

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **048078**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.10.23**

(21) Номер заявки  
**201890506**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.08.26**

(51) Int. Cl. **B01J 23/70** (2006.01)  
**B01J 23/745** (2006.01)  
**D01F 9/127** (2006.01)

**(54) СПОСОБ КОНТРОЛЯ МОРФОЛОГИИ ГРАФИТА**(31) **2015903458**(32) **2015.08.26**(33) **AU**(43) **2018.07.31**(86) **PCT/AU2016/000298**(87) **WO 2017/031529 2017.03.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ХЕЙЗЕР ГРУП ЛИМИТЕД (AU)**

(72) Изобретатель:  
**Корнехо Эндрю, Лу Хайбо, Чуа Хуэй  
Тун (AU)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Путинцев  
А.И., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(56) US-A1-20120258374  
US-A1-20080118426  
US-A1-20080159938  
CN-A-103058169  
US-A1-20020172767  
US-A1-20050079119  
US-A1-20060257310  
WO-A2-2009145936  
WO-A1-2010120581  
WO-A1-2013109310

Gao L. et al.: "Methane catalytic cracking to make CO<sub>x</sub> free Hydrogen and carbons (nanotubes, microfibers, microballs), Advanced Materials Research Vols. 79-82 (2009), pp. 585-588, abstract; Figure 5; Whole document

Ahmed E. Awadallah et al.: "Catalytic Decomposition of Natural Gas to CO/CO<sub>2</sub>-Free Hydrogen Production and Carbon Nanomaterials Using MgO-Supported Monometallic Iron Family Catalysts" Chemical Engineering Communications (2015) Vol. 202, No. 2, pp. 163-174, Published online 24 April 2014 abstract; discussion under Activity Test heading on page 165, lhc; Figure 3(c) and p166, rhc, 2nd full paragraph; Figure 2

Hyun Tae Jang and Wang Seog Cha: "Hydrogen production by the thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor", Korean Journal of Chemical Engineering (2007), 24(2), pp. 374-377, see Figures 5, 6, 9, 10; whole of results and Discussion, chapter 1, p. 375-376

Xiong et al.: "Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapour deposition", Nanotechnology (2005), Vol. 16, No. 4, pp. 532-535, p. 534, lhc, last sentence; Figures 3 and 4; chapter 4 Conclusions

(57) Способ контроля морфологии графита в процессе производства графита, включающий приведение в контакт при повышенной температуре металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод; причем температура составляет от 600 до 1000°C, а избыточное давление составляет от 0 до 100 бар и при этом как температура, так и давление установлены в пределах заданных диапазонов значений, чтобы избирательно синтезировать графитовый материал с необходимой морфологией.

**048078**  
**B1**

**048078**  
**B1**

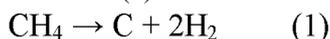
### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу контроля морфологии графита в процессе производства графита.

### Уровень техники

Твердый углерод или, конкретнее, графит считается ключевым материалом на развивающемся рынке экологических технологий. Было показано, что он применим в области накопления и хранения энергии, электрических транспортных средствах, фотоэлектрических устройствах и современном электронном оборудовании. Так как разные типы морфологии графита демонстрируют разные свойства, коммерческое применение графита также сильно зависит от морфологии.

Продуктом каталитического крекинга природного газа может быть как твердый углерод, так и газообразный водород в соответствии с уравнением (1).



$$\Delta H_{\text{крекинг, 298K}} = 74,81 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{\text{крекинг, 298K}} = 50,72 \text{ кДж/моль}$$

В случае такого процесса твердый углеродный материал откладывается на поверхности катализатора и выделяется газообразный водород. Существует большое число известных катализаторов для данного процесса, включая драгоценные металлы, переходные металлы и катализаторы на основе углерода.

Хотя вышеуказанный процесс и является известным, его не разрабатывали в коммерческом плане по многим экономическим причинам, касающимся, в первую очередь, основных расходов на катализатор, включая как расходы на первоначальное приобретение, так и расходы на переработку и регенерацию катализатора. Конкретный применяемый катализатор также сильно влияет на морфологию получаемого твердого углерода, в то же время обеспечивая очень незначительные возможности контроля.

Существует значительная потребность в новых и улучшенных способах и катализаторах для каталитического преобразования углеводородов в водород и твердый углерод, которые являются стабильными и коммерчески ценными, и в то же время обеспечивают возможность контроля морфологии получаемого углерода.

Предварительное обсуждение существующего уровня техники предназначено исключительно для облегчения понимания настоящего изобретения. Следует понимать, что это обсуждение не является подтверждением или признанием того, что любой цитируемый материал был частью известного уровня техники в Австралии на момент даты приоритета данной заявки.

### Краткое описание сущности изобретения

В соответствии с настоящим изобретением предложен способ контроля морфологии графита в процессе производства графита, включающий

приведение в контакт при повышенной температуре металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод;

причем температура составляет от 600 до 1000°C, а избыточное давление составляет от 0 до 100 бар и при этом как температура, так и давление установлены в пределах заданных диапазонов значений, чтобы избирательно синтезировать графитовый материал с необходимой морфологией.

В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, термин "избирательно синтезировать" следует понимать, как относящийся к предпочтительному синтезу одной морфологии в сравнении с другими. Хотя способ согласно настоящему изобретению часто приводит к получению смешанной морфологии. Заявитель определил, что выбор температуры и давления процесса оказывает влияние на морфологию получаемого таким образом графита.

В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, следует понимать, что способ согласно настоящему изобретению можно проводить при более чем одной температуре и/или одном давлении в пределах заданного диапазона. Например, если предполагается температурный диапазон от 600 до 800°C, этап приведения в контакт металлосодержащего катализатора с углеводородным газом можно изначально проводить при 600°C с повышением температуры до 800°C во время контакта металлосодержащего катализатора с углеводородным газом. Аналогично, если предполагается диапазон избыточных давлений от 0 до 8 бар, этап приведения в контакт металлосодержащего катализатора с углеводородным газом можно изначально проводить при избыточном давлении 0 бар с повышением избыточного давления до 8 бар во время контакта металлосодержащего катализатора с углеводородным газом.

В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, термин "избирательность" относится к процентной доле полученного графитового материала с необходимой морфологией.

В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, термин "бар (избыточное)" относится к манометрическому давлению. Как известно специалисту в данной области, манометрическое давление относится к давлению в барах выше атмосферного давления.

