

УДК 66.097.1:661.666

## Пористые углеродные материалы типа сибунита

Г. В. ПЛАКСИН

Омский филиал Института катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: plaksin@incat.okno.ru

(Поступила 20.04.2001)

### Аннотация

Рассмотрены строение и свойства новых синтетических композиционных пористых углеродных материалов типа сибунита. Технология синтеза сибунита включает в себя последовательные стадии получения формованной пористой матрицы различного размера и формы из дисперсного углерода, нанесения на матрицу пиролизического углерода и частичной селективной газификации композитов. Установлены зависимости, связывающие параметры первичных морфологических единиц дисперсного углерода и условий синтеза композитов с параметрами текстуры и свойствами композитов. Представлен ассортимент композитов и возможные области их применения.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы (ПУМ) нашли широкое применение в процессах сорбции и катализа. Использование углеродных материалов в катализе обусловлено рядом их специфических свойств и доступностью. По каталитическим свойствам катализаторы на углеродных носителях часто превосходят катализаторы на оксидных носителях. На основе углеродных носителей получают широкий набор катализаторов для крупнотоннажных химических процессов. Для каждого каталитического процесса, в зависимости от условий его проведения, кинетических закономерностей и удельной каталитической активности катализатора, могут быть подобраны оптимальные пористая структура (текстура) и форма и размер зерен катализатора, обеспечивающие наибольшую скорость реакции и оптимальные гидродинамические характеристики процесса [1–3].

В настоящее время промышленность выпускает ограниченный ассортимент пористых углеродных материалов, используемых в качестве носителей катализаторов. Для пригото-

вления промышленных катализаторов используются в основном активные угли каменноугольного или растительного происхождения. Однако широкое применение промышленных активных углей в качестве носителей зачастую ограничено их микропористой структурой, которая не является оптимальной для многих катализаторов. Часто не соответствуют параметрам каталитических процессов форма и размер гранул носителей. В ряде процессов использование промышленных активных углей ограничено высоким содержанием в них минеральных примесей и серы, а также низкими прочностными характеристиками, приводящими к уменьшению срока службы и потерям катализаторов. Для современных каталитических технологий необходимо создание пористых углеродных материалов с новым сочетанием свойств, которые не могут быть получены в рамках использования традиционных видов сырья и технологических подходов. Для таких каталитических технологий требуются новые носители с гораздо более крупными и регулярными порами, чем у существующих сегодня традиционных носителей на основе растительного и каменноугольного сырья [4–6].

Значительно большие возможности могут быть реализованы при создании новых типов носителей на основе синтетических композиционных углерод-углеродных материалов. Использование синтетических материалов с заранее заданными свойствами позволяет целенаправленно конструировать пористые материалы и прогнозировать их структуру и свойства. Разработанные к настоящему времени вопросы теории и практики посвящены главным образом получению и исследованию микропористых углеродных материалов [7–13], в то время как целенаправленный синтез и регулирование пористой структуры мезо- и макропористых материалов мало изучены и не нашли широкой практической реализации.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению строения и свойств нового класса мезопористых углеродных материалов, получивших название сибунита [14], анализу процессов, протекающих на различных стадиях их приготовления.

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ТИПА СИБУНИТА

Как исходное сырье для синтеза пористых композиционных углеродных материалов значительный интерес представляет технический углерод (ТУ, сажа) [15]. Известны несколько подходов (схем, технологий) к созданию пористых композиционных углерод-углеродных материалов на основе ТУ [16–18]. Один из них предусматривает смешивание ТУ

с углеводородным связующим с образованием массы, которая формуется или гранулируется до получения зерен заданной формы. Зерна далее подвергаются термообработке в инертной или восстановительной среде [16]. В процессе термообработки происходит карбонизация углеводородного связующего с образованием пористого углерода, который связывает глобулы ТУ.

Другой подход, разработанный в ИК СО РАН, включает в себя последовательные стадии получения формованной матрицы из дисперсного углеродного сырья различной формы и размера, осаждения на матрицу пиролитического углерода (ПУ) и стадии частичной селективной газификации-активации композитов [14, 19–25]. Реализация этого подхода позволила разработать синтетические пористые углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) нового класса для процессов адсорбции и катализа, а также технологию их получения. Эти материалы получили название "сибунит" – сибирский углеродный носитель. Свойства материалов типа сибунита, а также научные основы технологии их приготовления рассмотрены в ряде обзоров [6, 9, 26] и публикаций [14, 23, 24, 27–29]. Схематично процесс получения таких материалов, в котором возможны несколько маршрутов [22, 23], представлен на рис. 1.

*Формирование пористой структуры в процессе уплотнения ТУ пироуглеродом*

Первый маршрут (см. рис. 1) включает стадии получения матрицы из ТУ в виде гранул

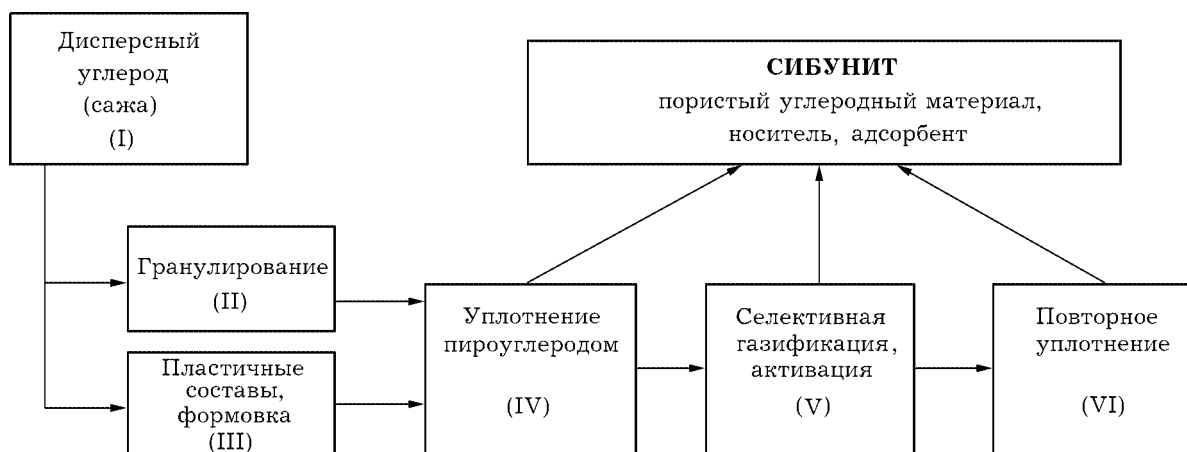


Рис. 1. Блок-схема получения материалов типа сибунита [22, 23].

