 10-кратного диаметра углеродных нановолокон. Такие смешанные сетчатые структуры называются гибридными сетчатыми структурами.

Пористые, химически взаимосвязанные, включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры имеют функционализированную поверхность. Другими словами, поверхность включает группы, которые изменяют гидрофобную природу поверхности - которая обычно состоит из углерода - до более гидрофильной природы. Поверхность углеродных сетчатых структур включает карбоксильные группы, гидроксильные группы и фенольные группы. Эти группы в некоторой степени повышают полярность поверхности, и могут изменять свойства композиционного материала, в который внедрены функционализированные углеродные сетчатые структуры. Без намерения вдаваться в теорию, представляется, что функциональные группы связываются с эластомером, например, с образованием водородных связей, и поэтому повышают упругость материалов. Тем самым изменяются по меньшей мере жесткость и прочность материала, что может иметь результатом снижение сопротивления качению и увеличение эксплуатационного срока службы армированного эластомера, в частности, шин или конвейерных лент, включающих указанный армированный эластомер.

Пористые, химически взаимосвязанные, включающие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры могут включать наночастицы металлического катализатора. Они являются характерным признаком способа получения. Эти частицы могут иметь средний размер частиц между 1 нм и 100 нм. Указанные частицы предпочтительно являются моодисперсными частицами, имеющими отклонения от их среднего размера частиц, которые находятся в пределах 10%, более предпочтительно в пределах 5%. Неограничивающими примерами наночастиц, введенных в содержащие углеродные нановолокна углеродные сетчатые структуры, являются благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag), элементы семейства железа (Fe, Co и Ni), Ru, и Cu. Подходящие комплексы металлов могут представлять собой (i) платиновые прекурсоры, такие как  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ;  $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , (ii) прекурсоры рутения, такие как  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Ru}(\text{dip})_3\text{Cl}_2$  [dip=4,7-дифенил-1,10-фенантролин];  $\text{RuCl}_3$ , или (iii) прекурсоры палладия, такие как  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , или (iv) прекурсоры никеля, такие как  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  [AOT=бис(2-этилгексил)сульфосукцинат], в которых x может быть любым целым числом, выбранным из 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10, и обычно составляет 6, 7 или 8.

В то время, как применение этих стабильных пористых сетчатых структур не является ограниченным, изобретение в особенности относится к применению этих сетчатых структур в композитных материалах, и к устойчивым композитам, включающим углеродные сетчатые структуры согласно изобретению, дополнительно включающим

один или многие полимеры, сетчатые структуры, добавленные для механической прочности, электрической проводимости или теплопроводности, так сказать, к композитам на полимерной основе. Сетчатые структуры могут быть добавлены в любом количестве, сообразно желательным техническим характеристикам, например, 1-70 вес.%, более предпочтительно 10-50 вес.%, еще более предпочтительно между 20-40 вес.%, в расчете на общий вес полимера в композите. В одном аспекте композит проявляет зависящий от концентрации сетчатой структуры модуль упругости (Е-модуль, то есть, повышение с увеличением концентрации сетчатых структур), например, по измерению согласно стандарту ISO 527.

#### ПРИМЕРЫ

##### Пример 1. Получение кристаллической углеродной сетчатой структуры.

Микроэмульсии «o/w» пиролизного масла получили способом согласно изобретению из:

а) шинного пиролизного масла (ТРО), полученного от Scandinavian Enviro systems, с содержанием углерода 86-85 вес.%, содержанием серы 0,7-0,9 вес.%, и с содержанием воды 9-13 вес.%.

б) Водной фазы, содержащей хлорид железа в качестве катализатора.

с) Поверхностно-активного вещества: поверхностно-активного вещества на основе полиэтиленоксида с ароматической гидрофобной группой.