В контексте данного описания термин "заданный диапазон значений" относится к конкретному диапазону давлений и температур, который может быть выбран специалистом, чтобы избирательно синтезировать графитовый материал с необходимой морфологией. Специалист в данной области техники способен выбрать соответствующую температуру или температуры, и давление или давления в пределах

этих диапазонов, чтобы избирательно синтезировать необходимый графитовый материал.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой синтетический металлосодержащий катализатор. В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, термин "синтетический" следует понимать как подразумевающий, что материал был синтезирован химическими методами. Синтетические металлосодержащие катализаторы, как правило, имеют высокую степень чистоты.

В одной из форм настоящего изобретения синтетический металлосодержащий катализатор представляет собой синтетический материал, содержащий оксид железа. В одной из форм настоящего изобретения содержащий оксид железа синтетический металлосодержащий катализатор представляет собой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В альтернативной форме настоящего изобретения металлосодержащий катализатор является несинтетическим. В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, термин "несинтетический" следует понимать как подразумевающий, что материал не был синтезирован химическими методами. Хотя термин "несинтетический" включает материалы природного происхождения, следует понимать, что он не исключает материалы, которые подверглись физической обработке, такой как дробление и просеивание, или сепарация.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой несинтетический материал, содержащий оксид железа. В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой несинтетическую руду, содержащую оксид железа. В одной из форм настоящего изобретения содержащая оксид железа несинтетическая руда представляет собой железную руду. Железная руда может представлять собой гематитовую железную руду или гетитовую железную руду.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор может подвергаться этапу предварительной обработки для повышения каталитического действия. Этапы предварительной обработки включают предварительное восстановление при высоких температурах. Авторы изобретения обнаружили, что преимущество применения повышенных температур согласно настоящему изобретению состоит в том, что они могут устранить необходимость такого этапа предварительной обработки.

Как понятно специалисту в данной области техники, графитовый материал может существовать во многих формах, таких как

графитовые волокна, которые представляют собой волокнистые углеродные структуры, как правило, длиной в диапазоне от 100 нм до 100 мкм, причем углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой цилиндрические наноструктуры, содержащие один или множество графитовых слоев, располагающихся концентрически или перпендикулярно к центральной оси, также подпадают под определение графитовых волокон;

углеродные нанолуковицы (УНЛ), которые представляют собой структуры, состоящие из множества сферических графитовых слоев, расположенных концентрическими слоями от центрального ядра, которое, как правило, представляет собой частицу катализатора или полость. Диаметр этих углеродных структур, как правило, находится в диапазоне 50-500 нм;

углеродные микросферы (УМС), которые представляют собой полые глобулярные графитовые структуры, как правило, размером более 500 нм. Они имеют глобулярную форму и могут быть цепочечного типа. Синтетическая форма этой морфологии графита является новой, ранее она была обнаружена в природных естественных условиях только в метеоритах и

графен, который представляет собой одиночные слои или одноатомные слои графита.

В предпочтительной форме настоящего изобретения необходимая морфология выбрана из группы, содержащей графитовые волокна, углеродные нанолуковицы (УНЛ), углеродные микрооболочки (УМО) и графен. Более предпочтительно графитовые волокна содержат смесь из углеродных нанотрубок (УНТ) и других графитовых волокон.

В одной из форм настоящего изобретения УНЛ избирательно синтезируют, причем этап приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод проводят при температуре, составляющей от 700 до 900°C, и избыточном давлении, составляющем от 0 до 8 бар.

В одной из форм данного изобретения температура составляет от 800 до 900°C, а избыточное давление составляет от 2 до 4 бар. В альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 800°C, а избыточное давление составляет 2 бар. В альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 2 бар. В альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 2 бар. В альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 750°C, а избыточное давление составляет 8 бар. В альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 800°C, а избыточное давление составляет 8 бар.

Предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой гематитовый оксид железа или гетитовый оксид железа.

В одной из форм настоящего изобретения УНЛ составляют по меньшей мере 60% от графитового материала. Предпочтительно УНЛ составляют по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 80% или по меньшей мере около 90% от графитового материала.

В одной из форм данного изобретения графитовые волокна избирательно синтезируют, причем этап приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод проводят при температуре, составляющей от 700 до 900°C, и избыточном давлении, составляющем от 0 до 8 бар, а металлосодержащий катализатор представляет собой гетитовый оксид железа.

Предпочтительно температура составляет от 750 до 850°C, а избыточное давление составляет от 0 до 4 бар. Более предпочтительно температура составляет 800°C, а избыточное давление составляет 0 бар.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой железную руду.

В одной из форм настоящего изобретения железная руда представляет собой гетитовую железную руду.

В одной из форм настоящего изобретения графитовые волокна составляют по меньшей мере 50% от графитового материала. Предпочтительно графитовые волокна составляют по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 80% или по меньшей мере около 90% от графитового материала.

В одной из форм настоящего изобретения УМО избирательно синтезируют, причем этап приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод проводят при температуре, составляющей от 800 до 900°C, и избыточном давлении, составляющем от 4 до 9 бар.

Предпочтительно температура составляет от 850 до 900°C, а избыточное давление составляет от 6 до 8 бар. В альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 8 бар. В дополнительной альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 6 бар. Более предпочтительно температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 6 бар. В дополнительной альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 7 бар. В дополнительной альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 7 бар. В дополнительной альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 8 бар. В дополнительной альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 4 бар. В дополнительной альтернативной форме настоящего изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 8 бар.

В одной из форм настоящего изобретения УМО составляют по меньшей мере 60% от графитового материала. Предпочтительно УМО составляют по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 80% или по меньшей мере около 90% от графитового материала.

В одной из форм настоящего изобретения графен избирательно синтезируют, причем этап приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод проводят при температуре, составляющей от 600 до 750°C, и избыточном давлении, составляющем от 0 до 1 бар.

Предпочтительно температура составляет от 600 до 700°C, а избыточное давление составляет 0 бар. Более предпочтительно температура составляет 650°C, а избыточное давление составляет 0 бар.

В одной из форм настоящего изобретения графен составляет по меньшей мере 60% от графитового материала. Предпочтительно графен составляет по меньшей мере около 70%, по меньшей мере около 80% или по меньшей мере около 90% от графитового материала.

В соответствии с дополнительным аспектом настоящего изобретения предложен способ синтеза УНЛ, включающий

приведение в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод,

причем температура составляет от 700 до 900°C, а избыточное давление составляет от 0 до 8 бар.