сферической (II) или сложной формы (III), затем стадию уплотнения матрицы отложением пироуглерода (IV), образующегося при пиролизе газообразных углеводородов [22, 24, 27, 28, 30, 31]. Получаемый по данному способу пористый углеродный материал представляет собой глобулярную систему, образованную первичными морфологическими единицами ТУ, которые связываются между собой пиролитическим углеродом. Поры в таких телах представляют собой полости между частями и агрегатами ТУ.

В данной пористой системе, как и в других корпускулярных телах, параметры текстуры, адсорбционные и механические свойства ПУМ определяются и могут регулироваться в первую очередь природой ТУ (формой и размером первичных морфологических образований – частиц и агрегатов, плотностью их упаковки в матрице) и степенью уплотнения ТУ пироуглеродом ( $\alpha$ ), т. е. соотношением в композите пиролитического углерода и ТУ ( $\alpha = \text{ПУ}/\text{ТУ}$ ).

Экспериментально установлено [22, 24, 27], что для материалов на основе ТУ, различающихся размером первичных глобул и агрегатов, преобладающий размер пор находится в прямой зависимости от размеров глобул ( $d_i$ ) и агрегатов ( $D_a$ ) ТУ (рис. 2, а). Для композиционных материалов на основе любого типа ТУ суммарный объем пор, удельная адсорбционная поверхность и механическая прочность определяются первоначальной плотностью упаковки частиц и агрегатов ТУ в матрице, а также степенью уплотнения ТУ пироуглеродом. Для композитов на основе одного типа ТУ распределение пор по размерам определяется как степенью уплотнения ТУ пироуглеродом, так и особенностями отложения пироуглерода в матрице ТУ, которые зависят от условий осаждения пироуглерода. По мере увеличения  $\alpha$  происходит уменьшение суммарного объема и преимущественного размера пор (см. рис. 2, б).

Для сибунита на основе любых марок ТУ удельная адсорбционная поверхность композитов снижается по мере увеличения  $\alpha$  [22, 24], причем при малых  $\alpha$  наиболее резкое снижение наблюдается для мелкодисперсных типов ТУ (рис. 3). Наблюдаемое снижение удельной поверхности существенно зависит

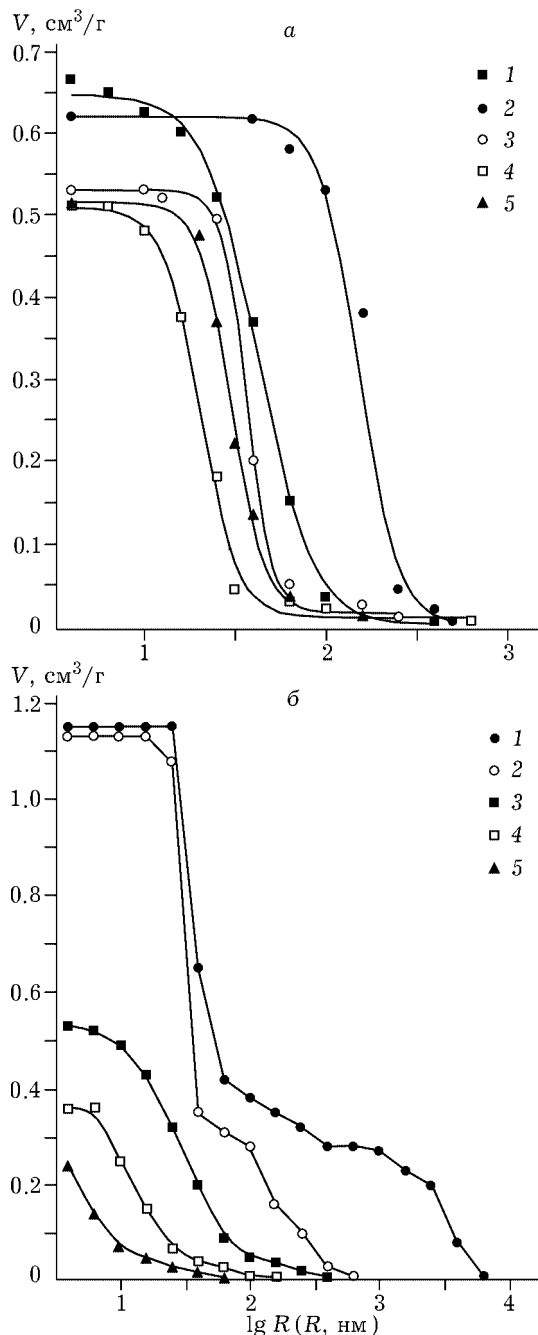


Рис. 2. Изменение пористой структуры композитов, образующихся в процессе уплотнения технического углерода пироуглеродом [23, 24]: а – на основе марок технического углерода П399Э (1), П803 (2), П267Э (3), П145 (4), П514 (5); б – на основе технического углерода П145 с различной степенью уплотнения  $\alpha$ , г/г: 0.10 (1), 0.28 (2), 0.89 (3), 1.62 (4), 2.60 (5).

от структуры исходного ТУ и механизма осаждения пироуглерода.

Механическая прочность гранул композитов (II) возрастает по мере увеличения степени уплотнения  $\alpha$ . Низкая прочность исходных гранул ТУ обусловлена их рыхлой структурой,

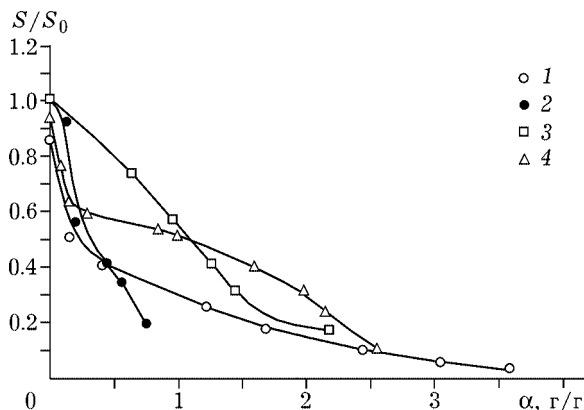


Рис. 3. Относительное изменение удельной поверхности сибунита в зависимости от степени уплотнения пироуглеродом [24]. Марка ТУ: П267Э (1), П399Э (2), П803 (3), П45 (4).