Внешний вид удлинённых структур, наблюдаемый с использованием SEM, проанализировали для различных составов микроэмульсий. Ситуации, когда наблюдались удлинённые структуры, были:

<b>Пиролизное масло</b>	<b>Поверхностно- активное вещество</b>	<b>Добавленная вода</b>	<b>Катализатор</b>
<b>79%</b>	16%	6%	0,73%
<b>74%</b>	20%	6%	0,83%
<b>72%</b>	20%	8%	0,96%
<b>72%</b>	20%	8%	1,12%
<b>70%</b>	20%	10%	1,38%
<b>70%</b>	20%	10%	1,17%

Впрыскиванием ранее описанных эмульсий пиролизного масла способом согласно изобретению могут быть получены кристаллические углеродные сетчатые структуры. Для этого примера использовали печной реактор Carcass N550, действующий с временем пребывания 294 мсек, при температурах между 1200 и 2000 градусов Цельсия, и с производительностью обработки сырьевого материала 3,65 тонны в час. Характеристики этой сетчатой структуры, полученной этим способом, являются следующими:

<b>Характеристика</b>	<b>Значения</b>	<b>Единица</b>	<b>Стандарт и/или метод анализа</b>

Иодное число IAN		40-55	мг/г	ASTM D1510
Поглощающая способность (OAN)		70-85	см <sup>3</sup> /100 г	ASTM D2414
Адсорбция азота (N <sub>2</sub> SA)		38-53	м <sup>2</sup> /г	ASTM D6556
Поверхность статистической толщины (STSA)		38-53	м <sup>2</sup> /г	ASTM D6556
Волокна				
	Диаметр	60-75	нм	SEM
	Длина	120-375	нм	SEM
	Аспектное отношение	2-5		SEM
	Число связок	1-10		SEM
Размер агломератов (D50)		1-15	мкм	Лазерная дифракция, стандарт ISO 13320-1:2009
pH		5,3-6,8		Внутренний стандарт

Это низкое значение pH, полученное для продукта согласно способу, представляется улучшающим взаимодействие волокон с матрицей для углерода, образованного из пиролизного масла, улучшением взаимодействия с поверхностными активными группами на поверхности этих сетчатых структур, тем самым делая их улучшенным наполнителем сравнительно с углеродом из антраценового масла.

#### Пример 2. Значение pH углерода из различных масел

Синтезировали три партии углеродных сетчатых структур с использованием трех эмульсий, каждая из которых содержала поверхностно-активное вещество на основе полиэтиленоксида с ароматическими гидрофобными группами (70 вес.%), воду (10 вес.%) и FeCl<sub>3</sub> (<1 вес.%), но с переменным масляным компонентом:

- Композиция 1: антраценовое масло;
- Композиция 2: шинное пиролизное масло (от Scandinavian Enviro systems); и
- Композиция 3: биопиролизное масло (полученное от BTG).

Измельчили 30 миллиграммов полученного порошка сетчатых структур, и измельченный порошок смешали с деминерализованной водой и 2 каплями ацетона. Смесь подвергли ультразвуковой обработке в течение 1 минуты перед измерением pH.

Полученные значения pH составляли 7,7, 7,3 и 6,8, соответственно.

Поверхность углеродных сетчатых структур на основе пиролизного масла в композициях 2 и 3 содержала карбоксильные, гидроксильные и/или эпоксидные группы. Эти полярные группы повышали сродство таких структур к полярным полимерам (таким как эпоксидные смолы, полиамиды и сложные полиэфиры, функционализированный синтетическим бутадиенстирольным каучуком (SSBR) кремнеземный материал), и к кислотным реакционноспособным молекулам (привитым малеиновым ангидридом полипропилену или полиэтилену, силанам и аminosиланам).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения кристаллических углеродных нановолоконных сетчатых структур из пиролизного масла в реакторе **3**, который содержит реакционную зону **3b** и зону **3c** терминации, нагнетанием однофазной эмульсии **e**, которая представляет собой микроэмульсию, содержащую пиролизное масло и наночастицы металлического катализатора согласно 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 кристаллических углеродных нановолоконных сетчатых структур **e**, переносом этих сетчатых структур **e** в зону **3c** терминации, и гашением или прекращением формирования кристаллических углеродных нановолоконных сетчатых структур в зоне терминации распылением воды **d**.

