МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
им. М.В. Ломоносова

На правах рукописи

**Караева Аида Разим кызы**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ
С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ
ВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА**02.00.13 - «Нефтехимия»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научные руководители:

Доктор технических наук, профессор

В.К. Французов

Кандидат технических наук, доцент

Б. В. Пешнев

МОСКВА 2003г.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| Глава 1. | Литературный обзор |  |
| 1.1. | Нефтяной углерод. Сажа | 8 |
| 1.2. | Сибунит | 15 |
| 1.3. | Волокнистый углерод | 21 |
| 1.3.1. | Способы получения ВУ | 22 |
| 1.3.2. | Свойства и потенциальные области применения ВУ | 30 |
| 1.4. | Заключение | 38 |
|  | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ |  |
| Глава 2. | Методика эксперимента |  |
| 2.1. | Постановка задачи | 40 |
| 2.2. | Характеристика объекта исследования | 42 |
| 2.3. | Описание лабораторных установок и методики проведения экспериментов | 44 |
| 2.3.1. | Описание установки для термообработки ВУ. | 44 |
| 2.3.2. | Методика деметаллизации ВУ | 45 |
| 2.3.3 | Описание лабораторной установки для |  |

высокотемпературного синтеза ВУ и методика эксперимента.

З





















Описание лабораторной установки комплексного анализа саж (КомпАС) 47

Методика КомпАС 50

Описание лабораторной установки для определения поглотительной способности углеродных материалов объемным методом и методика эксперимента

Определение и анализ изотермы дсорбции паров класссическим методом, на установке с кварцевыми типовыми весами Мак-Бена

Методики анализа физико-химических свойств 61

газообразных и твердых продуктов

[Определение плотности углеродных материалов. 61](#bookmark20)

[Фотокалориметрическое определение содержания 61](#bookmark21)

железа в образце

[Хроматографический метод анализа газов. 62](#bookmark23)

[Рентгеноструктурный и электронно­микроскопический анализ 62](#bookmark24)

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
РЕЗУЛЬТАТОВ

Деметаллизация ВУ

[Исследование влияния процесса деметаллизации ВУ на характеристики образующегося материала 64](#bookmark27)

|  |  |
| --- | --- |
| *\** Глава 4. | Исследование влияния условий и |
| *і* | последовательности операций модификации ВУ (I) на78характеристики получаемых углеродных сорбентов |
| 4.1. | Влияние условий термообработки и последовательности выполнения операций модификации ВУ (I) и УНТ (маршруты І, II) на характеристики углеродных материалов ^8 |
| 4.1.1. | Влияние условий термообработки на плотность (насыпную и истинную) образцов углеродных82материалов |
| 4.1.2. | Влияние условий термообработки на кристаллографические характеристики образцов ^ углеродных материалов |
| ' 4.1.3. | Влияние условий термообработки на |
| V | адсорбционные характеристики образцов углеродных7Jматериалов |
| 4.1.3.1. | Влияние условий термообработки на удельную адсорбционную поверхность7J |
| 4.1.3.2. | Влияние условий термообработки на сорбционную емкость 97 |
| 4.2. | Влияние окисления и степени заполнения пироуглеродом (ПУ) на характеристики углеродных ^ материалов |

«

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Глава 5. | Исследование влияния условий высокотемпературного синтеза ВУ (II) на выходные показатели процесса и на характеристики получаемых |  |
|  | углеродных сорбентов | 124 |
| 5.1. | Влияние условий высокотемпературного синтеза |  |
|  | ВУ (II) на выходные показатели процесса | 124 |
| 5.2 | Влияние условий высокотемпературного синтеза ВУ (II) на характеристики получаемых на их основе |  |
|  | углеродных материалов | 129 |
| Глава 6. | Технологическая часть. | 132 |
| 6.1. | Технология процесса деметаллизации ВУ. | 133 |
| 6.2. | Материальный баланс и экономический расчет стадии деметаллизации. | 137 |
|  | *Выводы* | 144 |
|  | *Список литературы* | 146 |
|  | *Приложения* | 158 |

**ВВЕДЕНИЕ**

Последние годы уделяется большое внимание материалам на основе углерода. Изделия на их основе обладают высокой прочностью при малом весе, устойчивы к воздействию как высоких, так и низких температур, химических агентов, электропроводны, хорошо совместимы с

биологическими тканями человека. Углеродные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Их применяют в аэрохимической, химической, нефтехимической, стекольной, в

металлургической промышленности, в машиностроении, в строительстве, в медицине, используются при решении экологических проблем, как катализаторы, носители катализаторов и сорбенты.