В одном варианте реализации изобретения температура составляет от 800 до 900°C, а избыточное давление составляет от 2 до 4 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 800°C, а избыточное давление составляет 2 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 2 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 2 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 750°C, а избыточное давление составляет 8 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 800°C, а избыточное давление составляет 8 бар.

Предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или гематитовую железную руду. Более предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В соответствии с дополнительным аспектом настоящего изобретения предложен способ синтеза графитовых волокон, включающий

приведение в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод,

причем температура составляет от 700 до 900°C, избыточное давление составляет от 0 бар до 8 бар, а металлосодержащий катализатор представляет собой  $Fe_3O_4$  или гетитовую железную руду.

Предпочтительно температура составляет от 750°C до 850°C, а избыточное давление составляет от 0 бар до 4 бар. Более предпочтительно температура составляет 800°C, а избыточное давление составляет 0 бар.

Предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой гетитовую железную руду.

В соответствии с дополнительным аспектом настоящего изобретения предложен способ избирательного синтеза УМО, включающий

приведение в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод,

причем температура составляет от 800 до 900°C, а избыточное давление составляет от 4 до 9 бар.

Предпочтительно температура составляет от 850 до 900°C, а избыточное давление составляет от 6 до 8 бар. Более предпочтительно температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 8 бар. Более предпочтительно температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 6 бар. Более предпочтительно температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 6 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 7 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 7 бар. В одном варианте реализации изобретения температура составляет 850°C, а избыточное давление составляет 8 бар. Более предпочтительно температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 4 бар. Более предпочтительно температура составляет 900°C, а избыточное давление составляет 8 бар.

Предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой  $Fe_2O_3$  или гематитовую железную руду. Более предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой  $Fe_2O_3$ .

В соответствии с дополнительным аспектом настоящего изобретения предложен способ синтеза графена, включающий

приведение в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод,

причем температура составляет от 600 до 750°C, а избыточное давление составляет от 0 до 1 бар.

Предпочтительно температура составляет от 600 до 700°C, а избыточное давление составляет 0 бар. Более предпочтительно температура составляет 650°C, а избыточное давление составляет 0 бар.

Предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой  $Fe_2O_3$  или гематитовую железную руду. Более предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой  $Fe_2O_3$ .

В соответствии с настоящим изобретением предложен способ контроля морфологии графита в процессе производства графита, включающий

приведение в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод;

причем температура составляет от 600 до 1000°C, а избыточное давление составляет от 0 до 100 бар, и как температура, так и давление установлены в пределах заданных диапазонов значений, чтобы избирательно синтезировать графитовый материал с необходимой морфологией, при этом

избирательно синтезируют УНЛ, причем этап приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод

проводят при температуре, составляющей от 700 до 900°C, и избыточном давлении, составляющем от 0 до 8 бар;

избирательно синтезируют графитовые волокна, причем этап

приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод

проводят при температуре, составляющей от 700 до 900°C, и избыточном давлении, составляющем от 0 до 8 бар, а металлосодержащий катализатор представляет собой гетитовый оксид железа;

избирательно синтезируют УМО, причем этап

приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод

проводят при температуре, составляющей от 800 до 900°C, и избыточном давлении, составляющем от 4 до 9 бар;

избирательно синтезируют графен, причем этап

приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод проводят при температуре, составляющей от 600 до 750°C, и избыточном давлении, составляющем от 0 до 1 бар.

В одной из форм изобретения диапазон избыточных давлений выбран из любого диапазона, составляющего от около 1 до около 10 бар; от около 2 до около 10 бар; от около 3 до около 10 бар; от около 4 до около 10 бар; от около 5 до около 10 бар; от около 6 до около 10 бар; от около 7 до около 10 бар; от около 8 до около 10 бар и от около 9 до около 10 бар. В дополнительной форме изобретения диапазон избыточных давлений выбран из любого значения, составляющего по меньшей мере около 0 бар; около 1 бар; около 2 бар; около 3 бар; около 4 бар; около 5 бар; около 6 бар; около 7 бар; около 8 бар; около 9 бар и по меньшей мере около 10 бар. В дополнительной форме изобретения диапазон избыточных давлений больше чем около 10 бар и меньше чем около 100 бар.

В одной из форм изобретения температура выбрана из любого значения между 650 и 1000°C; 700 и 1000°C; 750 и 1000°C; 800 и 1000°C; 850 и 1000°C; 900 и 1000°C и 950 и 1000°C. В дополнительной форме изобретения температура выбрана из любого значения, составляющего от 650 до 900°C; от 700 до 900°C и от 800 до 900°C. В дополнительной форме изобретения температура выбрана из любого значения, составляющего от 650 до 750°C; от 750 до 850°C и от 850 до 900°C. В дополнительной форме изобретения температура выбрана из любого значения, составляющего 600°C; 650°C; 700°C; 750°C; 800°C; 850°C; 900°C; 950°C и 1000°C.

В способе согласно данному изобретению предложен избирательный синтез графитового материала с необходимой морфологией. Авторами изобретения подразумевается, что избирательность способа получения необходимого графитового материала может быть достигнута путем изменения заданных диапазонов значений давления и температуры и конкретного применяемого металлосодержащего катализатора. В одной из форм изобретения избирательность в отношении графитового материала с необходимой морфологией составляет по меньшей мере 40%. Предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 45%. Более предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 50%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 55%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 60%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 65%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 70%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 75%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 80%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 85%. Также предпочтительно избирательность составляет по меньшей мере 90%.

В предпочтительной форме настоящего изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой катализатор в виде оксида металла. Как понятию специалисту в данной области техники, оксид металла представляет собой металлосодержащее соединение, которое содержит анионы кислорода. В одной из форм изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой катализатор в виде оксида железа. Предпочтительно катализатор в виде оксида железа выбран из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или любой их смеси.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор является несинтетическим. В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, термин "несинтетический" следует понимать как подразумевающий, что материал не был синтезирован химическими методами. Хотя термин "несинтетический" включает материалы природного происхождения, следует понимать, что он не исключает материалы, которые подверглись физической обработке, такой как дробление и просеивание, или сепарация.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой несинтетический материал, содержащий оксид железа. Предпочтительно металлосодержащий катализатор представляет собой несинтетическую руду, содержащую оксид железа. В предпочтительной форме настоящего изобретения содержащая оксид железа несинтетическая руда представляет собой железную руду. В одной из форм железная руда представляет собой одно из следующего: гематитовая железная руда и гетитовая железная руда.