2. Способ по п. 1, где указанный реактор представляет собой печной реактор **3** для получения углеродной сажи, который содержит, вдоль оси реактора **3**, зону **3a** горения, реакционную зону **3b** и зону **3c** терминации, осуществляемый созданием потока горячего отходящего газа **a1** в зоне горения путем сжигания топлива **a** в содержащем кислород газе **b**, и пропусканьем отходящего газа **a1** из зоны **3a** горения в реакционную зону **3b**, распылением микроэмульсии, включающей пиролизное масло и наночастицы **c** металлического катализатора, в реакционную зону **3b**, содержащую горячий отходящий газ, карбонизацией указанной микроэмульсии 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 гашением или прекращением реакции в зоне **3c** терминации распылением воды **d**, с получением кристаллических углеродных сетчатых структур **e**.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фаза пиролизного масла в эмульсии имеет содержание углерода по меньшей мере 40 вес.%, и содержание добавленной воды до 50 вес.%, содержание серы до 4 вес.%, и содержание атомов кислорода до 50 вес.%, в расчете на общий вес пиролизного масла.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанная эмульсия включает по меньшей мере 1 мМ наночастиц металлического катализатора, предпочтительно имеющих средний размер частиц между 1 и 100 нм.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере 50 вес.%, предпочтительно весь углеродный сырьевой материал, из которого формируют сетчатые структуры, подается в виде пиролизного масла в однофазной эмульсии.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором время пребывания в реакторе пиролизного масла, которое вводится в однофазной эмульсии **e**, составляет менее 5 секунд, предпочтительно менее 2 секунд, более предпочтительно 1-1000 миллисекунд, наиболее предпочтительно 10-500 миллисекунд.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором пиролизное масло, вводимое в реактор 3, имеет содержание серы между 0,5 и 4,0 вес.%, в расчете на вес пиролизного масла.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором пиролизное масло, вводимое в реактор 3, имеет содержание атомов кислорода между 10 и 50 вес.%, в расчете на вес пиролизного масла.

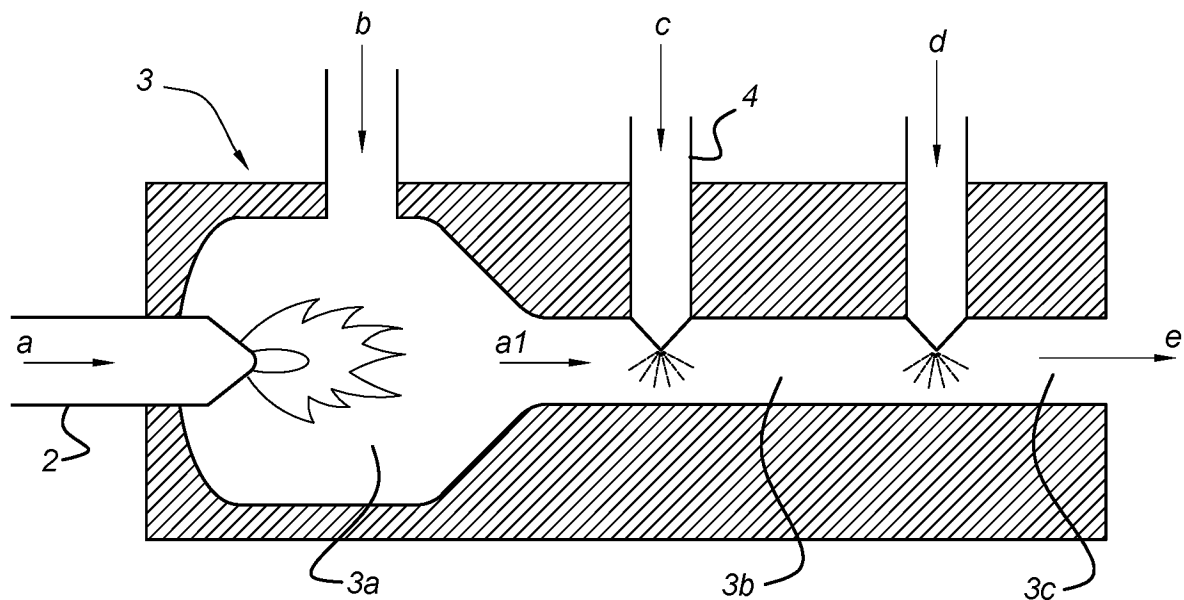
9. Стабильный пористый углеродный сетчатый материал, который включает химически взаимосвязанные углеродные нановолокна, получаемые способом по любому из предшествующих пунктов, причем поры в сетчатой структуре имеют величину диаметра внутриволокнистых пор 5-150 нм, по измерению с использованием Ртутной Интрузионной Порометрии согласно стандарту ASTM D4404-10, причем по меньшей мере 20 вес.% углерода в углеродных сетчатых структурах находятся в кристаллической форме, и углеродные нановолокна имеют среднее аспектное отношение длины к толщине волокон по меньшей мере 2, причем значение рН полученного углеродного сетчатого материала составляет не более 7,5, предпочтительно между 4 и 7,5, наиболее предпочтительно между 5,5 и 7,5, и при этом углерод происходит из пиролизного масла.