относительно малым числом контактов первичных глобул и агрегатов ТУ и низкой прочностью самих контактов. Осаждение ПУ приводит к заполнению порового пространства гранул ТУ с полной потерей "индивидуальности" первичных контактов между глобулами ТУ, в результате чего происходит переход от рыхлоупакованной глобулярной системы к консолидированной системе [32, 33]. Механическая прочность такой системы определяется уже не механической прочностью контактов между первичными глобулами и агрегатами ТУ, а "живым сечением" твердой фазы или ее объемной долей  $(1 - \varepsilon)$  в объеме гранул, где  $\varepsilon$  — суммарная остаточная пористость гранул. При  $\varepsilon \leq 0.5$  прочность сибунита удовлетворительно описывается уравнением Бальшина для консолидированных систем [33]:

$$\Pi = \Pi_0 (1 - \varepsilon)^n$$

где  $\varepsilon = V - \rho / (1 + \rho V)$ ,  $V$  — объем пор,  $\rho$  — пикнометрическая плотность носителя,  $\Pi_0$  — предельная прочность, получаемая экстраполяцией до  $\varepsilon = 0$  (для ТУ П514  $\Pi_0 = 1800$  кг/см<sup>2</sup>;  $n \approx 4.0$ ). Экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что механическая прочность композитов, полученных в результате уплотнения ТУ пироуглеродом, при достаточно высоких степенях уплотнения  $\alpha$  в основном зависит от остаточной пористости, в то время как удельная поверхность и объем пор существенно зависят от исходных структурных характеристик ТУ.

Этот способ синтеза предпочтительно применять для получения мезо- и макропористых, имеющих низкую удельную поверхность,

высокопрочных, высокочистых, химически и термически стабильных композиционных углеродных материалов типа сибунита.

#### Формирование пористой структуры в процессе активации уплотненной матрицы

Второй маршрут (см. рис. 1) включает стадии (II-III) получения пористой матрицы из ТУ, последующее уплотнение матрицы пироуглеродом (IV), затем стадию активации (V), на которой производится частичная селективная газификация композитов, полученных на стадии IV. Поступающий на стадию активации материал может иметь различную степень уплотнения  $\alpha$  (вплоть до предельной). На стадии активации текстура и свойства пористых материалов определяются и могут регулироваться следующими параметрами [14, 19, 23, 28, 29, 34, 35]:

- природой ТУ и его свойствами;
- степенью уплотнения матрицы ТУ пироуглеродом;
- степенью обгара  $\eta$  — потерей массы композита ( $\eta = \Delta m / m_0$ ) при активации;
- природой газифицирующего агента и условиями активации.

Материалы, получаемые по данному способу, могут иметь все разновидности пор. Во-первых, это мезо- и макропоры, которые сформировались в композите на стадии его уплотнения ТУ пироуглеродом (1-й маршрут). Во-вторых, это поры, которые вновь формируются в процессе селективной газификации композитов. Их размер и распределение определяются и регулируются главным образом свойствами исходного ТУ и степенью обгара композиционных материалов. Для формирования пористой структуры композитов на стадии активации принципиальное значение имеет соотношение реакционной способности ТУ и пироуглерода, определяющее их относительные скорости выгорания в композите при газификации. Немаловажное значение имеет также механизм выгорания частиц ТУ, который не одинаков для различных марок ТУ. В зависимости от типа ТУ и природы газифицирующего агента в процессе активации ТУ могут формироваться или полые или пористые глобулы ТУ. В процессе активации ком-

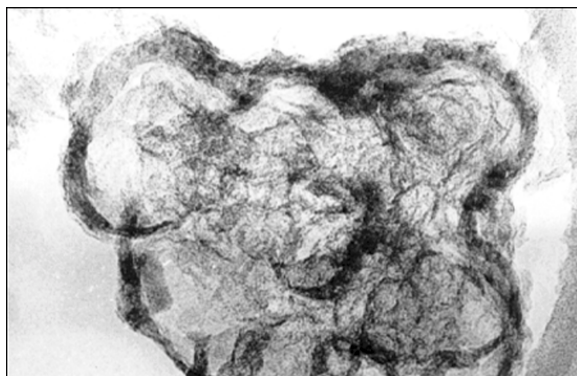


Рис. 4. Электронная микрофотография материала типа сибунита после стадии активации. Ув. 200 000.

позитов по мере увеличения степени обгара происходит преимущественное (селективное) выгорание ТУ из композита вследствие его более высокой реакционной способности. В зависимости от степени обгара и механизма выгорания частиц ТУ происходит или полное, или частичное выгорание частиц ТУ из композитов. При полном выгорании частиц ТУ образуется пироуглеродная матрица, полости в которой соответствуют размеру частицы ТУ (рис. 4). При частичном выгорании ТУ в пироуглеродной матрице образуются пористые тела. Одновременно в процессе активации происходят также газификация пироуглерода и формирование пористости в самой пироуглеродной матрице.

Установлены закономерности [22, 23, 36], связывающие параметры текстуры и физико-химические свойства сибунита с природой исходного ТУ. Показано, что при степенях обгара  $\eta \leq 0.5 - 0.6$  г/г преимущественный размер пор ( $R_{пр}$ ), образующихся в процессе активации композитов, определяется размером частиц ТУ ( $d_ч$ ) и по мере увеличения  $d_ч$  для ряда ТУ (П145 < П514 < П702 < П803) увеличивается в той же последовательности (рис. 5, а). Для одного типа ТУ при  $\eta \leq 0.5 - 0.6$  г/г по мере увеличения степени обгара происходит в основном увеличение объема пор без существенного изменения их размеров и характера распределения (см. рис. 5, б). Дальнейшее увеличение степени обгара ( $\eta > 0.5 - 0.6$ ) приводит к образованию макропор за счет слияния мезопор и к "размыванию" кривой распределения пор по размерам (см. рис. 5, б,  $\eta = 0.77$  г/г).