Не ограничиваясь теорией, авторами изобретения подразумевается, что средний размер частиц металлосодержащего катализатора может влиять на избирательность и выход графитового материала. В одной из форм изобретения металлосодержащий катализатор имеет средний размер частиц, меньший, чем любое значение из 3 см; 2,5 см; 2 см; 1,5 см; 1 см; 9 мм; 8 мм; 7 мм; 6 мм; 5 мм; 4 мм; 3 мм; 2 мм; 1 мм; 750 мкм; 500 мкм; 250 мкм; 200 мкм; 150 мкм; 100 мкм; 50 мкм; 25 мкм; 20 мкм; 15 мкм; 10; 5 и 1 мкм.

В одной из форм настоящего изобретения металлосодержащий катализатор подвергают этапу измельчения частиц для получения необходимого среднего размера частиц. Предпочтительно этап измельчения частиц представляет собой одно или более из помола, дробления, просеивания и других таких эк-



ли катализаторов представляют собой твердый материал с большой площадью поверхности и используются для увеличения доступной площади поверхности катализатора для повышения выхода графитового материала. Катализаторы также могут содержать носитель в своем природном состоянии, что означает, что поверхность металлосодержащего катализатора покрыта/связана активными молекулами и поддерживается сердцевиной, которая может представлять собой материал, отличный от покрытия металлосодержащего катализатора, или материал, аналогичный покрытию металлосодержащего катализатора.

В альтернативной форме изобретения металлосодержащий катализатор представляет собой катализатор на носителе. Как понятно специалисту в данной области техники, катализатор на носителе содержит катализатор и носитель. В одной из форм настоящего изобретения носитель имеет химический состав, отличный от металлосодержащего катализатора. В альтернативной форме настоящего изобретения носитель имеет химический состав, аналогичный металлосодержащему катализатору.

В одной из форм настоящего изобретения углеводородный газ представляет собой метан. В альтернативной форме настоящего изобретения углеводородный газ представляет собой природный газ.

В одной из форм настоящего изобретения этап приведения в контакт при повышенных температурах металлосодержащего катализатора с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод проводят в реакторе, в котором поддерживают определенные диапазоны температур и давлений.

#### **Краткое описание графических материалов**

Дополнительные аспекты данного изобретения более полно описаны в нижеприведенном описании нескольких неограничивающих вариантов его реализации. Это описание включено исключительно в целях иллюстрации настоящего изобретения на примерах. Его не следует воспринимать как ограничение общей сущности, раскрытия или описания изобретения, изложенных выше. Описание приводится со ссылкой на прилагающиеся графические материалы, приведенные исключительно в качестве примера, на которых

на фиг. 1 изображено схематическое представление способа получения водорода и углерода в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения;

на фиг. 2 изображена схема механизма роста многослойного графена и УМО;

на фиг. 3а и 3б изображена схема для разницы между образованием полых сферической оболочки и агломерированных полых цепочечных структур согласно данному изобретению;

на фиг. 4 изображено графическое представление морфологии графита в зависимости от температуры при атмосферном давлении;

на фиг. 5 изображено графическое представление морфологии графита в зависимости от давления при температуре 850°C;

на фиг. 6 проиллюстрировано полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение УНЛ, полученных в соответствии с данным изобретением;

на фиг. 7 проиллюстрировано полученное на туннельном электронном микроскопе (ТЭМ) изображение простой УНЛ, полученной в соответствии с данным изобретением;

на фиг. 8 проиллюстрировано СЭМ-изображение УМО, полученной в соответствии с данным изобретением;

на фиг. 9 проиллюстрировано ТЭМ-изображение УМО, полученной в соответствии с данным изобретением;

на фиг. 10 проиллюстрировано СЭМ-изображение графитовых волокон, полученных в соответствии с данным изобретением;

на фиг. 11 проиллюстрировано ТЭМ-изображение УМО, полученной в соответствии с данным изобретением;

на фиг. 12 проиллюстрировано СЭМ-изображение графитовых волокон, полученных в соответствии с данным изобретением; и

на фиг. 13 проиллюстрировано ТЭМ-изображение графена, полученного в соответствии с данным изобретением.

#### **Подробное описание предпочтительных вариантов реализации изобретения**

Для специалистов в данной области техники будет очевидно, что описанное в данном документе изобретение может быть подвержено вариациям и модификациям, отличным от тех, которые описаны специальным образом. Данное изобретение включает все такие вариации и модификации. Также данное изобретение включает все этапы, признаки, составы и соединения, на которые были приведены ссылки или которые были указаны в описании, в индивидуальном порядке или вместе, в любой или во всех комбинациях, или любые два или большее количество этапов или признаков.

Каждый документ, ссылка, заявка на патент или патент, цитируемые в этом тексте, явным образом в полном объеме включены в данный документ посредством ссылки, что означает, что читатель должен их читать и воспринимать как часть этого текста. Единственной причиной того, что документ, ссылка, заявка на патент, или патент, цитируемые в этом тексте, не повторяются в этом тексте, является стремление к лаконичности. Однако цитируемый материал или информацию, содержащуюся в этом материале, не следует воспринимать как общий известный уровень техники.

Инструкции производителя, описания, спецификации продуктов и таблицы продуктов для любых из продуктов, упоминаемых в данном документе или в любом из включенных в данный документ посредством ссылки документов, включены в данный документ посредством ссылки и могут использоваться при практической реализации данного изобретения.

Настоящее изобретение не ограничивается объемом любого из конкретных описанных в данном документе вариантов реализации. Эти варианты реализации изобретения предназначены исключительно в целях иллюстрации. Понятно, что функционально эквивалентные продукты, составы и способы входят в объем изобретения, описанного в данном документе.

Описанное в данном документе изобретение может включать один или большее количество диапазонов значений (например, размера, концентрации и т. д.). Диапазон значений следует воспринимать как включающий все значения в пределах диапазона, включая значения, определяющие диапазон, и значения, близкие к диапазону, которые приводят к такому же или по существу к такому же результату, что и значения, непосредственно близкие к значению, которое определяет границу диапазона.

В тексте данного описания, если иное не следует из контекста, слово "содержать" или его вариации, такие как "содержит" или "содержащий", следует понимать, как подразумевающее включение указанного целого числа или группы целых чисел, но не исключение любого другого целого числа или группы целых чисел.