10. Применение эмульгированного пиролизного масла в способе получения углеродной сажи, предпочтительно в способе получения печной углеродной сажи, для производства стабильных кристаллических углеродных нановолоконных сетчатых структур.

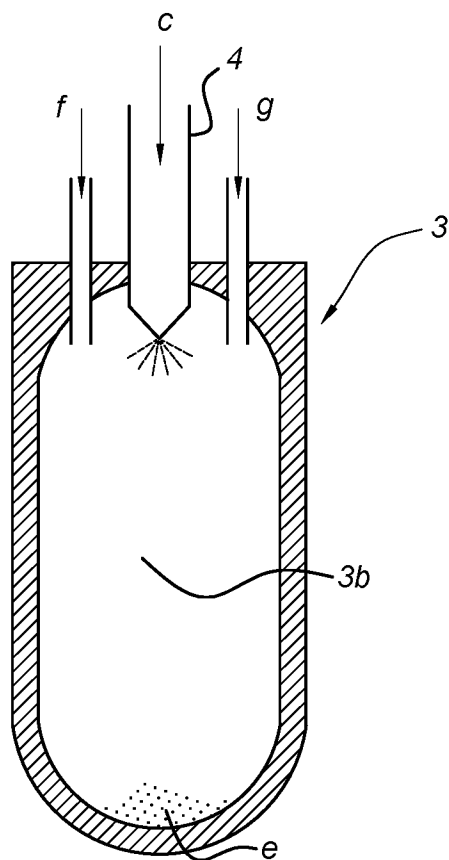
11. Стабильный продукт, предпочтительно стабильный пластик или шинное изделие, включающий стабильные пористые углеродные сетчатые структуры по п. 9.