Изменение удельной адсорбционной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г) в процессе прогрессирующей

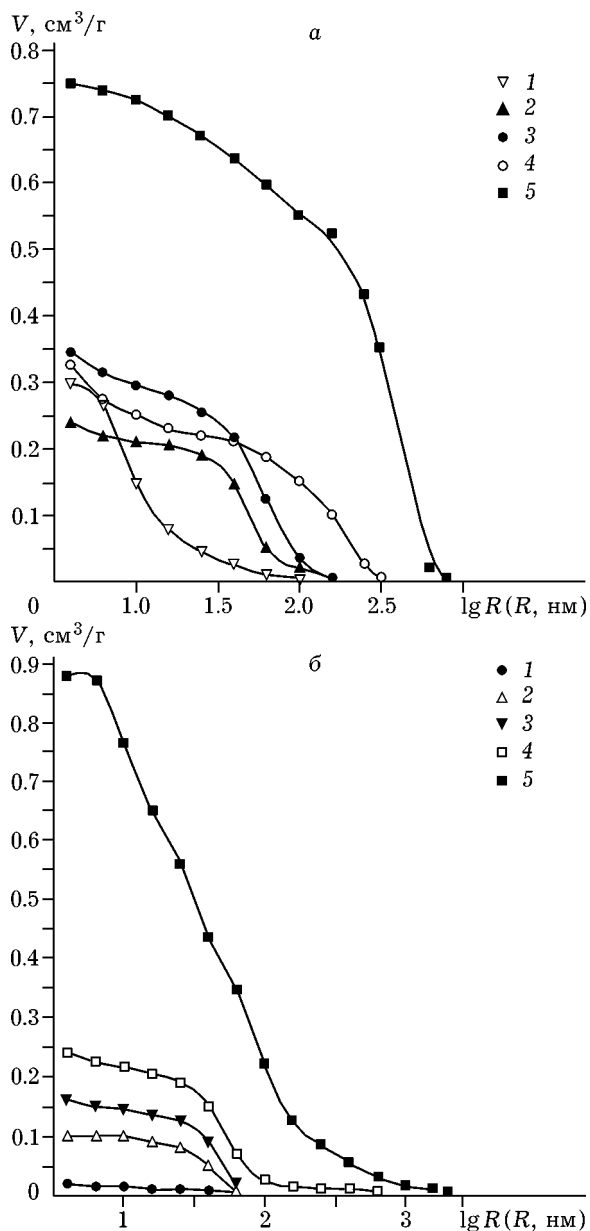


Рис. 5. Пористая структура активированных материалов типа сибунита [22, 23, 31]: а - на основе марок технического углерода П145 ( $\alpha = 2.68$ ,  $\eta = 0.10$  г/г) (1), П514 ( $\alpha = 2.00$ ,  $\eta = 0.35$  г/г) (2), П702 ( $\alpha = 1.90$ ,  $\eta = 0.35$  г/г) (3), П803 ( $\alpha = 2.18$ ;  $\eta = 0.13$  г/г) (4), П399Э ( $\alpha = 1.40$ ,  $\eta = 0.21$  г/г) (5); б - на основе технического углерода П514 с различной степенью активации ( $\alpha = 2.18$ ). Обгар, г/г: 0 (1), 0.03 (2), 0.18 (3), 0.33 (4), 0.77 (5).

активации (для  $\eta = 0.1 - 0.6$  г/г) удовлетворительно описывается зависимостью типа

$$S = K x^n$$

где  $K$  и  $n$  - коэффициенты, определяемые природой ТУ и степенью его уплотнения пироуглеродом,  $x$  - время активации, ч.

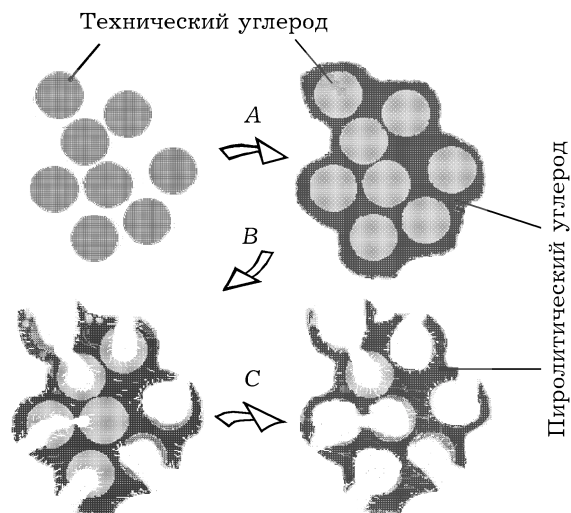


Рис. 6. Модель формирования пористой структуры материалов типа сибунита: А – стадия уплотнения пироуглеродом; В, С – стадия активации.

Для композитов на основе различных типов ТУ при  $\alpha = \text{const}$  и  $\eta = \text{const}$  по мере увеличения размера частиц ТУ удельная поверхность активированных композитов уменьшается. Прочностные свойства, как и адсорбционные, в значительной степени определяются плотностью упаковки глобул в исходной матрице ТУ, степенями уплотнения и обгара композитов. По мере увеличения степени обгара прочность композитов снижается [32].

Второй способ (активацию) предпочтительно применять для получения мезопористых высокопрочных материалов с высокими значениями удельной адсорбционной поверхности (до 500–800 м<sup>2</sup>/г).

На основании анализа экспериментальных данных, полученных в процессе уплотнения ТУ пироуглеродом и последующей активации композитов, предложена модель (рис. 6) образования и строения пористых углеродных материалов типа сибунита [23, 26, 27].

#### Свойства пористых композиционных материалов

Синтетические композиционные материалы типа сибунита сочетают в себе достоинства графита (например, химическую стабильность, высокую электропроводность и др.) со свойствами активных углей (высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью) [22, 23, 37]. Физико-химические свойства ком-

ТАБЛИЦА 1

Свойства пористых углеродных материалов типа сибунита

Параметр	Сибунит	Активные угли
Удельная адсорбционная поверхность, $S_{\text{вст}}$ , м <sup>2</sup> /г	2–800	600–1800
Объем пор, см <sup>3</sup> /г:		
$V_{\Sigma}$	0.2–1.2	0.2–1.2
$V_{\text{микро}}$	0.01–0.15	0.2–0.6
$V_{\text{мезо}}$	0.2–0.8	0.1–0.3
$V_{\text{макро}}$	0.1–0.7	0.1–1.0
Средний радиус пор, нм	4–200	<1.5, >100
Массовая доля золы, %	<1	>1–3
Прочность при раздавливании, кг/см <sup>2</sup>	40–200	5–60

позитов типа сибунита в сравнении с активными углями приведены в табл. 1.