Особое место среди углеродных материалов занимают высокопористые тела, обладающие развитой поверхностью. К ним относятся активные угли, сажа, терморасширенный графит, сибунит и другие материалы, полученные на основе углерода.

Недостатком активных углей, имеющих развитую пористую структуру, является низкая устойчивость в окислительных средах [1, 2]. Графит проявляет значительно большую устойчивость, но его пористая структура развита очень слабо. Поэтому для применения графита в качестве сорбента или носителя катализаторов его необходимо подвергать дополнительной обработке [3]. Сажа является одним из основных компонентов композиционных материалов [4, 5], что связано с ее адсорбционными свойствами, однако для приготовления катализаторов сажа практически не применяется [3].

Сибунит по своим структурным параметрам существенно отличается от известных углеродных материалов [6-9]. Благодаря высокой удельной поверхности он представляет интерес как адсорбент и носитель

* катализаторов. Но область его применения ограничена невысокой устойчивостью к окислительной коррозии [6].

\*

Высокопористыми углеродными материалами являются также углеродные нанотрубки и нановолокна. К углеродным нановолокнам можно отнести и материал, образующийся в результате термокаталитического разложения углеводородов или диспропорционирования монооксида углерода на поверхности железа, кобальта, никеля и известного как волокнистый углерод (ВУ), каталитический филаментарный углерод (КФУ) [10-14] и др.

Следует отметить, что ранее ВУ рассматривали как нежелательный продукт приводящий к дезактивации катализаторов переработки углеводородного сырья и СО - содержащих газов. В последние годы, в связи с наметившимися перспективами практического использования ВУ, отношение к нему изменилось. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации отечественных и зарубежных журналов [15-29]. Благодаря

*\**

сочетанию углеродной и металлической составляющих ВУ обладает целым

* рядом ценных физико-химических свойств: высокой адсорбционной

поверхностью, электропроводностью, магнитолу вствительностью. Такой набор свойств позволяет рассматривать его как усиливающий наполнитель полимерных матриц, носитель катализаторов [6, 15], адсорбент для

извлечения компонентов из газообразных и жидких потоков [23, 27, 28], аккумулятор водорода для топливных систем двигателей внутреннего сгорания [16-18]. Возможность применения ВУ по указанным направлениям в каждом конкретном случае связано с его набором определенных свойств [19].

Вместе с тем, несмотря на большие перспективы ВУ, информация о его характеристиках или характеристиках материалов, полученных на его основе, представлена в литературе недостаточно. В лучшем случае

* сообщается об адсорбционной поверхности продукта, содержании металла на

котором он синтезирован и, иногда, его магнитных характеристиках. По- видимому, причиной является широкий диапазон варьирования характеристик В У и влияния на них условий синтеза.

В настоящее время, очевидно, наиболее реальным является использование ВУ в качестве сорбента или носителя катализаторов.

В связи с вышеизложенным, данная диссертационная работа направлена на разработку технологии получения углеродных сорбентов с заданной структурой на основе ВУ.

**ВЫВОДЫ**

1. Впервые изучено влияние условий модификации ВУ(1) и ВУ(Н) на физико-химические характеристики образующегося углеродного материала.
2. Показано, что порядок проведения операций деметаллизация-

термообработка, термообработка-деметаллизация, окисление-

заполнение ПУ, заполнение ПУ-окисление оказывают

существенное влияние на свойства образующегося продукта.

1. Установлено, что в том случае, когда термообработка предшествует деметаллизации, углеродный материал образуется более графитированным, что связано каталитическим действием металла. Так, углеродные материалы, полученные термообработкой УНТ при 800 °С по маршруту I, имеют межплоскостное расстояние 3,366 А, а по маршруту II - 3,4025 А.
2. Установлено, что способность углеродных материалов

сорбировать СО, Н2 и С02 определяется их степенью графитации. Чем выше степень графитации, тем выше адсорбция. Степень необратимой адсорбции тем больше, чем менее графитирован образец.

1. Показана возможность образования ВУ из СО при температурах выше 700°С. Определено влияние условий высокотемпературного синтеза ВУ на выходные показатели процесса.
2. Установлено, что в условиях высоких температур (600-800 °С) можно получить углеродные материалы с большей степенью графитации, чем термообработкой образцов (маршрут I, II) при тех же температурах.
3. Показано, что углеродные материалы, полученные на основе ВУ, обладают большей поглотительной способностью по СО и Н2, чем традиционные сорбенты с равной адсорбционной поверхностью.
4. Предложена блок-схема получения на основе ВУ углеродных материалов с различными свойствами.

Предложена принципиальная технологическая схема стадии деметаллизации ВУ.