По доверенности

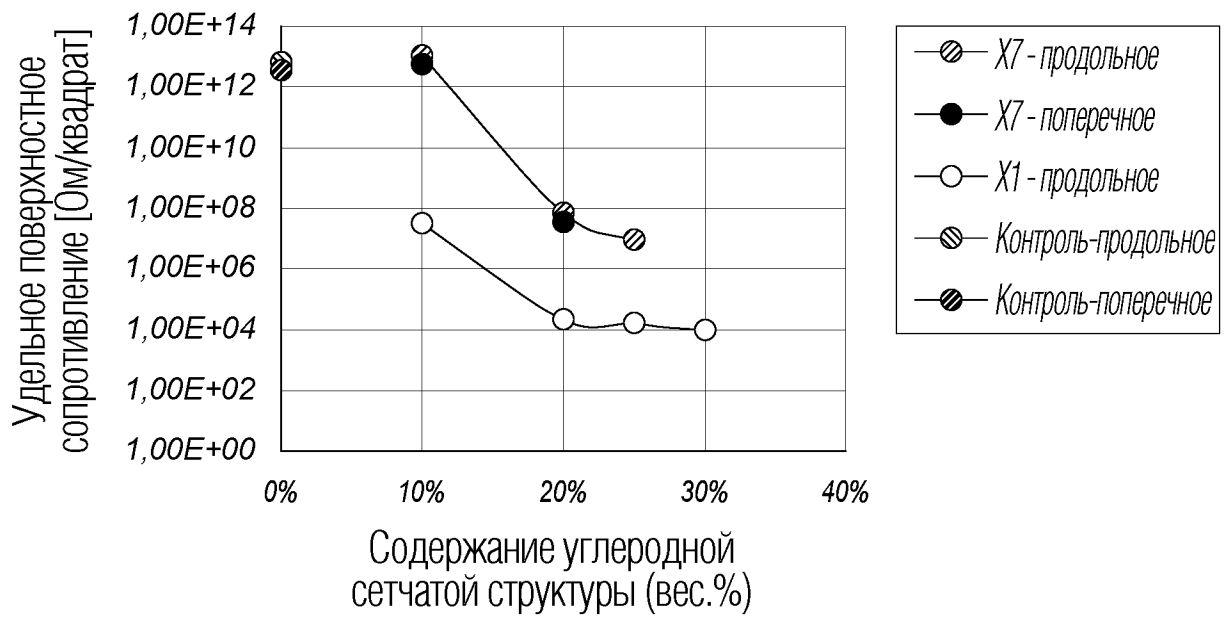
ФИГ. 1А



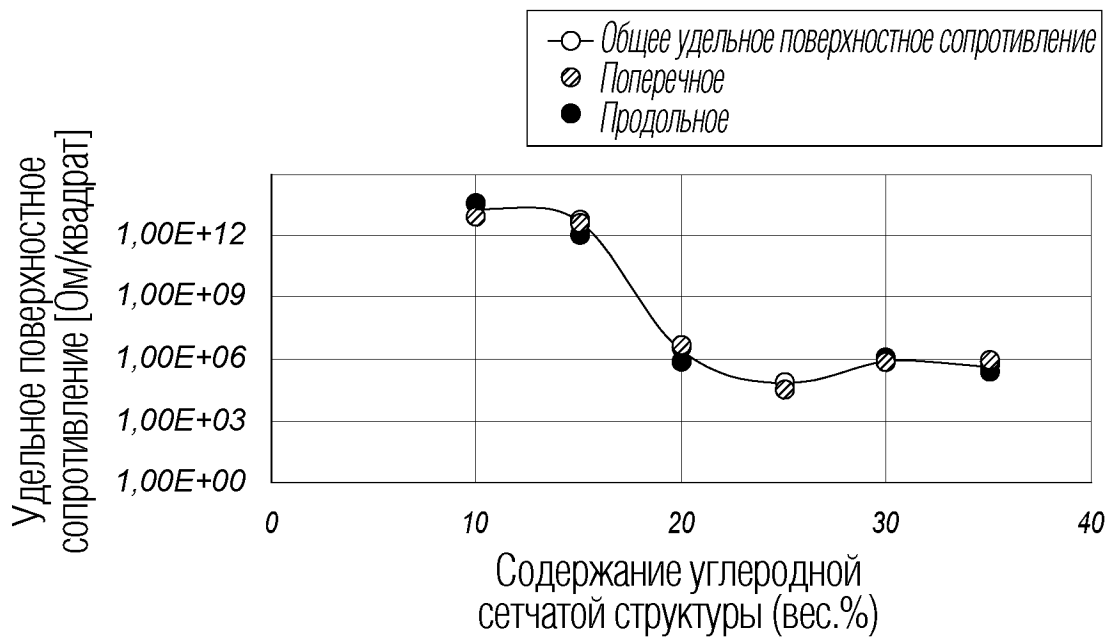
ФИГ. 1В



ФИГ. 2

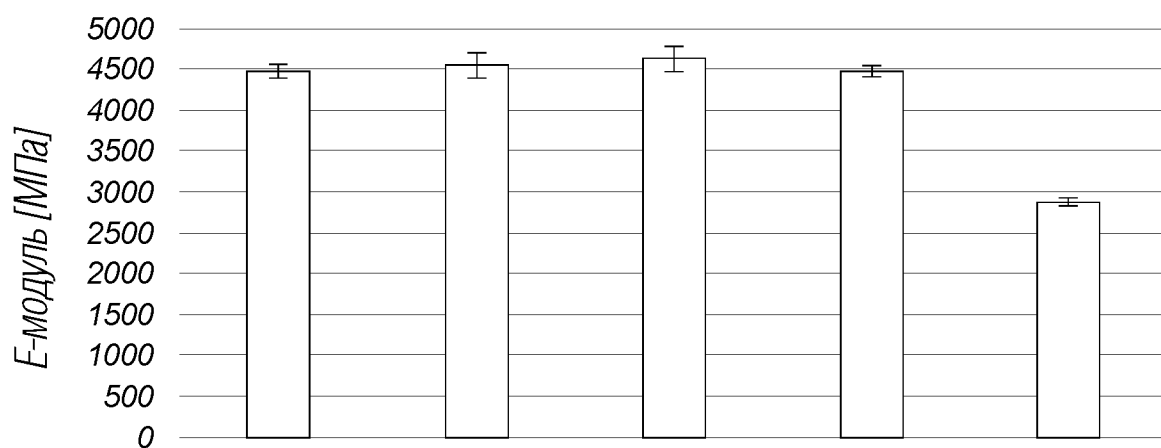