Другие определения для некоторых используемых в данном документе терминов можно найти в подробном описании изобретения и повсеместно применять. Если не указано иное, все научные и технические термины, употребляемые в данном документе, имеют те же значения, которые обычно подразумеваются специалистом в области техники, к которой принадлежит данное изобретение.

Ниже приведено обсуждение признаков изобретения со ссылкой на следующее неограничивающее описание и примеры.

В общей форме данное изобретение относится к способу получения водорода и твердого углерода. В частности, настоящее изобретение относится к способу контроля морфологии графита в процессе производства графита.

Способ контроля морфологии графита в процессе производства графита включает приведение в контакт металлосодержащего катализатора с углеводородным газом при повышенной температуре для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод;

причем температура составляет от 600 до 1000°C, а избыточное давление составляет от 0 до 100 бар и при этом как для температуры, так и для давления установлены заданные значения, чтобы избирательно синтезировать необходимую морфологию.

Углеводородный газ может представлять собой любой поток газа, содержащий легкие углеводороды. Иллюстративные примеры углеводородного газа включают, но не ограничиваются этим: природный газ, газ из угольных пластов, газ из органических отходов и биогаз. Состав углеводородного газа может существенно варьироваться, но в общем случае содержит один или более легких углеводородов из группы, содержащей: метан, этан, этилен, пропан и бутан.

В предпочтительном варианте реализации изобретения углеводородный газ содержит главным образом метан.

Металлосодержащий катализатор может быть выбран из группы, включающей в себя соединения, содержащие оксид железа, такие как гематитовый оксид железа и гетитовый оксид железа.

Металлосодержащий катализатор располагается в реакторе таким образом, чтобы металлосодержащий катализатор мог контактировать с углеводородным газом. Например, металлосодержащий катализатор может располагаться на по существу горизонтальной поверхности реактора и подвергаться воздействию поперечного потока углеводородного газа.

В альтернативном варианте металлосодержащий катализатор может быть суспендирован в реакторе с псевдооживленным слоем, который подвергается воздействию продольного потока углеводородного газа.

Согласно фиг. 1 описан способ 10 для получения водорода 12 и углерода 14 из углеводородного газа, например, природного газа 16.

В варианте реализации изобретения, показанном на фиг. 1, данный способ осуществляют в реакторе 18, в который загружен металлосодержащий катализатор, например, оксид железа 20. Оксид железа 20 измельчают до <150 мкм перед загрузкой в реактор 18.

Понятно, что количество катализатора, загружаемого в реактор, связано с количеством углерода на выходе, которое зависит от скорости дезактивации (путем инкапсулирования углерода). Заявителем подразумевается, что скорость дезактивации варьируется в зависимости от получаемой морфологии углерода.

Природный газ 16 направляют в реактор 18, который имеет повышенные температуру и давление в месте контакта с оксидом железа 20, для получения газообразного водорода 12 и углерода 14. Указанный способ приводит к отложению углерода 14 на металлосодержащем катализаторе 20. Часть природного газа 16 остается непрореагировавшей и смешивается с получаемым газообразным водородом 12 с обра-

зованием первого потока газа 28.

Способ согласно настоящему изобретению позволяет осуществлять избирательный синтез графитовых волокон, предпочтительно в форме углеродных нанотрубок (УНТ), углеродных нанолуковиц (УНЛ), углеродных микрооболочек (УМО) и графена.

Морфология получаемого углерода 14 определяется температурой и давлением способа.

Не желая быть связанными теорией, заявителем подразумевается, что более высокие скорости отложения углерода приводят к получению большего количества типов оболочечного графита, таких как УНЛ и УМО, в отличие от графитовых волокон, для которых требуются более низкие и стабильные скорости отложения. Понятно, что на скорость отложения углерода влияют условия реакции, в частности, температура и давление реакции. Более высокие температуры реакции повышают скорость реакции путем повышения кинетики и термодинамики реакции. Давление также повышает скорость реакции в случае инкапсулирующих типов углерода вследствие того, что реакция достигает диффузионного предела, когда графит создает барьер между реагирующим газом и металлосодержащим катализатором.

Когда происходит реакция, реагирующий газ восстанавливает частицы катализатора в виде оксида железа до элементарного железа и выделяет небольшие количества водного пара, СО и СО<sub>2</sub> в качестве побочных продуктов. После восстановления реагирующий газ продолжает разлагаться на поверхности восстановленных частиц оксида железа, что приводит к получению газообразного водорода и поверхностного углерода. Этот углерод диффундирует через поверхность частицы до насыщения частицы и образует карбид металла, например карбид железа (Fe<sub>3</sub>C) в случае применения катализатора в виде оксида железа. Этот карбид является метастабильным при температурах выше 680°C и легко распадается снова на феррит и углерод, причем углерод осаждается в виде графита. Реакция может продолжаться до тех пор, пока реагирующий газ может контактировать с поверхностью частиц металлосодержащего катализатора. Этот цикл, называемый "карбидным циклом" продолжается до тех пор, пока реагирующий газ станет не способен диффундировать через оболочечный графит для контакта с металлосодержащим катализатором.

Поликристаллические частицы оксида железа могут приводить к получению морфологии графита, во много раз меньшей их физических размеров, благодаря явлению, называемому металлическим пылеобразованием. Металлическое пылеобразование является принятым в промышленности термином, употребляемым для описания реакции дезинтеграции металлического материала (часто железосодержащего) на фрагменты и графит в науглероживающей среде. Этот эффект инициируется молекулами метана (или других углеродсодержащих газов), которые адсорбируются и диссоциируются на поверхности металлосодержащего катализатора, и диффузией получаемого в результате углерода через поверхность объема металла. После насыщения этого внешнего слоя углеродом он образует карбид металла, а затем осаждается с границ металлических зерен в виде графитового углерода. Со временем это приводит к созданию межзернового давления, которое отделяет металлические карбидные частицы от исходного объема металла и приводит к дезинтеграции металлической структуры путем "пылеобразования".