Отличительными чертами композитов являются регулируемая удельная поверхность и воспроизводимая пористая структура, высокая химическая чистота, механическая прочность, активность и срок службы приготовленных на их основе катализаторов. Композиционные материалы имеют высокую термическую стабильность и химическую стойкость в окислительных средах, значительно превышающую стойкость активных углей на основе сырья растительного и каменноугольного происхождения.

Характерной особенностью композиционных материалов является тип пористой структуры, отличной от структуры активных углей. Если бипористая структура традиционных углей имеет микромакропористый характер, то углеродные композиты являются преимущественно мезопористыми материалами. Объем мезопор в них может достигать 0.2–0.8 см<sup>3</sup>/г. Подбором исходного сырья и условий получения можно регулировать положение максимума распределения мезопор в диапазоне 4–400 нм. Отдельные марки композитов могут иметь высокое содержание макропор (до 0.4–0.6 см<sup>3</sup>/г) с размером  $R = 100–2000$  нм и низкую удельную поверхность (не более 2–10 м<sup>2</sup>/г). По параметрам пористой структуры такие материалы являются аналогами широкопористых оксидных носителей, например  $\alpha$ -оксида алюминия. Другие марки

композитов могут иметь мезомакропористую структуру с характерными размерами и распределением пор в указанных выше диапазонах. Композиты имеют низкое содержание микропор размером 0.4–1.5 нм, которое обычно не превышает 5–7 % суммарного объема пор. Однако отдельные марки сибунита могут иметь объем микропор до 0.1–0.15 см<sup>3</sup>/г.

Важнейшим достоинством композиционных материалов является их высокая механическая прочность при раздавливании и истирании, которая значительно превышает уровень прочности известных пористых углеродных материалов, производимых традиционными методами. Уровень механической прочности коррелирует в первую очередь с суммарным объемом пор и удельной поверхностью. Так, прочность мезопористых композитов с объемом мезопор 0.4–0.8 см<sup>3</sup>/г составляет 70–150 кг/см<sup>2</sup>, у высокопористых материалов она может снижаться до уровня 60–70 кг/см<sup>2</sup>. У макропористых материалов с высокими значениями объема пор и низкой удельной поверхностью прочность может достигать 200 кг/см<sup>2</sup>, а в отдельных случаях – 500 кг/см<sup>2</sup>.

#### *Модифицирование поверхностных свойств углеродных носителей*

Немаловажное значение для процессов сорбции и катализа имеют структура и свойства поверхности углеродного материала, определяющие характер взаимодействия адсорбатов и активных компонентов с его поверхностью. Модифицирование поверхностных свойств композитов возможно несколькими способами [38, 39].

*Повторное нанесение пироуглерода на поверхность композитов, полученных в процессе активации (третий маршрут – этапы I–VI, см. рис. 1), позволяет дополнительно регулировать их структуру и свойства [38]. Повторное отложение пироуглерода (массовая доля до 5–10 %) позволяет при сохранении развитой пористой структуры регулировать объем и размер микропор, концентрацию и состав поверхностных функциональных группировок композита, а так же выравнять энергетическую неоднородность поверхности.*

*Высокотемпературная обработка в контролируемых газовых средах является известным методом модифицирования и регулирования микрокристаллической структуры, пористости, а так же состава и концентрации поверхностных функциональных группировок углеродных материалов [13]. Прокалка в восстановительных и инертных средах [40] позволяет уменьшить концентрацию или полностью удалить кислородсодержащие функциональные группировки (КФГ) с поверхности сибунита. Прокалка сибунита на воздухе в диапазоне температур 200–400 °С не приводит к существенному изменению качественного и количественного состава поверхностных КФГ. Повышение температуры окисления до 500 °С приводит к повышению суммарного содержания КФГ (до 0.13–0.15 ммоль/г). Обработка в паровоздушной среде при повышенной температуре позволяет снизить содержание поверхностных КФГ. Значительно большую концентрацию КФГ на поверхности сибунита (до 0.5–1.0 ммоль/г) можно получить путем его низкотемпературного жидкофазного окисления (например, азотной, хлорной, серной кислотами и их смесями). Изменяя концентрацию окислителя, температуру и время окисления, можно регулировать содержание поверхностных КФГ на сибуните.*

*Высокотемпературная обработка в инертной среде при температурах до 2200–2500 °С приводит к частичной графитизации сибунита [21, 38, 40, 41], что позволяет получать высокопористые графитоподобные материалы. В результате графитизации происходит уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$ , увеличение размеров кристаллитов и снижение степени трехмерной разупорядоченности углерода  $\gamma$ . Увеличение размера первичных глобул исходного ТУ способствует повышению степени графитизации композитов. Графитизация существенно не изменяет общий объем пор, но в то же время приводит к уменьшению объема микро- и мелких мезопор, удельной поверхности углеродных материалов, увеличению электропроводности и химической стойкости носителей в агрессивных средах. Графитизированные композиты типа сибунита представляют интерес как материалы, работающие в агрессивных*

средах [42], и для изготовления электрохимических электродов [43].

#### АССОРТИМЕНТ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Традиционные технологии синтеза углеродных носителей и сорбентов, использующие методы гранулирования и таблетирования, позволяют получать носители лишь в виде элементов простейшей формы – таблеток, сферических гранул и зерен с диаметром не более 3–5 мм. В то же время известно, что в ряде химических процессов наиболее эффективны носители и катализаторы, имеющие сложную геометрическую форму (кольца, соломка, лепестки, микроблоки и блочные изделия сотовой структуры) [1, 44]. В последнее время в каталитических процессах, связанных с решением экологических проблем, в гетерогенном катализе и в ряде других химических процессов достаточно широкое распространение получили керамические, оксидные и металлические блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Это произошло благодаря их развитой внешней поверхности, широкому выбору вариантов конструктивного решения, низкому перепаду давлений, высокой термо- и механической устойчивости и другим достоинствам. Вопросы приготовления керамических, оксидных и металлических блоков сотовой структуры, а также области их применения обсуждены в ряде обзоров [45–49].