ФИГ. 3

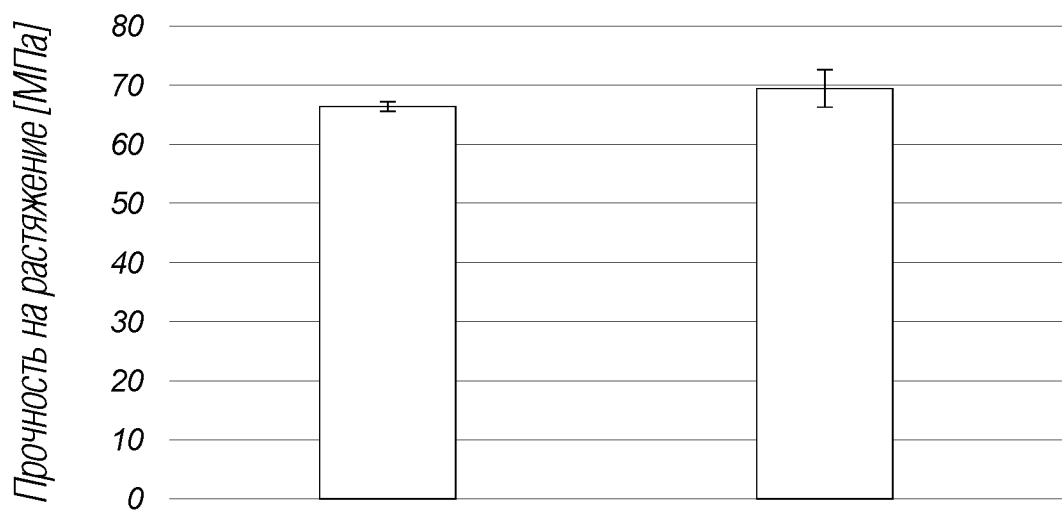




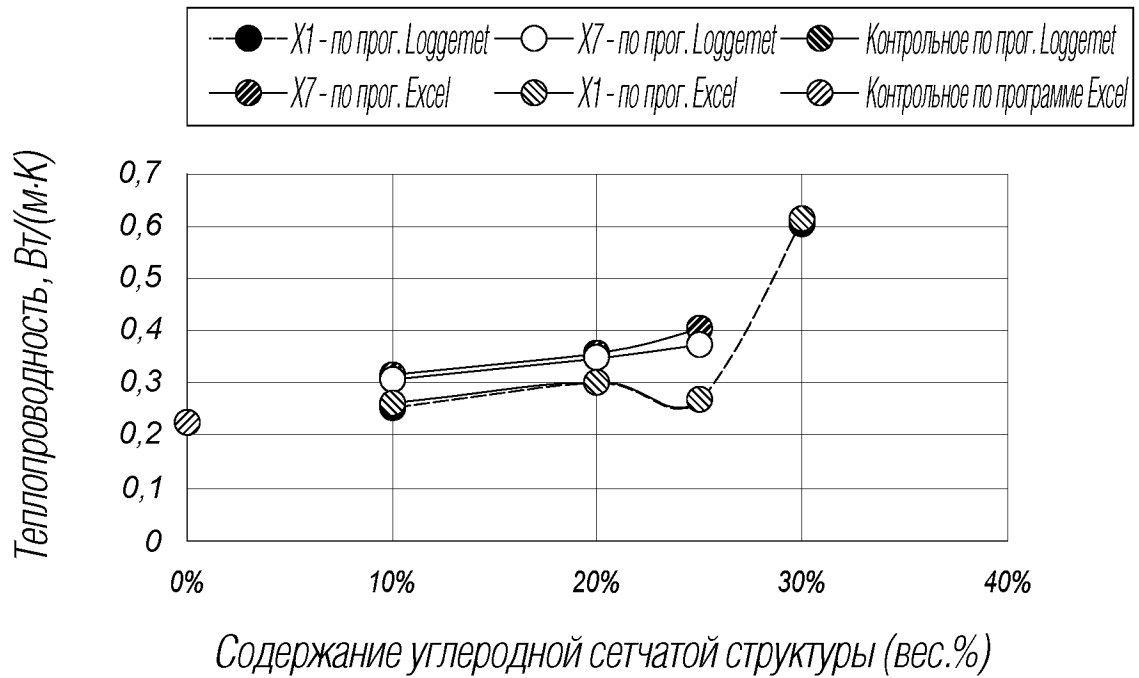
ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7