Как понятно специалисту в данной области техники, разные металлосодержащие материалы имеют разный размер поликристаллических металлических частиц. Если поликристаллические металлические частицы превышают пороговый размер, понятно, что изначально реакция будет происходить на периферии частицы металлосодержащего катализатора с формированием графитовой "кожи" на поверхности частицы. Если для условий реакции характерна низкая кинетическая энергия (атмосферное давление и <750°C соответственно), эта графитовая кожа сильно замедляет скорость реакции путем ограничения контакта реагирующего газа с поверхностью металлосодержащего катализатора. Более низкая скорость обеспечивает возможность диффузии углерода в объем частицы металлосодержащего катализатора и приводит к распыливанию частицы металлосодержащего катализатора и эксфолиации графитовой кожи в виде многослойного графена.

При более высоких скоростях отложения углерода (при реакционном давлении >3 бар абсолютного давления и температуре >800°C) считается, что поверхностный графит не ингибирует реакцию карбидного цикла, а большая скорость реакции не обеспечивает достаточное количество времени для диффузии углерода в объем частицы металлосодержащего катализатора. Графит продолжает нарастать на поверхности частицы металлосодержащего катализатора до разрушения, оставляя структуру УМО-типа. Это разрушение приводит к распыливанию частицы металлосодержащего катализатора и исключению из УМО-структуры, оставляя полую сферическую оболочку. В альтернативном варианте рост может включать циклический процесс роста и разрушения графита, при котором каждая разрушенная часть слипается с предыдущей частью, приводя к образованию агломерированных полых цепочечных структур. Схема механизма роста многослойного графена и УМО, подразумеваемая Заявителем, показана на фиг. 2. Разница между образованием полых сферической оболочки и агломерированных полых цепочечных структур показана на фиг. 3а и 3б.

Заявителем подразумевается, что УНЛ и графитовые волокна образуются после распыливания поликристаллических металлических частиц. Размер распыляемых частиц зависит от размера кристаллической частицы металлосодержащего материала. Материалы с меньшим размером кристаллических частиц

позволяют получать больше графитовых волокон, тогда как более крупные частицы позволяют получать больше УНЛ. Гетитовые руды, например, содержат более мелкие кристаллические частицы, чем, например, гематитовые руды и, следовательно, позволяют получать более высокую долю графитовых волокон.

Заявителем подразумевается, что примеси в углеводородном газе и/или металлосодержащем катализаторе могут влиять на получаемую морфологию. Ожидается, что примеси в углеводородном газе будут менять кинетику реакции и влиять на скорость роста углерода. Можно ожидать, что примеси в металлосодержащем катализаторе могут влиять на характеристики получаемой морфологии, нарушая протекание обсуждаемых выше механизмов роста.

Способ согласно настоящему изобретению применяли для получения ряда морфологии графитового углерода, включая углеродные нанолуковицы (УНЛ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные микрооболочки (УМО) и графен.

Ниже данное изобретение описано с помощью неограничивающих примеров.

#### Экспериментальные результаты

Проводили серию экспериментов для оптимизации получения необходимой морфологии. На фиг. 4 и 5 изображены результаты испытаний по воздействию температуры и давления на морфологию получаемого углерода. В обоих этих примерах использовали гематитовый катализатор аналитической степени чистоты, измельченный до среднего размера частиц менее чем 5 мкм.

Ряд испытаний проводили в температурном диапазоне от 650 до 950°C с шагом 50°C и избыточном давлении от 0 до 8 бар с шагом 1 бар.

На фиг. 4 изображено воздействие, которое повышение температуры оказывает на морфологию, если давление поддерживают на уровне постоянного атмосферного давления. Как видно по результатам, при более низкой температуре, составляющей ~650°C, приоритетным был синтез графена. При повышении температуры приоритетным становился синтез УНЛ.

На фиг. 5 изображено воздействие, которое повышение давления оказывает на морфологию, если температуру поддерживают на уровне 850°C. Как видно по результатам, при более низком давлении приоритетным был синтез УНЛ. При повышении давления приоритетным становился синтез УМО.

В табл. 1 приведены предпочтительные условия и диапазон условий для избирательного синтеза каждого типа морфологии. Числа в скобках представляют полный диапазон условий, при которых происходит избирательный синтез каждого типа морфологии. Число перед скобками представляет предпочтительное условие с точки зрения авторов изобретения.

Таблица 1. Предпочтительные условия для каждой морфологии графита

	УНЛ	Графитовые волокна	УМО	Графен
Температура (°C)	900 (700-900)	800 (700-900)	900 (800-900)	650 (650-750)
Избыточное давление (бар)	0 (0-8)	0 (0-8)	8 (>4)	0
Типы оксида железа	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (все)	Гетитовая железная руда (все)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (все)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (все)
Избирательный синтез	90 (20-90%)	50 (5-50%)	90 (0-90%)	80 (0-80%)
Выход при предпочтительном (гC/гFe)	8	4	20	4

#### УНЛ

УНЛ избирательно синтезировали приблизительно в 90%, применяя гематитовый катализатор при 800-900°C и атмосферном давлении. Выход УНЛ через 19 ч реакции составлял приблизительно 8 г УНЛ на грамм элементарного железа. Избирательность в отношении УНЛ снижалась при повышении давления, а образование УМО становилось приоритетным выше ~4 бар (избыточное). На фиг. 6 проиллюстрировано полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение УНЛ, полученных при 900°C и атмосферном давлении с применением катализатора на основе гематитового оксида железа. На фиг. 7 проиллюстрировано полученное на туннельном электронном микроскопе (ТЭМ) изображение простой УНЛ, полученной при 900°C и атмосферном давлении с применением катализатора на основе гематитового оксида железа.

#### УМО

УМО избирательно синтезировали приблизительно в 90%, применяя гематитовый катализатор при 850°C и избыточном давлении 8 бар. Эти типы морфологии наблюдали, только если избыточное давление превышало 4 бар. Выход УМО через 19 ч реакции составлял приблизительно 20 г УМО на грамм железа. На фиг. 8 проиллюстрировано СЭМ-изображение УМО, полученной при 850°C с применением гематитового оксида железа в качестве катализатора при избыточном давлении 8 бар. На фиг. 9 показано ТЭМ-изображение УМО, полученной при 850°C с применением гематита при избыточном давлении 8 бар.

### Графитовые волокна/УНТ

Графитовые волокна/УНТ избирательно синтезировали приблизительно в 50%, применяя катализатор на основе гетитового оксида железа при 800°C и атмосферном давлении. Выход УНТ через 19 ч реакции составлял приблизительно 4 г УНТ на грамм железа. На фиг. 10 проиллюстрировано СЭМ-изображение УНТ, полученной при 800°C с применением гетитового оксида железа в качестве катализатора при атмосферном давлении. На фиг. 11 проиллюстрировано ТЭМ-изображение УМО, полученной при 800°C с применением гематитового оксида железа в качестве катализатора при атмосферном давлении.