Для получения керамических, оксидных и углеродных изделий сложной формы, в том числе блоков сотовой структуры, целесообразно использовать технологию экструзии пластичной углеродной массы через фильеры. Однако при экструзионном формовании изделий сложной формы и блоков сотовой структуры возникает ряд проблем, не позволяющих получать качественные изделия требуемой формы. Часть этих проблем связана с реологическими свойствами формовочных масс. До настоящего времени не существует единого мнения относительно выбора критерия оценки реологических свойств и их оптимальных значений. Более того, разные авторы предлагают использовать различные реологические параметры для характеристики пригодности формовочных масс к экструзии. В

работах [50–52] для такой характеристики использовали структурно-механический тип дисперсных систем. В [50, 52] отмечается, что наиболее пригодны к экструзионному формованию массы, относящиеся к 1-му и 2-му структурно-механическому типу. В [51, 53] показано, что для успешной экструзии в формовочной массе должны быть развиты все виды деформации в равной степени. В [52, 54] установлено, что удовлетворительно формуется керамические массы, относящиеся к 4-му и 5-му структурно-механическому типу.

Авторы [55, 56] считают, что к экструзионному формованию пригодны массы с достаточно широким диапазоном структурно-механических свойств, однако определения только структурно-механического типа массы не достаточно для полной характеристики ее формуемости. Дополнительно к структурно-механическому типу предлагается использовать показатели полной мощности ( $N$ ), затрачиваемой на течение, и мощности ( $\Delta N$ ), необходимой для разрушения коагуляционной структуры [53, 55, 56], периода релаксации [53, 55, 56], скорости релаксации [57], индекса течения [53, 55, 58] и др.

Из методов регулирования реологических свойств формовочных масс наиболее известны метод введения в массы водо- или органорастворимых полимеров, органических соединений и ПАВ [51, 52, 56, 59, 60], а также метод структурно-кинетического модифицирования [57], заключающийся во введении в состав формовочной массы твердых частиц, соизмеримых или несколько меньших по размеру, чем твердые дисперсные агрегаты формовочной массы.

Следует отметить, что все эти работы посвящены изучению керамических или оксидных масс. В литературе имеются лишь эпизодические сообщения об углеродных или углеродсодержащих блоках сотовой структуры [61–63] и практически отсутствуют сведения о реологических характеристиках углеродных масс для приготовления углеродных блоков сотовой структуры.

Экструзия углеродсодержащих масс в изделия сложной формы в сравнении с керамическими массами имеет ряд специфических реологических особенностей. Трудности, возникающие при экструзии углеродных элемен-



тов различной формы, также могут быть преодолены соответствующей оптимизацией рецептур углеродных формовочных масс или созданием специальных технологических режимов экструзии [37].

В работах [37, 64, 65] описывается системный подход к изучению реологического поведения пластичных углеродных масс и выбору параметров экструзии на основе реологических исследований углеродных дисперсий. В [64–66] исследовано реологическое поведение пластичной композиции ТУ – дисперсионная среда. В качестве дисперсионной среды использовались вода, водные дисперсии и растворы полимеров. Применение полимеров для улучшения формуемости дисперсных систем является известным технологическим приемом, широко используемым при формовании керамических и оксидных масс. Упрочняющий эффект полимеров обусловлен прежде всего природой макромолекул полимеров. Их длина в сочетании с гибкостью, внутри- и межмолекулярным взаимодействием приводит к образованию в дисперсионной среде разнообразных элементов пространственной макроструктуры – зацеплений, узлов т. п. Для приготовления пластичных углеродных масс использовались водорастворимые полимеры полиэтиленоксид и полиакриловая кислота, а также полимеры, не образующие истинных растворов в воде, – поливинилацетат и декстрин.

Выбор различных типов полимеров, вводимых в состав дисперсионной среды, позволил оценить влияние их структуры и свойств на формуемость элементов сложной формы из пластичных углеродных масс на основе ТУ. Массовая доля полимеров в дисперсионной среде варьировалась от 0.1 до 15 %. Оценка реологических свойств углеродных масс проводили на пластометре с параллельно смещающейся пластиной. По деформационным кривым, используя методику С. П. Ничипоренко [54], определяли структурно-механический тип пластичных составов, рассчитывали вязкость ( $\eta$ ), модули упругости ( $E_1$ ) и эластичности ( $E_2$ ) углеродных дисперсий. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер течения композиций ТУ – вода – полимер определяется уровнем структурообразования в дисперсионной среде. Его можно







целенаправленно изменять, оптимизируя природу полимерных добавок и состав сажевых пластичных масс, что дает возможность выбрать рецептурный состав углеродных дисперсий с оптимальным уровнем упругоэластичных показателей. Например, углеродные изделия сложной формы удовлетворительного качества получают при экструзии углеродных масс на основе ТУ П514, обладающих дилатантными свойствами и имеющих модуль упругости  $E_1 = (0.2 - 0.3) \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, модуль эластичности  $E_2 = (0.2 - 0.6) \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и вязкость композиций в пределах  $\eta = (1 - 4) \cdot 10^9$  Па·с [41].

Полученные результаты использованы при создании ассортимента пористых углеродных материалов типа сибунита [23, 25, 37]. Задание формы и типоразмера сложных изделий осуществлялось на стадии формовки (стадия III, см. рис. 1). Для этого из дисперсного углеродного материала (ТУ) и дисперсионной среды, содержащей растворитель и компоненты среды, готовили пластичные углеродные формовочные массы. Далее методом экструзии задавали необходимую форму изделия (матрицы), которое подвергалось пиролизическому и окислительному модифицированию по вышеописанному методу.

Ассортимент изделий сложной формы приведен на рис 7. Углеродные изделия (см. рис. 7, а) могут быть получены в виде как экструдатов (цилиндров, трубочек, колец, трех- и четырехлистников), так и изделий более сложной формы – микроблоков и блочных изделий сотовой структуры. Толщина стенок в экструдатах, имеющих форму трубочек, колец и микроблоков, составляет от 0.5 до 3.0 мм. Микроблоки типа “тележное колесо” могут быть изготовлены с 4–8 каналами. Углеродные блочные изделия сотовой структуры (см. рис. 7, б) изготавливаются с сечением круглой, прямоугольной, треугольной или шестиугольной формы с ячейками размером 1–5 мм треугольной или квадратной формы и толщиной стенки между ячейками от 0.2 до 1.0 мм.

Рассмотренные подходы к конструированию позволяют получать композиционные материалы типа сибунита достаточно широкого ассортимента с различными текстурными и физико-механическими свойствами, а также создавать ассортимент композитов на

а

Форма	Вид	Размер	
		D, мм	L, мм
Экструдаты		2–8	3–10
		3–8	5–15
		5–8	8–15
		5–8	8–15
Микроблоки		10–12	10–20
Блоки сотовой структуры		12–50	20–100

б












Форма		Размер блока, мм		Ширина ячейки, мм
блока	ячейки	диаметр	длина	
	 	10–15	100–120	1–5
		20–50	100–120	1–5
	 	20–50	100–120	1–5
	 	20–50	100–120	1–5

Рис. 7. Ассортимент формованных углеродных материалов (а) и блочных углеродных изделий сотовой структуры (б).