### Графен

Графен избирательно синтезировали приблизительно в 80%, применяя катализатор на основе гематитового оксида железа при 650°C и атмосферном давлении. Выход графена через 24 ч реакции составлял приблизительно 4 г графена на грамм железа. На фиг. 12 проиллюстрировано СЭМ-изображение графена, полученного при 650°C с применением гематитового оксида железа в качестве катализатора при атмосферном давлении. На фиг. 13 проиллюстрировано ТЭМ-изображение графена, полученного при 650°C с применением гематитового оксида железа в качестве катализатора при атмосферном давлении.

Таблица 2. Дополнительные испытания для предпочтительных типов морфологии УНЛ и/или УМО

Темп. °C	Избыточное давление, бар	УНЛ (Изб. %)	УНТ (Изб. %)	УМО (Изб. %)	Графен (Изб. %)
900	4	50	<1	50	<1
900	8	10	<1	90	<1
800	4	70	<1	25	5
800	8	65	<1	30	5
750	8	80	5	10	5

В дополнение к экспериментам, приведенным в табл. 1, через синтетический оксид железа или содержащую оксид железа руду пропускали газообразный метан при значениях давления и температуры, приведенных в табл. 2. Эти результаты показывают, что при избыточных давлениях от 4 до 8 бар и более низких температурах, составляющих 750-800°C, повышается избирательность в отношении УНЛ. При более высоких температурах при одинаковых значениях давления повышается избирательность в отношении УМО.

Хотя настоящее изобретение не ограничено их применением, заявитель обнаружил, что посредством применения несинтетических катализаторов графитовый твердый углерод можно получать недорого и легко масштабируемым способом.

Хотя во всех вышеприведенных примерах используются образцы оксида железа, подразумевается, что замещение оксида железа другими металлосодержащими катализаторами будет влиять на морфологию получаемого графита. Примерами других металлических руд, которые могут быть включены, являются никелевая, кобальтовая и золотая.

Заявитель обнаружил, что морфологию графитового твердого углерода можно контролировать, выбирая металлосодержащий катализатор и температуру и давление реакции. Как показано в примерах, один катализатор (гематитовый оксид железа) можно использовать для избирательного получения одного из трех разных типов морфологии, контролируя температуру и давление, в то время как замещение гематитового оксида железа гетитовым оксидом железа в аналогичных условиях позволяет получить другую морфологию.

Способ согласно настоящему изобретению в особенности имеет преимущество по сравнению со способами, соответствующими известному уровню техники, для которых необходимы специально созданные катализаторы высокой степени чистоты, которые предназначены для конкретных типов морфологии. Такие катализаторы, как, например, наностержни  $Fe_2O_3$ , являются очень дорогостоящими в получении, вследствие чего возникают трудности, связанные с их получением в крупных масштабах. Наряду с повышением затрат на производство, для этих катализаторов необходимы специальные инертные носители для увеличения площади поверхности активного элемента катализатора и, как следствие, повышения каталитической активности. Специальные инертные носители не только увеличивают стоимость способа, но они также предназначены для конкретных катализаторов и не позволяют управлять морфологией получаемого графита. В отличие от этих предшествующих способов, преимущество способа согласно данному изобретению состоит в том, что он позволяет получать разные типы морфологии графита без необходимости в катализаторе на носителе.

Для специалистов в данной области техники будет очевидно, что описанное в данном документе изобретение может быть подвержено вариациям и модификациям, отличным от тех, которые описаны специальным образом. Данное изобретение включает все такие вариации и модификации. Также данное изобретение включает все этапы, признаки, составы и соединения, на которые были приведены ссылки или которые были указаны в описании, в индивидуальном порядке или вместе, в любой или во всех комбинациях, или любые два или большее количество этапов или признаков.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ контроля морфологии графитового материала в процессе производства графитового материала, включающий

приведение в контакт при повышенной температуре катализатора природного происхождения на основе поликристаллического оксида железа с углеводородным газом для каталитического преобразования по меньшей мере части углеводородного газа в водород и углерод;

причем температура составляет от 600 до 1000°C, а избыточное давление составляет от 1 до 10 бар и при этом как температура, так и давление установлены в пределах заданных диапазонов значений, чтобы избирательно синтезировать графитовый материал с морфологией, выбранной из группы, содержащей графитовые волокна, углеродные нанолуковицы (УНЛ), углеродные микрооболочки (УМО) и графен; при этом углеводородный газ содержит один или более газообразных углеводородов, выбранных из группы, содержащей метан, этан, этилен, пропан и бутан.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор на основе оксида железа выбран из  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  или любой их смеси.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатор на основе оксида железа выбран из гематитовой железной руды и гётитовой железной руды или любой их смеси.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что углеводородный газ представляет собой метан.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что углеводородный газ представляет собой природный газ.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, где морфология представляет собой углеродные нанолуковицы (УНЛ) и температура составляет от 700 до 900°C, а избыточное давление составляет от 1 до 8 бар.

7. Способ по п.6, где температура составляет от 800 до 900°C, а избыточное давление составляет от 2 до 4 бар.

8. Способ по любому из пп.1-5, где морфология представляет собой графитовые волокна и температура составляет от 700 до 900°C, а избыточное давление составляет от 1 до 8 бар и катализатор на основе оксида железа представляет собой гётитовый оксид железа.

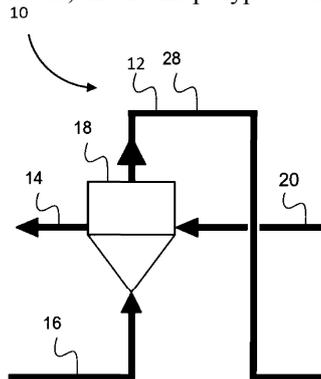
9. Способ по п.8, где температура составляет от 750 до 850°C, а избыточное давление составляет от 1 до 4 бар.

10. Способ по любому из пп.1-5, где морфология представляет собой углеродные микрооболочки (УМО) и температура составляет от 800 до 900°C, а избыточное давление составляет от 4 до 9 бар.