основе углеродных дисперсных материалов различной природы. Для получения формованных материалов и изделий с различной текстурой нами использованы дисперсные порошки графита, кокса, активных углей, лигнинового и бурого углей, сапропелей и других углеродных и углеродсодержащих материалов. Разработанный метод модифицирования пористой структуры отложением пироуглерода на пористую матрицу был апробирован в процессе синтеза микропористых углеродных материалов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами. Выполненные работы легли в основу создания в КТИТУ СО РАН (г. Омск) опытно-промышленного производства гранулированных материалов типа сибунита на основе технического углерода.

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные материалы типа сибунита нашли применение в каталитических и сорбционных процессах. Регулируемая пористая структура, удельная адсорбционная поверхность и химический состав поверхностных группировок позволяют получать на основе сибунита целое семейство палладиевых катализаторов для процессов органического синтеза. Вопросы применения сибунита для приготовления палладиевых катализаторов освещены в обзорах [6, 26, 67]. Кроме того, сибунит использовался для приготовления сульфидных катализаторов (Ni-Mo) гидроочистки [58, 68, 69] и гидродеметаллизации [70], цинк-ацетатных катализаторов синтеза винилацетата [71], ренийевых катализаторов дегидрирования циклогексана, изопропилового спирта [72, 73], гидрирования этилацетата [74] и ряда других. Высокие прочностные свойства и низкая способность к генерации пылевидных частиц позволили использовать материалы типа сибунита для создания сорбентов медицинского назначения – гемо- и энтеросорбентов [75]. Высокая проводимость и высокая стойкость в агрессивных средах способствовали применению блоков сотовой структуры на основе сибунита в качестве трехмерных электродов в электрохимических процессах [43]. Известно применение сибунита для синтеза фторуглеродного материала [76], сорбентов технического назначения [77, 78] и в ряде других химических и сорбционных процессов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ, Наука, Москва, 1987.
- 2 Г. К. Боресков, Катализ. Вопросы теории и практики, Наука, Новосибирск, 1987.
- 3 М. В. Ландау, Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов переработки нефтяного сырья, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1995.
- 4 А. В. Киселев, Углеродные сорбенты и их применение в промышленности, Наука, Москва, 1983.
- 5 Элвин Б. Стайлз, Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика, Химия, Москва, 1991.
- 6 В. А. Семиколенов, Журн. прикл. химии, 70 (1997) 785.
- 7 Т. Wigmans, Carbon, 27 (1989) 13.
- 8 S. K. Werna, P. L. Walker, Ibid., 28 (1990) 175.
- 9 В. Б. Фенелонов, Пористый углерод, изд. Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 1995.
- 10 Г. М. Бутырин, Высокопористые углеродные материалы, Химия, Москва, 1986.

- 11 А. П. Карнаузов, Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов, Наука, Новосибирск, 1999.
- 12 Л. В. Радукевич, Основные проблемы теории физической сорбции, Наука, Москва, 1970.
- 13 K. Kinoshita, Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties, Wiley-Intersci., New York, 1988.
- 14 Yu. I. Yermakov, V. F. Surovikin, G. V. Plaksin et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 33 (1987) 435.
- 15 К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, Химия, Москва, 1968.
- 16 J. L. Schmitt, P. L. Walker, G. A. Castellion, Pat. 4029600 US, 1977.
- 17 Н. Ф. Федоров, *Рос. хим. журн.*, 39 (1995) 73.
- 18 Н. Ф. Федоров, Г. И. Ивахнюк, О. Э. Бабкин, *Журн. прикл. химии*, 65 (1991) 1283.
- 19 V. F. Surovikin, G. V. Plaksin, V. A. Semikolenov et al., Pat. 4978649 US, 1990.
- 20 В. Ф. Суrowикин, Г. В. Плаксин, В. А. Семиколонов и др., Пат. 1706690 РФ, 1991.
- 21 Г. В. Плаксин, В. А. Семиколонов, В. И. Зайковский и др., *Кинетика и катализ*, 38 (1997) 929.
- 22 Г. В. Плаксин, Разработка и исследование новых типов углеродных носителей катализаторов, Дис. ... канд. хим. наук, Новосибирск, 1991.
- 23 Г. В. Плаксин, Труды III Междунар. симп. "Катализ в превращениях угля", Новосибирск, 1997, ч. 1, с. 99.
- 24 В. Ф. Суrowикин, В. В. Фенелонов, Г. В. Плаксин и др., *Химия твердого топлива*, 3 (1995) 62.
- 25 G. V. Plaksin, O. N. Baklanova, V. K. Duplykin, Eurocarbon-2000, 1st World Conf. on Carbon, Abstr., Berlin, 2000, p. 791.
- 26 V. A. Likholobov, V. B. Fenelonov, L. G. Okkel et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54 (1997) 381.
- 27 В. Ю. Гаврилов, В. В. Фенелонов, А. Л. Чувилин и др., *Химия твердого топлива*, 2 (1990) 125.
- 28 Г. В. Плаксин, В. Ф. Суrowикин, В. В. Фенелонов и др., *Кинетика и катализ*, 34 (1993) 1079.
- 29 В. Ю. Гаврилов, В. В. Фенелонов, Г. В. Плаксин, *Химия твердого топлива*, 4 (1990) 124.
- 30 В. Ф. Суrowикин, Г. В. Плаксин, В. К. Грунин и др., А.с. 1150941 СССР, 1984.
- 31 Г. В. Плаксин, В. Ф. Суrowикин, В. А. Семиколонов, В. А. Лихолобов, Материалы II Всесоюз. семинара по адсорбционной и жидкостной хроматографии макромолекул, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1989, ч. 1, с. 174.
- 32 М. Ю. Бальшин, Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна, Металлургия, Москва, 1972
- 33 Р. А. Андриевский, Порошковое материаловедение, Металлургия, Москва, 1991.
- 34 Г. В. Плаксин, В. Ф. Суrowикин, В. А. Семиколонов и др., А.с. 1352707 СССР, 1987.
- 35 В. А. Семиколонов, Г. С. Литвак, Г. В. Плаксин, *Неорг. материалы*, 36 (2000) 715.
- 36 Г. В. Плаксин, В. Ф. Суrowикин, В. А. Семиколонов, Ф. В. Фенелонов, Материалы III Всесоюз. семинара по адсорбционной и жидкостной хроматографии эластомеров, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1992, ч. 1, с. 113.
- 37 В. К. Дуплякин, О. Н. Бакланова, Г. В. Плаксин, *Хим. пром-сть*, 4 (1996) 43.
- 38 А. И. Боронин, В. А. Семиколонов, Г. В. Плаксин, В. Ф. Суrowикин, Материалы III Всесоюз. семинара по адсорбционной и жидкостной хроматографии эластомеров, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1992, ч. 1, с. 102.
- 39 Г. В. Плаксин, В. Ф. Суrowикин, В. А. Семиколонов, А.с. 1538326 СССР, 1989.
- 40 Г. В. Плаксин, Э. М. Мороз, В. И. Зайковский, В. А. Семиколонов, Труды Междунар. симп. по адсорбционной хроматографии макромолекул, Москва, 1994, с. 123.
- 41 В. А. Семиколонов, Г. В. Плаксин, Пат. 2008969 РФ, 1994.
- 42 В. А. Семиколонов, Г. В. Плаксин, Пат. 2065320 РФ, 1996.
- 43 О. Н. Бакланова, В. К. Дуплякин, В. В. Шим и др., Междунар. семинар "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", Тез. докл., Новосибирск, 1995, ч. 1, с. 192.
- 44 Н. М. Островский, А. С. Белый, В. К. Дуплякин, *Омский научный вестник*, 4 (1998) 68.
- 45 S. Irandoust, V. Anderson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30 (1988) 341.
- 46 A. Szybalski, J. A. Moulijn, *Ibid.*, 36 (1994) 179.
- 47 R. J. Farrauto, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 60 (1997) 233.
- 48 Р. Дж. Фаррауто, *Кинетика и катализ*, 39 (1998) 646.
- 49 П. Г. Менон, М. Ф. М. Цвинкельс, Е. М. Иохансен, С. Г. Ярес, Там же, 39 (1998) 670.
- 50 В. А. Дзисько, Основы методов приготовления катализаторов, Наука, Новосибирск, 1983.
- 51 А. Н. Трофимов, А. Р. Илын, Yu. G. Shirokov, *Сиб. хим. журн.*, 5 (1991) 150.
- 52 В. Л. Храмов, Э. Н. Юрченко, Т. В. Челкова, *Журн. прикл. химии*, 67 (1994) 1253.
- 53 А. П. Ильин, Ю. Г. Широков, В. Ю. Прокофьев, Междунар. семинар "Блочные носители и катализаторы", Тез. докл., Новосибирск, 1995, ч. 1, с. 82-86.
- 54 С. П. Ничипоренко, М. Д. Абрамович, М. С. Комская и др., О формировании керамических масс в ленточных прессах, Наукова думка, Киев, 1971.
- 55 В. Ю. Прокофьев, А. П. Ильин, Ю. Г. Широков, Э. Н. Юрченко, *Журн. прикл. химии*, 68 (1995) 613.
- 56 Ю. Г. Широков, Э. Н. Юрченко, А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев, Там же, 68 (1995) 79.
- 57 В. И. Ванчурин, В. С. Бесков, *Хим. пром-сть*, 3 (2000) 145.
- 58 A. N. Startsev, I. I. Zakharov, D. A. Aksenov et al., *Dokl. Akad. Nauk*, 358 (1998) 80.
- 59 В. В. Демин, В. С. Бесков, А. В. Беспалов, *Хим. пром-сть*, 7 (1989) 509.
- 60 Э. Н. Юрченко, В. Ю. Прокофьев, А. П. Ильин, Ю. Г. Широков, *Журн. прикл. химии*, 68 (1995) 607.
- 61 G. V. Barannik, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 60 (1997) 291.
- 62 А. А. Кетов, А. В. Симаков, А. Вос и др., Междунар. семинар "Блочные носители и катализаторы", Тез. докл., Новосибирск, 1995, ч. 1, с. 99-100.
- 63 M. Yates, J. Blanco, P. Ariva, M. P. Martin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 37 (2000) 201.
- 64 O. N. Baklanova, G. V. Plaksin, V. K. Duplyakin, V. Yu. Davydova, II Intern. Conf. "Catalysis on the Eve of the XXI Century", Abstr., Novosibirsk, 1997, pt. 2, p. 57.
- 65 О. Н. Бакланова, Г. В. Плаксин, В. К. Дуплякин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 667.
- 66 O. N. Baklanova, G. V. Plaksin, V. K. Duplyakin, II Intern. Conf. "Monolith Honeycomb Supports and Catalysts": Abstr., Novosibirsk, 1995, Pt. 1, p. 105.
- 67 В. А. Семиколонов, *Успехи химии*, 61 (1992) 320.
- 68 Yu. I. Yermakov, A. N. Startsev, S. A. Shkuropat et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 36 (1988) 65.
- 69 А. Н. Старцев, С. А. Шкуропат, В. И. Зайковский и др., *Кинетика и катализ*, 29 (1988) 398.
- 70 В. В. Корольков, В. П. Доронин, А. Н. Старцев и др., Там же, 35 (1994) 96.

- 71 В. А. Мамян, Л. А. Геворкян, Л. А. Оганесян, А. С. Лисицын, *Пласт. массы*, 10 (1990) 80.
- 72 М. А. Ряшенцева, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 8 (1996) 2119.
- 73 М. А. Ряшенцева, Там же, 11 (1998) 2381.
- 74 М. А. Ряшенцева, В. И. Аваев, Там же, 5 (1999) 1006.
- 75 В. Ф. Суровикин, Л. В. Полуэктов, С. И. Филиппов и др., Пат. 1319475 РФ, 1993.
- 76 С. В. Земсков, Л. Л. Горностаев, В. Н. Митькин и др., Пат. 2054375 РФ, 1996.
- 77 Г. А. Коваленко, В. А. Семиколенов, Е. В. Кузнецова и др., *Коллоид. журн.*, 61 (1999) 787.
- 78 В. Ф. Суровикин, М. С. Цеханович, В. М. Шопин, Ю. В. Суровикин, Тр. Междунар. симп. по адсорбции и хроматографии макромолекул, Москва, 1994, с. 109.