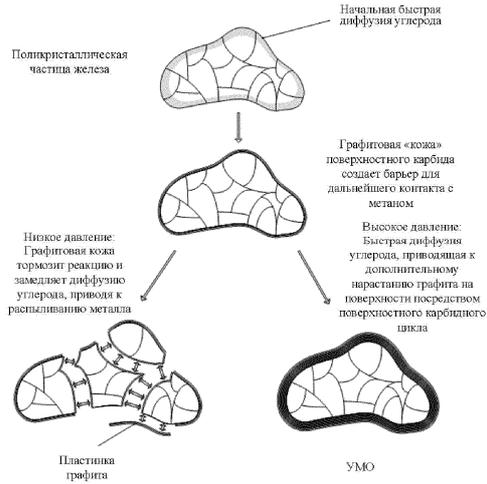
11. Способ по п.10, где температура составляет от 850 до 900°C, а избыточное давление составляет от 6 до 8 бар.

12. Способ по любому из пп.1-5, где морфология представляет собой графен и температура составляет от 600 до 750°C, а избыточное давление составляет 1 бар.

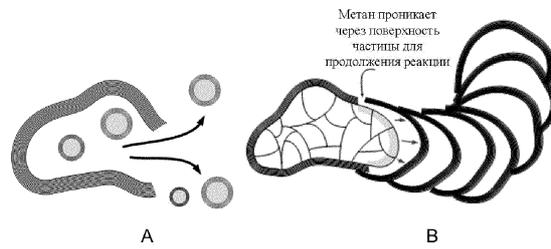
13. Способ по п.12, отличающийся тем, что температура составляет от 600 до 700°C.



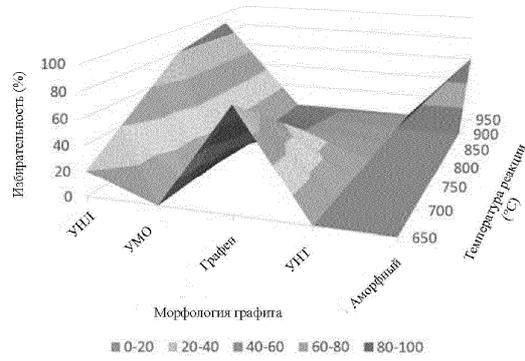
Фиг. 1



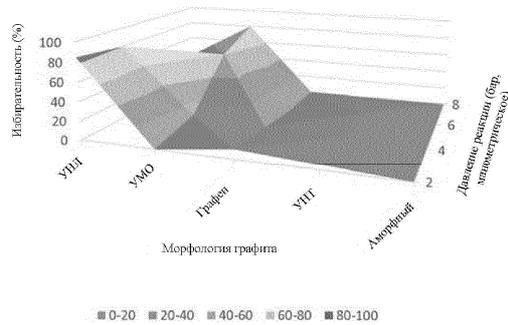
Фиг. 2



Фиг. 3

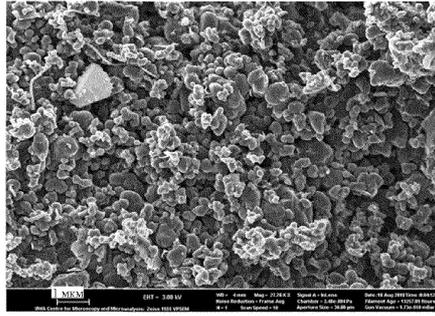


Фиг. 4

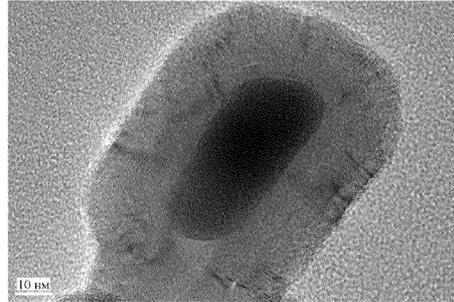


Фиг. 5

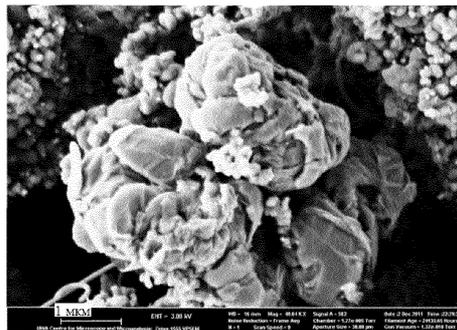
048078



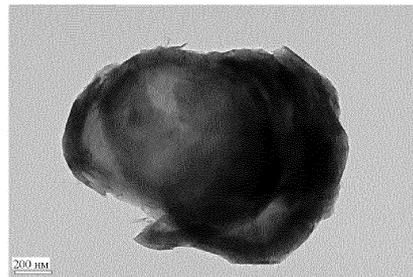
Фиг. 6



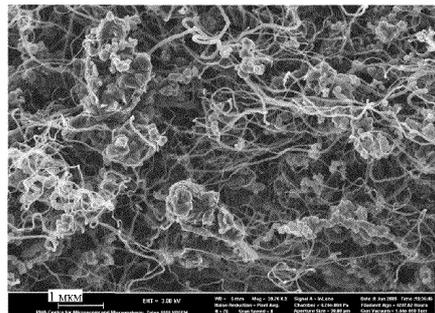
Фиг. 7



Фиг. 8

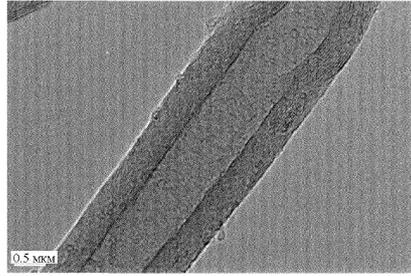


Фиг. 9

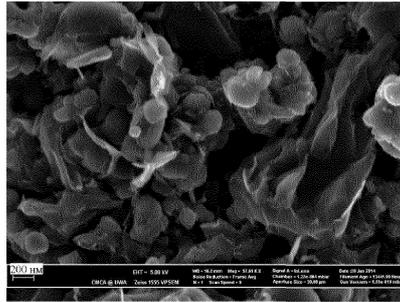


Фиг. 10

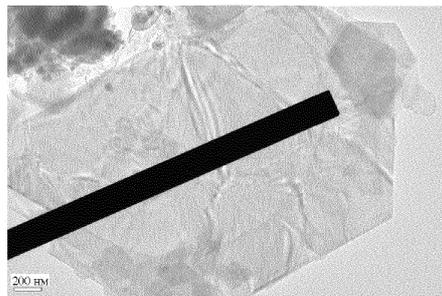
048078



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13